

令和元年6月21日現在

機関番号：24403

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14323

研究課題名(和文)酸素四面体ネットワークがもたらす新規量子誘電相

研究課題名(英文) Exploring of a new quantum ferroelectric caused by tetrahedral network structures

研究代表者

石井 悠衣 (Ishii, Yui)

大阪府立大学・工学(系)研究科(研究院)・助教

研究者番号：50708013

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、新規強誘電体である充填トリジマイト型酸化物BaAl₂O₄の構造相転移と、その抑制によって生じる「構造揺らぎ」に注目し、新たな量子誘電相の発現を目指して研究を行っている。本物質では、Baサイトを少量のSrで置換することで強誘電転移が抑制された結果、構造が揺らいだ状態が絶対零度付近まで維持されることが、本研究のこれまでの結果から明らかになっている。本課題では、放射光X線を用いた構造解析と、マクロ物性評価を行うことで、結晶性固体では通常見られない、非晶質的な性質が、本系で見られていることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、これまで研究例が少ない酸素四面体を基本とする新規強誘電体に注目し、強誘電転移の抑制によって生じる構造揺らぎの特徴と、構造揺らぎがマクロ物性に与える影響を調べた。その結果、2.5 K以下の低温で過剰な格子比熱が生じており、非晶質固体において従来知られている過剰比熱の特徴と非常によく類似していることがわかった。放射光を用いた単結晶X線回折の結果からは、本系では結晶の周期性を維持したまま、骨格構造の乱れに起因した短距離相関を形成していることが明らかになった。本結果は、結晶性固体においてそれと相反する非晶質的な性質が見られていることを意味し、学術的に大きな意義をもつと考える。

研究成果の概要(英文)：We focused on a new ferroelectric materials Ba_{1-x}Sr_xAl₂O₄ and investigated structural fluctuation caused by suppression of the ferroelectric phase transition in terms of structural analyses and macroscopic physical properties. By means of structural analyses and characterization of macroscopic physical properties, we clarified that this system exhibits glass-like features in its lattice heat capacity which are unusual in crystalline solids.

研究分野：固体物理、固体化学

キーワード：間接型強誘電体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

充填トリジマイト型酸化物は、アルミニウム(Al)やストロンチウム(Sr)、酸素(O)といった自然界に豊富に存在する元素により構成されるとともに、酸素四面体が3次元的にネットワーク構造を組むという特徴的な結晶構造を有す、熱的・化学的安定性に優れた物質群である。本研究ではこれまでに、充填トリジマイト型酸化物の1つである BaAl_2O_4 強誘電体の構造相転移を調べ、構造相転移温度($T_C = 450 \text{ K}$)で、2つの格子振動モード(それぞれ K_2 , M_2 モード)が共にソフト化していることを明らかにしてきた[1]。さらに、この T_C は少量の Sr 置換によって大きく抑制され $x = 0.07$ 付近で消失するが、 $x = 0.07$ 以上の組成において構造不安定性が解消されていないこと[2]、また x の増加に伴って原子変位の程度を表す原子変位パラメータが増加しており、この原子変位パラメータが 15 K から 800 K という非常に広い温度範囲でほとんど温度変化をせず、大きな値を示すこと[3]などを明らかにしてきた。これらのことから、 $x \geq 0.07$ の組成では構造が揺らいだ領域が広がっていると考えられるが、詳細は明らかではなく、また物性への影響も不明であった。

2. 研究の目的

本研究では、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ が示す特殊な構造揺らぎの詳細と物性への影響を解明するため、以下の研究項目を実施した。まず、(1) $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 単結晶に対して放射光 X 線熱散漫散乱測定を行い、構造相転移が抑制された $x \geq 0.07$ の組成において、各波数ベクトル (K 点, M 点)での熱散漫散乱強度の温度依存性を詳しく評価した。また、(2) 格子振動が密接に関わる物性の1つとして比熱に注目し、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 焼結体の比熱の温度依存性を調べた。

3. 研究の方法

Sr 仕込み量を様々に変化させ、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 単結晶を自己フラックス法を用いて作製した。得られた結晶の化学組成を誘導結合プラズマ発光分析によって決定したところ、 $x = 0.07, 0.14, 0.25, 0.40$ の4種類の組成をもつ結晶の育成に成功したことがわかった。この単結晶を用い、SPring-8 の BL02B1 にて単結晶熱散漫散乱を測定した。また、比熱測定用試料は次のようにして作製した。まず、固相反応法によって作製した $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 粉末を一軸加圧により錠剤成型し、静水圧プレスを行ったのち、1300 で焼結した。得られた焼結体から 2 mm 角の薄片を切り出し、これを 0.2~0.4 mm の厚さに平行研磨した。これらの試料に対し、緩和法によって比熱測定を行った。

4. 研究成果

(1) 常誘電-強誘電相境界での構造不安定性

充填トリジマイト型酸化物 BaAl_2O_4 は、冒頭に述べた M_2 , K_2 モードという2つの不安定な格子振動モードに加え、 Γ -A に沿った弱い構造不安定性をもつことが、第一原理計算から示されている[1]。高温相 ($P6_322$) において K_2 モードは、温度の低下に伴い M_2 モードとともにソフト化するが、静電的に不安定なため T_C 以下で衰退する。その結果、最終的に M_2 モードが凝縮し、低温相 $P6_3$ ($2a$ 構造)を生じる。この低温相 (強誘電相) は、図 1 (a)に示すように少量の Sr 置換によって大きく抑制される。常誘電-強誘電相境界付近にある $x = 0.07$ の単結晶に対し、放射光を用いた単結晶 X 線回折 (SPring-8, BL02B1) を行ったところ、 $2a$ 構造のすぐ隣に、図 1 (b) に示した $\sqrt{3}a$ 構造が、非常に狭い組成範囲で存在することがわかった。 $x = 0.07$ について 300 K および 100 K で得られた回折パターンを図 1 (c),(d)にそれぞれ示す。300 K では K 点に、 $\sqrt{3}a$ 構造に対応する超格子反射が見られている。温度低下に伴って、この K 点での超格子反射強度は発達が見られたが、100 K では強誘電相を示す $2a$ 構造に対応する超格子反射が M 点に見られ

ていることがわかる．さらに，これら M 点, K 点の超格子反射に加え，[001]方向に非整合の衛星反射が見られている．つまり，本系の強誘電-常誘電相境界では，K, M 点に加え，さらに Γ -A 方向の 3 種類の構造不安定性が全て発現していることを意味する．

一方で， x が増加すると， Γ -A 線上，また M 点で見られた超格子反射は消え，K 点での散乱強度は x の増加に伴って減少することがわかった．K 点で観測された散乱強度の最大値と，そのピークの半値幅を図 2(a), (b)にそれぞれ示す．この K 点の散漫散乱は図中に示すように温度の低下に伴って T^* で強度が増大している．しかしながら，構造相転移を起こすことなく T^* 以下では強度を弱め，200 K 以下ではほとんど温度依存を示さずに残存している．この結果は，本系の構造不安定性が低温まで解消されることなく残存していることを示す．また， T^* 以下で超格子反射の発達が見られないことから，長距離秩序としての $\sqrt{3}a$ 構造は発達しておらず，短距離相関となっているものと考えられる．

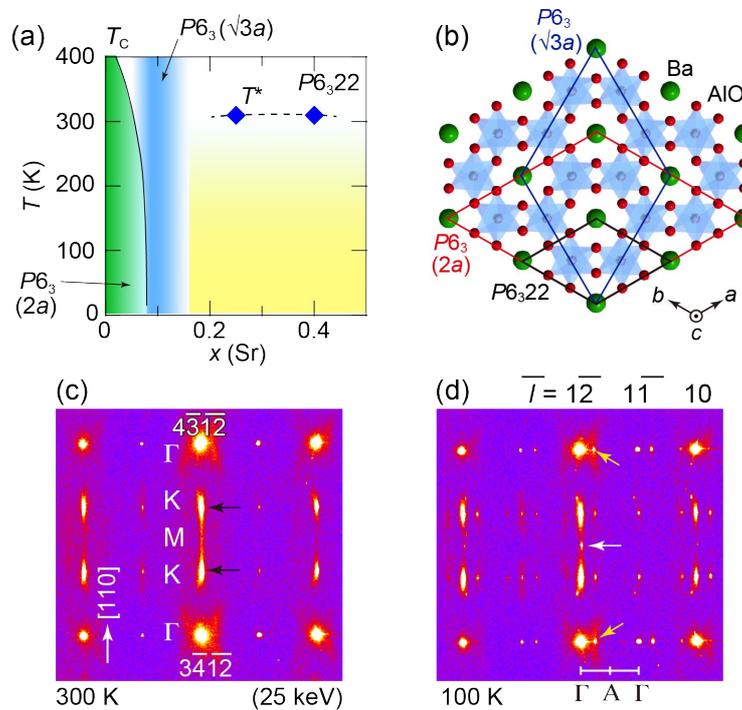


図 1 (a) $Ba_{1-x}Sr_xAl_2O_4$ の相図． T^* は，単結晶熱散漫散乱測定において，K 点での散乱強度が最大となる温度を示す．(b) $Ba_{1-x}Sr_xAl_2O_4$ の結晶構造と，単位胞の関係．(c), (d)は， $x = 0.07$ についてそれぞれ 300 K, 100 K で観測した単結晶 X 線回折パターン (25 keV) ．

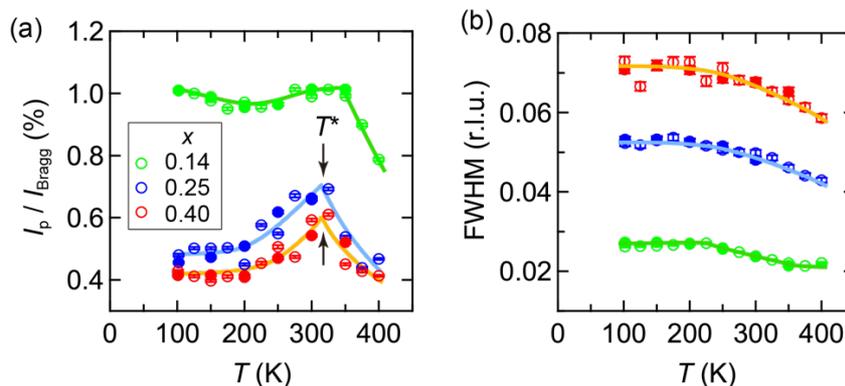


図 2 (a) K 点で観測された散乱強度の最大値の温度依存性．(b) その散乱ピークの半値幅の温度依存性 ．

(2) 格子比熱に見られる非晶質的特徴

$x = 0, 0.07, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$ の組成について, $2 \sim 300$ K の温度範囲で比熱測定を行った. 結果を図 3 に示す. 縦軸は C/T^3 となっている. $x = 0$ では, 4 K 以下で C/T^3 が一定値を示している. つまりデバイモデルから予測される温度依存性に一致している. 一方で, $x \geq 0.2$ の組成では, この傾向から明らかに外れ, 2.5 K 以下で過剰な格子比熱を示している. また, $x = 0$ と比べ, $x \geq 0.07$ の全ての組成で, 10 K 以下で比熱が増加している. これらの過剰比熱の特徴は, 非晶質固体で一般に観測されるものとよく類似しているが, 本物質では単結晶 X 線回折において結晶の周期性に起因する Bragg 回折斑点が明瞭に見られており, 結晶性固体であることは明らかである. 単結晶 X 線熱散漫散乱の解析からは, これらの組成では, 短距離相関が形成されていることがわかり, 本物質で見られた過剰な比熱は, この短距離相関に起因していると考えられる. 本結果は, 結晶性固体においてそれと相反する非晶質的な性質が見られていることを意味し, 現在論文投稿中である.

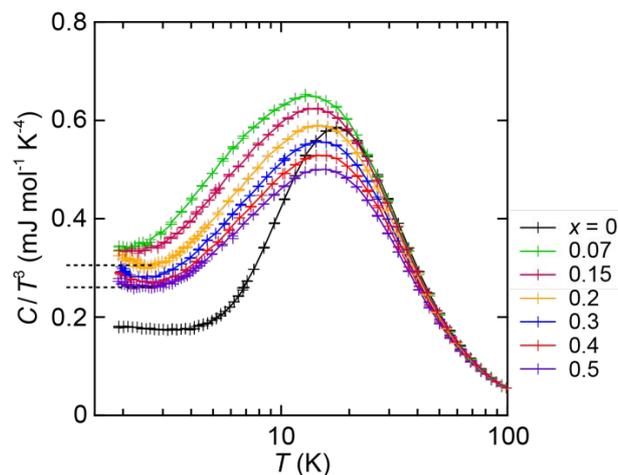


図 3. $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ 焼結体 ($x = 0 \sim 0.5$) の格子比熱の温度依存性. 縦軸は格子比熱を T^3 で割った値を示している.

<引用文献>

- [1] Y. Ishii *et al.*, *Phys. Rev. B* **93** (2016) 134108.
- [2] Y. Ishii *et al.*, *Sci. Rep.* **6** (2016) 19154.
- [3] S. Kawaguchi *et al.*, *Phys. Rev. B* **94** (2016) 054117.

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

- (1) 石井悠衣, “新規酸化物強誘電体 BaAl_2O_4 の構造相転移機構”, *まてりあ*, **57**, 381 (2018). doi:10.2320/materia.57.381 【査読有り】
- (2) Y. Ishii, S. Kawaguchi, K. Asai, S. Mori, “Incommensurate Phase of the Stuffed Tridymite Derivative $\text{BaSrFe}_4\text{O}_8$ ”, *J. Solid State Chem.* **265**, 314 (2018). doi.org/10.1016/j.jssc.2018.06.007 【査読有り】
- (3) Y. Ishii, H. Tsukasaki, S. Kawaguchi, Y. Ouchi, and S. Mori, “Structural investigation of the SrAl_2O_4 - BaAl_2O_4 solid solution system with unstable domain walls”, *J. Solid State Chem.* **249**, 149 (2017). doi.org/10.1016/j.jssc.2017.03.002 【査読有り】
- (4) K. Kurushima, W. Yoshimoto, Y. Ishii, S-W. Cheong, and S. Mori, “Direct observation of charged domain walls in hybrid improper ferroelectric $(\text{Ca,Sr})_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ ”, *Jpn. J. Appl. Phys.* **56**, 10PB02 (2017). doi.org/10.7567/JJAP.56.10PB02 【査読有り】

〔学会発表〕(計 8 件)

- (1) 石井悠衣, 大内雄也, 河口彰吾, 石橋広記, 久保田佳基, 森茂生, “充填トリジマイト型酸化物 $Ba_{0.93}Sr_{0.07}Al_2O_4$ の構造不安定性”, 日本物理学会第 74 回年次大会 (2019 年 3 月, 福岡)
- (2) 大内雄也, 石井悠衣, 河口彰吾, 石橋広記, 久保田佳基, 森茂生, “強誘電相境界における $Ba_{1-x}Sr_xAl_2O_4$ の構造不安定性”, 公益社団法人日本セラミックス協会 第 31 回秋季シンポジウム (2018 年 9 月, 名古屋)
- (3) Y. Ouchi, Y. Ishii, S. Kawaguchi, H. Ishibashi, Y. Kubota, and S. Mori, “Structural instability of $Ba_{1-x}Sr_xAl_2O_4$ ($x = 0.07$) on the border of ferroelectricity”, 2018ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP 2018) (Hiroshima, May, 2018)
- (4) Y. Nakahira, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, H. Moriwake, Y. Ishii, and S. Mori, “Structure Fluctuation and Soft Phonon Modes in Improper Ferroelectric $BaAl_2O_4$ by Single Crystal X-ray Diffraction” 2018ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM Joint Conference (IFAAP 2018) (Hiroshima, May, 2018)
- (5) 石井悠衣, 大内雄也, 岡崎湧一, 河口彰吾, 石橋広記, 久保田佳基, 森茂生, “充填トリジマイト型酸化物 $Ba_{1-x}Sr_xAl_2O_4$ の X 線熱散漫散乱測定”, 日本物理学会第 73 回年次大会 (2018 年 3 月, 千葉)
- (6) 大内雄也, 石井悠衣, 塚崎裕文, 河口彰吾, 森茂生, “特異な構造揺らぎを示す充填トリジマイト型酸化物 $Ba_{1-x}Sr_xAl_2O_4$ の TEM 観察”, 平成 29 年度日本結晶学会年会 (2017 年 11 月, 広島)
- (7) 岡崎湧一, 石井悠衣, 河口彰吾, 浅井海成, 森茂生, “ $BaSrFe_4O_8$ の低温相と高温相の構造解析”, 平成 29 年度日本結晶学会年会 (2017 年 11 月, 広島)
- (8) 石井悠衣, 大内雄也, 岡崎湧一, 河口彰吾, 塚崎裕文, 谷口泰樹, 森茂生, “充填トリジマイト型酸化物 $Ba_{1-x}Sr_xAl_2O_4$ の特異な構造揺らぎ”, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム (2017 年 9 月, 神戸)

〔図書〕(計 0 件)

〔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: mori-lab.mtr.osakafu-u.ac.jp

6 . 研究組織

(1)研究分担者:なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名: 河口 彰吾

ローマ字氏名: Shogo Kawaguchi

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。