

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成30年 4月20日現在

機関番号：82108

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05137

研究課題名(和文) 新規強誘電体の高圧合成と熱測定による構造不均一性の評価

研究課題名(英文) High pressure synthesis of novel ferroelectrics and characterization of structural inhomogeneities using thermal measurements

研究代表者

橘 信 (Tachibana, Makoto)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：40442727

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：機能性物質の多くにおいては、ナノスケールの構造不均一性が本質的な役割を果たしている。特に、リラクサー強誘電体が示す巨大な圧電効果は強誘電ナノ領域によって発現し、後者はリラクサーがガラス的な熱物性を示すことと関係があることが最近解明された。そこで、本研究ではリラクサー的な振る舞いが報告されている $K_{1-x}Li_xTaO_3$ と $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ 、および $Bi_2WO_6$ 、 $SrBi_2Ta_2O_9$ 、 $Bi_4Ti_3O_{12}$ の良質な単結晶をフラックス法で育成し、熱伝導率と比熱を調べた。これらの結晶ではガラス的な熱物性の振る舞いは見られず、したがって強誘電ナノ領域は存在しないことが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Nanoscale inhomogeneities play fundamental roles in many functional materials. Especially, large piezoelectric effects are found in relaxor ferroelectrics, which is associated with the presence of polar nanoregions and the glasslike thermal behavior of these materials. In this study, high-quality single crystals of relaxor-like  $K_{1-x}Li_xTaO_3$ ,  $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ ,  $Bi_2WO_6$ ,  $SrBi_2Ta_2O_9$ , and  $Bi_4Ti_3O_{12}$  were grown using the flux method, and their thermal conductivity and heat capacity were studied. The results show that these materials do not show glasslike behavior, indicating the absence of polar nanoregions.

研究分野：数物系科学

キーワード：強誘電性 単結晶 フラックス法 熱測定 高圧合成

### 1. 研究開始当初の背景

遷移金属酸化物には強誘電性をはじめとする多くの機能性物質・材料が含まれているが、近年の研究から重要な機能性の多くは完全に均一な結晶構造で現れるのではなく、結晶中に内在するナノメートルスケールやマイクロメートルスケールの不均一が原因となっていることが明らかになった。この一つの例は巨大な磁気抵抗効果を示すペロブスカイト型のマンガン酸化物であり、これは反強磁性の相互作用をもつ絶縁体相と強磁性の相互作用をもつ金属相がナノメートルスケールで競合し、共存することが本質的に重要である。もう一つの例は巨大な圧電効果を示すリラクサー強誘電体であり、この場合はナノスケールの強誘電ナノ領域が結晶中に不均一な分布で存在していることが本質的である。したがって、他の物質についてもナノメートルスケールやマイクロメートルスケールの不均一構造について詳しく調べることが重要であるが、このような研究は実験手法や理論的な解析が進んでおらず、非常に困難である。なぜならば、従来のX線や中性子回折といった構造解析は結晶の並進対称性を前提としており、不均一構造は捉えられないからである。また、物性測定の結果も通常は結晶構造が均一であるとの前提から解析されるので、不均一構造に由来する物性現象はどのようにして構造と関連させて解釈すればよいのか確立されていないことが多い。

この点について、これまでに最も研究が進んでいるのは巨大な圧電効果を示す鉛系のリラクサー強誘電体であり、この場合は強誘電ナノ領域の存在によって結晶の低温熱物性がガラスの振る舞いと定量的に一致することが明らかになっている。したがって、ナノメートルスケールやマイクロメートルスケールの不均一構造の研究を進めるためには、まず同様の研究を関連物質についても進めることが重要であると考えられる。

また、研究を進めるには新しい物質を探索することも重要であるが、遷移金属型酸化物の代表的な物質群であるペロブスカイト型酸化物やパイロクロア型酸化物については、合成研究がかなり進んでおり、通常の常圧合成で新物質を見つけるのは非常に困難である。したがって、数万気圧程度の高圧合成でこれらの新しい物質を探索し、それらの物性を明らかにする研究を進めるのが望まれている。

### 2. 研究の目的

本研究の一つ目の目的は、ペロブスカイトおよびそれに関連した結晶構造をもつ強誘電体について比熱や熱伝導率の精密測定を行い、それらから結晶構造に含まれている不均一性についての重要な知見を得て、さらにこれまで明らかにされていなかった特異な物性との関係を解明することである。この目

的については、これまでにペロブスカイト型の代表的なリラクサー強誘電体である  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  と  $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  や、これらと  $\text{PbTiO}_3$  を固溶させたものについて非常に良質な単結晶を育成し、精密な測定を行っている。したがって、本研究ではリラクサー的な振る舞いが報告されているが詳しい強誘電物性が明らかになっていないペロブスカイト型の結晶構造をもつ  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  と  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  の固溶体、および Aurivillius 構造をもつ  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の良質な単結晶をフラックス法で育成し、これらの結晶の精密な熱測定を行い、強誘電物性との関連を明らかにすると同時に、結晶中の構造不均一性についての新たな知見を得る。

また、本研究では新しいペロブスカイトやパイロクロア型の酸化物の探索を目指すことを目標として、ベルト型高圧プレスを用いた高圧合成を行う。そして、得られた試料について精密な結晶構造解析や物性測定を行い、新奇な物性の探索を行う。

### 3. 研究の方法

本研究では物質の結晶構造や物性の詳細を明らかにするために、良質な試料を作製することが特に重要である。まず、Aurivillius 構造をもつ  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の良質単結晶について  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  を主な溶剤としてフラックス法で育成した。育成した結晶の構造は粉末 X 線回折で詳細に調べ、さらに EPMA で組成分析を行った。 $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  と  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  の良質な単結晶については、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  を溶剤としたフラックス法で育成し、粉末 X 線回折で結晶構造、EPMA で組成を詳しく調べた。これらの他に、本研究で育成した単結晶は  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  と  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  であり、これらは  $\text{PbO}$  をベースとした溶剤でフラックス法によって育成した。これらについても、粉末 X 線回折で結晶構造を調べた。

本研究では高圧プレスを用いた多結晶試料の高圧合成も行っており、これまでに重要な結果が得られたものはペロブスカイト型の  $\text{LuMnO}_3$ 、およびパイロクロア型の  $\text{Gd}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Yb}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ 、および  $\text{Er}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$  である。これらは原料粉末を金あるいは白金のカプセルに入れ、ベルト型プレスで6万気圧程度の高圧と1500程度の高温で合成した。合成した試料は粉末 X 線回折で結晶構造を調べた。

本研究で行った主な物性測定は熱測定であり、比熱、熱伝導率、および熱膨張率である。比熱と熱伝導率については Physical Property Measurement System (PPMS) のオプションを利用した。熱膨張率は銀製の測定セルを利用し、これを PPMS に接続して測定した。

他にも、外部で中性子非弾性散乱、 $\mu\text{SR}$ 、ラマン散乱などを行った。

#### 4. 研究成果

1)  $\text{KTaO}_3$  は代表的な量子常誘電体として昔から知られており、温度の低下によって誘電率は上昇するが強誘電相への相転移は見られない。一方、 $\text{Ka}^+$ の一部を  $\text{Li}^+$  で置換した  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  や、 $\text{Ta}^{5+}$ の一部を  $\text{Nb}^{5+}$  で置換した  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  では、低温で誘電率をはじめとするいろいろな物性において異常が現れることが知られている。特に  $x$  の小さな組成においては明確な相転移ではなさそうであり、さらに誘電率は周波数分散を示すことから、これらはリラクサーではないかと言われている。したがって、本研究ではフラックス法で育成した  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  と  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  の良質な単結晶について熱伝導率と比熱を測定し、はたしてこれらはリラクサーの特徴であるガラス的な熱物性を示すかを調べた。

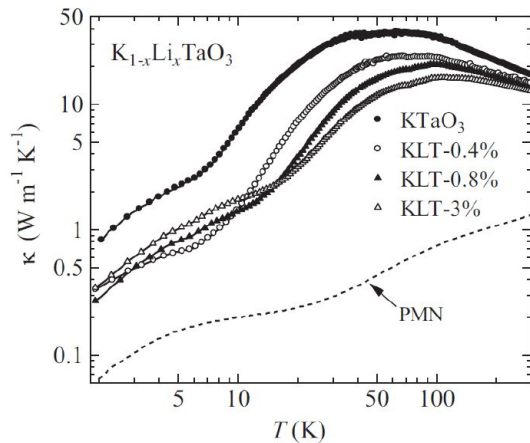


図1  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  の熱伝導率

図1に、 $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  の熱伝導率を示す。この図から分かることは、これらの結晶は典型的なガラスの振る舞いを示す  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) と比べると非常に大きな値を示しており、通常の結晶の熱伝導率の振る舞いと見なすことができる。なお、 $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  では10 K付近で熱伝導率に顕著なディップを示すが、これは熱伝導を担っているフォノンが低温でソフトになった光学

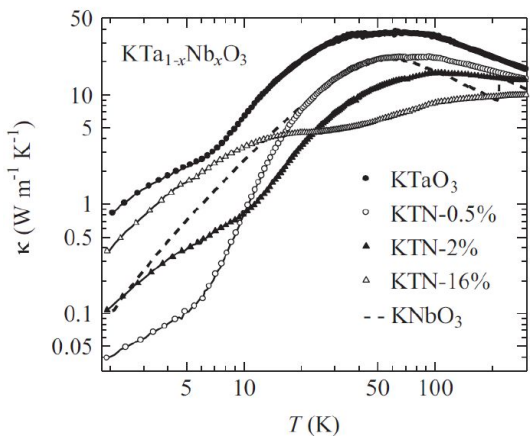


図2  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  の熱伝導率

フォノンと共鳴散乱していると考えられることができる。このディップは  $x$  が増加することによって高温側に移動しているが、これは  $\text{Li}$  の増加によって誘電率に現れる異常が高温側にシフトしていることに対応している。

次に、図2に  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  の熱伝導率を示す。これらについても  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  と同様に通常の結晶の振る舞いを示しており、ガラス的な振る舞いは見られない。また、10 K付近で熱伝導率に顕著なディップを示しており、 $x$  が増加することによって高温側に移動している。これも、これは  $\text{Nb}$  の増加によって誘電率に現れる異常が高温側にシフトしていることに対応している。

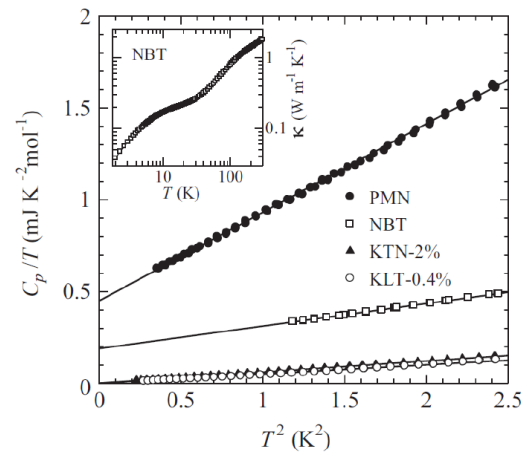


図3  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN),  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  (NBT),  $\text{K}_{0.996}\text{Li}_{0.004}\text{TaO}_3$ ,  $\text{KTa}_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_3$  の比熱

このように  $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  と  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  の熱伝導率からはガラス的な振る舞いは見られず、したがってこれらの物質は誘電率においてリラクサー的な振る舞いを示すが、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  に代表される典型的なリラクサーとは異なり、結晶中には強誘電ナノ領域は存在しないことが示唆される。このことをさらに詳しく調べるためには比熱の測定が有効であり、図3に比熱の結果を示す。

図3の縦軸は比熱を温度で割ったものであり、横軸は絶対温度の2乗である。このようにプロットすると、比熱の温度の1乗に比例する項は0 Kで縦軸を横切る値に対応し、傾きが比熱の3乗の項に対応する。まず、典型的なリラクサーで  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) では比熱の温度の1乗に比例する項は有限であり、ガラスの特徴な振る舞いである。また、比較のために鉛を含まない典型的なリラクサーである  $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$  (NBT) についても比熱をプロットすると、この物質もガラスの振る舞いである比熱の温度の1乗に比例する項があることが分かる。(内挿図に NBT の熱伝導率を示す。) 一方、 $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  と  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  は両方とも比熱の温度の1乗に比例する項はゼロであり、比熱からもガラスの振る舞いは否定される。

したがって、本研究の結果としては、 $\text{K}_{1-x}\text{Li}_x\text{TaO}_3$  と  $\text{KTa}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$  はどちらも熱

物性の振る舞いは通常の結晶のものであり、したがって、これらの物質において強誘電ナノ領域は存在しないことが明らかになった。

2) Aurivillius 構造をもつ  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  は代表的な層状構造をもつ強誘電体として知られているが、良質な結晶を育成することが困難であり、基礎的な物性測定は進んでいない。特に、一部の研究では誘電率などにリラクサー的な振る舞いが見られているが、これらは本質的な現象か、あるいは結晶の質が悪いために欠陥などが原因となって発現したのかが明らかでない。そこで、本研究ではこれらについてフラックス法で良質な単結晶を育成し、これらの熱伝導と比熱の精密な測定から熱物性の本質を明らかにし、強誘電ナノ領域が存在する可能性について追及する。

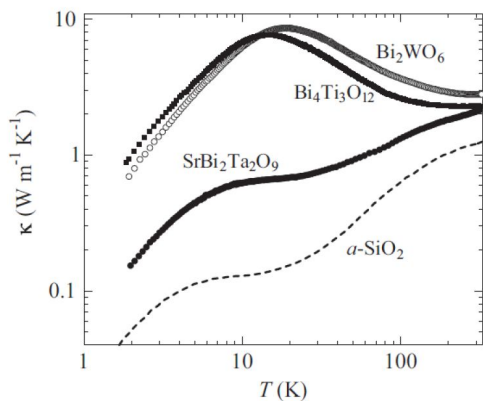


図4  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の熱伝導率

まず、図4にこれらの結晶と石英ガラス ( $\alpha\text{-SiO}_2$ ) 熱伝導率を示す。 $\text{Bi}_2\text{WO}_6$  と  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  は明らかに通常の結晶の振る舞いを示しているが、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  は結晶とガラスの中間的な振る舞いを示している。 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  では  $\text{Sr}^{2+}$  と  $\text{Bi}^{3+}$  の不定比性があり、これが原因となって結晶としては非常に値の低い熱伝導率を示しているのかもしれない。

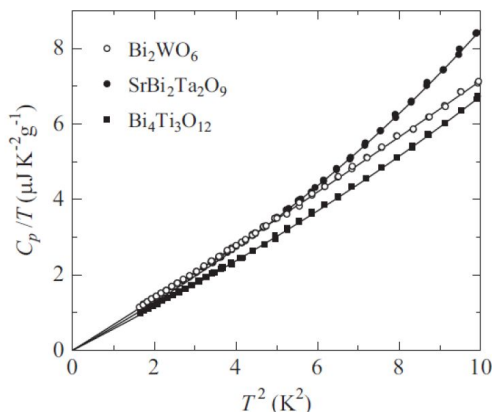


図5  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の比熱

次に、図5にこれらの結晶の低温比熱を示す。明らかに、全ての物質において比熱の温度の1乗に比例する項は存在しないことが

分かる。したがって、これらの物質はガラス的ではなく、通常の結晶としての熱物性を示すことが本研究から明らかになった。

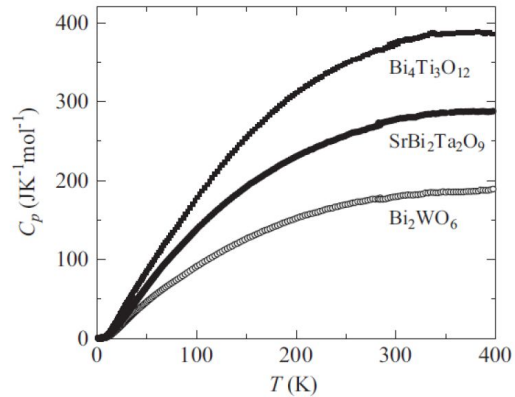


図6  $\text{Bi}_2\text{WO}_6$ 、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  の比熱

これらの物質では低温から室温付近にかけても物性にいくつかの異常がこれまでに報告されているので、図6に400 K以下の比熱を示す。この図から明らかなように、これらの物質では少なくとも400 K以下の温度領域では相転移を示さない。したがって、これまでに報告されている異常は本質的なものではなく、測定につかった試料の質に依存するものであると考えられる。

3) これらの他にも、本研究では  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  の詳細なラマン測定を行い、典型的なリラクサーではフラクタルの振る舞いを示すことが明らかになった。また、マルチフェロイクスとして重要なペロブスカイト型の  $\text{LuMnO}_3$  を高圧下で合成し、中性子回折を用いた詳細な解析から E 型の反強磁性構造の温度依存性を調べた。

4) また、本研究では多くのパイロクロア型酸化物を高圧下で合成し、スピンの幾何学的フラストレーションによる特異な磁気物性について、中性子非弾性散乱や  $\mu\text{SR}$  を用いた研究を行った。また、スピン液体として知られている  $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  について、フラックス法で良質な単結晶を育成して精密な熱膨張率の測定を行い、低温で現れる特異な現象を見出した。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)

A.M. Hallas, J. Gaudet, N.P. Butch, Guangyong Xu, M. Tachibana, C.R. Wiebe, G.M. Luke, B.D. Gaulin. Phase Competition in the Palmer-Chalker XY Pyrochlore  $\text{Er}_2\text{Pt}_2\text{O}_7$ , Phys. Rev. Lett. 査読有 119 (2017) 187201-1-6.

Saumya Mukherjee, Andreas Donni, Taro Nakajima, Setsuo Mitsuda, Makoto Tachibana, Hideaki Kitazawa, Vladimir



Pomjakushin, Lukas Keller, Christof Niedermayer, Andrea Scaramucci, Michel Kenzelmann. E-type noncollinear magnetic ordering in multiferroic o-LuMnO<sub>3</sub>, Phys. Rev. B 査読有 95 (2017) 104412-1-9.

気谷卓、橘信、川路均、熱容量・熱膨張測定を用いたスピン - 格子強結合を有するフラストレーション磁性体の研究、熱測定 (Netsu Sokutei) 査読有 44 (2017) 150-156.

A. M. Hallas, J. Gaudet, M. N. Wilson, T. J. Munsie, A. A. Aczel, M. B. Stone, R. S. Freitas, A. M. Arevalo-Lopez, J. P. Attfield, M. Tachibana, C. R. Wiebe, G. M. Luke, B. D. Gaulin. XY antiferromagnetic ground state in the effective S=1/2 pyrochlore Yb<sub>2</sub>Ge<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Phys. Rev. B 査読有 93 (2016) 104405-1-9.

A. M. Hallas, J. Gaudet, N. P. Butch, M. Tachibana, R. S. Freitas, G. M. Luke, C. R. Wiebe, B. D. Gaulin. Universal dynamic magnetism in Yb pyrochlores with disparate ground states, Phys. Rev. B. 査読有 93 (2016) 100403(R)-1-5.

A. M. Hallas, A. Z. Sharma, Y. Cai, T. J. Munsie, M. N. Wilson, M. Tachibana, C. R. Wiebe, G. M. Luke. Relief of frustration in the Heisenberg pyrochlore antiferromagnet Gd<sub>2</sub>Pt<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Phys. Rev. B. 査読有 94 (2016) 134417-1-7.

Suguru Kitani, Makoto Tachibana, Hitoshi Kawaji. Low-temperature thermal expansion behavior of the geometrically frustrated pyrochlore Tb<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Solid State Commun. 査読有 247 (2016) 94-97.

Akitoshi Koreeda, Tomohiro Ogawa, Daisuke Katayama, Yasuhiro Fujii, Makoto Tachibana, Broadband light-scattering spectroscopy on fractal and non-fractal relaxors, Jpn. J. Appl. Phys. 査読有 55 (2016) 10TC06-1-4.

Makoto Tachibana, Thermal conductivity of Aurivillius compounds Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>, and Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, Solid State Commun. 査読有 211 (2015) 1-3.

Makoto Tachibana, Thermal conductivity of K<sub>1-x</sub>Li<sub>x</sub>TaO<sub>3</sub> and KTa<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>, Solid State Commun. 査読有 221 (2015) 33-35.

〔学会発表〕(計4件)

橘信、フラックス法によるルビーとサファイアの結晶育成、平成 29 年度宝石学会(日本)総会・一般講演会、2017/6/11、早稲田大学

橘信、フラックス法によるコランダム結晶の育成。第 12 回日本フラックス成長研究発表会、2017/12/8、関東学院大学

Chapin Korosec, Makoto Tachibana, Makoto, Hanna A. Dabkowska, Bruce D. Gaulin, Investigation of Crystal Growth and Magnetic Properties of Pr<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>AlO<sub>3</sub>, The

18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2016/8/11, Nagoya Congress Center.

橘信、(K,Li)TaO<sub>3</sub> および K(Ta,Nb)O<sub>3</sub> の熱伝導率、日本物理学会 2015 年秋季大会、2015/9/18、関西大学

〔図書〕(計1件)

Makoto Tachibana, Beginner's Guide to Flux Crystal Growth, NIMS Monographs, Springer, Tokyo 2017, 130 pages.

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

[https://samurai.nims.go.jp/profiles/tachibana\\_makoto](https://samurai.nims.go.jp/profiles/tachibana_makoto)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

橘 信 (TACHIBANA MAKOTO)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

機能性材料研究拠点・主任研究員

研究者番号：40442727

### (2) 研究分担者

なし

### (3) 連携研究者

なし

### (4) 研究協力者

なし