

修士論文  
アルミネートゼオライト  
 $(\text{Ca, Sr})_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の強誘電性

名古屋大学大学院理学研究科物質理学専攻(物理系)  
機能性物質物性研究室(V 研)

学籍番号 261402424

前田悠作

2015 年度

## 目次

1 序論.....	4
1.1 緒言.....	4
1.2 アルミネートゼオライト型酸化物.....	5
1.3 焦電型赤外線センサ.....	7
1.4 研究目的.....	10
2 予備知識.....	13
2.1 誘電率.....	13
2.2 焦電型赤外線センサの性能指数.....	15
2.3 $(\text{Ca}, \text{Sr})_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$ の先行研究.....	18
3 実験方法.....	20
3.1 試料作製.....	20
3.2 示差走査熱量測定.....	20
3.3 実験室粉末 X 線回折実験.....	21
3.4 放射光粉末 X 線回折実験.....	22
3.4.1 KEK.....	22
3.4.2 SPring-8.....	22
3.5 誘電率測定.....	23
3.6 焦電測定.....	24
3.7 結晶構造解析.....	25
3.8 第一原理計算.....	26
3.8.1 フォノン分散.....	26
3.8.2 分子動力学計算.....	26
4 相図の作成.....	27
4.1 示差走査熱量測定.....	27
4.2 実験室粉末 X 線回折実験.....	29
4.3 放射光粉末 X 線回折実験(SPring-8).....	31
4.4 放射光粉末 X 線回折実験(KEK).....	33
4.5 $(\text{Ca}, \text{Sr})_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$ の相図.....	34

5 誘電特性・強誘電性 .....	36
5.1 誘電率.....	36
5.2 焦電流.....	40
5.3 自発分極.....	44
5.4 焦電型赤外線センサの性能指数の見積もり .....	47
5.5 考察 .....	49
6 結晶構造解析 .....	51
6.1 高温相の結晶構造解析.....	51
6.2 低温相の結晶構造解析.....	54
6.3 格子定数の温度変化.....	57
6.4 考察 .....	59
7 第一原理計算 .....	62
7.1 フォノン分散.....	62
7.2 分子動力学計算 .....	69
7.3 考察 .....	71
8 まとめと展望 .....	73
9 謝辞.....	75
10 参考文献.....	76
11 研究業績.....	78

# 1 序論

## 1.1 緒言

強誘電体とは外部電場により反転可能な自発分極を有する物質群であり、強制的秩序を有する低温相への強誘電性相転移に伴い巨大な誘電率を示す。また、非中心対称性の結晶構造に起因して、圧電効果・焦電効果・電気光学効果など様々な機能性を有する。これらの機能性は、コンデンサやアクチュエータ・不揮発性メモリ・赤外線センサ・光スイッチなど、様々な用途の電気素子として利用されている。このように、強誘電体は基礎的な物理現象だけでなく応用開発の観点からもたいへん興味深い物質系であり、近年盛んに研究が行われている。

現在最も広く研究が行われている酸化物強誘電体物質群は、ペロブスカイト型強誘電体である。この物質群は組成式  $ABO_3$  で表され、頂点共有した  $BO_6$  酸素八面体が成す3次元的なネットワークの空隙に  $A$  原子が充填された構造を有する。代表的なペロブスカイト型強誘電体としては、 $BaTiO_3$ [1]や  $PbTiO_3$ [2]、リラクサー強誘電体として知られる  $Pb(Zr,Ti)O_3$  (PZT)[3]や  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  (PMN)[4]、そしてマルチフェロイック物質として注目を集めている  $BiFeO_3$ [5]などが挙げられる。また、歪んだペロブスカイト構造としてイルメナイト型構造があり、この構造をとる強誘電体としては  $LiNbO_3$ [6]などが挙げられる。これらの物質のように、現在の酸化物強誘電体における研究・開発の基軸となっているのは酸素八面体を基本骨格とした構造を有する物質系であり、この物質系を基とした基礎学術と応用開発は、現在まで特に目覚ましい発展を遂げてきた。

近年、地球環境問題や人体への安全性の観点より、デバイス素子から希少元素や毒性元素を排除しようとする動きが活発になっている。例えば EU では、2006年に電子・電気機器における特定有害物質の使用制限についての法令である RoHS 指令が施行されており、世界的にも今後厳しい規制が設けられることが予測される。それに対して、ペロブスカイト型強誘電体では、圧電素子・焦電素子として広く実用化されている PZT に代表されるように毒性元素・希少元素が含まれるものが多く、環境親和性の高い新たな材料への転換が現在重要な課題となっている。その解決に向けて我々は、地球の表面付近(地殻)に存在する元素の割合であるクラーク数に着目し、クラーク数上位の安全かつ豊富な元素を用いた環境に優しい強誘電体材料の新たな設計指針の構築に取り組んでいる。

クラーク数が最も大きく、地殻に最も豊富に存在する元素は酸素である。その後にシリコン・アルミニウム・鉄といった金属元素が続く。これらクラーク数上位のユビキタス元素によって化合物を構成する場合、酸素四面体を基本構成要素とした酸化物が常温常圧において最も安定的に存在することが知られている。そこで本研究では、従来の酸素八面体を基本骨格とする代表的な強誘電体に替わって酸素四面体を基本骨格とする酸化物物質系に着目し、機能性・環境親和性に優れた新しい強誘電体材料の開発およびその機構の解明を行った。

## 1.2 アルミネートゼオライト型酸化物

本研究では 1.1 節の研究指針を基に、アルミネートゼオライトと呼ばれる酸素四面体を基本骨格に持つ酸化物を研究対象とした。この物質系は組成式  $M_8[Al_{12}O_{24}]X_2$  で表され、3 次元的に頂点共有した  $AlO_4$  酸素四面体の籠状のフレームワークを持ち、その中心に陰イオン  $X^{2-}$  が、空隙に陽イオン  $M^{2+}$  が充填された構造を有する。図 1.1 にアルミネートゼオライト型酸化物の結晶構造を示す。フレームワークには 6 配位と 8 配位のサイトが存在し、 $M^{2+}$  は 8 配位のサイトに充填される。 $M^{2+}$  は  $(A^{1+})_2$  のような 1 価陽イオンを 2 つ充填したもの、 $X^{2-}$  は  $(B^{3+}O_4)^{2-}$  のような 6 価陽イオンの酸素四面体による 2 価陰イオンを充填したものも存在する。このように多数の元素の組み合わせが可能であり、物質設計の幅も広い物質系である。この物質系では酸素四面体の籠状のフレームワークのネットワークにより、結晶格子が屈曲・ねじれ等の多様な変形自由度を有することでバラエティに富んだ構造相転移を引き起こすものが多数報告されている [7, 8]。

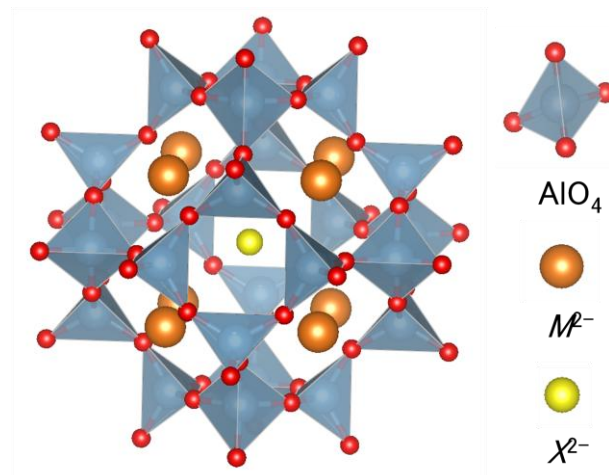


図 1.1 アルミネートゼオライト型酸化物の一般的な結晶構造

アルミネートゼオライト型酸化物の中で、 $\text{Sr}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{CrO}_4)_2$ は構造相転移により極性を有する構造に相転移し、低温相では強誘電体になることが報告されている[9-13]. 図 1.2 に  $\text{Sr}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{CrO}_4)_2$ における自発分極の温度依存性, 図 1.3 に比誘電率の温度依存性を示す.

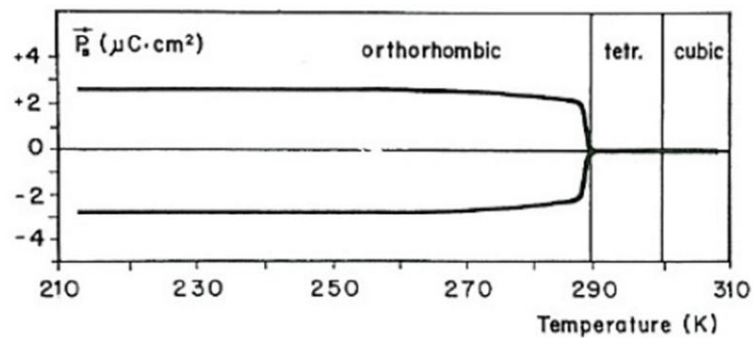


図 1.2  $\text{Sr}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{CrO}_4)_2$ における自発分極の温度依存性[13]

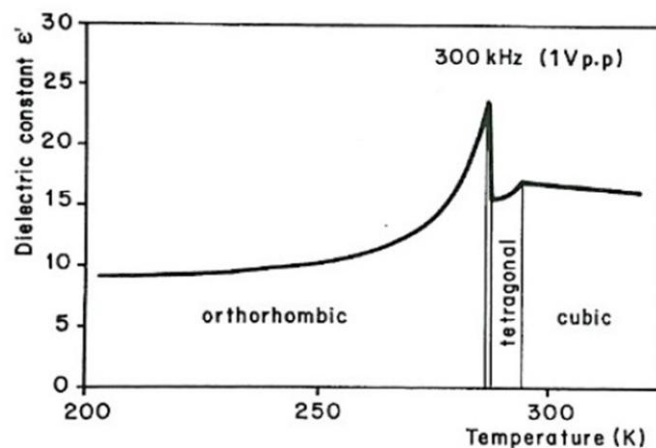


図 1.3  $\text{Sr}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{CrO}_4)_2$  における比誘電率の温度依存性[13]

$\text{Sr}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{CrO}_4)_2$  は高温側から温度低下に伴って立方晶，正方晶，斜方晶の順に構造相転移を引き起こす．最低温相である斜方晶構造では約  $3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  の自発分極の発現が観測されている．比誘電率は  $\epsilon_r \sim 10^1$  程度の値であり，一般的な強誘電体に比べて小さな値を示す．また，相転移近傍では変化量 10 程度の小さな誘電異常を示す．一般的な強誘電体は強誘電性相転移に伴い誘電率の発散的な増大を示すが，本物質においてはその振る舞いとは異なる．そのため強誘電性相転移の機構も一般的な強誘電体と比べて異なることが考えられる．

現在のところアルミネートゼオライト型酸化物における強誘電性についての報告例は  $\text{Sr}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{CrO}_4)_2$  の一件のみであり，この物質系における強誘電体としての研究例は非常に少ない．その結果として，強誘電性発現の機構も詳細は明らかになっていない．そのため本物質系における強誘電性の起源および相転移機構には興味を持たれる．また， $\text{Sr}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{CrO}_4)_2$  は毒性元素である 6 価クロム  $\text{Cr}^{6+}$  を含むため，応用を見据えると他の安全な元素を用いることが望ましい．

### 1.3 焦電型赤外線センサ

基礎研究と応用開発が特に密接な関係にある強誘電体の研究において，新しい物質を開拓しつつその工業的応用価値を見据えることは重要である．ここで，アルミネートゼオライト型酸化物の応用が期待できる電子デバイスとして，以下に焦電型赤外線センサ

について解説する.

1.2 節に  $\text{Sr}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{CrO}_4)_2$  の誘電特性について述べたが, 本物質系では比誘電率の値が一般的な強誘電体に比べて小さく, 強誘電性相転移において誘電率の増大が非常に小さいことが特徴として挙げられる. このような誘電特性を示す強誘電体の応用先として, 人体検知用などの焦電型赤外線センサに使用される焦電素子が挙げられる. 焦電素子は強誘電体における焦電効果という性質を利用した素子である. 図 1.4 に焦電効果の概念図を示す[14, 15].

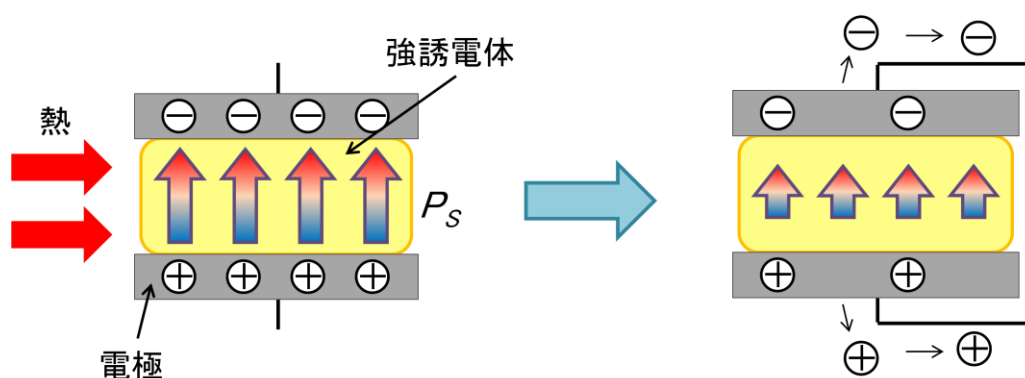


図 1.4 赤外線による焦電効果の概念図[14, 15]

自発分極 $P_s$ を有する強誘電体が 2 枚の電極に挟まれた素子を考える. このとき, 電極には自発分極 $P_s$ による表面電荷を補償するための電荷が捕縛される. この状況で強誘電体の温度が変化すると自発分極の大きさが減少し, その結果捕縛されていた電荷が遊離し外部に流れ出す. この現象が焦電効果である. 焦電型赤外線センサでは赤外線の吸収による強誘電体の温度変化を利用し, 遊離した電荷を外部回路で検出することで赤外線を検知する.



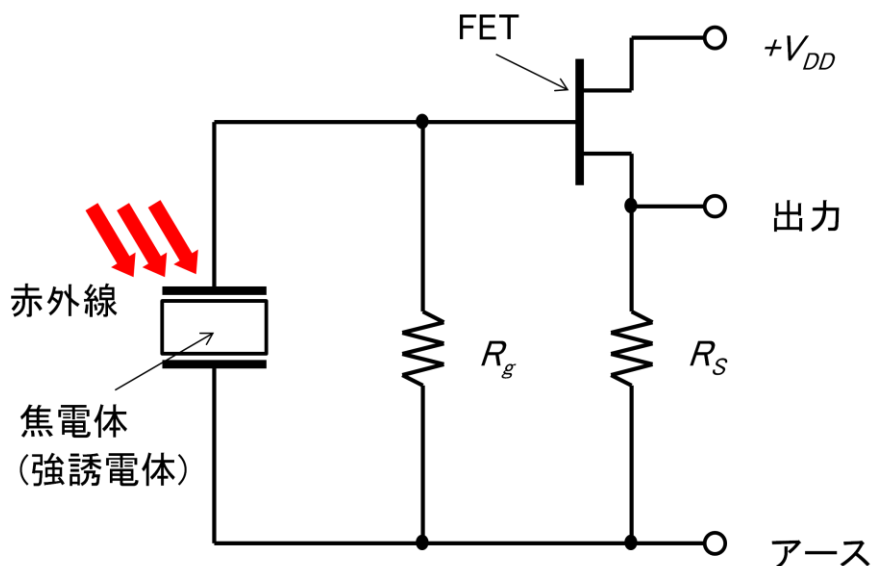


図 1.5 焦電型赤外線センサの基本回路[14, 15]

図 1.5 に焦電型赤外線センサの基本回路を示す[14, 15]. 焦電効果によって流れる電流を高い抵抗値を有する  $R_g$  で受けることにより電圧信号に変換し, FET ソースフォロアによりインピーダンス変換して出力信号としている. 通常の場合, 赤外線吸収効率を上げるため, 強誘電体の表面には電極を兼ねる形で赤外線吸収膜が形成される.

焦電型赤外線センサに用いられる強誘電体材料の性能指数  $F_V$  は, 図 1.5 の回路を考えることで導かれ, 以下の式で与えられる(導出は 2.2 節参照).

$$F_V \equiv \frac{p}{c_V \epsilon_r} \quad (1.1)$$

ここで  $p$  は自発分極の温度変化の係数である焦電係数,  $c_V$  は体積比熱,  $\epsilon_r$  は比誘電率である. (1.1) 式より, 焦電係数  $p$  が大きく, 体積比熱  $c_V$  と比誘電率  $\epsilon_r$  が小さい強誘電体材料が焦電型赤外線センサとして望ましいことが分かる. また, 一般的な強誘電体では焦電係数が大きくなる相転移近傍では誘電率も発散的に増大してしまうので, その分だけ性能指数の上昇を損ねてしまう. そのため相転移で誘電率の増大を抑えられる強誘電体材料も焦電型赤外線センサとして有効であると言える. 性能指数における以上の性質から, アルミネートゼオライト型酸化物は焦電型赤外線センサとしての応用が期待できる物質系であることが分かる.

現在では主に  $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$  (PZT) が焦電型赤外線センサに用いられている. しかし, 1.1 節で述べた通り PZT には毒性元素である鉛が含まれており, 将来的には環境親和性

の高い新たな材料への転換が求められるが、PZT ほどの優れた性能を有する物質はほとんどないのが現状である。

## 1.4 研究目的

本研究では、酸素四面体を基本骨格とする物質系としてアルミネートゼオライト型酸化物に着目し、焦電型赤外線センサへの応用を見据えた新しい強誘電体の物質探索と、新たな物質設計指針を得るためのアルミネートゼオライト型酸化物における強誘電性相転移の機構解明の2つを目的として研究を行った。

本研究では、陽イオンとして  $\text{Ca}^{2+}$ 、陰イオンとして6価タングステンの酸素四面体  $(\text{WO}_4)^{2-}$  を充填したアルミネートゼオライト型酸化物  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  を研究の対象とした。図 1.6 に室温における  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の特徴的な構造を、図 1.7 に  $c$  軸方向のユニットセルの結晶構造を示す[16]。室温での構造( $\gamma$ 相)は晶系が斜方晶、空間群が  $Aba2$ 、格子定数が  $a = 26.1512 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.0751 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.3191 \text{ \AA}$  であり、極性を有する構造である。また、先行研究において  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  は 656 K と 614 K で構造相転移することが報告されている[16]。656 K 以上での高温相( $\alpha$ 相)は晶系が立方晶、空間群が  $F43m$ 、格子定数が  $a = 9.31048 \text{ \AA}$  である[17]。この高温相は極性を有さない構造であり、相転移により極性構造へと変化する。また、656 K と 614 K の間の中間相( $\beta$ 相)はコメンシュレート相であると報告されている[18]。これらの逐次的な構造相転移に伴い、中間相・低温相では籠状フレームワークが歪んだ形に変形する。

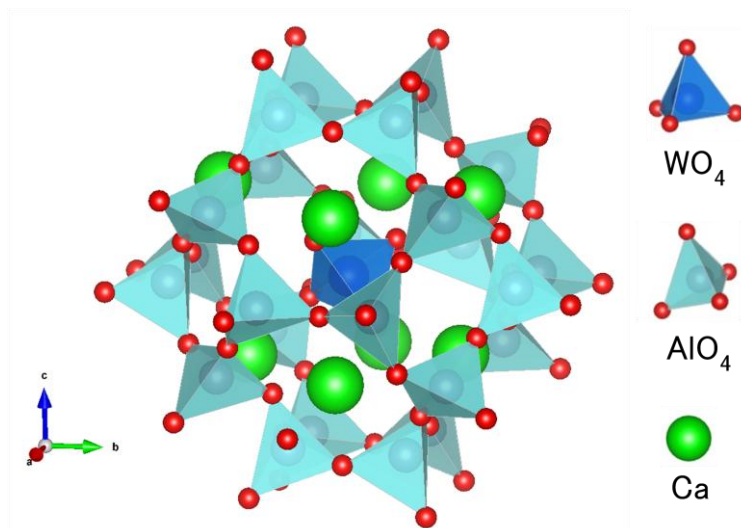


図 1.6 室温の  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の結晶構造[16]

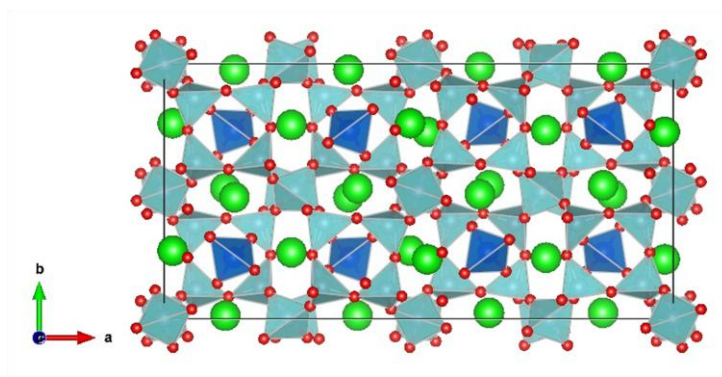


図 1.7 室温の  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  のユニットセル(001 方向)[16]

これら先行研究の結果より、 $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  は高温相の非極性構造から低温相の極性構造へ構造相転移を示すことで低温相では強誘電体になり、また相転移温度近傍で誘電異常が観測されることが期待される。しかし、現在のところ  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  における誘電測定や分極測定の報告はなく、本物質における誘電特性、分極特性について興味を持たれる。また、それら物性と構造相転移の相関を調べて結晶構造と比較することで、アルミネートゼオライト型酸化物の強誘電性相転移の機構解明に迫ることができると期待される。

一方、焦電型赤外線センサの応用を見据えた物質探索の目的に対しては、性能指数を向上させるために相転移温度近傍の物性値の大きさが重要である。特に焦電係数は相転

移温度近傍で大きな値をもつ。つまり素子としては相転移温度をできるだけ通常の使用帯である室温に近づけたい。それに対して  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の相転移温度 656 K は高すぎるため、応用を見据えた材料設計としては相転移温度を低下させることが望ましい。そのため、 $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  を軸とした異種元素置換によって相転移温度を下げるという方針で物質探索を行った。それに対して先行研究では、Ca サイトに Sr を置換することで相転移温度が下がることが報告されている [19, 20] (2.3 節に詳細を述べる)。

以上の議論から、本研究では固溶体  $(\text{Ca}, \text{Sr})_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  において、前述の 2 つの研究目的に対して以下の実験をそれぞれ行った。

①まず、新しい強誘電体の探索では、固溶体  $(\text{Ca}, \text{Sr})_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の多結晶試料の系統的な合成を行った。合成した試料において、示差走査熱量測定、実験室および放射光 X 線回折実験を実施することによって詳細に相転移温度を調べることで、より詳細な物性相図の作成を試みた。さらに誘電測定および焦電測定を実施し、相図との対応と物性値および温度に対する振る舞いについて議論を行った。

②さらに、アルミネートゼオライト型酸化物における相転移の機構解明では、放射光粉末 X 線回折実験を利用した相転移前後の精密な結晶構造解析と、第一原理計算を利用したフォノン分散の計算によるソフトモードの検証、分子動力学計算による相転移前後での原子挙動のシミュレーションを行うことで、本物質における相転移を引き起こす格子の不安定性について議論を行った。

## 2 予備知識

### 2.1 誘電率

電極間に試料が挟まれた平行平板コンデンサにおいて、電気容量 $C$ は以下の式によって決定される。

$$C = \varepsilon \frac{A}{d} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (2.1)$$

ここで $A$ は平行平板コンデンサの電極面積、 $d$ は電極間の距離、 $\varepsilon$ は試料の誘電率、 $\varepsilon_0$ は真空の誘電率である。また、 $\varepsilon_r$ は比誘電率であり、真空の誘電率 $\varepsilon_0$ と試料の誘電率 $\varepsilon$ との比として以下の式で定義される。

$$\varepsilon_r \equiv \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (2.2)$$

本研究で示す実験値は比誘電率 $\varepsilon_r$ のことであり、電気容量 $C$ を測定することで(2.1)式によって比誘電率に変換して求めている。以後、比誘電率のことを単に誘電率と呼ぶ。

実際の測定においては、試料の電気伝導などの影響により、時間変動する交流電場への応答の遅れが生じる。その際の取り扱いのために次に示す複素誘電率を導入する。まず、印加交流電場 $E$ を各振動数 $\omega$ で振動するとして以下の式で定義する。

$$E = E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.3)$$

この電場に対する応答である試料の電束密度 $D$ が位相 $\delta$ だけ遅れるとすると以下の式で示される。

$$D = D_0 e^{-i(\omega t - \delta)} \quad (2.4)$$

これらを電束密度と電場の関係式

$$D = \varepsilon \varepsilon_0 E \quad (2.5)$$

で表すと、誘電率は複素数でなければならず、新たに定義される以下の量を複素誘電率と呼ぶ。

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (2.6)$$

ここで、 $\varepsilon'$ は誘電率の実部、 $\varepsilon''$ は誘電率の虚部である。具体的にこれらは以下の式で与えられる。

$$\varepsilon' = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \cos \delta \quad (2.7)$$

$$\varepsilon'' = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \sin \delta \quad (2.8)$$

ここで、これらの式から以下の式を得る.

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2.9)$$

この値は誘電正接と呼ばれ、試料に電場を印加した時のエネルギーの損失の割合を表す数値である.

ここで、単位時間単位体積当たりの誘電率の損失エネルギーを計算すると以下の式が得られる.

$$W = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} E \frac{dD}{dt} dt \quad (2.10)$$

$$W = \frac{1}{2} \omega \varepsilon'' \varepsilon_0 E_0^2 = \frac{1}{2} \omega \varepsilon' \varepsilon_0 E_0^2 \tan \delta \quad (2.11)$$

この関係式から、実際のエネルギー損失量は  $\tan \delta$  ではなく  $\varepsilon''$  が表しているとわかる.

LCR メーターでの測定では誘電率の実部  $\varepsilon'$  と誘電正接  $\tan \delta$  の値が測定される. 誘電率の虚部  $\varepsilon''$  の値は、(2.9)式を用いて変換している.

このような誘電率の電気容量と誘電損失を測定する場合は、試料の電気容量成分と抵抗成分であらわす等価回路の考え方が一般的である. 図 2.1 に誘電体における等価回路を示す.

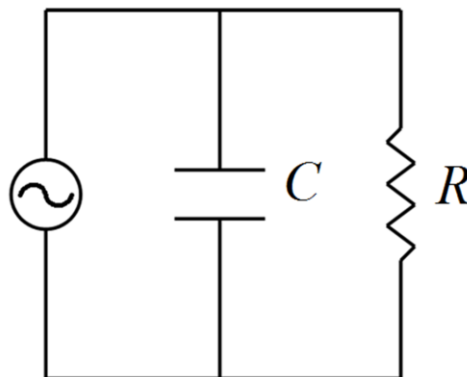


図 2.1 誘電体の等価回路

このような回路において、ジュール熱などのエネルギー損失の起源となる、抵抗成分に

流れる電流の割合は先の誘電正接に相当する量であり，試料の抵抗成分 $R$ ，コンデンサ成分 $C$ を用いることで以下の式が得られる．

$$\tan \delta = \frac{1}{\omega RC} \quad (2.12)$$

また電気抵抗率 $\rho$ ，電気伝導度 $\sigma$ の関係(2.13)，(2.14)式と(2.1)式( $\epsilon_r = \epsilon'$ とする)から(2.15)式を得る．

$$R = \rho \frac{d}{A} \quad (2.12)$$

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.13)$$

$$\tan \delta = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0 \epsilon'} \quad (2.14)$$

これより，誘電率の虚部 $\epsilon''$ は以下の式で示される．

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} \quad (2.15)$$

この式は，周波数が低い，もしくは電気伝導率が高いと誘電損失が高くなることを意味している．

## 2.2 焦電型赤外線センサの性能指数

温度を $T$ ，自発分極を $P_S$ として，焦電係数 $p$ は以下の式で定義される．

$$p \equiv \frac{dP_S}{dT} \quad (2.16)$$

また，焦電素子の電極面積を $A$ とすると，焦電電流 $I_p$ は以下の式で示される．

$$I_p \equiv A \left( \frac{dP_S}{dT} \right) = Ap \left( \frac{dT}{dt} \right) \quad (2.17)$$

ここで，焦電係数 $p$ は自発分極に対する温度係数に対応する量である．

焦電型赤外線センサは一般的に赤外線の受光面積と電極面積が等しくなるように設計される．受光面積 $A$ の焦電素子が，角周波数 $\omega$ で変調された赤外線を受光していると，入射する赤外線電力は以下の式で示される．

$$P = P_W e^{-i\omega t} \quad (2.18)$$

この赤外線入射による焦電素子の温度変化分を $\theta$ ，焦電素子の熱容量を $H$ ，焦電素子の

熱コンダクタンスを $G$ 、入射面の放射率を $\eta$ とすると、熱平衡の条件から以下の方程式が成り立つ。

$$H \left( \frac{d\theta}{dt} \right) + G\theta = \eta P \quad (2.19)$$

$P$ の実部を $P_r$ とし、(2.21)式で定義された熱時定数 $\tau_T$ を用いると、温度変化の実部 $\theta_r$ は(2.21)式で示される。

$$\theta_r = \frac{\eta P_r}{G} \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_T^2}} \quad (2.20)$$

$$\tau_T \equiv \frac{H}{G} \quad (2.21)$$

また、焦電素子には温度変化に伴い電荷 $Q$ が生じ、以下の式で示される。

$$Q = Ap \left( \frac{d\theta}{dt} \right) \quad (2.22)$$

焦電型赤外線センサの回路における合成抵抗を $R$ 、合成静電容量を $C$ 、電極の両端に発生する電圧を $V$ とすると、回路方程式から以下の式が成り立つ。

$$C \left( \frac{dV}{dt} \right) + \frac{V}{R} = Ap \left( \frac{d\theta}{dt} \right) \quad (2.23)$$

(2.19)式で得られる $\theta$ と(2.25)式で定義された電気時定数 $\tau_E$ を用いると、 $V$ の実部 $V_r$ は以下の式で示される。

$$V_r = \frac{\eta \omega p A R P_r}{G} \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_T^2} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_E^2}} \quad (2.24)$$

$$\tau_E \equiv RC \quad (2.25)$$

これより(2.26)式で定義される電圧感度 $R_V$ は(2.27)式となる。

$$R_V \equiv \frac{V_r}{P_r} \quad (2.26)$$

$$R_V = \frac{\eta \omega p A R}{G} \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_T^2} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_E^2}} \quad (2.27)$$

ここで焦電素子の厚さを $d$ 、密度を $\rho$ 、比熱を $c$ とすると、定積比熱 $c_V$ は以下の式で示される。

$$c_V = \rho c = \frac{H}{Ad} \quad (2.28)$$

(2.1)、(2.28)式から電圧感度 $R_V$ を書き直すと以下の式が得られる。



$$R_V = \frac{\tau_T \tau_E \eta \omega p}{c_V \epsilon_r \epsilon_0 A} \frac{1}{\sqrt{1 + \omega^2 \tau_T^2} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_E^2}} \quad (2.29)$$

(2.29)式は電気時定数 $\tau_E$ および熱時定数 $\tau_T$ の条件によって図 2.2 のように近似される [14,15].

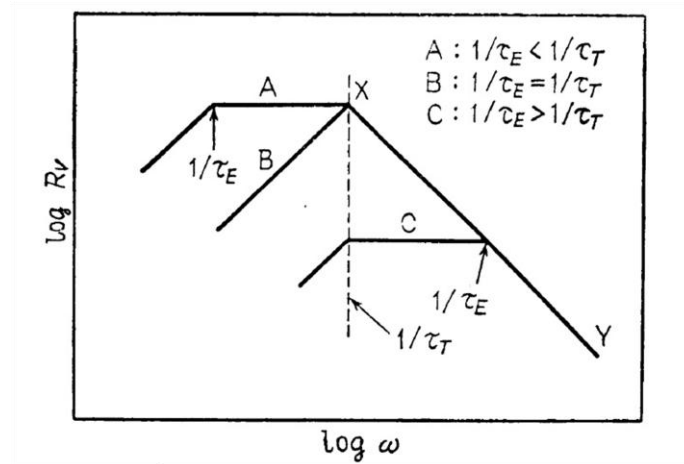


図 2.2 電圧感度の各周波数依存性[14, 15]

通常焦電型赤外線センサは A の特性曲線を描くように、時定数の条件を定めて設計される。A の時、各周波数 $\omega$ によって場合分けをし、各範囲で近似すると以下の式が得られる。

$$\omega > \frac{1}{\tau_T} \quad R_V = \frac{\eta p}{c_V \epsilon_r \epsilon_0 A \omega} \quad (2.30)$$

$$\frac{1}{\tau_E} < \omega < \frac{1}{\tau_T} \quad R_V = \frac{\eta p}{c_V \epsilon_r \epsilon_0 A \tau_T} \quad (2.31)$$

$$\omega < \frac{1}{\tau_E} \quad R_V = \frac{\tau_T \eta p R \omega}{c_V d} \quad (2.32)$$

実用的には(2.30), (2.31)式の範囲で作動するように設計される。(2.29), (2.30)式中の焦電材料によって決まる定数部分を抜き出したものを性能指数 $F_V$ と呼び、以下の式で定義される。

$$F_V \equiv \frac{p}{c_V \epsilon_r} \quad (2.33)$$

この式から、電圧感度 $R_V$ を上げるためには、焦電係数 $p$ が大きく、定積比熱 $c_V$ 及び比誘電率 $\epsilon_r$ が小さい材料を使用することが焦電型赤外線センサとして望ましいと分かる。

### 2.3 (Ca, Sr)<sub>8</sub>[Al<sub>12</sub>O<sub>24</sub>](WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の先行研究

先行研究では、Ca サイトを Sr で置換した(Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>8</sub>[Al<sub>12</sub>O<sub>24</sub>](WO<sub>4</sub>)の研究が行われている。図 2.3 に  $x = 0 \sim 1.0$  までの全置換量域の相図を、図 2.4 に  $x = 0 \sim 0.20$  の範囲での相図を示す[18, 19].

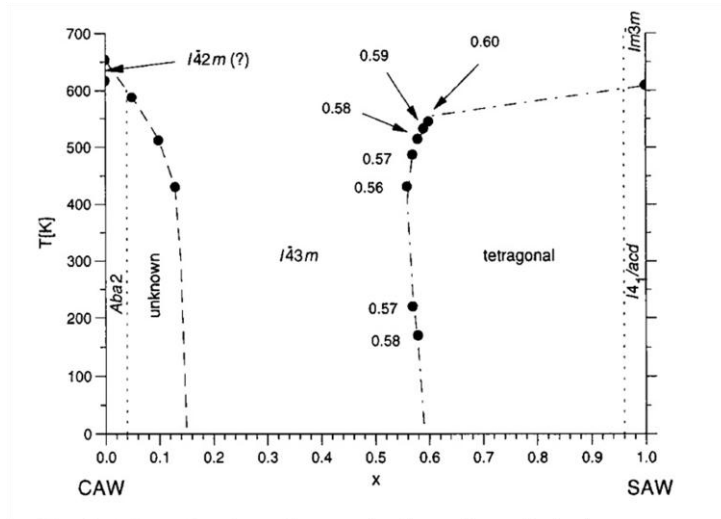


図 2.3 (Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>8</sub>[Al<sub>12</sub>O<sub>24</sub>](WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :  $x = 0 \sim 1.0$ における相図[18]

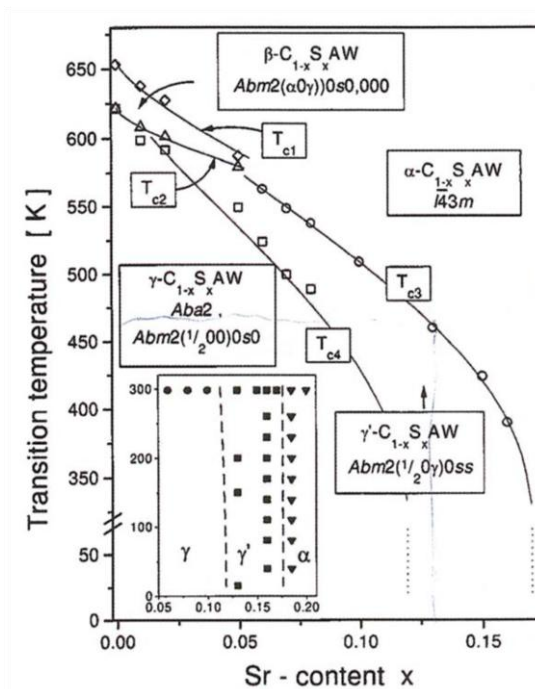


図 2.4 (Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>8</sub>[Al<sub>12</sub>O<sub>24</sub>](WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> :  $x = 0 \sim 0.20$ における相図[19]

先行研究の相図は、示差走査熱量測定、放射光粉末 X 線回折実験、電子線回折実験により作成されており、それぞれの空間群もいくつかの領域では決定されている。全置換体である  $\text{Sr}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  も  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  と同様に構造相転移をし、高温相の空間群は  $Im\bar{3}m$ 、低温相の空間群は  $I4_1/acd$  である [9, 10]。この低温相の構造は非極性構造であり、新規強誘電体の探索では対象外であるため、本研究では極性構造と非極性構造の相転移を示す図 2.4 で示した  $x = 0 \sim 0.20$  の範囲に絞って取り扱うこととした。

図 2.4 から分かるように、 $x = 0 \sim 0.20$  の範囲では Sr 置換に伴い  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  が示す 3 種類の相以外にも新たな相が出現する。Sr 置換量が増加すると現れる  $\gamma'$  相は、空間群  $Abm2$  の、波数ベクトル  $\mathbf{q} = 1/2 \mathbf{a}^* + \gamma \mathbf{c}^*$ 、 $\gamma = 0.05(1)$  ( $\mathbf{a}^*, \mathbf{c}^*$  は逆格子ベクトル) で変調されたインコメンシュレート相であると電子線回折の結果から報告されている [19]。

先行研究では  $x = 0 \sim 0.20$  の範囲において、まだ明確に相線が決定していない領域が存在するため、本研究では先行研究の検証と、より詳細な相図の作成を一つの目的とした。

### 3 実験方法

#### 3.1 試料作製

本研究では、多結晶試料を固相反応法で作製した。作製した試料は $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}(\text{WO}_4)_2]$  ( $x = 0.00, 0.03, 0.05, 0.08, 0.10, 0.13, 0.15, 0.16, 0.17, 0.18, 0.19, 0.20$ )である。原料には $\text{CaCO}_3$ (純度 99.9%),  $\text{SrCO}_3$ (純度 99.9%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (純度 99.99%), および $\text{WO}_3$ (純度 99.99%)の粉末試料を用い、 $\pm 0.1$  mg の誤差でそれぞれ 0.005 mol ずつ、化学量論比で秤量した。秤量した粉末を瑪瑙製の乳鉢及び乳棒を用い、エタノールによる湿式混合によって 2 時間程度粉砕・混合した。粉砕・混合した粉末試料は、油圧プレス機を用いてペレット状に押し固め、電気炉(山田電機:MSFT-1520)を用いて空气中で焼成した。焼成には、まず 6.5 時間で 1350 °C、その後 1 時間で 1400 °Cまで昇温し、そのまま 1400 °Cで 12 時間保持した後に、炉冷により降温するプログラムを用いた。焼成後は炉冷により温度を下げた。その後、焼結したペレット試料を粉砕し、再度湿式による混合を 2 時間程度行った。続いて、粉末試料を厚さ 1 mm 程度、直径 1 cm のペレット状に成型し、電気炉(山田電機:MSFT-1520)を用いて、一度目と同じプログラムで焼成した。二度目の焼成は、一度目での焼成(か焼)での脱炭酸後に、試料を焼結させるためである。

#### 3.2 示差走査熱量測定

実験は、リガク社の Thermo plus DSC 8230 を利用して行った。測定する試料は、瑪瑙製の乳鉢及び乳棒を用いて粉末状にした。粉末状にした試料をおよそ 50 mg 秤量し、付属のプラチナ製パンの中に押し詰めたものを、基準試料とともに試料台に置き、空气中で測定を行った。基準試料は $\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いた。測定は $x = 0.00 \sim 0.20$ までの試料を、 $T = 300 \sim 773$  Kの温度範囲で測定した。

示差走査熱量測定では構造相転移に伴う吸熱及び発熱のピークを観測できるので、そのピークから構造相転移温度 $T_C$ を決定する。図 3.1 に示すように、ベースラインとピークの最大勾配の接線との交点を $T_C$ と定義する。また、昇温過程ではピークの低温側、降温過程ではピークの高温側が $T_C$ に対応する。

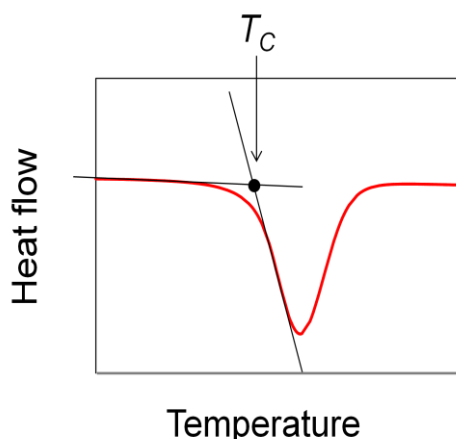


図 3.1 示差走査熱量測定における相転移温度の定義

更に、ピークの面積を求めることで転移エンタルピー $\Delta H$ と転移エントロピー $\Delta S$ を算出できる。ピーク面積は $T_C$ 及び同じ定義で定められるピークの終端温度で囲まれた面積として定義される。転移エンタルピー $\Delta H$ 及び転移エントロピー $\Delta S$ は以下の式で定義される。

$$\Delta H = A \times K \quad (3.1)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_C} \quad (3.2)$$

ここで $A$ はピーク面積、 $K$ は装置定数である。

### 3.3 実験室粉末 X 線回折実験

実験は、リガク製の RAD-II C を利用して行った。集中方光学系の X 線装置を使用し、線源には  $\text{CuK}\alpha$  線 ( $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ) を、回折計には 2 軸ゴニオメータをそれぞれ用いた。測定法は、試料台及びカウンタを回転させる  $\theta - 2\theta$  法による一次元連続測定である。測定範囲  $2\theta = 10 \sim 80 \text{ deg}$  であり、試料台及びディテクターの移動速度は  $\theta : 0.01 \text{ deg/sec}$ ,  $2\theta : 0.02 \text{ deg/sec}$  である。測定する試料は、瑪瑙製の乳鉢及び乳棒を用いて粉末状にした。測定試料の準備に関しては、まず粉末状にした試料をガラス板の上に散布し、エタノールを用いてガラス板の上に均一になるように分散させ、さらにエタノールの乾燥によってガラス板に付着させた試料粉末を作製した。合成した試料が単相であることを確認するために、RIETAN-FP[21]によるシミュレーション結果と比較した。

### 3.4 放射光粉末 X 線回折実験

相図作製のための詳細な X 線回折実験、回折パターンの温度依存性測定、及び結晶構造解析のために放射光 X 線を用いて粉末 X 線回折実験を行った。

#### 3.4.1 KEK

実験は、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory 内部 Beam-Line 8A (KEK-PF, BL-8A) を利用し、放射光粉末 X 線回折実験を行った。Debye-Scherrer 光学系の装置を使用し、線源には 2 結晶フラットモノクロメータによって単色化されたエネルギー 18 keV (波長  $\lambda = 0.68792(2) \text{ \AA}$ ) の X 線を用い、回折計には 2 次元ディテクター、イメージングプレートを使用した。温度調整にはヘリウムの吹き付けガスを用い、試料温度  $T = 30 \sim 300 \text{ K}$  の温度範囲で測定した。波長校正には  $\text{CeO}_2$  の標準試料を用い、RIETAN-FP[21] によるリートベルト法でフィッティングして波長を決定した。測定する試料は、瑪瑙製の乳鉢及び乳棒を用いて多結晶試料を 15 分間すり潰し、直径 0.2 mm のガラス製キャピラリーに詰めて作製した。さらに、作製したキャピラリーの内部に微細な単結晶が残留していないことを顕微鏡で確認した。

#### 3.4.2 SPring-8

実験は、大型放射光施設 SPring-8 の Beam-Line BL02B2 を利用し、放射光粉末 X 線回折実験を行った。Debye-Scherrer 光学系の装置を使用し、線源には 2 結晶分光器で単色化されたエネルギー 18 keV (波長  $\lambda = 0.66990(2) \text{ \AA}$ ) 及び 30 keV (波長  $\lambda = 0.41333(2) \text{ \AA}$ ,  $0.41337(4) \text{ \AA}$ ) の X 線を用い、回折計には 1 次元半導体検出器、コイメージングプレートを使用した。温度調整には、高温及び低温窒素ガスの吹き付けを用い、試料温度  $T = 105 \sim 700 \text{ K}$  の温度範囲で測定した。波長  $\text{CeO}_2$  の標準試料を用い、RIETAN-FP[21] による RIETVELD 法でフィッティングし波長を決定した。測定する試料は、瑪瑙製の乳鉢及び乳棒を用いて多結晶試料を 10 分程度すり潰し、直径 0.2 mm のガラス製のキャピラリーに詰め作製した。作製したキャピラリーの内部に微細な単結晶が顕微鏡下で見えないこと確認し、一度 5 分間のチェックスキャンを行い、得られた回折パターンに問題がないことを確認した後に本測定を行った。

### 3.5 誘電率測定

実験は、電気容量測定にエヌエフ回路設計ブロック社製の ZM2376 LCR METER を、温度制御に LINKAM 社製の T95 Temperature Programmer を利用して行った。測定試料は、ペレット状の多結晶試料の表面を研磨紙で削り、厚み100～200  $\mu\text{m}$ 程度の薄い円柱状に加工し、両面に銀ペーストを用いて直径 6 mm の円状の電極を付けたものを用いた。その後、細長く銀ペーストが塗られた厚み150  $\mu\text{m}$ のガラス板を用い、試料の裏面と銀ペーストで接着した図 3.2 のマウントを作製した。

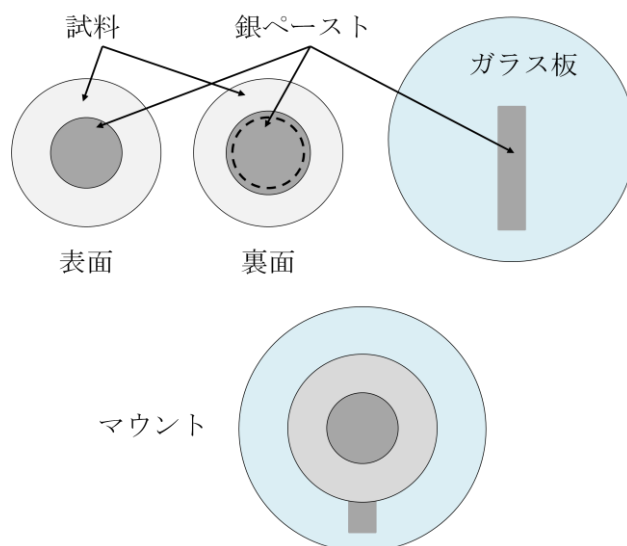


図 3.2 誘電率測定の試料マウント

測定は  $x = 0.00 \sim 0.20$  までの試料を、 $T = 203 \sim 773 \text{ K}$  の温度範囲で測定した。また、交流電場の周波数  $f$  を測定時に切り替え、 $f = 1, 5, 10, 50, 100 \text{ kHz}$  の 5 種類を同時に測定した。測定には図 2.3 に示すチャンバーを用いて行った。図 2.3 中の熱セル部分が温度制御部になり、この上部に試料マウントを乗せる。チャンバー内に置かれた、先端が針になったプローバーをマウントの試料上部電極及びガラス板状の下部電極に接触させることで測定回路を構築する。冷却には液体窒素を使用し、図 3.3 中の強冷却ユニット用から温度制御装置によって調整された液体窒素を吸引することで熱セル部分を冷却する。使用した液体窒素は再利用され、気化した気体窒素がガス置換用コネクターから流れ込み、チャンバー内に窒素ガスを充填する。そのため測定は窒素ガス雰囲気で行

れる。

比誘電率 $\epsilon_r$ は測定した電気容量 $C$ から 2.1 節の(2.1)式を用いて導出した。

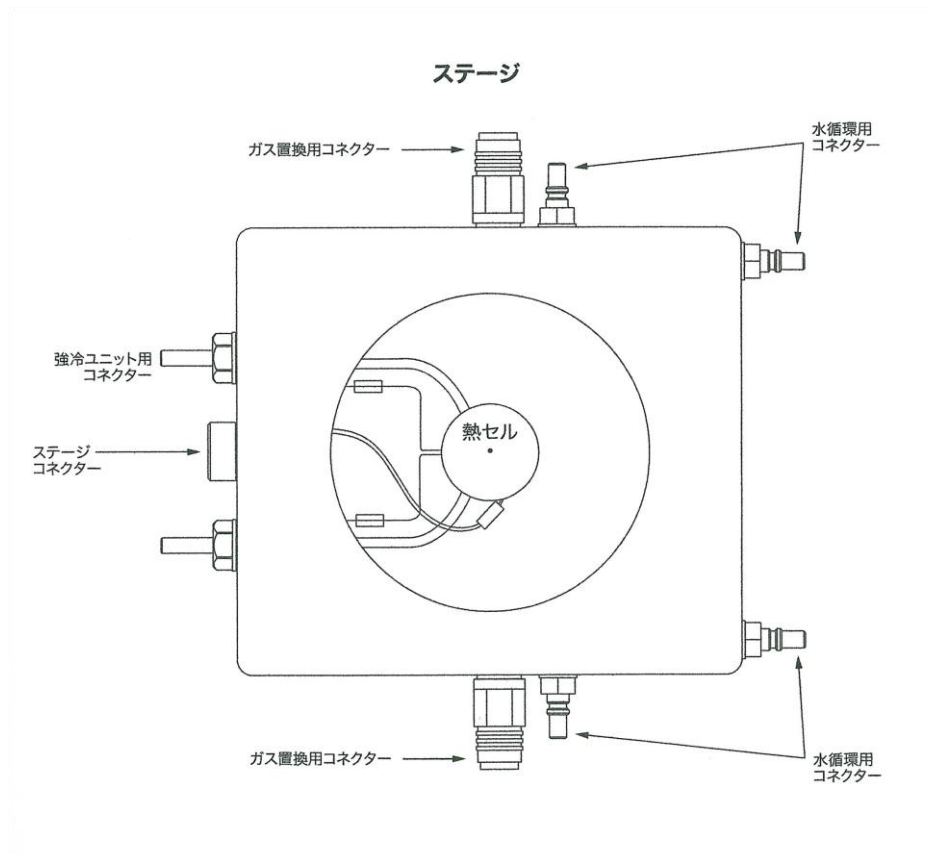


図 2.3 測定チャンバーの概念図

### 3.6 焦電測定

実験は、電流測定に KEITHLEY 社の 6430 SUB-FEMTOAMP REMOTE SourceMeter を、温度制御に LINKAM 社製の T95 Temperature Programmer を利用して行った。測定試料は、電極部分を厚さ 500 Å に金蒸着をした誘電率測定と同じマウントを作製した。測定は  $x = 0.00 \sim 0.20$  までの試料を、 $T = 203 \sim 773 \text{ K}$  の温度範囲、昇温速度  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  で測定した。電流測定は測定に用いる 2 端子の他にガード端子を用いた。微小電流測定になることが予測されるため、測定試料が置かれるチャンバーはグラウンドと等電位の状態にされており、ノイズの対策を施してある。試料を誘電率と同じチャンバーに設置し、相転移温度以上の温度まで昇温した後に 6430



SUB-FEMTOAMP REMOTE SourceMeter によって試料に電圧を印加し室温まで温度を下げることでポーリングを行った. この際ポーリングの電圧 $V$ は, 以下の式を用いて, 印加電場 $E = 2.5, 5.0, 7.5, 10 \text{ kV/cm}$ になるように決定し, 4種類のポーリング電場で測定を行った.

$$E = \frac{V}{d} \quad (3.3)$$

自発分極 $P_S$ は測定した焦電流 $I_p$ から以下の式を用いて計算した.

$$P_S = \frac{1}{A} \int I_p dt \quad (3.4)$$

また焦電係数 $p$ は(2.16)式によって定義され, 実験的には 2 点での自発分極と温度の値を用いて以下の式を用いて計算した.

$$p = \frac{P_{S1} - P_{S2}}{T_2 - T_1} \quad (3.4)$$

### 3.7 結晶構造解析

実験は, 広島大学の森吉千佳子先生にご協力を頂いて行った. SPring-8 での放射光粉末 X 線回折実験で得られた回折データからリートベルト解析を用いて結晶構造解析を行い, 精密な結晶構造を求めた. 実験は全て $x = 0.00$ の  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  で行った. 解析は, エネルギー $30 \text{ keV}$  (波長 $\lambda = 0.41333(2) \text{ \AA}$ ), 20 分間のスキャンの条件で実験をした組成  $700 \text{ K}$  と室温における 2 種類のデータで行われた. また, エネルギー  $30 \text{ keV}$  (波長 $\lambda = 0.41337(4) \text{ \AA}$ )の条件で,  $100 \sim 900 \text{ K}$  の範囲で温度変化させた回折データを基に, リートベルト解析を用いて結晶構造解析を行い, 格子定数の温度変化を求めた. ここで, この格子定数の温度変化より見積もった相転移温度は, 実験室系での熱測定によって見積もった相転移温度と異なっていた. これは, 粉末 X 線回折実験ハッチ内の温度計が試料と離れた位置にあることから, 温度計が示す温度と試料温度が若干異なることに起因すると考えられる. そのため, ①温度制御をしていない室温においては, ハッチ内の温度計が示す温度と試料温度が一致する, という条件と, ②熱測定で得られた相転移温度 $T_C$ は正しい, という 2 つの条件を仮定し, 以下の式を用いて粉末 X 線回折実験における温度計を補正した.

$$\frac{T - 293}{T_C - 293} = \frac{T_x - 293}{T_{Cx} - 293} \quad (3.5)$$

ここで $T$ は試料の真の温度,  $T_x$ はハッチ内の温度(測定値),  $T_C$ は熱測定によって決定された相転移温度,  $T_{Cx}$ は X 線回折実験で得られた相転移温度(測定値)である.

### 3.8 第一原理計算

実験は, JFCC の森分博紀先生にご協力を頂いて行った. SPring-8 での放射光粉末 X 線回折実験の結果を元にして結晶構造解析が行われた組成 $x = 0.00$ の 700 K での原子座標を元に以下の計算を行った.

#### 3.8.1 フォノン分散

計算は, 密度汎関数理論(DFT: Density Functional Theory)により PAW 法 (Projector Augmented Wave)を用いて関数 GGA-PBE によって行われた. 計算にはソフトウェア VASP.5.2 を用いた. 計算は, 全て絶対零度の条件で行われた.

#### 3.8.2 分子動力学計算

計算は, 密度汎関数理論(DFT: Density Functional Theory)により PAW 法 (Projector Augmented Wave)を用いて関数 GGA-PBE によって行われた. 計算にはソフトウェア VASP.5.2 を用いた. 計算は, 100, 300, 700, 900, 1100 K の有限温度を仮定して行われ, 1 fs/step のステップ時間幅で 20000 step まで行った.

## 4 相図の作成

### 4.1 示差走査熱量測定

各置換量試料における相転移温度を決定するために、構造相転移に伴う熱の変化を観測する示差走査熱量測定を行った。図 4.1 に示差走査熱量測定によって得られた昇温過程の熱流の温度依存性を示す。

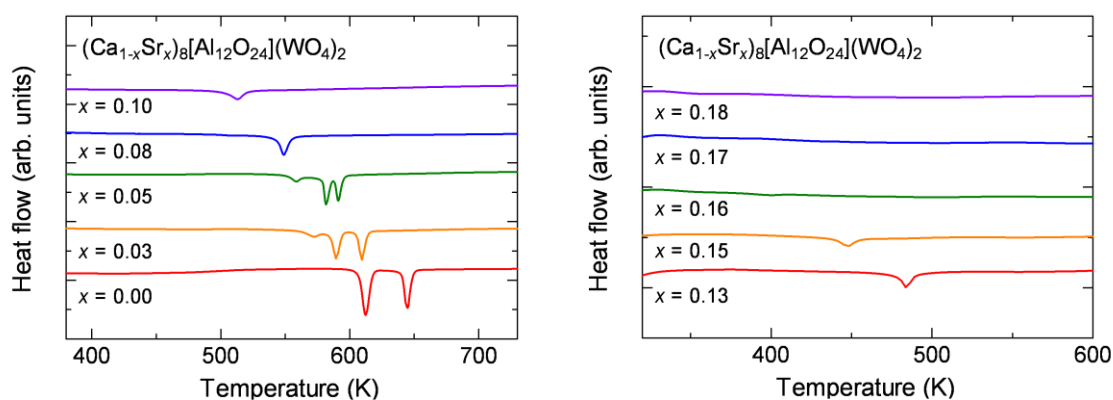


図 4.1  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$ における熱流の温度依存性

昇温過程では構造相転移に伴い吸熱反応を起こし、その際の変化がピークとして表れ、本物質がそれぞれの置換量で構造相転移を示すことを確認した。相転移温度は置換量増加に伴い減少し、ピークの大きさも置換量増加に伴い減少した。 $x = 0$ では 1.4 節で述べたように 2 回の逐次相転移が確認され、高温側から  $\alpha - \beta$  相、 $\beta - \gamma$  相の相転移であることが確認された。 $x = 0.03, 0.05$ では  $x = 0$ における 2 回の相転移に加え 3 本目の小さなピークが観測できた。先行研究との対応を考えると、間に新たな  $\gamma'$  相を挟み、高温側から  $\alpha - \beta$  相、 $\beta - \gamma'$  相、 $\gamma' - \gamma$  相の相転移に対応すると考えられる。 $x = 0.08$ 以降は構造相転移に伴うピークは 1 本ずつしか観測されず、 $x = 0.16$ 以降では検出限界以下となり、ピークは観測されなかった。

以後、 $\alpha - \beta$  転移の相転移温度を  $T_{C1}$ 、 $\beta - \gamma'$  転移及び  $\beta - \gamma$  転移の相転移温度を  $T_{C2}$ 、 $\alpha - \gamma'$  転移の相転移温度を  $T_{C3}$ 、 $\gamma' - \gamma$  転移の相転移温度を  $T_{C4}$  と定義する。

図 4.2 に  $x = 0, 0.03$  における昇温及び降温過程での熱流の温度依存性を示す。

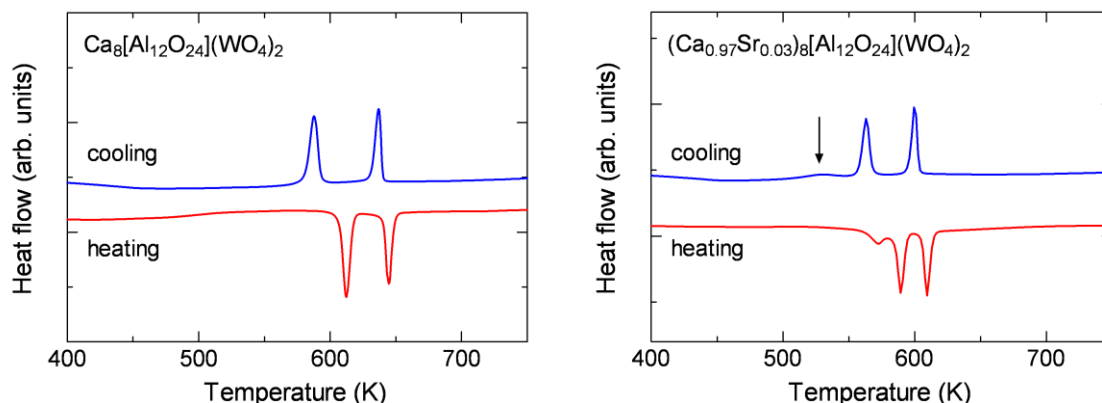


図 4.2  $x = 0, 0.03$  における昇温と降温課程での熱流の温度依存性

降温過程では、昇温過程とは逆で発熱反応が起こり、上向きのピークが出現する。  $T_{C1}$  は昇温と降温ではほぼ変わらない値であったのに対して、  $T_{C2}$  では温度ヒステリシスが観測された。これにより、  $T_{C2}$  で起こる構造相転移は一次相転移であることが明らかになった。図 4.2 に示すように、  $T_{C4}$  で起こる構造相転移のピークは降温過程では矢印で示す付近に非常にブロードになって存在する。相転移温度にヒステリシスが観測されたことから、  $T_{C4}$  で起こる構造相転移も一次相転移であることが明らかになった。

図 4.3 に示す差走査熱量測定から見積もられる転移エンタルピー  $\Delta H$  及び転移エントロピー  $\Delta S$  の置換量依存性を示す。

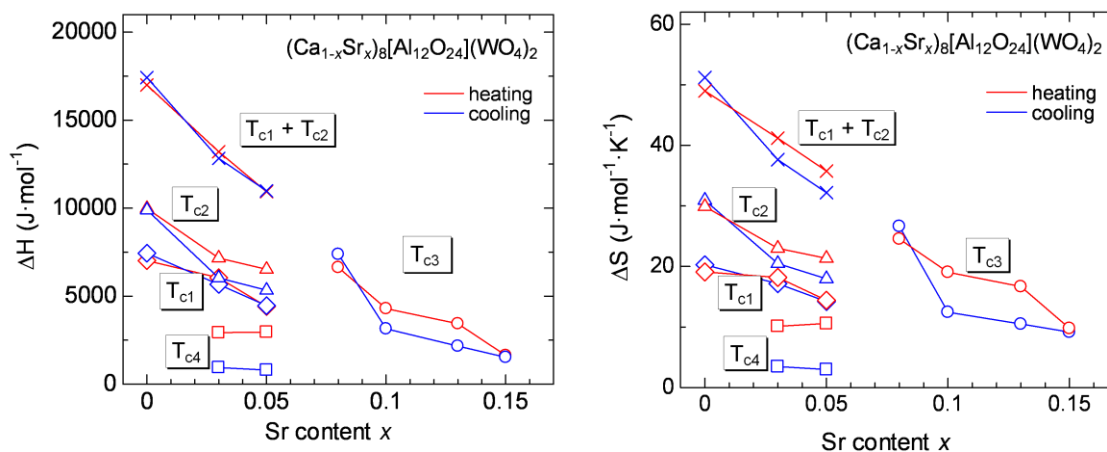


図 4.3 転移エンタルピー  $\Delta H$ 、転移エントロピー  $\Delta S$  の置換量依存性

置換量増加に伴い転移エンタルピー $\Delta H$ 、転移エントロピー $\Delta S$ は共に減少した。 $\beta$ 相の消失する $x = 0.05$ までに観測された $T_{C1}$ 、 $T_{C2}$ の転移量は足し合わせた $T_{C1} + T_{C2}$ を同時に示してある。 $x = 0.16$ 以降は観測不可な領域であったが、転移エントロピー $\Delta S$ の変化を考慮すると、 $x = 0.20$ 付近で相転移が消失する可能性があると考えられる。

## 4.2 実験室粉末 X 線回折実験

回折パターンの変化から結晶構造の変化を捉えるために、実験室での粉末 X 線回折実験を行った。図 4.4 に室温での回折パターンの置換量依存性を示す。実験データの下には低温相( $\gamma$ 相)と高温相( $\alpha$ 相)の $x = 0.00$ におけるシミュレーション結果を示す。

全ての置換量試料において目立った不純物のピークは観測されず、全て単相であることが確認できた。置換量増加に伴い細かい回折パターンの変化が観測された。 $x = 0.00$ では低温相のシミュレーション結果と一致するが、 $x = 0.20$ では高温相のシミュレーション結果と一致した。このことから $x = 0.20$ の試料では室温以上で相転移がなく高温相の構造であると言える。 $x = 0.20$ 以前の置換量試料の結果では、非常に小さなピークがいくつか観測されており、まだ低温相の構造であることが推測される。ただし、この領域に関しては実験室の装置では精度に限界があるため、放射光粉末 X 線実験によって詳細に調べた(4.3 節で述べる)。

低置換量域( $x = 0.00 \sim 0.10$ )においても回折パターンの変化が観測された。図 4.5 に $x = 0.00 \sim 0.10$ における特徴的な回折パターンの結果を示す。 $x = 0.05$ と $x = 0.08$ の間で、ピークの分裂が解消するような回折パターンの変化が観測された。全角度範囲での回折パターンの結果は概ね変わらないが、このような細かいピークの変化が観測されたことから、先行研究で示されているような、 $\gamma$ 相から少しだけ変調されたインコメンシユレート相である $\gamma'$ 相に変化したと考えられる。よって、 $\gamma$ 相から $\gamma'$ 相への相線を $x = 0.05$ と $x = 0.08$ の間に決定できた。

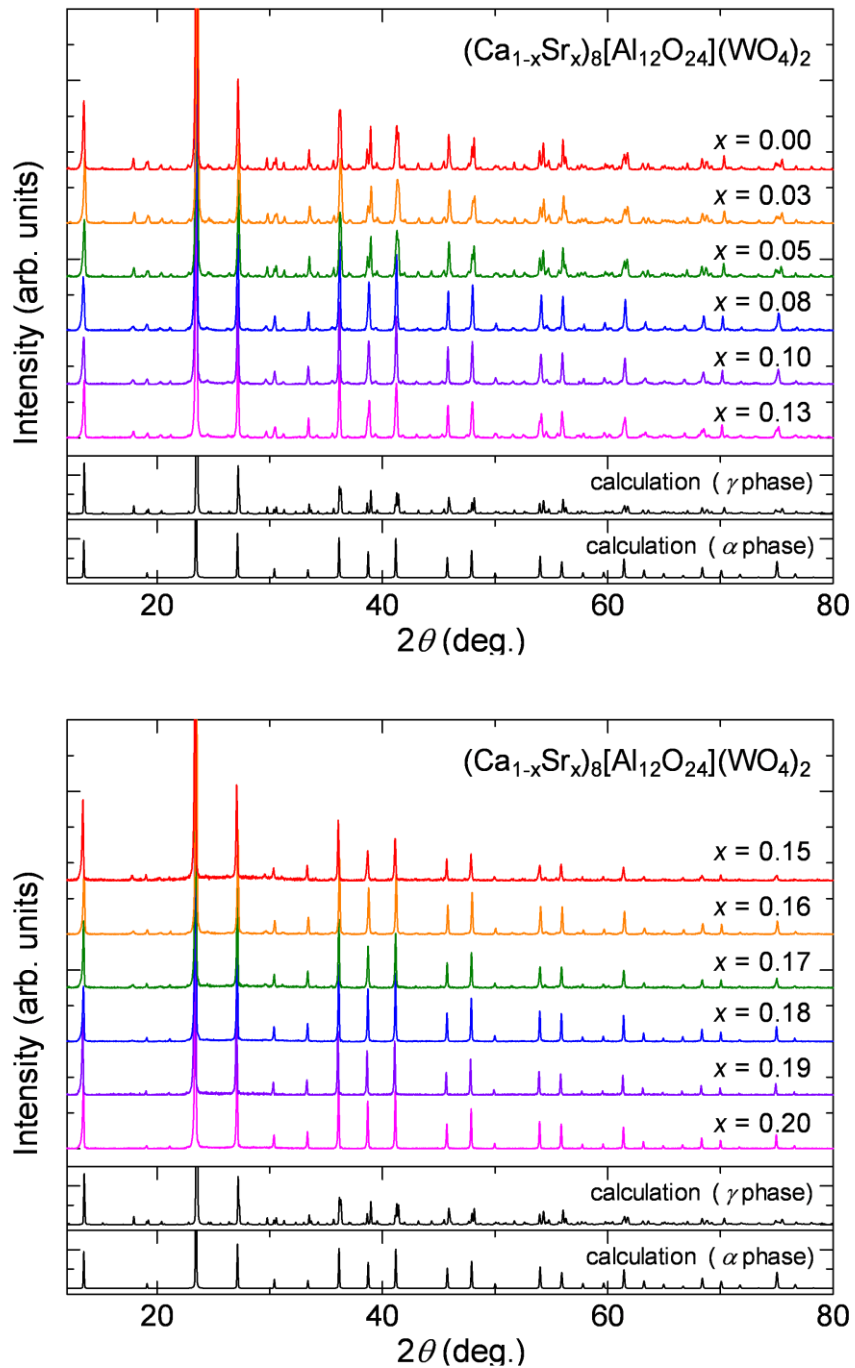


図 4.4 各置換量試料における実験室粉末 X 線実験の回折パターン

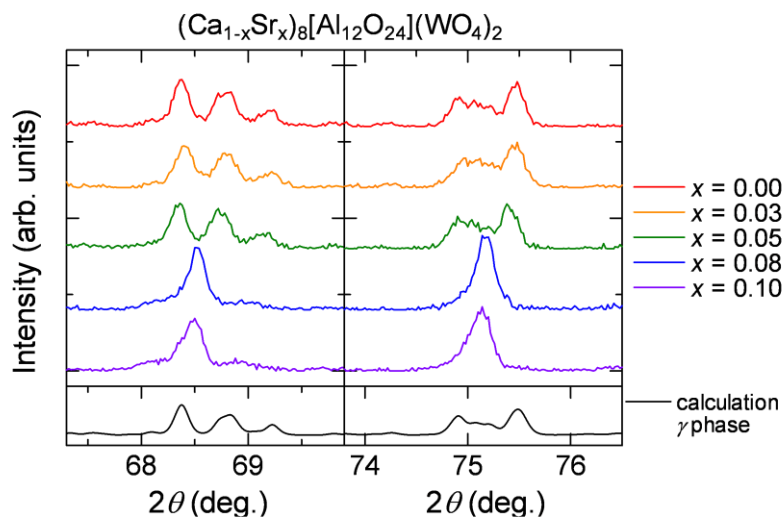


図 4.5  $x = 0.00 \sim 0.10$ における特徴的な回折パターンの変化

### 4.3 放射光粉末 X 線回折実験(SPring-8)

示差走査熱量測定及び実験室粉末 X 線実験では明確に決定できなかった高置換領域 ( $x = 0.15 \sim 0.20$ )の相図を詳細に決定するために, SPring-8 BL02B2 での放射光粉末 X 線回折実験を行った.

図 4.6 に室温(300 K)における放射光粉末 X 線回折実験の回折パターンを示す.

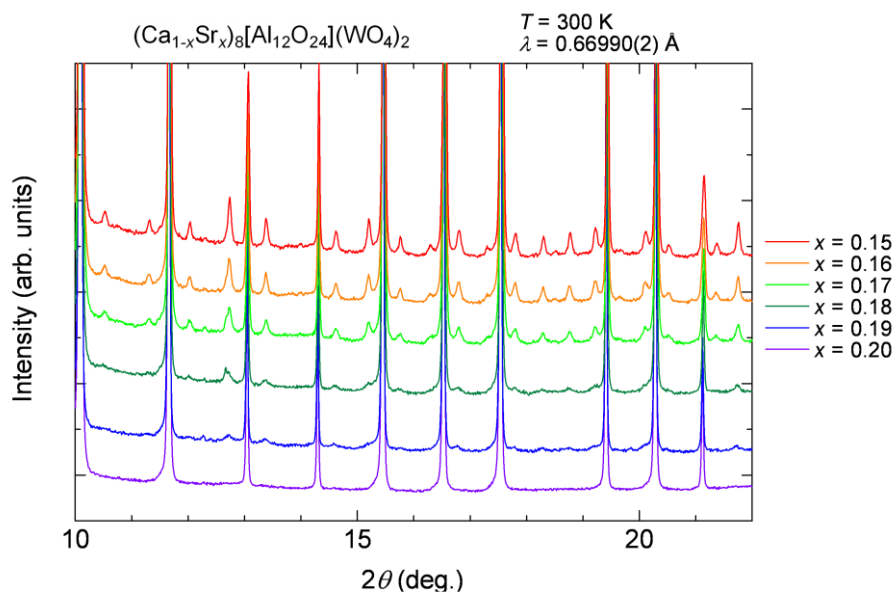


図 4.6 300 K における放射光粉末 X 線回折実験の回折パターン

図 4.6 は角度 $2\theta$ の一部分を取り出して拡大したものである。置換量増加に伴っていくつかのピーク強度が系統的に減少する振る舞いが観測された。特徴的なピークを拡大した図を図 4.7 に示す。

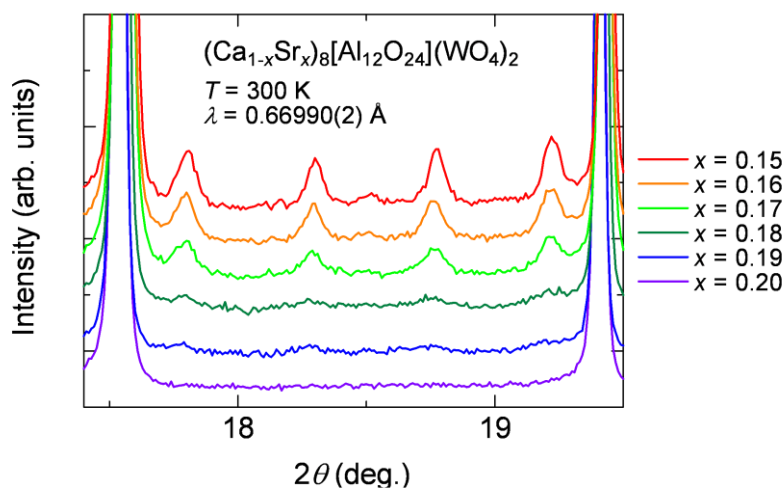


図 4.7 300 K における放射光粉末 X 線回折実験の回折パターンの拡大図

$x = 0.20$ では、実験室粉末 X 線回折実験で得られた結果と同じく高温相( $\alpha$ 相)の回折パターンと一致し、置換率 $x$ の増加とともに系統的に強度が減少するピークも完全に消失した。それに対して $x = 0.19$ では、対応するピークが完全には消失していないことが確認できる。この回折パターンの変化は $\gamma'$ 相から $\alpha$ 相への転移であり、ピーク強度の減少は徐々に $\gamma'$ 相の構造変調が減少していることに対応していると考えられる。以上のことから、300 K では $\gamma'$ 相から $\alpha$ 相への相線を $x = 0.19$ と $x = 0.20$ の間に決定できた。

さらに高置換領域( $x = 0.15 \sim 0.20$ )での相図を詳細に決定するために、温度を変化させつつ放射光粉末 X 線回折実験を行った。図 4.8 に 105, 200, 400, 500 K における放射光粉末 X 線回折実験の回折パターンを示す。各温度において、室温での実験と同様の回折パターンの変化を観測できた。105 K では $x = 0.19$ と $x = 0.20$ の間、200 K では $x = 0.19$ と $x = 0.20$ の間、400 K では $x = 0.17$ と $x = 0.18$ の間に相線を決定できた。500 K では全置換試料において高温相の回折パターンと一致した。



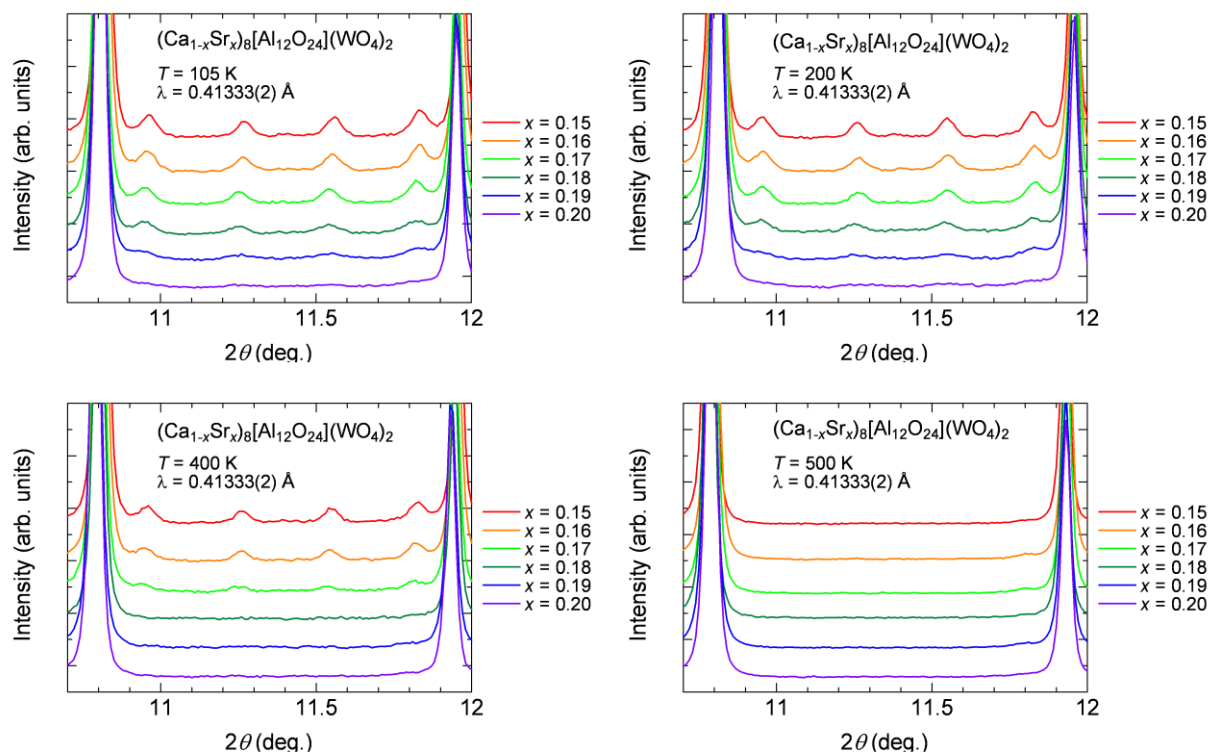


図 4.8 各温度における放射光粉末 X 線回折実験の回折パターン

#### 4.4 放射光粉末 X 線回折実験(KEK)

室温以下の低温領域での相線を決定するために、 $x = 0.20$ の試料において KEK-PF BL-8A での放射光粉末 X 線回折実験を行った。

図 4.9 に  $x = 0.20$  の試料の温度変化による放射光粉末 X 線回折実験の回折パターンを示す。測定は 30, 100, 200, 300 K の 4 点で行った。300 K ではこれまでの結果と同じく高温相( $\alpha$ 相)の回折パターンと一致しており、全測定領域で最低温 30 K まで回折パターンの変化が観測されなかった。よって、 $x = 0.20$  の試料では低温(30 K)まで高温相( $\alpha$ 相)の構造であることが明らかになった。

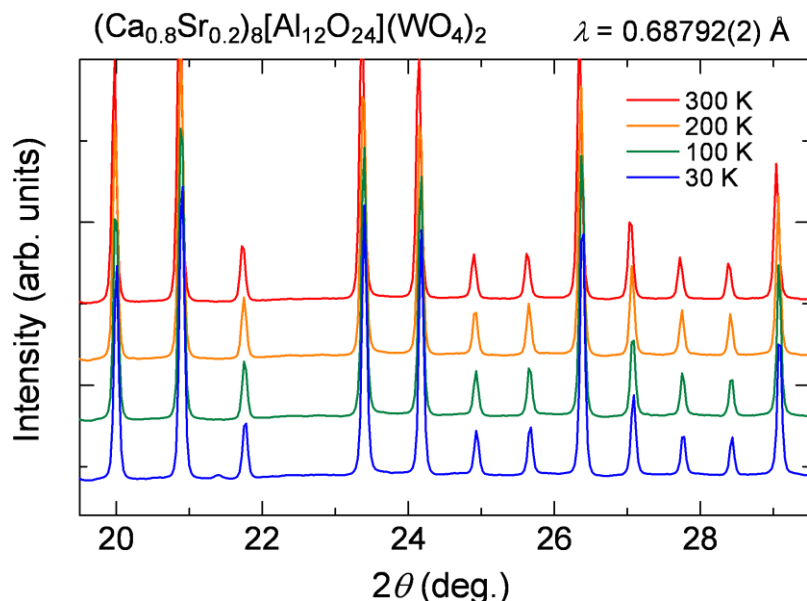


図 4.9  $x = 0.20$ における温度変化の回折パターン

#### 4.5 $(\text{Ca}, \text{Sr})_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$ の相図

図 4.10 に以上の結果から作成された $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の相図を示す．示差走査熱量測定によって得られた結果は実線でつなぎ，実験室及び放射光 X 線回折実験によって得られた結果は，その測定点を示し，破線によって相線を示した．

先行研究で報告されている結果と多少相線の位置が異なるが，相図の概形は一致しており， $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  は $x = 0.20$ までの範囲で 4 つの相を有することが確認できた．置換量増加に伴い相転移温度は徐々に低下した．相転移温度 $T_{C2}$ 及び $T_{C4}$ は，温度ヒステリシスの存在から一次相転移であることが明らかになった．本研究では， $x = 0.15 \sim 0.20$ の置換量領域を詳細に調べることに成功し， $x = 0.20$ の直前で急峻に落ち込む相線の存在を明らかにした．

以後の誘電測定・焦電測定の結果は，この相図で決定された相転移温度をもとに議論する．

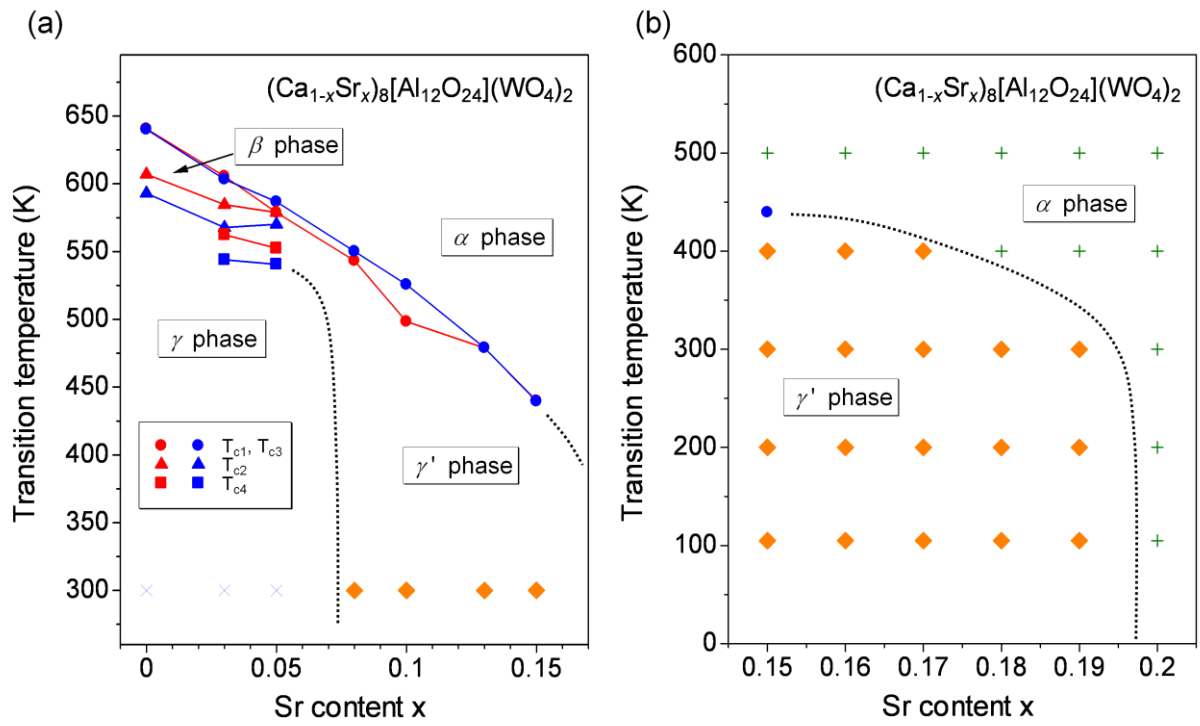


図 4.10  $(Ca_{1-x}Sr_x)_8[Al_{12}O_{24}](WO_4)_2$  の相図

## 5 誘電特性・強誘電性

### 5.1 誘電率

図 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 に誘電率の実部および虚部の温度依存性を示す。図 5.1 は  $x = 0.00 \sim 0.05$ , 図 5.2 は  $x = 0.08 \sim 0.13$ , 図 5.3 は  $x = 0.15 \sim 0.17$ , 図 5.4 は  $x = 0.18 \sim 0.20$  の置換量試料の結果である。 $x = 0.00 \sim 0.13$  までは 100 kHz の交流電場における結果を,  $x = 0.15 \sim 0.20$  までは 1, 10, 100 kHz の交流電場における結果を示した。また, 図中の白抜きの点は降温過程における結果である。

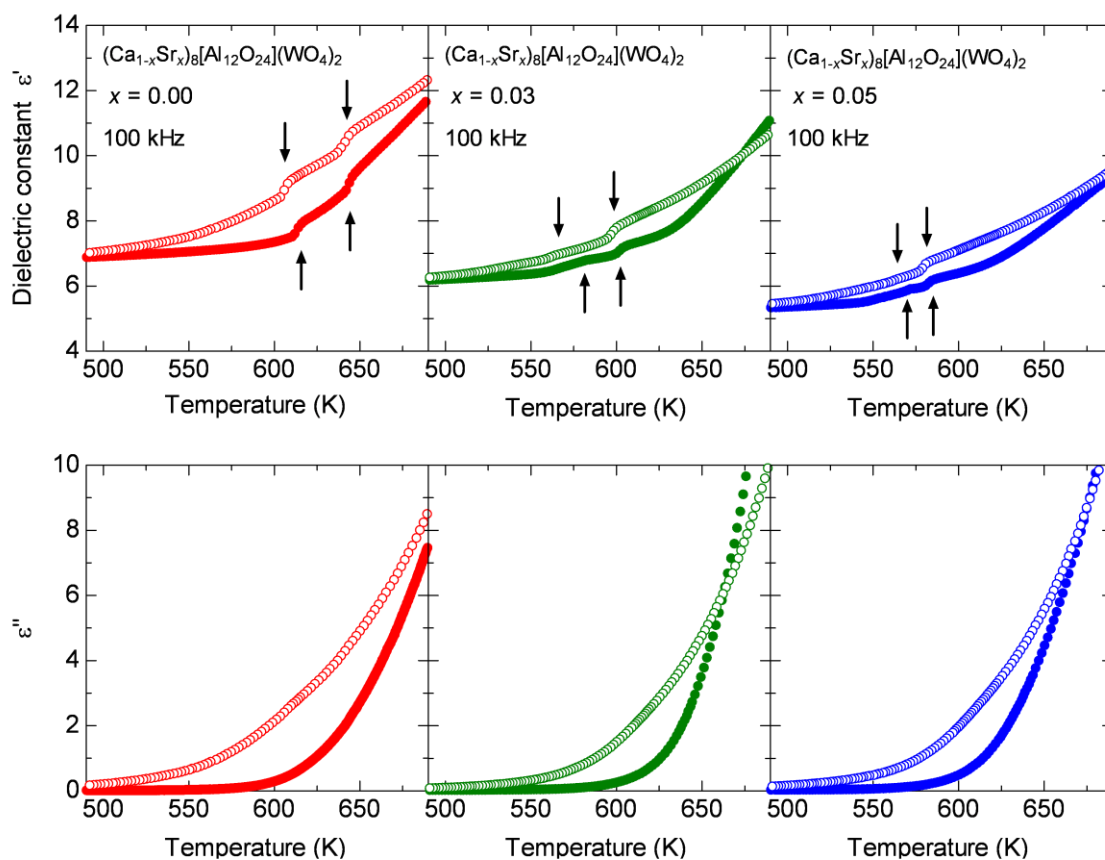


図 5.1 誘電率の実部および虚部の温度依存性( $x = 0.00 \sim 0.05$ )

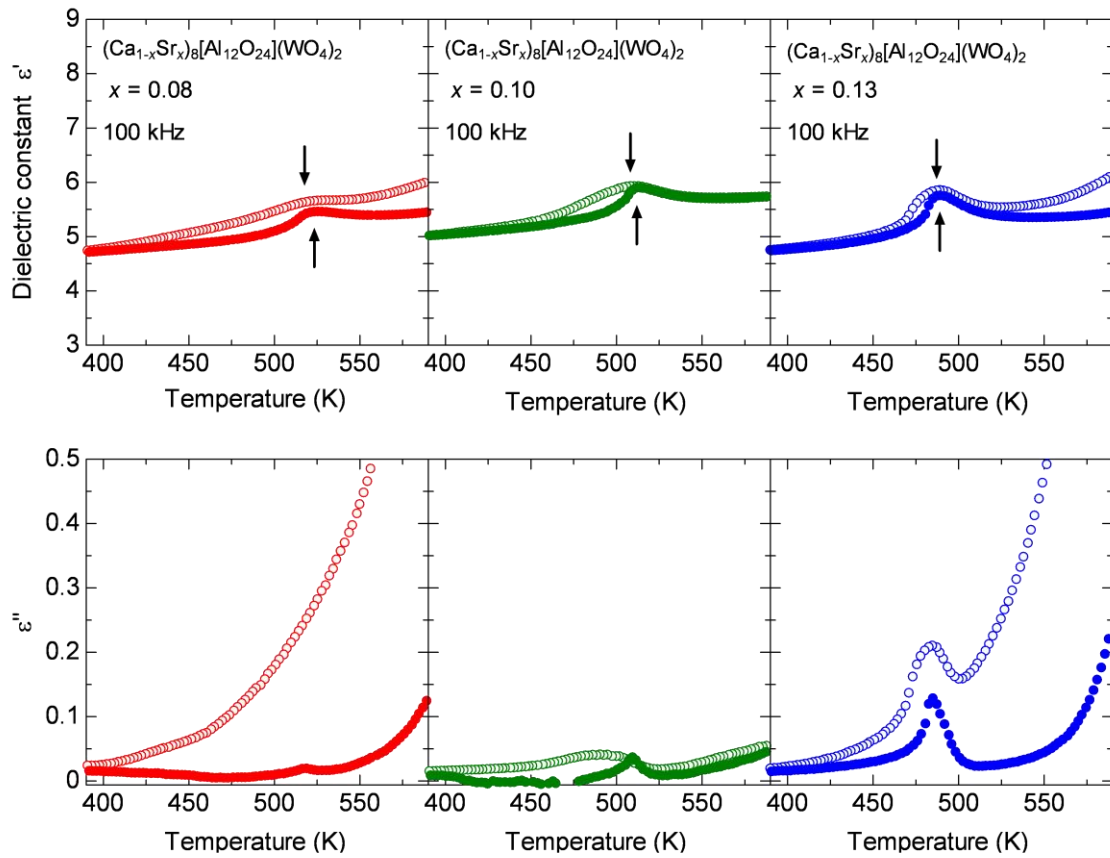


図 5.2 誘電率の実部および虚部の温度依存性( $x = 0.08 \sim 0.13$ )

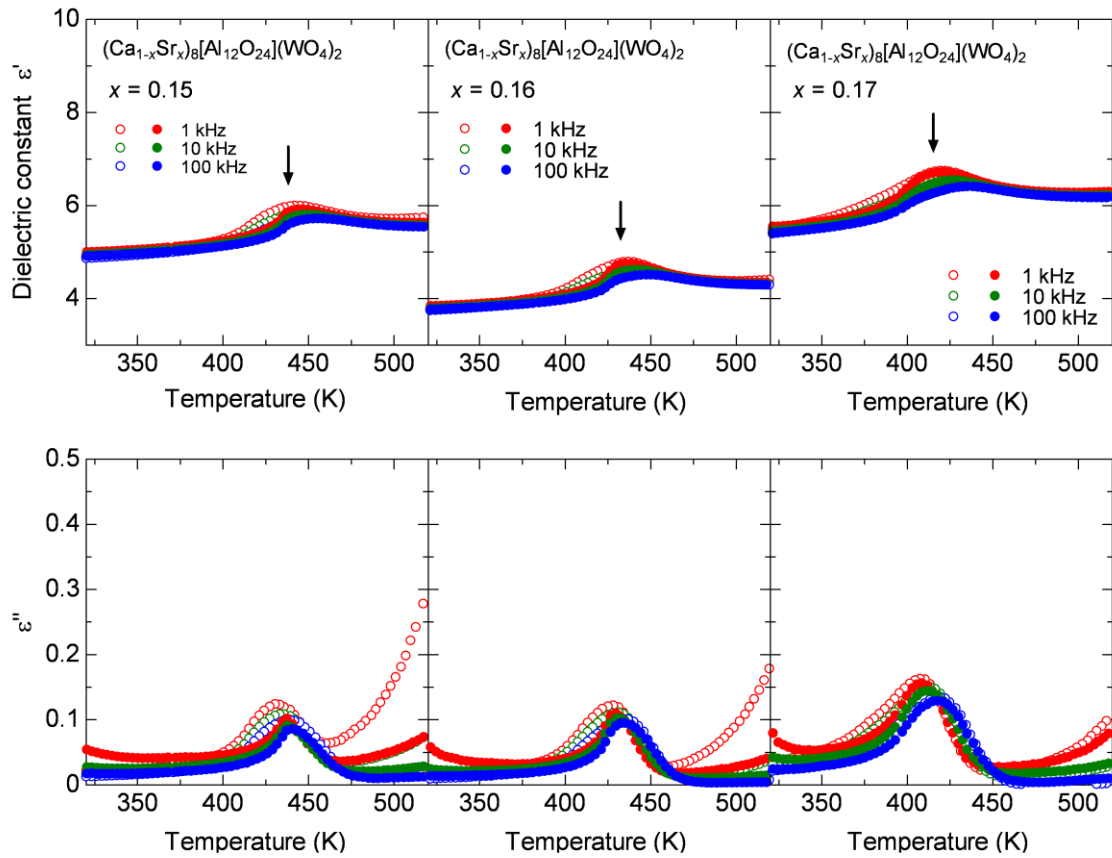


図 5.3 誘電率の実部および虚部の温度依存性( $x = 0.15 \sim 0.17$ )

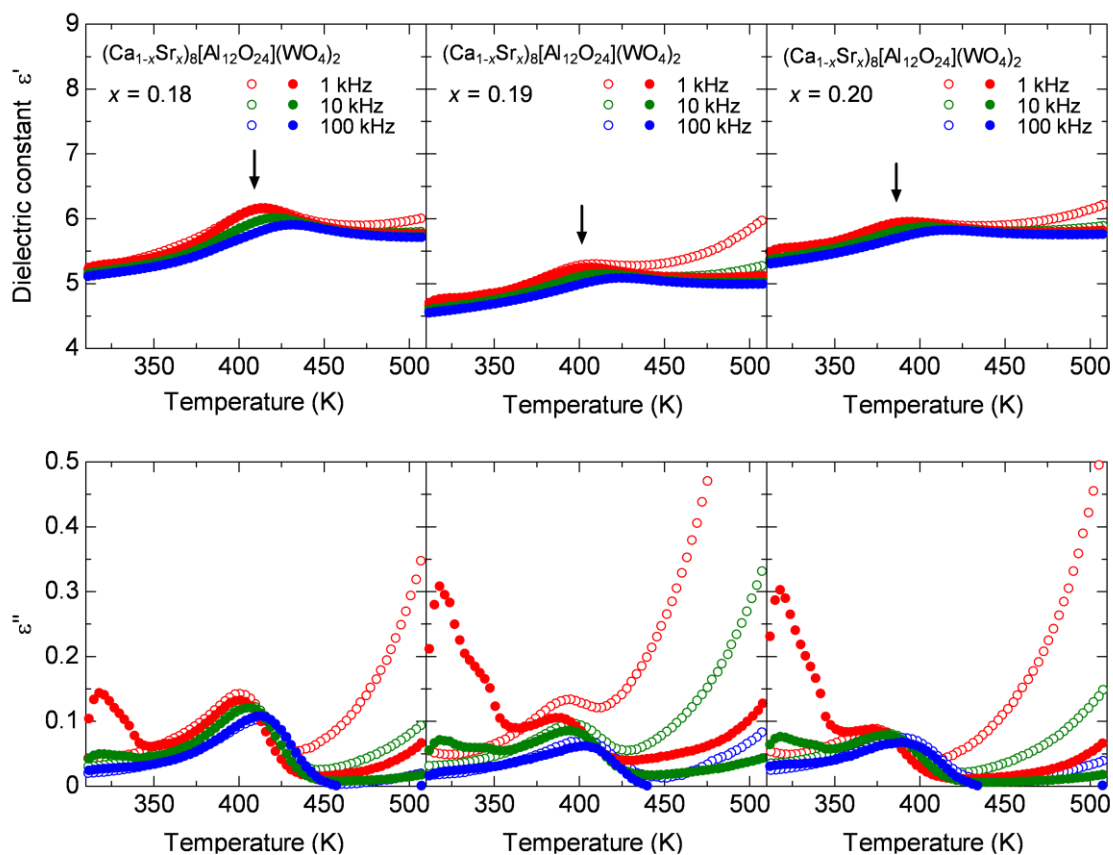


図 5.4 誘電率の実部および虚部の温度依存性( $x = 0.18 \sim 0.20$ )

誘電率の大きさは置換量によって異なるものの、 $\epsilon_r = 4 \sim 10$  程度の値を示した。ただし誘電率は試料の焼結度合いで値が変化しやすく、本実験では置換量増加に伴う系統的な誘電率の大きさの変化は確認できなかった。本物質の誘電率の大きさは、一般的な強誘電体に比べ非常に小さな値である。高温領域では、誘電率の実部および虚部が増大した。これは温度上昇に伴い試料の伝導成分が増大するためである。

各試料において、誘電率の曲線が折れ曲がるような非常に小さな異常が観測された。 $x = 0.00 \sim 0.05$ の試料ではこの誘電異常が 2 ヶ所で観測され、これよりも高置換量の試料では 1 ヶ所だけ観測された。この誘電異常の温度は、4.5 節の図 4.10 に示した構造相転移温度に対応しており、相転移に伴って誘電率に異常が生じることがわかる。また誘電異常の温度では、誘電率の虚部でピークもつ振る舞いが観測された。

昇温および高温過程を比較すると、いくつかの試料で温度ヒステリシスが観測された。 $x = 0.00 \sim 0.05$ の試料で観測された低温側の誘電異常の温度は、昇温と降温で特に差が

あり、これは相図の $\beta$ 相から $\gamma$ 相への相転移で見られた温度ヒステリシスを再現しているものであるとわかる。

$x = 0.15 \sim 0.20$ の試料では誘電率の温度依存性に周波数分散が存在し、周波数増大に伴って誘電異常の温度が高温側に移動する振る舞いが観測された。また置換量が増大すると $x = 0.18$ 辺りから誘電異常の温度が相図の相線から徐々に外れることが確認できた。特に $x = 0.20$ の試料では、熱測定および粉末 X 線回折実験では相転移が観測されなかったが、誘電異常は観測された。さらに、高置換量領域では誘電異常の変化がブロードになる振る舞いが観測された。

## 5.2 焦電流

図 5.5, 5.6, 5.7 に焦電流の温度依存性を示す。図 5.5 は $x = 0.03 \sim 0.10$ 、図 5.6 は $x = 0.13 \sim 0.17$ 、図 5.7 は $x = 0.18 \sim 0.20$ の置換量試料の結果である。各置換量試料とも、赤色のデータは  $1 \text{ kV/cm}$ 、青色のデータは  $-1 \text{ kV/cm}$  のポーリング電場における実験結果である。 $x = 0.00$ の試料では、相転移を示す  $600 \text{ K}$  以上の温度領域で電気伝導度の増大に伴う大きなリーク電流の影響により、焦電流のピークを観測できなかった。そのため今回の結果からは除外した。

各置換量試料において、正負それぞれのポーリング電場において焦電流のピークが観測された。この結果から、本物質系において強誘電性の存在を確認した。ピークの立ち始める温度は、試料によって多少の差はあるものの、5.1 節の誘電異常の温度と対応した。また、 $x = 0.03, 0.05$ の試料では、2 ヶ所でピークの発現を観測し、中間相も強誘電性を示すことが明らかになった。焦電流のピークの大きさには置換量増加に伴った系統的な変化は見られなかった。誘電測定の結果同様に、熱測定および粉末 X 線回折実験では相転移が観測されなかったにも関わらず $x = 0.20$ で焦電流のピークが観測された。また、 $x = 0.17$ 辺りからの高置換量領域では置換量増加に伴ってピークの形状がブロードになる振る舞いが観測された。

図 5.8 に $x = 0.16$ の試料での 4 種類のポーリング電場における焦電流の温度依存性を示す。ポーリング電場によって焦電流のピークの大きさが変化する振る舞いが観測された。一例として $x = 0.16$ の結果のみ示したが、全ての置換量試料において同様のポーリング電場依存性が観測された。この振る舞いは一般的な強誘電体では見られない結果である。



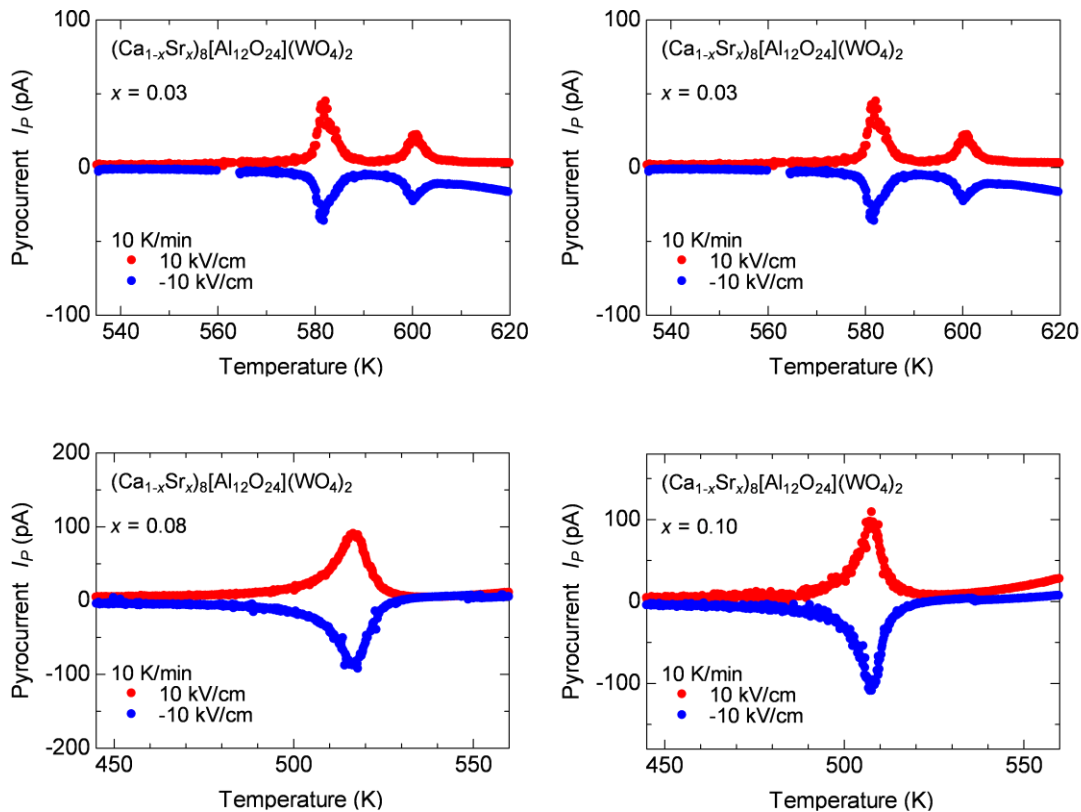


図 5.5 焦電流の温度依存性( $x = 0.03 \sim 0.10$ )

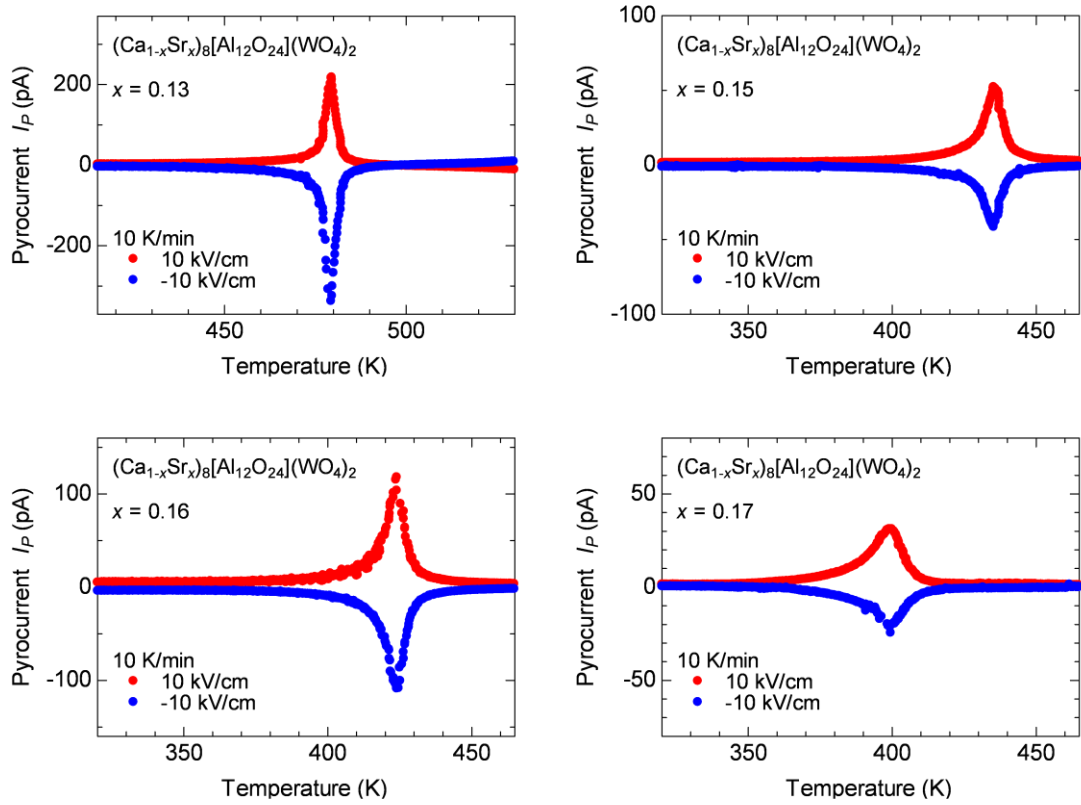


図 5.6 焦電流の温度依存性(x = 0.13~0.17)

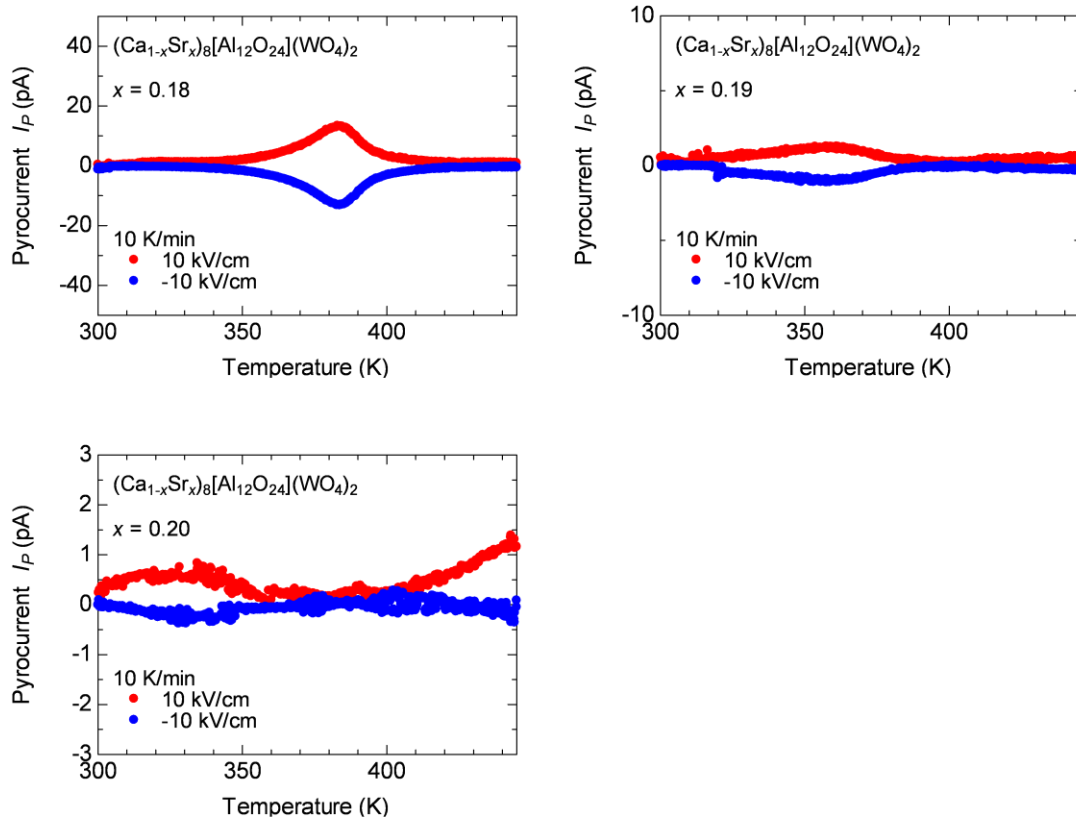


図 5.7 焦電流の温度依存性( $x = 0.18 \sim 0.20$ )

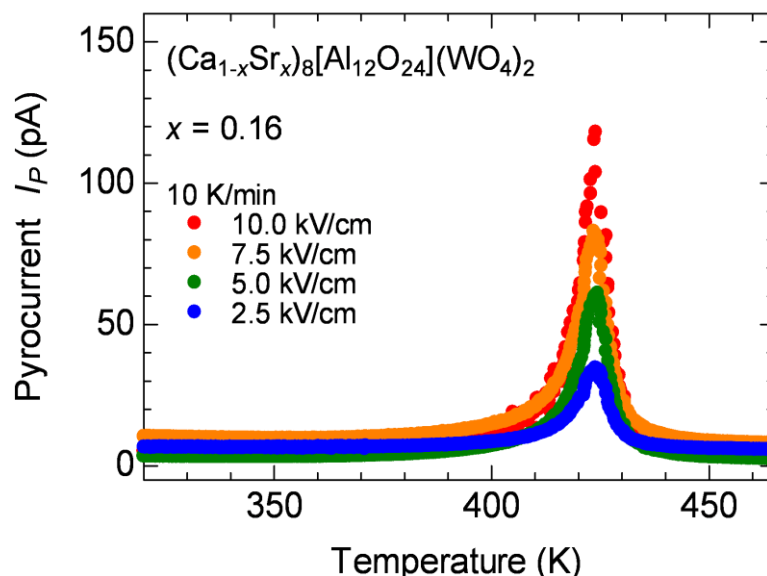


図 5.8  $x = 0.16$ の試料における焦電流の温度依存性のポーリング電場依存性

### 5.3 自発分極

図 5.9, 5.10, 5.11 に焦電流の結果から計算した自発分極の温度依存性を示す. 図 5.9 は  $x = 0.03 \sim 0.10$ , 図 5.10 は  $x = 0.13 \sim 0.17$ , 図 5.11 は  $x = 0.18 \sim 0.20$  の置換量試料の結果である. 各置換量試料とも, 赤色のデータは 1 kV/cm, 青色のデータは -1 kV/cm のポーリング電場における実験結果である.

2 回の相転移を示す  $x = 0.03, 0.05$  の試料では,  $0.01 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  程度の値を示した.  $x = 0.08$  の試料では,  $0.04 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  程度の値を示し, 以降試料により多少の前後はあるものの, 置換量増加と共に自発分極の大きさは減少する振る舞いが観測された. また,  $x = 0.17$  辺りからの高置換量領域では置換量増加に伴って自発分極の立ちあがりや緩やかになる振る舞いが観測された. 自発分極の大きさは一般的な強誘電体に比べて小さな値であり, 唯一強誘電性の報告があるアルミネートゼオライト型酸化物  $\text{Sr}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{CrO}_4)_2$  の値に比べても小さな値を示した [13].

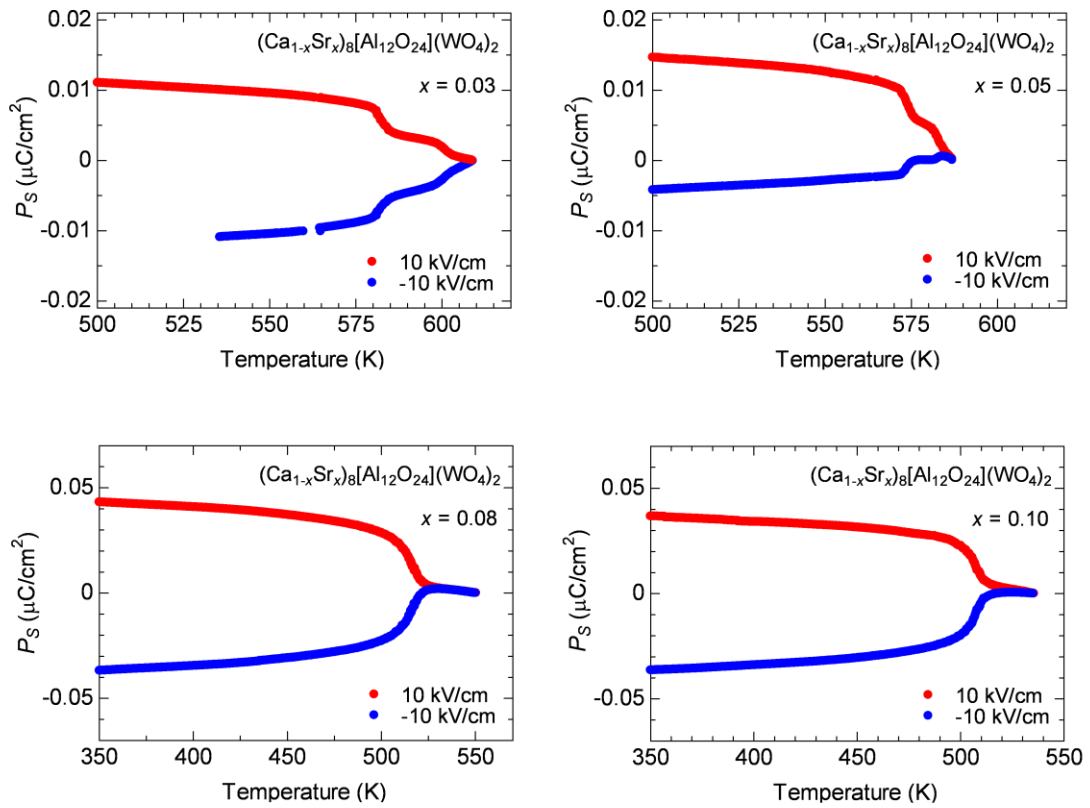


図 5.9 自発分極の温度依存性( $x = 0.03 \sim 0.10$ )

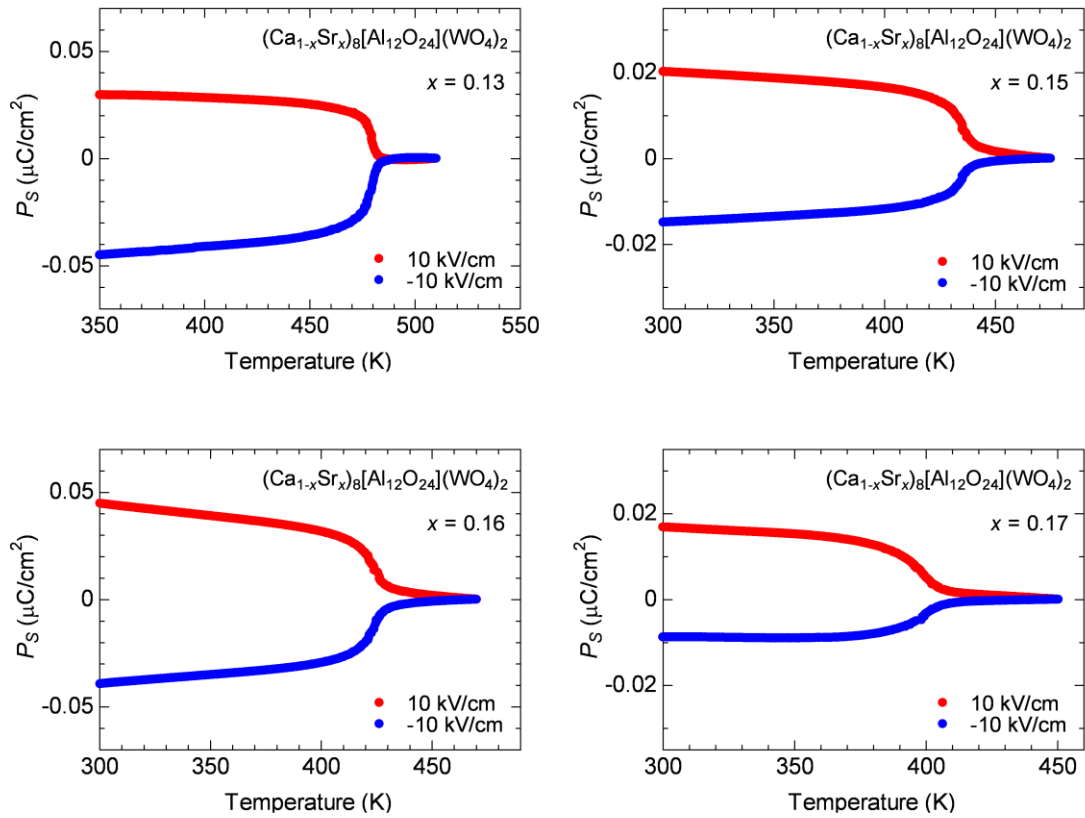


図 5.10 自発分極の温度依存性( $x = 0.13 \sim 0.17$ )

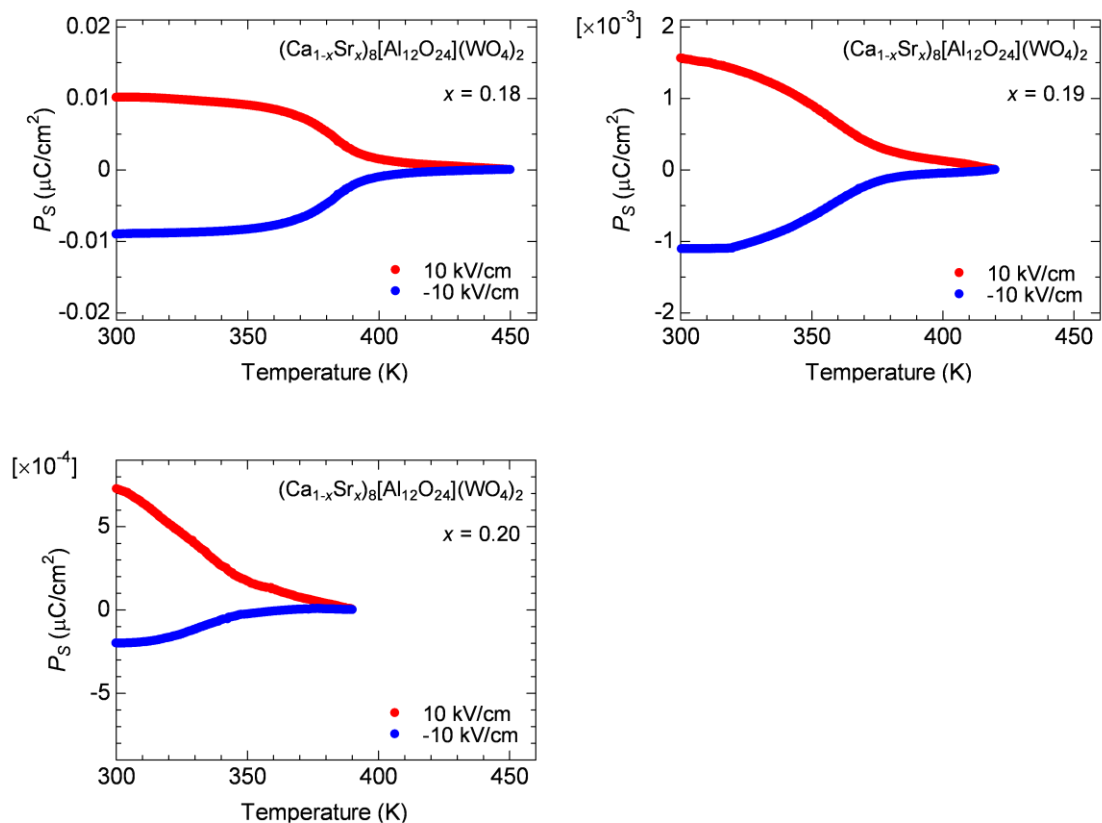


図 5.11 自発分極の温度依存性( $x = 0.18 \sim 0.20$ )

## 5.4 焦電型赤外線センサの性能指数の見積もり

1.3 節で述べた焦電型赤外線センサへの応用を見据えて, 性能指数の見積もりを行う. ここでは一例として  $x = 0.13$  の試料での性能指数の見積もりを行う.

図 5.12 に  $x = 0.13$  の試料での焦電係数の温度依存性を示す. 焦電係数は相転移温度においてピークをもつような温度依存性を示した.  $x = 0.13$  の試料では焦電係数の最も大きい温度 477 K で約  $0.008 \mu\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$  の値が得られた. 室温 (300 K) では約  $2.0 \times 10^{-5} \mu\text{C}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$  の値が得られた.

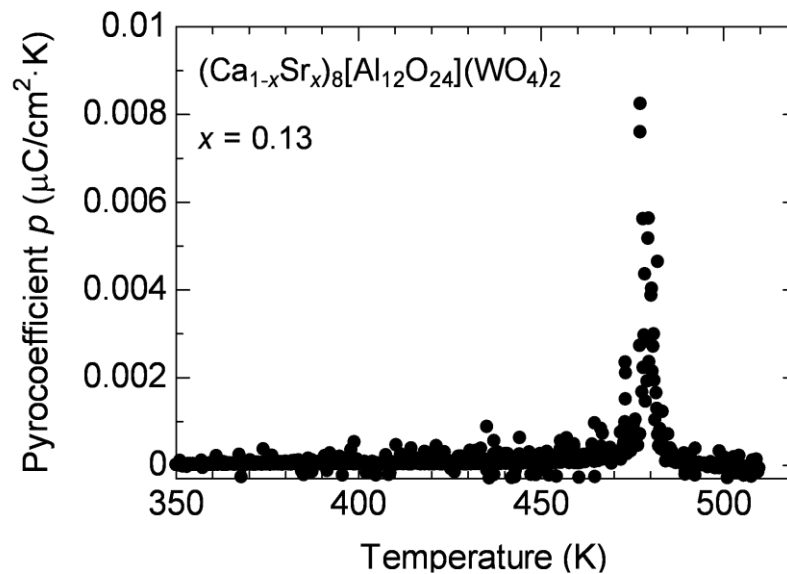


図 5.12  $x = 0.13$ の試料における焦電係数の温度依存性

図 5.2 の誘電率の温度依存性の結果から、 $x = 0.13$ の試料では焦電係数が最も大きくなる温度 477 K で誘電率が約 5.5、室温(300 K)で約 4.5 の値を示した。

性能指数を決定する上で必要な定積比熱は本研究では測定できていない。そのため計算による見積もりを行う。ここでは 477 K は十分高温極限であると考えて、デュロン=プティの法則を用いる。デュロン=プティの法則は以下の式で表される。

$$c_V = 3Nk_B \text{ (J/g} \cdot \text{K)} \quad (5.1)$$

ここで $k_B$ はボルツマン定数、 $N$ は 1 g 当たりの原子数である。 $N$ は以下の式で決定される。

$$N = \frac{N_A}{n} \quad (5.2)$$

ここで $N_A$ はアボガドロ数、 $n$ は物質の式量である。 $x = 0.13$ の試料では $n = 1574 \text{ g/mol}$ である。これより定積比熱を求めると、 $c_V = 0.016 \text{ J/g} \cdot \text{K}$ の値になる。

以上の実験と計算によって得られた数値から(2.33)式により性能指数を見積もると、477 K で $F_V = 9.1 \times 10^{-2} \text{ } \mu\text{C} \cdot \text{g/J} \cdot \text{cm}^2$ 、室温(300 K)で $F_V = 2.8 \times 10^{-4} \text{ } \mu\text{C} \cdot \text{g/J} \cdot \text{cm}^2$ の値が得られた。

現在焦電型赤外線センサとして使用されている PZT の性能指数と比較する。PZT では先行研究で $F_V = 3.9 \times 10^{-6} \text{ } \mu\text{C} \cdot \text{g/J} \cdot \text{cm}^2$ の値を示すと報告されている[22]。この値と



比較することで、 $x = 0.13$ の試料での性能指数は室温では2桁、477 Kでは4桁程度上回る値であり、焦電型赤外線センサの新たな代替材料として有効であるという結果が得られた。他の置換量試料でも同じオーダーの値が得られるため、本物質系は十分応用可能な範囲内にあると考えられる。また組成や相転移温度を制御することでさらなる性能指数の向上も期待される。

## 5.5 考察

誘電測定及び焦電測定の結果から、置換量が増大すると $x = 0.18$ 辺りの高置換領域から誘電異常の温度及び焦電流のピークの立ちあがりの温度が相図の相線から徐々に外れることが確認できた。特に $x = 0.20$ の試料では、相図の結果から相転移が観測されなかったが、誘電異常および焦電流のピークは観測された。この誘電測定及び焦電測定の結果は、特にこの置換量領域を詳しく調べた放射光粉末 X 線回折実験では観測できない短距離秩序の形成を捉えたものであると考えられる。すなわち構造相転移により極性構造は消失しているが、強誘電性は依然として残っていることを示している。また、高置換領域の誘電異常では周波数分散が観測され、相転移における誘電異常の変化および焦電流のピークの形状がブロードになるという振る舞いが観測されている。誘電率の温度依存性が周波数分散を示す代表的な物質系としてはリラクサーである  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}, \text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN)がある[23]。リラクサーでは試料内部の不均一性に起因して分極が短距離秩序を形成し、それによって周波数分散を生み出すと理解されている。リラクサー物質との比較から、本物質でも Sr 置換により高置換領域では試料内部が不均一になり、X 線実験では観測できないような局所的な強誘電性を生み出す短距離秩序を形成していると考えられる。

全置換量試料の誘電測定で観測された誘電異常は、カस्प状の非常に小さい異常であり、相転移に伴って誘電率が発散的に増大する真性の強誘電性相転移とは異なる振る舞いが観測された。また高温相で誘電率はほとんど温度変化せず、キュリー・ワイス則に従わない。これも真性の強誘電体とは異なる振る舞いである。このような振る舞いは他  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ や  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ でも観測されている[24-26]。これらの物質の強誘電性相転移は、間接型強誘電性相転移であると報告されている。間接型強誘電性相転移の第一秩序変数は、真性の強誘電性相転移(直接型強誘電性相転移)とは異なり分極ではなく、分極以外

の第一秩序変数の秩序化に追隨して自発分極が発現する [27]. 例にあげた GMO では、有限波数に対応するブリルアンゾーン M 点のソフトモードが第一秩序変数であり、それが凍結することによって相転移が起こり、自発分極が発現する機構であると報告されている [28]. これらの先行研究と比較することで、誘電率の変化の大きさや温度依存性の振る舞いから本物質は間接型型強誘電体であることが示唆される. しかし本研究では第一秩序変数が何であるかを決定するまでには至っておらず、更なる実験が求められる.

焦電測定の結果からは、焦電流の大きさにポーリング電場依存性が観測された. この結果も真性の強誘電体とは異なる振る舞いである. この結果に対しては、ポーリングを行う外場の種類(応力等)による焦電流の変化や、試料内部のドメイン構造のポーリング電場依存性などを調べることで起源に迫ることができると考えられる.

## 6 結晶構造解析

### 6.1 高温相の結晶構造解析

得られた試料が単相であることを確認したため、SPring-8での放射光粉末X線回折実験を行い、高温相( $\alpha$ 相)の精密な構造パラメータを決定するためにリートベルト解析による結晶構造解析を行った。

図 6.1 に放射光粉末 X 線回折実験で得られた  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の 700 K における回折パターンとフィッティングの結果を示す。

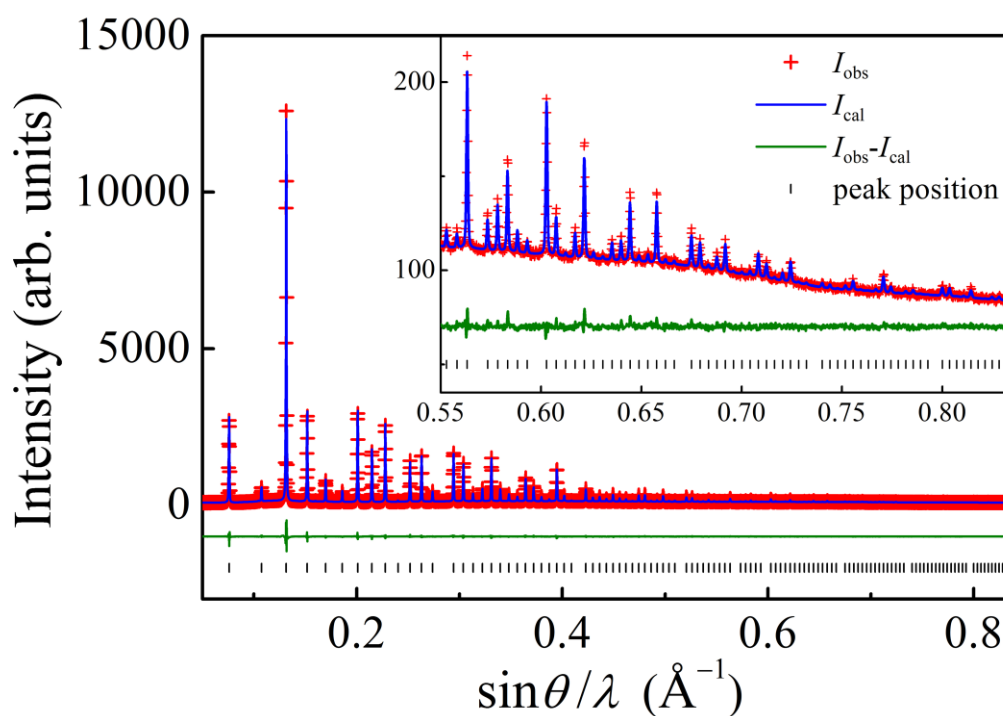


図 6.1 放射光回折実験で得られた 700 K での回折パターンとフィッティング結果

赤い点が実験結果，青い曲線がフィッティング曲線，緑の曲線が実験結果からフィッティング曲線を引いた残差曲線である。リートベルト解析に用いたモデルの構造は，先行研究で報告されている立方晶の空間群  $F43m$  であり，黒の棒は  $F43m$  の Blagg 反射のピークが現れる位置を示している。解析範囲は， $2\theta < 40.2 \text{ deg}$  ( $d > 0.63 \text{ \AA}$ ) である。解析における実験結果とモデルの適合度評価として用いられる R 因子は，それぞれ

$R_{wp} = 0.03103$ ,  $RI = 0.01688$ ,  $RF = 0.02664$ であり, 構造パラメータを議論するための解析が十分に行えているものと考えた.

$\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の 700 K におけるリートベルト解析の結果から得られた原子位置を表 6.1 に, 原子変位パラメータの値を表 6.2 に示す. 解析によって得られた格子定数は,  $a = 9.30740 \text{ \AA}$ であった.

表 6.1  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の 700 K(高温相)における原子座標

Atom	Wyckoff notation	Site symmetry	Occupancy	x	y	z
Ca	8c	3m	1.0	0.234200	0.234200	0.234200
Al	12d	-4	1.0	0.250000	0.500000	0.000000
O(1)	24g	m	1.0	0.156740	0.156740	0.476350
W	2a	-43m	1.0	0.000000	0.000000	0.000000
O(2)	24g	m	0.3333	0.375370	0.375370	0.476350

表 6.2  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の 700 K(高温相)における原子変位パラメータ

Atom	B	$U_{xx}$	$U_{yy}$	$U_{zz}$	$U_{xy}$	$U_{xz}$	$U_{yz}$
Ca	4.605552	0.05833	0.05833	0.05833	0.01213	0.01213	0.01213
Al	1.626511	0.02060	0.02060	0.02060	0.00000	0.00000	0.00000
O(1)	5.147985	0.04480	0.04480	0.10600	0.02120	-0.00941	-0.00941
W	3.837302	0.04860	0.04860	0.04860	0.00000	0.00000	0.00000
O(2)	12.185672	0.12600	0.12600	0.21100	-0.05560	-0.01960	-0.01960

解析は熱振動も考慮して, Al, W 原子は等方性調和熱振動, Ca, O(1), O(2)原子は非等方性調和熱振動のモデルを仮定して解析を行った. 表 6.2 の  $U_{ij}$  は非等方性平均二乗変位パラメータ,  $B$  は原子変位パラメータであり, それぞれ熱振動による原子変位の大きさを表す.  $U_{ij}$  は行列表示で(6.1)式で表され, 各パラメータは(6.2)式の条件を満たす.

$$U_{ij} = \begin{pmatrix} U_{xx} & U_{xy} & U_{xz} \\ U_{yx} & U_{yy} & U_{yz} \\ U_{zx} & U_{zy} & U_{zz} \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

$$U_{ij} = U_{ji} \quad (6.2)$$

また,  $B$  は以下の式で定義される.

$$B = 8\pi^2 \times \frac{1}{3} \text{tr}(U_{ij}) \quad (6.3)$$

図 6.2 にこれらのパラメータを用いて描いた結晶構造と  $\text{WO}_4$  サイトを、図 6.3 に原子変位パラメータの大きさを表した結晶構造を示す。

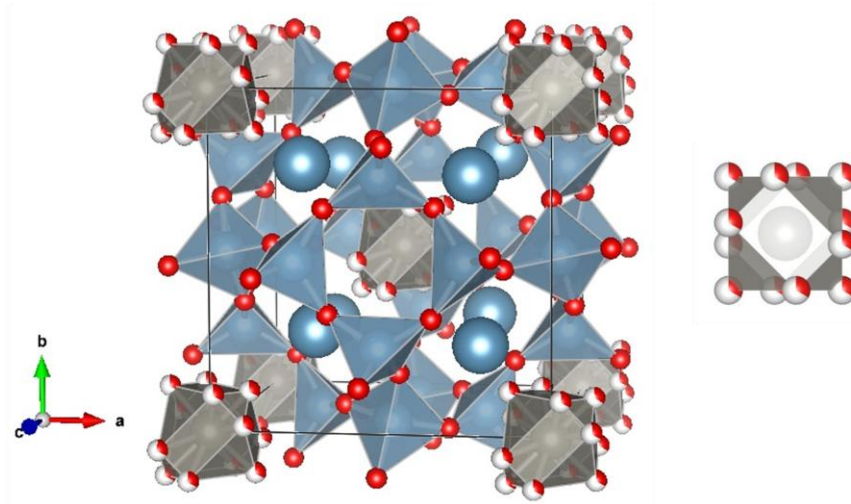


図 6.2  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の 700 K(高温相)における結晶構造と  $\text{WO}_4$  サイト

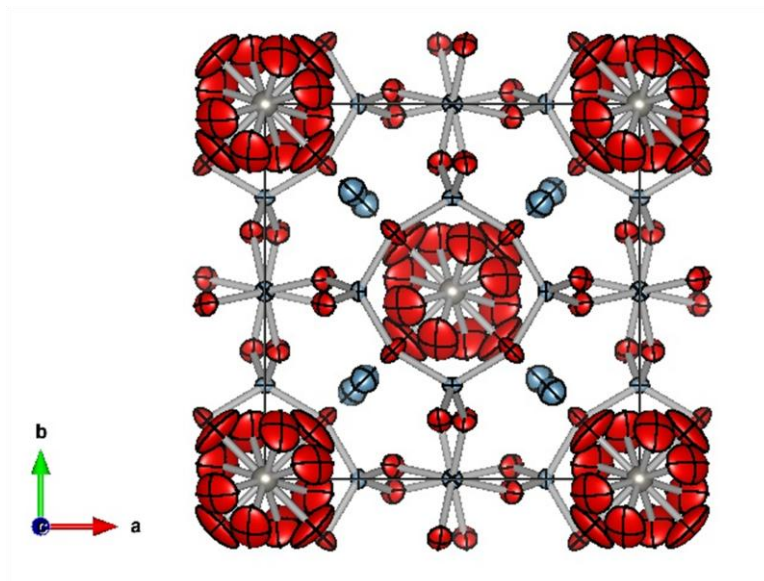


図 6.3 原子変位パラメータを描画した結晶構造解析

図 6.2, 表 6.1 に示すように,  $\text{WO}_4$ 四面体を構成する  $\text{O}(2)$ 原子は  $1/3$  の存在確立で無秩序化していることが分かる. 先行研究の結晶構造でも同様の結果が得られており, 図 6.4 に示すように,  $\text{WO}_4$  が 6 つの方位で無秩序化していると理解されている [7, 17].

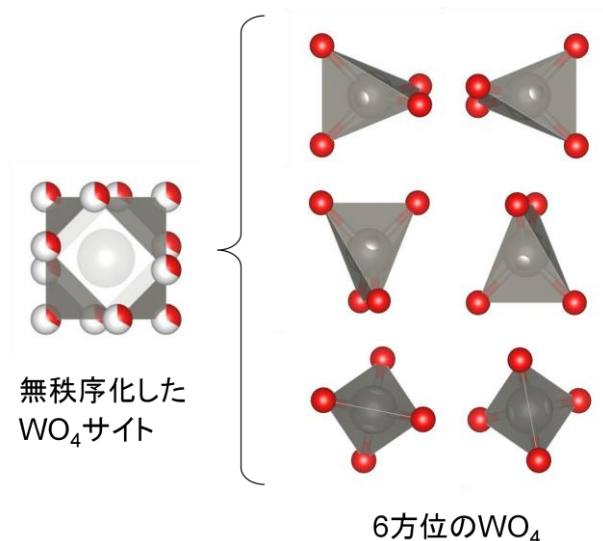


図 6.4 無秩序状態と 6 方位の  $\text{WO}_4$

原子変位パラメータは, 各サイトの原子によって大きな値の差がみられた. フレームワークを構成する Al 原子はあまり熱振動せず, 空隙に充填された Ca 原子は比較的熱振動の値が大きいことが明らかになった. 特に, 図 6.3, 表 6.2 に示すように, O 原子はサイトによって大きな差があり, フレームワークを構成する  $\text{O}(1)$ 原子に比べ, フレームワークの中心の  $\text{WO}_4$ を構成する  $\text{O}(2)$ 原子の熱振動は激しいことが明らかになった.

## 6.2 低温相の結晶構造解析

得られた試料が単相であることを確認したため, SPring-8 での放射光粉末 X 線回折実験を行い, 低温相( $\gamma$ 相)の精密な構造パラメータを決定するためにリートベルト解析による結晶構造解析を行った.

図 6.5 に放射光粉末 X 線回折実験で得られた  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の 300 K における回折パターンとフィッティングの結果を示す.

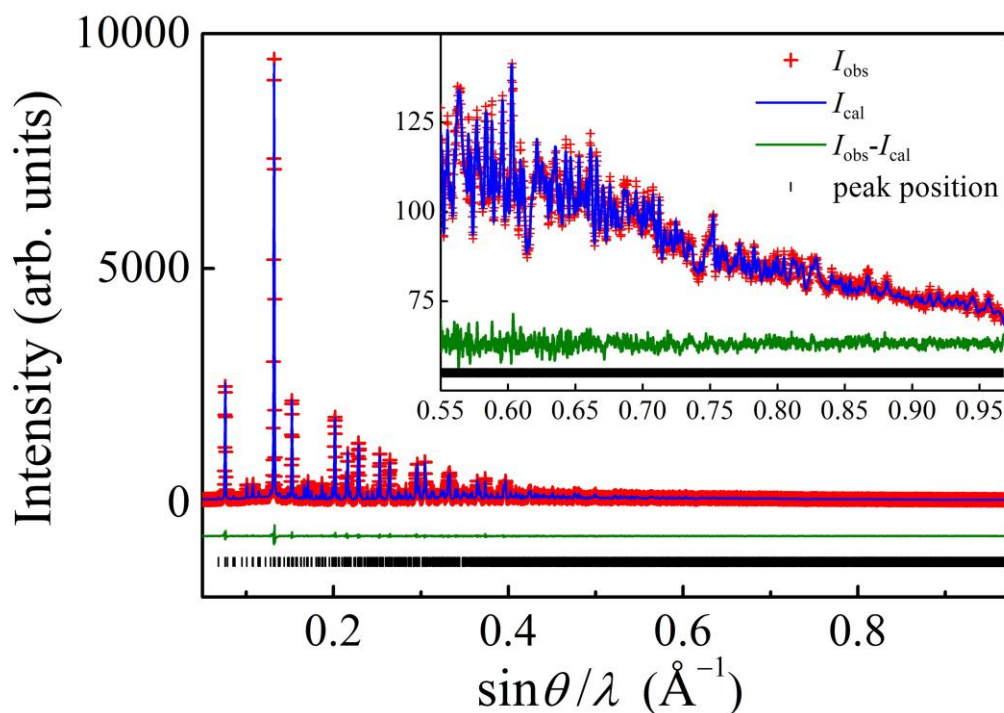


図 6.5 放射光回折実験で得られた 300 K での回折パターンとフィッティング結果

解析範囲は,  $2\theta < 47.2 \text{ deg}$  ( $d > 0.54 \text{ \AA}$ )である. R 因子は, それぞれ  $R_{\text{wp}} = 0.03122$ ,  $R_I = 0.01770$ ,  $R_F = 0.01506$ であり, 原子座標を議論するための解析が十分に行えているものと考えたが, 原子変位パラメータを議論するには精度が不十分であると考え, 本研究の考察では取り扱っていない.

表 6.3 に  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の 300 K におけるリートベルト解析の結果から得られた原子位置と原子変位パラメータを示す. また, 図 6.6 にこれらのパラメータを用いて描いた結晶構造を示す. 解析によって得られた格子定数は,  $a = 26.14861 \text{ \AA}$ ,  $b = 13.07275 \text{ \AA}$ ,  $c = 9.31194 \text{ \AA}$ であった.

表 6.3  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の 300 K(低温相)における原子座標と原子変位パラメータ

Atom	Wyckoff notation	Site symmetry	Occupancy	x	y	z	B
Al(1)	8b	1	1.0	0.185720	-0.123300	0.003120	0.547510
Al(2)	8b	1	1.0	0.437730	0.113000	-0.023930	0.547510
Al(3)	8b	1	1.0	0.310280	0.125150	0.008970	0.547510
Al(4)	8b	1	1.0	0.440670	0.366690	-0.003390	0.547510
Al(5)	8b	1	1.0	0.257290	0.003480	0.253590	0.547510
Al(6)	4a	2	1.0	0.000000	0.000000	0.224540	0.547510
Al(7)	4a	2	1.0	0.500000	0.000000	0.241090	0.547510
Ca(1)	8b	1	1.0	-0.137550	0.024280	0.276730	1.690850
Ca(2)	8b	1	1.0	-0.120810	0.486920	0.245070	1.408380
Ca(3)	8b	1	1.0	0.016820	0.264640	0.203480	1.149960
Ca(4)	8b	1	1.0	0.252440	0.259240	0.247520	0.859750
O(1)	8b	1	1.0	-0.125960	0.419280	0.000860	0.920980
O(2)	8b	1	1.0	0.124000	0.391970	0.537730	0.920980
O(3)	8b	1	1.0	-0.017360	0.112510	0.127550	0.920980
O(4)	8b	1	1.0	0.293820	0.101710	0.147140	0.920980
O(5)	8b	1	1.0	0.465430	-0.074060	0.129180	0.920980
O(6)	8b	1	1.0	0.220680	-0.074060	0.129180	0.920980
O(7)	8b	1	1.0	0.453310	0.247790	-0.069240	0.920980
O(8)	8b	1	1.0	0.290290	0.259020	-0.028050	0.920980
O(9)	8b	1	1.0	0.453190	0.932610	0.333170	0.920980
O(10)	8b	1	1.0	0.289960	0.547060	0.373900	0.920980
O(11)	8b	1	1.0	-0.051970	-0.038890	0.330660	0.920980
O(12)	8b	1	1.0	0.199210	0.419820	0.325660	0.920980
O(13)	8b	1	1.0	-0.104330	0.351770	0.401580	0.920980
O(14)	8b	1	1.0	-0.168620	0.182670	0.381280	0.920980
O(15)	8b	1	1.0	-0.094060	0.183550	0.569070	0.920980
O(16)	8b	1	1.0	-0.177270	0.305070	0.634870	0.920980
W	8b	1	1.0	0.136240	0.239770	0.000000	0.990280



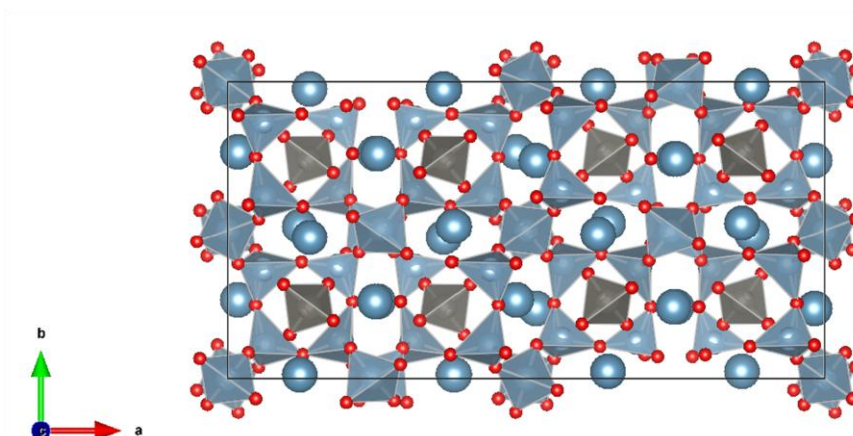


図 6.6  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の 300 K(低温相)における結晶構造((001)方向)

先行研究[16]で得られた結果と良く一致する結果が得られた。高温相で無秩序化していた  $\text{WO}_4$  は、低温相ではある特定の方位に配向していることが確認できた。

### 6.3 格子定数の温度変化

SPring-8 での放射光粉末 X 線実験によって温度変化させた  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の回折データも得た。

図 6.7 に回折パターンの温度変化を示す。また、図 6.8 に相転移付近の回折パターンが顕著な部分を拡大して示す。温度上昇に伴いピークは低角側に移動した。構造相転移に伴い回折パターンの変化が見られ、図 6.8 に示すように、607~633 K で低温相( $\gamma$ 相)と高温相( $\alpha$ 相)では観測できなかった矢印で示す小さなピークが観測され、この温度域は中間相( $\beta$ 相)に対応すると考えられる。

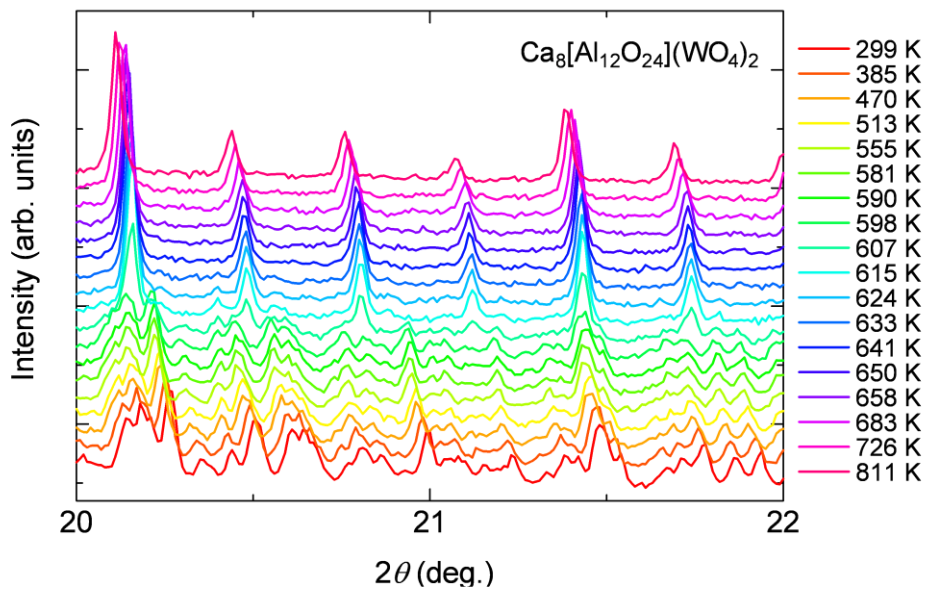


図 6.7 温度変化による回折パターン

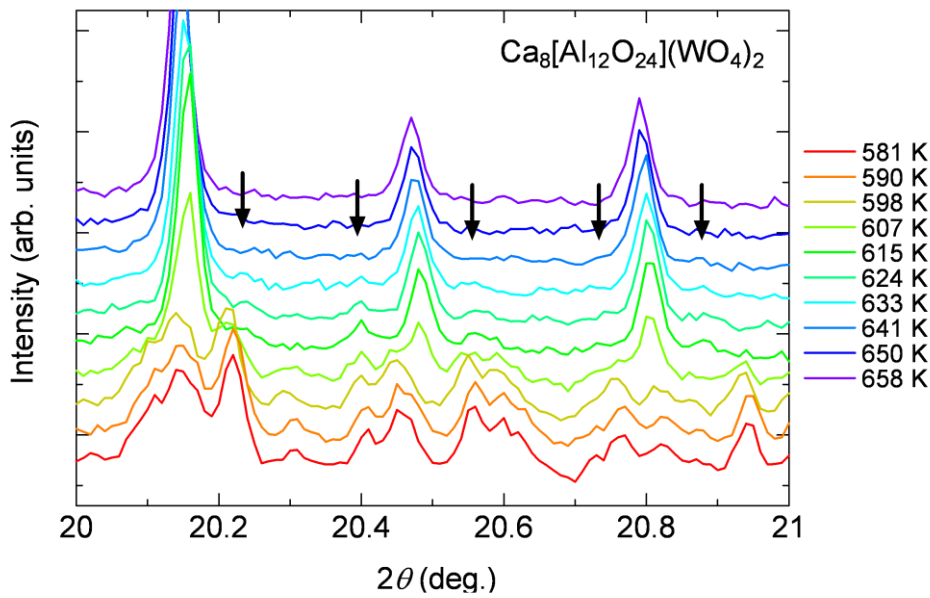


図 6.8 温度変化による回折パターンの拡大図

温度変化による回折パターンをリートベルト解析することで得られた格子定数の温度依存性を図 6.7 に示す。

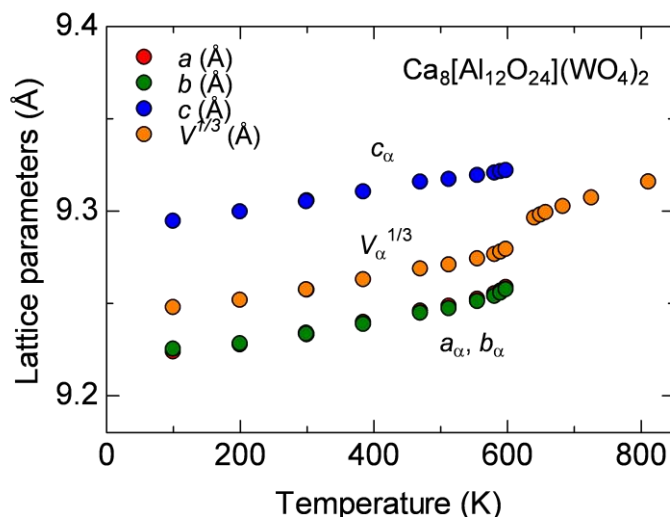


図 6.7 格子定数の温度依存性

中間相( $\beta$ 相)は、先行研究ではコメンシュレート相であると報告されており、回折パターンから簡単なリートベルト解析を用いて格子定数を算出することができなかったため、図 6.7 には載せていないことに留意されたい。相転移に伴いユニットセルの取り換えが行われるため(6.4 節で詳細に述べる)、低温相では高温相のユニットセルを基準とした対応する局所的なセルの辺の長さ $a_\alpha, b_\alpha, c_\alpha$ で規格化して示した。なお、格子体積 $V$ は三乗根をとることで単位をÅとして格子定数と共に示し、同じく低温相では対応する局所的なセルの体積 $V_\alpha$ で規格化して示した。格子定数、格子体積共に温度上昇に伴って増加し、構造相転移で不連続性を示す。相転移に伴う格子定数の変化は、温度低下とともに $a, b$ は減少方向に変化し、 $c$ は増加方向に変化した。

## 6.4 考察

図 6.8 に高温相と低温相の結晶構造の比較を示す。どちらの相も(001)方向でユニットセルを拡張して示してある。図 6.8(a)中の正方形は高温相のユニットセルである。図 6.8(b)下部の長方形は低温相のユニットセルである。図 6.8(b)中の正方形は、高温相のユニットセルに対応する局所的なセルであり、6.3 節の格子定数での議論はこのセルに対応する。

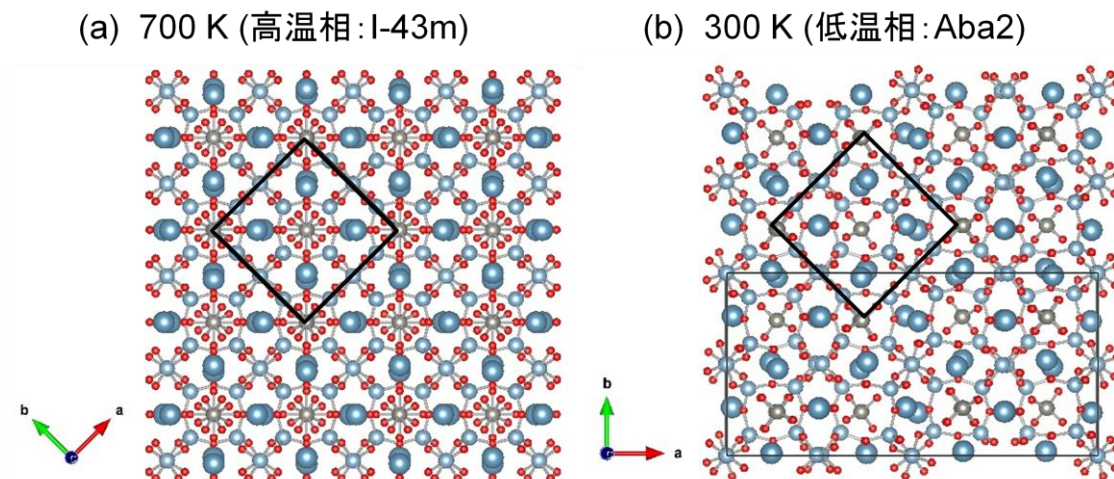


図 6.8 高温相と低温相の結晶構造の比較

相転移に伴いユニットセルの取り換えが行われており、低温相では超格子構造をとる。低温相の格子定数をそれぞれ $a_\gamma, b_\gamma, c_\gamma$ すると、 $a_\gamma = 2\sqrt{2}a_\alpha$ ,  $b_\gamma = \sqrt{2}b_\alpha$ ,  $c_\gamma = c_\alpha$ の長さに変換される。また低温相では、高温相で無秩序化していた  $\text{WO}_4$  四面体が特定の方向を向き秩序化している。この結果から、 $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の構造相転移は、 $\text{WO}_4$  四面体の秩序-無秩序化によって特徴づけられることがわかった。5.2 節より、強誘電性は中間相から発現することが確認されているが、先行研究[18]の結果から中間相でも  $\text{WO}_4$  四面体は秩序化した構造になることが報告されているため、強誘電性は構造相転移に伴う  $\text{WO}_4$  四面体の秩序化によって生じるものだと示唆される。

原子変位パラメータの解析結果からは、 $\text{WO}_4$  四面体を構成する酸素の熱振動が他の原子比べて非常に大きいことが明らかになった。この結果から、 $\text{WO}_4$  四面体は周りの  $\text{AlO}_4$  フレームワークや充填された Ca 原子に比べ動きやすく、他の原子よりも温度変化の影響を受けやすいことが考えられ、 $\text{WO}_4$  四面体が相転移を駆動する要因になりうると思われる。この性質は、 $\text{WO}_4$  四面体の秩序-無秩序化によって起こる相転移描像を支持するものである。

相転移に伴い高温相に対応する局所的なセルは、低温相で  $c$  軸方向に伸び、 $a, b$  軸方向に縮む振る舞いをみせた。また  $a, b$  軸の長さはほとんど同じであった。これによって、高温相で立方晶であったセルは、低温相では  $c$  軸方向が長い正方晶に変形することがわかる。また、相転移に伴い低温相では  $\text{WO}_4$  四面体の秩序化だけでなく、 $\text{AlO}_4$  フレームワークも屈曲した形に変形する。これは、秩序化に伴って  $\text{WO}_4$  四面体周りの結合が最

も安定になるようにフレームワークが変形するためだと考えられる。低温相で高温相に対応するセルが正方晶に変形するのも、この格子の変形によるものだと考えられる。

図 6.9 に得られた格子定数から計算した正方晶歪みの温度依存性を示す。正方晶歪み  $e_{tet}$  は以下の式を用いて算出した[20].

$$e_{tet} = \sqrt{6} \frac{c_{\alpha} - a_{\alpha}}{c_{\alpha} + 2a_{\alpha}} \quad (6.4)$$

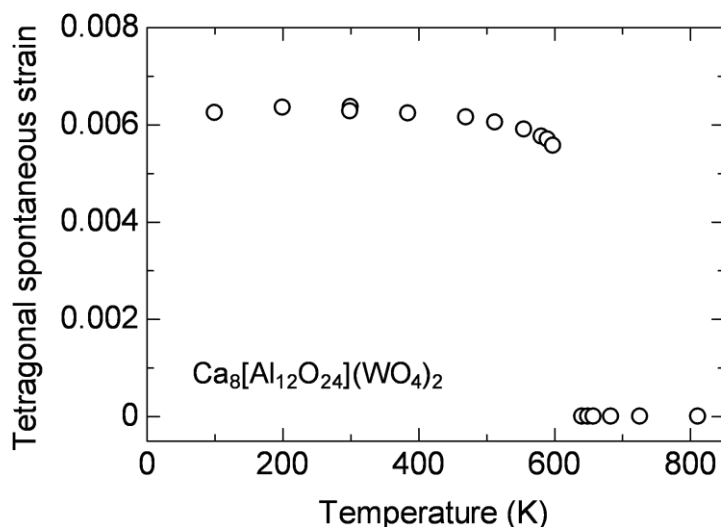


図 6.9 正方晶歪みの温度依存性

低温相では正方晶歪みが自発的に生じ、 $e_{tet} \sim 0.006$ 程度の値を示した。また、相転移温度に向かって減少し、高温相では消失する振る舞いが得られた。先行研究で報告されている  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の  $e_{tet}$  は室温で  $e_{tet} = 0.0064$  であり[20]、よく対応する値が得られた。相転移に伴って歪みが自発的に生じていることから、5.5 節で議論した間接型強誘電性相転移に関して、第一秩序変数が歪みである可能性が示唆される。第一秩序変数が歪みであった場合、その感受率である弾性コンプライアンスが相転移に伴って発散的な増大を示し、高温相では温度に対してキュリー・ワイス則に従う振る舞いを示すことが予測されるが、本研究では弾性コンプライアンスの測定までは至らなかった。

## 7 第一原理計算

### 7.1 フォノン分散

本物質の相転移機構解明に向けて、結晶構造解析と相補的に第一原理計算を実施した。6.1節で示したように  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の高温相は  $\text{WO}_4$  四面体が無秩序化している。しかし、計算の際は無秩序化している構造を反映することができない。そのため、計算に用いる高温相の原子位置は、 $\text{WO}_4$  四面体を 1 つの方位で固定したものを使用した。図 7.1 にその結晶構造を示す。

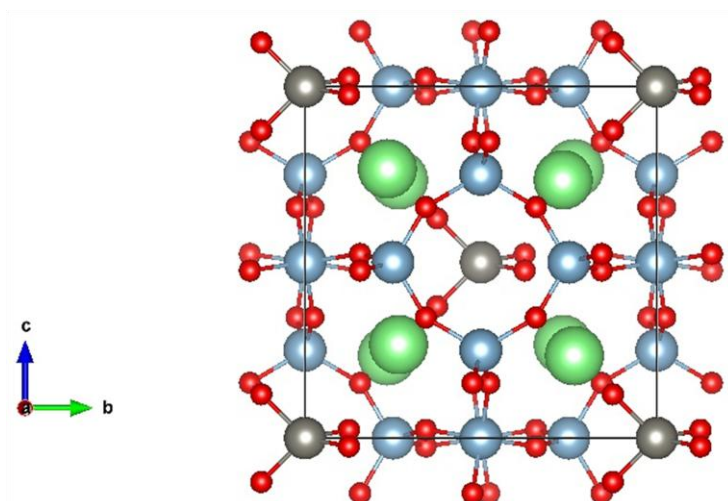


図 7.1 計算に用いた結晶構造

従って結晶構造の対称性も下がっており、高温相のユニットセルとは異なるプリミティブセルに取り換えることで計算が行われた。第一原理計算の際にまず行われる構造最適化によって得られたプリミティブセルの原子位置を表 7.1 に示す。格子パラメータは、 $a = 8.152647278 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.152647281 \text{ \AA}$ ,  $c = 8.152647281 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 108.3162536$ ,  $\beta = 110.0517719$ ,  $\gamma = 110.0517719$ であった。



表 7.1 構造最適化で得られたプリミティブセルの原子位置

Atom	Wyckoff notation	Site symmetry	Occupancy	x	y	z
Al(1)	1a	1	1.0	0.758100	0.520960	0.266970
Al(2)	1a	1	1.0	0.253990	0.491140	0.733030
Al(3)	1a	1	1.0	0.479040	0.746010	0.237150
Al(4)	1a	1	1.0	0.508860	0.241900	0.762850
Al(5)	1a	1	1.0	0.250000	0.750000	0.500000
Al(6)	1a	1	1.0	0.750000	0.250000	0.500000
Ca(1)	1a	1	1.0	0.482710	0.447470	0.462880
Ca(2)	1a	1	1.0	0.984590	0.019830	0.537120
Ca(3)	1a	1	1.0	0.552530	0.015410	0.035240
Ca(4)	1a	1	1.0	0.980170	0.517290	0.964760
O(1)	1a	1	1.0	0.035430	0.587160	0.581430
O(2)	1a	1	1.0	0.005730	0.724000	0.418570
O(3)	1a	1	1.0	0.412840	0.994270	0.718270
O(4)	1a	1	1.0	0.276000	0.694570	0.281730
O(5)	1a	1	1.0	0.690500	0.329700	0.325460
O(6)	1a	1	1.0	0.004240	0.365050	0.674540
O(7)	1a	1	1.0	0.670300	0.995760	0.360810
O(8)	1a	1	1.0	0.634950	0.309500	0.639190
O(9)	1a	1	1.0	0.605050	0.622480	0.314200
O(10)	1a	1	1.0	0.308280	0.290850	0.685800
O(11)	1a	1	1.0	0.377520	0.691720	0.982570
O(12)	1a	1	1.0	0.709150	0.394950	0.017430
O(13)	1a	1	1.0	0.263210	0.135770	0.181340
O(14)	1a	1	1.0	0.954430	0.081870	0.818660
O(15)	1a	1	1.0	0.864230	0.045570	0.127440
O(16)	1a	1	1.0	0.918130	0.736790	0.872560
W	1a	1	1.0	0.000000	0.000000	0.000000

図 7.2 に、これらの原子位置から第一原理計算によって得られたフォノン分散の結果を示す。縦軸はフォノンモードの振動数であり、0 より下は虚数の値となる軸の取り方になっている。横軸は波数ベクトルであり、波数ベクトルはブリルアンゾーンの特徴的な点 ( $\Gamma(0, 0, 0)$ ,  $X(0, 0, 0.5)$ ,  $P(0.25, 0.25, 0.25)$ ,  $N(0, 0.5, 0)$ ,  $Z(\eta, \eta, -\eta)$ ,  $\eta = (1 + c^2/a^2)/4$ ) を示している。図 7.3 に今回の計算で使用した体心正方晶のブリルアンゾーンの座標

系の図を示す[29]. 構造最適化によって得られた高温相のユニットセルに対応する結晶構造は,  $a \neq b = c$ であり正方晶に対応するため図 7.3 のブリルアンゾーンにおける特徴的な点の表式を用いたが,  $a \sim c$ であるため, 各点の座標は立方晶( $\Gamma(0,0,0)$ ,  $X(0,0,0.5)$ ,  $P(0.25,0.25,0.25)$ ,  $N(0,0.5,0)$ ,  $Z(0.5,0.5,-0.5)$ )に対応するものとして解釈した.

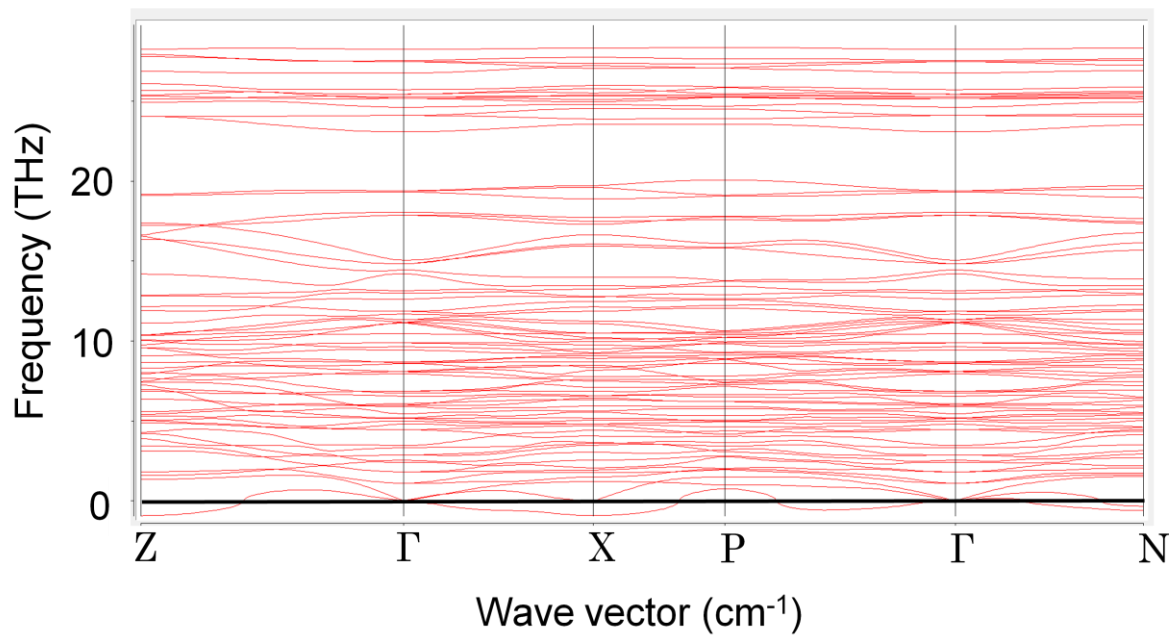


図 7.2 第一原理計算によるフォノン分散の結果

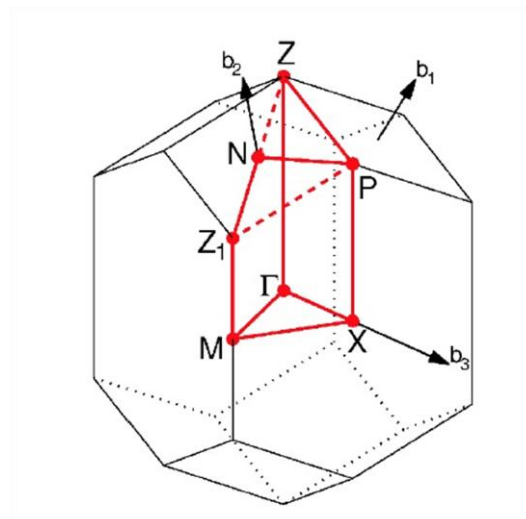


図 7.3 体心正方晶のブリルアンゾーンの座標系



フォノン分散の計算結果から X, N, Z 点の最も低いフォノンモードの振動数が虚数の値を示した。また, X, Z 点のフォノンモードの振動数は同程度の値を示した。振動数が虚数であることはすなわちこれらのフォノンモードの振動エネルギーが負の値をとることを意味する。エネルギーが負になることは, 高温相の構造は絶対零度でエネルギー的に不安定であることを示唆しており, これら不安定なフォノンモード(ソフトモード)の凍結で別の構造に相転移することを示唆している。これら 3 つのソフトモードの内, どのモードが本物質の構造相転移で凍結するかは計算からは推測できない。

更に, 図 7.4, 7.5, 7.6 に 3 つのフォノンモードの振動変位を結晶構造に反映させた図を示す。振動変位の大きさは, 計算によって得られたフォノンモードの波数ベクトルを実空間に変換することで得られる。図に示す Center は振動振幅が 0 の状態, Left は計算によって得られた振動変位を Center の原子位置に足した状態, Right は振動振幅を引いた状態である。

X および Z 点では, 図中の破線の円で示すように,  $\text{WO}_4$  四面体が大きく揺れ動くような振動変位が得られた。N 点では,  $\text{WO}_4$  四面体自体が伸縮するような振動変位が得られた。各振動とも  $\text{AlO}_4$  四面体フレームワークの Al および O 原子, 空隙に充填された Ca 原子よりも, フレームワーク中心に存在する  $\text{WO}_4$  四面体の W 原子および O 原子の振動振幅が大きい値を示す結果が得られた。

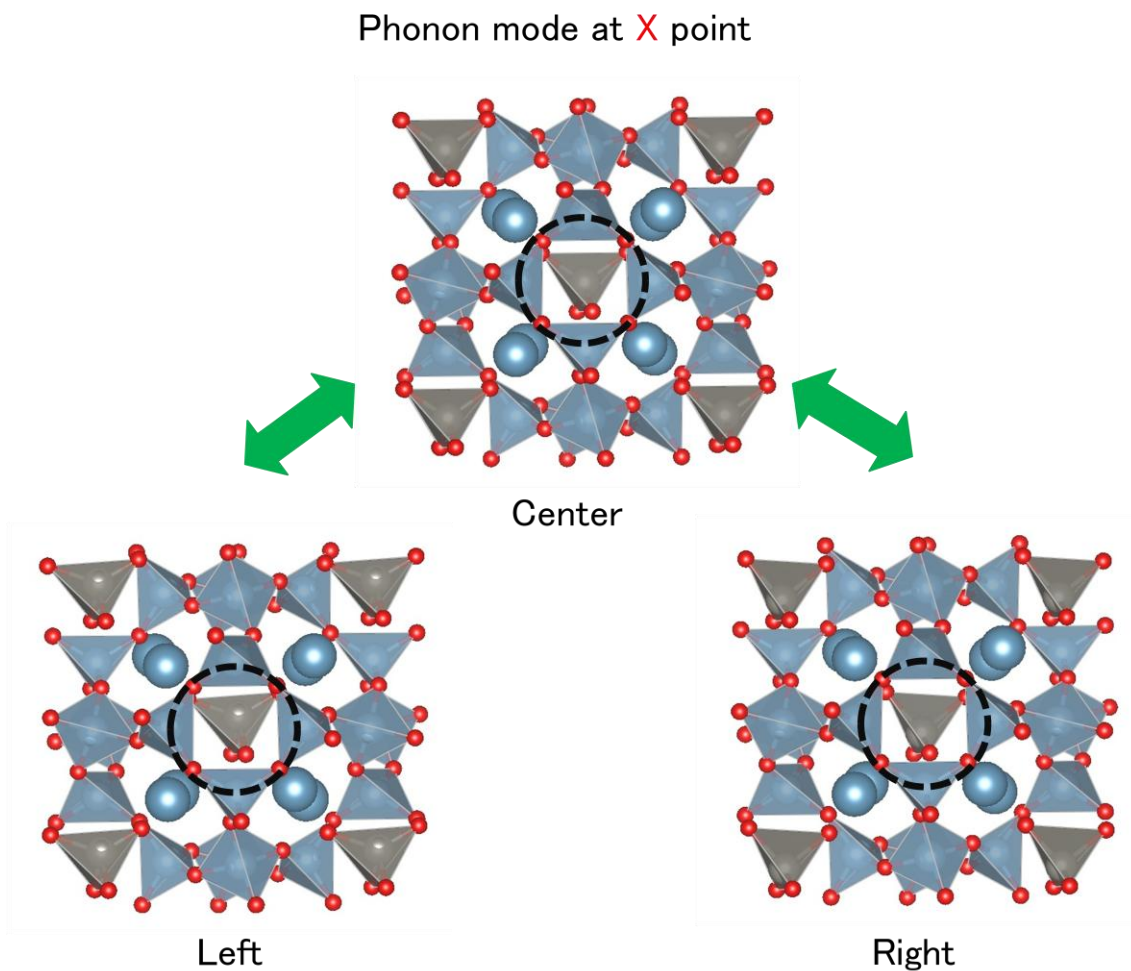


図 7.4 X 点のフォノンモードの振動変位

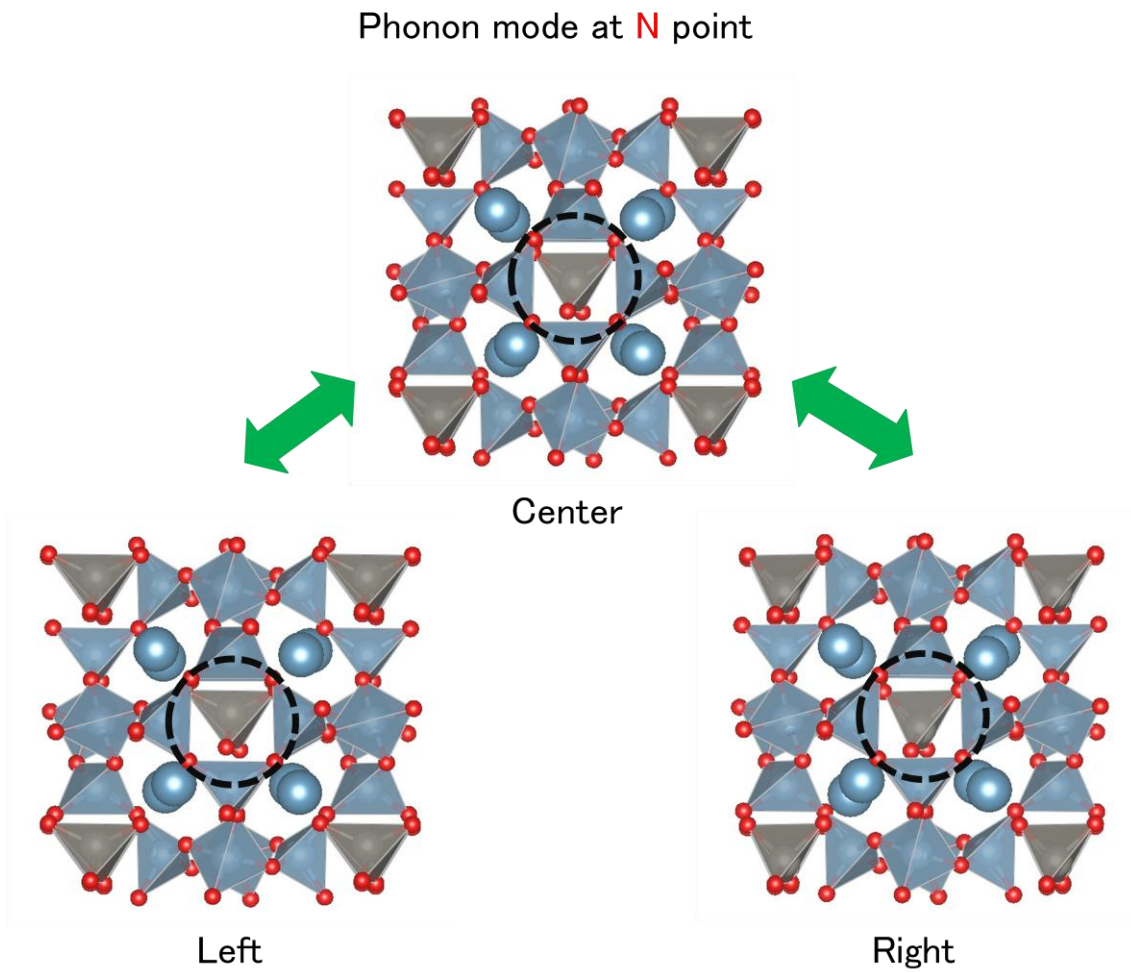


図 7.5 N 点のフォノンモードの振動変位

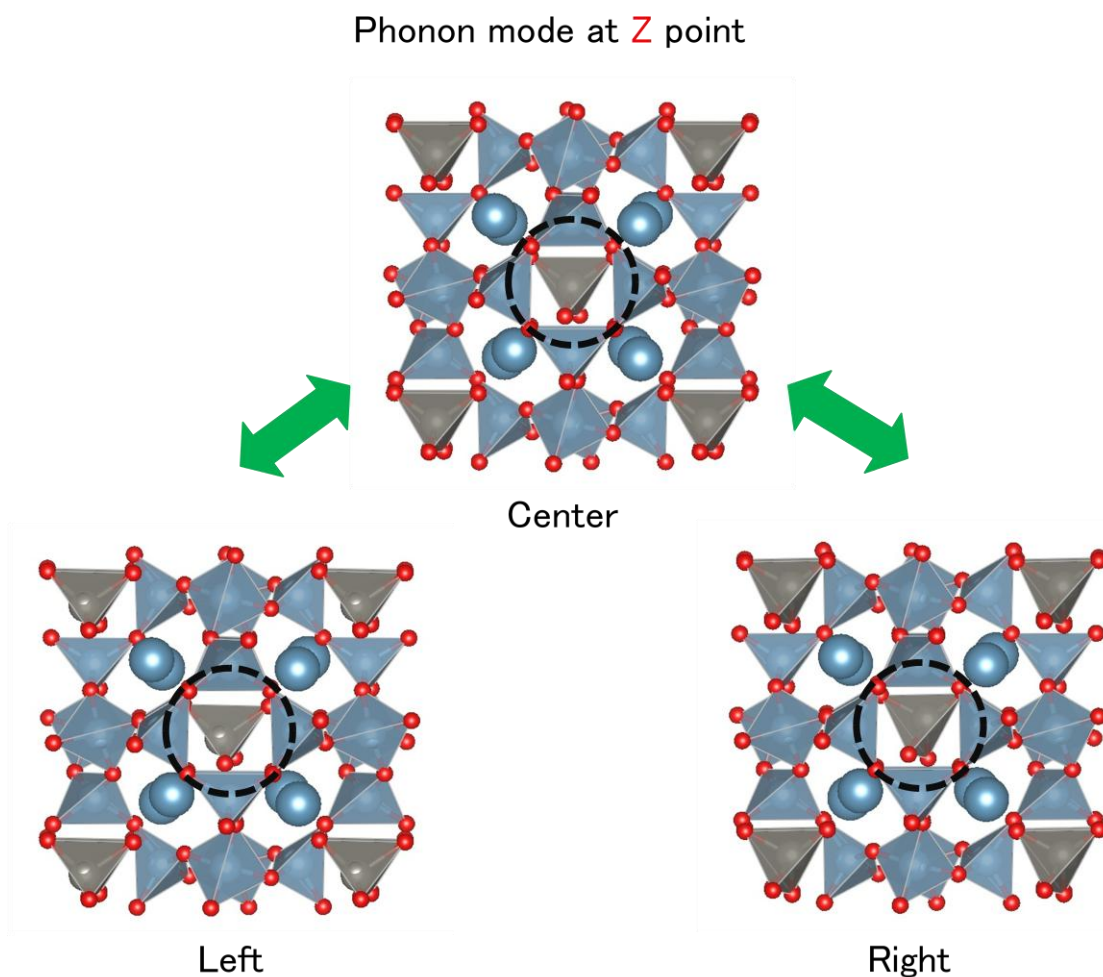


図 7.6 Z 点のフォノンモードの振動変位

## 7.2 分子動力学計算

フォノン分散の計算では絶対零度での情報しか得られない。そのため、具体的に温度変化に対して相転移を引き起こす要因が何であるかを議論することを目的に、有限温度での分子動力学計算を行い、相転移前後における各原子の挙動を第一原理計算によって調べた。

図 7.7 に分子動力学計算によって得られた有限温度での原子挙動の結果を示す。図中の黄色の線は、計算した 20000 step 分の O 原子の軌跡を示した。図 7.7(a) の 100 K での結果から、 $\text{AlO}_4$  四面体フレームワークの O 原子は熱振動による揺らぎが小さく、それに比べてフレームワーク中心の  $\text{WO}_4$  四面体の O 原子の揺らぎは大きいことがわかった。この O 原子の違いによる熱振動の大きさの違いは、6.1 節で述べた結晶構造解析の結果得られた原子変位パラメータの結果を再現していると考えられる。また、温度上昇とともに熱振動の揺らぎは次第に大きくなる振る舞いが得られた。揺らぎの大きい  $\text{WO}_4$  四面体の O 原子は、900 K で原子の軌跡が隣の  $\text{WO}_4$  四面体の O 原子と重なり出す。すなわち  $\text{WO}_4$  四面体が回転をするような振る舞いを見せることが明らかになった。この回転による原子の移動は、ある程度もとの原子位置に局在位置を持つような移動を見せるが、回転の方向は完全に無秩序であることがわかった。更に温度を上げると、 $\text{WO}_4$  四面体の O 原子の軌跡の重なりはさらに広がり、W 原子を取り囲むような形をとった。それに対して  $\text{AlO}_4$  四面体フレームワークの O 原子は、熱振動が大きくなるものの、依然としてそれぞれの場所に留まり続けるという結果が得られた。

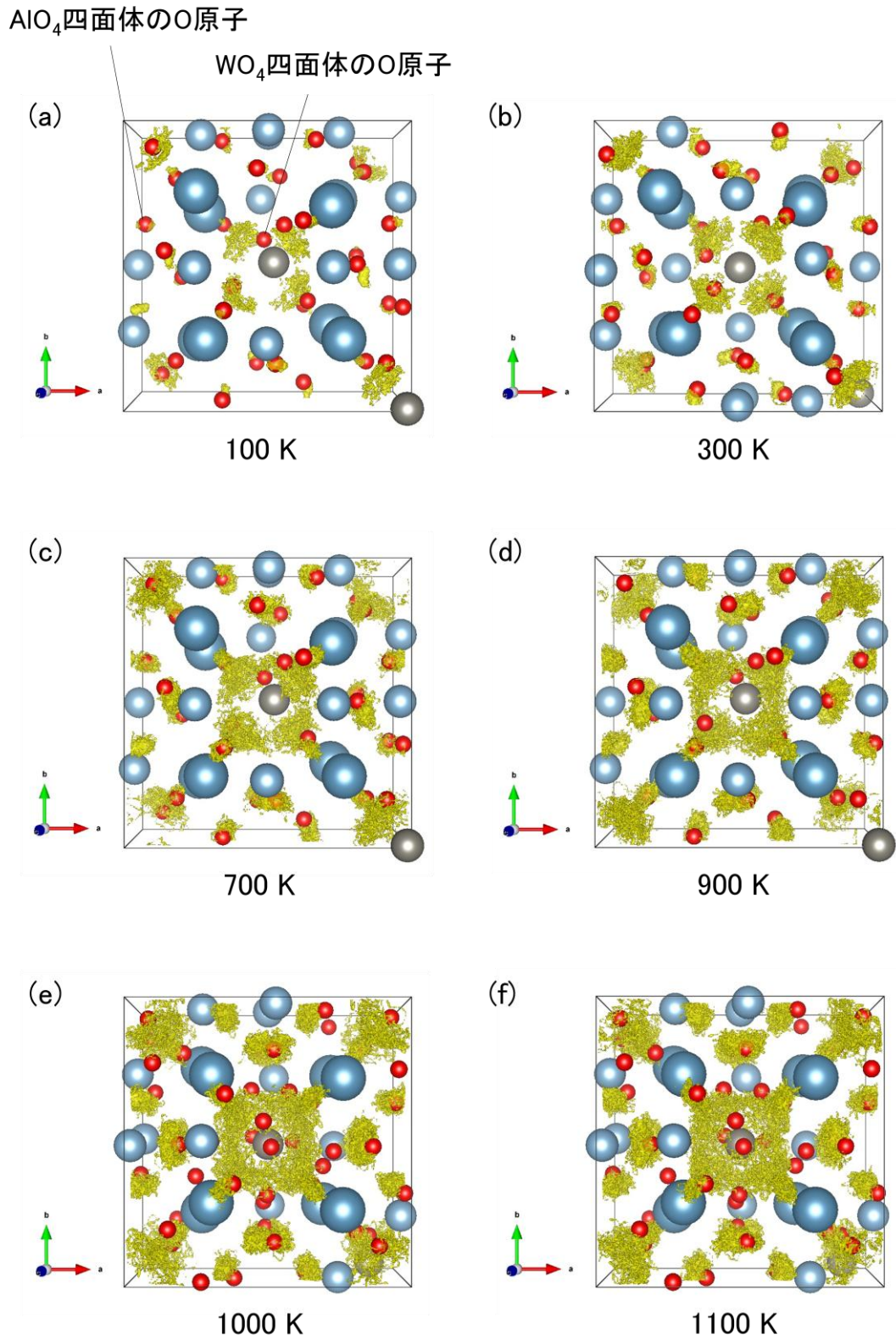


図 7.7 分子動力学計算による各温度での酸素原子の軌跡



### 7.3 考察

7.1 節のフォノン分散の計算結果から X, N, Z 点での 3 つのソフトモードが得られた。この結果から、 $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の構造相転移はこのいずれかのモードの凍結によって引き起こされることが示唆される。先行研究では、高温相から次に相転移する中間相は空間群  $Abm2$  の波数ベクトル  $\mathbf{q} = 1/4 \mathbf{a}^* + 1/4 \mathbf{c}^*$  ( $\mathbf{a}^*, \mathbf{c}^*$  は逆格子ベクトル) で変調されたコメンシュレート相であると報告されている [18]。このときの高温相から中間相への変調は  $\mathbf{q} = (0, 0, 1/2)$  (座標系は図 7.3 に対応) であり、これはブリルアンゾーンの X 点に対応する。そのため高温相から中間相への構造相転移、つまり強誘電性が発現する相転移は、X 点のソフトモードの凍結によって起こることが推測される。X 点の振動が 3 つのソフトモードの中で最も不安定であることから、X 点のソフトモードが相転移を引き起こすという予想を支持すると考えられる。

フォノン分散の結果からは、ソフトモードの凍結による変位型相転移の描像が得られた。この結果に対して結晶構造解析からは、 $\text{WO}_4$  四面体による秩序-無秩序型相転移の描像が得られた。両者の相転移の性質は異なっており、 $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  における相転移の機構を解釈することは、以上の 2 つの実験からは困難である。この問題に対しては、分子動力学計算の結果から考察を与える。

分子動力学計算の結果から、900 K で  $\text{WO}_4$  四面体がフレームワークの中で回転をするという振る舞いが観測された。 $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  の相転移温度は 641 K であり、900 K からは少し離れた温度であるが、分子動力学計算における有限温度の精度を考慮すると、 $\text{WO}_4$  四面体の回転が相転移前後を特徴付ける要因に対応すると考えられる。また、900 K 以上の温度では、 $\text{WO}_4$  四面体の回転は無秩序に動き回るような挙動を示した。この高温相での無秩序性から、 $\text{AlO}_4$  四面体フレームワークの中に  $\text{WO}_4$  四面体が動き回る十分な空間が存在し、それにより格子振動を組めない状態にあると推測できる。すなわちフォノン分散の計算から得られた 3 つのソフトモードは、ダンピングが激しく非調和性が強いモードであり、基準振動を保てない状態にあると考えられる。この非調和性は、エネルギーが近いソフトモードが複数存在し、それらの基準振動が 3 次元的に重なり合うことで格子の不安定性が引き起こされることが原因ではないかと推測される。更に、3 つのソフトモードでいずれも  $\text{WO}_4$  四面体の振動変位が周りのフレームワーク

よりも大きかったことが、 $\text{WO}_4$ 四面体の無秩序な回転運動を起こす要因であると考えられる。

以上の実験・計算の両側面から得られた結果から、 $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$ の相転移は、高温相での $\text{WO}_4$ 四面体の無秩序な回転運動が低温相で凍結して秩序化することによって生じる秩序-無秩序型相転移の描像で表されると言える。

更に5.5節で議論した間接型強誘電性相転移と合わせて $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$ の強誘電性相転移の機構について考える。6.3節で述べたように本物質での相転移の第一秩序変数は歪みであると推測される。従って $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$ の強誘電性相転移は、高温相での $\text{WO}_4$ 四面体の無秩序な回転運動が低温相で凍結して秩序化することによって格子全体が変形し、そこで生じる自発歪みによって自発分極が発現するという機構であると示唆される。



## 8 まとめと展望

本研究では、アルミネートゼオライト型酸化物における新しい強誘電体の探索と、相転移の機構解明の2つを目的として行った。

新強誘電体の探索では、多結晶試料 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$ の系統的な合成を行い、これらの物質群において示差走査熱量測定および実験室・放射光粉末 X 線回折実験を実施することによって詳細な物性相図を作成した。さらに誘電測定および焦電測定を行い、本物質の誘電特性および分極特性を調べた。

相転移の機構解明では、放射光粉末 X 線回折実験を利用した精密な結晶構造解析と、第一原理計算によるフォノン分散の計算・分子動力学計算を相補的に行った。

相図の作成から、本物質は Sr 置換量増加に伴い相転移温度が低下し、 $x = 0.20$ の直前で急峻な相線の落ち込みを示すことが確認された。焦電測定の結果からは、相図で得られた相転移温度以下において反転可能な自発分極の観測に初めて成功し、本物質において強誘電性の存在を実証した。誘電測定の結果からは、本物質の誘電率は $\epsilon_r = 4 \sim 10$ 程度の一般的な強誘電体に比べて非常に小さな値を示すことが明らかになった。また相転移に伴って誘電率が発散的に増大する真性の強誘電性相転移とは異なり、相転移温度において誘電率曲線が折れ曲がるような非常に小さな誘電異常が観測された。この振る舞いから、本物質は第一秩序変数が分極とは異なる間接型強誘電体であることが明らかになった。さらに $x = 0.18$ 付近から置換量増加に伴い、誘電測定および焦電測定で観測された相転移温度が徐々に相図で得られた相線から外れる振る舞いが観測され、この領域では周波数分散も観測された。この結果は、粉末 X 線回折実験で観測不可能な短距離秩序の形成を捉えたものであると考えられ、これらの領域では空間的に一様な構造相転移が消失して局所的な分極秩序が生じるということが示唆される。

結晶構造解析によって、高温相( $\alpha$ 相)および低温相( $\gamma$ 相)における精密な結晶構造を決定できた。高温相では熱振動に関わる原子変位パラメータまで精密に決定することができ、 $\text{AlO}_4$ 四面体フレームワークの O 原子よりも、 $\text{WO}_4$ 四面体の O 原子の方がより熱揺らぎが大きいことが明らかになった。また高温相から低温相へ構造が変化することで、高温相で無秩序化していた  $\text{WO}_4$ 四面体が低温では秩序化し超格子構造をとることが確認でき、 $\text{WO}_4$ 四面体の配向秩序が特徴づける秩序-無秩序型相転移であることが示唆された。

フォノン分散の計算結果から、高温相では絶対零度において X, N, Z 点にソフトモードが存在することが明らかになった。これらのソフトモードの振動では、 $\text{WO}_4$  四面体の振動変位が他の原子に比べ大きいことを確認した。また分子動力学計算の結果から、高温相では  $\text{WO}_4$  四面体がフレームワークの中で無秩序な回転運動をすることが明らかになった。これらの結果から、本物質では基準振動を保てないような非調和性の強いソフトモードが存在すると考えられ、このソフトモードが引き起こす格子の不安定性により、無秩序な回転運動をする  $\text{WO}_4$  四面体の秩序化によって生じる秩序-無秩序型相転移が生じると解釈することができる。

今後の展望としては、間接型強誘電相転移での第一秩序変数が何であるかを調べる必要があると考えられる。本研究の構造解析の結果から、歪みが第一秩序変数である可能性が示唆されたので、歪みに対する感受率である弾性コンプライアンスの測定が求められる。なお、自発分極のポーリング電場依存性は今後の課題として残されている。この結果に対しては、ポーリングを行う外場の種類(応力等)による焦電流の変化や、試料内部のドメイン構造のポーリング電場依存性などを調べることで起源に迫ることができると考えられる。また、計算結果を実証するためのソフトモードの実験的な観測として、中性子非弾性散乱による有限波数でのフォノン分散の測定も求められる。さらに、応用化に向けた材料特性最適化のための異種元素置換による物性制御も必要である。アルミネートゼオライト型酸化物においては、相転移を示すにも関わらず低温相で極性を持たない構造である物質が報告されており、これらの違いを引き起こす原因を解明するために、異種元素置換と相転移での構造変化の相関を詳しく調べる必要もあると考えられる。

## 9 謝辞

本研究を行う上で、多くの方にご指導、ご協力をいただきました。谷口博基準教授には本研究の指導教官として、実験方針の指導やその分野の学習指導、実験結果の検討、学会等でのアドバイスなど幅広く指導していただきました。寺崎一郎教授には研究内容に対しての議論をして頂いただけではなく、研究者としての心構えや必要な物理学の知識についてご指導をいただきました。田辺賢士助教、東京理科大学の岡崎竜二講師には結果の考察などをご指導いただきました。

広島大学の黒岩芳弘教授、森吉千佳子准教授、馬込栄輔助教、ならびに学生の皆様には、SPring-8での実験の際に、実験装置の扱いや実験方法、解析の方法など、実験の全域に対してたいへんご協力いただきました。森吉千佳子准教授には結晶構造解析を行っていただき、本研究においてたいへん有意な結果を得ることができました。JFCCの森分博紀には、第一原理計算の全般を行っていただき、本研究において多大な貢献をしていただきました。名古屋大学工学研究科の山田智明准教授には、自前で焦電測定の装置系が確立される以前に、実験装置を貸していただき測定の相談にもものっていただきました。村田製作所の廣瀬左京氏には、共同研究として主に焦電測定でお世話になりました。

卒業された先輩方も含め、研究室の先輩方には、実験の方法や装置の取り扱いなど研究に関する基本的なことを教えていただき、また研究の相談も親身に聞いていただきました。同期、後輩の皆さんには、同じ研究室で過ごす上で多くの支えをいただきました。研究補助員の臼井千江美さん、梅村聡美さん、進藤里美さんには備品の購入など研究室の管理業務を引き受けていただき、快適な環境を提供していただきました。

最後に、研究生活を送る上で関わったすべての方々に、この場を借りて深く感謝申し上げます。

## 10 参考文献

- [1]. A. von Hippel, *Revs. Modern Phys.* **22** (1950) 221.
- [2]. G. Shirane, S. Hoshino, and K. Suzuki, *Phys. Rev.* **80** (1950) 1105.
- [3]. G. Shirane and E. Sawaguchi, *Phys. Rev.* **81** (1951) 265.
- [4]. V. A. Vokov and I. E. Mylnikova, *Fiz. tverdogo Tala* **3** (1961) 841.
- [5]. J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaithyanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig, and R. Ramesh, *Science*, **299** (2003) 1719.
- [6]. G. E. Peterson, A. A. Ballman, P. V. Lenzo, and P. M. Brienbaugh, *Appl. Phys. Lett.*, **5** (1964) 62.
- [7]. W. Depmeier, *Phys. Chem. Miner.* **15** (1988) 419.
- [8]. W. Depmeier, *J. Allys Comp.* **188** (1992) 21.
- [9]. W. Depmeier, *Acta Cryst. C* **44** (1987) 2251.
- [10]. D. M. Tobbens and W. Depmeier, *Z. Kristallogr.* **216** (2001) 586.
- [11]. N. Setter, *Ferroelectrics Letters*, **7** (1987) 1.
- [12]. N. Setter and A. Bhalla, *Mat. Res. Bull.* **23** (1988) 481.
- [13]. J. F. Rossigonal, J. P. Rivera, P. Tissot and H. Schmid, *Ferroelectrics* **79** (1988) 197.
- [14]. 中本正幸, 平尾洋佐, 山下洋八, 岩佐暢男, *照明学会誌* **68** (1984) 36.
- [15]. 平尾洋佐, *照明学会誌* **73** (1989) 11.
- [16]. W. Depmeier, *Acta Cryst. B* **44** (1988) 201.
- [17]. W. Depmeier, *Acta Cryst. C* **40** (1984) 226.
- [18]. W. Depmeier, T. Vogt, and W. Buhner, *Phase Transition* **32** (1991) 211.
- [19]. D. M. Tobbens and W. Depmeier, *Z. Kristallogr.* **213** (1998) 522.
- [20]. X. Hu, W. Depmeier, G. Wildermuth and S. Doyle, *Z. Kristallogr.* **211** (1996) 679.
- [21]. F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130** (2007) 15.
- [22]. R. Lane, D. Luf, K. R. Brown, and H. J. Marshallsay, *Trans. J. Brit. Ceram. Soc.* **72** (1973) 39.
- [23]. G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaia, *Sov. Phys. Tech. Phys.* **3** (1958) 1380.
- [24]. L. E. Cross, A. Fouskova, and S. E. Cummins, *Phys. Rev. Lett.* **21** (1968) 511.
- [25]. S. -Y. Huang, R. V. D. Muhll, J. Ravez, and J. P. Chaminade, P. Hagenmuller, and M. Couzi, *J. Solid State Chem.* **109** (1994) 97.
- [26]. H. T. Stokes, C. Sadate, D. M. Match, L. L. Boyer, and M. J. Mehl, *Phys. Rev. B* **65** (2002) 064105.

- [27]. 中村輝太郎：強誘電体と構造相転移
- [28]. J. D. Axe, B. Dorner, and G. Shirane, *Phys. Rev. Lett.* **26** (1971) 97.
- [29]. W. Setyawan and S. Curtarolo, *Comput. Mater. Sci.* **49** (2010) 299.

## 11 研究業績

- 国内学会での発表(口頭)
  - アルミネートゼオライト  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  [CAW] における強誘電性 (22pH8)  
前田悠作, 森吉千佳子, 黒岩芳弘, 廣瀬左京, 岡崎竜二, 寺崎一郎, 谷口博基  
日本物理学会 第70回年次大会, 早稲田大学, 2015年3月21~24日
- 国内での発表(ポスター)
  - 充填ソーダライト型酸化物における強誘電性相転移の置換効果 (P21-(A))  
前田悠作, 岡崎竜二, 寺崎一郎, 谷口博基  
第48回東海若手セラミスト懇話会 2014年夏季セミナー, 2014年6月26~27日
  - 充填ソーダライト型酸化物における強誘電性相転移の元素置換効果 (1PJ15)  
前田悠作, 岡崎竜二, 寺崎一郎, 谷口博基  
日本セラミックス協会 第27回秋季シンポジウム, 鹿児島大学, 2014年9月9~11日  
(ポスター優秀賞受賞)
  - Ferroelectricity in Aluminate Zeolite  $\text{Ca}_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{WO}_4)_2$  [CAW] (P17)  
Yusaku Maeda, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Sakyō Hirose, Ryūji Okazaki, Ichiro Terasaki, and Hiroki Taniguchi  
IGER International Symposium, Nagoya University, March 26 – 27, 2015