

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 25 年 5 月 16 日現在

機関番号：13701

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008～2012

課題番号：20540369

研究課題名(和文)類似構造をもつ強誘電性及び超伝導性酸化物の相転移と量子ゆらぎの理論

研究課題名(英文) Theoretical Approach on Quantum Fluctuation and Phase Transition in Ferroelectric and Superconducting Oxides with the Similar Perovskite Structure

研究代表者

松下 栄子 (MATSUSHITA EIKO)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：20183105

研究成果の概要(和文): 強誘電体分野でも超伝導分野でも、ペロフスカイト型およびその類似構造をもつ酸化物を共通項にして研究すると、量子ゆらぎや相転移という観点で意外にも関連性があり、現在注目のトピックスを解明することに成功した。リラクサー強誘電体の出現条件、銅酸化物と共通性をもつフォノン系超伝導(フルーレン、 MgB_2 等)で成果を出した。

研究成果の概要(英文): Recent topics in the field of ferroelectrics and superconductors were investigated from the point of view of a common quantum fluctuation and phase transition in oxides with the similar Perovskite-like structures; for example, the conditions to derive relaxor ferroelectrics in mixed perovskite oxides, the analysis of fullerene superconductivity related with Cu-oxides high- T_c superconductors.

交付決定額

(金額単位:円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	700,000	210,000	910,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
2012年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：物性物理学理論

科研費の分科・細目：物理学・数理物理・物性基礎

キーワード：強誘電性、超伝導、ペロフスカイト酸化物、相転移、量子効果、相境界、リラクサー、イオン伝導

1. 研究開始当初の背景

ペロフスカイト構造(ABO_3 型)及びその関連の類似構造をもつ酸化物は、誘電体から電気伝導体さらに超伝導体に至るまで幅広く存在し興味深い物性を示す。そして酸素八面体の積層構造を変化させると、強誘電性でも超伝導性でも類似した構造のところ転移点が高くなったり構造相転移の相境界近傍で応用上の有用な特性が見つかったりする点で大層興味深い。つまり、酸素八面体の積層構造に特有のフォノンが特異な物性の

発現に大事な役割を担っていて、種々の相転移をもたらす量子ゆらぎの正体が重要な鍵を握っていると考えられる。このような観点から応用に繋がる物性を開発することは有意義と考え、この研究課題を目論んだ。従って、研究内容は誘電体分野と超伝導分野の双方のトピックスに触れるものとなった。しかし、通常は、誘電体分野と超伝導分野は真逆のもので、両方の観点を視野に入れて攻略する研究は極めて稀で、チャレンジする例が少ないのが現状である。また、社会的な要

請の中で研究する必要がある。例えば、誘電体で有望視される大きな電気機械結合係数や小型で大容量のコンデンサーを作るのに重宝されるリラクサー特性を例にとると、地球環境を汚す Pb 系酸化物 PbTiO_3 を含むことは大問題で、その有用な特性だけを、無害な BaTiO_3 等で置換、探索するにはどうすればよいか、両者の関連性や相違点を探る観点に立って研究が求められていた背景がある。

2. 研究の目的

ペロフスカイト型関連の酸化物は、強誘電体でも超伝導体でも応用上注目すべき特性を有し、その構造やメカニズムに共通性があるとすれば、物性物理学の見地から究明する価値が高い。そこで、現在の物性物理が抱えるテーマの中でそのメカニズムの早期解明が望まれる3つのサブテーマを掲げ、ペロフスカイト型とその変形である類似構造をもつ酸化物において、相転移点近傍の量子ゆらぎを理論的に解き明かし、応用に繋がる物性を開発、制御する方策を提唱することを目的とした。

- (1)ペロフスカイト型強誘電体の相境界(リラクサー特性の探索)
- (2)量子ゆらぎによる常誘電性と高温超伝導
- (3)酸化物中の高速イオン伝導(クリーンな燃料電池およびバッテリーの開発)

3. 研究の方法

研究手法は解析理論が主で、数学力を駆使した数式展開と、ワークステーションを用いた数値計算との併用で遂行した。

4. 研究成果

(1)ペロフスカイト型強誘電体の相境界

1 2次転移の理論での解釈

デバイス開発に有用なリラクサー特性の出現条件を突き止めた。ランダウ現象論を第一原理計算の結果と照合させることにより、2次転移の相図でも、リラクサーの出現を提示するモルフォトピック相境界(MPB)(正方晶と菱面体相とを分かちほぼ垂直な境界)の幅広い領域を導出することに成功した。

2 1次転移の理論での解釈

1次転移の現象論は、従来煩雑なパラメータの処理になりがちで相図を求められないままだったが、筆者は数学的に巧妙な一般式を導くことにより問題点を回避し、以下の成果を得た。

・ PbTiO_3 を含む混晶の相図でMPB領域を導出したところ、4次の分極の異方性を用いて

出現領域を決めると、混晶の濃度領域は BaTiO_3 に見られるような逐次転移の起こる領域と完全に一致することを突き止めた。よって、誘電体分野の変位型相転移を起こすペロフスカイト型酸化物を統一的に解釈することができ、リラクサーの出現条件を提唱することができた。

・さらに、その結果、これまで説明できていなかったMPB領域の圧力効果や、MPBが[110]方向の電場効果にのみ影響し、菱面体相への転移温度が低下するという、最近の実験結果の説明にも初めて成功した。国際学会での口頭発表2件と論文発表4件を行なった。

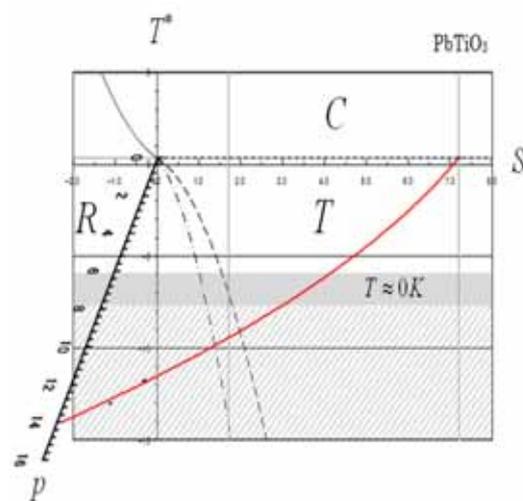


図1. 換算温度 T^* 、分極の4次項の異方性 S および圧力 p に関する相図(C: 立方晶相、T: 正方晶相、R: 菱面体相) 赤い曲線は特異な PbTiO_3 が圧力下で BaTiO_3 と同じMPB領域(リラクサー特性の出現領域)に移ることを示す。

(2)量子ゆらぎによる常誘電性と高温超伝導

ペロフスカイト型の変形構造で起こる銅酸化物の高温超伝導体について、La系、Y系、Bi系の積層構造の変化に伴い、クーパー対を作る擬粒子に關与するLOフォノンに着目した理論を展開した。また、フォノン系でありながら転移点 T_c が高く、かつLa系とも共通要素をもつ2つの物質として、フラーレン fcc- A_3C_{60} と MgB_2 をとりあげ、実空間表示での微視的理論を展開し、BCS拡張理論の一般式を導いて説明した。しかし、研究遂行中に Cs_3C_{60} で A-15 型フラーレンが酸化物高温超伝導体と類似の相図をもつという実験結果が英国グループによって浮上したので、急遽 A15-fcc 構造変化も含めて、フォノン系超伝導体の T_c の限界と高温超伝導体との接点ま

で含めて解釈した。国際学会と国内学会での口頭発表の他、論文発表3件を行なった。さらに、 MgB_2 はフォノン系超伝導の一種であるが、クラスターをもつパイロクロア酸化物の超伝導とも特異なフォノン(ラットリングあるいは光学フォノン)を有する点が影響するとわかり、その共通点があることに注目して、非調和振動が効いた特有の超伝導機構として説明することができた(発表準備中)。

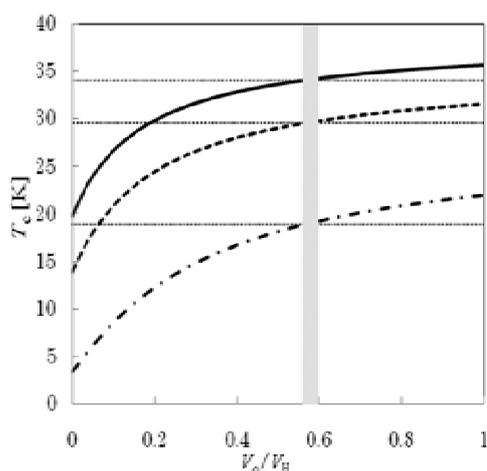


図2 . fcc 構造をもつフラレン超伝導体における転移点 T_c と光学フォノンの貢献度の関係(実線: Cs_3C_{60} , 破線: Rb_3C_{60} , 鎖線: K_3C_{60} , いずれも実験値は共通の貢献度 0.6 で説明できる。A15 型の場合は、横軸を有効相互作用に直して計算した結果、 Cs_3C_{60} の場合のみ fcc 構造より T_c が上昇し、フォノン系の上限で 40K 近い値が可能となることを証明した。

(3)酸化物中の高速イオン伝導

燃料電池、リチウム二次電池の開発のために機構解明が必要なので、ペロフスカイト型とその類似構造の酸化物中を H^+ , Li^+ , Ag^+ の各イオンが高速移動する電気伝導現象について、個々のイオン伝導を説明する微視的理論を提唱した。量子効果の大小や、イオンが移動可能な積層構造の違い(ペロフスカイト型、スピネル型等)、伝導機構が熱拡散型からトンネル効果型に移行する温度の予言など、物性物理上興味深い物理量を国際学会で提案できたが、追隨する実験の方は遅れている。

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 7 件) 全て査読有

- 1) Eiko Matsushita, K. Sugiyama & K. Nozawa, "Field Effect on Displacive First-Order Transition in Relaxor Ferroelectrics", *Jpn. J. Appl. Phys.* **51** (2012) 09LE04(1-4).
<http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.51.09LE04>
- 2) Eiko Matsushita & K. Sugiyama, "Conditions of Morphotropic Phase Boundary in Perovskite-Oxides", *Ferroelectrics* **428** (2012) pp.49-56.
DOI:10.1080/00150193.2012.675269
- 3) Eiko Matsushita & S. Kusaba, "Aspect on T_c -Enhancement and FCC-A15 Structural Change in Cs_3C_{60} Superconductors", *J. Phys. Soc. Jpn.* **80** (2011) 074714-(1-6).
DOI:10.1143/JPSJ.80.074714
- 4) Eiko Matsushita, "Attempt at Extended BCS-Like Theory to Explain Fullerene Superconductors", *Prog. Theor. Phys.* **125** (2011) pp.1021-1034.
- 5) Eiko Matsushita, "Theoretical Aspect on Relaxor Appearance in Mixed Perovskite Oxides", *IEEE-ISAF* (2010) A5-(1-4).
- 6) K. Namikawa, K. Nasu & Eiko Matsushita, "Direct Observation of the Critical Relaxation of Polarization Clusters in $BaTiO_3$ Using a Pulsed X-Ray Laser Technique", *Phys. Rev. Lett.* **103** (2009) 197401-(1-4).
- 7) Eiko Matsushita & K. Hirayama, "Role of LO Phonon on Pseudo-Gap Phase in High- T_c Cuprate Superconductors", *J. of Physics: C-S* **150** (2009) 052158-(1-8).

[学会発表](計 6 件)

- 1) Eiko Matsushita, "Field Effect on Displacive Type First-Order Transition in Relaxor Ferroelectrics" (リラクサー特性をもつ変位型 1 次転移の外場効果), FMA-29 (第 29 回強誘電体応用会議) (May 23, 2012) コープイン京都, Kyoto.
- 2) Eiko Matsushita, "Conditions of Morphotropic Phase Boundary in Perovskite-Oxides", EMF 2011 European Meeting on Ferroelectricity, (June 28, 2011) Bordeaux University, Bordeaux, France.
- 3) Eiko Matsushita, "A Model for FCC-A15 Change and T_c -Enhancement in Cs_3C_{60} Superconductors" (フラレン超伝導体 Cs_3C_{60} の FCC-A15 構造変化と

- T_c 上昇の理論モデル), 39th Fullerenes-Nanotubes General Symposium, (September 6, 2010) 京都大学百周年記念ホール, Kyoto.
- 4) Eiko Matsushita, "Theoretical Aspect on Relaxor Appearance in Mixed Perovskite-Oxides", 19th International Symposium on the Applications of Ferroelectrics, (August 10, 2010) Edinburgh Conference Center, Edinburgh, UK.
- 5) Eiko Matsushita, " T_c -Enhancement and FCC-A15 Structure Change in C_{60} -Based Superconductors", 9th International Conference on Materials and Mechanisms of Superconductivity, (September 8, 2009) Keio Plaza Hotel, Tokyo.
- 6) Eiko Matsushita, "Role of LO Phonon on Pseudo-Gap Phase in High- T_c Cuprate Superconductors", 25th International Conference on Low Temperature Physics, (August 7, 2008) RAI Convention Center, Amsterdam, Netherlands.

〔図書〕(計 1 件)

- 1) 松下栄子「量子論のエッセンス」(裳華房)2010.11 発行(総ページ数 130)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

松下 栄子 (MATSUSHITA EIKO)

岐阜大学・工学部・教授

研究者番号：20183105

(2) 研究分担者

なし()

研究者番号：

(3) 連携研究者

なし()

研究者番号：