

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2008～2010

課題番号：20740178

研究課題名(和文) 強誘電ナノ領域の熱伝導と高圧合成によるモルフォトロピック相境界の探索

研究課題名(英文) Thermal conductivity of ferroelectric nanoregions and the exploration of morphotropic phase boundary through high-pressure synthesis

研究代表者

橘 信 (TACHIBANA MAKOTO)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導材料センター・主任研究員

研究者番号：40442727

研究成果の概要(和文)：リラクサー強誘電体では巨大な圧電応答特性が現われるが、これらの物質中におけるナノスケールの相分離現象についてはほとんど理解されていない。そこで、本研究では典型的なリラクサー強誘電体である $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ や $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ の比熱と熱伝導率を系統的に測定し、強誘電領域がナノスケールから巨視的な大きさへと発達することによって熱物性はガラス的なものから結晶的なものへと変化することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：Although relaxor ferroelectrics are known for their exceptional piezoelectric properties, the nanoscale phase separation phenomena found in these materials are not well understood. The specific heat and thermal conductivity measurements on the typical relaxor ferroelectrics $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ and $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{PbTiO}_3$ showed that the thermal properties change from glasslike to crystal-like as the size of ferroelectric regions grow from nanoscale to macroscale.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	2,200,000	660,000	2,860,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
2010年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：物理学・物性 I

キーワード：誘電体

1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイトを中心とした遷移金属酸化物には競合した相が共存する物質が多いが、そのような物質は電場、磁場、応力といった外場のもとで巨大な応答特性を示す可能性がある。例えば、ペロブスカイト型のマンガン酸化物では強磁性的金属相と反強磁性的絶縁体相の競合による巨大磁気抵抗効果が現れ、外部磁場により電気抵抗率が何桁

にも渡って減少することが知られている。また、鉛系のリラクサー強誘電体においては、 PbTiO_3 との固溶体を作ることにより、組成によって2つの結晶構造相に分かれる境界(モルフォトロピック相境界)付近で従来の材料と比べて数倍大きい圧電定数や電気機械結合定数を示すようになる。これらの性質は次世代の機能性材料へと直結しており、合成や特性については、多くの研究例がある。

しかし、その背後にある物性物理や物性化学的な理解は大きく遅れており、基本的な指針がないまま材料開発が進んでいるのが現状であった。また、これらの物質においては新材料としての機能物性ばかりが注目され、熱物性や熱力学特性はほとんど調べられていなかった。

2. 研究の目的

上述した物質において理解が進んでいない原因の一つとして、ナノスケールあるいはメゾスコピックスケールの相分離がある。この相分離現象は、複数の異なる相間で自由エネルギーが拮抗することにより現れるが、理論的には平均場近似が使えなくなり、また実験的には測定手法によってカバーできる空間および時間のスケールが異なるため、従来の手段で問題に取り組むのは非常に難しい。また、相分離やそれに関連した巨大応答特性は多くの物質で現れる可能性があるが、常圧で比較的容易に合成できる少数の物質についてのみ調べられているのが現状である。そこで、本研究では、

(1) リラクサー強誘電体および関連物質の熱伝導率測定から、相分離現象と巨大圧電特性の関係を解明することを試み、また

(2) 超高压合成により新規ペロブスカイト型強誘電体の固溶体を作製し、特に結晶構造の空間群が異なる化合物間の固溶体を調べることにより、新たなモルフォトロピック相境界および巨大圧電効果物質を探索する。

という目的で実験を進めた。

3. 研究の方法

熱伝導率と比熱の測定には良質な単結晶が必要であるが、本研究の測定に用いた単結晶試料はフラックス法により育成した。試行錯誤の末、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 、 PbTiO_3 およびこれらの固溶体について良質な大型単結晶の育成に成功し、系統的な測定に必要な組成全てについて適当な形状の結晶を得ることに成功した。

熱伝導率と比熱の測定は、既設の Quantum Design 社製 Physical Property Measurement System を用いた。この装置を用いることにより、室温以下の広い温度範囲で熱伝導率と比熱の高精度のデータが得られる。熱伝導率は 1.8 K から 320 K までの測定を行い、比熱は 0.4 K から 300 K までの測定を行った。また高压合成は物質・材料研究機構既設のベルト型高压プレスを用い、6 GPa、1500 °C の条件下で行った。

4. 研究成果

本研究では、まずペロブスカイト型の強誘電体 BaTiO_3 、 PbTiO_3 、 KNbO_3 、 KTaO_3 、 NaNbO_3 、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ の単結晶の比熱

と熱伝導率を系統的に調べた。これらの物質は多彩な強誘電物性を示すが、熱物性の振る舞いもそれを反映して多彩であることを明らかにした。 BaTiO_3 と KNbO_3 ではそれぞれの強誘電転移のところで非常に大きな熱伝導率のとびが現れた。また、とびの向きには異方性が確認された。これらの結晶の熱伝導率は低温で典型的な結晶の振る舞いを示した。一方、 KTaO_3 は典型的な量子常誘電体であり、ソフトモードは 0 K まで完全にその振動数がゼロにならない。フォノンはこのソフトモードによって散乱される結果、熱伝導率には 7 K 付近で顕著なディップが現われることが確認された。 NaNbO_3 は温度の変化によって多くの相転移を示すが、熱伝導率はガラス的な振る舞いをしめした。これは数多くの相転移によって強誘電ドメインが複雑になり、フォノンがこのようなドメインによって強く散乱されることによる可能性が高い。また、 PbTiO_3 は典型的な変位型強誘電体であるが、これを反映して熱物性は通常の結晶の振る舞いを示した。一方、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ は典型的なリラクサーであることを反映して、熱物性はガラスで普遍的に見られる挙動を示すことを明らかにした。

これらの実験結果を元に、次にこれらの固溶体であるリラクサー強誘電体 $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PMN-xPT) の良質な単結晶を育成し、熱伝導率と比熱を系統的に調べた。PMN-xPT はもっとも典型的なリラクサー強誘電体であり、数多くの研究が行われている。相図や結晶構造についても多くの報告例があり、 x が約 0.35 付近にモルフォトロピック相境界が存在し、この組成付近で圧電特性は最大になることが知られている。しかし、PMN から PT をドーピングすることにより結晶中のナノスケールの強誘電領域がどのように成長していき、そしてこれがどのように圧電特性に影響を与えているかが不明であった。特に、モルフォトロピック相境界付近の組成のマクロな結晶構造は測定手法によって大きく異なっており、この原因について十分に理解されていなかった。

本研究で育成された PMN-xPT の単結晶は不純物を含まないことが粉末 X 線構造解析から確認され、また x の増加による格子定数や結晶構造の変化はこれまでに報告されているものと一致することが分かった。また、誘電率や高温の比熱測定から、 x の増加によって振舞いがリラクサーから通常の強誘電体へと系統的に変化することが確認された。これらの結晶を用いて測定した熱伝導率と比熱の結果はそれぞれ図 1 と図 2 になり、熱物性はガラス的な振る舞いから通常の結晶の振る舞いへと系統的に変化することが分かる。

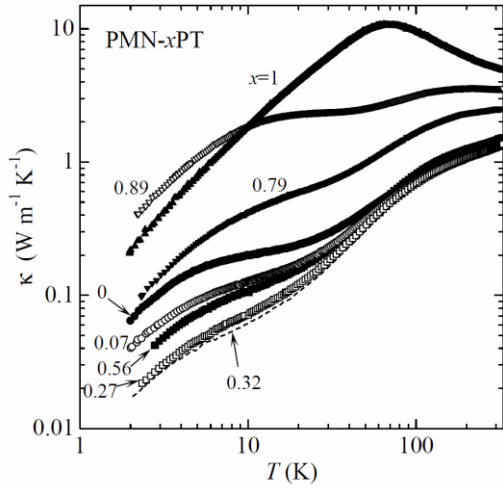


図1 PMN-xPT の熱伝導率

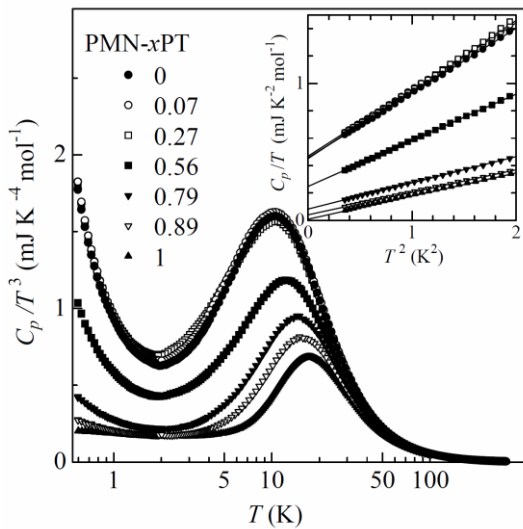


図2 PMN-xPT の比熱

特に熱伝導率は x の増加により最初に 10K 付近のプラトーが抑制されるが、これはナノスケールの強誘電領域が x の増加によって成長し、そのためフォノンがそれらの境界で散乱されることを反映している。このような振る舞いはガラスを徐々に結晶化したときの振る舞いと同一であり、この場合ではガラス領域と結晶化領域の弾性ミスマッチが重要であることが知られている。したがって、PMN-xPT の場合においては強誘電ナノ領域やメゾスコピックの大きさをもつ強誘電ドメインの境界において大きな弾性ミスマッチが生じており、これが熱伝導率におけるプラトーの抑制と相関していることが示唆された。また、この弾性ミスマッチが巨大な圧電率と直接関わっている可能性が高く、熱伝導率からナノスケールやメゾスコピックスケールの相分離がどのように機能的物性を

生み出すかについて重要な知見が得られることが確認できた。なお、 x がモルフォトピック相境界を越えると熱伝導率は結晶的な振る舞いに近づき、これはこの組成領域では強誘電ナノ領域やメゾスコピックの大きさをもつ強誘電ドメインが存在しないことに対応する。

次に、比熱は x がモルフォトピック相境界よりも小さい領域でガラス的な振る舞いを示し、驚くべきことに組成によらず一定の振る舞いを示している。これは、この組成領域でナノスケールの強誘電領域が常に存在することに対応しており、熱測定はナノスケールの構造をプローブする上で重要であることが分かる。一方、 x が 0.32 以上になると比熱は結晶の振る舞いへと変化していき、この振る舞いは上記の熱伝導率の振る舞いに対応する。したがって、熱伝導率と比熱はこの組成ではナノスケールの強誘電領域がもはや存在しないことを示している。

また、PMN-xPT で見いだされた熱物性の系統的な振る舞いの普遍性を明らかにするため、 $(1-x)\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3 - x\text{PbTiO}_3$ (PZN-xPT) の良質な単結晶を育成し、熱伝導率と比熱を系統的に調べた。PZN-xPT の熱伝導率 (絶対値は 300 K の値で規格化している) を図 3 に示す。結果として、 $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ は少量 PbTiO_3 をドープした $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ と定量的に同じ振る舞いをし、これは $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ と比べて $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ では強誘電領域が発達していることに対応していることを明らかにした。したがって、このような結果から、強誘電領域がナノスケールから巨視的な大きさへと発達する過程について重要な知見を得ることに成功した。また、高圧下では常圧合成では得られないペロブスカイト化合物が合成できることが確認され、今後詳細な物性研究を進める予定である。

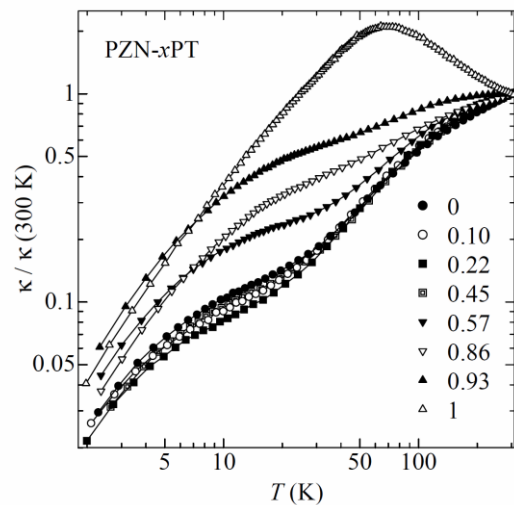


図3 PZN-xPT の熱伝導率

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)

関わりポジトリ :

http://samurai.nims.go.jp/TACHIBANA_Makoto-j.html

[雑誌論文] (計 8 件)

- ① Taras Kolodiaznyi, 橋信, キャリアをドープした BaTiO_3 の金属-絶縁体転移と強誘電性、固体物理、査読有、46 (2011)41-47.
- ② T. Kolodiaznyi, M. Tachibana, H. Kawaji, J. Hwang, and E. Takayama-Muromachi, Persistence of ferroelectricity in BaTiO_3 through the insulator-metal transition, Physical Review Letters 査読有、104 (2010) 147602-1-4.
- ③ Makoto Tachibana, Naoya Taira, Hitoshi Kawaji, and Eiji Takayama-Muromachi, Thermal properties of $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ and $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ at the structural transition, Physical Review B 査読有、82, 054108 (2010).
- ④ 橋信, リラクサー強誘電体のナノスケール分極構造とガラス的熱物性、日本物理学会誌、査読有、65 (2010) 699-703.
- ⑤ Makoto Tachibana, Kenta Sasame, Hiroshi Kawaji, Tooru Atake, and Eiji Takayama-Muromachi, Thermal signatures of nanoscale inhomogeneities and ferroelectric order in $[\text{PbZn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3]_{1-x}[\text{PbTiO}_3]_x$, Physical Review B 査読有、80 (2009) 094115-1-7.
- ⑥ Makoto Tachibana and Eiji Takayama-Muromachi, Thermal conductivity and heat capacity of the relaxor ferroelectric $[\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3]_{1-x}[\text{PbTiO}_3]_x$, Physical Review B 査読有、79 (2009) 100104(R)-1-4.
- ⑦ Makoto Tachibana, Taras Kolodiaznyi, and Eiji Takayama-Muromachi, Thermal conductivity of perovskite ferroelectrics, Appl. Phys. Lett. 93 (2008) 092902-1-3.
- ⑧ Makoto Tachibana and Eiji Takayama-Muromachi, Thermal conductivity of colossal magnetoresistive manganites $(\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x)_{0.7}\text{Pb}_{0.3}\text{MnO}_3$, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 242507-1-3.

[学会発表] (計 8 件)

- ① Makoto Tachibana and Eiji Takayama-Muromachi, Low temperature thermal properties of relaxor ferroelectrics, 21st IUPAC International Conference on

Chemical Thermodynamics, 2010/8/1, Tsukuba Epochal.

- ② Makoto Tachibana and Eiji Takayama-Muromachi, Glasslike Thermal Properties of Lead-based Relaxor Ferroelectrics, The 10th Russia/CIS/Baltic/Japan Symposium on Ferroelectricity, 2010/06/20, Tokyo Institute of Technology, Yokohama campus.
- ③ Makoto Tachibana, Chemical control of the properties of perovskite oxides, American Physical Society March Meeting 2010, 2010/3/18, Portland, Convention Center.
- ④ 橋信, 室町英治, リラクサー強誘電体 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 の熱伝導率と熱容量、第 45 回熱測定討論会、2009/9/28、首都大学東京八王子キャンパス
- ⑤ 橋信, 室町英治, $\text{Pb}(\text{Zn}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 の比熱と熱伝導率、日本物理学会 2009 年秋季大会、2009/9/25、熊本大学髪黒キャンパス
- ⑥ 橋信, 室町英治, $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 の熱伝導率と低温比熱、日本物理学会第 64 回年次大会、2009/3/24、立教学院池袋キャンパス
- ⑦ Makoto Tachibana, Taras Kolodiaznyi, and Eiji Takayama-Muromachi, Low-temperature thermal conductivity and heat capacity of ferroelectric perovskites, The 4th International Symposium on the New Frontiers of Thermal, 2008/11/30, Yokohama.
- ⑧ 橋信, Taras Kolodiaznyi, 室町英治, ペロブスカイト型強誘電体の熱伝導率と低温比熱、日本物理学会 2008 年秋季大会、2008/9/20、岩手大学上田キャンパス

[その他]

ホームページ等

http://samurai.nims.go.jp/TACHIBANA_Makoto-j.html

6. 研究組織

(1) 研究代表者

橋 信 (TACHIBANA MAKOTO)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導材料センター・主任研究員

研究者番号 : 40442727

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし