

混晶化したチタン石型反強誘電体の示す異常な誘電率増大の放射光 X 線による説明

名古屋大学 理学研究科 物理科学領域

中埜 彰俊

1. はじめに

誘電体内で巨視的な分極が生じる「強誘電体」はコンデンサー等に応用され、我々の工業技術や現代社会を支える上でなくてはならない材料である。しかし、昨今急速に高まるエネルギー高効率化の要求に対して、従来の強誘電体材料ではその要求に応えきれなくなりつつある現状がある。これに対して、分極が物質内で互いに打ち消しあって秩序化した状態である「反強誘電体」は、耐電圧性や温度特性、エネルギー貯蔵性において強誘電体を上回っており、未来社会においては特にパワーエレクトロニクス分野において重要な役割を担ってゆく可能性を秘めている。

2. 混晶化したチタン石型反強誘電体の示す異常な誘電率増大

我々の研究グループでは近年、チタン石型構造を有する新奇反強誘電体 CaTiSiO_5 に注目して研究を行ってきた^[1]。特に、結晶学的な Si サイトに Ge を混晶化した物質 $\text{CaTi}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_5$ では、Si と Ge を半々にした $x = 0.5$ 付近で、①誘電率の温度依存性が鈍化し、②その絶対値が 600 K において 140% に増大する、することを発見した（図 1）。混晶化が反強誘電体状態を乱す効果として働くことを考えると、誘電率の大幅な増大は極めて異常である。さらに高誘電率と温度依存性の鈍化はともに、高温・高電圧で駆動するパワーエレクトロニクスに好ましい変化であり、物理的興味のみならず、工業的にも注目に値する。この背景には、Si と Ge を混晶化することで生じる新奇な結晶構造や格子振動の寄与が考えられるが、詳しいことは分かっていない。 $\text{CaTi}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_5$ の誘電率増強メカニズムを解明することは、より優れた反強誘電体を開発するための試金石になると言える。本研究では、最先端の放射光 X 線を駆使し、物質の結晶構造や格子振動を精密に調べることでこれを達成することを目的とした。これにより材料科学的な観点から、パワーエレクトロニクス等の工業技術のさらなる発展に貢献する。

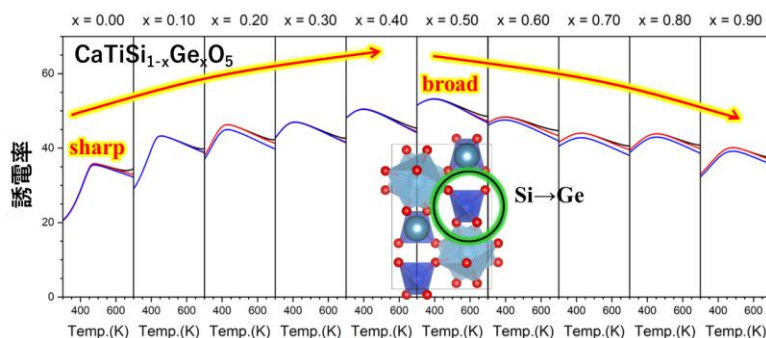


図 1 混晶化による $\text{CaTi}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_5$ の誘電率増強。

3. 研究の方法

$\text{CaTi}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_5$ の単結晶は共同研究者の名古屋大学 谷口博基準教授によってフローティングゾーン法で作成された。放射光施設 SPring-8 の BL02B1 を利用し、 x が 0.2 刻みの各組成について 110 K において結晶構造解析を行い、平均的な構造パラメーターの組成・温度依存性を調べた。また $x=0$ の組成については SPring-8 BL35XU を利用した X 線非弾性散乱によってフォノンの分散関係を調べることで、相転移の起源に迫った。これらの実験で得たデータを効率よく解析するため、放射光データ解析用高性能自作 PC を立ち上げた。

4. 結果と考察

110 K における結晶構造解析によって得られた Si と Ge の混晶化による平均構造の変化を図 2 に示す。チタン石型物質は、点共有した TiO_6 八面体が一次元的な鎖を形成する(図 2(a))点に構造的特徴がある。さらにこの一次元鎖は、隣接する鎖と $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ 四面体によって架橋されている。このことから、Si サイトへのイオン半径の大きい Ge の添加によって鎖の構造にも変化が生じることが予想される。図 2(b)に示すように、Ti-O-Ti のなす角度は確かに混晶化によって増大しており、折れ曲がった鎖が直線状に近づいていることが分かった。さらに、隣接する一次元鎖との間では、 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ 四面体の回転(図 2(c))によって、混晶化による四面体体積の増大分を吸収している(図 2(d))。このような構造変化は、単結晶構造解析によって軽元素である酸素位置まで含めて精密な原子位置を決定したからこそ判明したものであり、今後の物質設計にとって有益な知見を得ることができた。

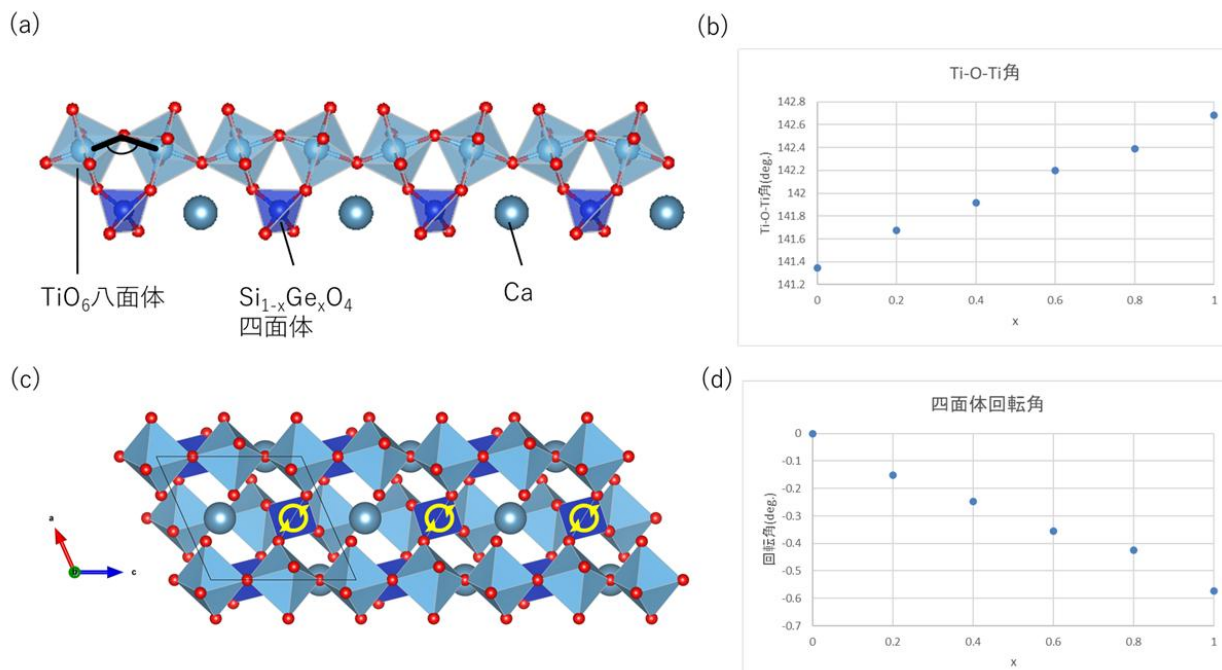


図 2 (a) $\text{CaTi}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_5$ における TiO_6 一次元鎖の模式図。(b) Ti-O-Ti 角の組成依存性。(c) $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_4$ 四面体の回転の模式図。(d) 四面体回転角の組成依存性。

次に、チタン石型物質の誘電率にとって重要な意味を持つ、Ti-O 間距離の組成依存性を求めた。図 3(a)に示すように、チタン石型物質においては反強誘電性相転移に伴い、TiO₆ 一次元鎖内で Ti が変位し、Ti-O 間距離に長短が生じることで物質内に電気双極子を形成する。すなわち、この結合長の長短は物質の誘電率に関わる重要な構造的特徴となる。図 3 (b) には Ti-O 間距離と (Si_{1-x}Ge_x)-O 間距離の組成依存性をプロットした。これを見ると分かるように、Si と Ge の混晶化によって四面体内では確かに結合長が線形に増加している。一方で、Ti-O 間距離については混晶化による目立った変化は見られない。このことは、混晶化による誘電率の増大が、結合長の変化、あるいは微視的な電気双極子の変化に起因したものではないことを示唆している。

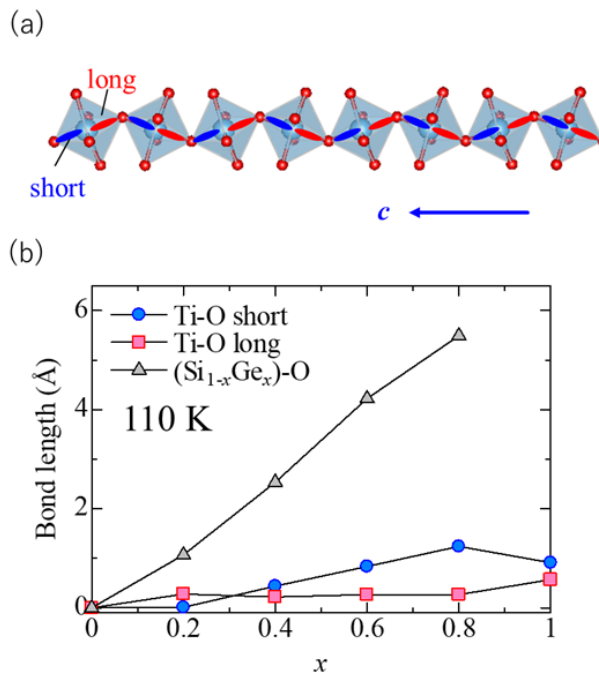


図 3 (a) CaTi(Si_{1-x}Ge_x)O₅ における Ti-O 間距離の模式図。(b) Ti-O 間距離と (Si_{1-x}Ge_x)-O 間距離の組成依存性。

さらに誘電率増大の起源を調べるため、熱平衡位置からの原子位置の“ゆらぎ”を意味する等方性原子変位パラメータ (U_{iso}) について構造解析結果をまとめた (図 4)。なお、この図においては $x=0$ を基準として、 x による U_{iso} の変化率 ΔU_{iso} を表示していることに注意されたい。興味深いことに、Si(Ge)サイト以外の Ti, Ca, O において、誘電率が増大する中間組成付近で ΔU_{iso} が増大することが分かった。このことは、混晶化によって結晶構造内に生じるある種の“乱れ”が誘電率増大に寄与していることを示唆している。一般的に乱れは、相転移付近の誘電率の温度依存性を緩慢にすることから、混晶化による物性の変化と矛盾しない。また最近共同研究によって行った透過型電子顕微鏡測定による原子像観察でも、混晶化によって Ti 位置に顕著な乱れが発生することが示唆されており、本研究の結果とよく整合している^[1]。強誘電体では、結晶内で生じる極性の局所構造が精力的に議論されてきた歴史があり、今回チタン石型物質において観測された乱れも、そのような誘電応答に寄与する極性局所構造の時空間平均を反映している可能性がある。

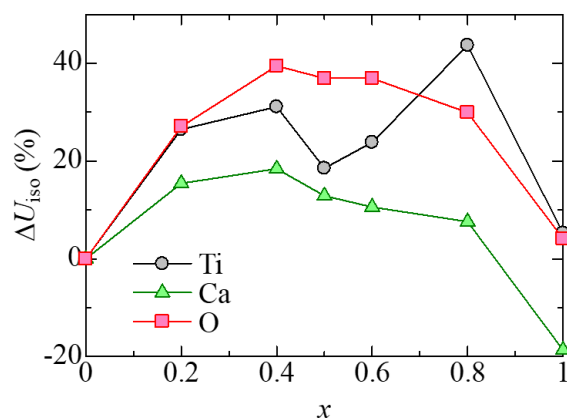


図 4 (a) CaTi(Si_{1-x}Ge_x)O₅ における原子変位パラメータの変化率の組成依存性。

最後に、 $x=0$ の組成について X 線非弾性散乱によってフォノンスペクトルを調べた結果を図 5 に示す。縦軸は散乱強度、横軸にエネルギーと、相転移温度で規格化した無次元温度をとった 3 次元のグラフとなっている。このグラフからは 2 つの特徴が読み取れる。1 つめの特徴は、相転移に向かってエネルギーゼロの準弾性散乱が発達していることであり、フォノンよりも緩和時間の遅いダイナミクスがこの系に存在することを示唆している。2 つめは、約 10 meV に見えるフォノンが相転移に向かってわずかにソフト化を示し、相転移温度よりも高温では準弾性散乱とフォノンピークが繋がるようなスペクトル形状を示していることである。これは、かつて強誘

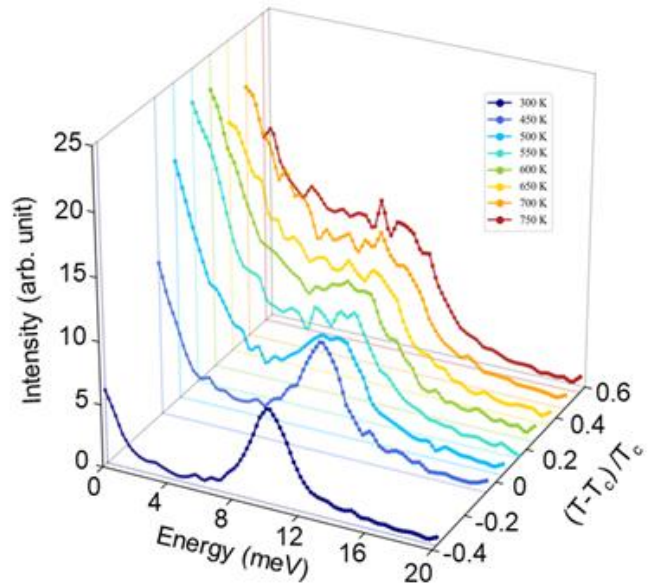


図 5 (a) CaTiSiO_5 における X 線非弾性散乱スペクトルの温度依存性。

電体において議論されてきた擬スピン-フォノン結合モデル^[2]によって期待されるスペクトル形状とよく一致した特徴であり、チタン石型物質の反強誘電性相転移が単純な変位型相転移とは異なる起源にあることを強く示唆している。今後、混晶化した試料についても X 線非弾性散乱測定を実施し、相転移挙動の変化等を解明する予定である。

9. まとめ

本研究では、混晶化によって異常な誘電率増大を示す $\text{CaTi}(\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x)\text{O}_5$ について放射光を駆使した精密な構造機能相関研究を行った。その結果、混晶化によって結晶内に誘起される“乱れ”が、誘電率の増大と相関を持つことが分かった。このことは結晶内に極性を有する局所構造が誘起されたことを示唆している。また X 線非弾性散乱では、Ti の変位によって駆動される原子変位型相転移とは異なる挙動のフォノンスペクトルが得られた。これにより本系の反強誘電性相転移において、より遅い緩和時間を持つ自由度の関与が浮き彫りとなった。これらはともに、チタン石型反強誘電体の性能を自在に制御するための鍵であると考えられ、将来的な反強誘電体設計指針の確立にとって確かな基盤になる成果であると考えている。

謝辞

本研究は（公益財団法人）天野工業技術研究所、2024 年研究助成を受けて実施されました。

参考文献

1) H. Taniguchi, T. Watanabe, T. Kuwano, A. Nakano, Y. Sato, M. Hagiwara, H. Yokota, and K. Deguchi, “Unconventional Polarization Response in Titanite-Type Oxides due to Hashed Antiferroelectric Domains”, *ACS Nano*, **18** 14523-14531 (2025).

2) Y. Yamada, H. Takatera, and D. L. Huber, “Critical Dynamical Phenomena in Pseudospin-Phonon Coupled Systems”, *J. Phys. Soc. Jpn.* **36** 112 (1974).

研究テーマ 混晶化したチタン石型反強誘電体の示す異常な誘電率増大の放射光 X 線による解明

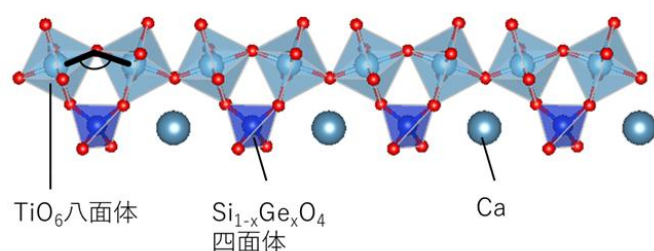
所属・研究者名 名古屋大学 理学研究科 物理科学領域 助教 中埜彰俊

[目的] 従来の誘電体を超える耐電圧・温度特性を有する「反強誘電体」の創成

研究概要[内容] 混晶化したチタン石型物質が中間組成領域で示す非自明な誘電率増大の起源を放射光 X 線散乱手法によって調べる。

[成果] 非自明な誘電率増大が結晶構造の乱れと相関することを解明。

チタン石型物質の反強誘電性相転移機構に新しい知見



(上図) $\text{CaTiSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_5$ の結晶構造。

(右図) $\text{CaTiSi}_{1-x}\text{Ge}_x\text{O}_5$ において原子変位パラメータが中間組成において増大する様子。物質中に乱れが導入されたことを示唆。

