

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2023

課題番号：18K04694

研究課題名（和文）強誘電・強弾性逐次相転移における巨大粒度効果の機構解明とその制御および利用

研究課題名（英文）Mechanism, Control and Application of Giant Grain Size Effects in Ferroelectric and Ferroelastic Successive Phase Transitions

研究代表者

川路 均（Kawaji, Hitoshi）

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：10214644

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：固体における構造相転移は結晶を構成する原子の配列の微妙な変化によって起こるものの、いくつかの強誘電体結晶においては通常では考えられないほどの1mmというマクロなサイズを境に相転移が出現/消失する「巨大粒度効果」が観測され、その機構を明らかにすることを目的としてCsZnPO<sub>4</sub>、CsCoPO<sub>4</sub>、RbZnPO<sub>4</sub>、RbCoPO<sub>4</sub>などの化学的に高純度でかつ欠陥などの物理的純度の高い単結晶試料を合成し、その熱物性について調べた。その結果、より高温での強弾性相転移に伴う強弾性ドメイン構造の発生が巨大粒度効果に大きな影響を与えていることが明らかになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

潜熱を伴う一次相転移において、核生成や核成長が重要な役割を示すことはすでに知られていたが、固相間相転移において結晶ドメイン壁が核生成サイトとなることはあまり知られていなかった。結晶ドメイン壁は結晶内部とは異なる対称性を持ち、その対称性の違いにより相転移の引き金になることを発見したことは大きな学術的意義を持っている。

研究成果の概要（英文）：Although structural phase transitions in solids are caused by subtle changes in the arrangement of atoms constituting the crystal, a “giant grain size effect” has been observed in some ferroelectric crystals, in which phase transitions appear and disappear at a macroscopic size of 1 mm, which is beyond the range of ordinary observation. We synthesized single crystal samples of CsZnPO<sub>4</sub>, CsCoPO<sub>4</sub>, RbZnPO<sub>4</sub>, and RbCoPO<sub>4</sub> with high chemical purity and physical purity, such as defects, and investigated their thermophysical properties. The results revealed that the generation of ferroelastic domain structures associated with ferroelastic phase transitions at higher temperatures has a significant effect on the giant grain size effect.

研究分野：固体化学

キーワード：構造相転移 巨大粒度効果 強誘電体 強弾性ドメイン構造 トリジマイト型構造

### 1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーの発展により、非常に小さな結晶が得られるようになり、その結晶サイズの物性に対する影響が広く研究されるようになってきていた。相転移現象におよぼす結晶サイズ効果についても、金属微粒子における凝固点降下現象や強誘電体結晶 BaTiO<sub>3</sub> における強誘電性の消失なども既に明らかになって来ている。このような微粒子の結晶サイズ効果は、一般に 1 μm 以下の超微小結晶サイズでのみ観測され、これらは、結晶表面に存在する原子やイオンの数が結晶の内部に存在する原子やイオンの数にくらべて無視できなくなった時に顕著になる表面エネルギーの効果として理解されてきた。一方、本研究代表者のグループは、強誘電体結晶である CsZnPO<sub>4</sub> および BaZnGeO<sub>4</sub> の単結晶において、結晶サイズが 0.1 mm 付近を境に相転移が出現・消失する巨大粒度効果を発見していた。これらの結晶では、直径約 0.1 mm よりも大きい場合にはある構造相転移が出現するのに対して、それよりも小さな結晶になるとその相転移が消失するのである。この 0.1mm 程度のマクロなスケールでは、表面に存在するイオンの数は結晶中のイオンの数と比較して相対的に非常に少なく、この巨大粒度効果は従来の結晶サイズ効果を説明する表面効果ではまったく理解できない非常に異常な現象であった。

申請者はこれらの相転移について、精密熱容量測定による熱力学的立場からの研究、および結晶構造解析による微視的立場からの研究を行うことにより、この巨大サイズ効果を示す相転移が、いわゆるマルテンサイト転移の特徴を有すること、また結晶中の強弾性ドメイン構造が深く関係している可能性を指摘していた。もしそうであるならば、バルク結晶の相転移現象を強弾性ドメイン構造によって制御できる可能性をも示唆するものであり、新たな結晶機能性制御の方法となる可能性を秘めていると考えられた。

### 2. 研究の目的

特に強誘電体 BaZnGeO<sub>4</sub>、CsZnPO<sub>4</sub> 及び CsCoPO<sub>4</sub> における巨大粒度効果の発現機構を強弾性ドメイン構造に注目して明らかにすることを目的とした。これらの誘電体では、巨大粒度効果を示す相転移の高温側に強弾性相転移や強誘電相転移が出現する。これまでの研究では比較的大きなサイズの結晶では室温では筋状の強弾性ドメイン構造が出現している一方で、粉末の微小粒径の試料では、TEM 観測によりシングルドメインになっていることが報告されている。強弾性ドメイン構造は強弾性相転移を起こすときの外部応力により、変化させることが可能であると考えられる。このため比較的大きな単結晶を応力下で熱処理することによって強弾性ドメイン構造を系統的に制御した試料を作製し、そのドメイン構造と相転移現象の関係を熱力学的立場から解明することにより、ドメイン構造と低温での巨大粒度効果を示す相転移の挙動との関連を調べることが可能であると考えられる。その実験に基づいて、巨大サイズ効果の機構を考察するとともに、巨大サイズ効果の機構を応用して強弾性ドメイン構造による相転移の制御の可能性について検討することとした。一方、巨大サイズ効果がこれまでに見出されているのは上記のトリジマイト構造の酸化物のみであるが、巨大サイズ効果の発現機構が強弾性ドメイン構造にあるのであれば、より広い物質系においても同様な効果が発現する可能性が高いと思われる。そこで、本研究では巨大サイズ効果を示す物質の探索も行う。まず、BaZnGeO<sub>4</sub>、CsZnPO<sub>4</sub> 及び CsCoPO<sub>4</sub> と類似のトリジマイト関連構造を有する系について精力的に物質 CsCoPO<sub>4</sub> と類似のトリジマイト関連構造を有する系について精力的に物質探索を行う。次に、強弾性相転移を有する物質群について物質探索を行うこととした。

### 3. 研究の方法

実験には BaZnGeO<sub>4</sub>、CsZnPO<sub>4</sub> 及び CsCoPO<sub>4</sub> の良質な単結晶について、その強弾性ドメイン構造(強弾性ドメイン密度)を制御して、強弾性ドメイン構造が相転移におよぼす効果を主に化学熱

力学的立場から検討する必要がある。このため、まず、フラックス法による 1mm 以上の大きな単結晶合成を行った。その試料の相転移挙動を明らかにするとともに、一軸応力をかけることによるドメイン壁の制御を試み、さらに強弾性相転移および巨大サイズ効果を示す IV-III 相転移の挙動が一軸応力によってどのように変化するかを調べる。これにより各相の安定性を化学熱力学的立場から明らかにし、統一して解析を進める。さらに巨大粒度効果機構の微視的観点からの解明にむけての検討を行なう。同時に、類似の性質を示す物質の探索を行なうことで、この現象を示す一般的な性質を明らかにすることとした。これまでに巨大粒度効果が見出された化合物はトリジマイト構造の酸化物の BaZnGeO<sub>4</sub>、CsZnPO<sub>4</sub> および CsCoPO<sub>4</sub> に限られている。これらの化合物の一部元素を類似の元素で置換した ABCO<sub>4</sub> (A: アルカリ土類金属, B: Zn, Co, C: Si, Ge) や ABPO<sub>4</sub> (A: アルカリ金属, B: Zn, Co) などをはじめとする種々の化合物は、同様の結晶構造を有することが期待されるため、まずこれらのトリジマイト構造の酸化物について調査および実際に合成して実験を行い、この現象の一般

性について検討することとした。

#### 4. 研究成果

まず、フラックス法を用いた結晶合成を行った。Cs 塩の単結晶試料合成については、原料に炭酸セシウムと 2 価金属の酸化物、リン酸 2 水素アンモニウムを用いて自己フラックス法により合成した。生成物は目的の化合物とフラックスとなるニリン酸セシウムとなり、そこからフラックスを純水に溶かすことで単結晶資料を取り出した。得られた単結晶は直方体の平板上で、最大で一辺数ミリであった。合成した試料は粉末 X 線回折により同定し、偏光顕微鏡観察を行った。これらの試料について DSC 測定を行ったところ、何方の試料も 1mm 以上の結晶粒径を持っているにもかかわらず、CsCoPO<sub>4</sub> では過去に巨大粒度効果が観測された相転移が観測されたものの、CsZnPO<sub>4</sub> ではその相-相相転移が観測されなかった。

このため、単結晶試料の再合成や相が安定になるとと思われる相転移温度以下の 220 K での長時間アニール、1 相、相およ相でのアニール、あるいは相-相相転移および相-相転移を多数回の経験させることなどを行なって、相-相相転移の出現を試みた。相-相相転移の出現には至らなかった。このため、偏光顕微鏡によるドメイン構造の観察を試みた。この結果、CsCoPO<sub>4</sub> では強弾性ドメイン構造が観測されたものの、CsCoPO<sub>4</sub> ではドメイン壁が観測されずシングルドメインになっていると考えられた。このことから、これまで考えていたように、巨大粒度効果が観測される相転移はドメイン壁の有無によって起きるかが決まっており、ドメイン壁が相転移の核発生サイトになっているというモデルを裏付けていることを示している。

相のドメイン壁はその高温相である相の結晶構造と類似した対称性を持っていることが考えられ、また、相は相の部分群の対称性を持っているので相構造の中に相が核発生するよりも相類似構造を持つドメイン壁で優先的に核生成が起きているものと考えられる。

巨大サイズ効果を示す物質の探査も行うことを目的に CsMnPO<sub>4</sub> についてもフラックス法を用いて 1mm 程度の単結晶試料を合成し、DSC 測定により相転移現象を調べた。その結果 132K において、トリジマイト型構造をとる CsBPO<sub>4</sub> の結晶構造の相-相相転移に一致すると思われる相転移を観測したが、この化合物の場合にはより低温で出現する可能性のある相-相転移はなく、必然的にさらに低温で出現する巨大粒度効果が期待できる相-相相転移は存在しないものと考えられる。

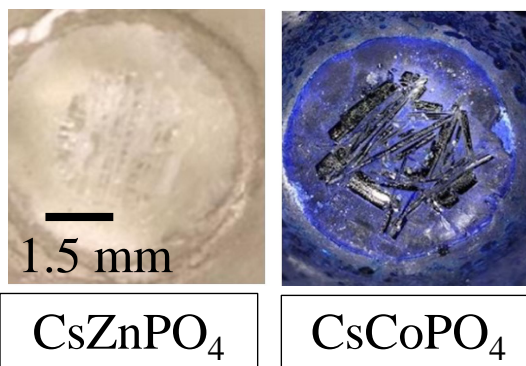


図 1. 合成した単結晶試料

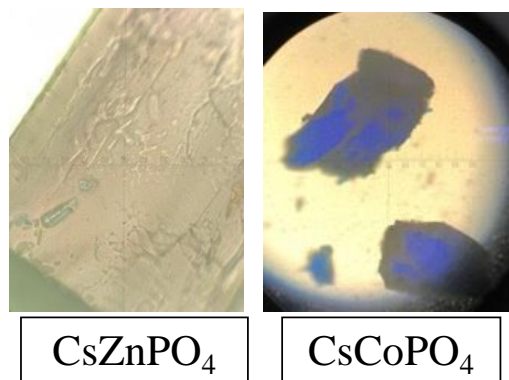


図 2. 単結晶試料の偏光顕微鏡写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 清水将乃斗, 気谷卓, 川路均
2. 発表標題 トリジマイト型化合物CsBP04(B : Zn, Co, Mn)の相転移の結晶サイズ効果の熱力学的研究
3. 学会等名 第56回熱測定討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 清水 将乃斗, 気谷 卓, 川路 均
2. 発表標題 トリジマイト型化合物CsAP04(A:Zn,Co)の相転移におけるサイズ効果の熱力学的研究
3. 学会等名 第55回日本熱測定討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Manato SHIMIZU, Suguru KITANI, Hitoshi KAWAJI
2. 発表標題 Thermodynamic Study of Size Effect in the Phase Transition of Tidymite-type CsAP04 (A: Zn, Co)
3. 学会等名 The Seventh International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------