

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 4 日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23740245

研究課題名(和文) 超高压合成による巨大圧電効果物質の探索と精密熱測定によるそのメカニズムの解明

研究課題名(英文) Exploration of giant piezoelectric materials using high-pressure synthesis and understanding of their mechanisms using thermal measurements

研究代表者

橘 信 (Tachibana, Makoto)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・主任研究員

研究者番号：40442727

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円、(間接経費) 1,020,000円

研究成果の概要(和文)：遷移金属酸化物には強誘電体や特異な構造相転移を示す物質が多く含まれ、その中には巨大な圧電効果などの機能的性質を示すものがある。本研究では特に、パイロクロア型の結晶構造を持ちリラクサー強誘電体的な振る舞いを示すCd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>と、ペロブスカイト型の結晶構造を持ちヤーンテラー構造相転移を示すPr<sub>1-x</sub>LaxAlO<sub>3</sub>に注目し、これらの物質の単結晶X線散乱と比熱測定から、強誘電相転移や強弾性相転移について調べた。これらの結果から、遷移金属酸化物で巨大な圧電応答が発現する機構について、重要な知見が得られた。

研究成果の概要(英文)：Many transition metal oxides show interesting ferroelectric and structural phase transitions, as well as useful phenomena such as giant piezoelectric effects. In this study, structural phase transitions in pyrochlore Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and perovskite Pr<sub>1-x</sub>LaxAlO<sub>3</sub> were studied using x-ray scattering and specific heat measurements. Cd<sub>2</sub>Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub> shows relaxor-like behavior and an unusual sequence of ferroelectric and ferroelastic transitions. Pr<sub>1-x</sub>LaxAlO<sub>3</sub> has Jahn-Teller instabilities and shows unusual ferroelastic transitions. The results provide important perspectives on the emergence of giant piezoelectric effects in related materials.

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：構造相転移 強誘電相転移 単結晶 熱測定 X線散乱 巨大圧電物質

### 1. 研究開始当初の背景

ペロブスカイト型やパイロクロア型の結晶構造を持つ遷移金属酸化物には強誘電体や特異な構造相転移を示す物質が多く含まれ、その中には巨大な圧電効果などの機能的性質を示すものがある。特に、結晶中の乱れによりリラクサー的な振る舞いを示す強誘電体は、異なる結晶構造を持つ化合物との固溶体を作ることなどで従来の材料と比べて格段に大きい圧電定数や電気機械結合定数を示すが、これらの挙動の詳細な機構は分かっていない。また、このような性質は多くの機能性材料へと応用できることから、合成や材料特性についての数多くの研究例があるが、強誘電転移や構造相転移についての基本的な理解を目指した研究は少ない。特に、これらの物質における熱力学的な特性や詳細な構造の理解は材料研究への指針を与えるためにも非常に重要であるが、ほとんどの物質について詳しい研究例はない。

### 2. 研究の目的

本研究の目的の一つは、ペロブスカイト型やパイロクロア型の結晶構造を持つ酸化物強誘電体や誘電体の良質な単結晶を育成し、熱伝導や比熱の系統的な測定から大きな圧電定数、構造相転移、およびフォノン散乱の機構を明らかにすることである。特に、これまでに良質な単結晶が得られていない物質に注目し、結晶育成条件を最適化することで結晶の良質化と大型化を目指す。

本研究の目的の二つ目は、育成した結晶を用いて詳細な X 線散乱実験を行い、強誘電転移や構造相転移の機構を明らかにすることである。本研究では特に  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  と  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{AlO}_3$  に注目する。パイロクロア型の結晶構造を持つ  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  は強誘電転移やリラクサー的な振る舞いを示し、圧電係数は特異な温度変化を示す。ペロブスカイト型の結晶構造を持つ  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{AlO}_3$  はヤーンテラー効果に関係した特異な逐次の強弾性相転移を示し、この振る舞いは組成によって大きく変化する。これらの物質の詳細な X 線散乱実験から、構造相転移の機構を明らかにする。

また、本研究では高压合成により新規なペロブスカイト型の化合物や固溶体を作製し、結晶構造や圧電定数などの性質を調べる。

### 3. 研究の方法

本研究に必要な良質の単結晶はフラックス法により育成した。比熱と熱伝導率の測定は既設の Quantum Design 社製の Physical Properties Measurement System を用いて 2 K から 300 K の温度範囲で行った。単結晶 X 線散乱実験は 18 kW の回転対陰極型 X 線発生装置を使い、 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  の測定にはパイロティックグラフィットの (002) 反射をモノクロメーターとして使い、 $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{AlO}_3$  の測定にはゲルマニウムの (111) 反射をモノクロメーターとして用いた。

### 4. 研究成果

1) 室温で立方晶パイロクロア型の結晶構造を持つ  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  は約 200 K 以下で強誘電転移を示すが、この温度付近で複雑な逐次構造相転移やリラクサー的な振る舞いを示すため、相転移挙動の詳細は分かっていない。そこで、本研究では良質な単結晶を用いて X 線散乱の測定を行った。

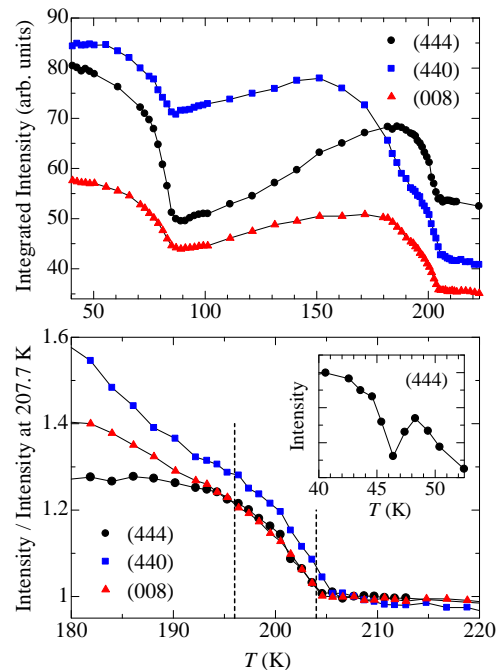


図1  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の(444)、(440)、および(008)反射強度の温度依存性

図1に立方晶(444)、(440)、および(008)反射強度の温度依存性を示す。これら3つの反射の強度は  $T_1=204$  Kの強弾性相転移以下で増加することから、 $T_1$ 以下の結晶構造は斜方晶であり、さらに低温の構造との群・部分群の関係から、空間群は  $Imma$  であることが分かった。また、3つの反射の強度は  $T_2=196$  Kの強誘電転移温度で弱い異常を示すことが分かった。この強誘電転移はラマン散乱や赤外分光測定で確認されているが、比熱や誘電率には特異的な異常が現れず、またこれまで明確な構造の変化は確認できていなかった。さらに、反射強度は約 180 K 以下で温度の低下により減少するが、これは通常温度変化と逆である。 $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  はこの温度領域でリラクサー的な振る舞いを示すことから、これが反射強度の低下に関係があることが示唆される。さらに低温の  $T_3=85$  K で3つの反射強度は典型的な2次の相転移の振る舞いを示し、 $T_4=46$  K で(444)の反射強度に異常が現れた。これらの相転移温度以下の結晶の空間群は不明である。

図2に、立方晶で禁制の(208)および(0010)反射の強度の温度変化を示す。(208)は  $T_1$  以下で強度が温度に対して線形に増加している。この結果から、この反射強度は強

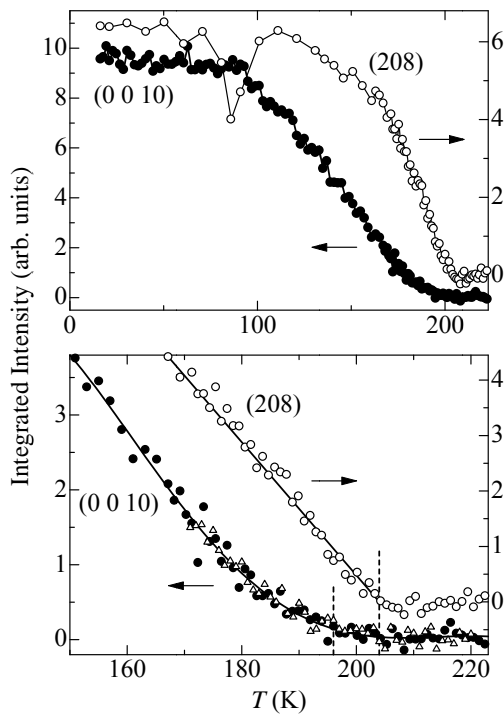


図2  $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ の(208)および(0010)反射強度の温度依存性

弾性相転移のオーダーパラメーターに対応しており、さらに臨界指数は $\beta=0.5$ であることが分かる。一方、(0010)反射強度は $T_c$ 以下で緩やかに増加している。同じような特異な振る舞いは200 Kで構造相転移を示すピロクロア型 $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ の(0010)反射でも報告されており $\text{Cd}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ と $\text{Cd}_2\text{Re}_2\text{O}_7$ には何らかの共通点があることが示唆される。

2) 巨大圧電効果を示す物質の多くはペロブスカイト型の結晶構造を持つ。そこで、ペロブスカイト型遷移金属酸化物の構造相転移について詳しく調べるために、 $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{AlO}_3$ の良質な単結晶を育成し、比熱と単結晶X線散乱の測定を行った。単結晶はフラックス法を用いて $x = 0, 0.2, 0.4, 0.7, 0.8$ の組成のものを育成した。これらの結晶

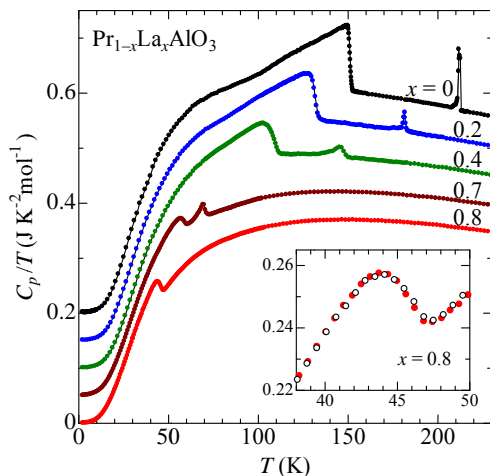


図3  $\text{Pr}_{1-x}\text{La}_x\text{AlO}_3$ の比熱

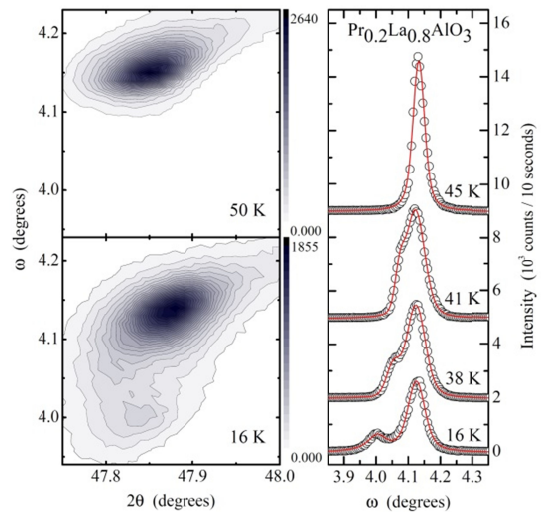


図4  $\text{PrAlO}_3$ の(200)反射の温度依存性

の比熱を図3に示す。 $\text{PrAlO}_3$  ( $x = 0$ )では温度を下げることにより212 Kで菱面体晶( $R-3c$ )から斜方晶( $Imma$ )への1次相転移を示し、151 Kで $Imma$ から単斜晶( $C2/m$ )への2次相転移を示す。これらの相転移は $\text{Pr}^{3+}$ の結晶場分裂と $\text{AlO}_6$ 八面体の回転の自由度が結合したヤーンテラー相転移であることが知られている。 $\text{La}^{3+}$ の置換量 $x$ が増加することにより、二つの相転移温度は減少し、中間の $Imma$ 相の温度領域が減少する。そして、 $x = 0.8$ では44 Kにおいて $R-3c$ から $C2/m$ へと直接相転移する。 $C2/m$ は $R-3c$ の部分群でないため、 $R-3c \leftrightarrow C2/m$ の相転移は1次であるべきであるが、比熱のピークには熱履歴や潜熱が見られない。そこで、 $x = 0.8$ の結晶についてゲルマニウム(111)反射をモノクロメーターに用いた高分解能のX線散乱実験を行い、 $R-3c \leftrightarrow C2/m$ の相転移について詳しく調べた。

図4の左側に $R-3c$ 相(50 K)と $C2/m$ 相(16 K)における立方晶(200)反射のピーク形状を示す。 $R-3c$ 相では1つであったピークが、 $C2/m$ 相では $\omega$ 角の方向に分裂しており、これは単斜晶のドメインによることが分かる。図4の右側には(200)反射を $\omega$ 角の方向にスキ

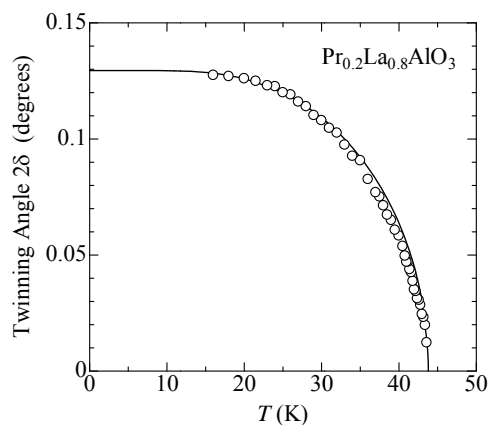


図5  $\text{Pr}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{AlO}_3$ のツイン角の温度変化

ヤンした結果をいくつかの温度について示す。ピークの形はVogt関数でよく再現され、 $C2/m$ 相では温度の低下によりオーダーパラメーターに対応するドメインのツイング角が増加していることが分かる。

図5に  $C2/m$  相の単斜晶ドメインのツイング角の温度依存性を示した。ツイング角の温度依存性には相転移温度付近で不連続性は見られず、明らかに2次相転移の振る舞いを示している。また、温度依存性は直線で示した平均場近似の解と良い一致を示している。したがって、 $Pr_{1-x}La_xAlO_3$  の  $R-3c \leftrightarrow C2/m$  構造相転移は群・部分群の関係を満たしていないのにも係わらず、完全に2次相転移の振る舞いを示すことが本研究で分かった。

3) 本研究では、絶縁体物質における特異なフォノン散乱について調べるために、パイロクロア型の結晶構造を持つ  $R_2Ti_2O_7$  ( $R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu, Y$ ) の単結晶を育成し、これらの熱伝導率を測定した(図6)。 $R = Tb$  以外では通常の絶縁体の振る舞いを示しているが、 $R = Tb$  の熱伝導率は低温で非常に小さいことが分かる。これはフォノンが  $Tb^{3+}$  の結晶場分裂によって散乱されることを示唆しており、 $R = Tb$  のスピン液体的な振る舞いと密接な関係があることを示している。

4) また、本研究では高圧下で常圧合成で

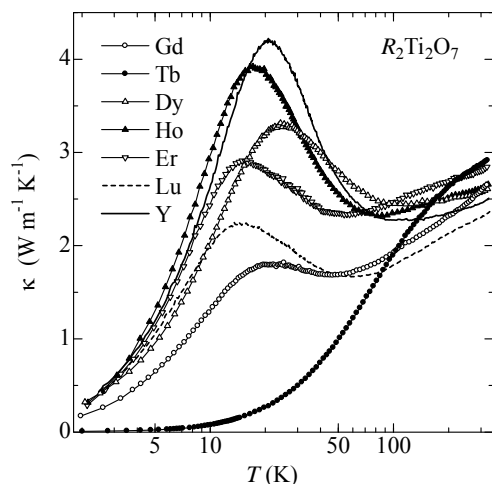


図6  $R_2Ti_2O_7$  の熱伝導率

は得られないペロブスカイト型の酸化物が合成できることを確認した。今後は詳細な構造や物性研究を進める予定である。

## 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12件)

Makoto Tachibana, Katharina Fritsch, and Bruce D. Gaulin, Structural phase transitions in  $Pr_{1-x}La_xAlO_3$ : Heat capacity and x-ray scattering studies, Physical Review B 査読有 89 (2014) 174106-1-6.

Makoto Tachibana, Katharina Fritsch, and Bruce D. Gaulin, X-ray scattering studies of structural phase transitions in pyrochlore  $Cd_2Nb_2O_7$ , Journal of Physics - Condensed Matter 査読有 25 (2013) 435902-1-6.

Makoto Tachibana, Thermal conductivity of pyrochlore  $R_2Ti_2O_7$  ( $R$ =rare earth), Solid State Communications 査読有 174 (2013) 16-18.

Suguru Kitani, Makoto Tachibana, Naoya Taira, and Hitoshi Kawaji, Thermal study of the interplay between spin and lattice in  $CoCr_2O_4$  and  $CdCr_2O_4$ , Physical Review B 査読有 87 (2013) 064402-1-6.

Makoto Tachibana, Heat capacity of the spinel superconductors  $CuRh_2S_4$  and  $CuRh_2Se_4$ , Solid State Communications 査読有 152 (2012) 849-851.

M. Garganourakis, Y. Bodenthin, R. de Souza, V. Scagnoli, A. Dönni, M. Tachibana, H. Kitazawa, E. Takayama-Muromachi and U. Staub, Magnetic and electronic orderings in orthorhombic  $R MnO_3$  ( $R=Tm, Lu$ ) studied by resonant soft x-ray powder diffraction Physical Review B 査読有 86 (2012) 054425-1-5.

Y. Hu, C. N. Borca, E. Kleymenov, M. Nachtegaal, B. Delley, M. Janousch, A. Dönni, M. Tachibana, H. Kitazawa, E. Takayama-Muromachi, M. Kenzelmann, C. Niedermayer, T. Lippert, A. Wokaun and C.W. Schneider, Experimental and ab initio investigations of the x-ray absorption near edge structure of orthorhombic  $LuMnO_3$ , Applied Physics Letters 査読有 100 (2012) 252901-1-3.

Makoto Tachibana, Naoya Taira, and Hitoshi Kawaji, Heat capacity and thermal expansion of  $CdCr_2Se_4$  and  $CdCr_2S_4$ , Solid State Communications 査読有 151 (2011) 1776-1779.

H. Mizoguchi, S. Matsuishi, M. Hirano, M. Tachibana, E. Takayama-Muromachi, H. Kawaji, and H. Hosono, Coexistence of Light and Heavy Carriers Associated with Superconductivity and Antiferromagnetism in  $CeNi_{0.8}Bi_2$  with a Bi Square Net, Physical Review Letters 査読有 106 (2011) 057002-1-4.

D. Shoemaker, R. Seshadri, M. Tachibana, and A. Hector, Incoherent Bi off-centering in  $Bi_2Ti_2O_6O'$  and  $Bi_2Ru_2O_6O'$ : Insulator versus metal, Physical Review B 査読有 84 (2011) 064117-1-6.

D. P. Shoemaker, A. Llobet, M. Tachibana, and R. Seshadri, Reverse Monte Carlo neutron scattering study of the 'ordered-ice' oxide pyrochlore  $Pb_2Ru_2O_{6.5}$ , Journal of Physics - Condensed Matter

査読有 23 (2011) 315404-1-6.

M. Imai, N. Tsujii, M. Tachibana, and S. Uji, Upper critical field and electronic heat-capacity coefficient of the  $AlB_2$ -type ternary silicide  $YbGa_{1.1}Si_{0.9}$ , Superconductivity Science and Technology 査読有 24 (2011) 055015-1-5.

〔学会発表〕(計 4 件)

Makoto Tachibana, Katharina Fritsch, Bruce D. Gaulin, X-ray scattering studies of structural phase transitions in pyrochlore  $Cd_2Nb_2O_7$ , 2013 CAP Congress, 2013/05/27, Montreal, Canada, University of Montreal.

Makoto Tachibana, Heat transport in  $R_2Ti_2O_7$  ( $R$ =rare earth), The International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2012, 2012/06/04, Hamilton, Canada, McMaster University

橘信、平良尚也、川路均、スピネル型  $CdCr_2Se_4$  および  $CdCr_2S_4$  の比熱と熱膨張率、日本物理学会 2011 年秋季大会、2011/09/21、富山大学

Makoto Tachibana, Exploration of Functional Perovskites with Calorimetry, The 66th Calorimetry Conference, 2011/06/12, Hawaii, Turtle Bay Hotel

〔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〕

[http://samurai.nims.go.jp/TACHIBANA\\_Makoto-j.html](http://samurai.nims.go.jp/TACHIBANA_Makoto-j.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

橘 信 (TACHIBANA, Makoto)

独立行政法人物質・材料研究機構・超伝導物性ユニット・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