

ペロブスカイト型酸化物における強誘電性の起源

1. はじめに

強誘電体とは外部電場で反転可能な自発分極を有する物質群である。また、結晶学的な非中心対称性に起因する圧電効果や非線形性光学効果を有し、自発分極を持たない常誘電相から強誘電相への構造相転移（強誘電性相転移）に付随して巨大誘電率を示す。現在、これらの性質を利用して、アクチュエータやキャパシタ、センサ、光学素子として広く応用されている。

これまでに知られている強誘電体には、酸化物や水素結合型化合物、有機物など様々な物質系がある。これらは主に格子の不安定性や局所的な電気双極子モーメントの秩序化に起因した構造相転移によって強誘電性を発現する[1]。また最近では、特定のスピン構造や電荷秩序が自発分極を誘起する新しい物質群の報告も相次いでおり、強誘電体における物性研究は近年大きな展開を見せている[2,3]。本稿では、特に応用上の重要性を有するペロブスカイト型酸化物強誘電体に焦点を絞って説明する。

1.1 酸化物強誘電体

BaTiO_3 に代表されるペロブスカイト型酸化物強誘電体は ABO_3 の化学式で表され、頂点共有した BO_6 酸素八面体の三次元ネットワークの空隙にAサイト原子が充填された構造を持つ。ペロブスカイト型酸化物強誘電体は、Aサイト及びBサイトの陽イオンの種類に応じて、極めて多様な構造相転移を示す。例えば BaTiO_3 が立方晶（常誘電性）→ 正方晶（強誘電性）→ 斜方晶（強誘電性）→ 菱面体（強誘電性）の複雑な逐次相転移を示す一方で、 SrTiO_3 は、約 105 K で、酸素八面体の互い違いの回転による所謂“antiferro-distortive”の構造相転移を示すのみで、絶対零度まで強誘電性を持たない[4]。この劇的な陽イオン置換効果は、異種イオンドーピング等による物性制御の大きな自由度を提供する。その一方で微視的な起源

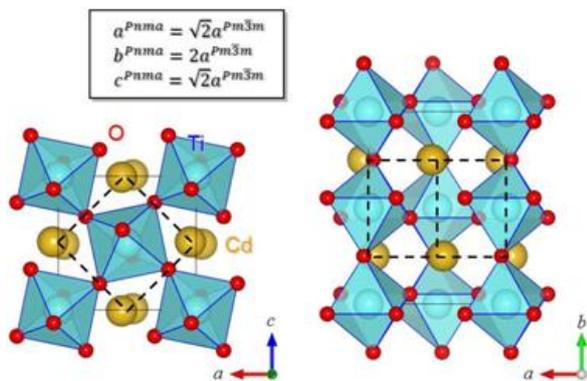


図 1 : CdTiO_3 の結晶構造。 $Pnma$ 相及び $Pm\bar{3}m$ 原型相の単位胞をそれぞれ実線と破線で示す。(The crystal structure of CdTiO_3 . The unit cells for $Pnma$ and prototypical $Pm\bar{3}m$ phases are indicated by solid and broken lines, respectively.)

に関しては現在でも個々の物質系における各論に留まっており、統一的な理解は得られていない。その結果として、ペロブスカイト型酸化物強誘電体の新規開発は経験とノウハウの蓄積に依るところが大きく、基礎学術的洞察に基づく直感的な物質設計・物性制御はまだまだ発展途上である。

1.2 強誘電性ソフトモード

強誘電体物理学分野においては、強誘電性の発現機構に関して“強誘電性ソフトモード”という概念が知られている。強誘電性ソフトモード(以後、単純にソフトモードと呼ぶ。)というのは、強く非調和的な低エネルギー光学フォノンであり、相転移温度に向かって振動数を減少（ソフト化）させ、最終的に凍結することで強誘電性相転移を誘起する[5-7]。

(一次相転移では、ソフト化の途中で相転移が生じて凍結しない。)このソフトモードの不安定化によって生じた強誘電性を有する物質は“変位型強誘電体”と呼ばれるが、ペロブスカイト型酸化物強誘電体にはこの型の強誘電体が特に多く、これまでに極めて多くの研究がなされてきた。しかしながらソフトモードが強誘電性相転移にまつわる諸物性を定性的ではあるが非常に良く説明する一方で、何故ソフトモードが存在するかという、“材料設計に応用できる形での”直感的な描像は未だ確立していない。本稿では、変位型のペロブスカイト型酸化物強誘電体である CdTiO_3 における Ca 置換効果を通して、局所的な化学結合の観点から見たソフトモードの微視的な起源に関して、最新の研究成果を基に議論する。

2. 強誘電体 CdTiO_3 と常誘電体 CaTiO_3

2.1 結晶構造と構造相転移

CdTiO_3 と CaTiO_3 は、室温において共に常誘電体であり、いずれも斜方晶 $Pnma$ の結晶構造を有する。この構造は、ペロブスカイト型酸化物の原型相である立方晶 $Pm\bar{3}m$ から、酸素八面体が x, y, z のうちの二方向に反位相、残りの一方向に同位相に回転することで得られる。この構造変化にと

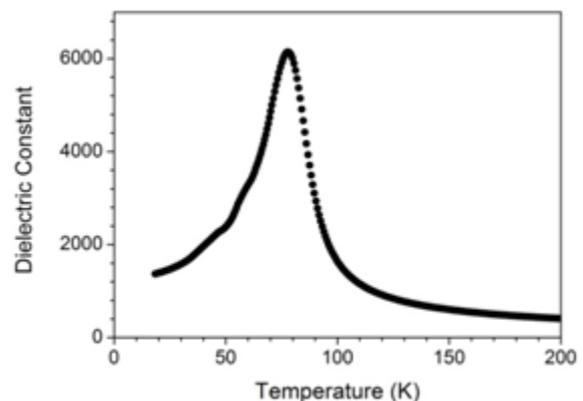


図 2 : CdTiO_3 の誘電率の温度依存性。測定周波数は 10 kHz。(Temperature dependence of the dielectric constant of CdTiO_3 , measured at 10 kHz.)

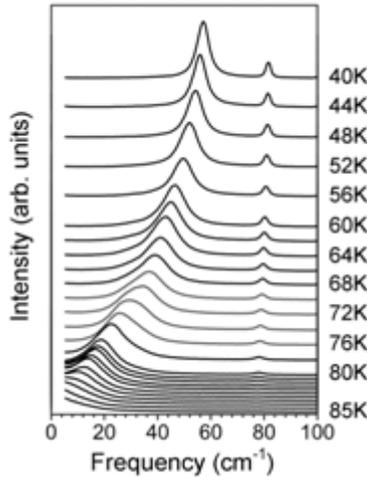


図3 : CdTiO₃のラマンスペクトルの温度依存性。(Temperature dependence of Raman spectrum in CdTiO₃.)

もなっており、A サイト原子に近接する酸素原子の個数が12個から4個に減少する。ここで、 $Pm\bar{3}m$ と $Pnma$ の単位胞は図1に示すような関係にある。以後、結晶座標系は $Pnma$ を基準とする。従って $Pm\bar{3}m$ の a 、 b 、及び c 軸はそれぞれ $[101]$ 、 $[010]$ 、及び $[\bar{1}01]$ となる。CaTiO₃とCdTiO₃は室温で、同じ空間群の結晶構造を有するにも関わらず、CdTiO₃のみ約85 Kで $Pna2_1$ の強誘電相に相転移し b 軸方向に自発分極を生じる一方で、CaTiO₃は絶対零度まで強誘電性を示さない[8-10]。

2.2 誘電応答とソフトモード

図2にCdTiO₃セラミックス試料における誘電率の温度依存性を示す。約85 Kに見られる鋭いピークが、強誘電性相転移に典型的な誘電異常である。変位型強誘電体において、誘電率 ϵ' はおよそソフトモード振動数 ω_s の二乗の逆数と線形の関係にある (Lydan-Sachs-Teller の関係 :

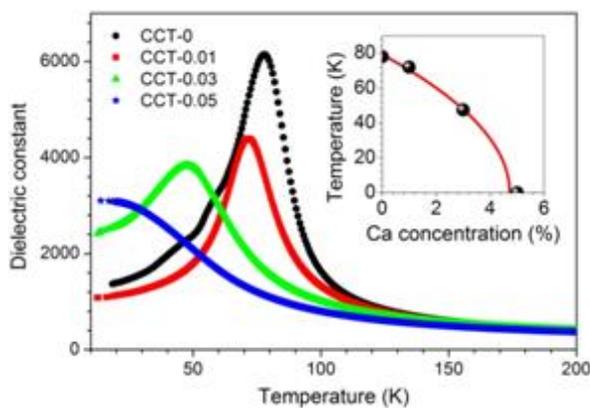


図4 : Cd_{1-x}Ca_xTiO₃の誘電率のCa置換による変化。挿入図は相転移温度のCa置換依存性。(Ca-substitution effect for the dielectric constant of Cd_{1-x}Ca_xTiO₃. The inset presents the phase transition temperature as a function of the Ca-concentration x .)

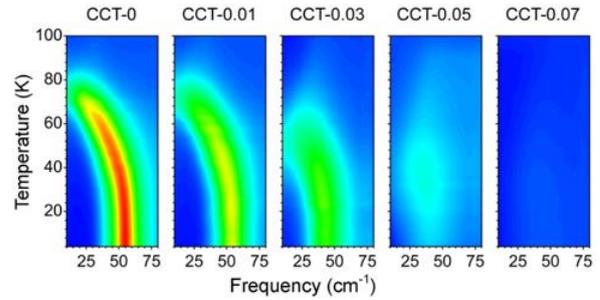


図5 : 強誘電相におけるCd_{1-x}Ca_xTiO₃のソフトモード振動数のCa置換による変化。(Ca-substitution effect for the soft mode frequency in Cd_{1-x}Ca_xTiO₃ in the ferroelectric phase.)

$\epsilon' \sim 1/\omega_s^2$)。従って、もしCdTiO₃が変位型強誘電体であれば、相転移温度近傍の誘電率の発散的な増加に対応した、ソフトモードのソフト化が観測されるはずである。図3にCdTiO₃単結晶において観測されたラマンスペクトルの温度依存性を示す。図に見られるように、40 Kにおいて約60 cm⁻¹に位置するピークが、温度上昇に伴ってソフト化し、相転移温度約85 Kで最終的に凍結することが分かる。この結果は、CdTiO₃の強誘電性がソフトモードのソフト化によって誘起される変位型であることを明瞭に示している。

次に、CdTiO₃の誘電率の温度変化に対するCa置換効果を図4に示す。図中のCCT- x はCd_{1-x}Ca_xTiO₃に対応している。図に見られるように、Ca置換に伴って誘電率のピークが低温側にシフトしており、これは強誘電相がCa置換によって抑制されていることを示している。ここで、誘電率ピークの温度をCa置換率の関数としてプロットしてみると、図4の挿入図のようになり $x > 0.05$ で強誘電性が完全に消失することが分かる。次にCa置換による誘電率の変化に対応したソフトモードの変化を図5に示す。実験はセラミックス試料にて行い、スペクトル強度を高さ軸として、ラマンスペクトルの温度依存性を等高図で示してある。図に見られるように、Ca置換に伴って、ソフトモードのソフト化が抑制されている。 $x = 0.07$ の試料ではソフトモードに対応するラマンスペクトルが消失しているが、これは反転対称性を有する常誘電相では赤外活性であるソフトモードがラマン不活性となる為であり、強誘電相が完全に消失していることを示している。これらの結果が示すように、Ca置換CdTiO₃の系の強誘電性相転移は一貫して変位型であり、Ca置換によってソフトモードの振動数が増加して安定化されることで強誘電性が抑制される[11-12]。

2.3 化学結合とソフトモード

ここで、CdTiO₃とCaTiO₃の相違点を化学結合の観点より理解するために、Cd及びCaと酸素の結合状態を見てみよう。図6は第一原理計算によって求めたCdTiO₃とCaTiO₃のpartial density of state (p-DOS)である。左図のCdTiO₃において5 eV近辺にCdの5s軌道とOの2p軌道との軌道混成

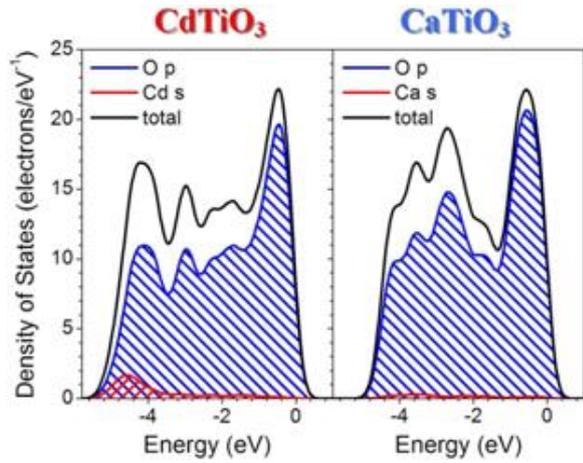


図6 : CdTiO₃ と CaTiO₃ の部分状態密度 (p-DOS)。 (The partial density of state (p-DOS) for CdTiO₃ and CaTiO₃.)

が見られる。それとは対照的に、CaTiO₃ においては対応する軌道混成は見られない。この相違は Cd-O が強い共有結合成分を有するのに対して Ca-O がイオン結合的であることを示している。さて、この“局所的”な結合状態の相違がマクロスコピックな強誘電性を誘起するソフトモードにどのような効果を及ぼすのだろうか？これについて次に詳しく議論する。

先に述べたように、*Pnma* の結晶構造を有する CdTiO₃ においては、[101]、[010]、及び $[\bar{1}01]$ 方向に沿った三種類の O-Cd-O ボンドが存在する。第一原理計算によって精密化した結晶構造に基づいて、これら三種類のボンドの構造を常誘電相と強誘電相と比較したものを図7に示す。図より明らかなように、[101]と $[\bar{1}01]$ 方向の O-Cd-O ボンドは常誘電相において既に非対称であるのに対して、[010]方向の O-Cd-O は常誘電相において対称的である。この相違は、先に述べた酸素八面体の回転の位相に関係しており、[010]方向を軸とした八面体の回転のみ同位相の回転で、残りの二方向を軸とした回転はいずれも反位相である。ここで、[010]方向の O-Cd-O ボンドは強誘電相転移に伴って非対称に変化する。これは正に、強誘電性相転移を特徴付ける反転対称性の破れに対応する変化である。ここで、第一原理計算によって求めたソフトモードの変位パターンを図8に示す。図はソフトモードの振幅の最大値をそれぞれ示したものであり、これらの変位構造間を振動する。図に書き入れた中心線に対してそれぞれの Cd 原子が左右に一樣に変位していることが確認できるが、これはソフトモードの変位パターンは、本質的には[010]方向の O-Cd-O ボンドの非対称伸縮振動に由来することを示している。以上に示した、相転移における構造変化、及び強誘電性ソフトモードの変位パターンを考えると、CdTiO₃ の強誘電性相転移は、本質的に O-Cd-O ボンドの非対称伸縮振動の凍結によって理解できそうである[13]。

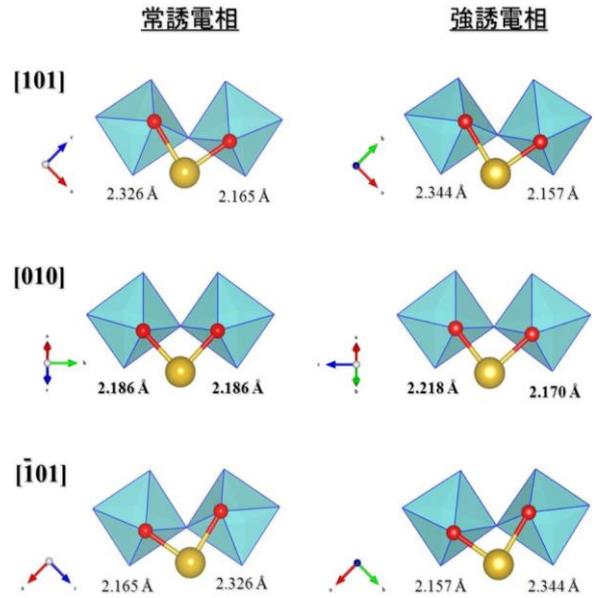


図7 : CdTiO₃ における O-Cd-O ボンドの構造。 (O-Cd-O bonding structures in CdTiO₃.)

3. 定性的考察

3.1 現象論的モデル

ここで、強誘電性ソフトモードの変位 Q_s の主要な要素を空間的に一樣な O-Cd-O の非対称伸縮振動であると仮定して振動に関するポテンシャル曲線 U_s を考える。最も単純な形式として、

$$U_s = \frac{\alpha}{2} Q_s^2 + \sum_i \frac{J_{si}}{2} Q_s^2 Q_i^2 + \frac{\beta}{4} Q_s^4 \quad (1)$$

を出発点とする。ここで α は O-Cd-O 結合の非対称性に関する係数、 β は Cd と O の斥力係数とし、 J_{si} は強誘電性ソフトモードとモード i の相互作用である。第二項の平均をとると、

$$U_s \sim \frac{\alpha}{2} Q_s^2 + \frac{J'}{2} Q_s^2 \langle Q_i^2 \rangle + \frac{\beta}{4} Q_s^4 \quad (2)$$

と書けるが、 $\langle Q_i^2 \rangle$ は平均二乗変位と呼ばれる量であり、古典的には $k_B T$ に比例する。従って、

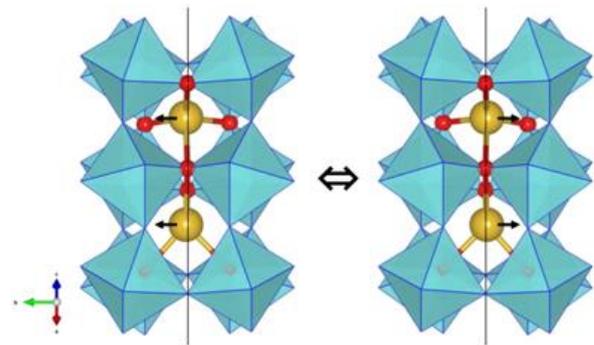


図8 : CdTiO₃ におけるソフトモードの変位パターン。 (The displacement pattern for the soft mode in CdTiO₃.)

$$\begin{aligned}
U_s &\sim \frac{\alpha}{2} Q_s^2 + \frac{l'}{2} Q_s^2 \cdot A k_B T + \frac{\beta}{4} Q_s^4 \\
&= \frac{1}{2} (\alpha + A l' k_B T) Q_s^2 + \frac{\beta}{4} Q_s^4 \\
&= \frac{\alpha'}{2} Q_s^2 + \frac{\beta}{4} Q_s^4 \quad (3)
\end{aligned}$$

となる。但し、 $\alpha' \equiv \alpha + A l' k_B T$ である。絶対零度では、 CdTiO_3 は強誘電性の構造を有し、 O-Cd-O ボンドが非対称となるので、ポテンシャル曲線 U_s はダブルミニマムとなるべきであり、従って α' は負である。常誘電相では十分に高い温度 T によって α' が正となり、ポテンシャル曲線 U_s がシングルミニマムとなることで O-Cd-O ボンドが等方的になると考える。ここで U_s を Q_s で2回微分すると、次式のようにソフトモードの二乗振動数 ω_s^2 に対応する量が得られる。

$$\omega_s^2 \sim \frac{\partial^2 U_s}{\partial Q_s^2} = \alpha' + \beta Q_s^2 \quad (4)$$

ここで、

$$\left. \frac{\partial U_s}{\partial Q_s} \right|_{Q_s=Q_{s0}} = \alpha' Q_{s0} + \beta Q_{s0}^3 = 0 \quad (5)$$

より、常誘電相 $\alpha' > 0$ 、及び強誘電相 $\alpha' < 0$ における平衡位置を求め、それぞれに対してソフトモードの二乗振動数を求めると、

$$\omega_s^2 \equiv \begin{cases} \alpha' (\alpha' > 0) \\ -2\alpha' (\alpha' < 0) \end{cases} \quad (6)$$

となる。いま、 Cd を Ca で置換した場合を考えると、等方的なイオン結合性の寄与が高まるために、 α は増加することになる。それに伴って $\alpha' > 0$ の常誘電相では $\alpha' (= \alpha + A l' k_B T_c)$ が増加し、ソフトモードはハード化する。一方 $\alpha' < 0$ の強誘電相においては、 α の増加は α' の絶対値を減少させるため、振動数 $-2\alpha'$ はゼロに近づくことになり、ソフトモードは逆にソフト化する。また、ソフトモードの振動数がゼロになる温度が相転移温度 T_c であることを用いると

$$\alpha' = \alpha + A l' k_B T_c = 0 \quad (7)$$

であり、従って

$$T_c = -\frac{\alpha}{A l' k_B} \quad (\alpha < 0) \quad (8)$$

となる。つまり Ca 置換によるイオン結合性の増加によって生じる α の増加は T_c を減少させる。これらの振る舞いは実験と良く一致する。

3.2 実験との比較

先に述べたように、 CdTiO_3 中には $[010]$ 方向以外に $[101]$ 及び $[\bar{1}01]$ 方向に沿った O-Cd-O ボンドが存在する。ここまでは、自発分極に平行な $[010]$ 方向の O-Cd-O ボンドに焦点をおいて考えてきたが、ここで自発分極に垂直な他のボンドに対する Ca 置換の効果について考察してみる。図9はより広い振動数範囲で常誘電相におけるラマンスペクトルの Ca 置換依存性を観測したものである。主要なピークについてピーク位置と Ca 置換率の関係をプロットしたものが右図である。図より、 A_g-2

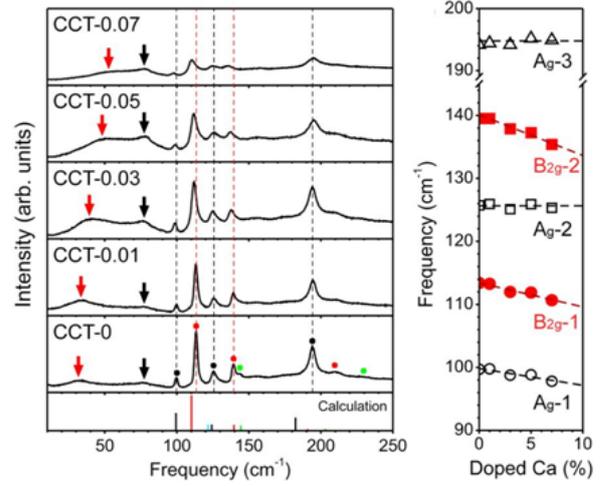


図9：[左図] 常誘電相（100K）における CdTiO_3 のラマンスペクトルの Ca 置換による変化。最下段は第一原理計算による CdTiO_3 のラマンスペクトルの計算結果。([Left] Ca-substitution effect for the soft mode frequency in $\text{Cd}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ in the paraelectric phase at 100 K. The bottommost panel denotes the first-principles calculation for the Raman spectrum of CdTiO_3 .) [右図] 左図に破線で示す5つのピークの振動数の Ca 置換による変化。([right] Ca-substitution dependence for the frequencies of five peaks, which are indicated by the broken lines in the left panel.)

及び A_g-3 モードの振動数が Ca 置換に依存しないのに対して、 A_g-1 、 $B_{2g}-1$ 、及び $B_{2g}-2$ モードがソフト化していることが分かる。さらに、第一原理計算によって CdTiO_3 のラマンスペクトルを再現し、そこからそれぞれのモードの変位パターンを求めると、 Ca 置換によって変化しないモードが主に酸素八面体の回転揺らぎに起因する一方で、ソフト化するモードは主に $[101]$ 及び $[\bar{1}01]$ 方向に伸びた O-Cd-O ボンドの非対称伸縮モードに起因していることが明らかになった。 $[101]$ 及び $[\bar{1}01]$ 方向の O-Cd-O ボンドは図7に示したように、常誘電相ですでに非対称の構造を有している。この状況は式3において $\alpha(<0)$ の絶対値が非常に大きく、十分に高い温度 T においても α' が正に転じないと考えることができる。この場合は、強誘電相におけるソフトモードの Ca 置換効果と同様にモードはソフト化することになり、実験結果と良く一致する。

ここで図9の低振動数側に、矢印で示された2つのモードが見られる。これらのモードは、常誘電相において通常ラマン不活性の赤外活性モードが観測されているものである。そのメカニズムについては、局所的な対称性の低下[14,15]や、電気機械結合効果等[16]様々な要因が考えられるが、詳細はそれぞれの引用文献を参照されたい。2つのモードのうち、特に低振動数側のモードはソフトモードである。先の議論により、常誘電相においてソフトモードは Ca 置換によってハード化すべきことを述べた、実験結果は確かに Ca 置換に

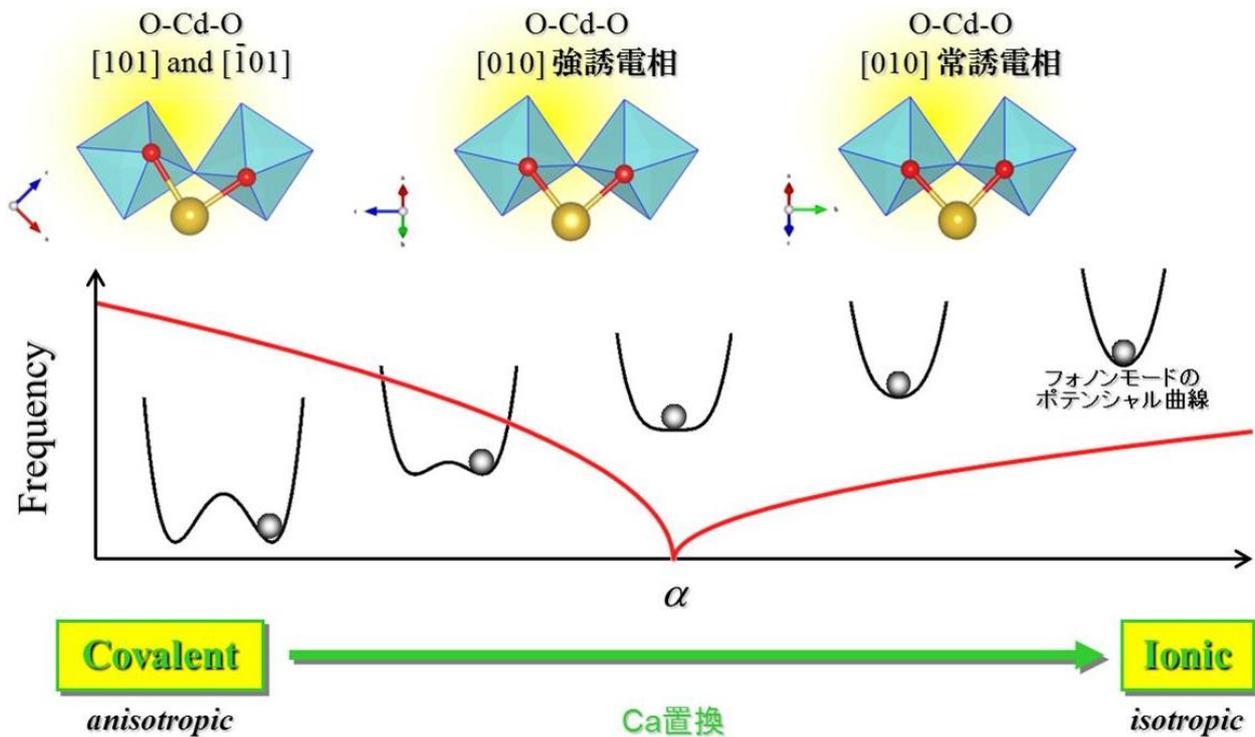


図 1 0 : CdTiO₃ 中の O-Cd-O 非対称伸縮モードの振動数に対する Ca 置換効果の模式図。(Schematic illustration describing Ca-substitution effect on the frequencies of asymmetric stretching mode in CdTiO₃.)

よるソフトモードのハード化を示している。

以上の CdTiO₃ 中のフォノンダイナミクスにおける Ca 置換効果を図 1 0 に模式的にまとめる。式 3 より得られるように、Ca 置換による O-Cd(Ca)-O ボンドのイオン結合性の増加、つまり α の増加に伴って O-Cd(Ca)-O の非対称伸縮モードのポテンシャルが非対称的から対称的な形状に変化する。また、図中の曲線が式 6 に対応したモード振動数の変化を示しており、再規格化係数 $\alpha' = 0$ を境界として変化率が逆転する。ここで、[101]、[010]、および $\bar{1}01$ 方向に沿った 3 つの異なる O-Cd(Ca)-O ボンドの状態を、それぞれがほぼ対応する位置に模式的に示してある。特に [010] に沿ったソフトモードの起源となるボンドは常誘電相と強誘電相で異なる対称構造を有することに注意する。図より分かるように、自発分極の方向に垂直な [101] と $\bar{1}01$ 方向、さらに自発分極の方向に平行な [010] の O-Cd(Ca)-O 非対称伸縮モードの強誘電相における振動は Ca 置換によってソフト化する。それとは逆に、常誘電相におけるソフトモードは Ca 置換によってハード化することが分かる。これらの傾向は定性的にはあるが実験結果をよく説明する。本研究で得られた結果は、ペロブスカイト型酸化物においては、構成元素の共有結合性と熱揺らぎの競合による非対称伸縮振動の不安定化がソフトモードの起源となり、強誘電性相転移の発現に本質的な役割を担うことを示唆している。

3. まとめ

本研究は、ペロブスカイト型酸化物におけるソフトモードの微視的な起源、ひいては強誘電性の微視的な機構に対する直観的な描像を明らかにすることを焦点としてきたが、ここで得られた結果は、物質中の局所的な共有結合性が、格子振動の不安定化を通して巨視的な強誘電性の発現において重要な役割を担うことを示している。ペロブスカイト型酸化物において、PbTiO₃ に代表されるように鉛元素を含む物質がひとときわ高い強誘電性相転移温度と大きな自発分極を示すことが知られているが、これは Pb 元素が酸素と近い電気陰性度（酸素が 3.44 に対して鉛が 2.33）を有し、Pb-O 間に強い共有結合を形成することに起因していると考えられる。現在、環境保全の観点より非鉛強誘電体の新規開発が強く望まれているが、その実現のためには、構成元素の共有結合性にそれほど強く依存しない全く新しい強誘電性発現機構の開拓を目指した基礎的な物質系探索が必要ではないだろうか。

文献

- 1) M. E. Line, A. M. Glass, A.M. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials Clarendon, Oxford, 1997.
- 2) H. Katsura, A. V. Balatsky, and N. Nagaosa, Phys. Rev. Lett. **98** (2007) 027203.
- 3) N. Ikeda et al., NATURE **436** (2005) 1136.
- 4) 「強誘電体と構造相転移」中村輝太郎 他、裳華房 (1988).
- 5) W. Cochran, Adv. Phys. **9** (1960) 387.
- 6) W. Cochran, Adv. Phys. **10** (1961) 401.

- 7) J. F. Scott, *Rev. Mod. Phys.* 46 (1974) 83.
- 8) Y. J. Shan *et al.*, *Ferroelectrics* 270 (2002) 381.
- 9) Y. J. Shan *et al.*, *Ferroelectrics* 284 (2003) 107.
- 10) H. Taniguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* 76 (2007) 212103.
- 11) H. Moriwake *et al.*, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 104114.
- 12) H. Taniguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 174106.
- 13) H. Taniguchi *et al.*, *Ferroelectrics* 426 (2012) 268.
- 14) H. Taniguchi *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* 73 (2004) 3262.
- 15) H. Taniguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 064111.
- 16) H. P. Soon *et al.*, *Phys. Rev. B* 78 (2008) 172103.