

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 25 日現在

機関番号：32606

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2012～2014

課題番号：24360275

研究課題名(和文) 極性構造をもつ新規リチウムナイオベート型化合物の合成と機能開拓

研究課題名(英文) Synthesis of LiNbO<sub>3</sub>-type compounds with polar structure and their functional properties

研究代表者

稲熊 宜之 (Inaguma, Yoshiyuki)

学習院大学・理学部・教授

研究者番号：00240755

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：極性物質は、強誘電性、圧電性、非線形光学特性等の構造の非中心対称性に基づく機能を示し、強誘電体メモリ、電気を機械的エネルギーに変換(または逆変換)するための圧電素子、光の波長変換機能をもつ非線形光学素子等に应用可能である。本研究では、極性物質の基礎を築くことを目的として、極性構造をもつリチウムナイオベート型化合物に着目し、物質探索と機能開拓に取り組んだ。その中で、亜鉛チタン酸化物ZnTiO<sub>3</sub>をはじめ新規リチウムナイオベート型化合物の合成をおこない、結晶構造、極性等の物性を調べ、構成元素、構造、物性の関係を明らかにした。また、物質探索の過程でペロブスカイト型構造をもつ新たな極性物質も見出した。

研究成果の概要(英文)：Polar materials exhibit properties attributable to their non-centrosymmetric structures such as ferroelectricity, piezoelectricity, non-linear optical properties, and are applicable to ferroelectric memory devices, piezoelectric devices through which electricity transforms into mechanical energy and vice versa, non-linear optical devices with wavelength conversion function, and so on. In this study, to establish the foundation of polar materials, we focused our attention to lithium niobate compounds with a polar structure and worked on the search of novel compounds and development of their functional properties. As the results, we successfully synthesized lithium niobate type compounds such as zinc titanate, ZnTiO<sub>3</sub>, investigated their crystal structure and properties such as polarity, and elucidated the relationship between constituent ions, structure, and functional properties. Furthermore, a novel polar material with a perovskite structure was found in the course of material search.

研究分野：無機固体化学

キーワード：リチウムナイオベート 極性 高圧合成 強誘電性 二次ヤーン - テラー効果 ペロブスカイト 光第  
二高調波発生 相転移

### 1. 研究開始当初の背景

極性物質は、強誘電性、圧電性、焦電性、非線形光学特性等の構造の非中心対称性に基づく機能を示し、基礎的にも応用的にも非常に重要な物質群である。また、磁性イオンを含む極性物質は強磁性と強誘電性を併せ持つマルチフェロイクス物質としての可能性を秘めていることから磁性イオンを含む新規極性物質の探索も盛んに行われている。

極性物質の中で  $\text{LiNbO}_3$  (以下では LN と省略する) 型化合物である  $\text{LiNbO}_3$  および  $\text{LiTaO}_3$  は、非線形光学素子、圧電素子および焦電素子として広く利用されているが、機能性物質として認知されているのはこれらの物質のみであり、極性物質が持つ可能性を考えれば、LN 型化合物の機能開拓は不十分だと言える。

LN 型化合物は、数多くの物質が知られているペロブスカイト型化合物と類似構造をもつにも関わらず、常圧で合成できる化合物は少なく、また、これまで高压合成で得られる LN 型化合物として  $\text{MnTiO}_3$ 、 $\text{CuTaO}_3$ 、 $\text{FeTiO}_3$ 、 $\text{MnSnO}_3$  等の報告 (Syono et al., *J. Phys. Chem. Solids*, 1969、Sleight et al., *Mater. Res. Bull.*, 1970、Ko et al., *Phys. Chem. Mineral*, 1988、Leinenweber et al., *ibid.*, 1991、1995) があるが、ほとんどが地球科学的見地からの研究であり、物性に関する報告はほとんどなかった。このような背景から、LN 型化合物については材料設計に必要な基礎的研究が不足しており、前述したような機能を有する材料が開発できずに今日に至っている。

申請者らは LN 型酸化物  $\text{ZnSnO}_3$  の高压合成に成功し、この物質が極性をもつことを明らかにした (Inaguma et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008)。またさらに物質探索を行った結果、新規 LN 型酸化物  $\text{PbNiO}_3$  および  $\text{CdSnO}_3$  の合成に成功し (Inaguma et al., *J. Phys. Conf.*, 2010)、これらが極性構造をもつことを明らかにした。特に  $\text{PbNiO}_3$  は、 $\text{Pb}^{4+}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$  という特異な価数状態を示すこと、また高压合成によりペロブスカイト相が得られるが、常圧下  $200^\circ\text{C}$  付近で熱処理すると LN 相へ相変化する事が明らかになった。(Inaguma et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2011) これらの結果から、図 1 に示すように極性構造をもつ LN 化合物は、ペロブスカイト型化合物と同様さまざまな元素を許容でき、極性を維持しつつ、構成元素の選択により、磁性、電気伝導性等の物性の付与や誘電性、圧電性など物性の制御が可能になると考え、LN 型化合物の合成および機能開拓を系統的に行うべきとの思いを強くした。

### 2. 研究の目的

以上の背景を踏まえ、本研究では LN 型化合物について、(1) 抗電場制御による分極の反転 (2) ペロブスカイト - LN 相境界を利用した高い外場応答性の実現 (3) マルチフェロイック等の新規機能開拓 (4) 非線形光学特性の向上を目標とし、LN 型化合物の機能

開拓、新規機能性 LN 型化合物を創製に取り組んだ。

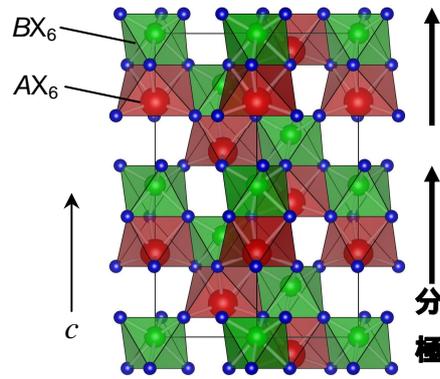


図 1  $\text{LiNbO}_3$  型化合物  $ABX_3$

### 3. 研究の方法

以下、それぞれの目標を実現するための具体的な方法について詳述する。

#### (1) 抗電場制御による分極の反転

LN 型酸化物の強誘電体としての応用を考えた場合、抗電場が大きく分極反転が実現されていないことが問題となっている。そこで本研究では金属 - 陰イオン間の化学結合を制御することを意識し、これまで対象としてきた酸化物に加えて、LN 型酸化フッ化物および酸化窒化物への展開を図り化学結合制御に基づく抗電場制御を試みる。また、陰イオンの複合化に伴う構造・物性への影響について調べる。

#### (2) ペロブスカイト - $\text{LiNbO}_3$ 相境界を利用した高い外場応答性の実現

ペロブスカイト相と LN 相は酸素八面体が頂点共有しているという点で構造に類似性があり、実際に  $\text{PbNiO}_3$  が  $200^\circ\text{C}$  という低い温度でペロブスカイト相から LN 相へ転移することはこれらの構造の類似性に起因すると考えられる。したがって、これら両相間では固溶体形成あるいは、新規相の存在が予想され、これらの相境界を利用した外場応答性の高い材料の開発が期待される。そこで本研究では既存のペロブスカイトと LN 型化合物の固溶体形成あるいは、新規相の探索を行い、相境界領域の圧電性等の巨大物性発現の可能性を検討する。

#### (3) マルチフェロイック等の新規機能開拓

申請者らは LN 型酸化物  $\text{MnTiO}_3$  および  $\text{MnSnO}_3$  において弱強磁性転移に伴う誘電率の異常を観測し、誘電性と磁性に相関があることを明らかにした (Aimi et al., *Inorg. Chem.*, 2011)。このことから、磁性イオンを含む LN 型化合物は、強誘電性 - 強磁性マルチフェロイック物質の候補として考えられる。そこで本研究では LN 型化合物  $ABX_3$  の A または (かつ) B イオンサイトに Mn、Fe、Co、Ni 等の磁性イオンの導入し、マルチフェロイック物質の探索、合成を行う。

#### (4) 非線形光学特性の向上

申請者が合成に成功した  $\text{ZnSnO}_3$  の非線形光学特性は石英の約 50 倍と比較的大きな値が観測されているが、 $\text{LiNbO}_3$  (石英の 600 倍) には及ばない。このことから、非線形光学特性の向上のためには元素選択や元素置換を行い、構成元素、結晶構造および非線形光学特性の関係を明らかにする必要がある。そこで本研究では新規物質の合成、結晶構造、非線形光学特性の評価を行い、得られた知見をフィードバックすることで非線形光学特性向上を目指す。

#### 4. 研究成果

主な研究成果について以下に示す。

##### (1) 新規 LN 型酸フッ化物、酸窒化物の合成

陰イオンとして酸化物イオン以外の陰イオンも含む複合陰イオン化合物は、従来の酸化物とは異なる物性の発現が期待され、ペロフスカイト型酸窒化物、酸フッ化物を中心に新規物質の探索、構造解析、物性測定等、活発な研究が行われている。一方、ペロフスカイト型化合物の類似化合物である LN 型化合物については、酸窒化物、酸フッ化物の合成がほとんど報告されていない。そこで本研究では、アニオンの複合化が構造や物性に与える影響を調べるために、高温高压発生装置を用い、新規 LN 型酸フッ化物、酸窒化物の合成を試みた。

LN 型酸フッ化物については、 $\text{MnO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{FeOF}$  を  $\text{MnFeO}_2\text{F}$  組成となるよう混合し、5~7GPa の圧力下、800~1200 で加熱することで合成を試みた。800 以上で合成した試料では、LN 型とは異なる構造をもつ新規化合物とスピネル型化合物の混相が得られた。新規化合物についてその組成を調べたところ、 $\text{Mn}_2\text{FeO}_3\text{F}$  組成を持つ化合物であることが明らかとなり、目的組成を持つ新規 LN 型酸フッ化物は得られなかった。

LN 型酸窒化物については、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TaON}$  を原料として、 $\text{MnTaO}_2\text{N}$  組成となるよう混合し、5~7 GPa の圧力下、1000~1700 で合成した。その結果、LN 型構造を持つ新規化合物が得られたものの、1000~1500 で合成した試料では  $\text{TaON}$  が、1700 で合成した試料には未知相が不純物として含まれており、単相の試料を得ることができなかった。また LN 型構造を持つ新規化合物について金属イオン組成を調べたところ、目的組成 ( $\text{Mn}:\text{Ta}=1:1$ ) からずれた  $\text{Mn}:\text{Ta}=1:0.7$  になっていることが明らかとなった。このことから、LN 型構造を持つ新規化合物は、 $\text{MnTaO}_2\text{N}$  に比べ  $\text{Mn}$  を多く含む、 $(1-x)\text{MnTaO}_2\text{N}-x\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  固溶体になっていると考え、 $x=0.00\sim 1.00$  の組成で  $\text{MnO}$ 、 $\text{TaON}$ 、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  を混合し、7 GPa、1300 で加熱することでその合成を試みた。その結果、 $0.75\text{MnTaO}_2\text{N}-0.25\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  で LN 型構造を持つ新規化合物が単相で得られた (図 2)。得られた化合物について組成分析を行ったところ、金属イオン比、陰イオン比はそれぞれ

$\text{Mn}:\text{Ta}=1:0.66(8)$ 、 $\text{O}:\text{N}=1:0.20(2)$  となり、目的組成 ( $\text{Mn}:\text{Ta}=1:0.72$ 、 $\text{O}:\text{N}=1:0.20$ ) と誤差範囲内で一致した。また、 $0.75\text{MnTaO}_2\text{N}-0.25\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  の格子定数は  $a=5.3393(2)\text{\AA}$ 、 $c=14.1160(5)\text{\AA}$  と端成分である  $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  ( $a=5.4308\text{\AA}$ 、 $c=14.1194\text{\AA}$ ) とは異なっていた。これらの事から、合成された化合物は、 $0.25\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9-0.75\text{MnTaO}_2\text{N}$  ( $\text{Mn}(\text{Mn}_{1/6}\text{Ta}_{5/6})\text{O}_{2.5}\text{N}_{0.5}$ ) の組成を持つ、新規 LN 型酸窒化物だと判断した。現在、この化合物について構造解析、物性測定など進めている。

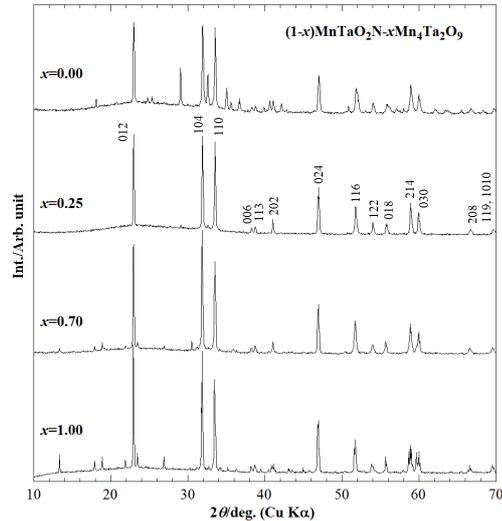


図 2  $(1-x)\text{MnTaO}_2\text{N}-x\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  ( $x=0.00$ ,  $0.25$ ,  $0.70$  and  $1.00$ ) の X 線回折図形。

##### (2) A サイト秩序型二重ペロフスカイト $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ 新しい極性酸化物

これまで様々な LN 型酸窒化物の合成を行ってきたが、高電界下での絶縁性が不十分であるため、強誘電性 (電場による分極反転) の確認ができていなかった。そこで、3. で述べた(1)の抗電場制御と(2)のペロフスカイト-LN 相境界を利用した高い外場応答性の実現を意識し  $\text{CaTiO}_3$ - $\text{MnTiO}_3$  固溶系の合成を行った。合成の過程で、新規構造を持つ  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  を見出した。この物質は単結晶 X 線回折測定および SHG 測定により極性空間群  $P4_2mc$  (No. 105、点群:  $4mm$  ( $C_{4v}$ )) に属する A サイト鎖状秩序型二重ペロフスカイト構造という新規構造をもつことが明らかになった。図 3 に結晶構造を示す。頂点共有した  $\text{TiO}_6$  八面体からなる骨格構造をもち、酸素八面体のチルトの Glazer notation は  $a^+a^+c^-$  である。そして、その隙間に存在する  $\text{Ca}$  および  $\text{Mn}$  は  $c$  軸方向に鎖状に並んで規則配列している。 $\text{Mn}$  は四面体 (tet) および平面配位 (sq) をとり、すべての  $\text{Mn}$  は  $c$  軸にそって同方向にシフトしている。また、 $\text{TiO}_6$  八面体中の  $\text{Ti}$  はほぼ  $c$  軸方向にシフトし、 $\text{Ti}$  のシフトによる双極子モーメントを足し合わせると  $\text{Mn}$  のシフトと同じ  $c$  軸方向を向いている。これらの  $\text{Mn}$  と  $\text{Ti}$  のシフトの結果、 $c$  軸方向に自発分極が生じている。この系においても LN 型

酸化物と同様に陽イオン間反発に基づき自発分極が生じ、イオンの配列の幾何学によって極性が発現している。この物質では二次Jahn-Teller効果とAサイト秩序が協奏的に作用しており、新しいタイプの極性物質であるといえる。そして、この物質は電場による分極反転が観測されたことから強誘電体であること、高温における誘電率、SHG、示差走査熱量分析および放射光粉末X線回折測定から、630 Kにおいて秩序無秩序型強誘電相転移が起こることが確認された。さらにこの物質は10 Kで反強磁性を示し、マルチフェロイック物質であることがわかった。

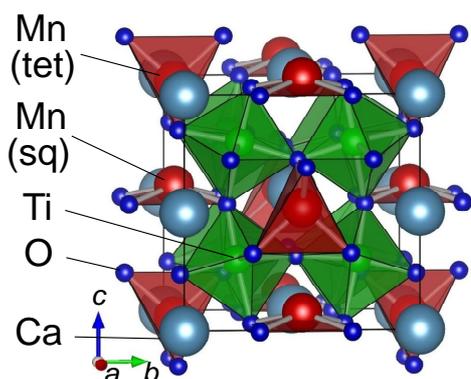


図3 CaMnTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>の結晶構造。

(3) ZnTiO<sub>3</sub> リチウムナイベート型酸化物における構造、二次ヤーン-テラー効果と極性の関係

図1を見るとわかるように、LN型構造ではB-A-空位-B-A-配列の結果、陽イオンはc軸方向に対称中心の位置(Aイオンについてはすぐ下の酸素の位置、BイオンについてはBX<sub>6</sub>八面体の中心位置)から同じ向きに変位する結果、c軸方向に分極が生ずる。つまり、陽イオン間(A-Bイオン間)の反発によって双極子モーメントが生じ、B-A-空-B-A-の陽イオン配列の結果、結晶全体として極性を生じたと考えることができる。このことは、LN化合物において元素選択により極性を制御できることを示唆している。実際に、いくつかのLN型酸化物のSHG(光第二次高調波発生)強度と誘電率について調べたところ、MnTiO<sub>3</sub>、LiNbO<sub>3</sub>、LiTaO<sub>3</sub>のようにTi<sup>4+</sup>、Nb<sup>5+</sup>、Ta<sup>5+</sup>などのd<sup>0</sup>電子配置を持つ二次ヤーン-テラーイオンを含む場合、MnSnO<sub>3</sub>やZnSnO<sub>3</sub>等のスズ化合物に比べて大きいことがわかった。これは、二次Jahn-Tellerイオンの高い電子分極能にもとづく。これらの成果を踏まえ、ZnSnO<sub>3</sub>のSnをTiで置換したZnTiO<sub>3</sub>がより高い分極と非線形光学特性を示す化合物となると考え、LN型ZnTiO<sub>3</sub>に着目した。イルメナイト(IL)構造をもつZnTiO<sub>3</sub>はItoら(Ito et al., *Phys. Chem. Mineral*, 1979)によって20 GPa以上の圧力ではZnOとTiO<sub>2</sub>に分解することが報告されているが、ペロブスカイト(Pv)相あるいはLN相の報告はなかった。

そこで、IL型ZnTiO<sub>3</sub>を原料に用いてより低い圧力で合成を試みたところ、16-17 GPa、1100-1200°Cの合成条件でLN型ZnTiO<sub>3</sub>が得られた。SHG測定および構造解析により、16 GPa、1200°Cの条件で合成したZnTiO<sub>3</sub>はLN型構造(空間群: R3c)をもつ極性結晶であることが確認された。また実験および計算の両面から、高圧下ではPv相として存在し、減圧時にLN相へ転移することが予想され、これまでのLN型化合物と同様な挙動を示すことが示唆された。その後、高圧下でのその場X線回折実験によりそのことが確かめられた。構造解析からLN型ZnTiO<sub>3</sub>はZnSnO<sub>3</sub>と比べるとその酸素八面体歪みが大きく、YAG:Ndレーザー(λ=1064 nm)を用いて、粉末法によりSHG測定を行ったところ、ZnTiO<sub>3</sub>のSHG強度はZnSnO<sub>3</sub>の24倍であった。図4にLN型酸化物におけるBイオンの中心対称位置からのずれδ<sub>ZB</sub>とBO<sub>6</sub>酸素八面体の歪みΔ(= 1/6Σ<sub>i</sub>{(d<sub>i</sub>-d<sub>av</sub>)/d<sub>av</sub>}<sup>2</sup>、ここでd<sub>i</sub>はB-O間距離、d<sub>av</sub>はその平均の関係を示す。図4からわかるように、Bイオンとしてd<sup>0</sup>電子配置をもつTi<sup>4+</sup>、Nb<sup>5+</sup>、Ta<sup>5+</sup>を含むときBO<sub>6</sub>酸素八面体歪みが顕著であり、大きな歪みおよびそれに伴う高いSHG強度は、空のd軌道と酸素O 2p軌道の相互作用に基づく二次ヤーン-テラー効果に起因することがわかった。第一原理計算においてもBイオンとしてd<sup>0</sup>電子配置をもつ場合、Bornの有効電荷Z\*が大きく、これを支持している。ここで、Z\*はテンソル量であり、イオンがuだけ変位したときの分極変化 P=(e/Ω)Z\*u(eは素電荷、Ωは格子体積)から求められ、分極応答の大きさに対応する。

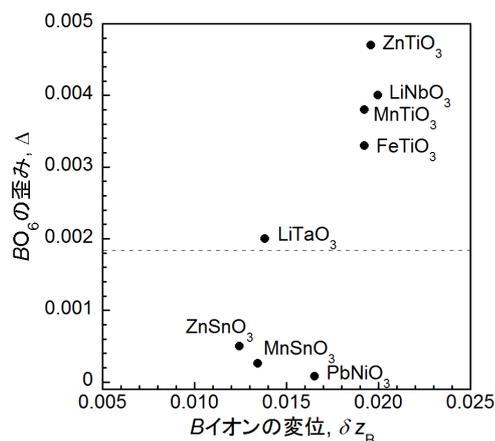


図4 さまざまなLiNbO<sub>3</sub>型酸化物における中心対称位置からのBイオンの変位とBO<sub>6</sub>八面体の歪みの関係。

(4) 成果のまとめ

これまで得られた実験結果から、LN型化合物ABX<sub>3</sub>の極性は、LN型構造におけるAおよびBイオンの配列の幾何学とA-B間の陽イオン間反発に基づくこと、またTi<sup>4+</sup>、Nb<sup>5+</sup>、Ta<sup>5+</sup>等のd<sup>0</sup>電子をもつイオンを含む場合、二

次ヤーン - テラー効果によりその極性が強化されることが明らかになった。また、極性構造をもつ LN 型化合物にさまざまな機能性を付与すること、協調的な物性の発現が可能であることがわかった。さらに物質探索の中で A サイト秩序型二重ペロブスカイトという新たな極性化合物群が見出された。今後、構成元素の選択によりさらに新しい機能開拓の実現が期待される。

#### 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 6 件)

M. Akaogi, K. Abe, H. Yusa, H. Kojitani, D. Mori, Y. Inaguma, “High-pressure phase behaviours of  $\text{ZnTiO}_3$ : ilmenite-perovskite transition, decomposition of perovskite into constituent oxides, and perovskite-lithium niobate transition”, *Phys. Chem. Minerals*, in press (2015).

DOI: 10.1007/s00269-015-0733-1

稲熊 宜之、相見 晃久、勝又 哲裕、森大輔、“極性構造をもつペロブスカイト関連化合物の高圧合成と機能開拓”、高圧力の科学と技術、査読有、**24**(3)、212-222 (2014).

DOI: 10.4131/jshpreview.24.212

Yuichi Shirako, Xia Wang, Yoshihiro Tsujimoto, Kie Tanaka, Yanfeng Guo, Yoshitaka Matsushita, Yoshihiro Nemoto, Yoshio Katsuya, Youguo Shi, Daisuke Mori, Hiroshi Kojitani, Kazunari Yamaura, Yoshiyuki Inaguma, and Masaki Akaogi, “Synthesis, Crystal Structure, and Electronic Properties of High-Pressure  $\text{PdF}_2$ -Type Oxides  $\text{MO}_2$  ( $M = \text{Ru, Rh, Os, Ir, Pt}$ )”, 査読有, *Inorg. Chem.*, **53**(21), 11616–11625 (2014).

DOI: 10.1021/ic501770g

Akihisa Aimi, Daisuke Mori, Ko-ichi Hiraki, Toshihiro Takahashi, Yue Jin Shan, Yuichi Shirako, Jianshi Zhou, and Yoshiyuki Inaguma, “High-Pressure Synthesis of A-Site Ordered Double Perovskite  $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$  and Ferroelectricity Driven by Coupling of A-Site Ordering and the Second-Order Jahn–Teller Effect”, 査読有, *Chem. Mater.*, **26**(8), 2601–2608 (2014).

DOI: 10.1021/cm500016z

Yoshiyuki Inaguma, Akihisa Aimi, Yuichi Shirako, Daichi Sakurai, Daisuke Mori, Hiroshi Kojitani, Masaki Akaogi, and Masanobu Nakayama, “High-Pressure Synthesis, Crystal Structure, and Phase Stability Relations of a  $\text{LiNbO}_3$ -Type Polar Titanate  $\text{ZnTiO}_3$  and Its Reinforced Polarity by the Second-Order Jahn–Teller Effect”, 査読有, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**(7), 2748–2756 (2014).

DOI: 10.1021/ja408931v

Yoshiyuki Inaguma, Daichi Sakurai, Akihisa Aimi, Masashi Yoshida, Tetsuhiro Katsumata, Daisuke Mori, Jeongho Yeon, P. Shiv Halasyamani, “Dielectric properties of a polar  $\text{ZnSnO}_3$  with  $\text{LiNbO}_3$ -type structure”, 査読有, *J. Solid State Chem.*, **195**, 115–119 (2012).

DOI: 10.1016/j.jssc.2012.07.036

[学会発表](計 23 件)

稲熊 宜之、相見 晃久、森大輔、“リチウムナイオベート型酸化物  $\text{LiSbO}_3$  の高圧合成”、結晶構造および極性、日本化学会第 95 春季年会(2015 年 3 月 26 日–29 日)、日本大学理工学部船橋キャンパス(船橋)

勝又 哲裕、戸部 綾菜、大場 ちづる、竹田 充志、相見 晃久、森大輔、稲熊 宜之、“リチウムナイオベート型酸室化物、 $\text{MnTaO}_2\text{N}$  の合成条件の検討”、日本セラミックス協会 2015 年年会(2015 年 3 月 18 日–20 日)、岡山大学(岡山)

佐山 暁久、森大輔、稲熊 宜之、“ $\text{LiNbO}_3$  型酸化物( $1-x$ )  $\text{LiTaO}_3$ - $x$   $\text{CaBO}_3$  ( $B = \text{Ti, Zr}$ ) 固溶体の合成、構造及び強誘電性”、第 53 回セラミックス基礎科学討論会、(2015 年 1 月 8 日–9 日)、京都テルサ(京都)

赤荻 正樹、阿部 航平、遊 佐 齊、糀 谷 浩、森大輔、稲熊 宜之、“ $\text{ZnTiO}_3$  イルメナイト-ペロブスカイト転移とペロブスカイトの高圧分解反応”、日本鉱物学会 2014 年年会(2015 年 9 月 17 日–19 日)、熊本大学工学部(熊本)

大場 ちづる、竹田 充志、勝又 哲裕、相見 晃久、森大輔、稲熊 宜之、“リチウムナイオベート型酸室化物固溶体、( $1-x$ )  $\text{Mn}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$ - $x$   $\text{MnTaO}_2\text{N}$  の合成”、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム(2014 年 9 月 9 日–11 日)、鹿児島大学(鹿児島)

赤間 洋平、相見 晃久、森大輔、稲熊 宜之、“A サイト秩序型二重ペロブスカイト  $\text{CaA}'\text{Ti}_2\text{O}_6$  ( $A'$ : 2 価イオン)の高圧合成と極性の検討”、第 30 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会(2014 年 9 月 2 日–3 日)、芳賀青年の家(益子)

佐山 暁久、森大輔、稲熊 宜之、“ $\text{LiTaO}_3$ - $\text{CaTiO}_3$  固溶体の構造と強誘電性”、第 30 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会(2014 年 9 月 2 日–3 日)、芳賀青年の家(益子)

戸部 綾菜、大場 ちづる、竹田 充志、勝又 哲裕、森大輔、稲熊 宜之、“リチウムナイオベート型酸室化物、 $\text{MnTaO}_2\text{N}$  の合成”、第 30 回日本セラミックス協会関東支部研究発表会(2014 年 9 月 2 日–3 日)、芳賀青年の家(益子)

Yoshiyuki Inaguma, Akihisa Aimi, Yuichi

Shirako, Daichi Sakurai, Daisuke Mori, Hiroshi Kojitani, Masaki Akaogi, Tetsuhiro Katsumata and Masanobu Nakayama, "High-pressure synthesis, structure, phase relation of polar LiNbO<sub>3</sub>-type ZnTiO<sub>3</sub>", 23rd Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography (IUCr2014) August 5-12, 2014 Montreal, Canada 招待講演

勝又哲裕, 蔵谷亮祐, 澤田信宏, 森大輔, 稲熊宜之, "ペロフスカイト型酸フッ化物固溶体、(1-x)KNbO<sub>3</sub>-xKMgF<sub>3</sub> の誘電性", 日本セラミックス協会 2014 年年会 (2014 年 3 月 17 日-19 日)、慶応義塾大学日吉キャンパス(横浜)

稲熊宜之, "極性構造をもつペロフスカイト関連化合物の高圧合成と機能開拓", RIKEN-CEMS ワークショップ (2013 年 12 月 26 日)、理化学研究所(和光) 招待講演

勝又哲裕, 蔵谷亮祐, 澤田信宏, 森大輔, 稲熊宜之, "ペロフスカイト型酸フッ化物固溶体、(1-x)KNbO<sub>3</sub>-xKMgF<sub>3</sub> の構造相転移と誘電性", 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム (2013 年 9 月 4 日-6 日)、信州大学 (長野)

稲熊宜之, 相見晃久, 森大輔, 勝又哲裕, 中山将伸, "LiNbO<sub>3</sub> 型化合物における極性と構成元素との関係", 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム (2013 年 9 月 4 日-6 日)、信州大学 (長野)

相見晃久, 森大輔, 稲熊宜之, 単躍進, "A サイト秩序型二重ペロフスカイト MnCaTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> における強誘電相転移", 日本セラミックス協会第 26 回秋季シンポジウム (2013 年 9 月 4 日-6 日)、信州大学 (長野)

稲熊宜之, "極性構造をもつ新規 LiNbO<sub>3</sub> 型化合物の高圧合成と機能開拓", 第 3 回新機能無機物質探索研究センターシンポジウム (2013 年 8 月 19 日)、東北大学 (仙台) 招待講演

相見晃久, 森大輔, 開康一, 高橋利宏, 稲熊宜之, 単躍進, "新規極性酸化物 A サイト秩序二重ペロフスカイト MnCaTi<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の高圧合成と構造および物性", 日本セラミックス協会 2013 年年会 (2013 年 3 月 17 日-19 日)、東京工業大学 (東京)

Y. Inaguma, A. Aimi, D. Sakurai, M. Yoshida, T. Katsumata, D. Mori, "High-pressure synthesis, structure and dielectric properties of polar LiNbO<sub>3</sub>-type oxides", Joint international workshop of WFF&WFSO (The 2nd Workshop on New Frontiers in Ferroelectrics 2013 & The 2nd Workshop on Functional and Smart Oxides 2013), March 4-8, 2013 Sapporo, Japan. 招待講演

櫻井大地, 相見晃久, 森大輔, 白子雄一, 糀谷浩, 赤萩正樹, 稲熊宜之, "新規 LiNbO<sub>3</sub> 型酸化物 ZnSn<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>3</sub> の合成と構造、誘電性", 第 51 回セラミックス基礎科学討論会 (2013 年 1 月 9 日-10 日)、仙台国際センター (仙台)

勝又哲裕, 蔵谷亮祐, 澤田信宏, 森大輔, 稲熊宜之, "ペロフスカイト型酸フッ化物固溶体、(1-x)KNbO<sub>3</sub>-xKMgF<sub>3</sub> の合成と結晶構造", 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム (2012 年 9 月 19 日-21 日)、名古屋大学 (愛知)

相見晃久, 森大輔, 稲熊宜之, 齋藤寛之, "LiNbO<sub>3</sub> 型 MnTiO<sub>3</sub> の高圧下における単結晶の育成", 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム (2012 年 9 月 19 日-21 日)、名古屋大学 (名古屋)

② 稲熊宜之, 櫻井大地, 相見晃久, 森大輔, 勝又哲裕, JeonghoYeon, Shiv Halasyamani, 中山将伸, "LiNbO<sub>3</sub> 型極性酸化物の高圧合成および結晶構造と誘電性との関係", 日本セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム (2012 年 9 月 19 日-21 日)、名古屋大学 (名古屋)

② Y. Inaguma, A. Aimi, D. Sakurai, M. Yoshida, T. Katsumata, D. Mori, "High-pressure synthesis and dielectric properties of polar LiNbO<sub>3</sub>-type oxides", The 11th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, August 20-24, 2012, Ekaterinburg, Russia.

② Y. Inaguma, K. Tanaka, T. Tsuchiya, D. Mori, T. Katsumata, T. Ohba, K. Hiraki, T. Takahashi, H. Saitoh, "High pressure synthesis, structure, electric and magnetic properties of perovskite-type and LiNbO<sub>3</sub> type PbNiO<sub>3</sub>", China-Japan-Korea Forum on Electric and Optical oxide materials and Applications-2012, June 29-July 2, 2012, Shanghai, China. 招待講演

〔その他〕

ホームページ

<http://www-cc.gakushuin.ac.jp/~19990787/group/index.htm>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

稲熊 宜之 (INAGUMA YOSHIYUKI)  
学習院大学・理学部・教授  
研究者番号：00240755

### (2) 研究分担者

勝又 哲裕 (KATSUMATA TETSUHIRO)  
東海大学・理学部・准教授  
研究者番号：90333020

### (3) 連携研究者

森 大輔 (MORI DAISUKE)  
学習院大学・理学部・助教  
研究者番号：00432021