

(様式第5号)

## 層状ペロブスカイト $\text{Li}_2(\text{Ca,Sr})\text{Nb}_2\text{O}_7$ における 室温反強誘電性の実証

### Demonstration of Room-Temperature Antiferroelectricity in Layered Perovskites $\text{Li}_2(\text{Ca,Sr})\text{Nb}_2\text{O}_7$

赤松 寛文  
Hirofumi Akamatsu

九州大学  
Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

#### 1. 概要

本研究では、酸素配位八面体の回転に由来する反強誘電性を示すと予想される層状ペロブスカイト酸化物  $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NbTaO}_7$  の結晶構造を解明するため、放射光 X 線回折 (SXR) 測定を行った。空間群は  $Pnma$  であることがわかった。SXR パターンから、試料中には積層欠陥が多く含まれることがわかった。

#### (English)

Synchrotron x-ray diffraction (SXR) was conducted in order to figure out the crystal structures of layered perovskite  $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NbTaO}_7$ , in which its antiferroelectricity is predicted to be induced by oxygen octahedral rotations. The SXR pattern reveals that the crystal structure belongs to a  $Pnma$  space group and that the sample includes stacking faults.

#### 2. 背景と目的

反強誘電体は反並行に整列した電気双極子をもち、電場の印加によりその電気双極子が並行に整列する。この特徴的な誘電性にに基づき、高バイアス電場下での誘電率や電気エネルギー貯蔵などにおいて、強誘電体よりも優れた特性を示し得る。しかしながら、強誘電体と比べて稀であり、材料設計指針が確立されているとは言い難い状況である。本研究では、SXR により、酸素配位八面体の回転に由来する新しいタイプの反強誘電体である可能性がある層状ペロブスカイト酸化物  $\text{Li}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NbTaO}_7$  の結晶構造を解明することを目的とする。

#### 3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

$\text{Li}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NbTaO}_7$  の粉末試料は固相反応法により合成した。粉末試料を内径0.2 mmのリンデマンガラスキャピラリーに充填し、BL07において室温でSXR測定を行った。測定波長は0.774850 Åで、露光時間は2 hとした。X線の検出はイメージングプレートを用いて行った。FullProfコードを用いてリートベルト解析を行った。波長校正にはLaB<sub>6</sub>を用いた。

試料の組成	$\text{Li}_2\text{Ca}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{NbTaO}_7$
合成条件	650 °C 6 h, 1150 °C, 10 h
測定波長	0.774850 Å
検出器	イメージングプレート

#### 4. 実験結果と考察

最大ピークで75万カウントの良好なデータが取得できた[図1(a)]。Li<sub>2</sub>CaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の室温相[1]や反強誘電性を示すことが報告されているLi<sub>2</sub>SrNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の低温相[2]と同様に、空間群はPnmaと同定できた。NagaiらにLi<sub>2</sub>SrNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>の低温相はPna2<sub>1</sub>であると報告されているが[3]、同一のLaue classに属しているため、消滅則によって区別することはできない。Pnmaの構造モデルでリートベルト解析を行ったところ、格子定数は $a = 5.55307 \text{ \AA}$ 、 $b = 18.11140 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.55229 \text{ \AA}$ であった。これまでに当研究グループで扱ってきたLi<sub>2</sub>Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>7</sub>( $a = 5.55747 \text{ \AA}$ 、 $b = 18.11630 \text{ \AA}$ 、 $c = 5.54991 \text{ \AA}$ )と格子定数はほとんど変わらなかった。これは、Nb<sup>5+</sup>とTa<sup>5+</sup>のイオン半径(いずれも6配位で0.64 Å)がほとんど同じであるためである。また、図1(b)に示すように、ピークの非対称性が顕著であることがわかった。これは積層欠陥によるものだと考えられる。このピーク非対称性は、リートベルト解析による原子座標の精密化の妨げになっており、今後積層欠陥を取り込んだモデルでのリートベルト解析が必要になると考えられる。

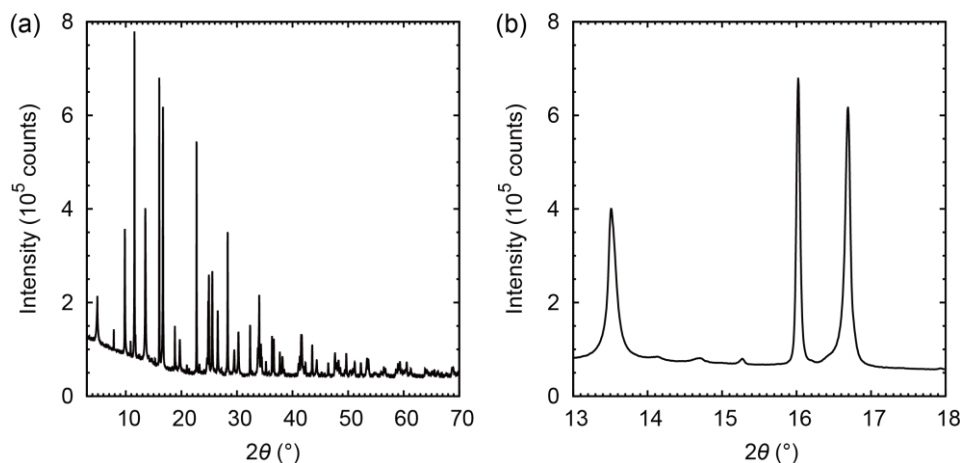


図1. (a) Li<sub>2</sub>Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>NbTaO<sub>7</sub>の粉末 SXRD パターンと (b) その拡大図。

#### 5. 今後の課題

今回の実験でこの試料には顕著な積層欠陥が存在することが明らかになった。今後はサンプルのクオリティを上げ、積層欠陥の少ない試料を合成するよう努力していくのと同時に、スーパーセル法による積層欠陥を考慮に入れたモデルを用いて、リートベルト解析を行う必要があると考えられる。

#### 6. 参考文献

- [1] Galven, C. *et al.* Phase Transitions in the Ruddlesden-Popper Phase Li<sub>2</sub>CaTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: X-ray and Neutron Powder Thermodiffraction, TEM, Raman, and SHG Experiments. *Inorg. Chem.* 55, 2309-2323 (2016).
- [2] Uppuluri, R. *et al.* Competing Polar and Antipolar Structures in the Ruddlesden-Popper Layered Perovskite Li<sub>2</sub>SrNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Chem. Mater.* 31, 4418-4425 (2019).
- [3] Nagai, T. *et al.* Weak Ferroelectricity in  $n = 2$  Pseudo Ruddlesden-Popper-Type Niobate Li<sub>2</sub>SrNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Chem. Mater.* 31, 6257-6261 (2019).

#### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- [1] Uppuluri, R. *et al.* Competing Polar and Antipolar Structures in the Ruddlesden-Popper Layered Perovskite Li<sub>2</sub>SrNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. *Chem. Mater.* 31, 4418-4425 (2019).

#### 8. キーワード (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

放射光 X 線回折、反強誘電体、層状ペロブスカイト

#### 9. 研究成果公開について (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告

(報告時期: 2023年3月)