

新規酸化物強誘電体 BaAl_2O_4 の 構造相転移機構

石井 悠衣*

1. はじめに

結晶中で、温度の低下に伴い格子系・電子系に何らかの不安定性が生じると、結晶は構造相転移を起こしてよりエネルギーの低い安定な構造に変化する。その不安定性を生じる理由は物質によって異なるが、磁性や強誘電性、電気伝導性といった結晶の示す様々な物性と深く関連しているため、その機構を探ることは物質科学における中心的な興味の一つとなっている。中でも、温度の低下に伴ってある特定のフォノン周波数が低下する現象(フォノンのソフト化)は、強誘電体における重要な相転移機構であり、そのような周波数の低いモードはソフトモードと呼ばれる。ソフトモードの周波数が最終的にゼロに達すると、そのフォノンモードの原子変位パターンに対応した構造相転移が起こる(ソフトモードの凍結)。例えば、よく知られた強誘電体である BaTiO_3 や PbTiO_3 といったペロブスカイト型酸化物では、 c 軸方向に沿った原子変位を伴うフォノンモードがソフト化し、それぞれ 130°C および 490°C で構造相転移を示すとともに c 軸方向に自発分極を生じる。

ペロブスカイト型酸化物のように分極そのものが相転移の秩序変数となっている強誘電体は、直接型強誘電体と呼ばれる。これに対し、分極そのものが主秩序変数とならない場合がある。例えば、頂点共有した多面体を持ち、隙間の多い結晶構造においては、多面体の回転・傾斜に起因したソフトモードと、その凍結に伴う構造相転移が知られている。こうした多面体の回転や傾斜を伴う構造相転移では、その回転(または傾斜)に伴って周囲の原子が従属的に変位することがある。この原子変位によって分極が生じる際、この相転移の主秩序変数は多面体の回転(または傾斜)に関するパラメータであり、分極そのものは従秩序変数となる。このような強誘電

体は間接型強誘電体と呼ばれ、強誘電性と同時に強磁性も発現するマルチフェロイック物質の発見⁽¹⁾を契機として、間接型強誘電体の示す構造相転移に最近特に関心が高まっている。

図1に示す充填トリジマイト型酸化物 BaAl_2O_4 は、 AlO_4 が頂点共有により連結したネットワーク構造を有し、それが

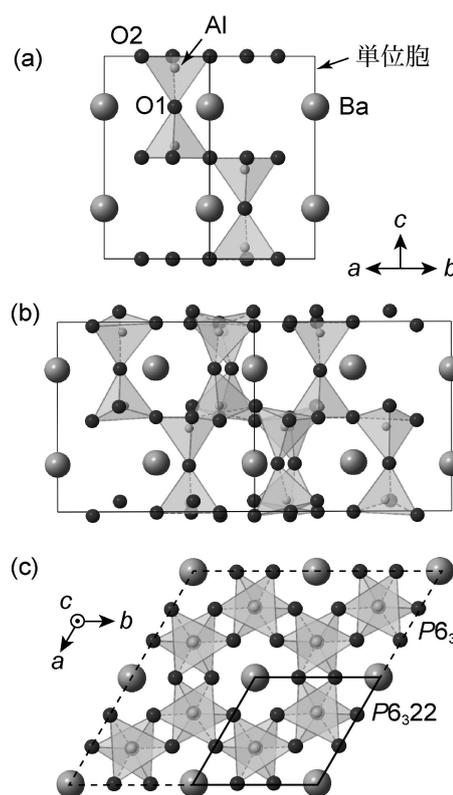


図1 BaAl_2O_4 の(a)高温相(空間群 $P6_322$)、および(b)低温相($P6_3$)の結晶構造。実線は単位胞を示す。(c)高温相と低温相の単位胞の関係。

* 大阪府立大学大学院工学研究科；助教(〒599-8531 堺市中区学園町1-1)
Structural Phase Transition of a Novel Ferroelectric Oxide BaAl_2O_4 ; Yui Ishii (Department of Materials Science, Osaka Prefecture University, Sakai)
Keywords: structural phase transition, ferroelectrics, stuffed tridymite-type oxides, synchrotron X-ray diffraction, soft modes
2018年5月8日受理[doi:10.2320/materia.57.381]

作る六員環間隙をBaイオンが占有した間接型強誘電体である⁽²⁾。本物質は、強誘電転移温度 $T_C=400\sim 450$ K で高温相(常誘電相)から低温相(強誘電相)に構造相転移を示す⁽³⁾⁻⁽⁵⁾。図1(a)に示すように、高温相(空間群 $P6_322$)では c 軸方向への AlO_4 四面体の連結角度は 180° である。 T_C でこの AlO_4 四面体の連結は大きく傾斜し、同時に Ba イオンがわずかに c 軸方向へ変位することで強誘電性が発現する。この結果、対称性が低下し低温相の空間群は $P6_3$ になる。図1(c)に、高温相と低温相の単位胞の関係を示す。

BaAl_2O_4 と同様に、頂点共有した多面体によるネットワーク構造をもつ石英やトリジマイトなどの SiO_2 の多形⁽⁶⁾⁻⁽⁹⁾、霞石(nepheline)⁽¹⁰⁾ といった典型元素主体の鉱物、また負の熱膨張を示す ZrW_2O_8 ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾ などでは、多面体自体は大きく歪まずに、多面体の連結角度が曲がることにより生じる低エネルギーモード(Rigid Unit Mode, RUM)⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾ の存在が指摘されている。このモードは、ソフトモードとして働く場合があり、実際、nepheline ではこのモードのソフト化による構造相転移が報告されている。また、Perez-Mato らは、 AlO_4 ネットワークにおける不安定な RUM が、 BaAl_2O_4 における主要な構造不安定性であることを、第一原理計算によって指摘している⁽¹⁵⁾。 BaAl_2O_4 単結晶に対して得られた、453 K における典型的な電子回折パターンを図2に示すが、高温相の電子回折パターンにおいては、3つの等価な $\langle 110 \rangle$ に沿って特徴的なハニカム状散漫散乱が現れることが知られてきた⁽¹⁶⁾。散漫散乱自体は、原子の静的で無秩序な乱れに起因してしばしば観察されることがあり、本系においても原子のこうした乱れに起因すると考えられていた⁽¹⁶⁾。しかしながら、この電子回折パターンの温度依存性を筆者らが詳細に調べたところ、散漫散乱強度が温度に強く依存したことから、これらが原子の静的な乱れに起因するものではなく、ソフトモードに起因するのではないかと考えた。

本研究では、単結晶 X 線熱散漫散乱測定および第一原理に基づくフォノン計算によって、これらの散漫散乱強度が温度に強く依存すること、またその散漫散乱が原子の静的な乱れではなくソフトモードに起因することを見出した。さらに、この物質の構造相転移が、2つの独立なフォノンモードの同時ソフト化を伴う特異なものであることがわかった⁽⁵⁾。

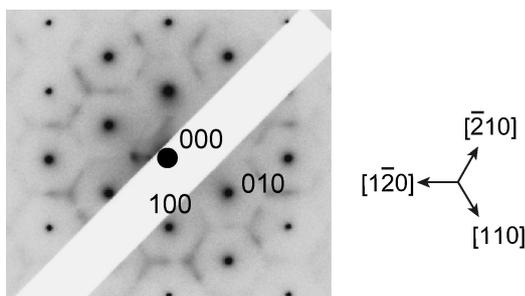


図2 透過型電子顕微鏡によって観察した、 BaAl_2O_4 単結晶の電子回折パターン([001]入射, 453 K)。観察試料は粉砕法によって作製した。散漫散乱が3つの等価な $\langle 110 \rangle$ に見られている。

従来、構造相転移に伴うフォノンのソフト化は、ただ1つのフォノンモードにおいて起こると認識されてきており、複数のソフトモードを持つ物質はあるものの、それらが同時にソフト化する物質はこれまで知られていない。そこで本稿では、 BaAl_2O_4 が示すソフトモードの特徴について示すとともに、このような2つのフォノンの同時ソフト化が起こる機構について、結晶構造の特異性と関連づけて説明する。また、BaサイトにSrを置換した系において、最近得られた結果についても紹介する。

2. 実験方法

BaAl_2O_4 単結晶を、自己フラックス法によって以下のように作製した。固相反応法によってあらかじめ作製した BaAl_2O_4 粉末を、 BaCO_3 と50:17のモル比で混合し、白金坩堝に入れた。これを 1470°C で6時間加熱し、混合粉を完全に熔融させた。これを 1200°C まで $2^\circ\text{C}/\text{h}$ で徐冷した後、室温まで冷却した。熱処理後の試料塊から、結晶を機械的に分離・回収した。得られた結晶は無色透明で、1辺が約 $100\ \mu\text{m}$ の六角形状であった。試料劣化を避けるため、結晶は乾燥アルゴンガス中で保管した。

得られた結晶を、直径 $100\ \mu\text{m}$ の石英ガラスキャピラリの先端に、エポキシ系接着材で取り付けた。この試料について、SPring-8のBL02B1ビームラインにおいて単結晶 X 線熱散漫散乱測定⁽¹⁷⁾⁻⁽²¹⁾を行った。用いた X 線のエネルギーは $25\ \text{keV}$ である。回折パターンは、大型湾曲 IP カメラ⁽²²⁾を用いて撮影した。温度制御は窒素ガス吹き付けによって行った。

$\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 粉末は、 BaCO_3 , SrCO_3 , Al_2O_3 原料粉を化学量論比で混合し、 1200°C で仮焼した後、 1300°C で焼成することで作製した。得られた粉末に対し放射光粉末 X 線回折(SPring-8, BL02B2)を行った。得られた回折データについて、JANA2006 パッケージ⁽²³⁾を用いて Rietveld 解析を行った。

3. 2つのフォノンの同時ソフト化

フォノンの観測には、中性子および X 線非弾性散乱を用いるのが主流である。これらの手法は、観測したいフォノンの波数分散を求めることができ、強力なツールとなっている。その反面、結晶の大きさや形状に対する要請が厳しく、また測定に長時間を要するため、小さな結晶しか得られない場合や、トライ・アンド・エラーを伴う実験には向いていない。一方で、そのフォノン周波数が十分低い場合には、汎用の電子線回折や放射光を用いた単結晶 X 線回折でも、強度の弱い熱散漫散乱として観測できる。詳しくは X 線回折の専門書を参照して頂きたいが、フォノンによる X 線の散乱強度 $I(\mathbf{K})$ とフォノン周波数 ω には、係数部分を省略して次のような関係がある。

$$I(\mathbf{K}) \propto \frac{|\mathbf{K} \cdot \mathbf{e}_{jq}|^2}{\omega_q^2}$$

\mathbf{K} : 逆格子ベクトル

ω_q : フォノンの振動数

e_{jq} : j 番目の原子の原子変位の単位ベクトル

つまり、その周波数(エネルギー)が低いほど強い散漫散乱が観測され、その強度変化を調べることで、フォノン周波数の変化を知ることができる。

図3(a)は、500 Kで観測した $1\ 1\ 10$, $\bar{1}\ 2\ 10$ 基本反射付近の X 線回折パターンを示す。[110]に等価な[210]に沿って弱い散漫散乱が観測されている。基本反射はそれぞれ逆格子空間の Γ 点に対応しており、2つの Γ 点の midpoint が M 点、 $1/3, 2/3$ の点 が K 点である。 $1\ 1\ 10$ 反射の位置を $\eta = 0$, $\bar{1}\ 2\ 10$ 反射の位置を $\eta = 1$ とすると、 $1\ 1\ 10$ から $\bar{1}\ 2\ 10$ 反射までの逆格子座標は $(1-2\eta, 1+\eta, 10)$ と表せる。図3(a)から変換した強度プロファイルを、いくつかの温度について図3(b)に示す。縦軸は $1\ 1\ 10$ 基本反射強度 (I_{Bragg}) で規格化した散乱強度 (I)、横軸は η である。600 K で、基本反射の間の $\eta = \pm 1/3$ (K 点) 付近に 2 つのブロードなピークが見られ

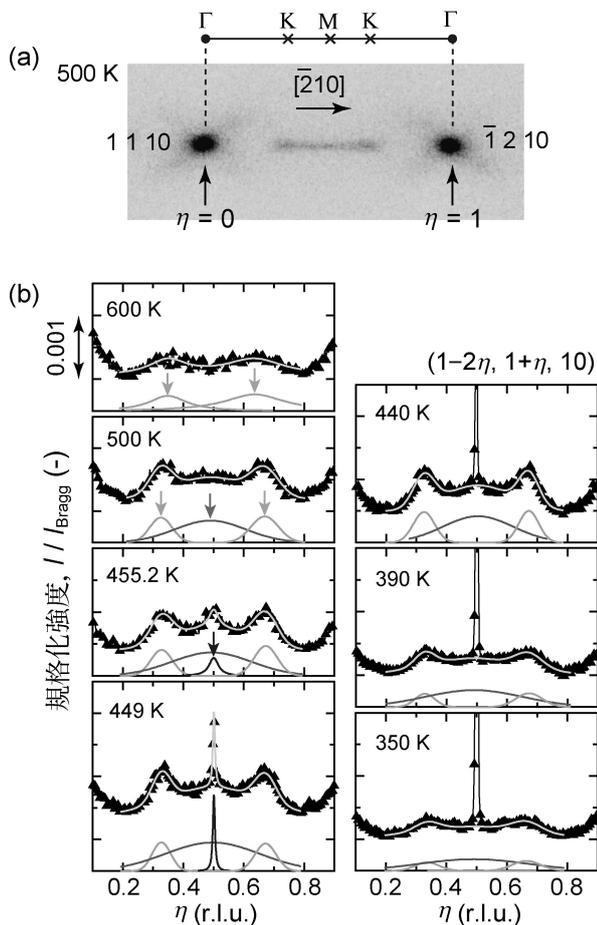


図3 (a) $1\ 1\ 10$, $\bar{1}\ 2\ 10$ 基本反射付近の X 線回折パターン (500 K)。水平方向は、[110]に等価な[210]に対応する。ブリルアンゾーンの各対称点の記号も示してある。(b) $1\ 1\ 10$, $\bar{1}\ 2\ 10$ 基本反射の間の散乱強度の温度変化。 $1\ 1\ 10$, $\bar{1}\ 2\ 10$ 基本反射の位置をそれぞれ $\eta = 0, \eta = 1$ としている。図中のフィッティングによるピーク分解にはガウス型関数を用いた。横軸の (r.l.u.) は逆格子単位を意味する。

ているが、このブロードピークは 800 K においても観測される。温度の低下とともに $\eta = 1/2$ (M 点) 付近にも別のブロードピークが現れるが、それに加えて 455.2 K で小さいピークが M 点に現れる。このピークは温度の低下に伴い鋭い超格子反射として発達していく様子がわかる。冒頭で述べたように、通常、ソフトモードの凍結と、それに伴う超格子反射の発達は、同じ波数ベクトルにおいて起こる。つまり、散漫散乱は通常 1 つのピークを持ち、そのピークの中心から超格子反射が発達する。確かに、M 点では散漫散乱と超格子反射の発達が見られているが、図3(b)から明らかのように、本系では超格子反射を与える波数ベクトルとは異なる波数ベクトルでも、散漫散乱が観測されている。

ガウス型関数を用いてこれらの散漫散乱、あるいは超格子反射をピーク分解し、それぞれの散乱強度、ピーク位置、半値幅を求めた。445 K 以下では超格子反射強度が非常に強いので、そのピークを差し引いてからフィッティングを行った。規格化した超格子反射強度 (I/I_{Bragg}) と半値幅の温度依存性を図4に示す。超格子反射強度は構造因子の絶対値の自乗に比例するため、超格子反射強度の自乗根 ($(I/I_{\text{Bragg}})^{1/2}$) を縦軸に示してある。図中に矢印で示したように、超格子反射強度は T_c 付近でキックを示し、 T_c 以上から前駆的に現れ、キック以下で急激に発達している。半値幅はキックに向かって急激に減少している。キック以下の温度において、臨界指数 β のべき乗 $A_0(T_c - T)^\beta$ (A_0 は係数) で $(I/I_{\text{Bragg}})^{1/2}$ をフィッティングすると、 T_c は 451.4 K と求まる。また $\beta = 0.40$ であり、秩序-無秩序型転移における理論値⁽²⁴⁾に近い値を示した。また、超格子反射の発達は連続的に見られており、この転移は 2 次転移的である。

M 点、K 点付近で観測されたブロードなピークの最大強度、半値幅、ピーク位置をそれぞれ図5(a)-(f)に示す。矢印は T_c を示す。この図から明らかのように、これらの散漫散乱強度はいずれも温度に強く依存し、かつ T_c で鋭いピークを示している。このことは、これらの散漫散乱が、原子の静的な乱れではなく、低エネルギーフォノンに起因している

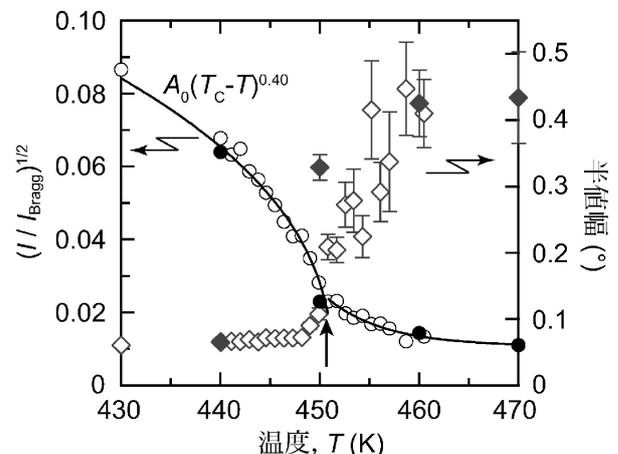


図4 規格化した超格子反射強度および半値幅の温度依存性。白抜きは加熱過程、黒塗りは冷却過程での測定結果を示す。矢印はキックを示す。

ことを意味し、また超格子反射の現れる M 点だけでなく、K 点のモードも T_C で同時にソフト化していることを意味する。後で示すように、第一原理によるフォノン計算においても、確かにこれらの波数ベクトルをもつ2つの独立なソフトモードが存在していることが確かめられている。なお、変位ベクトルの解析によると、これらのモードの対称性はそれぞれ K_2, M_2 である。

図5(b)からわかるように、M 点においては T_C で半値幅の急落が見られる。これは、超格子反射の発達によるもので、通常のソフトモードの挙動から理解できる。しかしながら、K 点においては、 T_C に向かって徐々に半値幅が低下し、 T_C 以下で増加していく。つまり、 M_2 モードの凍結と同時に K_2 モードの相関は弱められ、ソフト化はするものの、凍結することなく衰退することを意味する。2つのモードのピーク位置 (η_{peak}) も対照的で、 M_2 モードはおおむね $\eta = 1/2$ の整合位置にあるのに対し、 K_2 モードは T_C 前後でわずかにシフトしている。また K_2 モードは、 $\eta = \pm 1/3$ から明らかにずれた非整合な値をとっている。 M_2 モードの η_{peak} が大きなエラーバーをもつのは、図3(b)からわかるように、 M_2 モードに起因する散漫散乱が非常にブロードであるためである。

第一原理計算によって得られた、 BaAl_2O_4 のフォノン分散を図6に示す。計算は、高温相の結晶構造に対して行っている。縦軸はフォノン周波数であり、ゼロ以下の部分には虚数周波数を示している。ここで、虚数で計算されるモードは、計算を行ったその構造において不安定であることを意味する。図6を見ると、太線、濃いグレーの線、薄いグレーの

線で示した3つの音響モードのうちの1つが Γ -A(Δ)線上、K, M 点で虚数周波数を示していることがわかる。このうち Γ -A 線上での不安定性は K, M 点に比べて小さい。一方で、 K_2, M_2 モードのエネルギーは互いに拮抗しており、同程度の不安定性をもつことがわかる。すなわち、K, M 点において不安定なモードが存在し、これらのエネルギーが拮抗しているために、2つのモードは同時にソフト化したものと考えられる。

原子変位ベクトルの解析結果を図7に示す。図7(a)は K_2, M_2 モードで共通して見られる原子振動パターンの模式図を示す。面内の3つの酸素原子(O2)の変位ベクトルは主に z 成分を持っており、上下方向に振動する。また、四面体を c 軸方向につなぐ酸素(O1)は、3回軸のまわりに主に xy 面内で周回する。 K_2, M_2 モードそれぞれの原子振動の様子が、文献[5]の Supplemental Material に示されているが、これらの原子変位パターンは主に AlO_4 の傾斜で特徴づけられ、確かに前述した RUM の性質を持っている。2つのモードは

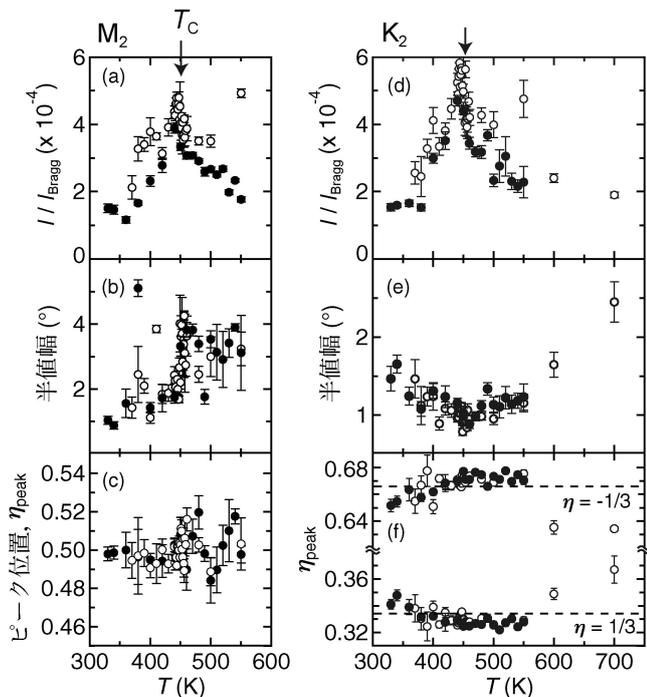


図5 散漫散乱強度、ピーク位置、半値幅の温度依存性。(a)-(c)はM点、(d)-(f)はK点での散漫散乱に対応する。矢印は T_C を示す。

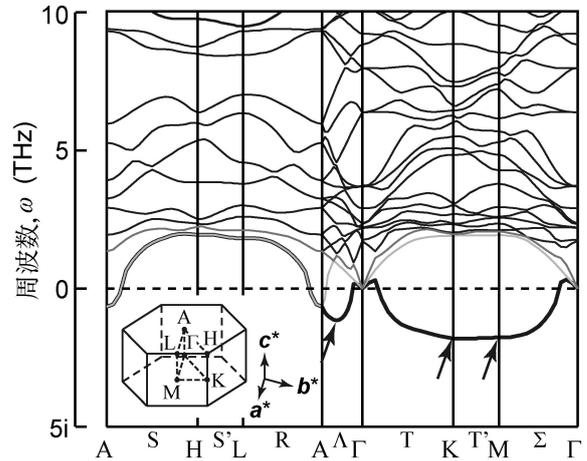


図6 BaAl_2O_4 (高温相) のフォノン分散。挿入図は BaAl_2O_4 の第一ブリルアンゾーンを示す。矢印で示すように、A- Γ 線、K点、M点で3つの不安定性が見られている。

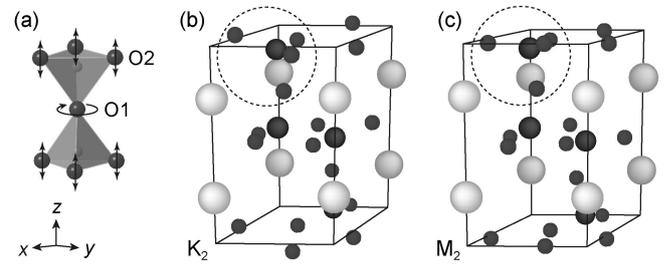


図7 (a) AlO_4 四面体の原子変位パターンの模式図。O1は主に xy 面内で、O2は主に z 方向に振動している。(b) K_2 モード、(c) M_2 モードにおいて、O原子同士が最も近づくときの原子変位の様子。 K_2 モードではO1, O2原子が互いに接近しており、静電的に不安定である。 M_2 モードでは、O1, O2の原子変位のタイミングをうまくずらし、余計なクーロン反発力が生じるのを回避している。

互いに非常によく似ているが、面内の3つの酸素とc軸方向への連結酸素の振動するタイミングがわずかに異なる。K₂, M₂それぞれのモードで、O2とO1が互いに最も接近するときの原子位置を図7(b), (c)に示す。明らかに、K₂モードはM₂モードに比べてAlO₄四面体の歪みが大きく、O1とO2原子が非常に接近している。すなわち、これら2つのモードは、力の定数だけを考えると同程度の不安定性をもつが、静電的な安定性を考えると、K₂モードはM₂モードに比べ酸素原子間のクーロン反発力が大きいことがわかる。つまり、静電的により反発の少ないM₂モードが最終的に選ばれ、T_cで凍結し、低温相を生じると考えられる。

BaAl₂O₄が複数の不安定性を示す要因は、隙間の多い骨格構造であると考えられる。つまり、AlO₄四面体が骨格構造を作るこの結晶構造において、Ba原子はイオン化しており周囲のAlやOとの軌道同士の相互作用は小さい。これが、AlO₄四面体のフレキシブルな振動を可能にし、多くの構造不安定性を生じる要因となっていると考えられる。

4. Sr置換による構造相転移の抑制と等方性温度因子の増大

BaAl₂O₄は、BaサイトをSrで全置換することが可能である。図8に示したように、少量のSr置換によってT_cは大きく減少し、誘電率測定の結果によると、わずか6%の置換量でT_cは約280 Kまで抑制される。放射光粉末X線回折の結果からは、構造相転移による超格子反射が非常に弱くなるためT_cは過小評価されており、約150 Kと見積もられている。このT_cの減少は、Baよりイオン半径の小さいSrを置換したことで、より空間的な隙間が増え、四面体が振動しやすくなった結果、構造相転移が起こりにくくなったことに起因する。粉末X線回折や電子回折の結果からは、低温相に起因する超格子反射の半値幅は、xの増加に伴って増加することが分かっており、低温相の構造は、長距離秩序から短距離相関へ徐々に変化することが示されている⁽²⁵⁾。

この(Ba, Sr)Al₂O₄系に対する粉末X線構造解析では、O1サイトで特に大きな温度因子が報告されている⁽²⁶⁾。図8の挿入図に示した異方性温度因子の解析結果は図7の振動パターンとよく一致しており、この異常に大きな温度因子は、ソフトモードと深く関連していることが推測される。筆者らは最近、このO1の温度因子はSr置換量の増加に伴い増大し、かつ800 Kから15 Kまでほとんど温度依存せず、大きな値を示すことを見出した⁽²⁷⁾。図9(a)-(c)は、放射光粉末X線回折を用いた構造解析によって得られた、x=0, 0.05, 0.5のBa_{1-x}Sr_xAl₂O₄の等方性温度因子の温度依存性を示す。等方性温度因子は原子の熱振動の大きさを反映する。通常、温度の低下に伴って熱振動は抑えられるため、それに伴い温度因子の値は減少する。実際、Ba/Sr, AlおよびO2原子の温度因子は、温度の低下とともに確かに減少している。また、x=0においてはO1原子の温度因子は構造相転移に伴い急落し、その他の原子と同様に小さな値をとるようになる。

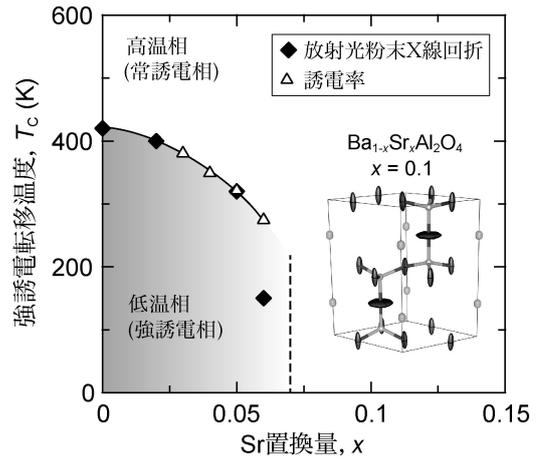


図8 放射光粉末X線回折、および誘電率測定によって求めた、T_cのSr置換量依存性。強誘電相を示す超格子反射や、強誘電転移を示す誘電率のピークは、xの増加に伴い徐々に小さくなり、x=0.07で見られなくなる。点線付近に強誘電-常誘電相境界があると考えられる。挿入図は、300 Kにおけるx=0.1の異方性温度因子の解析結果を示す。

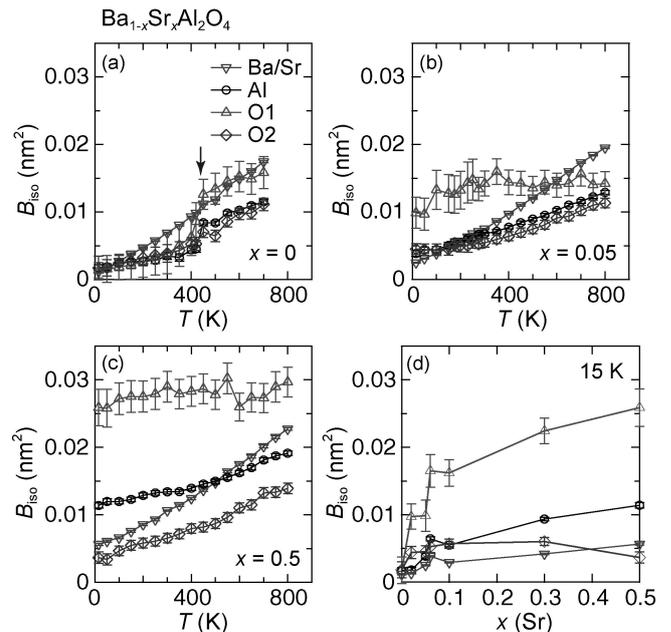


図9 放射光粉末X線回折を用いた構造解析によって得られた、等方性温度因子(B_{iso})の温度依存性。(a) x=0, (b) x=0.05, (c) x=0.5. (d) 等方性温度因子のSr置換量x依存性(15 K)。

しかしながらx=0.05, 0.5では、O1原子の温度因子はほとんど温度依存することなく、15 Kでも非常に大きな値を示している。なお、解析の信頼性を示すR因子は十分小さい値(典型的なものでR_{WP}=4~6%)に収束しているため、これらの異常に大きな温度因子はフィッティングが悪いためではない。R因子の詳細な値は文献[27]に記載されている。図9(d)は、各原子の15 Kにおける等方性温度因子を、組成に対してプロットした図である。いずれの原子も、Sr

