

ペロブスカイト関連層状構造を持つ $A_2B_2O_7$ 型酸化物強誘電体の結晶化学

秋重 幸邦*・釜田美紗子**

Yukikuni AKISHIGE* and Misako KAMATA**

Crystal Chemistry of $A_2B_2O_7$ Type Oxide Ferroelectrics
with Perovskite-related Layered Structure

ABSTRACT

In order to reveal the crystal chemical aspects of $A_2B_2O_7$ type perovskite slab structure, we searched $A_2B_2O_7$ type oxides using a database soft INSPEC. We obtained 133 compounds and classified them to three groups of pyrochlore structure, perovskite slab structure and others. As a result of study using Shannon's ionic radius it is found that the $A_2B_2O_7$ pyrochlore and perovskite slab oxides exist in $1.00 < r_A < 1.33$ and $0.74 < r_B < 0.86$ and a structure change occurs at around $r_A \sim 1.12$ from the pyrochlore structure to the perovskite slab structure as r_A increases where r_A and r_B are radius of A and B ions.

[**Key words:** $A_2B_2O_7$ oxides, Perovskite layered structure, Pyrochlore structure, Ferroelectrics, Crystal chemistry.]

はじめに

チタン酸バリウムに代表されるペロブスカイト型酸化物強誘電体は、コンデンサー材料、圧電材料、薄膜メモリー材料、非線形光学材料などとして、携帯電話など様々な電気機器の中で、広く利用されている[1]。近年、産業界では、環境問題に配慮し、鉛、カドミウム、水銀、6価クロムなどの危険物質を環境調和型物質へ置き換える方向で研究開発が行なわれている。既に、「はんだ」の非鉛化が始められている[2]。圧電材料は、PZT ($PbTiO_3$ と $PbZrO_3$ の混晶)に代表されるように、鉛を含んだ材料が主であり、100円ライター等の着火素子としても使われ[3]、環境中に捨てられている現実がある。非鉛系の圧電材料の開発は急を要する重要な課題となっている。本研究では、強誘電体の中で最も高い強誘電相転移温度をもつ非鉛系 $A_2B_2O_7$ 型ペロブスカイト関連層状酸化物に注目し、その結晶化学的特徴を明らかにし、

新規物質開発の指針を得ることを目的にしている。

背景

$A_2B_2O_7$ 型酸化物は100種類以上報告されている。その中で、強誘電性を示すのは、1952年CookとJaffeにより発見された $Cd_2Nb_2O_7$ に代表されるパイロクロア構造と[4]、1956年Smolenskiiらによって発見された $Sr_2Ta_2O_7$ に代表される物質群である[5]。1971年、NEC社のNanamatsuらは、 $Sr_2Ta_2O_7$ を始めとして、 $Sr_2Nb_2O_7$ 、 $Ca_2Nb_2O_7$ 、 $La_2Ti_2O_7$ 、 $Nd_2Ti_2O_7$ の単結晶育成に成功し、 $Sr_2Ta_2O_7$ 以外の4つの物質が1000以上の高温に転移点を持つ強誘電体で、室温で大きな圧電性を持つことを明らかにした[6-8]。これらの物質群の結晶構造は、イギリスのBrandon & Megaw[9]、ドイツのScheunemann & Muller-Buschbaum[10]、更に日本のIshizawa等[11]によって独立に調べられ、ペロブスカイト構造を基本とした層状構造であることが明らかにされた。

*島根大学教育学部理科教育研究室

**島根大学大学院教育学研究科

最近, Isupov[12]や, Lichtenberg等[13]によって, ペロブスカイト関連層状物質の結晶化学的研究が行われ, この物質群の全体像が明らかにされつつある。ペロブスカイト関連層状物質としては次の3種類が主に知られている。Bednorz & Mullerにより発見され[14], 酸化物高温超伝導体として有名となった一般式A_{m+1}B_mO_{3m+1}で表されるRuddlesden-Popper型化合物 (Sr₂TiO₄, (La,Ba)₂CuO₄など), Bi系強誘電体として知られ強誘電体薄膜メモリーとしての応用上重要なA_{m-1}Bi₂B_mO_{3m+3}で表されるAurevilleus型構造 (Bi₂WO₆, SrBi₂Ta₂O₉など), 更には本研究で取り上げる一般式A_nB_nO_{3n+2}で表される化合物である。A₂B₂O₇はn=4に対応する。n=4以外にも, n=4.333, 4.5, 5, 6の酸化物が見出されている[13]。ここではA_nB_nO_{3n+2}で表されるペロブスカイト関連層状構造のことを他と区別してペロブスカイトスラブ構造と呼ぶことにする。

A₂B₂O₇型ペロブスカイトスラブ構造の結晶化学的考察は, 1975年に, Nanamatsuの博士論文でなされている[15]。しかし, Shannonのイオン半径[16]が公開される前の整理であり, 使われているイオン半径が不統一であること, 時が経ち新しいデータが報告されていることなどを考えると, Nanamatsuの図表を出発点として, 再度整理し直す必要を感じ, 文献調査を行なうこととした。

方法

2002年9月に, EBSCOhost (エブスコホスト) でデータベースINSPECを利用し, A₂B₂O₇型物質の調査を行なった。A¹⁺²B⁶⁺²O₇, A²⁺²B⁵⁺²O₇, A³⁺²B⁴⁺²O₇の組み合わせ

せについて, 物質の化学式をキーワードとして検索を行い, ヒットした論文から, 物質の構造を調べ分類する作業を行なった。結晶構造の作図は, ATOMSを用いて行なった。

結果

検索の結果133個のA₂B₂O₇型化合物が見出された。鉱物名で言えば, Thortveitite, Pyrochlore, Weberite, Perovskite slabなどである。ここで, パイロクロア構造, ペロブスカイトスラブ構造, それら以外の3種類に分類し整理することになると, パイロクロア構造79個, ペロブスカイトスラブ構造10個, その他が47個となる。その内, Eu₂Ti₂O₇, Sm₂Ti₂O₇, Na₂W₂O₇の3物質は, 常温常圧でパイロクロア構造, 高温高压 (High Temperature High Pressure, HTHP) でペロブスカイトスラブ構造の多形転移を示す。ペロブスカイトスラブ構造の10物質について, 表に結晶構造パラメータをまとめておく。Shannonの6配位モデルでのイオン半径を使って, A元素のイオン半径をr_A, B元素のイオン半径をr_Bとし, r_A, r_Bをパラメータにして, A₂B₂O₇型酸化物の存在を図示すると, 図1, 図2のようになる。図1は, A¹⁺²B⁶⁺²O₇とA²⁺²B⁵⁺²O₇とを合わせてプロットしている, 図2はA³⁺²B⁴⁺²O₇に対応する。黒丸印がパイロクロア構造, 十字印がペロブスカイトスラブ構造, 白丸印がその他の構造を表している。散在しているプロットの中で, パイロクロア構造が特定の領域に偏在していることが分かる。A₂B₂O₇型パイロクロア構造酸化物は, r_A, r_Bがそれぞれ, 1.00 < r_A < 1.33, 0.74 < r_B < 0.86 の領域内に

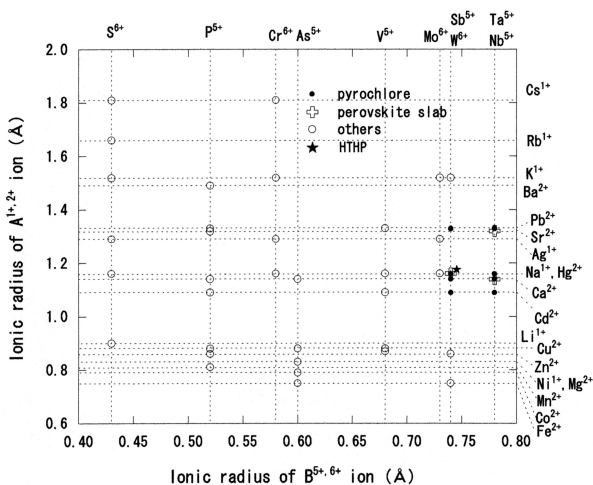


図1 A¹⁺²B⁶⁺²O₇とA²⁺²B⁵⁺²O₇化合物のAイオンとBイオンのイオン半径の関係。

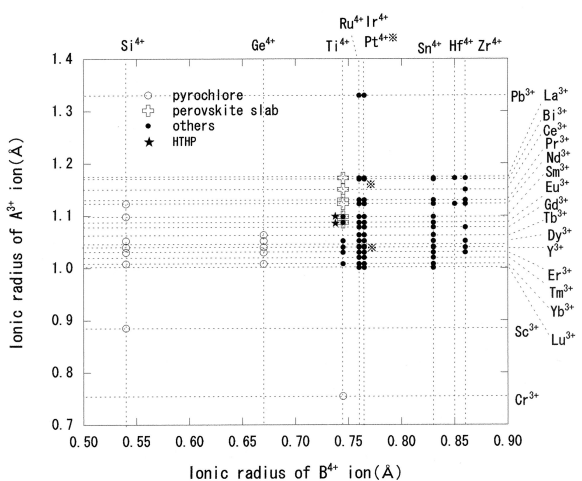


図2 A³⁺²B⁴⁺²O₇化合物のAイオンとBイオンのイオン半径の関係。

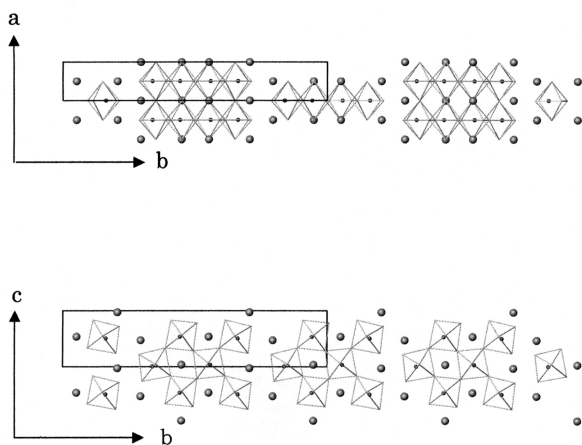


図3 ペロブスカイトスラブ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の結晶構造。大きい丸がSr, 小さい丸がNb, 実線は単位胞をあらわす。

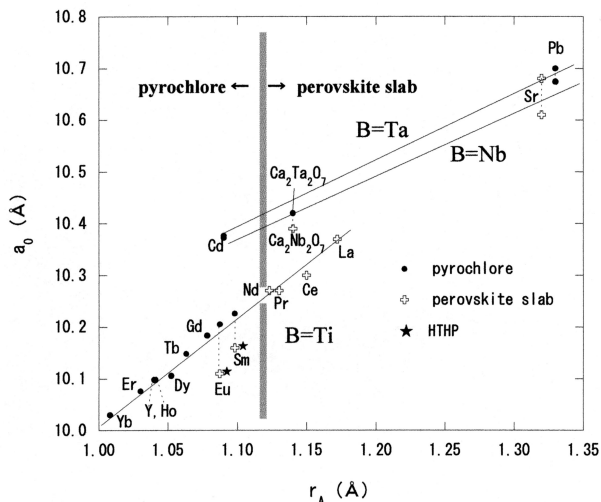


図4 $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型立方晶パイロクロア構造を仮定した時の格子定数 a_0 とAイオンのイオン半径 r_A の関係。

	$\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	$\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ HTHP	$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ HTHP	$\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$	$\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ HTHP
Crystal system	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Monoclinic	Orthorhombic	Orthorhombic	Orthorhombic
Space group	C_2^2	C_2^2	C_2^2	C_2^2	C_2^2	C_2^2	C_2^2	C_{2v}^{12}	D_{2h}^{17}	C_{2v}^{12}
Lattice constants	a(Å)	13.0185	7.74	7.71	13.02	7.59	7.54	13.385	3.933	3.777
	b(Å)	5.5474	12.99	13.00	5.48	12.9	12.88	5.502	26.726	26.6067
	c(Å)	7.8114	5.50	5.48	7.68	5.40	5.38	7.697	5.683	5.429
β	$98^\circ 43.09'$	$98^\circ 36'$	$98^\circ 48'$	$98^\circ 28'$	$98^\circ 27'$	$98^\circ 18'$	$98^\circ 34'$	90°	90°	90°
Cell content z	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Volume : $V(\text{Å}^3)$	557.6	546.77	542.8	542.9	524.6	517.0	560.8	597.36	609.49	545.6
Average cell parameter at $z=8$ $a_0 = \sqrt[3]{2V}$ (Å)	10.37	10.30	10.27	10.27	10.16	10.11	10.39	10.61	10.68	10.30
Cleavage plane	(100)	(010)	(010)	(100)	(010)	(010)	(100)	(010)	(010)	(010)
Reference	1)	2)	2)	3)	2)	2)	4)	5)	6)	7)

- 1) S.Nanamatsu *et al.*: *Ferroelectrics*, 8 (1974) 511.
- 2) V.A.Isupov: *Ferroelectrics*, 220 (1999) 79.
- 3) M.Kimura *et al.*: *Jpn. J. Appl. Phys.*, 13 (1974) 1473.
- 4) N.Ishizawa *et al.*: *Acta Cryst.*, B 36 (1980) 763.
- 5) N.Ishizawa *et al.*: *Acta Cryst.*, B 31 (1975) 1912.
- 6) N.Ishizawa *et al.*: *Acta Cryst.*, B 32 (1976) 2564.
- 7) K.J.Range and H.Haase: *Acta Cryst.*, C 46 (1990) 317.

表 ペロブスカイトスラブ構造をとる $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ 型酸化物の結晶構造パラメータ。

存在する。この領域内において、 $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ce}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Pr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{Sr}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ の7物質は、パイロクロア構造をとらずペロブスカイトスラブ構造をとる。また、図中に星印で示した $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_7$ の3物質が、HTHPでペロブスカイトスラブ構造になる。

Ishizawaによって求められた結晶構造パラメータを元に[11], atomsで描いたペロブスカイトスラブ $\text{Sr}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$

の結晶構造を図3に示す。立方晶ペロブスカイト構造の[110]方向をペロブスカイトスラブ構造のb-軸として、b-軸方向に酸素8面体4個ずつの層をなす平板構造である。Ruddlesden-Popper型やAureilleus型のペロブスカイト層状構造と比べると、これら2つの構造では立方晶ペロブスカイト構造の[001]軸に垂直な面内で層をなしているのに対し、ペロブスカイトスラブ構造では[110]軸に垂直な面内で層をなしているところに大きな違いがあ

る。A₂B₂O₇型ペロブスカイトスラブ構造の特徴をまとめると次のようになる。(i)ペロブスカイト構造からなる平板で構成されている。(ii)1つの平板には厚み方向に4層の酸素八面体があり、各酸素八面体は複雑に歪んでいる。(iii)平板の境界付近にあるAイオンは正規のペロブスカイト構造の位置から大きく変位している。(iv)互いに隣接する平板間にO-B-O連鎖が切れている。したがって平板に平行に劈開する。以上のように、ペロブスカイトスラブは立方晶を基本とするパイロクロア構造とは全く異なる結晶構造をしている。むしろ、ABO₃型酸化物がとるペロブスカイト構造に近い。しかし、ペロブスカイト構造と比較して最も違う点は平板の境界付近にあるAイオンが隣接する平板間を結合するため正規のペロブスカイト構造の位置から大きく変位していることである。

図1, 図2に示したようにパイロクロア構造とペロブスカイトスラブ構造ではほぼ同じイオン半径のイオンからできている。この2つの構造を多形としてとる物質も見出されていることから、それぞれの構造を導く何らかの法則性があるものと思われる。立方晶パイロクロア構造A₂B₂O₇型酸化物の格子定数a₀は、Aイオンのイオン半径r_Aに比例して変化する。このa₀の値をペロブスカイトスラブ構造についても求め、Aイオンのイオン半径との関係を調べることにする。A₂B₂O₇型ペロブスカイトスラブ構造は斜方晶ないしは単斜晶であるので(表), 立方晶パイロクロア構造の格子定数a₀を求めるには近似がいる。パイロクロア構造では単位胞にz=8個のA₂B₂O₇分子があるのに対し、ペロブスカイトスラブの場合z=4である。従って、ペロブスカイトスラブの単位胞の体積をVとすると、立方晶パイロクロア構造の格子定数a₀は近似的に $\sqrt[3]{2V}$ として求めることができる。こうして求めた立方晶パイロクロア構造の格子定数a₀をAイオンのイオン半径を横軸にして図4に示す。図4には、BイオンがNb, Ta, Tiについて示してあるが、B=Tiの場合が最も物質数が多く信頼できる。パイロクロア、ペロブスカイトスラブ構造に関係なく、a₀はr_Aの増加に従って直線的に増加する。そして、r_A ~ 1.12付近を境界としてパイロクロア構造から層状構造に結晶構造が移行している。BイオンがTa, Nbの場合、物質数が少なくはっきりしないが、おおむね同じ傾向にあるようである。即ち、B=Nb, Ta, Tiの場合、1.00 < r_A < 1.12 の時パイロクロア構造、1.12 < r_A < 1.33 の時ペロブスカイトスラブ構造となる。高温高压でペロブスカイトスラブ構造をとるNa₂W₂O₇[17]も、r_Aの値は上記範囲の中にある。また、Sm₂Ti₂O₇, Eu₂Ti₂O₇で確認されているように

[18,19], 境界近傍ではパイロクロアとペロブスカイトスラブの多形が現れる。

まとめ

データベースINSPECを利用して論文検索を行い、133個のA₂B₂O₇型酸化物を見出した。これらの物質をShannonのイオン半径を使い、パイロクロア構造、ペロブスカイトスラブ構造、その他の構造で分類した結果、A₂B₂O₇型パイロクロア酸化物は、イオン半径r_A, r_Bがそれぞれ、1.00 < r_A < 1.33, 0.74 < r_B < 0.86の領域内に存在することが分かった。この領域内において、La₂Ti₂O₇, Ce₂Ti₂O₇, Pr₂Ti₂O₇, Nd₂Ti₂O₇, Ca₂Nb₂O₇, Sr₂Nb₂O₇, Sr₂Ta₂O₇の7個の物質はパイロクロア構造をとらずペロブスカイトスラブ構造をとる。さらに、Sm₂Ti₂O₇, Eu₂Ti₂O₇, Na₂W₂O₇の3個は高温高压下でパイロクロア構造からペロブスカイトスラブ構造に多形転移を起こす。この10個のペロブスカイトスラブ構造物質とパイロクロア構造との違いを検討したところ、1.00 < r_A < 1.12 の時パイロクロア構造、1.12 < r_A < 1.33 の時ペロブスカイトスラブ構造となることが明らかになった。上記結果は、A₂B₂O₇型の新規ペロブスカイトスラブ物質を開発する上での指針になるとと思われる。

参考文献

- 1) 高木豊・田中哲郎監修, 村田製作所編「驚異のチタバリ - 世紀の新材料・新技術 - 」丸善, 1990年。川合知二編著「消えないICメモリ - FRAMのすべて - 」工業調査会, 1996年。
- 2) 須賀唯知編著「鉛フリーはんだ技術」日刊工業新聞社, 2000年。
- 3) 藤島啓著「ピエゾセラミックス - ハイテク時代の影の立役者 - 」掌華房, 1993年。
- 4) W.R.Cook, Jr and H.Jaffe: Phys. Rev. 88 (1952) 1426.
- 5) G.A.Smoleenskii, V.A.Isupov and A.I.Agranovskaia: Dokl. Akad. Nauk SSSR 108 (1956) 232; Sov. Phys. Dokl (English Transl.) 1 (1957) 300.
- 6) S.Nanamatsu, M.Kimura, K.Doi and M.Takahashi: J.Phys.Soc.Jpn 30 (1971) 300.
- 7) S.Nanamatsu, M.Kimura, K.Doi, S.Matsushita, N.Yamada: Ferroelectrics 8 (1974) 511.
- 8) S.Nanamatsu, M.Kimura, T.Kawamura: J.Phys.Soc.Jpn 38 (1975) 817.
- 9) J.K.Brandon and H.D.Megaw: Phils.Mag. 21 (1970)

- 189.
- 10) K.Scheunemann and H.K.Muller-Buschbaum:
J.Inorg.Nucl.Chem. 37 (1975) 1679; ibid 1879; ibid
2261.
- 11) N.Ishizawa,F.Marumo,T.Kawamura and M.Kimura:
Acta Crystallogr. B31 (1975) 1912; ibid B32 (1976)
2567; ibid B36 (1980) 763; ibid B38 (1982) 368.
- 12) V.A.Isupov: Ferroelectrics 220 (1999) 79.
- 13) F.Lichtenberg, A.Herrnberger, K.Wiedenmann and
J.Mannhart: Progress in Solid State Chem. 29
(2001) 1.
- 14) J.G.Bednorz and K.A.Muller: Z. Phys. B64 (1986)
189.
- 15) 七松敏 : 早稲田大学理工学研究科博士論文 , 1975 .
- 16) R.D.Shannon: Acta Cryst. A32 (1976) 751.
- 17) K.J.Range and H.Haase: Acta Cryst. C46 (1990)
317.
- 18) Yu.A.Titov, A.M.sych, V.M.Melnik and T.N.Bondarenko:
Russian J. Inorganic Chem. 32 (1987) 1.
- 19) T.N.Bondarenko et al.: J.Korean Phys. Soc. 32
(1998) S65.