



配布先: 文部科学記者会、科学記者会、名古屋教育記者会

2024 年 6 月 24 日

報道機関 各位

新しい反強誘電体を発見 局所構造制御による飛躍的な特性向上を実現 ～高性能コンデンサの開発に新展開～

【本研究のポイント】

- ・チタン石型酸化物において新しい反強誘電体を発見
- ・反強誘電体のドメイン壁近傍に生じる極性領域が誘電率を著しく増強
- ・高性能コンデンサ開発に向けた高誘電率材料設計の新たな指導原理となる可能性

【研究概要】

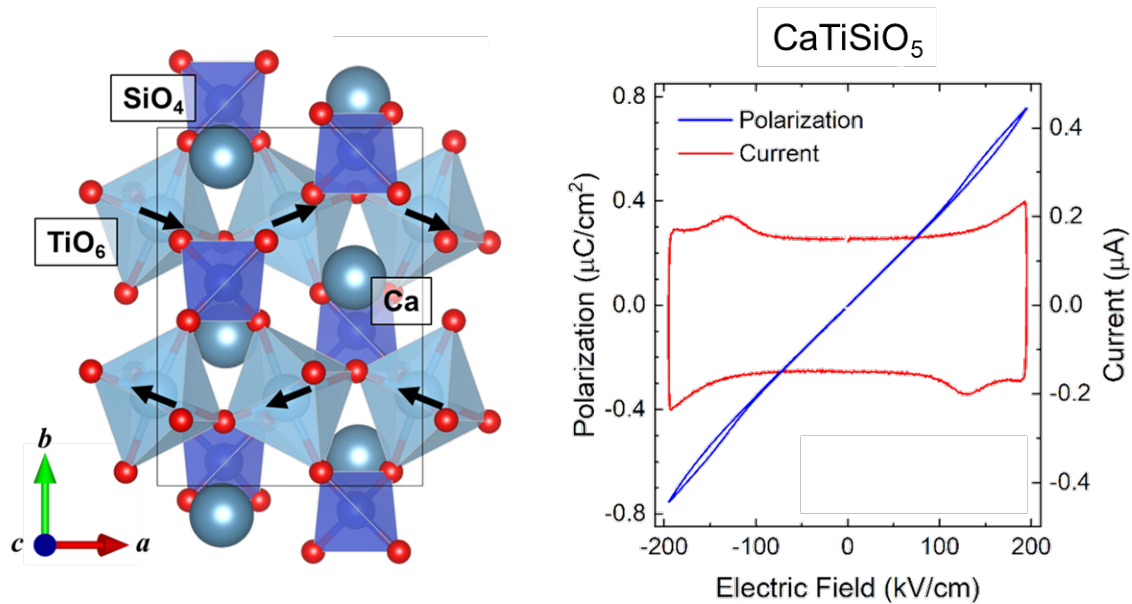
名古屋大学大学院理学研究科の谷口 博基 准教授らの研究グループは、慶應義塾大学理工学部の萩原 学 専任講師、熊本大学半導体・デジタル研究教育機構の佐藤幸生 教授、東京工業大学物質理工学院の横田 紘子 教授との共同研究で、チタン石型酸化物における新しい反強誘電体と、ドメイン壁に起因する新奇な誘電率増強効果を発見しました。

反強誘電性と呼ばれる性質をもつ物質(反強誘電体)中では、隣り合う電気双極子が互いに反平行に並んでおり、電場を加えることでそれらの電気双極子が平行に再配列します。この現象を利用することで、高密度蓄エネルギー特性や高電場印加下での高誘電率などの優れた特性を備えた誘電体材料の創製が可能となります。

これまでにチタン石型酸化物が反強誘電性をもつ可能性が提案されていましたが、未だ実証に至っていませんでした。それに対して本研究では、チタン石型酸化物の一種である CaTiSiO_5 の反強誘電性を実験的に観測することに初めて成功しました。さらに、Si の一部を Ge で置換することによって、本物質系の誘電率が著しく増大することを見出しました。また、この誘電率増大効果が、ドメイン壁と呼ばれる局所構造近傍に生じる極性領域に起因することを明らかにしました。この結果は、反強誘電体は極性をもたないという従来の常識を覆すものです。

本研究の成果によって誘電体の基礎的な理解が進むとともに、コンデンサの高性能化に向けた新たな誘電体材料の開発が大きく加速することが期待されます。

本研究成果は、2024 年 5 月 21 日付 米国科学誌「ACS Nano」にオンライン掲載されました。



【研究背景と内容】

誘電体は、コンデンサや周波数フィルタ、不揮発性メモリなどに広く応用されており、半導体や磁性体と並んで、現代のエレクトロニクスを支える重要な物質系です。誘電体は、常誘電体、強誘電体、そして反強誘電体に大別されます。

常誘電体は、いわゆる“普通の”誘電体で、主に絶縁体として利用されています。一方で強誘電体は、物質中で電気双極子が平行に整列しているという特徴を持っており、電場を加えなくても自発的な分極^{注1)}が生じます。いわば“磁石”ならぬ、“電石”です。

それに対して反強誘電体は、物質中で隣接する電気双極子が反平行に並んでおり、常誘電体と同じく自発的な分極が生じません。しかしながら反強誘電体と常誘電体では、電場を加えた際の振る舞いが大きく異なります。

常誘電体に電場を加えると、加えた電場に比例した分極が生じます。一方で反強誘電体に電場を加えると、ある強さの電場に達したときに物質中で反平行に整列した電気双極子が平行に再配列し、それに伴って分極が著しく増大します。この現象を用いることで、極めて高い蓄エネルギー性能や高電場印加の下での高誘電率などの優れた特性を備えた誘電体材料の創製が可能となります。そのために現在、反強誘電体の新規開発が世界的に活発に進められています。

チタン石型酸化物は、反強誘電体の探索における新たな鉱脈として期待される物質系です。図1左に、代表的なチタン石型酸化物である CaTiSiO_5 の結晶構造を示します。 CaTiSiO_5 においては、互いに平行に並んだ TiO_6 酸素八面体の一次元鎖が SiO_4 酸素四面体によって互いに連結されており、それによって形成されるネットワーク構造の空隙に Ca が充填されています。さらに室温においては、 TiO_6 酸素八面体中の Ti イオンが、図中に矢印で示す方向に変位していることが知られています。

このユニークな結晶構造に起因して、 CaTiSiO_5 が反強誘電性を有する可能性が示唆されていました。しかしながら、これまでに CaTiSiO_5 やその他のチタン石型酸化物における反強誘電性が実験的に確認された例はありませんでした。

本研究では、 CaTiSiO_5 の多結晶試料を合成し、様々な温度領域での分極測定を試みました。それによって最終的に、反強誘電性の根拠となる分極－電場(P-E)二重履歴曲線を実験的に観測することに成功しました。

図1右に、 CaTiSiO_5 の P-E 二重履歴曲線を示します。図中に青線で示す分極の印加電場依存性に注目すると、約 100 kV/cm 以上の電場領域において、弱いながらも明瞭なループを示していることが分かります。また赤線で示す分極電流の印加電場依存性では、矢印で示す箇所にこぶ状の異常が生じています。これらの観測結果が、 CaTiSiO_5 において反強誘電性に起因する電気双極子の再配列が生じたことを示しています。

さらに本研究では、 CaTiSiO_5 の Si の 50%を Ge で置換した $\text{CaTi}(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})\text{O}_5$ において、広い温度領域に亘る著しい誘電率の増大を見出しました。

図2に CaTiSiO_5 と $\text{CaTi}(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})\text{O}_5$ の誘電率の温度依存性を示します。 CaTiSiO_5 と $\text{CaTi}(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})\text{O}_5$ は、それぞれ図中に点線で示すように約 460 K および約 430 K で反強誘電性相転移^{注2)}を示します。

図に見られるように、 CaTiSiO_5 の誘電率は高温側から相転移温度に近づくに従って緩やかに増大し、相転移温度を下回ると急速に減少します。このような温度依存性は、反強誘電性相転移における特徴的な振る舞いです。

一方で $\text{CaTi}(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})\text{O}_5$ では、温度が相転移温度を下回っても誘電率が殆ど減少しません。しかも相転移温度以下の広い温度領域において、誘電率が CaTiSiO_5 の値の2倍以上にまで大幅に増大していることが分かります。さらに、約 100 K 近傍においては、測定周波数ごとに異なる温度において、誘電率が急激に減少しています。この奇妙な振る舞いの原因を明らかにするために、本研究では透過型電子顕微鏡観察を行いました。

その結果、 $\text{CaTi}(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})\text{O}_5$ において、極性を有するナノスケールの領域が局所的に発生していることを見出しました(図3)。さらにこの局所的な極性領域が、反強誘電性の発現に付随して生じる“ドメイン壁”^{注3)}と呼ばれる局所構造の近傍に形成するという可能性を得ました。

これまでの理解では、反強誘電体中では隣接する電気双極子が互いに反平行に並ぶため、極性の領域が生じることは決してありません。それに対して本研究では、反強誘電体においてもドメイン壁近傍では局所的に極性の領域が発生し得ること、さらにその極性領域によって反強誘電体の誘電率が大幅に増大し得ること、これら2つの実験的事実を新たに見出しました。

本研究の成果によって、ドメイン壁を利用した反強誘電体の特性向上の新たな道筋が切り拓かれると期待されます。

【成果の意義】

本研究では、チタン石型酸化物において新しい反強誘電体を見出すとともに、反強誘電体のドメイン壁の性質に関して、これまでの常識を超えた新しい学術的知見を得ました。本研究で得られた成果は、誘電体に関する従来の理解を更新するだけでなく、新規反強誘電体開発の加速を通して、パワーエレクトロニクスやエネルギー回生、パルスパワーなどの技術革新につながる可能性があります。

本研究は、2020年度から始まった科研費・学術変革領域研究(A)、および2021年度から始まった文部科学省『革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業』の支援のもとで行われたものです。

【用語説明】

注 1)分極:

物質中で正負の電荷が互いに逆方向に変位することによって極性が生じる現象。

注 2)反強誘電性相転移:

常誘電性(非反強誘電性)の構造から反強誘電性の構造へと変化する現象。この構造変化が起きる温度を反強誘電性相転移温度とよぶ。通常、高温側が常誘電性(非反強誘電性)の構造、低温側が反強誘電性の構造となる。

注 3)ドメイン壁:

“ドメイン”と呼ばれる空間的に区分された均一な領域を区切る、ある種の境界。

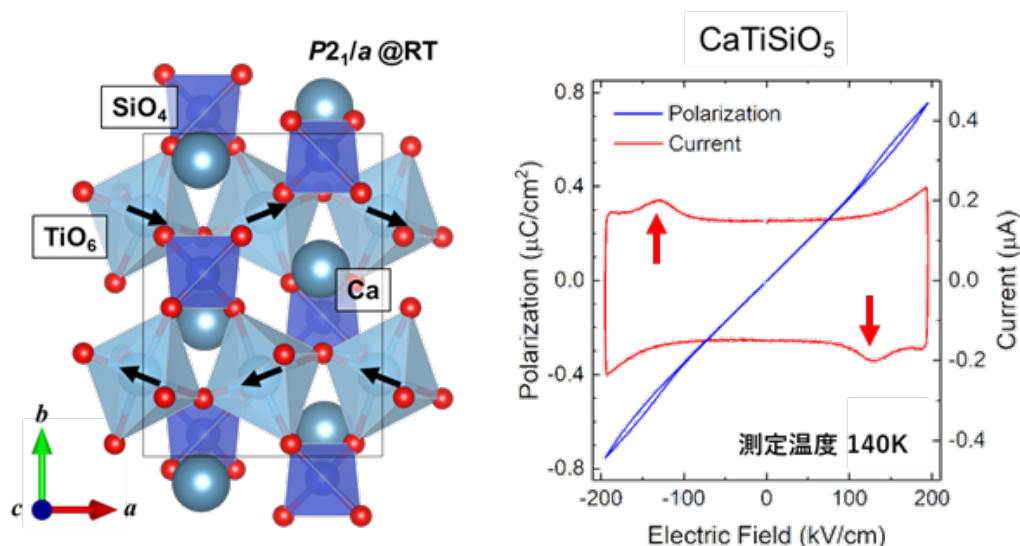


図1:(左)室温における CaTiSiO_5 の結晶構造。図中の矢印は、 TiO_6 酸素八面体中の Ti イオンの変位方向を表している。(右) CaTiSiO_5 の分極(青線)と分極電流(赤線)の印加電場依存性。約 100 kV/cm 以上の領域に見られる分極のループ状の振る舞い(P-E 二重履歴曲線)と矢印で示す分極電流のこぶ状の異常が CaTiSiO_5 の反強誘電性を示している。

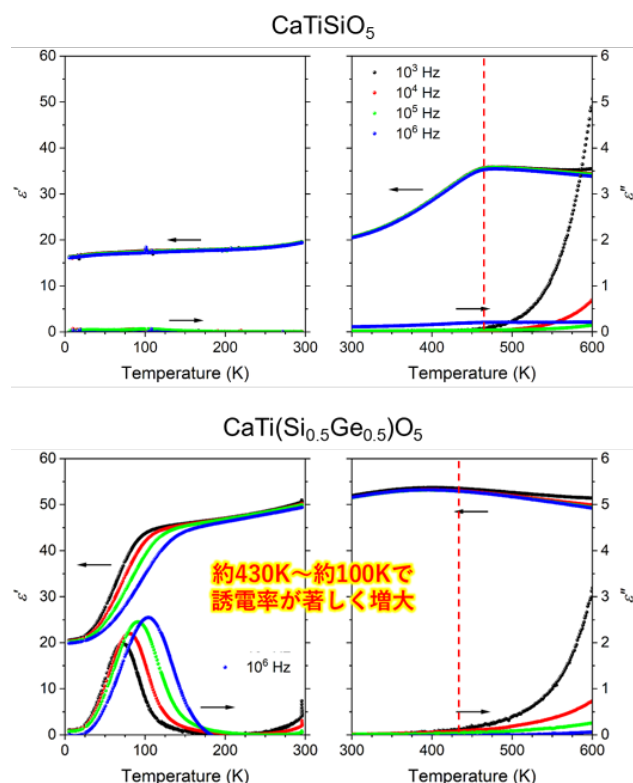


図2: (上) CaTiSiO_5 および(下) $\text{CaTi}(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})\text{O}_5$ における誘電率の温度依存性。左軸および右軸のスケールはそれぞれ実部および虚部の値に対応している。図中には測定周波数は $10^3 - 10^6 \text{ Hz}$ の結果を示している。

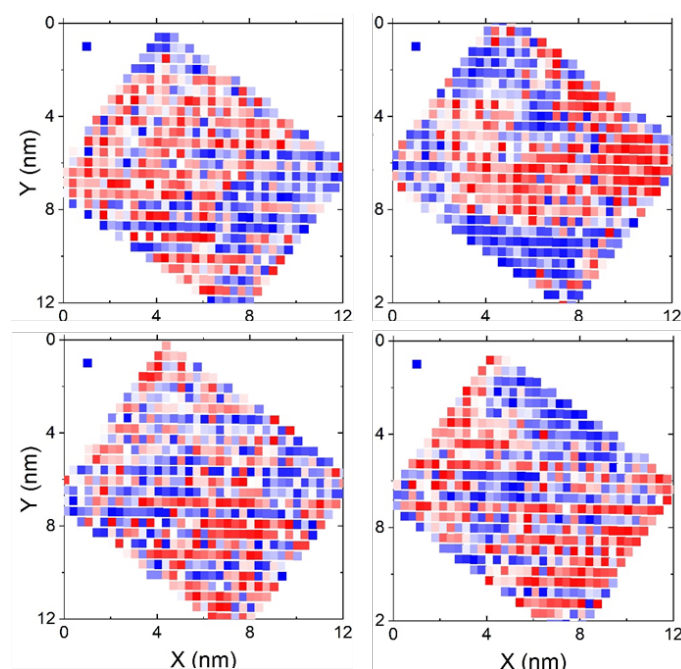


図3: 透過型電子顕微鏡によって得た $\text{CaTi}(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})\text{O}_5$ における Ti イオンの変位マップ。赤および青の領域は、 TiO_6 八面体中の Ti イオンが図中で左および右にそれぞれシフトしていることを示している。赤および青の列が互い違いに並んでいる領域は反極性の領域を、一方でそれらが密集している領域は極性の領域を表している。

【論文情報】

雑誌名: ACS Nano

論文タイトル: Unconventional Polarization Response in Titanite-Type Oxides due to Hashed Antiferroelectric Domains

著者: **Hiroki Taniguchi, Takumi Watanabe, Taro Kuwano, Akitoshi Nakano, Yukio Sato, Manabu Hagiwara, Hiroko Yokota, and Kazuhiko Deguchi** ※太文字は本学関係教員等

DOI: 10.1021/acsnano.4c02168

URL: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsnano.4c02168>



東海国立大学機構は、岐阜大学と名古屋大学を運営する国立大学法人です。
国際的な競争力向上と地域創生への貢献を両輪とした発展を目指します。

東海国立大学機構 HP <https://www.thers.ac.jp/>

