

電子誘電体 TmFe_2O_4 の圧電性および 強誘電性の実証

漆原大典¹⁾ 小西伸弥¹⁾* 浅香 透²⁾ 田中勝久²⁾**

1. はじめに

(1) 電子強誘電体

強誘電体は結晶構造中に電荷の空間的な偏り(分極)をもち、その分極を外部電場に応答して反転させることができる。このような極性構造に起因して強誘電体は圧電性や焦電性を併せもつため、センサー、キャパシター、アクチュエーター、メモリーなどの様々な工業製品に活用されている⁽¹⁾。応用面での研究だけではなく、強誘電性の発現機構など基礎的な内容も含めて幅広く研究されている。

最も一般的な強誘電性の発現機構はイオン変位に起因した機構であり⁽¹⁾、 BaTiO_3 などが代表的な物質である。ペロブスカイト型構造(ABO_3)をもつ BaTiO_3 は室温下で TiO_6 八面体中の Ti^{4+} イオンが c 軸方向と平行に変位することで電荷の偏りが生じ、極性構造となる。 B サイトを占有する d^0 イオンの二次ヤーン・テラー効果と A サイトを占有する孤立電子対をもったイオン(Pb や Bi イオン)の作用によりイオン変位を生じるため、イオン変位の機構をもつ強誘電体は特定のイオン種のみに限られている。近年ではDion-Jacobson相やRuddlesden-Popper相などの層状ペロブスカイト化合物においてハイブリッド間接型強誘電体と呼ばれる新たな機構をもつ強誘電体が発見された⁽²⁾⁻⁽⁸⁾。 A サイトと B サイトのイオン半径比や価数が起源となって金属-酸素八面体の回転や傾斜が生じることで強誘電性を発現する。複数の非極性な八面体の回転が結合することで極性構造を示す物質群であり、 $\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ などの新規強誘電体が報告されている⁽⁹⁾⁻⁽¹²⁾。この機構を用いることで B サイトに d^0 イオン以外の遷移金属イオンを用いることが可能になる。イオン種の

制約がなくなるため、磁性イオンを B サイトに適用することも可能になり、強磁性と強誘電性を兼ね備えた新規マルチフェロイック物質の合成指針となりえる。

上記の二つの機構はどちらも陽イオンもしくは陰イオンの変位に基づいた極性構造および分極反転であるのに対し、全く異なる発現機構の強誘電体として電荷秩序に起因した強誘電体が報告されている⁽¹³⁾。電荷が秩序配列することで電子分極を生じる機構であり、イオン変位を伴う必要がないことが特徴である。そのため、外場に対する高速応答性など従来の強誘電体とは異なる特徴が期待できる。これらの物質群は電荷分布が誘電性を支配すると考えられることから電子強誘電体と呼ばれている。 Fe イオンの電荷分布を用いた電子強誘電体の候補物質として RFe_2O_4 ($\text{R}=\text{Ho-Lu, Y, In}$)が報告されている⁽¹⁴⁾。2005年に LuFe_2O_4 の強誘電性に関する報告⁽¹⁵⁾がなされて以来、精力的に研究が実施されている。

(2) RFe_2O_4 の特徴

RFe_2O_4 は混合原子価化合物であり、 Fe イオンの平均価数は2.5価となる。すなわち、2価と3価の Fe イオンが同数存在した化合物である。図1に RFe_2O_4 の結晶構造を示す。基本構造を示す高温相の空間群は三方晶 $R\bar{3}m$ であり、稜共有した FeO_5 三方両錐の二重層と RO_6 八面体層が c 軸方向に交互に積層した構造を示す。 Fe イオンの配位環境に着目すると、2層の Fe イオンの三角格子が近接した構造とみなすことができる。電荷秩序相において同数の Fe^{3+} と Fe^{2+} が三角格子を占有し、図1のように一方の層には過剰な Fe^{3+} が存在し、もう一方の層には過剰な Fe^{2+} が存在する電荷秩序モデルが提案されている⁽¹⁵⁾。このような Fe イオンの配置に起因して2層の三角格子間に誘電分極が生じ、極性構造

* 名古屋工業大学大学院工学研究科; 1)助教 2)准教授(〒466-8555 名古屋市昭和区御器所町)

** 京都大学大学院工学研究科; 1)研修員 2)教授

Experimental Evidence of Piezoelectricity and Ferroelectricity in Electronic Dielectrics TmFe_2O_4 ; Daisuke Urushihara*, Shinya Konishi**, Toru Asaka* and Katsuhisa Tanaka** (*Division of Advanced Ceramics, Nagoya Institute of Technology, Nagoya. **Department of Material Chemistry, Kyoto University, Kyoto)

Keywords: *electronic ferroelectrics, piezoelectricity, rare-earth iron oxide, charge ordering, phase transition*

2024年3月25日受理[doi:10.2320/materia.63.638]

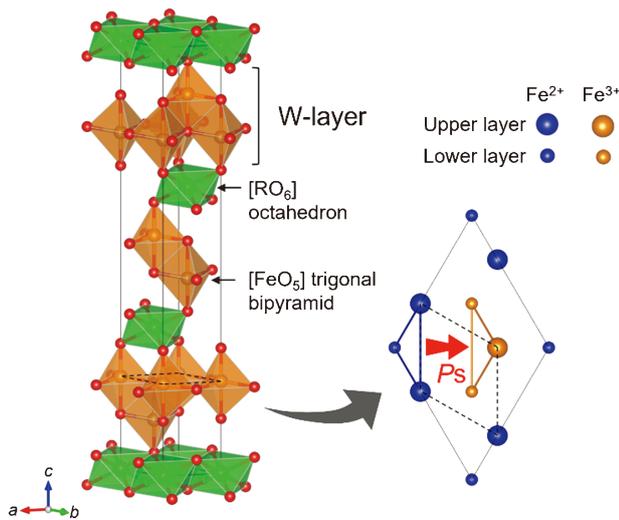


図1 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の結晶構造モデル。 Fe^{2+} と Fe^{3+} の電荷秩序パターン。結晶構造モデル中の黒点線部分と対応する Fe イオンの規則配列に応じて自発分極 (P_s) が生じる。(オンラインカラー)

となる。

Ikeda らは LuFe_2O_4 の単結晶試料を用いた焦電気測定を行い、外部電場を反転させることで焦電流の方向が反転することを明らかにした。更に共鳴 X 線散乱から Fe^{2+} および Fe^{3+} の秩序配列を観測したことから、 LuFe_2O_4 が Fe イオンの電荷秩序を起因とした電子強誘電体であると結論付けた⁽¹⁵⁾。一方で、Groot らは単結晶を用いた X 線回折実験により LuFe_2O_4 の基底状態は反強誘電体(反極性物質)であることを報告した⁽¹⁶⁾。超構造反射を用いた構造解析から Fe^{3+} および Fe^{2+} の電荷秩序は存在するが、局所誘電分極が全体で打ち消しあうように反平行の配置(反極性構造)で安定化するため、本質的に強誘電性を示さないと主張している。また、Yang らは単結晶の LuFe_2O_4 に対してプローブ顕微鏡を用いてドメイン観察を行い、試料表面の電荷を検出することができる静電気力顕微鏡(EFM)を用いた観察では表面電荷の異なるドメイン構造を観察することができた一方で、圧電性に起因した試料表面の変位を検出する圧電応答顕微鏡(PFM)ではドメイン構造を観察できないことを報告した⁽¹⁷⁾。EFM および PFM による観察結果から LuFe_2O_4 は電荷秩序を起源とした強誘電性を示すが、格子の変位を伴う圧電性は示さないと結論付けた。

LuFe_2O_4 に対する様々な実験結果や議論に対して、マクロな強誘電性を実証する電場—誘電分極ヒステリシスループの取得が盛んに試みられている。しかし、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ において明確に分極反転を示した電場—誘電分極ヒステリシスループは室温で得られていない^{(18)–(22)}。この原因は $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ が比較的高い電子伝導性を示し、誘電分極測定中のリーク電流を避けることができないためである。

(3) 研究の目的

ここまで述べてきたように $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ が極性構造をもつ

か、更には強誘電性を示すかは明らかになっておらず、電子強誘電体の実現しているか否かについては明確な結論が得られていない。本研究では $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の強誘電性を明らかにするために、希土類サイトを Tm とした TmFe_2O_4 の単結晶を研究対象とした。 LuFe_2O_4 や YbFe_2O_4 に比べて、単結晶の合成が困難であることから TmFe_2O_4 に関する結晶構造や誘電特性に関する報告例は少なく^{(23)–(24)}、十分に評価がなされていない。結晶学的な特徴として Tm は Lu に比べてイオン半径が大きいため、 RO_6 八面体の配位環境に対して不安定な構造となることが予想される。このような不安定な構造に対して詳細な評価を行うことで電子強誘電体 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ に関する新たな知見が得られると期待される。

本研究では、 TmFe_2O_4 の誘電特性の評価および構造解析から電子強誘電性を実証することに成功した。スイッチング分光圧電応答顕微鏡(SS-PFM)と走査非線形誘電率顕微鏡(SNDM)を活用することで、 TmFe_2O_4 が室温において強誘電性と圧電性を示すことが明らかとなった。また、ダブルレーザー干渉変位計および LCR メーターを用いることで圧電定数および静電容量の電場依存性を評価し、電荷秩序が強誘電性と密接に関連していることを見いだした。さらに、透過型電子顕微鏡法および単結晶 X 線回折法による詳細な構造解析により、 TmFe_2O_4 は室温において極性構造をもつことを明らかにした。この極性構造については第一原理計算を用いてその安定性を評価した。本稿では上記のような実験および計算結果を得ることで、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の強誘電性に関する論争を部分的に解決することができたので、その詳細について紹介する⁽²⁵⁾。

2. TmFe_2O_4 の物性評価

(1) 強誘電性

$R\text{Fe}_2\text{O}_4$ のマクロな物性評価を困難にしている要因として、試料の絶縁性が挙げられる。これまで、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の強誘電性を実証するために従来の電氣的な測定方法を用いて電場と誘電分極の関係からヒステリシスループを得る試みがなされてきたが、混合原子価化合物である本系では、特に電場が強くなると電流が流れたため従来法では誘電分極の評価が困難になる。そこで、これまでの電気測定とは異なる手法としてプローブ顕微鏡である SS-PFM および SNDM を用いて評価を行った。SS-PFM は電場の印加と無印加を繰り返しながら測定することで各測定点におけるヒステリシスループを取得し、圧電性と強誘電性を評価する手法である。共振周波数でプローブを振動させるため、微弱な圧電応答や分極反転に対しても感度良く測定することが可能である。

SS-PFM 測定に用いる試料はフローティングゾーン(FZ)法により作製した TmFe_2O_4 の単結晶とした⁽²⁶⁾。熱重量測定により算出した酸素量から見積もられた組成は $\text{TmFe}_2\text{O}_{3.93}$ であり、わずかな酸素欠損が存在するが、簡便のため以降も TmFe_2O_4 と記載する。得られた単結晶はラウエカメラにより方位を決定し、図1の結晶構造の C_h 面(図中黒点

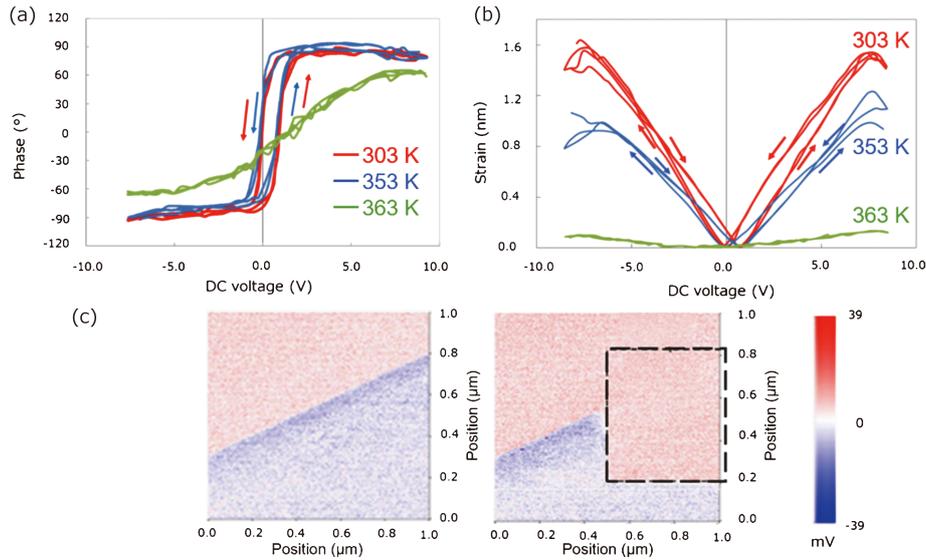


図2 TmFe₂O₄の強誘電性と圧電性. (a) 誘電分極の位相と (b) カンチレバーの c_h 軸方向への変位の直流電圧依存性. (c) 走査非線形誘電率顕微鏡により得られた強誘電ドメインのマッピング. 赤と青の領域で反平行の自発分極を示す⁽²⁵⁾. (オンラインカラー)

線と平行な面)が出るように試料を加工した. 後述の構造解析で示すように室温相は単斜晶系であり, 高温相は三方晶系である. 以降の説明では単斜晶系と三方晶系の2種類の結晶学的な軸を用い, 添え字の m は単斜晶系に対応し, h は三方晶系に対応する. 実空間の C_h 面および C_m 面は互に対応する面である.

図2(a), (b)にSS-PFMで観測した誘電分極の位相およびカンチレバーの変位を示す. 厚さ約1 mmに加工した単結晶試料の C_h 面の一方に銀ペーストを塗布して金属板を単結晶試料に固定し, 測定を行った. 電圧はTmFe₂O₄の c_h 軸に平行な方向に印加した. カンチレバーの変位は c_h 軸方向へのひずみに対応している. 分極の位相およびカンチレバーの変位はどちらも303 Kにおいて明確なヒステリシスループを示した. 分極の位相は2 V近傍で飽和し, -2 Vの際には180°反転した位相が観察された. 飽和分極の位相の変化は分極方向が外部電場によって反転可能であることを示しており, TmFe₂O₄が強誘電体であることを示唆する. 更に, この結晶の c_h 軸に対して垂直な方向に電圧を印加した測定も行い, 平行方向と同様に分極の位相反転およびヒステリシスを観測している. c_h 軸に平行な方向のみならず, c_h 軸に垂直な方向にも自発分極成分が生じていることを示しており, 結晶系が m の点群をもつ単斜晶系であることに対応した結果である.

図2(c)に示すように c_h 軸に平行な方向の分極反転をSNDMからも検証した. SNDMでは誘電率の電場依存性から非線形誘電率を検出し, 非線形誘電率の奇数項の符号が分極方向と対応することを用いて, 強誘電ドメインを観察することができる. この手法はSS-PFMとは分極方向の検出方法が異なっているため, 複数の方法で強誘電性の有無を検証したことになる. 図2(c)の左図はTmFe₂O₄の初期状態の分

極状態を示している. 青色と赤色の領域は非線形誘電率の奇数項の符号が反転している領域である. すなわち, c_h 軸に関して反平行な自発分極をもつドメイン構造を表している. 右図は点線で囲まれた領域に10 Vの直流電圧を印加した後にSNDMを用いて同じ領域のドメイン構造を観察した結果である. 電圧を印加した領域が青色から赤色に変化していることから, 外部電圧にตอบสนองして分極反転が生じていることが分かる. TmFe₂O₄は極性構造をもつだけでなく, 外場による分極反転が可能であることがSNDMからも確認できた. この結果はSS-PFMにおいてTmFe₂O₄が303 Kにおいて電場により位相反転を示したことと対応した結果である. SS-PFMおよびSNDMの二つの評価手法により, TmFe₂O₄が強誘電体であることが実証された.

図2(a)の分極の位相の電場(電圧)依存性に見られるヒステリシスループは測定温度の上昇に伴って不鮮明となり, 363 Kではヒステリシスが消滅した. TmFe₂O₄は363 K近傍で強誘電体相から常誘電体相へと相転移したと考えられ, この温度は単結晶X線回折で電荷秩序に起因した反射が消失する温度と一致している. また, 図2(b)に示したカンチレバーの変位の電圧依存性では, 室温から353 Kまでは圧電体に典型的なバタフライ曲線が観測されたが, 昇温により363 Kになると放物線状の曲線へと変化した. この放物線的な挙動は常誘電相でみられる電歪効果が生じていることを表している. このような温度依存性は強誘電体相(圧電体相)から常誘電相への相転移を支持する結果である. 以上のようにSS-PFMおよびSNDMの結果から, TmFe₂O₄が室温で強誘電性および圧電性を示し, 363 K近傍で強誘電-常誘電相転移を示すことが明らかになった.

(2) 圧電定数の測定

TmFe_2O_4 が圧電性を示すことが明らかとなったため、物性値である圧電定数を求めることが必要となる。圧電定数テンソルの成分の一つである d_{33} を測定することで、 TmFe_2O_4 の圧電体としての位置づけが明確になる。SS-PFM は測定感度が高く、強誘電性および圧電性の検出に有効な評価手法であるが、定量的な圧電定数の評価には不向きである。SS-PFM のセットアップでは試料の下部電極とカンチレバーの先端のサイズが大きく異なるため、カンチレバー先端の接触している箇所均一な平行電場を印加することが困難ある。そのため、正確な試料内電場を求めることができず、圧電定数を算出することができない。 TmFe_2O_4 の圧電定数を定量的に評価するために電場印加時の変位をダブルレーザー干渉変位計を用いて計測した。ダブルレーザー干渉変位計は入射光と反射光の干渉を用いることで高精度に変位を計測することができ、精度良く圧電定数 d_{33} を算出することができる。

測定試料は SS-PFM で使用した単結晶と同じ FZ 法で得た試料から切り出し準備した。 C_h 面の両面に金電極を蒸着して -4.5 から $+4.5$ V/mm の電場の範囲において圧電定数を計測した。図 3 に圧電定数 d_{33} の直流電場依存性を示す。この値は TmFe_2O_4 単結晶の c_h 方向に平行に直流電圧を印加した際の c_h 方向のひずみに対応する。同様の測定を α 石英に対しても行い、 α 石英の d_{33} を参照値として TmFe_2O_4 の d_{33} を算出した。 d_{33} は -2.5 から $+2.5$ V/mm の範囲では電場に依存せず、ほぼ一定の値を示したが、 2.5 V/mm を超えると急激に減少し、圧電性を示さなくなった。一定になった際の d_{33} は 64 pm/V であり、 BaTiO_3 (190 pm/V)⁽²⁷⁾ や $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (223 pm/V)⁽²⁸⁾ に比べると小さい値であるが、 PbTiO_3 (51 pm/V)⁽²⁹⁾ や $(\text{Ba}_{0.5}\text{Na}_{0.5})\text{TiO}_3$ (66 pm/V)⁽³⁰⁾ に匹敵する値である。

(3) 電場誘起相転移

図 3 に示すように TmFe_2O_4 に 2.5 V/mm より大きな電場が印加されると急激な圧電定数の低下が観察される。これは電場により Fe^{2+} と Fe^{3+} の電荷秩序が融解し、電子状態が絶縁体(半導体)相から伝導体相へと変化したことを示唆して

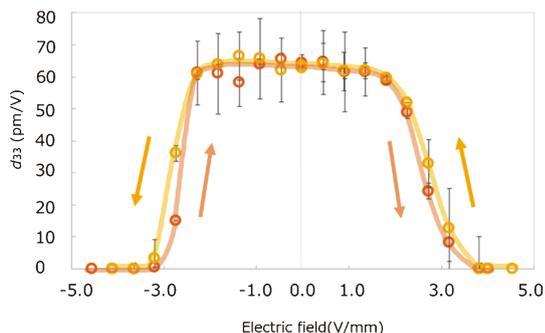


図 3 圧電定数の電場依存性⁽²⁵⁾。(オンラインカラー)

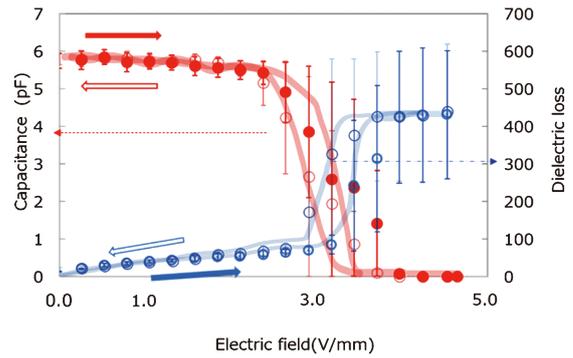


図 4 静電容量および誘電損失の電場依存性⁽²⁵⁾。(オンラインカラー)

いる。電場が低下すると結晶は再び強誘電体相に戻る。すなわち、この変化は可逆的である。このような外部電場に起因した絶縁体(半導体)から伝導体への可逆的な変化は、絶縁破壊による強誘電性の消失ではなく、電荷の秩序状態の無秩序化に対応していると考えられる。 LuFe_2O_4 や YbFe_2O_4 の単結晶、多結晶および薄膜試料でも同様の変化が観察されており、電場誘起の電荷秩序-無秩序転移は RFe_2O_4 の本質的な性質であると言える⁽³¹⁾⁻⁽³⁶⁾。

図 4 に 303 K における静電容量および誘電損失の直流電圧依存性を示す。ダブルレーザー干渉変位計を備え付けた LCR メーターを用いて、直流および交流電場を c_h 軸に平行に印加しながら測定を行った。静電容量は直流電場が 2.5 V/mm を超えると急激に減少し、それに対応して誘電損失が急激に上昇した。この変化も可逆的であり、圧電定数の電場依存性と同様の挙動である。静電容量の変化からも電場誘起での強誘電体相から伝導体相への変化が強く示唆される。

(4) TmFe_2O_4 が示す誘電特性

SS-PFM および SNDM を用いることにより TmFe_2O_4 の強誘電性および圧電性を実証した。更に、電場誘起での可逆的な絶縁体(半導体)相から伝導体相への相転移を観測した。絶縁体(半導体)相における圧電定数、静電容量は強誘電性を強く示唆することから、 TmFe_2O_4 の強誘電性は電荷秩序と強く相関していると考えられる。これらの測定により TmFe_2O_4 は温度および電場に起因して安定相が変化し、室温においては強誘電体であることが明らかとなった。 RFe_2O_4 における圧電性の存在は電荷秩序に伴う格子定数の変化を示唆しており、電子の移動に伴う構造変化が生じていると考えられる。それらの相関については次節の TmFe_2O_4 の結晶構造解析において詳細に考察する。

3. TmFe_2O_4 の結晶構造解析

(1) TmFe_2O_4 の結晶構造

結晶学的な評価には X 線回折法および透過型電子顕微鏡法を用いた。X 線回折と電子回折は散乱体と線源の相互作用が異なるため、異なる情報が得られる。X 線回折は時間

的空間的な平均構造の定量分析に適しており、透過型電子顕微鏡は局所構造の直接観察や動力的回折効果を用いた対称性の評価に適している。構造評価には単結晶 X 線回折法、制限視野電子回折 (SAED) 法、収束電子線回折 (CBED) 法、ナノビーム電子回折 (NBED) 法、暗視野法、高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 法を用いることで詳細な結晶構造を明らかにした。

室温の結晶構造は反転対称性のない C_m の空間群で、これは単結晶 X 線回折データを用いて決定した。構造解析に用いる単位胞を決定するために単結晶 X 線回折に加え NBED を使用した。X 線回折で得られたパターンは散漫散乱を示すため (図 5(a))、超構造の長距離秩序が発達していないことが予想される。そのため、NBED 法により微小領域の回折パターンを得ることで単位胞を決定した。NBED は電子線を数ナノメートルまで絞ることで微小領域における回折パターンを得る手法である。得られた NBED パターン (図 5(c)) は単斜晶系の格子の b_m 軸方向に 3 倍の超構造を示した。NBED パターン上の超構造反射は変調波数ベクトル $q = (1/3)b_m^*$ を示し、 c_m^* 軸に 120° 回転した際のシミュレーションパターンとよく一致している (図 5(d))。図 5(b) に単結晶 X 線回折における $02l$ の散漫散乱の強度分布を示す。 b_m 方向に 3 倍の大きさとなる超構造を設けた場合の指数付けにおいて、 $02l/3$ の位置に $02l/6$ よりも大きな強度が観察された。この結果は RFe_2O_4 の安定相を反強誘電体相と主張する論文で観測されている変調波数ベクトル $q = (1/3)b_m^* + (1/2)c_m^*$ の超構造反射と異なり⁽¹³⁾、本系については $q = (1/3)b_m^*$ が妥当であることを示している。以上の結果から、 $TmFe_2O_4$ の超構造の格子定数を $a = 6.0269(2) \text{ \AA}$, $b = 10.4388(3) \text{ \AA}$, $c = 8.5898(3) \text{ \AA}$, $\beta = 103.534(2)^\circ$ と決定した。図 5(e)-(h) に $[001]$ 晶帯軸 CBED パターンを示す。CBED パターンは動力的回折効果を含むため、点群や反転対称性

の有無などの詳細な結晶学的な情報を得ることができる。bright-field pattern および whole pattern は鏡映面 (m) の対称性を示し、 \pm dark-field pattern は対称性をもたず、互いに鏡映の関係を示した。これらの回折パターンを解析することにより、回折群は m となり、 $[001]$ 晶帯軸入射において点群が m であることを一義的に決定できた⁽³⁷⁾⁽³⁸⁾。点群 m では分極ベクトルは $(x, 0, z)$ の成分をもち、SS-PFM において c_h 軸に平行と垂直の両方の方位で分極成分を示したと矛盾しない。これらの点群および消滅則から空間群が単斜晶 C_m であることを一義的に決定した。

前述の格子定数に基づいて積分強度を抽出し、回転双晶を仮定して結晶構造の精密化を行った。この双晶構造は高温相である三方晶 $R\bar{3}m$ から単斜晶 C_m に構造相転移する際に 3 回回転対称性と反転対称性が破れることで生じる。高温相では 3 倍の超構造反射が消えた $R\bar{3}m$ の構造が現れることを高温 X 線回折から確認している。得られた室温での構造モデルを図 6(a) に示す。 $TmFe_2O_4$ の独立な二つの Tm サイトに原子分割モデルを採用した。採用した原子分割モデルは、時間的空間的に Tm サイトが c_h 軸に沿った大きな原子変位と複数の安定サイトをもつことを示している。図 6(b) に $[100]$ 晶帯軸 HAADF-STEM 像を示す。最も明るい輝点が Tm 原子に対応し、わずかに明るい輝点が Fe 原子に対応する。O 原子は軽元素であり、HAADF-STEM 像には現れていな

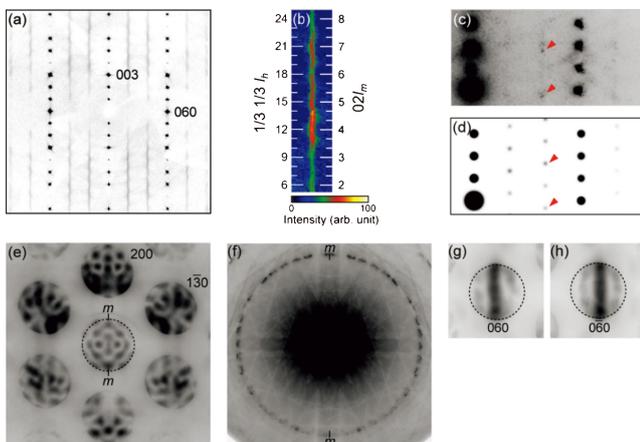


図 5 (a) 単結晶 X 線回折パターンと (b) 強度プロファイル。 (c) ナノビーム電子回折と (d) シミュレーションパターン。収束電子線回折の (e) bright-field pattern, (f) whole pattern, (g), (h) \pm dark-field pattern⁽²⁵⁾。(オンラインカラー)

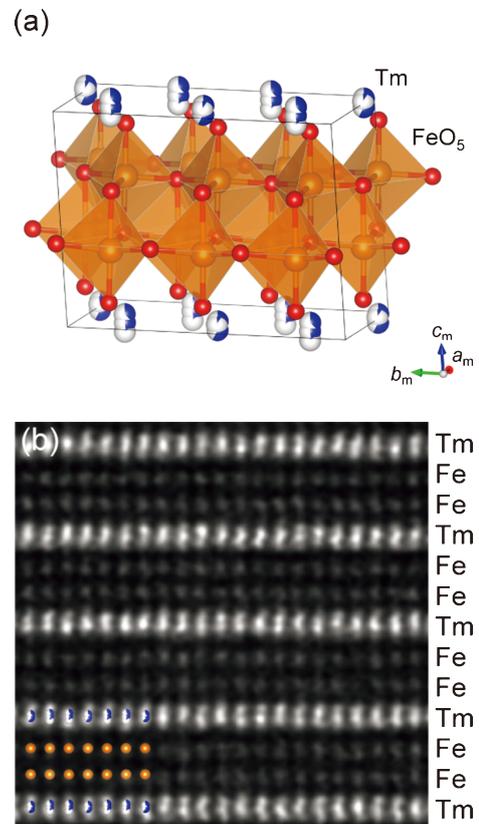


図 6 (a) $TmFe_2O_4$ の強誘電体相の結晶構造モデル。 (b) $[100]$ 晶帯軸高角度環状暗視野走査透過型電子顕微鏡像⁽²⁵⁾。(オンラインカラー)

い。結晶構造解析と同様に Fe の二重層が Tm 原子の層に挟まれていることを直接観察した。Tm 原子に対応した明るい輝点は c_h 軸方向に伸びた楕円形を示した。一方、Fe 原子は丸い形状のコントラストを示していることから、Tm 原子の c_h 軸方向へのずれは測定条件に起因したものではなく、本質的な変位と考えられる。この Tm 原子の c_h 軸に沿った平均位置からの構造的な乱れは単結晶 X 線回折により得られた原子分割モデルに対応するものである。HAADF-STEM による実空間観察は精密化した構造モデルの特徴と矛盾しない結果であり、 TmFe_2O_4 が特徴的な Tm 原子の変位を示すことが明らかとなった。本構造解析は散漫散乱から超構造の回折強度を抽出しているため、十分な解析とは言えないが、それでも強誘電性や圧電性の結果と矛盾のない構造モデルが得られている。

(2) 微細組織観察

単結晶 X 線回折の散漫散乱の起源について組織観察から検証した。一般的に散漫散乱は長距離秩序が発達していないことに起因している。そのため、暗視野法を用いてドメイン構造の観察を行った。 TmFe_2O_4 は常誘電体相である $R\bar{3}m$ から強誘電体相の Cm に構造相転移するため、3 重回転対称性が失われることに起因した 120° の双晶構造が現れることが推定される。図 7(a)–(c) に $[100]$ 晶帯軸 SAED パターンと暗視野像を示す。図 7(b) は 020 の超構造反射を用いて結像しており、超構造に起因した領域が白色のコントラストとして示されている。白色のコントラストを示す領域は約 3~5 nm 程度であり、長距離秩序が発達していないことが分か

る。一方、基本反射である 002 を用いた暗視野像を図 7(c) に示す。組織は全体的に明るいコントラストを示しているが、組織全体に格子状の回折コントラストが現れていることが分かる。このような組織はツイード構造と呼ばれ、ナノドメインが生成する際に母構造との格子の不整合に起因して生じる⁽³⁹⁾。

図 7(d)–(g) に 120° の双晶構造の概略図と双晶を仮定した際の各方位のシミュレーションパターンを示す。重ね合わせたシミュレーションパターン(図 7(h))の基本反射は双晶パターンを仮定してもすべて重なっているが、超構造反射は c_h^* 方向に沿って重ならず存在している。シミュレーションパターンは長距離秩序を仮定しているため、短距離秩序でのブロードな反射を想定することで c_h^* 軸に沿った散漫散乱(図 7(i))を説明することができる。したがって、暗視野像で観察した組織は 120° 双晶に起因したドメインがナノサイズで存在していることを示している。透過型電子顕微鏡法による組織観察および X 線結晶構造解析の結果から TmFe_2O_4 の示す散漫散乱の起源を明らかにすることができた。

(3) 電荷秩序モデル

TmFe_2O_4 の電荷秩序モデルを確認するために、4 つの独立した Fe サイトの価数をボンドバレンスサム(BVS)により評価した。BVS は $BVS = \sum_j \exp(l_0 - l_{ij}/0.37)$ で表される。 l_0 はボンドバレンスパラメーターと呼ばれる陽イオン i と陰イオン j の結合距離に関する経験的な定数であり、 l_{ij} は構造解析により得られた結合距離である。配位多面体のすべてのボンドバレンスを足し合わせることで、イオン i の価数を見積もることができる⁽⁴⁰⁾。 FeO_5 の三方両錐は一般的な多面体ではないため、得られた BVS は全体的に 2 価に偏った値を示しているが、各サイトでわずかな電荷の差を示している。明確な 2 価と 3 価ではなく $2.5 + \delta$ および $2.5 - \delta$ で表すことができる電荷秩序状態と考えられる。高い価数を示す二つの Fe サイトと低い価数を示す二つの Fe サイトの電荷秩序モデルを図 8(a) に示す。このモデルは Ikeda らにより報告されている LuFe_2O_4 の電荷秩序モデル(図 1)⁽¹⁵⁾ と定性的に一致している。

図 8(b) に Tm イオンの位置を占有率の加重平均を用いて示したモデルを示す。原子分割モデルで表現されていた Tm サイトを 1 つのサイトとして示している。Tm は二つの独立したサイトを持ち、黒と赤色の矢印で示したように上下への変位を示している。ここで緑色とオレンジ色の Tm サイトの Wyckoff 位置は $2a$ と $4b$ である。この Tm イオンの規則的なイオン変位は $\text{Fe}^{2.5-\delta}$ および $\text{Fe}^{2.5+\delta}$ の配列に起因すると考えられる。すなわち、Fe イオンの電荷秩序との静電相互作用により Tm イオンが協奏的に変位を生じていることを示唆している。ここで得られた構造モデルおよび電荷秩序モデルは Mundy らが第一原理計算によって導出した電荷秩序をもつ極性構造モデルとよく一致している⁽⁴¹⁾。我々も密度汎関数に基づいた第一原理計算から TmFe_2O_4 において空間群 Cm が最も低いエネルギーをとることを確認した。第

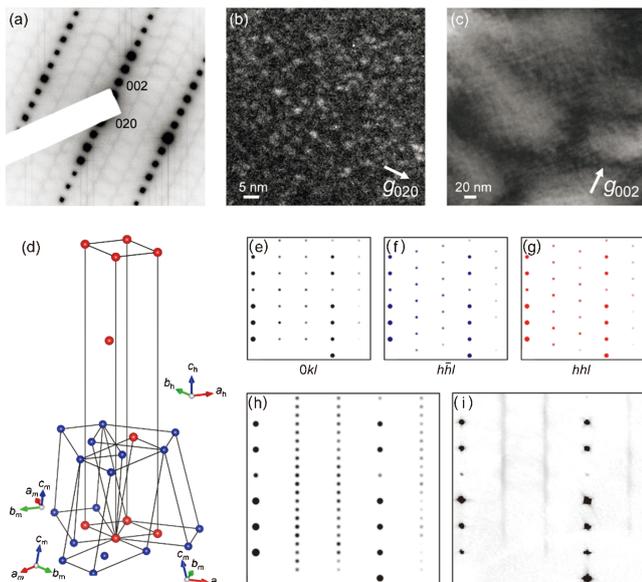


図 7 (a) $[100]$ 晶帯軸制限視野電子回折パターン。(b) 020 と (c) 002 反射を用いて結像した暗視野像。(d) 三方晶系と単斜晶系の関係性を示した 120° ドメイン構造の概略図。(e)–(g) 各指数のシミュレーションパターンと (h) 重ね合わせたパターン。(i) X 線回折で得られた $0kl$ の逆格子面⁽²⁵⁾。(オンラインカラー)

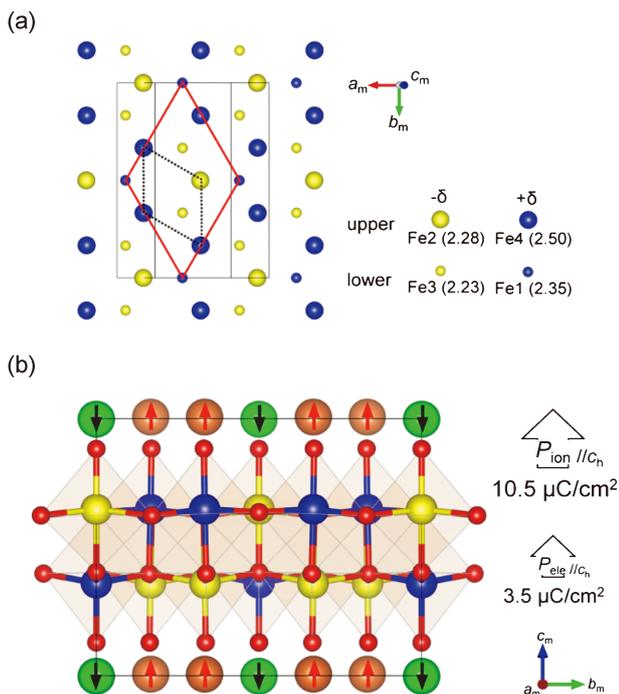


図8 (a) TmFe_2O_4 の Fe イオンの電荷秩序モデル. (b) 加重平均で示した構造モデル. 緑とオレンジ色で示した Tm イオンが矢印の方向に上下に変位している⁽²⁵⁾. (オンラインカラー)

一原理計算によると、この極性構造に非常に近いエネルギーで反強誘電体相の構造(空間群 $C2/m$)が安定化することから、酸素欠陥などの化学組成の不定比性に起因して容易に反強誘電体相が現れることも予想された。

更にイオン変位と電荷秩序に起因する c_h 軸に平行な自発分極を点電荷モデルにより計算した。イオン変位に起因した自発分極は対称中心をもつ構造からの変位に起因した分極である。図8(b)で示したように、 c_h 軸に沿った Tm イオンの変位が反転対称性を破り、極性構造の起源となっている。したがって、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ 中の希土類イオンは自発分極に対して重要な役割を担っている。電荷秩序に起因した自発分極は Fe イオンの電荷分布によって形成される電気双極子から計算することができる。イオン変位と電荷秩序に起因した分極はそれぞれ $10.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ならびに $3.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と見積もることができた。この見積りは点電荷モデルを用いているため厳密な値ではないが、自発分極の主要な寄与が Tm イオンの変位と Fe イオンの電荷秩序であることを示唆している。

(4) TmFe_2O_4 の結晶学的特徴

X線回折法および透過型電子顕微鏡法を用いることで TmFe_2O_4 の結晶構造および微細組織を明らかにした。 b_m 軸に沿って3倍の超構造を示し、空間群は単斜晶 Cm である。この空間群は SS-PFM により得られた分極方向と一致している。構造解析の結果から Fe イオンはわずかな電荷不均化を示し、その際の電荷秩序に起因して Tm イオンの変位が誘起されていると考えられる。したがって、 TmFe_2O_4

の強誘電性は Fe の電荷分布と静電相互作用により誘起された Tm イオンの変位の二つの寄与により現れることが明らかとなった。

4. おわりに

電子強誘電体の候補物質である TmFe_2O_4 の強誘電性および圧電性を実験的に明らかにした。電場誘起の強誘電体相から伝導体相への相転移から Fe イオンの電荷秩序と強誘電性の相関が強く示唆された。 TmFe_2O_4 において Fe イオンの電荷秩序および Tm イオンの変位が強誘電性および圧電性を生じる起源であり、イオン変位を伴う電子強誘電体であることを明らかにした。

本稿では詳細な説明を割愛したが、 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ は三角格子をもち、なおかつ Fe イオンが電荷秩序を示すことでフラストレーションが生じるため、スピングラスなどの特徴的な磁性を示す⁽⁴²⁾。また、誘電率の温度依存性からも散漫な誘電率の変化など興味深い挙動が得られている。スピングラスやリラクサーのような散漫な挙動は微小領域の存在が寄与することが知られており、本系のスピングラス挙動にも微細組織観察により得られたナノドメインが重要な役割を果たしていると考えている。 $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の示す微細組織と電荷秩序の相関が明らかとなれば、結晶構造のみではなく、組織制御からの機能探索も期待できる。

長年の課題であった $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ の強誘電性の有無を明らかにし、その発現機構について一定の結論が得られた。しかし、希土類イオンのサイズの影響や化学組成の不定比性など $R\text{Fe}_2\text{O}_4$ には検討すべき課題が残されている。第一原理計算による構造安定性から示されているように、わずかな条件の違いで結晶構造の安定相や誘電特性が変化することも予想される。本研究にて得られた知見をもとに電子強誘電体の研究が発展するとともに、実用的な材料としての応用や機能的な特徴が明らかになることを期待している。

本研究は JSPS 科 研 費 JP17H01320, JP19KK0124, JP21K03431, JP21K04641, JP21H0469, およびナノテクプラットフォームの支援を受けたものです。本研究の遂行にあたり、東京工業大学東正樹先生、九州大学北條元先生、赤松寛文先生、名古屋工業大学福田功一郎先生、オックスフォード・インストゥメンツ株式会社石井孝治博士、京都大学卒業生の直田哲明氏、岡田真理氏、名古屋工業大学卒業生の早川達也氏には共同研究者として様々な視点から有益なご助言を頂きました。ご協力、ご支援を頂いた皆様に心より感謝申し上げます。

文 献

- (1) M. E. Lines and A. M. Glass: Principles and applications of ferroelectrics and related materials, Oxford university press, (1977), 1-15, 559-607.

