

平成 26 年 5 月 22 日現在

機関番号：32409

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24740208

研究課題名(和文) 巨大誘電率を有する強誘電体の創製

研究課題名(英文) Crystal growth of ferroelectric compounds having huge dielectric constant

研究代表者

西脇 洋一 (NISHIWAKI, Yoichi)

埼玉医科大学・医学部・講師

研究者番号：70439818

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,500,000円、(間接経費) 750,000円

研究成果の概要(和文)：電気的な性質を大きく示す誘電体である強誘電体の結晶育成および物性評価を行った。結晶育成法を従来のものと変更したところ、過去の報告よりも1桁から2桁も大きな誘電率を示す良質な結晶が得られた。また、良質な結晶が得られるようになったため、その詳細な性質を調べることが可能になった。その結果、結晶の温度を低温まで変化させると、温度により電気的な性質を示したり示さなくなったりするという奇妙な現象を発見した。

研究成果の概要(英文)：We employed the single crystal growth of ferroelectric compounds and the dielectric measurements on these compounds. The obtained values of the dielectric constant were approximately ten times larger than those of the previous reports. We found that the pyroelectric charge appears and disappears with temperature variation.

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

近年、大容量キャパシタが実用化され、誘電体研究の重要性は増している。誘電体の物性研究において、良質な結晶を育成することは、正確で詳細な物性評価をするために不可欠である。また、新規キャパシタの開発において、誘電率が大きく良質な誘電体の発見はキーポイントの一つである。

最近、 Rb_2ZnCl_4 群強誘電体の 1 つである Rb_2CdI_4 において、強誘電相転移点付近で比誘電率が 50,000 という大きな値を示すことが報告された。(T. Yamaguchi *et al.* *Ferroelectrics* **384** (2009) 134.) Rb_2ZnCl_4 群強誘電体結晶の従来の育成法は水溶法が主であり、それらの比誘電率は概ね、数十～数百程度であった。しかし、 Rb_2CdI_4 の単結晶育成に縦型ブリッジマン法やチョクラルスキー法を用いると、良質な結晶が得られるようになり、この物質は巨大誘電率を示すようになったのである。

A_2BX_4 型およびその同素化合物群である ABX_3 型ハロゲン化物強誘電体は、構成元素の組み合わせにより、多種多彩な強誘電体があることが知られている。これらの物質群で、さらに良質な結晶育成法を確立すれば、大きな誘電率を示す強誘電体を得られることが期待される。

2. 研究の目的

本研究は、ブリッジマン法およびチョクラルスキー法を用いたハロゲン化物強誘電体の良質な単結晶育成法を確立し、比誘電率がさらに大きな物質を見つけ出すことを目的とした。

また下記するが、本研究期間中に研究代表者の所属大学変更に伴い、上述の目的のうち、誘電率の大きな新規物質の発見を達成することが困難になった。そこで、平成 25 年度は、 ABX_3 型ハロゲン化物強誘電体の一つである RbCoBr_3 の物性測定を行い、その強誘電相転移に伴う特異な現象の発見およびその機構解明を研究目的とした。

3. 研究の方法

(1) 結晶育成

シリコニット電気炉を用いて縦型ブリッジマン法による Rb_2ZnCl_4 群強誘電体のうち Rb_2CoCl_4 、 Rb_2CoBr_4 、および同素化合物である RbCoBr_3 の単結晶育成を行った。縦型ブリッジマン法は、試料の原料を封入したアンブルを、試料の融点付近に加熱した炉の中をゆっくり降下させることにより結晶化させる。今回は、3 mm/h 程度の速さで降下させ、直径 1 cm、長さ 2 cm 程度の大きさの単結晶が得られた。

また、チョクラルスキー法用の電気炉を、本研究費で購入した CZ 炉用ロードセルを用いて改良し、 Rb_2CoCl_4 の単結晶育成を行った。チョクラルスキー法は、試料の原料をルツボの中で融解させ、その表面に棒を付け、回転させながら引き上げることにより結晶化させる。今回は、1 mm/h 程度の引き上げ速さ、5 回転/min 程度の回転速度で引き上げ、直径 1 cm、長さ 5 mm 程度の大きさの単結晶が得られた。

(2) 誘電率測定装置開発

4 K から室温まで誘電率の温度変化を測定する測定系を開発し、上記物質の誘電率測定を行った。試料を冷却するための 10 K 冷凍機から測定端子を取り出し、LCR メータにつなぎ、四端子法によりキャパシタンスを測定することから、誘電率を求めた。温度測定には、抵抗温度計を用いた。

(3) 研究計画の変更

本研究において、平成 24 年度の研究は当初の予定通りに進み、上記の結晶育成炉および誘電率測定装置が完成した。しかし研究代表者は、平成 25 年度に芝浦工業大学から埼玉医科大学へ所属変更した。それに伴い、平成 24 年度に作製した装置群を埼玉医科大学へ移動することが許されなかった。そのため、当初の研究計画である他の物質群、 Rb_2ZnCl_4 、 Rb_2ZnBr_4 、 K_2CoCl_4 、 K_2ZnBr_4 の結晶育成およびその誘電率測定を遂行することが出来なくなった。そこで平成 25 年度は、平成 24 年度までに良質な結晶が得られた RbCoBr_3 の詳細な物性測定を行うことに研究計画を変更した。

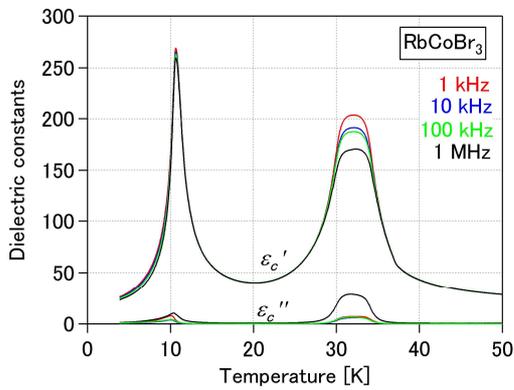


図 1 RbCoBr₃ の誘電率の温度依存性

4. 研究成果

(1) A₂BX₄ 型強誘電体の結晶育成

Rb₂CoCl₄、Rb₂CoBr₄ の単結晶を用いて、それぞれの物質の誘電率測定を行った。

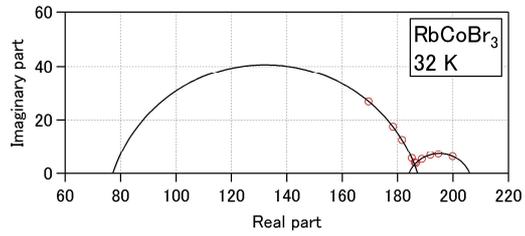
Rb₂CoBr₄ の誘電率の温度依存性は過去の報告と同様であり、温度変化に伴い強誘電相転移点 192 K でピークを示すことを確認した。転移点付近の比誘電率の大きさも約 30 で、過去のものと同程度であった。また、Rb₂CoCl₄ の誘電率も、ブリッジマン法およびチョクラルスキー法のいずれで育成した試料とも、過去のものと同程度およびその大きさ（約 100）ともに同程度で、199 K で強誘電相転移を起こすことが確認できた。

平成 24 年度に得られた Rb₂CoBr₄、Rb₂CoCl₄ のいずれの物質も誘電率の大きさは過去のものと同程度で、それらの結晶の質も同程度と考えられる。さらに結晶育成の際の温度勾配や試料の移動速度を最適化していく予定であったが、上述の通り研究計画の変更を余儀なくされた。より良質な結晶の育成法の開発、およびそれらの結晶が大きな誘電率を示すか否かは今後の課題として残った。

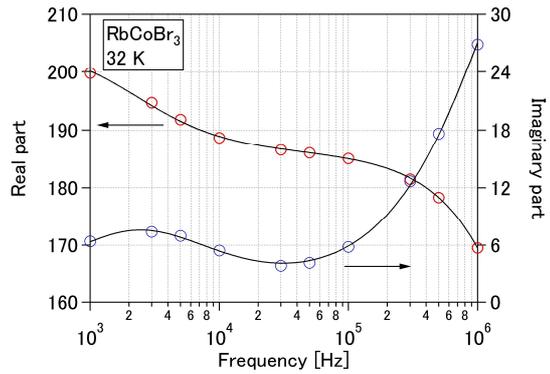
(2) RbCoBr₃ の物性測定

誘電率測定

ブリッジマン法により得られた RbCoBr₃ の比誘電率は、過去の報告(K. Morishita *et al.* *Ferroelectrics* **238** (2000) 105.) では強誘電相転移点付近で約 5~20 であったが、それより 1 桁から 2 桁大きな値を示した。本研究の結晶育成で過去の結晶より良質なものが得られたと考えられる。そのため、下記のと



(a)



(b)

図 2 RbCoBr₃ の誘電率の周波数依存性

うな詳細な物性評価が可能となった。

誘電率の温度依存性において、強誘電相転移点に近い 30 K 付近にピークが見られるが、このピークの高さが奇妙な周波数依存性を持つことを発見した。1 kHz から 1 MHz の周波数範囲で測定した 50 K 以下の複素誘電率の実数部と虚数部の温度依存性の結果を図 1 に示す。10 K 付近にも鋭いピークが見られるが、このピークには大きな周波数分散は見られなかった。

通常の誘電体では、周波数依存性は誘電率の実数部と虚数部をグラフにすると、Cole-Cole の関係と呼ばれる半円を描くが、本研究で得られた RbCoBr₃ のそれは 2 つの半円を描いた。32 K における誘電率の実数部と虚数部の関係を図 2(a) に示す。つまり、RbCoBr₃ の誘電分散は 2 種類の緩和時間を持つという、これまで知られていないタイプのものであることが分かった。これは、RbCoBr₃ の強誘電相転移は単純な電気分極間の相互作用のみによって起こるものではないということを示唆している。

誘電率の実数部および虚数部の周波数依存性を Cole-Cole の関係式でフィッティングし

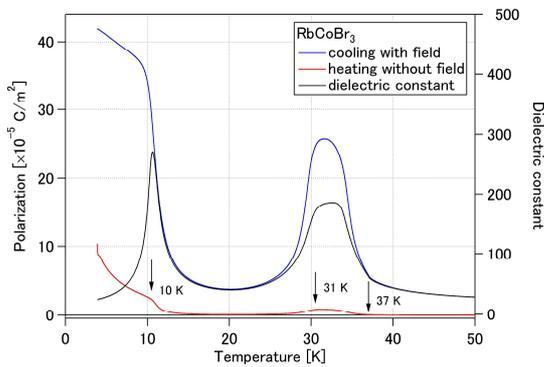


図3 RbCoBr₃の焦電気の温度依存性

た結果を図2(b)に示す。フィッティングから得られた2種類の緩和時間は、 $=6.8 \times 10^{-5}$ s および 4.5×10^{-8} s となった。

これらの値は、過去にCsCoCl₃のNMR測定(T. Kohmoto, *et al.* Phys. Rev. B **57** (1998) 2936.) から得られている2つの緩和時間とそれぞれ同じ桁であった。ACoX₃型物質の磁気励起はイジングスピン鎖の中の磁壁の運動で記述できるが、その緩和がNMR測定で観測されているのである。

今回、RbCoBr₃において磁気励起による緩和時間と同様の誘電分散が観測されたということは、この誘電分散はスピンの動きを反映していることを示唆している。ACoX₃型の結晶構造中のCo²⁺イオンは、その電子の基底状態に縮退が残るため、スピン格子結合が強い。よって、スピン系の運動が格子系に影響を与え、電気分極の揺らぎとして観測されていると考えられる。

焦電気測定

RbCoBr₃の焦電気の温度依存性を測定した。その結果を図3に示す。図中の青線は100 kV/mの電場中で冷却時に測定した電気分極、赤線は電場なしで加熱中に測定した自発電気分極、黒線は100 kHzにおける誘電率を表す。電場中での電気分極の温度依存性は、28 Kから37 Kおよび10 K以下を除いて、誘電率の温度依存性と矛盾のないことが分かる。つまり、28 Kから37 Kおよび10 K以下の温度領域で自発電気分極が現れている。自発電気分極の温度依存性からは31 K以下で一旦強誘電性が消失し、10 K以下で再び現れることが分かった。

過去の焦電気測定の報告(K. Morishita *et al.* Ferroelectrics **238** (2000) 105.) では、温度低下に伴い自発電気分極が37 K以下で現れ、30 K以下で一旦減少するが、自発電気分極は消えず、20 K以下で再び増大するとされていた。しかし、本研究では、上記の通り10 Kから31 Kの間に非強誘電相を発見した。強誘電相は31 Kと37 Kの間であるが、この温度領域は、過去の中性子散乱測定(Y. Nishiwaki *et al.* J. Phys. Soc. Jpn. **77** (2008) 104703.) から磁気構造が部分無秩序型と呼ばれる相である。この磁気構造のエネルギーを下げるために格子が歪み、その結果電気分極が現れているというスピン系と格子系の協力的相転移機構を明らかにした。

今後、RbCoBr₃の誘電率の周波数分散および磁気相転移に伴い自発電気分極が現れる機構を解明するために、磁場中でスピン系を制御しながら誘電測定を行う必要がある。

(3) まとめ

ハロゲン化物強誘電体の単結晶育成を行った。A₂BX₄型強誘電体の良質な結晶育成法の確立は今後の課題として残った。ABX₃型強誘電体は過去の報告より1~2桁大きな結晶が得られるようになった。そのうち、RbCoBr₃の誘電率および焦電気測定を行った結果、格子系とスピン系の協力現象を発見した。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計1件)

Y. Nishiwaki, T. Yamaguchi, M. Takashige, T. Kato, T. Mitsui, and K. Iio, Thermal Expansion and Dielectric Properties of Triangular Lattice Antiferromagnet RbCoBr₃, J. Phys. Soc. Jpn. **82** (2013) 074701 (5 pages)、査読有、DOI: 10.7566/JPSJ.82.074701

6. 研究組織

(1) 研究代表者

西脇 洋一 (NISHIWAKI, Yoichi)
 埼玉医科大学・医学部・講師
 研究者番号: 70439818