

令和元年6月23日現在

機関番号：32503

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06807

研究課題名(和文) 浮遊溶融凝固における準安定相創製クライテリオンの実験的検証

研究課題名(英文) Experimental verification of a criterion for forming a metastable phase from undercooled melt

研究代表者

栗林 一彦 (KURIBAYASHI, Kazuhiko)

千葉工業大学・附属研究所・客員研究員

研究者番号：70092195

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)：LnFeO₃ (Ln: 希土類元素) において準安定六方晶LnFeO₃ (h-LnFeO₃) が生成される Tolerance factor (t) の下限値が0.82であるとの仮説を証明すべくLnの一部をScに置換した試料について無容器過冷却凝固実験を行った。置換率をXとした場合、Luでは0 < x < 0.5, Ybでは0.2 < x < 0.5, Tmでは0.3 < x < 0.5, そしてErでは0.45のみh-LnFeO₃相が凍結された。Scのイオン半径Sc_rを91pmとし、Lnサイトの平均半径からtを計算すると、tの下限値はLu, Yb, Tm, Er, でそれぞれ0.82, 0.82, 0.82, 0.83となり仮説と良く符合した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

multiferroic materialは強磁性と強誘電性を併せ持つ物質であり、高密度の記憶媒体として注目されている物質である。特に本研究で扱った六方晶のLnFeO₃ (h-LnFeO₃)はその有力な候補と目されている物質であるが、その組成および製法は未だ十分には明らかにされていなかった。この点、代表者らが見いだした無容器溶融凝固法によるh-LnFeO₃の創製は問題を一気に解決する画期的な研究であり、電子技術の発展に対する寄与はもとより、過冷却誘掖からの準安定相の創製についての熱力学的を明らかにするなど、学術的意義も極めて大きいと言える。

研究成果の概要(英文)：In order to verify the hypothesis that the lower limit value of the tolerance factor TF at which metastable hexagonal LnFeO₃ (h-LnFeO₃) is generated in the undercooled melt of LnFeO₃ (Ln: rare earth elements) is about 0.82, we performed containerless solidification experiments using samples in which a part of Ln³⁺ was substituted by Sc³⁺. Assuming the substitution rate as x, the h-LnFeO₃ phase is frozen only at 0 < x < 0.5 at Lu³⁺, 0.2 < x < 0.5 at Yb³⁺, 0.3 < x < 0.5 at Tm³⁺, and 0.45 at Er³⁺. When TF is calculated from the average radius of Ln site assuming the ionic radius of Sc³⁺ as 91 pm, the lower limit values of TF are 0.82, 0.82, 0.82, 0.83 for Lu³⁺, Yb³⁺, Tm³⁺ and Er³⁺, respectively. This result agrees well with the hypothesis.

研究分野：材料プロセッシング

キーワード：multiferroic material 無容器溶融凝固 過冷却 LnFeO₃ (Ln: 希土類元素)

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

酸化物の結晶構造は、まず酸素イオンが稠密な格子を組み、陽イオンは格子間位置の八面体空隙あるいは四面体空隙に入る場合が多い。例外の主なものにはペロブスカイト ABO_3 とガーネット $A_3B_5O_{12}$ である。前者は A^{3+} の半径が大きいので八面体空隙には収まりきらず、 O^{2-} とともに規則的な稠密構造を組む。一方、後者では A^{3+} は八面体空隙へ、 B^{3+} は四面体空隙と四面体空隙へ入り、 O^{2-} は9配位の複雑な格子を組む。両者とも変則的な格子となるため、融液からの凝固では核生成の活性化エネルギーが大きくなり、 ABO_3 では六方晶の準安定相、 $A_3B_5O_{12}$ では A_2O_3 と ABO_3 の過共晶組織が生成する。特に代表的な ABO_3 型酸化物である $LnFeO_3$ (Ln:希土類元素)において、代表者らは、大きく過冷したメルトからの凝固により空間群が $P6_3cm$ の準安定相(h - $LnFeO_3$)が生成することを初めて報告した(*Journal of American Ceramic Society*, **85** (2002) 2550–2556)。またこの準安定相の生成の幾何学的条件として $TF < 0.87$ (TF : tolerance factor)を提唱した。この条件を満たす Ln^{3+} は、 Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Yb^{3+} , Lu^{3+} の8イオンであり、実際、これらのイオンでは h - $LnFeO_3$ の生成が観察されている。ただし、室温まで凍結されるのは $TF = 0.84$ の $LuFeO_3$ のみであり、他のLnでは冷却中に安定相である斜方晶(o - $LnFeO_3$)に変態することも明らかにした。すなわち室温において h - $LnFeO_3$ を得るには、 $TF < 0.84$ が必要なることが判った。しかし h - $LnFeO_3$ が得られる TF の下限値については不明のままであった。

2. 研究の目的

Fig. 1は $P6_3cm$ の姉妹構造である $P6_3/mmc$ における各イオンの配置を示している。 Fe^{3+} は平面状に並んだ5配位のTBC (Trigonal Bipyramidal Coordination) サイトに位置し、 Ln^{3+} はB面とC面の間に作られる八面体空隙に入る。各イオンが隙間なく入るのは先に述べたように $TF = 0.87$ の場合であり、 $TF < 0.87$ の場合は Fe^{3+} が移動してTBCサイトを形作っている六面体が傾ぐことにより空間群は $P6_3cm$ となり、 Ln^{3+} は7配位になる。 TF の下限値は Fe^{3+} が六面体の片方の四面体の中心位置まで移動した場合で、その値は $P6_3/mmc$ の場合と同様の幾何学的考察から $TF \approx (2/3)^{1/2} \approx 0.82$ 程度になると考えられる。本研究ではこの仮説の検証を目的とした。

3. 研究の方法

h - $LnFeO_3$ は準安定相であることから、実験には準安定相の生成が容易な、ガスジェット浮遊法 (ADL: Aerodynamic Levitator) を用いた。

Fig. 2にこの装置の概略を示す。この方法では、試料近傍を流れるガスジェットの圧力差を利用して試料を浮遊させることができる。また、上部からレーザーの照射と遮断を行う事で、浮遊した試料の加熱溶解・冷却が可能となる。代表者らは、この方法によって $LnFeO_3$ を過冷凝固させることで、 h - $LnFeO_3$ が生成することをすでに報告している。

試料は純度99.9%以上の Ln_2O_3 と Fe_2O_3 の粉末を、LnとFeのモル比が1:1になるように混ぜ、銅製炉床上でレーザーにより加熱溶解して直径2 mmの球状試料を先ず作成した。次いでこの試料をADLのノズルに乗せ、浮遊させながらレーザーにより溶解した。溶解後、レーザーを遮断、冷却時の試料の様子を高速ビデオ(HSV)で、試料の温度を波長の異なる二つのピロメータで記録した。 h - $LnFeO_3$ は界面エネルギーの異方性によりファセット面からなる多面体を呈することから、準安定相の生成の有無はHSVの画像および試料の粉末X線回折(XRD)から判断した。

4. 研究成果

Fig. 3は $TmFeO_3$ を例にADLによる温度 T と時間 t の関係 T - t curveを示している。 T_{muc} , T_L は、それぞれ核生成温度、液相線温度とみなした。またHSVのsnap shotは T - t curveに示したI, II, IIIの位置における試料の映像である。図から明らかなように先ずIでは液相よりも僅かに輝度の高い相が現れ(1st recalescence), IIにおいて1st recalescenceを追うようにさらに高輝度の相が現れる(2nd recalescence). 1st recalescenceは h - $LnFeO_3$ の核生成であり、 h - $LnFeO_3$ 特有のファ

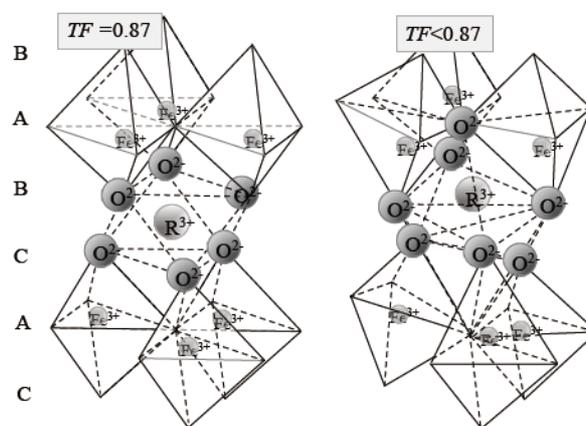


Fig. 1. Configuration of ions which construct the space group of $P6_3cm$. The tolerance factor TF reduces to 0.82 if Fe^{3+} moves from the trigonal bipyramidal coordination site to the center of one of pair of tetrahedrons that constitutes the trigonal bipyramidal coordination.

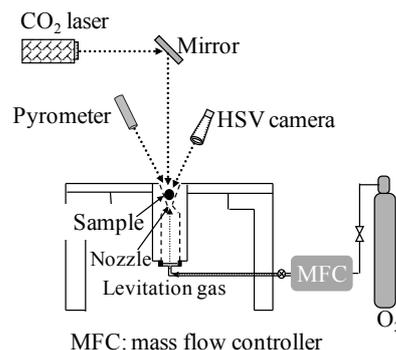


Fig. 2. Schematic illustration of aerodynamic levitator, ADL.

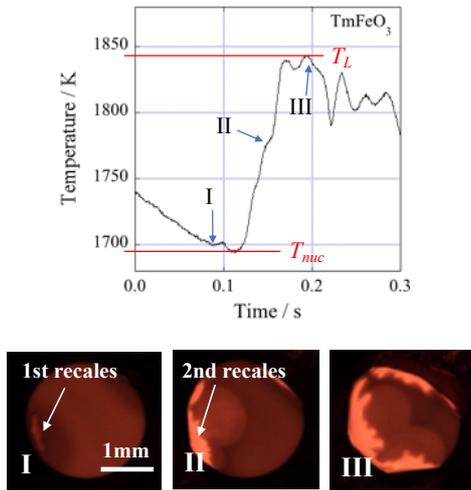


Fig. 3. Relationship between temperature T and time t by ADL taking $TmFeO_3$ as an example. T_{nuc} and T_L are regarded as nucleation temperature and liquidus temperature, respectively. The HSV snap shots are images of the sample at the positions I, II and III shown in the temperature-time relationship.

セットで構成された多面体形状を示す。2nd recalescenceは安定相の $o-LnFeO_3$ の生成であり巨視的には球状であるが、double recalescenceを示すでは1st recalescenceで形成される多面体形状を残したままデンドライトから成る荒れた面を示す。輝度は試料温度に依存することから、 $h-LnFeO_3$ の核生成に対するエネルギー障壁は $o-LnFeO_3$ よりも小さいことが判る。

Fig. 4は $LaFeO_3$ から $LuFeO_3$ までの T_{nuc} および T_L と Ln^{3+} とイオン半径の関係を示している。 $h-LnFeO_3$ が生成されない $LaFeO_3$ から $SmFeO_3$ まではイオン半径の減少に伴い T_{nuc} は低下するが、 $h-LnFeO_3$ が生成する $EuFeO_3$ からは、イオン半径の減少と共に T_{nuc} は上昇する。同時に Ln^{3+} の半径の減少は T_L を下げ T_{nuc} を上昇させるので、 Ln^{3+} の実効的なイオン半径を小さくすれば $h-LnFeO_3$ の生成が期待できると考えられる。この点から Ln^{3+} の一部をイオン半径の小さい Sc^{3+} に置換した場合の T_{nuc} と T_L および相の構成を調べた。

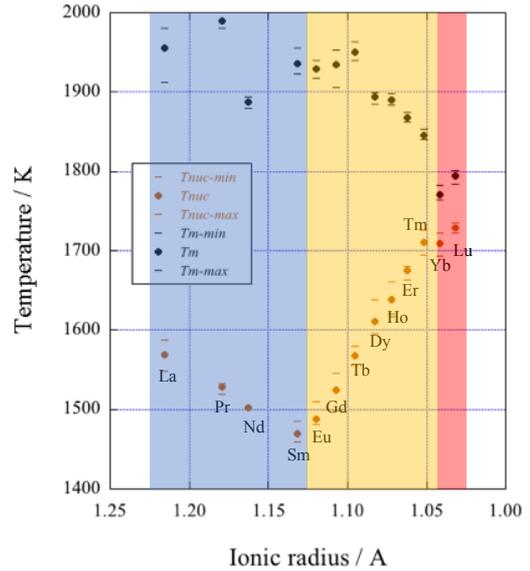


Fig. 4. T_{nuc} and T_L as a function of ionic radii of $LnFeO_3$. Although T_{nuc} decreases with decreasing ionic radius in a range from $LaFeO_3$ to $SmFeO_3$ where $h-LnFeO_3$ is not formed, T_{nuc} increases with decreasing ionic radius in a range from $EuFeO_3$ to $LuFeO_3$ where $h-LnFeO_3$ is formed.

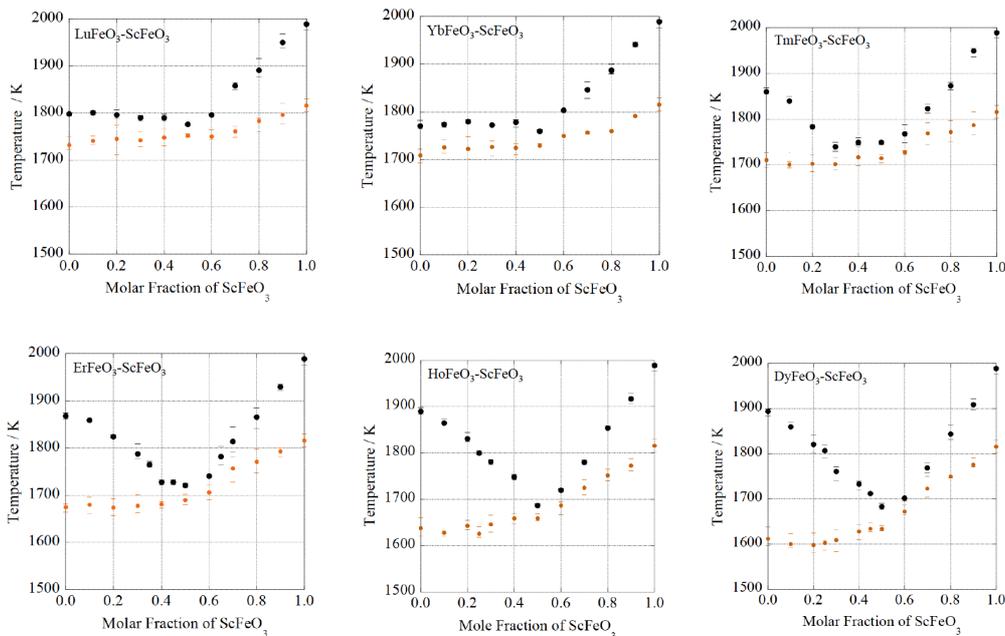


Fig. 5. T_L and T_{nuc} of $LnFeO_3-ScFeO_3$ system as a function of mole fraction of $ScFeO_3$. Although T_L exhibits a minimum at about 0.5, its behavior depends on Ln^{3+} : The decrease in T_L is extremely small in Lu^{3+} , but in Yb^{3+} , although similar to Lu^{3+} , T_L shows a slight increase near mole fraction of 0.2.

Fig. 5は $Lu^{3+} \sim Do^{3+}$ についての T_L と T_{nuc} を $ScFeO_3$ のmole fractionに対してプロットした図である。図から明らかなように T_L はmole fraction 0.5近傍で最も低くなるが、その挙動は Ln^{3+} によって異なる。

っている。Lu³⁺では T_L の低下は極めて小さく、Yb³⁺では T_L の低下が小さい点はLu³⁺とよく似ているがmole fraction 0.2近傍で T_L の僅かに上昇する点が異なる。Tm³⁺では T_L は0.0~0.3で急激な低下を示すが、0.3~0.5で僅かな盛り上がりを見せている。Er³⁺も同様であるが盛り上がりを見せる範囲が狭くなっている。さらにHo³⁺、Dy³⁺では T_L の盛り上がりほぼ消滅し0.5近傍を底とする急峻な谷を作っている。 T_L についての挙動からは、Lu³⁺では h -LnFeO₃の生成領域がmole fraction 0.5近傍まで広がっていることを予想させる。一方、Yb³⁺、Tm³⁺、Er³⁺では h -LnFeO₃の生成領域は T_L の盛り上がった領域に対応し、Ln³⁺のイオン半径の増大に伴って狭くなる。そしてHo³⁺、Dy³⁺ではほぼ消滅することを示唆している。

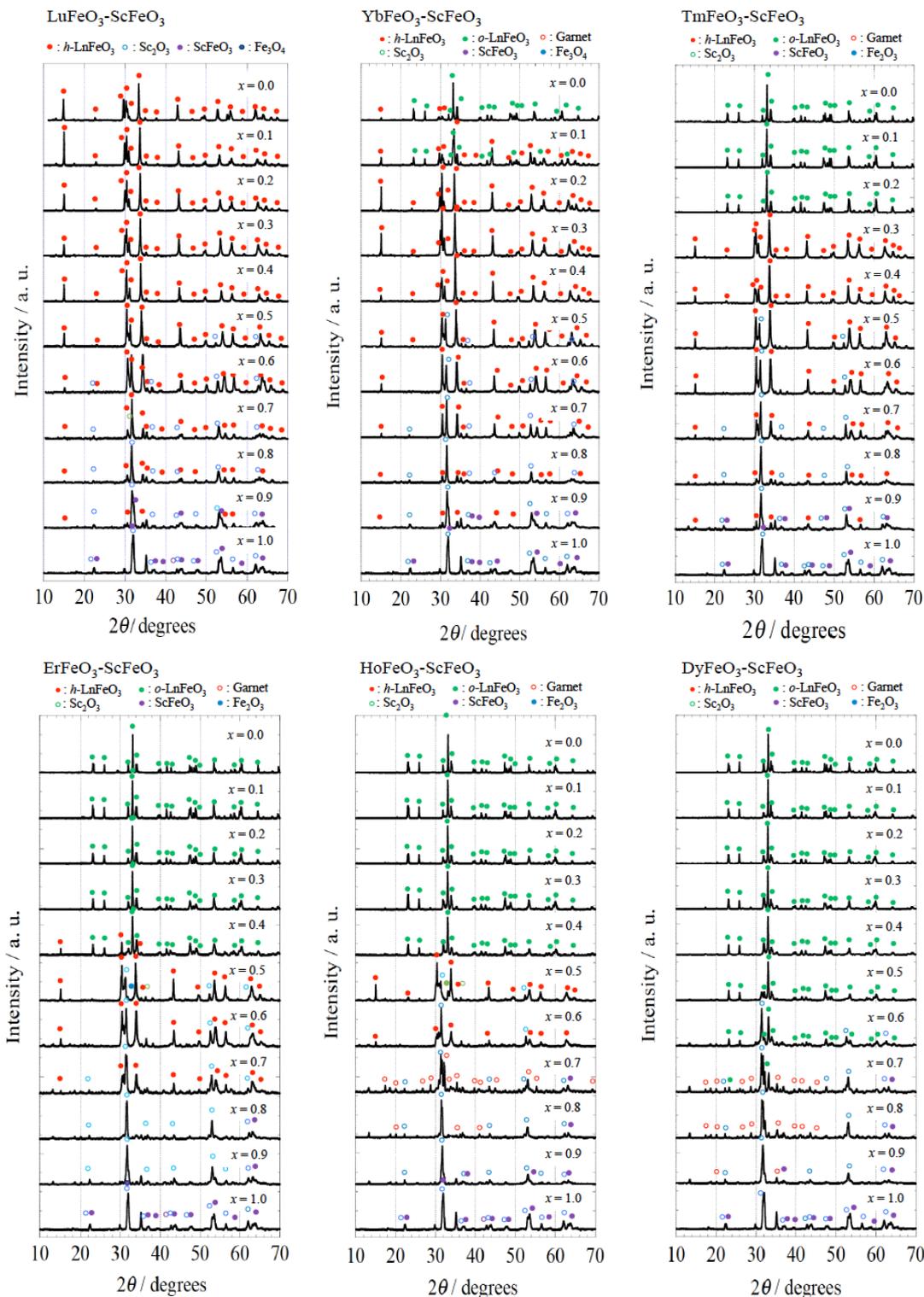


Fig. 6. XRD of as-solidified samples for LuFeO₃ to DyFeO₃

Fig. 6はLu³⁺~Dy³⁺についての凝固試料のXRD結果である。ScFeO₃のmole fraction x と相の関係をまとめると、
LuFeO₃-ScFeO₃については

$0 \leq x < 0.5$: h -LnFeO₃, $0.4 \leq x < 1.0$: h -LnFeO₃ と bixbyite の共晶
 YbFeO₃-ScFeO₃ については
 $0 \leq x < 0.2$: o -LnFeO₃, $0.3 \leq x < 0.5$: h -LnFeO₃, $0.5 \leq x < 1.0$: h -LnFeO₃ と bixbyite の共晶
 TmFeO₃-ScFeO₃ については
 $0 \leq x < 0.3$: o -LnFeO₃, $0.3 \leq x < 0.5$: h -LnFeO₃, $0.5 \leq x < 1.0$: h -LnFeO₃ と bixbyite の共晶
 ErFeO₃-ScFeO₃ については
 $0 \leq x < 0.4$: o -LnFeO₃, $0.4 \leq x < 0.5$: h -LnFeO₃, $0.5 \leq x < 1.0$: h -LnFeO₃ と bixbyite の共晶
 HoFeO₃-ScFeO₃ については
 $0 \leq x < 0.4$: o -LnFeO₃, $0.4 \leq x < 0.5$: h -LnFeO₃, $0.6 \leq x < 0.7$: garnet, $0.7 \leq x < 1.0$: garnet
 と bixbyite の dual phase
 DyFeO₃-ScFeO₃ については
 $0 \leq x < 0.5$: o -LnFeO₃, $x \sim 0.7$: garnet, $0.7 \leq x < 1.0$: garnet と bixbyite の dual phase

となり, Ln³⁺のイオン半径の増大に伴い h -LnFeO₃の生成範囲は狭くなり DyFeO₃-ScFeO₃では消滅する. Fig. 7はこれらの結果をFig. 5に重ねることによって作成したLnFeO₃-ScFeO₃の擬二元系状態図である.

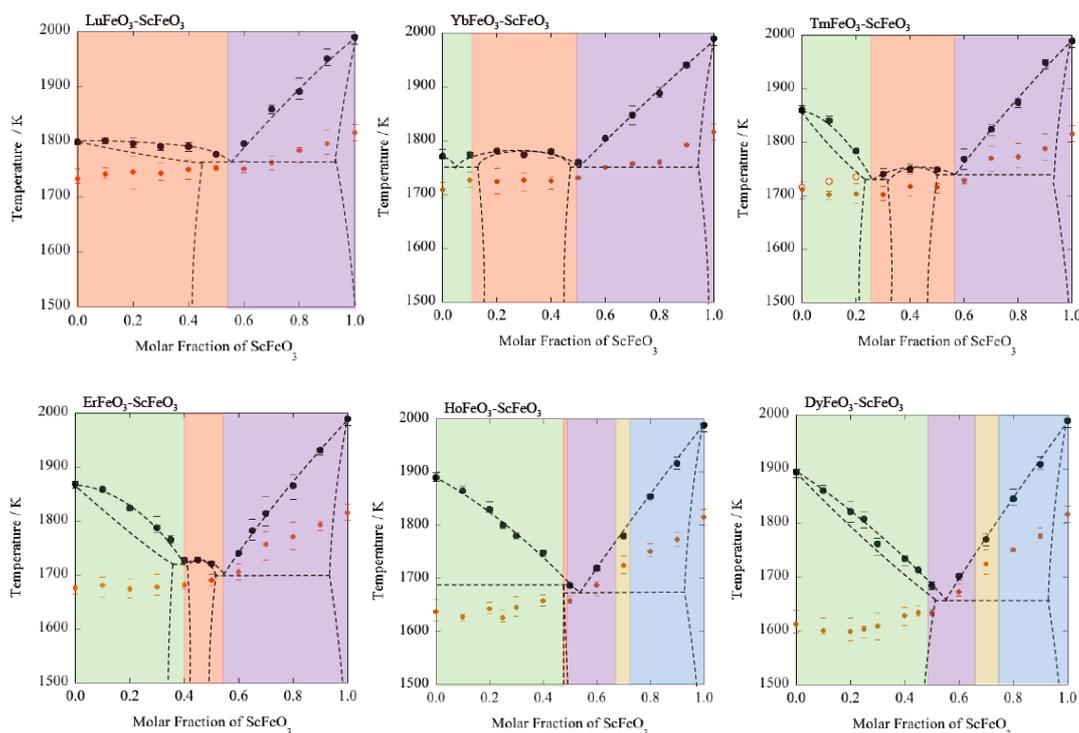


Fig. 7. LnFeO₃-ScFeO₃ quasi-binary phase diagram formed by overlaying the XRD results on the liquidus diagram of Fig. 5. The red, green, purple, brown and blue areas are h -LnFeO₃ single phase, o -LnFeO₃ single phase, eutectic phase between h -LnFeO₃ and bixbyite, garnet single phase, and dual phase between garnet and bixbyite, respectively.

DyFeO₃-ScFeO₃において $0.6 \leq x < 0.7$ をGarnet単相とした理由は, recalescenceの挙動が, 他とは異なり two stepを示したことによる. two-step recalescenceはdouble recalescenceとは異なり, 凝固が終わった後に相変態を生ずる挙動を指しており, したがって T_L で晶出する相とas-solidifiedの相とは異なる. Fig. 7は浮遊溶融凝固法において過冷却液体から生成する相についての準安定状態図であることから, first recalescenceに対応する T_L をプロットした. この結果, Scのイオン半径 Sc_r を91pmとし, Lnサイトの平均半径から TF を計算すると, TF の下限値はLu, Yb, Tm, Erでそれぞれ0.82, 0.82, 0.82, 0.83となり最初に述べた仮説と良く符合した.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 6 件)

- ① J. Takasaki, K. Kuribayashi, and S. Ozawa, “Constitution of Stable and Metastable Phase Diagrams for TmFeO₃-ScFeO₃ System by Undercooling Solidification Using the Containerless Technique”, *Materials Trans.*, **59**, (2018) pp. 469-474, DOI: 10.2320/matertrans.M2017359. (査読有り)
- ② S. Ozawa, Y. Kudo, K. Kuribayashi, Y. Watanabe, T. Ishikawa, “Precise density measurement of liquid titanium by electrostatic levitator”, *Materials Transactions*, (2017), **58**, (2017), pp. 1664-1669, DOI: 10.2320/matertrans.L-M2017835. (査読有り)

- ③ 高先純也, 栗林一彦, 小澤俊平, “無容器浮遊溶融凝固法を用いた TmFeO₃-ScFeO₃ 系の安定-準安定平衡状態図の作成”, *日本金属学会誌*, **81**, (2017), pp. 522-526, DOI: 10.2320/jinstmet.JAW201707. (査読有り)
- ④ K. Kuribayashi, S. Ozawa, K. Nagayama, and Y. Inatomi, “Crystallization Kinetics in Si-1at%Sn during Rapid Solidification in Undercooled Melt”, *Journal of Crystal Growth*, **468**, (2017) pp. 73-78, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2016.11.041. (査読有り)
- ⑤ S. Ozawa, Y. Kawanobe, T. Nagasawa, and K. Kuribayashi, “Influence of Trace Impurities on Oxygen Activity for High Purity Nitrogen Gas Processed by Zirconia Oxygen Pump”, *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, **33**, (2016), 330214, pp. 1-4, DOI:10.15011/jasma.33.330214. (査読有り)
- ⑥ K. Kuribayashi, R. Takahashi, Y. Inatomi, S. Ozawa, and M. S. Vijaya Kumar, “Containerless Processing of Metastable Multiferroic Composite in R-Fe-O System (R: Rare-earth element)”, *Int. J. Microgravity Sci. Appl.*, **33**, (2016), 330215, pp. 1-7, DOI:10.15011/jasma.33.330215. (査読有り)

[学会発表] (計 18 件)

- ① Kazuhiko Kuribayashi and Shumpei Ozawa, “Rapid Crystallization of Levitated and Undercooled Ge and Ge-Sn Alloy”, 12th Asian Microgravity Symposium, 2018 年.
- ② 栗林一彦, 小澤俊平, “浮遊溶融法による Ge および Ge-1at%Sn の急速凝固挙動”, 日本マイクログラビティ応用学会 第 30 回学術講演会, 2018 年.
- ③ 高先純也, 栗林一彦, 宮部達也, 早坂耀, 小澤俊平, “浮遊溶融凝固法を用いた LnFeO₃(Ln:Lanthanide)-ScFeO₃ 系の非平衡・平衡状態図の作成”, 日本マイクログラビティ応用学会 第 30 回学術講演会, 2018 年.
- ④ 栗林一彦, 高先純也, 宮部達也, 小澤俊平, “LnFeO₃-ScFeO₃ 系 (Ln: Lu, Yb, Tm …) における準安定および平衡状態図作製の試み”, 日本金属学会 2018 年春期講演大会, 2018 年
- ⑤ 栗林一彦, 高先純也, 小澤俊平, “LuFeO₃-ScFeO₃ 系における準安定および平衡状態図”, 日本マイクログラビティ応用学会 第 29 回学術講演会, 2017 年.
- ⑥ 高先純也, 栗林一彦, 小澤俊平, “無容器浮遊溶融凝固法を用いた ErFeO₃-ScFeO₃ 系の安定-準安定平衡状態図の作成”, 日本金属学会 2017 年.
- ⑦ 高先純也, 栗林一彦, 小澤俊平, “Tm_{1-x}Sc_xFeO₃ (0 ≤ x ≤ 1.0) における Sc 置換による六方晶の安定化に関する検証”, 日本金属学会 2017 年春期大会, 2017 年.
- ⑧ K. Kuribayashi, Y. Kono, J. Takasaki, S. Ozawa, Y. Inatomi, M. S. V. Kumar, “Geometrical Condition of Constitutive Ions for Forming Metastable Phase in Sesqui Oxide”, 11th Asian Microgravity Symposium, 2016 年.
- ⑨ K. Kuribayashi, S. Ozawa, K. Nagayama, and Y. Inatomi, “Crystallization Kinetics in Si-1at%Sn during Rapid Solidification in Undercooled Melt”, The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy, 2016 年.
- ⑩ 河野佑太, 栗林一彦, 小澤俊平, 稲富裕光, M. S. Vijaya Kumar, “LnFeO₃(Ln: Lanthanide) における過冷メルトからの準安定相生成の結晶幾何学的条件”, 日本金属学会 2016 年春期大会, 2016 年.

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：小澤 俊平

ローマ字氏名： OZAWA Shumpei

所属研究機関名：千葉工業大学

部局名：工学部

職名：准教授

研究者番号 (8桁)：80404937