

平成 29 年度 修士論文

新規充填ゼオライト型化合物

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の構造相転移と誘電物性

提出日 平成 30 年 1 月 18 日  
所属 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 研究室)  
学生番号 261602527

若松 徹

# 目次

<b>第 1 章</b>	<b>はじめに</b>	4
1.1	緒言 . . . . .	4
1.2	アルミネートソーダライト型化合物 . . . . .	5
1.3	研究目的 . . . . .	7
<b>第 2 章</b>	<b>予備知識</b>	9
2.1	誘電体 . . . . .	9
2.1.1	分極現象と誘電率 . . . . .	9
2.1.2	複素誘電率 . . . . .	11
2.2	強誘電体 . . . . .	12
2.2.1	強誘電性と空間対称性 . . . . .	12
2.2.2	間接型強誘電性 . . . . .	13
2.3	アルミネートソーダライト型化合物の先行研究 . . . . .	14
2.3.1	$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$ . . . . .	14
2.3.2	母相の結晶構造 . . . . .	16
<b>第 3 章</b>	<b>実験方法</b>	18
3.1	試料作製 . . . . .	18
3.2	実験室粉末 X 線回折実験 . . . . .	18
3.3	放射光粉末 X 線回折実験 . . . . .	19
3.4	誘電測定 . . . . .	20
3.4.1	高温誘電測定 . . . . .	20
3.4.2	低温誘電測定 . . . . .	20
3.5	焦電測定 . . . . .	21
3.5.1	高温焦電測定 . . . . .	21
3.5.2	低温焦電測定 . . . . .	21

---

<b>第 4 章</b>	<b>(Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>8</sub>[AlO<sub>2</sub>]<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 物性相図</b>	22
4.1	放射光粉末 X 線回折実験 . . . . .	22
4.2	誘電測定 . . . . .	24
4.3	焦電測定 . . . . .	27
4.4	中間領域試料の基底状態 . . . . .	28
4.5	物性相図 . . . . .	30
<b>第 5 章</b>	<b>(Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>8</sub>[AlO<sub>2</sub>]<sub>12</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> の構造相転移</b>	32
5.1	先行研究との類似点 . . . . .	32
5.2	Sr <sub>8</sub> [AlO <sub>2</sub> ] <sub>12</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> の結晶構造 . . . . .	33
5.2.1	母相 (γ 相) . . . . .	33
5.2.2	室温相 . . . . .	35
<b>第 6 章</b>	<b>まとめと展望</b>	37
<b>謝辞</b>		39
<b>付録</b>		40
A	焼成温度の最適化 . . . . .	40
B	本編に記載していない実験結果 . . . . .	42
C	アルミネートソーダライト型化合物を用いた焦電発電による高効率熱 - 電気 エネルギー変換 . . . . .	44
C.1	焦電発電 . . . . .	44
C.2	(Ca <sub>0.84</sub> Sr <sub>0.16</sub> ) <sub>8</sub> [AlO <sub>2</sub> ] <sub>12</sub> (MoO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> の焦電発電性能指数 [12] . . . . .	45
<b>参考文献</b>		46
<b>研究業績</b>		49

# 第 1 章

## はじめに

### 1.1 緒言

一般に、電気抵抗率が高い物質のことを絶縁体と呼ぶ。絶縁体に電場を印加しても、電流はほとんど流れない。しかし、電場印加に伴って絶縁体内部の電子あるいはイオンが移動することで電気分極が生じ、外部電場による分極現象が生じる。この分極現象に着目する場合、絶縁体のことを誘電体と呼ぶ。誘電体の中でも特に、中心対称性の破れた極性結晶構造を有するものについては、結晶学的には強誘電体と呼ばれる。強誘電体内部では極性の強制的秩序に起因して、外部電場無しで自発的に分極現象 (自発分極) が生じている。この自発分極は原子変位や、あるいは極性分子の配向で生じており、自発分極の発現には結晶構造の変化を必ず伴う。したがって、強誘電体を理解するためには構造相転移の理解が欠かせない。

現在、最も盛んに研究が行われている強誘電体は、組成式  $ABO_3$  で表されるペロブスカイト型化合物強誘電体である。代表例としては  $BaTiO_3$  [1] や  $PbTiO_3$  [2], リラクサー強誘電体である  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$  [3] や  $Pb(Zr,Ti)O_3$  [4], マルチフェロイック物質である  $BiFeO_3$  [5] などが挙げられる。これらのペロブスカイト型化合物は、 $BO_6$  酸素八面体が頂点共有した 3 次元ネットワーク構造の空隙に、 $A$  原子が充填された結晶構造を有する。今日では純粋なペロブスカイト型化合物だけでなく、層状ペロブスカイト型化合物などの関連物質も盛んに研究されている。現在の強誘電体研究の主な舞台は、酸素八面体を基本骨格とするペロブスカイト型関連物質である。

現在の強誘電体研究の一つの方向は、環境や人体への安全性に配慮した、環境親和型強誘電体の新規開発である。これは 2006 年に EU が定めた電子・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、通称 Rohs 指令が発端となっている。Rohs 指令の観点から見た強誘電体材料の問題点は、実用されている多くの物質が鉛を含んでいることである。これらに代わる非鉛代替材料は未だ開発されておらず、毒性元素・希少元素を含まない環境親和型強誘電体の新規開発が重要な課題となっている。しかしながら、ペロブスカイト型化合物強誘電体の強誘電性発現機構に関する研究の中で、鉛含有強誘電体の強誘電性は鉛と酸素の強い共有結合に起因しているという報告がなされた [6]。この報告は、構成元素間の共有結合性がペロブスカイト型化合物強誘電体の設計指針であることを示すとともに、ペロブスカイト型化合物に拘っては環境親和型強誘電体の新規開発は困難であることもまた示していた。

我々はこうした背景のもとで、ペロブスカイト型化合物強誘電体からの脱却に向けて、酸素四面体を基本骨格とする新しい強誘電体の創出に取り組んでいる。地殻に最も豊富に存在する元素は酸素であり、次いでシリコン、アルミニウムが続く。これらの元素は環境親和性が高いため、酸素・シリコン・アルミニウムを主成分とする化合物において強誘電性を見出せば、環境親和型強誘電体の創出が可能となる。しかしながら、酸素・シリコン・アルミニウムを主成分とする強誘電体の創出例はいくつかあるものの [7–12], 強誘電性の起源に関する統一的な見解は得られていない。その理由の1つとして、ペロブスカイト型化合物と、酸素・シリコン・アルミニウムを主成分とする化合物との基本骨格の違いが挙げられる。酸素・シリコン・アルミニウムを主成分とする化合物の多くは、酸素四面体を基本骨格とすることが多い。すなわち、酸素八面体を基本骨格とするペロブスカイト型化合物における強誘電性発現機構が、環境親和型強誘電体においては適用できず、酸素四面体を基本骨格とする強誘電体の基本的な設計指針確立までには至っていない。そこで本研究では、酸素及びアルミニウムを主成分とする充填ゼオライト型化合物に着目し、本物質系の強誘電性発現メカニズムの解明に向け、広範な組成での物性相図作製を行った。

## 1.2 アルミネートソーダライト型化合物

一般的に、Al や Si の酸素四面体から成る、結晶構造中に比較的大きな空隙を有する物質をゼオライト型化合物と呼ぶ。ゼオライト型化合物はその空隙に各種イオンを充填することができるが、以後、充填されたゼオライト型化合物を充填ゼオライト型化合物と呼ぶことにする。

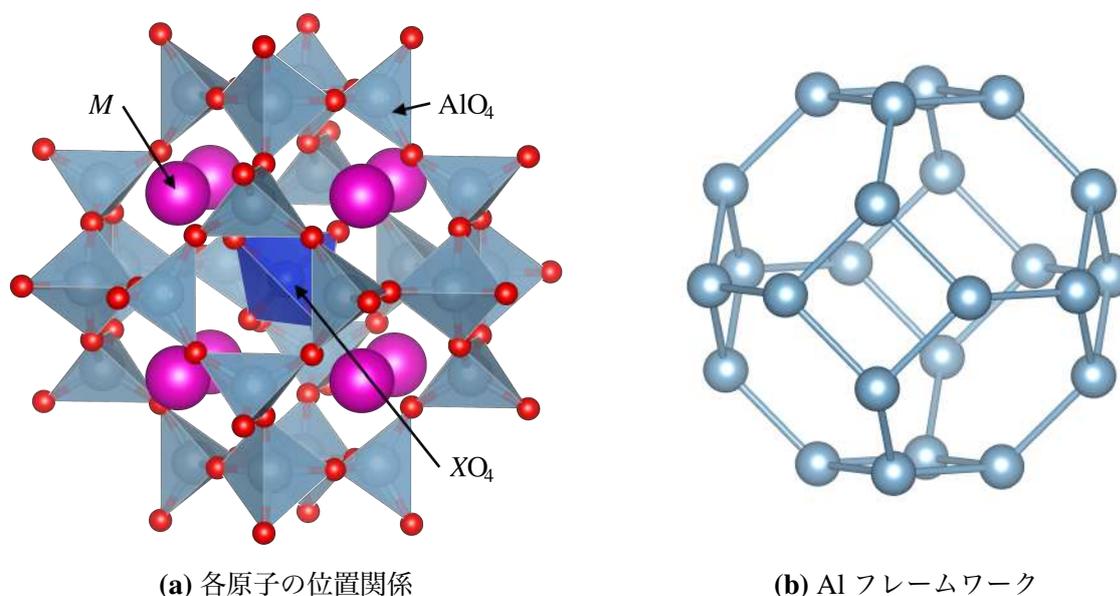


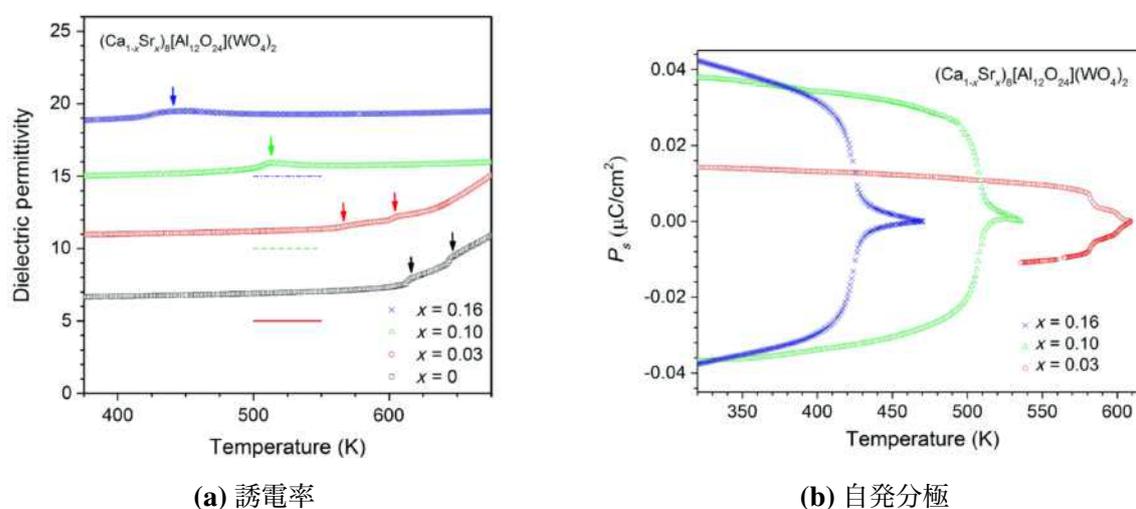
図 1.1: 一般的なアルミネートソーダライト型化合物の結晶構造

表 1.1: アルミネートソーダライト型化合物が取りうる元素 [13–23]

cation $M^{n+}$	anion $XO_4^{m-}$	Framework
$Li^+$ , $Na^+$ , $K^+$ , $Ag^+$ , $Ca^{2+}$	$CrO_4^{2-}$ , $MoO_4^{2-}$ , $WO_4^{2-}$ ,	$[AlO_2]_{12}^{12-}$ , $[BO_2]_{12}^{12-}$ ,
$Mn^{2+}$ , $Fe^{2+}$ , $Zn^{2+}$ , $Sr^{2+}$	$SO_4^{2-}$ , $MnO_4^{2-}$ , $Cl^-$ , $Br^-$ ,	$[AlSiO_4]_6^{6-}$ , $[BeSiO_4]_6^{6-}$ ,
$Cd^{2+}$ , $Pb^{2+}$ , etc.	$I^-$ , $S^{2-}$ , etc.	$[AlGeO_4]_6^{6-}$ , $[GaSiO_4]_6^{6-}$ , etc.

本研究では充填ゼオライト型化合物の中でも、組成式  $M_8[AlO_2]_{12}(XO_4)_2$  で表されるアルミネートソーダライト型化合物を研究対象とした。図 1.1 に一般的なアルミネートソーダライト型化合物の結晶構造を示す。本物質系は  $AlO_4$  酸素四面体が 3 次元的に連なった籠状フレームワークを基本骨格とし、フレームワーク壁面の空隙にカチオン  $M^{n+}$ 、フレームワークの中心にアニオン  $XO_4^{m-}$  酸素四面体が充填された結晶構造を有す (図 1.1(a))。図 1.1(b) に Al 原子だけを抜き出したフレームワーク構造を示す。フレームワークは六角形と四角形の面で構成されており、カチオン  $M^{n+}$  は六角形の空隙にのみ位置する。カチオン  $M^{n+}$  及びアニオン  $XO_4^{m-}$  には多彩な元素を充填することが可能であり、いくつかの組成のものは天然鉱物としても存在する。表 1.1 にその元素選択の自由度を示す。フレームワークは  $AlO_4$  酸素四面体で構成されることが多く、本研究でもそうしたアルミネートソーダライト型化合物にのみ着目しているが、表 1.1 に示すようにフレームワーク自体も元素置換ができ、本物質系は幅広い物質設計が可能であることが分かる。

アルミネートソーダライト型化合物の中でも、特に  $Sr_8[AlO_2]_{12}(CrO_4)_2$  [10],  $(Ca_{1-x}Sr_x)_8[AlO_2]_{12}(WO_4)_2$  ( $x < 0.2$ ) [11],  $(Ca_{0.84}Sr_{0.16})_8[AlO_2]_{12}(MO_4)_2$  [12] の 3 種類は強誘電性を示すことが既に報告されている。図 1.2(a), (b) に  $(Ca_{1-x}Sr_x)_8[AlO_2]_{12}(WO_4)_2$  の

図 1.2:  $(Ca_{1-x}Sr_x)_8[AlO_2]_{12}(WO_4)_2$  の誘電率及び自発分極の温度依存性

それぞれ誘電率及び自発分極の温度依存性を示す。高温相の非極性構造から低温相の極性構造への構造相転移に伴って、誘電異常及び反転可能な自発分極が生じている。一方でその誘電率・誘電異常・自発分極の大きさは一般の強誘電体と比較して非常に小さく、こうした特徴は別のアルミネートソーダライト型化合物強誘電体でも報告されている。そのため本物質系の強誘電性は、一般の強誘電性とは異なる間接型強誘電性であることが示唆されている (2.3.1 項で詳しく述べる)。

このようにアルミネートソーダライト型化合物は、酸素四面体を基本骨格とする環境親和型強誘電体になり得る。しかし元素選択の自由度が非常に高いにも関わらず、上記の3種類以外の組成での物性報告はほとんど無い。加えて、放射光実験の精度で、元素置換によるわずかな構造変化を解明したのは Maeda らによる  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$  の1例のみである。そのため、本物質系の強誘電性に関する統一的な理解は未だなされていない。したがって、本物質系における強誘電性発現機構解明に向けては、より広範な組成での物性相図の作成及び大型放射光施設を用いた構造相転移の解明が必要である。

### 1.3 研究目的

以上を踏まえて本研究では、酸素四面体を基本骨格とする環境親和型強誘電体の設計指針確立に向けて充填ゼオライト型化合物に着目し、本物質系における広範な組成での物性相図の作成、及び大型放射光施設を用いた本物質系の構造相転移の解明、以上の2つを目的として研究を行った。

本研究では、カチオン  $M^{n+}$  サイトに  $\text{Ca}^{2+}$  及び  $\text{Sr}^{2+}$  を置換し、アニオン  $\text{XO}_4^{m-}$  サイトに  $\text{SO}_4^{2-}$  を充填した新規アルミネートソーダライト型化合物  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  を研究対象とした。 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  は、これまでに  $x = 0.0$  (Ca 100%) 及び  $x = 1.0$  (Sr 100%) のエンドメンバーでのみ合成報告がある [15]。先行研究による実験室系での構造解析の結果、これらエンドメンバーの室温相はどちらも極性直方晶  $Pcc2$  であり、 $x = 0.0$  (Ca 100%) は 742 K で高温相の非極性立方晶  $I\bar{4}3m$  へ、 $x = 1.0$  (Sr 100%) は 524 K で高温相の非極性立方晶  $I23$  へと構造相転移することが報告されている [24,25]。つまり、エンドメンバーはどちらも強誘電性相転移を示す強誘電体であることが期待される。しかしながら、室温以下での構造相転移、固溶体の合成、全組成の誘電物性、これらについては報告が無く、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の物性相図は判明していない。したがって新規アルミネートソーダライト型化合物  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の物性相図の作成、及び大型放射光施設を用いた構造相転移の解明は、より広範な組成でのアルミネートソーダライト型化合物の理解に有効であると考えられる (2.3.2 項で詳しく述べる)。

本研究では以上をもとに、新規アルミネートソーダライト型化合物  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  を研究対象として、本節冒頭で述べた2つの研究目的に対して以下の実験を行った。

### 1. $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$ の物性相図の作成

不純物のない  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  多結晶試料を合成し、放射光粉末 X 線回折実験によって、構造相転移とその詳細な相転移温度を調査した。さらに誘電・焦電測定を行うことで構造 - 物性相関を調べ、これらをもとに詳細な物性相図を作成した。

### 2. 大型放射光施設を用いた $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$ の構造相転移の解明

放射光粉末 X 線回折による高精度回折プロファイルをもとに、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  が示す構造相転移の先行研究との類似点、及び各相の結晶構造の特徴について議論を行った。

## 第2章

### 予備知識

#### 2.1 誘電体

##### 2.1.1 分極現象と誘電率

1.1 節の冒頭で述べたように、誘電体という名称は絶縁体と同義である。ただし、どういった性質に着目しているかが異なっており、電気伝導性の低さに着目した場合は絶縁体、電場印加による分極現象に着目した場合は誘電体と呼ばれる。ここで分極現象とは、電場印加によって原子あるいは電子が変位し、正負の電荷分布にズレが生じる現象を指す。この分極を表すベクトル  $\mathbf{P}$  は、微視的には電気双極子モーメント  $\mathbf{p}$  を使って、負電荷から正電荷へ向かうベクトルとして定義される。すなわち、 $+q$  と  $-q$  の電荷が距離  $l$  だけ離れて存在する時、これによる電気双極子モーメントは以下の式で定義され、

$$\mathbf{p} = ql \quad (2.1)$$

これと体積  $V$  を用いて分極  $\mathbf{P}$  は次式で定義される。

$$\mathbf{P} = \frac{\sum \mathbf{p}}{V} \quad (2.2)$$

したがって分極  $\mathbf{P}$  の次元は  $\text{C/m}^2$  であり、誘電体表面の電荷密度に対応する。つまり分極  $\mathbf{P}$  は電束密度  $\mathbf{D}$  と同じ次元の量である。線形応答の範囲では分極  $\mathbf{P}$  と電場  $\mathbf{E}$  の関係は、

$$\mathbf{P} = \chi \cdot \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.3)$$

と書ける。 $\epsilon_0$  は真空の誘電率であり、応答の程度を表す無次元量  $\chi$  は電気感受率と呼ばれる。

図 2.1 のような並行平板コンデンサを考える。起電力  $V$  の電池によって電極に誘起された電荷密度は電束密度  $\mathbf{D}$  と等しく、図 2.1(a) のようにコンデンサ内が真空の場合は、コンデンサ内の電場は、

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{D}}{\epsilon_0} \quad (2.4)$$

となる。したがって、電場と電束密度の関係は以下のように書ける。

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.5)$$

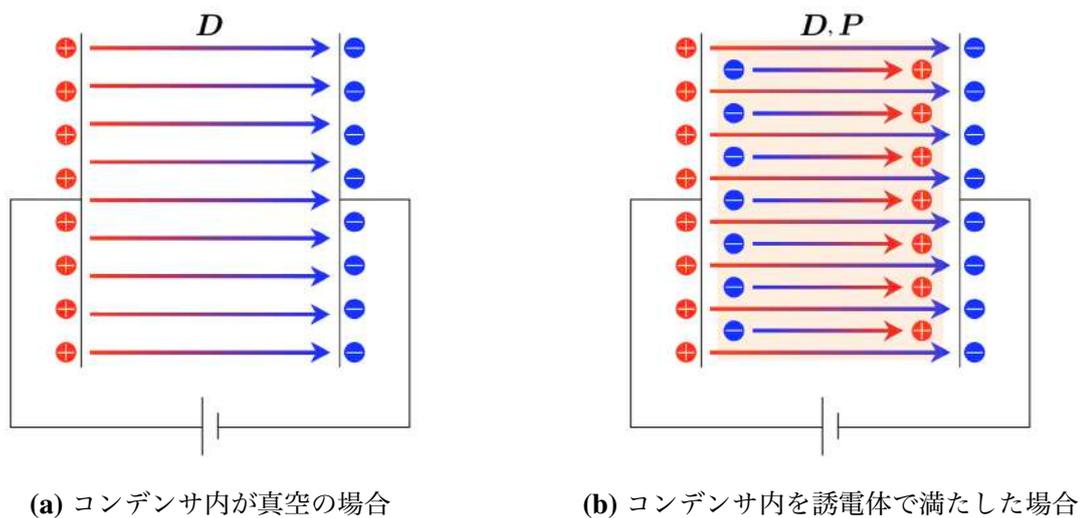


図 2.1: 並行平板コンデンサ

次に, 図 2.1(b) のようにコンデンサ内を誘電体で満たした場合を考える. この場合, 電場によって誘電体表面に誘起された電荷が電極表面の電荷と打ち消し合い, 一見すると正味の電荷が減っているように見える. すなわち誘電体内の電場の大きさは,

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{D} - \mathbf{P}}{\varepsilon_0} \quad (2.6)$$

となり, 図 2.1(a) の真空の場合と比べて小さくなる. これを (2.5) 式と同じように電束密度  $\mathbf{D}$  について整理すると, 以下の関係式を得る.

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.7)$$

この関係式に (2.3) 式を代入すると,

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0(1 + \chi) \mathbf{E} = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E} \quad (2.8)$$

という関係式を得る. ここで  $\varepsilon = 1 + \chi$  としたが, この無次元量  $\varepsilon$  が, 印加電場  $\mathbf{E}$  と実際に観測される電束密度  $\mathbf{D}$  を結びつける物質固有の量であり, 比誘電率あるいは単に誘電率と呼ばれている.

並行平板コンデンサの静電容量  $C$  は, 印加電圧  $V$  とそれによって誘起された電荷  $Q$  を用いて,

$$C = \frac{Q}{V} \quad (2.9)$$

と書けるが, 電束密度の絶対値  $D$  は単位面積あたりの電荷  $Q$  で定義されることから, 並行平板コンデンサの電極面積  $S$  を用いて,

$$C = \frac{DS}{V} \quad (2.10)$$

と書き直せる. 電極間距離  $d$  を用いて, この式に (2.8) 式を代入すると, 最終的に以下の関係式を得る.

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon S}{d} \quad (2.11)$$

したがって, 大容量のコンデンサを作るには誘電率の大きな物質を用いる必要があり, 誘電率  $\varepsilon$  は誘電体としての性能を表していることが分かる.

## 2.1.2 複素誘電率

2.1.1 項では静的な電場に対する電気変位を考えた. 一般的には, 時間変動する交流電場  $\mathbf{E}(t)$  に対して分極  $\mathbf{P}(t)$  の応答に遅れが生じる. 交流電場  $\mathbf{E}(t)$  及びそれに応答する電束密度  $\mathbf{D}(t)$  を以下のように定義する.

$$\mathbf{E}(t) = E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.12)$$

$$\mathbf{D}(t) = D_0 e^{-i(\omega t - \delta)} \quad (2.13)$$

すなわち交流電場  $\mathbf{E}(t)$  に対して, 電束密度  $\mathbf{D}(t)$  の位相が  $\delta$  だけ遅れると仮定する. (2.12), (2.13) 式を  $\mathbf{E}(t)$  と  $\mathbf{D}(t)$  の関係式として解くと,

$$\mathbf{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon \mathbf{E}(t) \quad (2.14)$$

となり電場が時間変動する場合でも, (2.8) 式と同様に誘電率  $\varepsilon$  が2つを結びつける量であることが分かる. ただしこの場合, 誘電率  $\varepsilon$  は以下のように複素数でなければならない.

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (2.15)$$

この誘電率は複素誘電率と呼ばれ, 実部は本質的な誘電率, 虚部は位相の遅れを表している. (2.14) 式より, 誘電率の実部  $\varepsilon'$  と誘電率の虚部  $\varepsilon''$  は,

$$\varepsilon' = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \cos \delta \quad (2.16)$$

$$\varepsilon'' = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \sin \delta \quad (2.17)$$

と書くことができ, これらの比をとると,

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \tan \delta \quad (2.18)$$

となる. この  $\tan \delta$  は誘電正接と呼ばれており, 位相のズレにより生じる誘電体内部のエネルギー損失の割合を表している. この誘電正接  $\tan \delta$  は温度・周波数に強く依存し, 一般的には高温・低周波ほど値が大きくなる.

## 2.2 強誘電体

### 2.2.1 強誘電性と空間対称性

中心対称性の破れた極性結晶構造を有していて、自発的な分極現象が生じている物質は結晶学的には強誘電体に分類される、と 1.1 節で述べた。一般的には強誘電体の定義は、その自発分極が電場によって反転可能であること、すなわち図 2.2 のような、 $P$ - $E$  履歴曲線が実験的に観測されることである。この特性は、強磁性体が示す  $M$ - $H$  履歴曲線と類似しており、強磁性体の場合はスピンの、強誘電体の場合は電気双極子が同じ方向に整列 (強的秩序) することで、この特性が表れている。この強的秩序による自発分極は、強磁性体で言うところの自発磁化と類似しており、強磁性体における強磁性相転移と同様に、ある種の相転移によって生じる。強誘電体の場合、それは正負イオンの相対的な変位を引き起こす構造相転移 (強誘電性相転移) である。したがって強誘電体を理解するためには、結晶構造と対称性の理解が欠かせない。

物質の対称性は 32 個の点群で分類されるが、そのうち中心対称性を持たない点群は 21 個あり、さらに極性を有する点群はそのうちの 10 個 (1, 2,  $m$ ,  $mm2$ , 3,  $3m$ , 4,  $4mm$ , 6,  $6mm$ ) しかない。これら 10 個の点群を極性点群と呼ぶ。実際には物質の対称性は、並進操作を点群に付け加えた、空間群と呼ばれる 230 個に分類され、議論されることが多い。極性な空間群はこのうち 68 個あり、強誘電体の強誘電相の対称性は必ずこの 68 個に分類される。図 2.3 に、代表的な強誘電体である  $\text{PbTiO}_3$  の強誘電相の原子変位を示す。 $\text{PbTiO}_3$  の対称性は、高温では非極性な空間群  $Pm\bar{3}m$  に分類されるが、約 763 K での構造相転移後、原子が変位することによって極性な空間群  $P4mm$  へと変化する。その結果、正負イオンの相対的な変位が生じて強誘電性が発現する。物質の結晶構造が判明すれば、その物質が強誘電体であるかどうか対称性から判断できる。そのため、抗電場が非常に高い・電気伝導性が高いなどの理由で、電気測定によって図 2.2 の  $P$ - $E$  履歴曲線を確認できない物質においては、その物質の対称性が強誘電性を議論する手法となり得る。

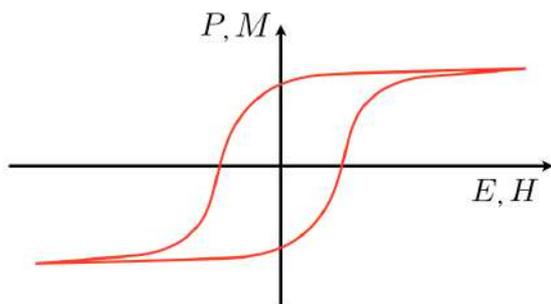


図 2.2: 強誘電体あるいは強磁性体の履歴曲線

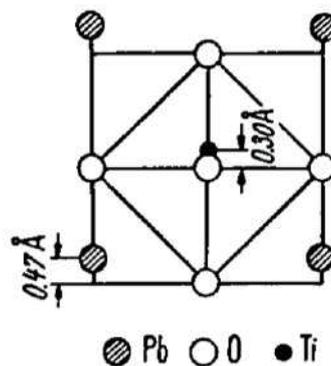


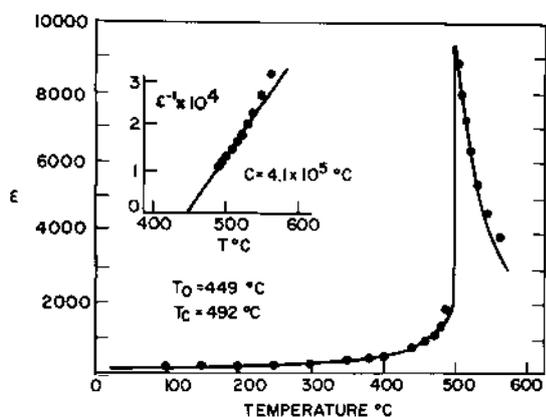
図 2.3:  $\text{PbTiO}_3$  強誘電相  $P4mm$  の原子変位 [26]

## 2.2 強誘電体

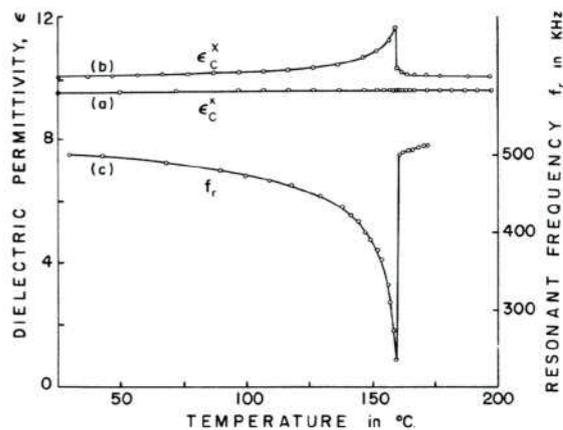
## 2.2.2 間接型強誘電性

強誘電体が示す強誘電性相転移には、正負のそれぞれの電荷を帯びたイオンが相対的に変位する変位型と、永久双極子を持つ分子等が秩序配向する秩序 - 無秩序型の2種類がある。図2.3で紹介した  $\text{PbTiO}_3$  は、変位型の強誘電性相転移を示す。変位型の相転移では、相転移温度に近づくにつれて振動数が減少するフォノン(ソフトモード)が存在し、そのソフトモードが相転移温度で不安定化することで相転移が生じる。その結果として自発分極が生じることから分かるように、変位型の強誘電性相転移を駆動するソフトモードは波数0の横波光学モード、ブリルアンゾーン原点すなわち  $\Gamma$  点のモード(強誘電性ソフトモード)である。こうした変位型の強誘電性相転移では、図2.4(a)に示すように、強誘電性相転移温度近傍で誘電率が発散的に増大する。ここで、強誘電性ソフトモードは分極揺らぎであるため、強誘電性相転移における第一秩序変数は分極  $P$  である。このようなタイプの強誘電性を、直接型強誘電性 (Proper Ferroelectricity) と呼ぶ。

一方で直接型強誘電性とは異なり、強誘電性相転移を駆動する第一秩序変数が分極  $P$  ではない強誘電性が存在する。このようなタイプの強誘電性を間接型強誘電体 (Improper Ferroelectricity) と呼ぶ。図2.4(b)に代表的な間接型強誘電体である  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  の誘電率を示す。 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  の誘電率は、直接型強誘電体と比較して非常に小さく、強誘電性相転移温度近傍でも誘電率が発散的に増大しない。このように誘電特性だけ見ると、 $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  は強誘電体のように見えないが、確かに自発分極が存在し [29]、その対称性も極性な空間群  $Pba2$  である [30]。自発分極の大きさも誘電率と同様に、直接型強誘電体と比較して非常に小さい値であることが知られている。なお  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  は、ブリルアンゾーン境界のソフトモー



(a) 直接型強誘電体  $\text{PbTiO}_3$  の誘電率の温度依存性。内挿図は常誘電相における逆誘電率の温度依存性を示している。[27]



(b) 間接型強誘電体  $\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$  の  $c$  軸方向の自由誘電率  $\epsilon_c^x$ 、束縛誘電率  $\epsilon_c^y$ 、ピエゾ共振周波数  $f_r$  の温度依存性。[28]

図 2.4: 強誘電体の誘電率の温度依存性

ドが不安定化することによって強誘電性相転移が生じており、第一秩序変数は分極  $P$  を伴わない原子変位である。

間接型強誘電体は誘電率が非常に小さいため、従来の大容量キャパシタ用誘電体の代替材料にはなり得ないが、付録 C で紹介する焦電発電においては、従来の鉛含有ペロブスカイト型強誘電体に匹敵する性能を示す [12]。

## 2.3 アルミネートソーダライト型化合物の先行研究

### 2.3.1 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$

アルミネートソーダライト型化合物の強誘電性における初めての報告例は、Rossignal らによって報告された  $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{CrO}_4)_2$  [10] であるが、ここでは最も詳細に強誘電性が研究された、Maeda らによる  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$  の先行研究 [11] を紹介する。放射光実験による結晶構造解析の結果、 $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$  の常誘電相では、フレームワーク内部の  $\text{WO}_4$  酸素四面体は3つの等価な安定位置を持ち、フレームワークを構成する  $\text{AlO}_4$  酸素四面体に比べて激しい熱振動をしていることが報告された (図 2.5(a))。一方で強誘電相では、 $\text{WO}_4$  酸素四面体の配向は秩序化し、その結果として単位胞の取り換えが行われている (図 2.5(b))。結晶構造解析の結果だけを見ると、 $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$  は秩序 - 無秩序型の相転移を示すように見える。しかしながら、Maeda らは結晶構造解析と相補的に第一原理計算も行っており、 $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$  はブリルアンゾーン境界に3つのソフトモードを有していて、変位型の相転移の特徴も有していると報告している (図 2.6)。これらのソフトモードは全て、 $\text{WO}_4$  酸素四面体が大きく変位するモードである。以上の結果を用いて Maeda らは、3つのソフトモードは  $\text{WO}_4$  酸素四面体の大きな熱振動によって安定に保たれているが、温度低下に伴って  $\text{WO}_4$  酸素四面体の熱振動が減少することで、これらのモード (あるいはその内のいくつか) が不安定化することで構造相転移と  $\text{WO}_4$  酸素四面体の秩序化が生じていると提案している。すなわち  $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$  の強誘電性は、 $\text{WO}_4$  酸素四面体の熱振動の減少が駆動する、超格子構

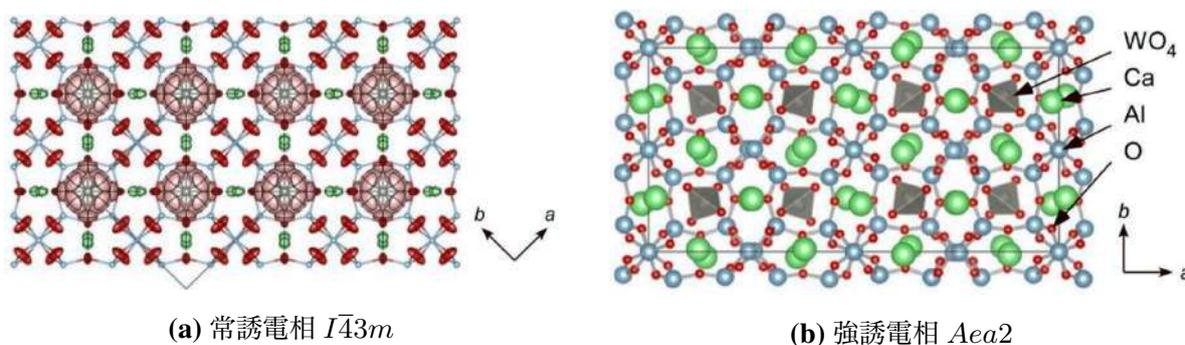


図 2.5: 放射光粉末 X 線回折により決定された  $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$  の結晶構造 [11]

## 2.3 アルミネートソーダライト型化合物の先行研究

15

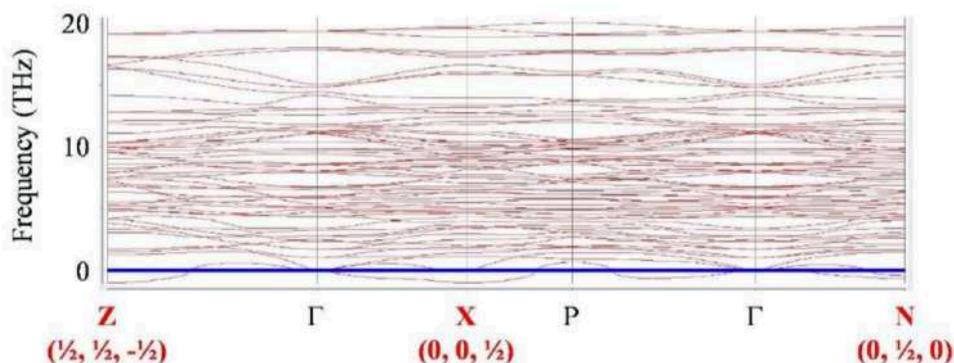


図 2.6: 第一原理計算による  $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$  のフォノン分散 [11]

造の形成を伴う変位型の相転移であると報告している。

ソフトモードがブリルアンゾーン境界のモードであることに加えて、図 1.1 に示すように誘電率・誘電異常・自発分極の値が非常に小さいことから、Maeda らはこの  $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$  が間接型強誘電体であると報告している。Maeda らは  $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$  の Ca サイトへの Sr 置換効果についても報告しており、Sr 20% 置換までの詳細な相図を作成している (図 2.7)。また、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$  が Sr 置換によって逐次相転移を示さなくなるだけでなく、強誘電性相転移を示す相線が  $x = 0.20$  で急激に落ち込むことを明らかにしている。

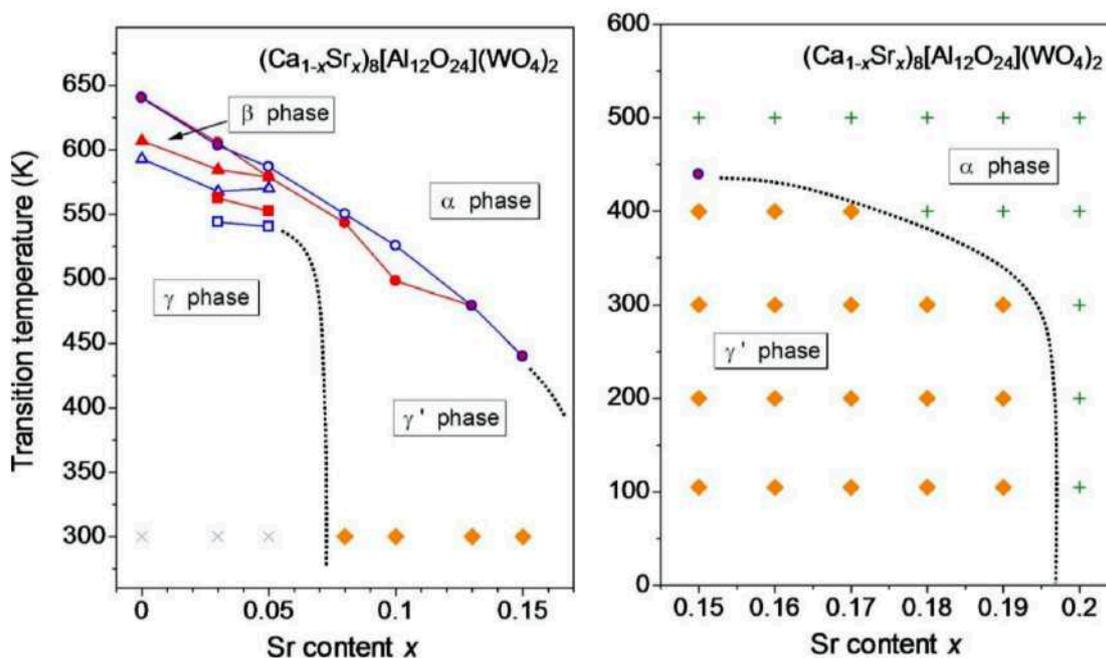


図 2.7:  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$  の相図 [11]

### 2.3.2 母相の結晶構造

全てのアルミネートソーダライト型化合物の母相 (最高温相) の結晶構造は, 理想的には図 1.1 のような最も対称性が高い結晶構造になる. しかしこれまでの先行研究により, いくつかの充填ゼオライト型化合物は, 母相の時点で既に結晶構造に歪みが生じていることが分かっている [11, 24, 31]. その歪みはフレームワークの六角形の面に充填されたカチオン  $M^{n+}$  による  $MO_6$  酸素多面体で理解することができ, アルミネートソーダライト型化合物はこの酸素多面体構造, すなわち母相の局所歪みで分類が可能である. 分類した結果を表 2.1 に示す.

既に強誘電性が報告されている  $Ca_8[AlO_2]_{12}(WO_4)_2$  や  $Ca_8[AlO_2]_{12}(MoO_4)_2$ , 構造解析の結果から強誘電性が期待される  $Ca_8[AlO_2]_{12}(SO_4)_2$  の母相は, 非極性立方晶  $I\bar{4}3m$  である. これら強誘電性を示す (期待される) アルミネートソーダライト型化合物では, フレームワークの六角形が内側に歪むことで,  $MO_6$  酸素多面体が歪んでいる. その結果  $M-O$  間距離が短くなり,  $M^{n+}$  イオンが片側に押し出されている. この構造を I 型とする.

一方で強誘電性を示さない  $Sr_8[AlO_2]_{12}(WO_4)_2$  や  $Sr_8[AlO_2]_{12}(MoO_4)_2$  の母相は, 非極性構造の  $Im\bar{3}m$  である. これらのアルミネートソーダライト型化合物では, フレームワークの六角形は全く歪んでおらず,  $MO_6$  酸素多面体は対称的な六角形のままである. この構造は I 型に比べて  $M-O$  間距離にゆとりがあり,  $M^{n+}$  イオンは六角形のちょうど中心に位置する. これは図 1.1 で示した最も対称性の高い結晶構造であり, この構造を II 型とする.

表 2.1: 母相の結晶構造による分類 [11, 24, 25, 31, 32]. 物質名の右に基底状態の極性の有無を記す.

I 型 $I\bar{4}3m$	II 型 $Im\bar{3}m$	III 型 $I23$
$Ca_8[AlO_2]_{12}(WO_4)_2$ (polar) $Ca_8[AlO_2]_{12}(MoO_4)_2$ (polar) $Ca_8[AlO_2]_{12}(SO_4)_2$ (polar)	$Sr_8[AlO_2]_{12}(WO_4)_2$ (non-polar) $Sr_8[AlO_2]_{12}(MoO_4)_2$ (non-polar)	$Sr_8[AlO_2]_{12}(SO_4)_2$ (polar)

## 2.3 アルミネートソーダライト型化合物の先行研究

$\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  は構造解析の結果から強誘電性が期待されているが、母相の結晶構造は非極性立方晶  $I23$  であり、I 型とは少し異なっている。 $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  のフレームワークの六角形部分は I 型と同様に歪んでおり、それに付随して  $\text{MO}_6$  酸素多面体も歪んでいる。しかしながら、 $M^{n+}$  イオンの安定位置が六角形の中心部分と押し出された部分の二箇所にスプリットしており、この点が I 型と異なっている。この結晶構造を III 型とする。

以上のように、母相の  $\text{MO}_6$  酸素多面体構造で充填ゼオライト型化合物を分類してみると、母相の  $\text{MO}_6$  酸素多面体構造が歪んでいるもののみが強誘電性を示すことが分かる。したがって、母相の局所歪みから基底状態の極性の有無がある程度予想できそうである。2.3.1 項で紹介した  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$  では、 $x = 0.20$  で強誘電性が消失していることが確認されたが、Sr を置換することで II 型の母相が安定化し、I 型の母相が維持できなくなったことが強誘電性消失の起源だと考えることも可能である。その場合、異なる  $\text{MO}_6$  酸素多面体構造を有する充填ゼオライト型化合物同士を固溶させていくと、中間領域での局所歪みの形状については自明ではなく、中間領域での構造 - 物性相関は非常に興味深い。

アルミネートソーダライト型化合物同士の固溶体については、I 型と II 型のものについては既に先行研究があるが [11, 12]、我々の知る限りそれ以外のもの同士での報告は無い。そのため、I 型の  $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  と III 型の  $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の固溶体  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  についての研究は、アルミネートソーダライト型化合物に対する知見を深めるためには最適であると考えられる。

## 第3章

# 実験方法

### 3.1 試料作製

本研究の全ての測定は、固相反応法で作製した多結晶試料を用いて行った。作製した試料は  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  ( $x = 0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90, 0.92, 0.94, 0.96, 0.98, 1.00$ ) の 15 種である。原料粉末には  $\text{CaCO}_3$  (純度 99.9%),  $\text{SrCO}_3$  (純度 99.9%),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (純度 99.99%),  $\text{CaSO}_4$  (純度 99%),  $\text{SrSO}_4$  (純度 99.9%) を用いた。これらの試料を化学量論比で秤量し、瑪瑙乳鉢及び乳棒を用いて、エタノールを溶媒とした湿式混合を 30 分程度行った。溶媒乾燥後、混合した原料粉末に油圧プレス機を用いて 20 MPa の圧力を加え、ペレット状の圧粉体へと成型した。加工した原料粉末は、大気中で 12 時間焼成した。その後、焼成時に生じた試料の不均一性、いわゆる焼きムラを無くすため、試料を一度粉碎し、再び成型・大気中焼成を施した。

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  は固溶体についての合成報告は無く、固相反応法での最適な焼成温度が判明していない。そこで本研究では、1100 - 1400 °C の温度範囲で最適な焼成温度の探索を行った (付録 A 参照)。

### 3.2 実験室粉末 X 線回折実験

作製した多結晶試料が単相であることを確認するため、及び元素置換に伴う室温相の対称性の変化を確認するため、実験室粉末 X 線回折実験を行った。

実験は Rigaku 社の RINT2000 X-RAY DIFFRACTOMETER による、集中法光学系を用いて行った。X 線発生装置には封入管型の Cu を使用し、Cu ターゲットの特性 X 線のうち、 $\text{CuK}\alpha$  線 ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}, 1.5444 \text{ \AA}$ ) を線源として用いた。 $\text{CuK}\beta$  線の除去には Ni フィルターを用いた。試料及び検出器を入射 X 線に対して回転させる  $\theta - 2\theta$  法による一次元連続測定を  $2\theta = 10^\circ \sim 80^\circ$  の範囲で行い、 $0.01^\circ$  ステップの回折データを得た。試料及び検出器はそれぞれ毎分  $1^\circ$ 、毎分  $2^\circ$  ずつ回転させた。

測定に用いる多結晶試料は、あらかじめ瑪瑙乳鉢及び乳棒を用いて 10 分程度粉碎した。粉碎した試料を、エタノールと共にガラス板に均一になるように塗りつけ、十分にエタノールが乾燥した後に測定を行った。

### 3.3 放射光粉末 X 線回折実験

相図作成, 及び結晶構造解析のため, 放射光粉末 X 線回折実験を行った.

実験は大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL02B2 による, Debye-Scherrer 光学系を用いて行った. 線源には, 白色放射光 X 線を二結晶分光器で単色化したものを用いた. 単色化にあたって, Sr の蛍光 X 線 (K 吸収端 16.1 keV) を避けるため, 線源のエネルギーを 16 keV とした. 波長校正には  $\text{CeO}_2$  の標準試料を用い, RIETAN-FP [33] を用いた Rietveld 法によるフィッティングで波長を決定した. なお測定は二度行い, それぞれの測定で波長が  $\lambda = 0.775522 \text{ \AA}$ ,  $0.774493 \text{ \AA}$  と異なっている.

検出器には, 6 個の一次元半導体検出器 (MYTHEN) からなる多連装型半導体検出器を使用した [34]. 半導体検出器間にギャップがあるため, 異なる  $2\theta$  角度で 2 回露光を行う測定 (Double-Step mode: 図 3.1(a)), または  $2\theta$  軸を固定した逐次測定 (Single-Step mode: 図 3.1(b)) により,  $2\theta$  が連続した回折データを得た. Double-Step mode では  $2\theta = 2 \sim 78^\circ$ , Single-Step mode では  $2\theta = 0 \sim 38^\circ$  の範囲で測定を行い, 両測定とも  $0.006^\circ$  ステップの回折データを得た. 全ての測定を, 試料への  $\text{N}_2$  ガス吹き付けによって温度制御し,  $T = 100 \sim 1100 \text{ K}$  の範囲で測定を行った. Double-Step mode では, 高精度なデータが広角まで測定可能であり, 得られたデータは結晶構造解析に利用した. 一方で Single-Step mode では, Non-Ambient な状況下で逐次測定が可能であり, 得られたデータは相図作成に利用した.

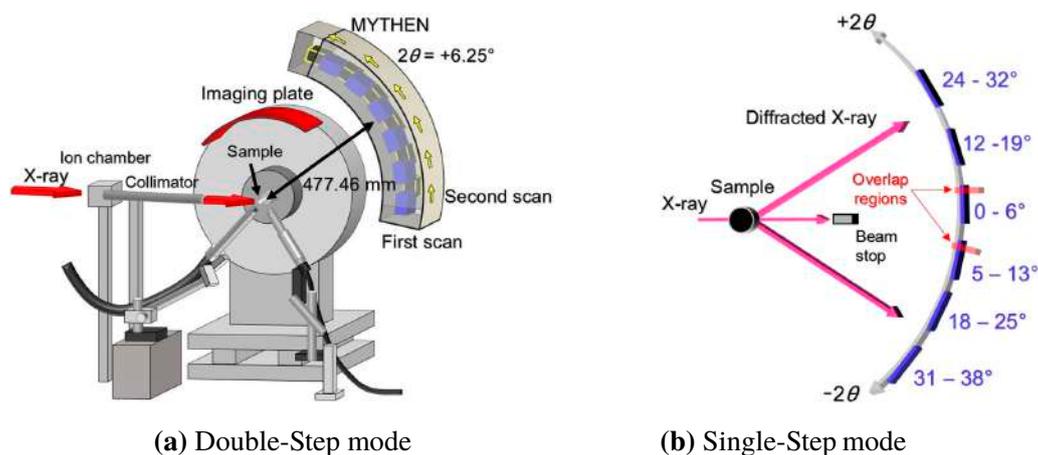


図 3.1: 多連装型半導体検出器を用いた測定方法 [34]

測定に用いる多結晶試料は, あらかじめ瑪瑙乳鉢及び乳棒を用いて 10 分程度粉砕した. 粉砕した試料を, 直径 0.2 mm のガラスキャピラリーに詰め, キャピラリー内部を Ar ガスで置換し, キャピラリーを封止した後に測定を行った.

## 3.4 誘電測定

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の構造 - 物性相関を評価するため、誘電測定を行った。

電気容量測定には Agilent 社の E4980A Precision LCR meter を使用し、1 k, 10 k, 100 k, 1 MHz の 4 周波数で測定を行った。測定試料は多結晶試料を加工することで得た。研磨紙を用いて、段階的に多結晶試料を削り、厚さ 200  $\mu\text{m}$  程度の円盤状へと加工した。この円盤状試料に電極を接着し、測定を行った。得られた電気容量  $C$ 、真空の誘電率  $\epsilon_0$ 、試料の厚さ  $d$ 、及び電極面積  $S$  より、以下の式を用いて誘電率  $\epsilon$  を算出した。

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d} \quad (3.1)$$

室温以上と室温以下での誘電測定で異なる点を以下に記す。

### 3.4.1 高温誘電測定

実験は、外部との信号入出力かつ温度制御が可能な高温用チャンバー内で行った。温度制御には LINKAM 社の T95 Temperature Programmer を用い、 $T = 300 \sim 770$  K の温度範囲で測定を行った。全ての測定は  $\text{N}_2$  ガス雰囲気で行った。LCR meter から測定試料近くまでは、総ケーブル長約 1.2 m の同軸ケーブルで接続した。測定試料に用いる電極には、770 K までの耐熱性を考慮して 500  $^\circ\text{C}$  焼成の銀ペーストを用いた。加工した円盤状試料の両面に電極として銀ペーストを塗布し、これを測定試料とした。

### 3.4.2 低温誘電測定

実験は、He ベッセル内で行った。温度制御には液体 He 及び He ガスを直接用い、 $T = 4.2 \sim 300$  K の温度範囲で測定を行った。LCR meter から測定試料近くまでは、総ケーブル長約 2.3 m の同軸ケーブルで接続した。LCR meter を用いた測定、特に測定精度限界付近での電気容量測定では、測定回路自体の寄生リアクタンス成分が無視できない。そのため、高温誘電測定と比較して総ケーブル長が長い本測定は、絶対値の精度が低いことが予想される。そこで本研究では、本測定で得られた誘電率  $\epsilon_{LT}(T)$  と、高温誘電測定で得られた誘電率  $\epsilon_{HT}(T)$  とが  $T = 300$  K で一致すると仮定して、以下の式のように  $\epsilon_{LT}(T)$  に定数を加えた。つまり本測定の結果が、高温誘電測定の結果と上手く接続すると仮定した。

$$\epsilon_{HT}(T) = \epsilon_{LT}(T) + (\epsilon_{HT}(T = 300\text{K}) - \epsilon_{LT}(T = 300\text{K})) \quad (3.2)$$

測定試料に用いる電極には、試料と電極の熱膨張差を考慮して銀ペーストを使わず、代わりに Pt をスパッタすることで、これを測定試料とした。

## 3.5 焦電測定

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の強誘電性を評価するため、焦電測定を行った。

微小電流測定には Keithley 社の 6430 Sub-Femtoamp Remote SourceMeter を使用した。測定試料には、誘電測定と同じものを用いた。全ての測定で、ポーリング電場  $E$  が  $\pm 10$  kV/cm となるように、以下の式を用いて試料の厚さ  $d$  によってポーリング電圧  $V$  を変化させた。

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

誘電測定では主に同軸ケーブルを用いたが、本測定では芯線 - 外部導体間のリーク電流を避けるため、芯線 - 外部導体間に中間導体が挟まった三重同軸ケーブルを用いた。芯線と中間導体を等電位にすることで、芯線 - 中間導体間でリーク電流が生じず、微小な電流の読み取りが可能になる。室温以上と室温以下での焦電測定で異なる点を以下に記す。

### 3.5.1 高温焦電測定

実験は高温誘電測定と同様に、外部との信号入出力かつ温度制御が可能な高温用チャンバー内で行った。温度制御には LINKAM 社の T95 Temperature Programmer を用い、 $T = 300 \sim 770$  K の温度範囲で、昇温速度 10 K/min で測定を行った。全ての測定は  $\text{N}_2$  ガス雰囲気で行った。SourceMeter から高温用チャンバーまでを三重同軸ケーブルで接続し、高温用チャンバー全体をグラウンドと等電位にした。

### 3.5.2 低温焦電測定

実験は、Quantum Design 社の Physical Property Measurement System (PPMS) 内で行った。専用プローブを用いて  $T = 10 \sim 300$  K の温度範囲で、昇温速度 10 K/min で測定を行った。SourceMeter から専用プローブまでを三重同軸ケーブルで接続し、専用プローブ全体をグラウンドと等電位にした。

## 第4章

# $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$ 物性相図

### 4.1 放射光粉末 X 線回折実験

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の構造相転移の探索, 及び相転移温度決定のために, 放射光 X 線を用いた, 温度変化中における放射光粉末 X 線回折パターンのその場観察を行った. 各組成における立方晶 404 反射の温度変化を, 図 4.1 に等高線図で示す.

まずはじめに, Ca rich 試料 ( $x = 0.0 \sim 0.4$ ) の結果について説明する. Cuesta らの報告によると,  $x = 0.0$  の試料は 742 K で, 立方晶  $I\bar{4}3m$  から直方晶  $Pcc2$  へと構造相転移する [24]. したがって, 構造相転移による対称性の低下に伴い, 立方晶  $h0h$  反射が 2 つにスプリットすることが予想される.  $x = 0.0$  の試料における実験結果を図 4.1(a) に示す. 直方晶  $Pcc2$  への構造相転移に伴って, 立方晶 404 反射が 2 つにスプリットする様子を, 本研究でも観測した. この立方晶 404 反射のスプリットは連続的であり,  $x = 0.0$  の試料の直方晶  $Pcc2$  への構造相転移が 2 次相転移的であることが分かる. Ca サイトに Sr を置換した  $x = 0.1 \sim 0.4$  の試料における実験結果を, それぞれ図 4.1(b) ~ (d) に示す.  $x = 0.0$  の試料の直方晶  $Pcc2$  への構造相転移は, Sr 30% 置換 ( $x = 0.4$ ) までは Sr 置換に伴って相転移温度が減少し, Sr 40% 置換 ( $x = 0.4$ ) で消失することを本研究で明らかにした. さらに本実験では,  $x = 0.0$  の試料において, 280 K での熱膨張率の変化を新たに見出した. これまでにこの異常についての報告は無く, この異常は未報告の構造相転移を示すものである. この新たな異常は, Sr 10% 置換 ( $x = 0.1$ ) では不明瞭である.

次に, Sr rich 試料 ( $x = 0.8 \sim 1.0$ ) の結果について説明する. Banno らによって,  $x = 1.0$  の試料は 524 K で, 立方晶  $I23$  から直方晶  $Pcc2$  へと構造相転移することが報告された [25]. したがって  $x = 0.0$  の試料の場合と同様に,  $x = 1.0$  の試料でも立方晶  $h0h$  反射が 2 つにスプリットすることが予想される.  $x = 1.0$  の試料における実験結果を図 4.1(o) に示す.  $x = 0.0$  の場合と同様に, 直方晶  $Pcc2$  への構造相転移に伴って, 立方晶 404 反射が 2 つにスプリットする様子を, 本研究でも観測した.  $x = 1.0$  の試料でも立方晶 404 反射のスプリットは連続的であり,  $x = 1.0$  の試料においても, 直方晶  $Pcc2$  への構造相転移が 2 次相転移的であることが分かる. Sr サイトに Ca を置換した  $x = 0.8 \sim 0.98$  の試料における実験結果を, それぞれ図 4.1(i) ~ (n) に示す. Ca rich 試料の場合, 直方晶  $Pcc2$  への構造相転移は Sr 30% 置換 ( $x = 0.3$ ) まで確認できた. 一方で Sr rich 試料における直方晶  $Pcc2$  への構造相転移は, Ca rich 試料と同様に

## 4.1 放射光粉末 X 線回折実験

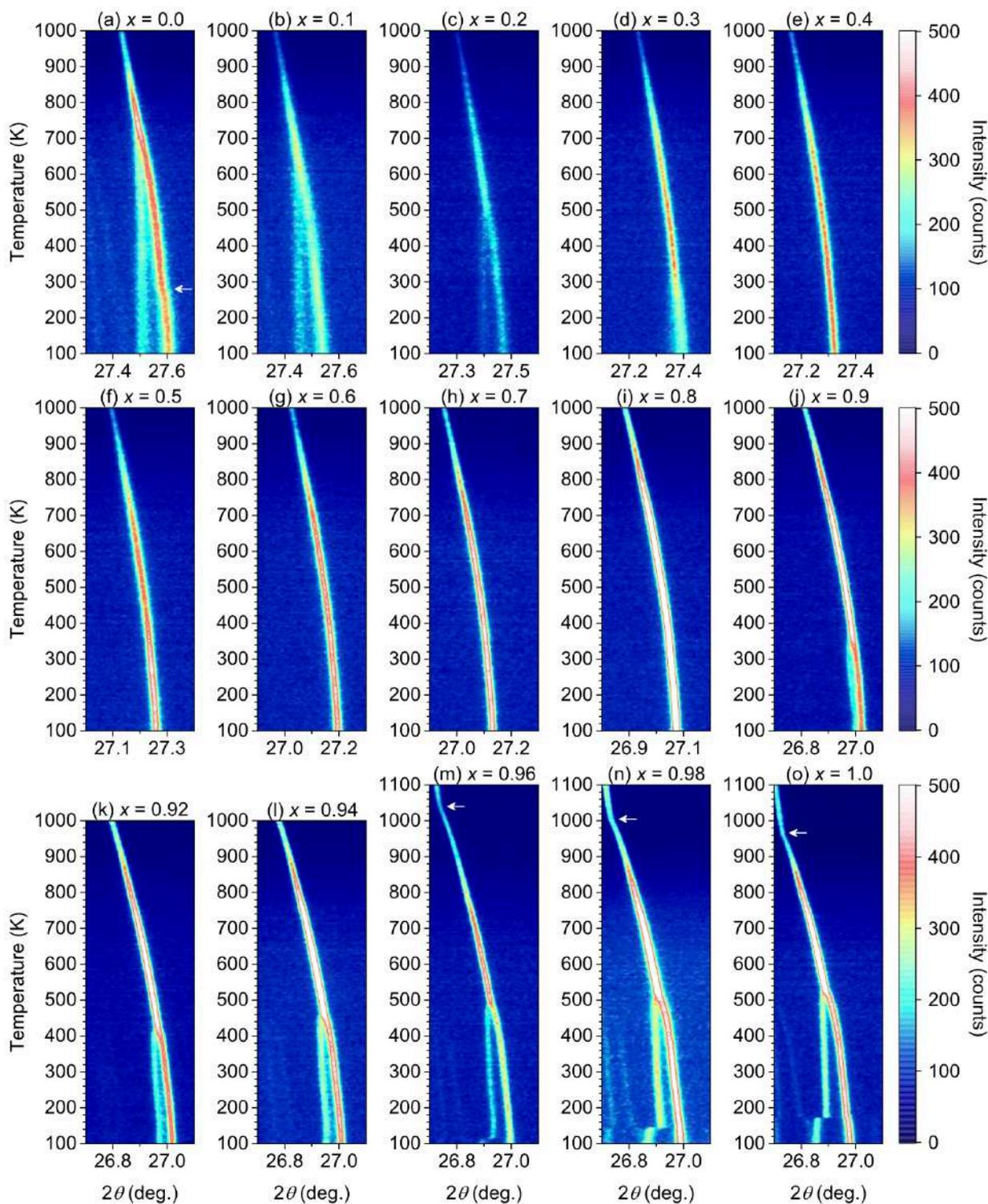


図 4.1:  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  における放射光粉末 X 線回折プロファイルの温度変化. (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.1$ , (c)  $x = 0.2$ , (d)  $x = 0.3$ , (e)  $x = 0.4$ , (f)  $x = 0.5$ , (g)  $x = 0.6$ , (h)  $x = 0.7$ , (i)  $x = 0.8$ , (j)  $x = 0.9$ , (k)  $x = 0.92$ , (l)  $x = 0.94$ , (m)  $x = 0.96$ , (n)  $x = 0.98$ , (o)  $x = 1.0$  の 15 組成における立方晶 404 反射の温度変化を等高線図で示している.

異種元素置換に伴って相転移温度が減少し, Ca 20% 置換 ( $x = 0.8$ ) で消失する. さらに本実験では,  $x = 1.0$  の試料において, 170 K での不連続なピークシフト, そして 966 K での熱膨張率の変化の2つの異常を新たに見出した. これまでにこれらの異常についての報告は無く,  $x = 1.0$  の試料についても未報告の構造相転移の存在を明らかにした. 170 K でのピークシフトは不連続であり, この構造相転移が1次相転移的であることを示している. この構造相転移は Ca 置換に伴って相転移温度が減少し, Ca 6% 置換の試料 ( $x = 0.94$ ) では, 少なくとも 100 K 以上の温度範囲では確認できない. 一方で, 966 K での構造相転移は,  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の示す構造相転移の中で唯一, 異種元素置換に伴って相転移温度が上昇している.

$x = 0.4 \sim 0.8$  の試料については, 少なくとも 100 K 以上の温度範囲では構造相転移は観測されなかった.

## 4.2 誘電測定

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の構造 - 物性相関を調べるため, 誘電測定を行った. 構造相転移に伴う誘電異常と, 異種元素置換によるその変化を図 4.2 に示す. なお全組成・全温度範囲の測定結果は付録 B に記しており, 全ての試料で誘電率は約 6 程度であった.

まずはじめに, Ca rich 試料 ( $x = 0.0 \sim 0.4$ ) 及び Sr rich 試料 ( $x = 0.8 \sim 1.0$ ) における, 直方晶  $Pcc2$  への構造相転移に対応する誘電測定の結果を議論する. 前節の放射光粉末 X 線回折実験で,  $x = 0.0, 1.0$  の試料が示す直方晶  $Pcc2$  への構造相転移は, どちらも異種元素置換に伴って相転移温度が低下し, Sr 40% 置換 ( $x = 0.4$ ) あるいは Ca 20% 置換 ( $x = 0.8$ ) で構造相転移が消失する様子を観測した. 図 4.2(a), (b) にこれらの試料における 300 ~ 770 K の温度範囲での誘電率の温度依存性を示す. 誘電測定においても, 放射光粉末 X 線回折実験の結果とよく対応する誘電異常を観測した. 直方晶  $Pcc2$  への構造相転移は, 非極性構造から極性構造への構造相転移であり, 自発分極が生じる強誘電性相転移だと考えられる. しかしながら, 図 4.2(a), (b) から分かるように, 直方晶  $Pcc2$  への構造相転移に伴う誘電異常は極めて小さい. さらに, 異種元素置換に伴って, その誘電異常はだんだんとブロードになっている.

次に, 放射光粉末 X 線回折実験で見出した,  $x = 0.0$  の試料における 280 K での新たな構造相転移に対応する誘電測定の結果を議論する. 図 4.2(c) に  $x = 0.0$  及び 0.1 の試料における 4.2 ~ 300 K の温度範囲での誘電率の温度依存性を示す. 誘電測定においても,  $x = 0.0$  の試料の 280 K での構造相転移に伴う誘電異常を観測した. この誘電異常には温度履歴があり, 相転移が1次相転移的であることを示している. しかしながら, Sr 10% 置換 ( $x = 0.1$ ) によって温度履歴は消失しており, 誘電異常そのものも, 約 160 K にブロードなピークを残すのみとなっている. さらに本実験では, 図 4.2(c) に示した  $x = 0.0$  の試料において, 50 K 付近で新たな誘電異常を観測した. この誘電異常が生じる温度は, 放射光粉末 X 線回折実験の最低温度 100 K 以下であり, 放射光粉末 X 線回折実験では観測できなかった新たな構造相転移の存在を示し

4.2 誘電測定

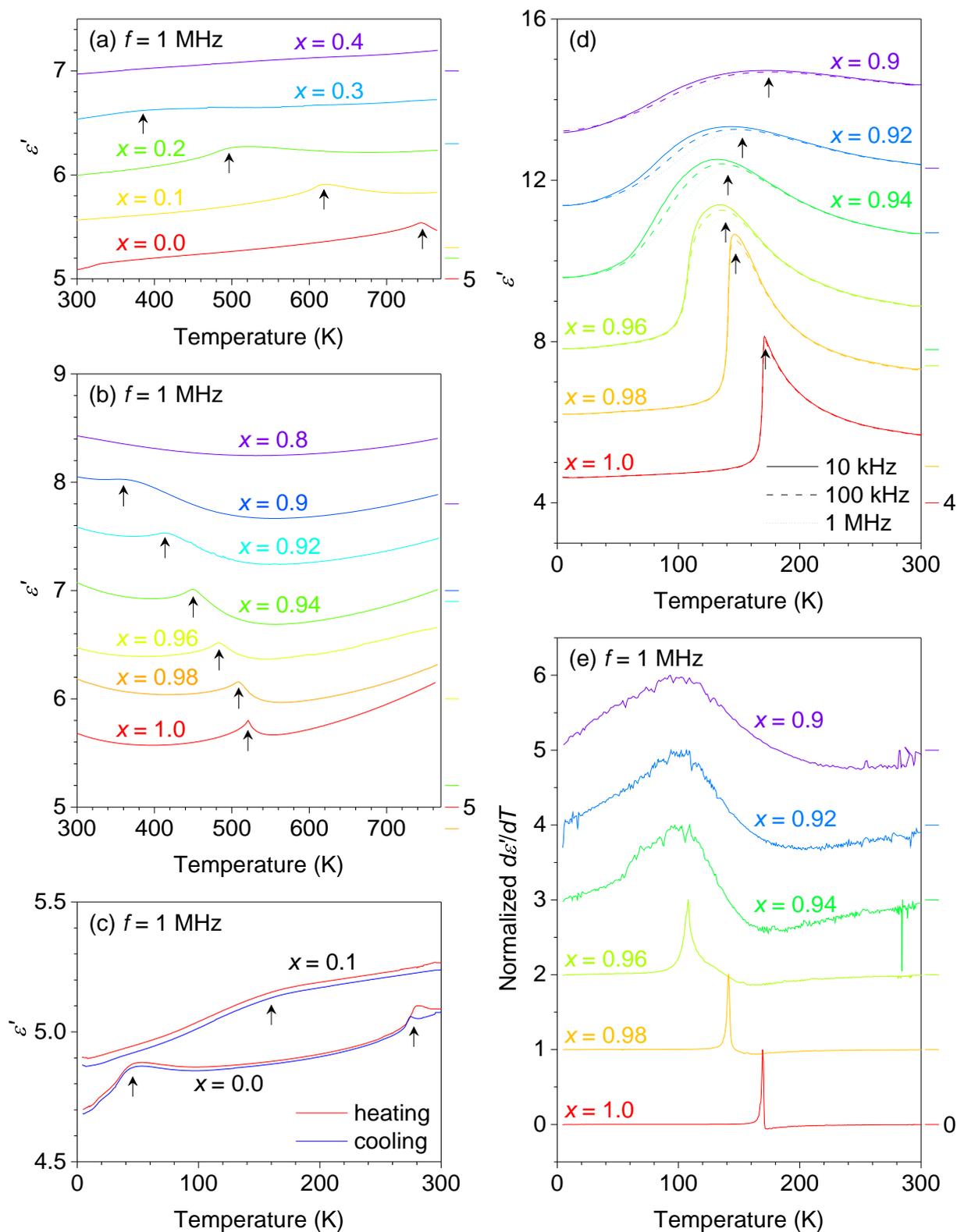


図 4.2:  $(Ca_{1-x}Sr_x)_8[AlO_2]_{12}(SO_4)_2$  の構造相転移に伴う誘電異常. (c) 以外の図は、プロットが重なって図が煩雑になることを避けるために、各データの原点をずらしている. それぞれの図の右側に各データの基準値の位置を示す. (a) Ca rich 試料 (300 ~ 770 K). (b) Sr rich 試料 (300 ~ 770 K). (c)  $x = 0.0$  の試料における 300 K 以下での 2 つの誘電異常. (d) Sr rich 試料 (0 ~ 300 K). (e) Sr rich 試料 (0 ~ 300 K) における誘電率の温度微分.

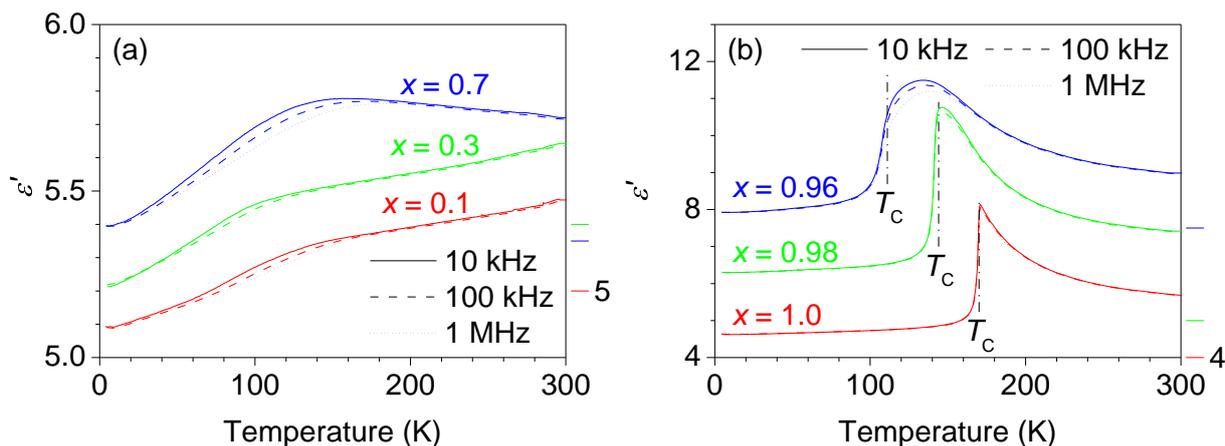


図 4.3:  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の構造相転移に伴う誘電異常. プロットが重なって図が煩雑になることを避けるために, 各データの原点をずらしている. それぞれの図の右側に各データの基準値の位置を示す. (a) Sr rich 試料 (0 ~ 300 K). (b) 中間領域試料 (0 ~ 300 K).

ている. この 50 K 付近での誘電異常は, Sr 10% 置換 ( $x = 0.1$ ) で消失している.

続いて, 放射光粉末 X 線回折実験で見出した,  $x = 1.0$  の試料における 170 K での新たな構造相転移に対応する誘電測定の結果を議論する. 前節の放射光粉末 X 線回折実験で,  $x = 1.0$  の試料が示す 170 K での構造相転移は, Ca 置換によって相転移温度が低下することを明らかにした. さらにこの構造相転移は, Ca 6% 置換の試料 ( $x = 0.94$ ) では, 少なくとも 100 K 以上の温度範囲では確認できなかった. 図 4.2(d) に Sr rich 試料 ( $x = 0.9 \sim 1.0$ ) における 4.2 ~ 300 K の温度範囲での誘電率の温度依存性を示す. 本測定でも,  $x = 1.0$  の試料において, 170 K での構造相転移に伴う誘電異常を観測した. しかしながら, この誘電異常はその他の誘電異常とは異なり, Ca 置換に伴って周波数分散が生じている. さらに, 誘電率が最大となる温度  $T_M$  の推移が放射光粉末 X 線回折実験の結果と異なっており, Ca 置換に伴って  $T_M$  が低下した後, Ca 6% 置換 ( $x = 0.94$ ) から一転して上昇している. なお  $T_M$  は, 測定周波数 1 MHz で定義した.  $x = 0.9 \sim 0.94$  の試料の  $T_M$  は, 放射光粉末 X 線回折実験の最低温度 100 K を上回っているものの, 放射光 X 線では  $T_M$  での構造相転移は観測されていない. したがって,  $x = 0.9 \sim 0.94$  の試料の誘電異常は, 巨視的な構造変化を伴っていないことが考えられる. 図 4.2(e) にこれらの試料の誘電率の温度微分を示す. 定性的な振る舞いを強調するため規格化した,  $T_M$  の推移が変化する  $x = 0.94$  を境に, 誘電異常の挙動が大きく変化していることが分かる.

$x = 0.9 \sim 0.94$  の試料が示した, 巨視的な構造変化を伴わない 100 K 前後での誘電分散は,  $x = 0.1 \sim 0.94$  の広い組成で観測された. 図 4.3(a) にいくつかの組成の誘電分散を示す. 図中の  $x = 0.7$  の試料のように, 組成によっては  $T_M$  が放射光粉末 X 線回折実験の最低温度 100 K を超えるものもあるが, 放射光粉末 X 線回折実験ではこれらの試料で構造相転移は観測されていない.

一方で, 放射光粉末 X 線回折実験で構造相転移が確かに観測された  $x = 0.96$  以上の試料で

あっても、放射光粉末 X 線回折実験で決定した構造相転移温度  $T_c$  と、この  $T_M$  は一致していない。図 4.3(b) にその不一致を示す。Ca 置換に伴って  $T_M$  が  $T_c$  よりも高温へシフトし、特に  $x = 0.96$  では大きなズレが生じている。

以上の結果から、室温での相転移点は  $x = 0.3 \sim 0.4$  の間、 $x = 0.8 \sim 0.9$  の間とし、基底状態の相転移点は  $x = 0.0 \sim 0.1$  の間、 $x = 0.94 \sim 0.96$  の間とした。なお  $x = 0.1 \sim 0.94$  の中間領域試料の基底状態は、短距離秩序を有する状態であると考えられるが、詳しくは 4.4 節で述べる。

### 4.3 焦電測定

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の強誘電性を評価するため、焦電測定を行った。

強誘電体は極性低温相では自発分極を有するが、非極性高温相へと構造相転移する際に、自発分極の消失に伴って微小電流が放出される。この微小電流は焦電流と呼ばれ、焦電流の有無によって自発分極の有無、すなわち低温相が極性構造であるか否かを明らかにすることができる。そこで本実験では Sr rich 試料について、室温相及び基底状態の極性の有無を判断するために焦電測定を行った。なお  $x = 0.0$  の試料における結果に関しては、構造相転移温度が高温であり ( $T_c = 742 \text{ K}$ )、試料の電気伝導性増大に伴うリーク電流と焦電流の分離が困難であったため割愛する (付録 B 参照)。

Banno らの先行研究によれば、 $x = 1.0$  の試料の室温相は極性直方晶  $Pcc2$  である [25]。そのため、 $Pcc2$  相への構造相転移を示す  $x = 0.9 \sim 1.0$  の試料は、構造相転移に伴う焦電流の観測が期待される。さらに本研究では、 $x = 0.96 \sim 1.0$  の試料の新たな基底状態を見出した。したがって基底状態の極性の有無によっては、基底状態への構造相転移でも焦電流の観測が期待される。一方で、 $x = 0.9 \sim 0.94$  の試料では新たな基底状態は確認できておらず、短距離秩序状態が示唆されるのみであった。そこで本実験では、極性斜方晶  $Pcc2$  相とそれとは異なる基底状態を有する  $x = 0.96, 1.0$  の 2 つの試料と、極性斜方晶  $Pcc2$  相と短距離秩序状態を有する  $x =$

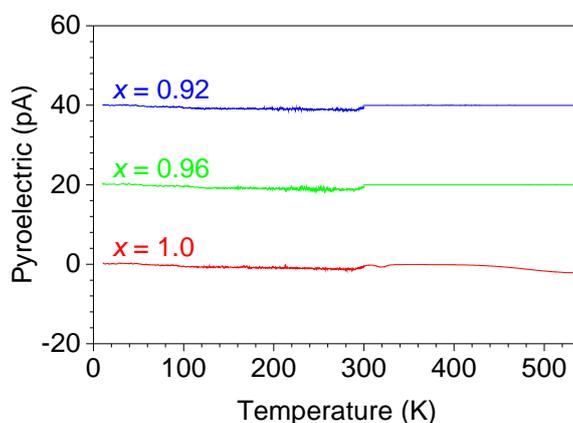


図 4.4:  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  における焦電流の温度依存性

0.92 の試料について焦電流測定を行った. 図 4.4 に  $x = 0.92, 0.96, 1.0$  の 3 つの試料の焦電流の温度依存性を示す. これら 3 つの試料において, 構造相転移に伴う焦電流は全く観測されなかった. このことは,  $x = 0.9 \sim 1.0$  の試料の室温相が非極性構造であること, 及び  $x = 0.96 \sim 1.0$  の試料の基底状態もまた非極性構造であることを示している. これは先行研究と矛盾する結果であり,  $x = 1.0$  の試料の室温相は極性直方晶  $Pcc2$  ではない可能性がある.

#### 4.4 中間領域試料の基底状態

ここでは, 4.1 節の放射光粉末 X 線回折実験, 及び 4.2 節の誘電測定の結果から,  $x = 0.1 \sim 0.94$  の中間領域試料の基底状態について議論する.

中間領域試料は, 低温で特徴的な誘電分散を示すものの, 少なくとも 100 K までは立方晶構造が保たれており, 長距離秩序が形成されていない. この振る舞いは, 1.1 節で紹介したリラクサー強誘電体とよく似ている. 図 4.5 にリラクサー強誘電体の代表例である  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  (PMN) における, 誘電率の温度及び周波数依存性を示す [35]. リラクサー強誘電体の誘電率の実部は, なだらかなピークを有しており, 広い温度範囲で数万の大きな値を示す. さらにその誘電応答には周波数分散が見られ, 測定周波数が高周波になるほど, ピークの位置が高温側へとシフトする. このように, リラクサー強誘電体は通常の強誘電体とは異なる誘電分散を示し, かつ巨視的な結晶構造は, 極低温まで非極性立方晶  $Pm\bar{3}m$  のままであり [36], 本研究における中間領域試料の振る舞いと類似した振る舞いを示す.

リラクサー強誘電体が示す特異な振る舞いの起源については, 未だ結論が付いていないものの, イオンの不均一性に起因したランダム場が長距離秩序の形成を妨げ [37], 極性ナノ領域 (polar nano region, PNR) が点在するモデルで理解されることが多い [38–40]. 例えば PMN の

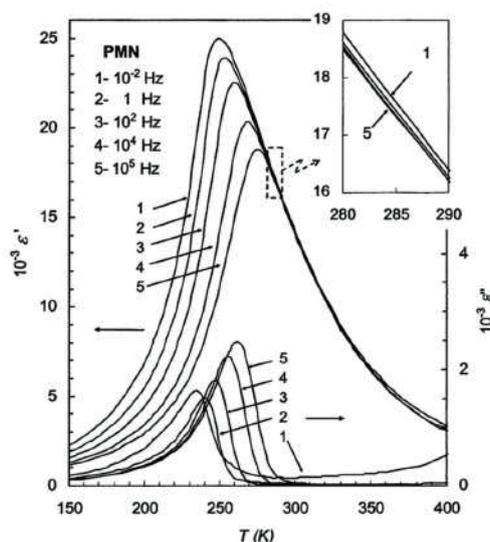


図 4.5: リラクサー強誘電体 PMN の誘電率の実部  $\epsilon'$  と虚部  $\epsilon''$  の温度及び周波数依存性 [35]

場合、価数・イオン半径が異なる  $Mg^{2+} \cdot Nb^{5+}$  イオンが、結晶学的に等価な位置をそれぞれ 1:2 の割合で占有している。一方で格子歪みの観点からは、 $Mg^{2+} \cdot Nb^{5+}$  イオンが 1:1 の割合で存在した方が安定である。実際、PMN 内部には  $Mg^{2+}$  と  $Nb^{5+}$  イオンが 1:1 の割合で存在するナノ領域 (chemically ordered region, COR) が存在する [41]。ただし COR 中では電荷が中和されず、COR は -0.5 に帯電している。したがって PMN の場合には、この負に帯電した COR がランダム場を発生させ、PNR の発達すなわち長距離秩序の形成が抑制されていると考えられている。

PMN との比較から、本研究における中間領域試料においても、何らかのランダム場が長距離秩序の形成を抑制していることが示唆される。このランダム場の起源として、カチオン置換による局所歪みの不均一性が考えられる。図 4.6 に  $Ca_8[AlO_2]_{12}(MoO_4)_2$  と  $Sr_8[AlO_2]_{12}(MoO_4)_2$  の各相における、カチオン酸素多面体と  $MoO_4$  酸素四面体の局所構造を示す。 $Ca_8[AlO_2]_{12}(MoO_4)_2$  の母相では、Ca イオンは中心からずれた位置に存在しており、その結晶構造は I 型に分類される (図 4.6(a))。構造相転移後、その局所構造は図 4.6(b) のように変化する。一方で、 $Sr_8[AlO_2]_{12}(MoO_4)_2$  の母相では、Sr イオンはちょうど中心に位置しており、その結晶構造は II 型に分類される (図 4.6(c))。構造相転移後、その局所構造は図 4.6(d) のように変化する。ここで図 4.6(b) と (d) を見比べると、 $MoO_4$  酸素四面体の配向方向がズレており、局所構造が大きく異なっていることが分かる。すなわちアルミネートソーダライト型化合物においては、カチオンのわずかな位置のズレが、秩序の相関長に大きな影響を及ぼしていると捉えることが可能である。したがって、カチオン置換によって局所歪みに不均一性が生じると、異なるタイプの長距離秩序同士が拮抗しあって、長距離秩序が形成されないのではないかと考えられる。この場合、短距離秩序は少なくとも 2 種類存在し、低温では複数のタイプの秩序構造が共存していると推測できる。

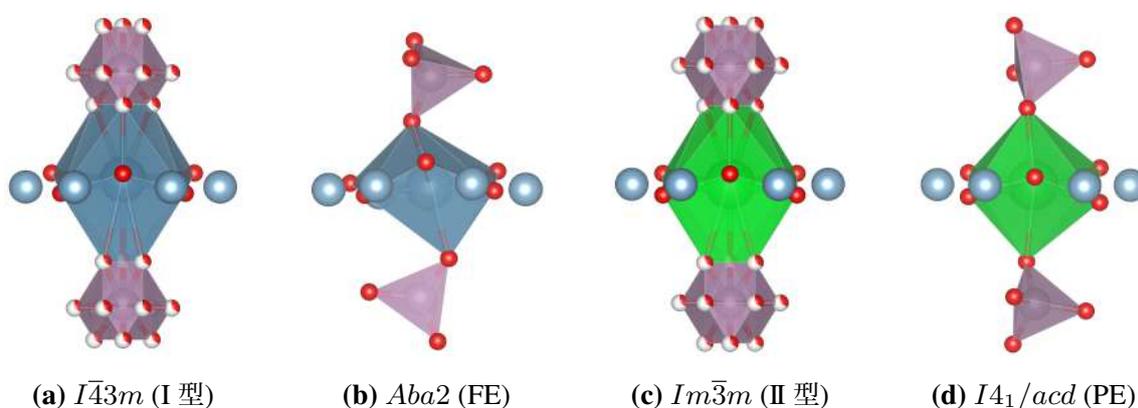


図 4.6:  $Ca_8[AlO_2]_{12}(MoO_4)_2$  及び  $Sr_8[AlO_2]_{12}(MoO_4)_2$  におけるカチオン酸素多面体と  $MoO_4$  酸素四面体の局所構造

## 4.5 物性相図

4.1, 4.2, 4.3 節の放射光粉末 X 線回折実験・誘電測定・焦電測定の結果, 及び 4.4 節の中間領域試料の議論から作成した  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  物性相図を図 4.7 に示す. 放射光粉末 X 線回折実験で決定した相転移温度間は実線で結んだが, 推定した相線については点線で示している. なお本研究では  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  において, 図 4.7(b), (c), (d) に示す  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  相の 4 つの相を新たに見出した.

まずはじめに, Ca rich 試料における物性相図について議論する.  $x = 0.0$  の試料は, 非極性立方晶  $I\bar{4}3m$  相  $\leftrightarrow$  極性直方晶  $Pcc2$  相  $\leftrightarrow$   $\alpha$  相  $\leftrightarrow$   $\beta$  相への 3 段階の逐次相転移を示し, 特に 742 K で, 非極性構造から極性構造への強誘電性相転移を示した. この強誘電性相転移に伴う誘電異常は極めて小さく,  $x = 0.0$  の試料の示す強誘電性は間接型強誘電性であると考えられる.  $x = 0.0$  の試料に Sr を置換していくと, わずか 10% 置換で逐次相転移が消失する. さらに置換に伴って強誘電性相転移温度は低下し,  $x = 0.4$  で急激に消失する. このような強誘電性相転移を示す相線の急峻な落ち込みは,  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$  においても観測されている [11].

次に, Sr rich 試料における物性相図について議論する.  $x = 1.0$  の試料も,  $\gamma$  相  $\leftrightarrow$  非極性立方晶  $I23$  相  $\leftrightarrow$  非極性室温相  $\leftrightarrow$  非極性  $\delta$  相への 3 段階の逐次相転移を示した. 焦電測定の結果は基底状態が常誘電相であることを示しており, これより  $x = 1.0$  の試料は強誘電性相転移を示さないと結論される. 170 K, 524 K での構造相転移は, Ca 置換に伴って相転移温度が低下し, 母相の  $\gamma$  相をまたぐ 966 K での構造相転移は, Ca 置換に伴って相転移温度が上昇する.  $\delta$  相への構造相転移に関しては, Ca 6% 置換で巨視的な構造変化を生じなくなる.

2.3.2 項で, アルミネートソーダライト型化合物は母相の局所歪みで強誘電性がある程度予

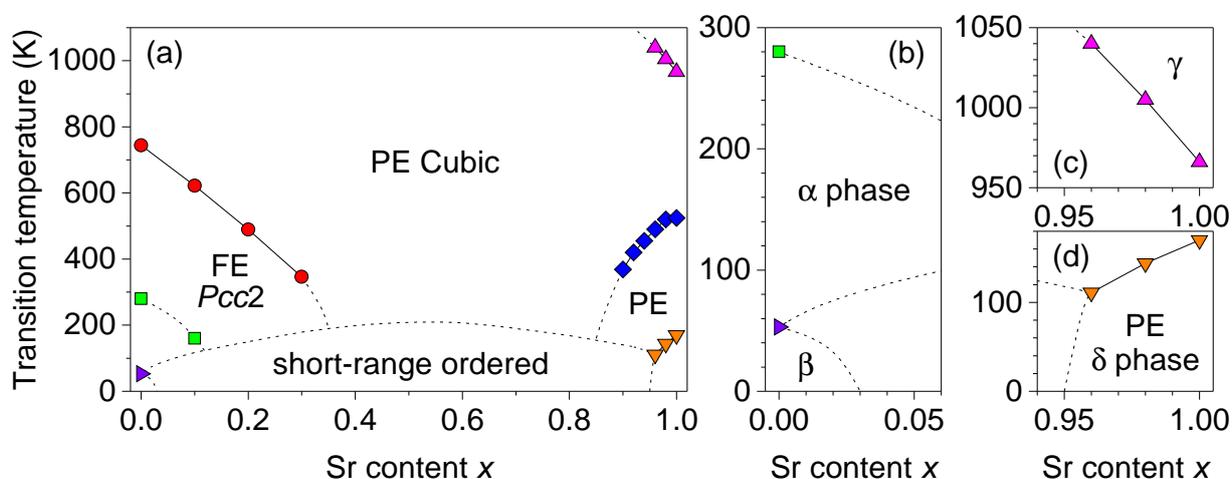


図 4.7:  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  物性相図. (a) 全体図. (b) Ca rich 組成部分の拡大図. (c), (d) Sr rich 組成部分の拡大図.

想できると述べた。これまでの先行研究を用いた母相の局所歪みによる分類では、Ⅲ型に分類されるのは  $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  のみであり、 $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  は *I23* という特異な結晶構造を有するアルミネートソーダライト型化合物として報告されていた。しかし本研究によって、 $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の新たな母相  $\gamma$  相を見出したため、 $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  も、結局はその他のアルミネートソーダライト型化合物と同様に、母相はⅠ型あるいはⅡ型である可能性が高い。

中間領域試料については、室温以下で構造相転移を示さないものの、特徴的な誘電分散が観測された。このことから中間領域試料では、カチオン置換による局所歪みの不均一性によって長距離秩序が抑制され、短距離秩序が形成されていると推測できる。この短距離秩序状態は  $x = 0.1 \sim 0.94$  の幅広い組成で観測され、 $x = 0.0, 0.96 \sim 1.0$  のわずかな組成の試料でしか長距離秩序は観測されなかった。したがって、純粋なアルミネートソーダライト型化合物の基底状態は、異種元素置換に非常に敏感であると推測される。

## 第5章

# $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$ の構造相転移

### 5.1 先行研究との類似点

Maeda らは  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$  の構造相転移の特徴について、フレームワーク内部の酸素四面体の秩序化と、それによる超格子構造の形成を報告している [11]. しかしながら、これらの特徴 (1. フレームワーク内部の酸素四面体の秩序化, 2. 超格子構造の形成) がアルミネートソーダライト型化合物の構造相転移に共通の特徴かどうかは分かっていない. そこで本節では、放射光粉末 X 線回折実験の結果より、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の構造相転移について上記の特徴 2(超格子構造の形成) が当てはまるかどうかを検証する.

ここでは、エンドメンバーである  $x = 0.0, 1.0$  の 2 つの試料について議論する.  $x = 0.0, 1.0$  の試料は高温で立方晶であり、 $x = 0.0$  は 742 K,  $x = 1.0$  は 542 K での構造相転移後、晶系が変化する. 図 5.1(a), (b) にそれぞれ  $x = 0.0, 1.0$  の試料における放射光粉末 X 線回折プロファイルの温度変化を示す. どちらの試料も構造相転移後に超格子反射が出現している. したがって、Maeda らが報告した  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{WO}_4)_2$  と同様に、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  も、構造相転移によって超格子構造が形成されていることが分かる. すなわち、超格子構造の形成を伴う構造相転移は、アルミネートソーダライト型化合物の構造相転移に共通の特徴だと考えられる.

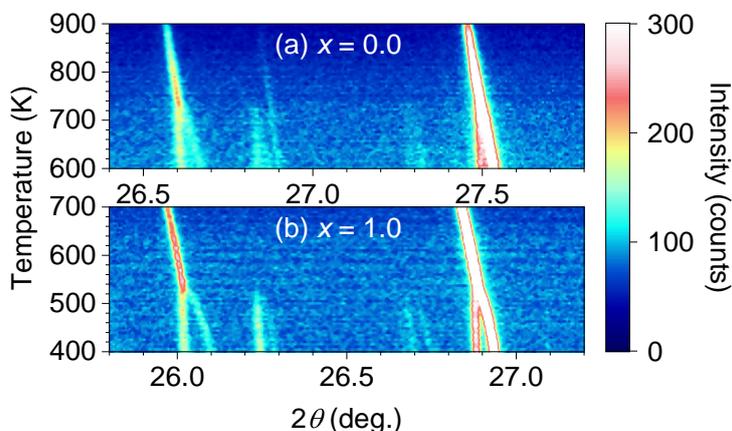


図 5.1: (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 1.0$  の試料における構造相転移に伴う超格子反射

## 5.2 $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$ の結晶構造

4章では,  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  において  $\alpha, \beta, \gamma, \delta$  相の4つの相を新たに見出した. さらに  $x = 1.0$  の試料について, 先行研究で報告されている室温での結晶構造 (極性直方晶  $Pcc2$ ) が誤っている可能性を指摘した. すなわち  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  は, 結晶構造が不明な相を5つ有している. 本研究ではこれら5つの相に対して, 原子座標まで含めた精密な結晶構造解析は行えなかった. しかしながら本節では,  $x = 1.0$  の試料の母相 ( $\gamma$  相) と室温相の2つの相の結晶構造について, 可能な限り議論する.

### 5.2.1 母相 ( $\gamma$ 相)

4.1節で述べたように,  $\gamma$  相への構造相転移の前後では, 対称性の低下による反射のスプリットや, 超格子構造の形成に伴う超格子反射の出現は見られない. したがって  $\gamma$  相は立方晶であることが予想される. 立方晶 - 立方晶構造相転移の場合, 対称性の変化による回折線のマージやスプリットは生じず, 消滅則による回折線の消滅や強度変化のみが生じる. すなわち  $\gamma$  相について考察するには, 回折強度の温度変化に着目すれば良い.

図 5.2(a), (b) に, それぞれ  $x = 1.0, 0.98$  の2つの試料における放射光粉末 X 線回折プロファイルの温度変化を示す. 図 5.2(a), (b) には,  $hkl$  が偶数のみの 222 反射と,  $hkl$  が偶奇混合の 213 反射を示している.  $\gamma$  相への構造相転移の前後で, 222 反射は強度がほとんど変化しないが, 213 反射は強度が減少しているように見える. これらの 222 反射及び 213 反射における最大強度の温度依存性を図 5.2(c) に示す. 定性的な振る舞いのみに着目するため,  $x = 1.0$  の試料の構造相転移温度である 524 K で, 全ての反射強度を規格化している. 図 5.2(c) を見ると確かに, 222 反射の強度は  $\gamma$  相への構造相転移の前後でほとんど変化していない. 一方で 213 反射は,  $\gamma$  相への構造相転移温度に向かって強度が減少していき,  $\gamma$  相でほとんど温度依存性を失う.

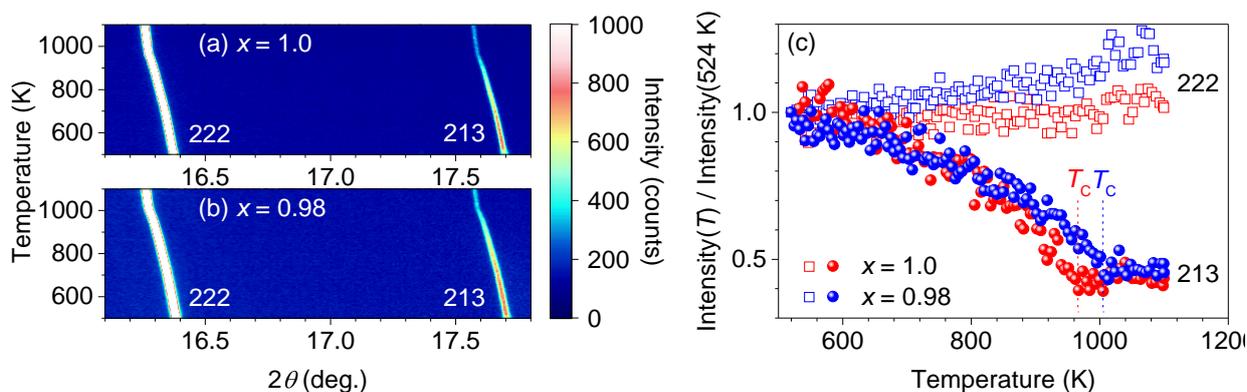


図 5.2:  $x = 1.0, 0.98$  の試料における 222 及び 213 反射の温度変化

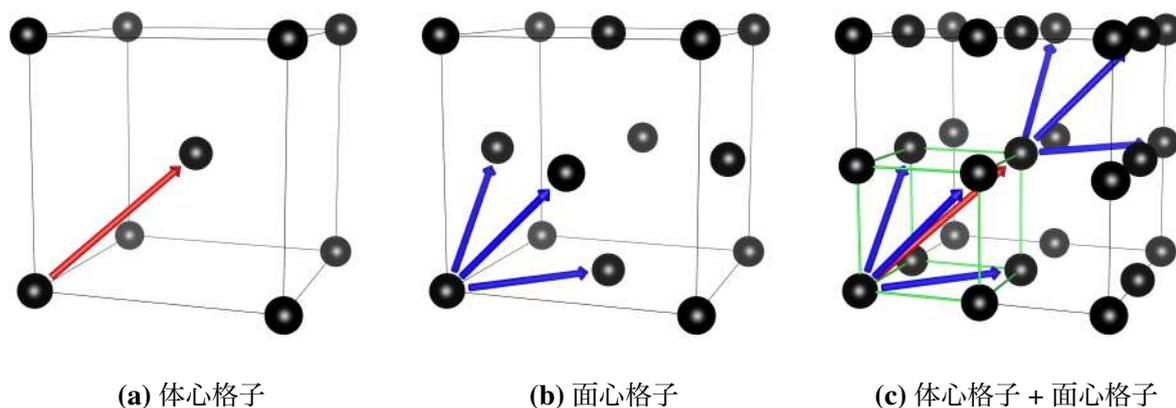


図 5.3: (a) 体心格子, (b) 面心格子, (c) 体心格子 + 面心格子の模式図. (c) には取り直された単位胞を緑色の線で示す.

消滅則によると,  $hkl$  偶奇混合反射が消滅するのは, 単位胞が面心格子の場合である. Banno らの先行研究では,  $\gamma$  相直下の結晶構造は体心格子の  $I23$  と報告されている [25]. したがって,  $\gamma$  相は体心格子の対称性に加えて, 部分的に面心格子の対称性を有していると推測できる. ただし,  $hkl$  が偶奇混合の  $213$  反射は完全には消滅していないため, 面心格子の対称性はあくまで部分的に付与されているにすぎない. この推測のもとで,  $\gamma$  相の単位胞がどのように変化するかを, 図 5.3 に模式的に示す. 図 5.3(a), (b) にはそれぞれ体心格子と面心格子の対称性を示している.  $\gamma$  相がこれら 2 つの対称性を同時に有していると仮定すると, その単位胞は図 5.3(c) のようになる. この場合  $\gamma$  相の単位胞は,  $\gamma$  相直下の相の単位胞の半分となることが分かる. 以上より,  $\gamma$  相直下の  $I23$  相に, 部分的に単位胞が半分になる原子変位が生じれば,  $hkl$  偶奇混合反射の強度が減少する.

この条件を満たす原子変位の 1 つとして, Ca あるいは Sr の変位が考えられる. Ca あるいは Sr の変位によって部分的に単位胞が半分になる様子を, 図 5.4 に示す副格子を用いて説明する. 図 5.4 に,  $I23$  相と  $\gamma$  相の 2 つの相について, カチオンのみから成る副格子 (図 5.4(a), (b)) と, フレームワークと S イオンから成る副格子 (5.4(c), (d)) を示す.  $\gamma$  相直下の  $I23$  相は, 歪んだ III 型の結晶構造を有しており, 図 5.4(a) に示すように, Sr は 2 つの安定位置を有している.  $\gamma$  相では, 図 5.4(b) のように Sr の局所対称性が向上して, II 型の結晶構造となると考える. この場合, 図 5.4(b) を見れば分かるように, カチオンのみから成る副格子は単位胞が半分になる. 一方で, フレームワークと S イオンの副格子にはほとんど変化がなく, 実際には単位胞は半分にはならない. したがって Ca あるいは Sr の変位によって,  $I23$  相 (III 型) から  $\gamma$  相 (II 型) へと構造相転移するという仮説は, 部分的に単位胞が半分になることで,  $hkl$  偶奇混合反射の強度が減少することを矛盾なく説明できる. 以上より,  $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の母相の結晶構造は, II 型の  $Im\bar{3}m$  であると考えられる.

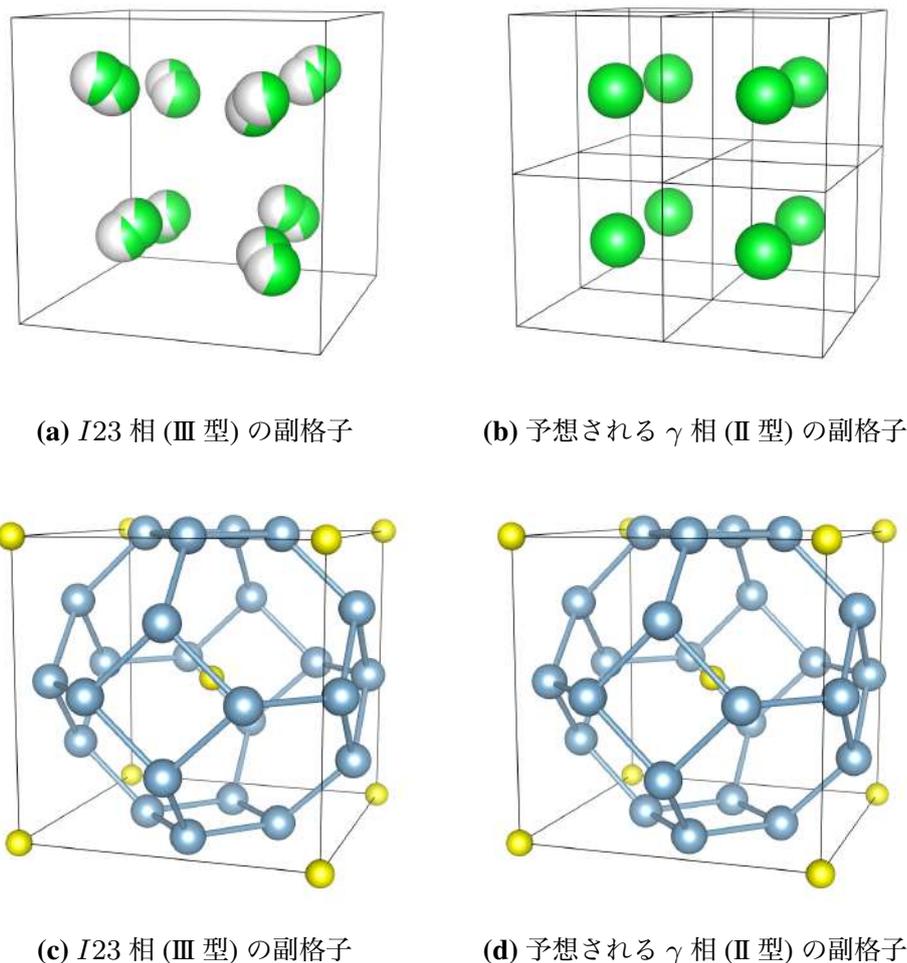


図 5.4:  $I23$  相 (III 型) と  $\gamma$  相 (II 型) の 2 つの副格子. (a), (b) にはカチオンの副格子を, (c), (d) にはフレームワークと S イオンの副格子を示す.

2.3.2 節では,  $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の母相が III 型に分類されると述べた. しかしながら, 4 章にて  $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の新たな母相 ( $\gamma$  相) を見出し, 本項にて  $\gamma$  相は II 型の可能性が高いことが分かった. 母相が II 型に分類されるアルミネートソーダライト型化合物は, 基底状態が非極性構造である. したがって本項の議論は, 4.3 節の焦電測定の結果と矛盾していない. つまり 2.3.2 節で述べた, アルミネートソーダライト型化合物の極性の有無を, 母相の局所歪みで分類するという試みは,  $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  についても充分適用可能であると考えられる.

## 5.2.2 室温相

$\gamma$  相から  $I23$  相への構造相転移は立方晶 - 立方晶構造相転移であり, 対称性の変化はあるものの, 晶系の変化は生じていなかった. 一方で室温相では, 4.1(o) で示したように, 回折線のスプリットが見られる. したがって,  $I23$  相から室温相への構造相転移により, 晶系自体が変化し

ていると考えられる. 立方晶からの構造相転移後の晶系は, スプリットする前の回折線の回折強度と, スプリットした後の回折線の回折強度を比較することで得られる. 図 5.5 に室温相での回折プロファイルと,  $2/3$  倍及び  $1/3$  倍した  $I_{23}$  相での回折プロファイルを示す.  $I_{23}$  相では 1 本だった回折線が, 室温相では,  $I_{23}$  相の回折強度の  $2/3$  倍と  $1/3$  倍にスプリットしていることが分かる. すなわち  $I_{23}$  相では三重に縮退していた  $a, b, c$  軸が, 室温相ではその縮退が一部解けて,  $a = b \neq c$  となっている. したがって  $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の室温相の晶系は正方晶であることが分かる.

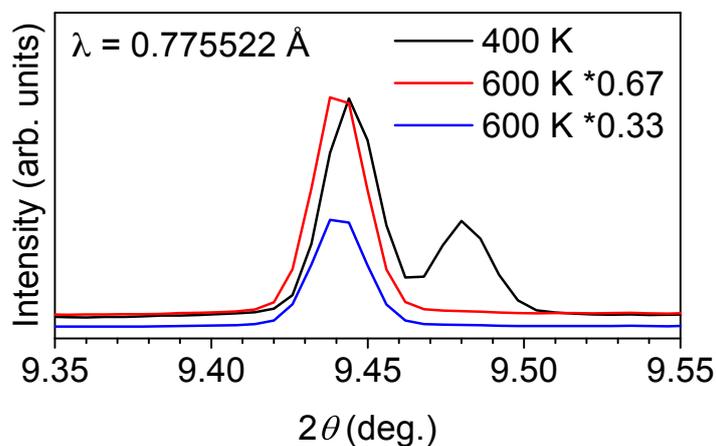


図 5.5:  $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の回折プロファイル. 図中の黒線は 400 K(室温相) での回折プロファイルを示しており, 赤線及び青線は 600 K( $I_{23}$  相) での回折プロファイルをそれぞれ 0.67, 0.33 倍したものを示している.

## 第6章

### まとめと展望

本研究では、酸素四面体を基本骨格とする環境親和型強誘電体の設計指針確立に向けて充填ゼオライト型化合物の一種であるアルミネートソーダライト型化合物に着目し、広範な組成範囲での物性相図の作成、及び大型放射光施設を用いた構造相転移の機構解明の2つを目的として  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  について研究を行った。

$(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の物性相図の作成にあたって、系統的に組成を変化させた多結晶試料を用いた放射光粉末 X 線回折実験により、各組成における構造相転移の有無と相転移温度を決定した。その際、両エンドメンバーの試料において、先行研究で報告されていない4つの相を本研究で新たに見出した。さらに相補的に誘電測定及び焦電測定を行うことで、 $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の構造 - 物性相関や極性の有無を明らかにした。 $x = 0.0$  の試料が示す逐次相転移は、Sr 10% 置換で消失し、唯一残る強誘電性相転移も Sr 40% 置換で急速に消失した。この強誘電性相転移に伴う誘電異常は極めて小さく、 $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  が示す強誘電性は間接型強誘電性であると考えられる。一方で、 $x = 1.0$  の試料が示す逐次相転移は Ca 置換に伴って、170 K 及び 524 K での構造相転移は相転移温度が低下するものの、966 K での構造相転移は相転移温度が上昇した。524 K での構造相転移は Ca 20% 置換で消失し、170 K での構造相転移は Ca 6% 置換で消失した。966 K での構造相転移は少なくとも Ca 4% 置換までは観測された。先行研究では  $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の室温相は極性構造の *Pcc2* であると報告されていたが、本研究での焦電測定の結果、室温相及び基底状態は少なくとも非極性構造であることが明らかになった。さらに中間組成領域の試料では、少なくとも 100 K までは構造相転移が観測されなかったものの、100 K 以上で特徴的な誘電分散が観測され、短距離秩序の形成を示唆する結果が得られた。

大型放射光施設を用いた  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の構造相転移の解明にあたって、多連装型半導体検出器を用いた放射光粉末 X 線回折実験によって高精度かつ広角まで測定された回折プロファイルを用いて、組成変化や温度変化による僅かな対称性の変化を議論した。先行研究ではアルミネートソーダライト型化合物の構造相転移の特徴として、超格子構造の形成が報告されていた。本研究では、温度変化中の逐次放射光粉末 X 線回折実験により、構造相転移に伴う超格子反射の出現を観測し、上記の特徴がアルミネートソーダライト型化合物の構造相転移に共通の特徴であることを提案した。本研究では4つの新たな相 ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  相) を見出

し, さらに  $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の室温相の結晶構造が非極性構造であることを明らかにしたため,  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  には結晶構造が解明していない相が5つ残存している. 本研究では, これら5つの相に対する原子座標まで含めた精密な結晶構造解析までは到達しなかったが, この内の2つの相に対しては単位胞の対称性を推定するに至った. 消滅則を考慮することで  $\gamma$  相の結晶構造がII型に分類されることを提案し, スプリットした反射の強度比を比較することで  $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の室温相が正方晶であることを明らかにした.

本研究において今後必要とされるものは, 結晶構造が不明な5つの相に対しての原子座標まで含む精密な結晶構造解析である. 構造相転移に伴う原子変位あるいは熱振動の秩序化・消失を明らかにすることで, 本研究で作成した  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の物性相図がより詳細なものになると考えられる. またそのためには, Ca rich 試料における強誘電性を定量的に観測する必要があることは言うまでもない. 本研究においては, Ca rich 試料の強誘電性相転移温度が高すぎるため焦電測定が行えなかったが, 外部電場を印加して直接的に履歴曲線を観測できれば,  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  における強誘電性の定量的な比較が可能となる. 定量的な比較を行った上で, 最終的には  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  が示す間接型強誘電性の第一秩序変数を明らかにすることが求められる.

## 謝辞

本研究を行う上で、多くの方々からご指導とご協力をいただきました。

本研究の指導教官である谷口博基準教授には、学習指導や研究方針の提案はもちろんのこと、研究に臨む心構えや研究者としての在り方を常日頃から教えていただきました。物質開発手法やデータ解析に関する助言は、本研究を行う上で大変参考になりました。寺崎一郎教授には、研究内容に関する議論だけでなく、本研究をどうやって物理へ落とし込むか、といった深い議論をしていただきました。数々のご指摘いただいた助言や知識は、物理学を学ぶ上で大変勉強になりました。田辺賢士助教には、特に測定系の構築について数多くの助言をいただきました。深く感謝申し上げます。

SPring-8 での実験の際には、広島大学の黒岩芳弘教授、森吉千佳子准教授、並びに学生の皆様に、実験装置の概要や測定原理、様々なデータ解析手法など実験全般に関してご協力をいただきました。深く感謝申し上げます。

研究室の先輩方には、測定装置の取り扱いや研究室内の様々なことを教えていただきました。特に本研究の前身であった研究を行っていた前田悠作さんには、測定装置や実験手順に関して多くのことを教えていただきました。同期や後輩の皆様には、研究に関する相談だけでなく、身近なことに関しても様々な支えをいただきました。研究補助員の皆様には、研究室の管理業務を行っていただきました。皆様のおかげで、本研究を行うことができました。上記の方々だけでなく、本研究を行う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。

# 付録

## A 焼成温度の最適化

新規充填ゼオライト型化合物  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の単相試料を得るために、焼成温度の最適化を行った。  $x = 0.0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$  の 6 試料について、室温での実験室粉末 X 線回折プロファイルの焼成温度による変化を図 A.1 に示す。  $x = 0.0 \sim 0.6$  の試料では  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$  や  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  が析出しやすく、  $x = 0.8, 1.0$  の試料では  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  が析出しやすいことが分かる。焼成温度を最適化することで、  $x = 0.0, 0.2, 1.0$  のエンドメンバー側の 3 試料で

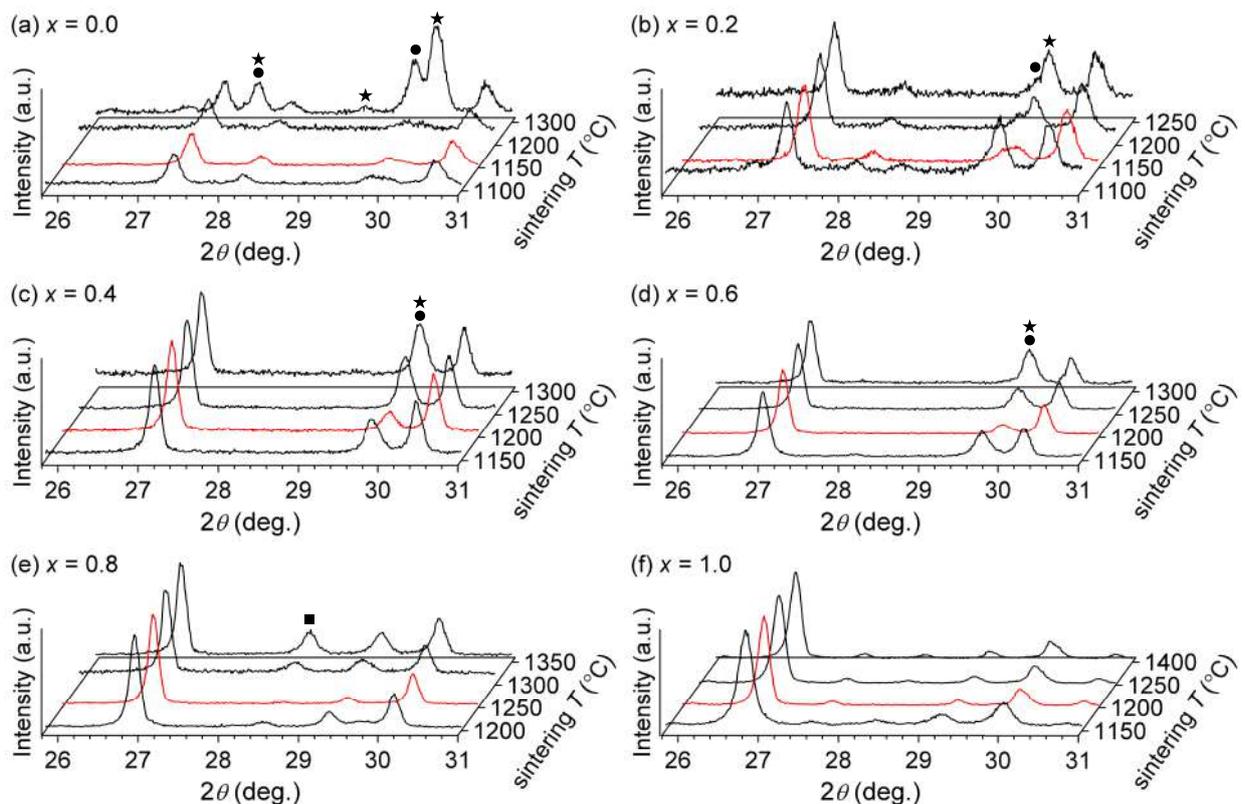


図 A.1: (a)  $x = 0.0$ , (b)  $x = 0.2$ , (c)  $x = 0.4$ , (d)  $x = 0.6$ , (e)  $x = 0.8$ , (f)  $x = 1.0$  の試料の室温における実験室粉末 X 線回折プロファイルの焼成温度による変化。図中の記号はそれぞれ●:  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ , ★:  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , ■:  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$  による反射を示している。

## A 焼成温度の最適化

はこれらの不純物が完全に除去でき、 $x = 0.4, 0.6, 0.8$  の中間領域の 3 試料については不純物を最大強度比 5% 以下まで取り除くことに成功した。最適な焼成温度は  $x = 0.0 \sim 0.2$  で 1150 °C,  $x = 0.4 \sim 0.6$  で 1200 °C,  $x = 0.8$  で 1250 °C,  $x = 1.0$  で 1200 °C である。最適な焼成温度での回折プロファイル, すなわち最も不純物の析出が少ない回折プロファイルを, 図中の赤い線で示す。これら 6 つの試料の最適な焼成温度をもとに, 残りの試料の焼成温度を決定し, 合成を行った。

## B 本編に記載していない実験結果

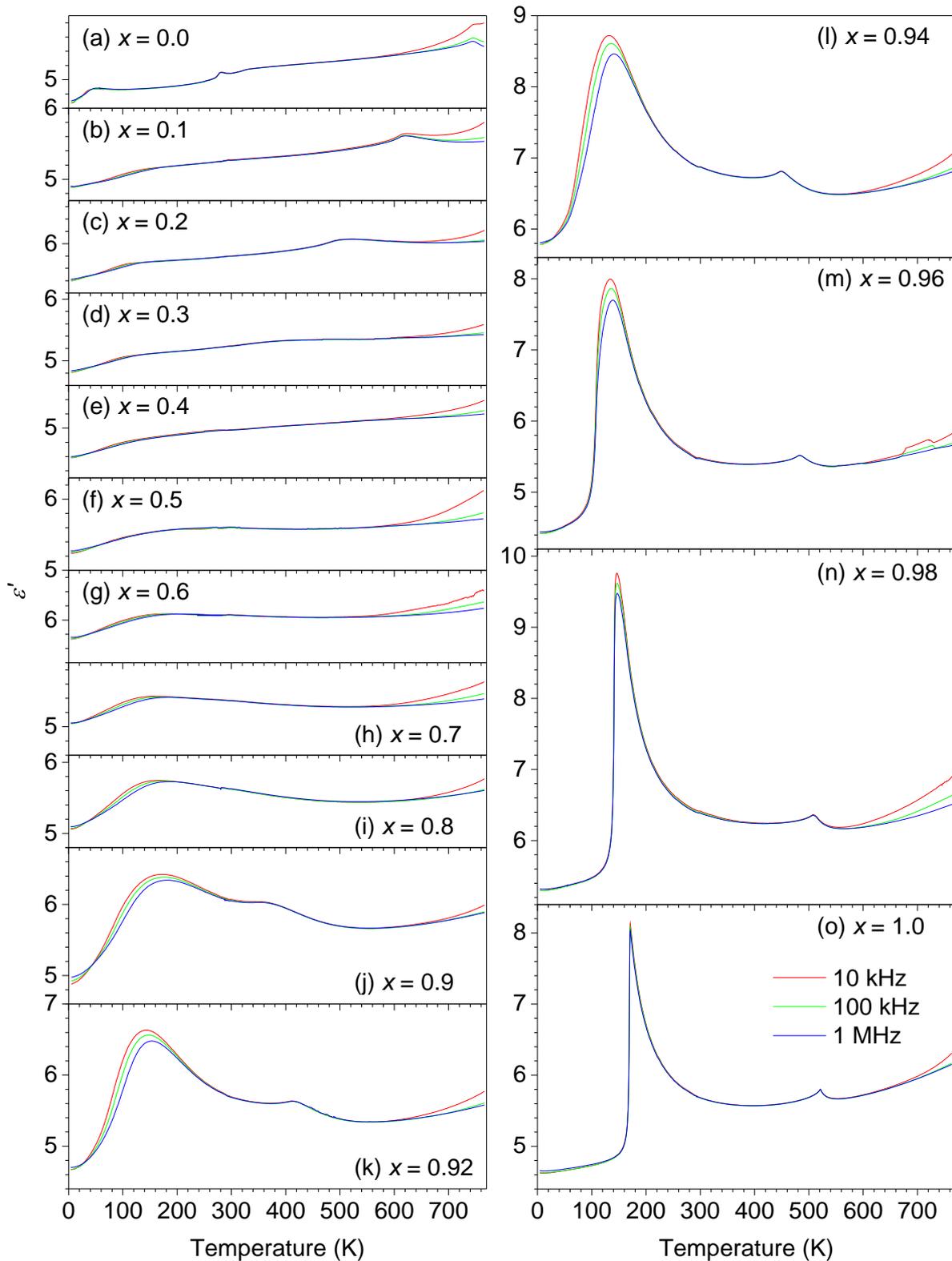


図 B.2:  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  における誘電率の実部の温度依存性. 全ての図で縦軸のスケールを揃えている.

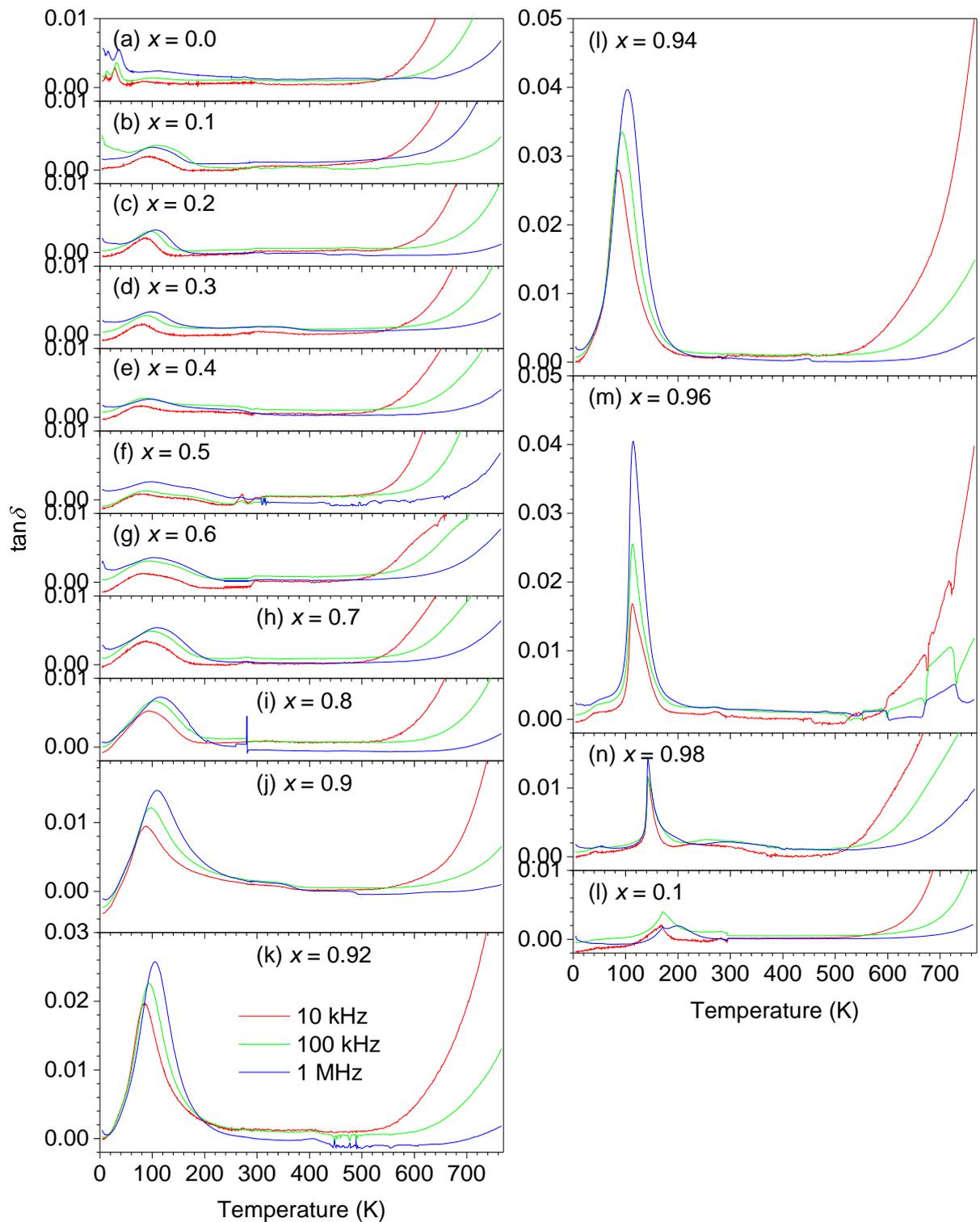


図 B.3:  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  における  $\tan\delta$  の温度依存性. 全ての図で縦軸のスケールを揃えている.

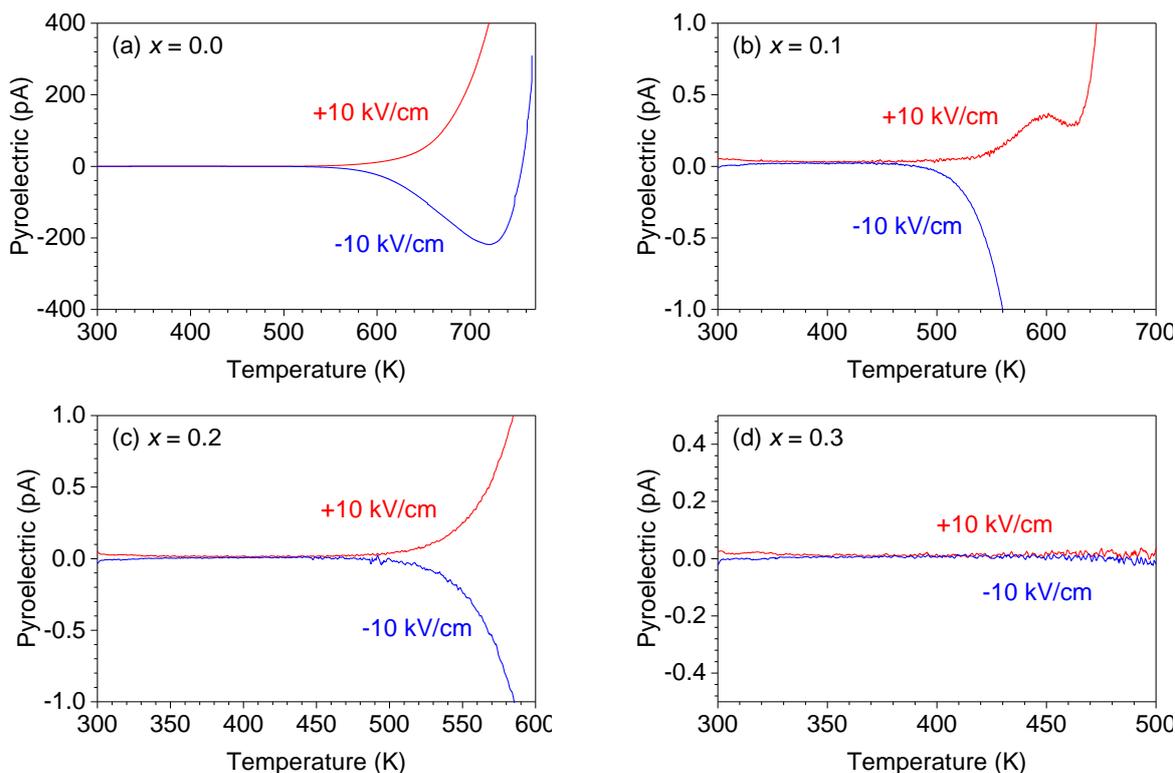


図 B.4:  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  ( $x = 0.0 \sim 0.3$ ) における焦電流の温度依存性.

## C アルミネートソーダライト型化合物を用いた焦電発電による高効率熱 - 電気エネルギー変換

### C.1 焦電発電

近年, IoT (Internet of Things) の実現に向け, 様々な電気素子の開発が進められている. その中でも特に, 各所に設置されたセンサへと電源を供給する, マイクロ発電素子の開発が活発化している. こうした中で, 強誘電体の温度変化により電流が生じる焦電効果を利用した焦電発電が, 最近注目を集めている [42, 43].

焦電発電におけるエネルギー変換効率は以下のように書ける.

$$k^2 = \frac{p^2}{\varepsilon\varepsilon_0 C_V} T \quad (\text{C.1})$$

ここで  $p$  は焦電流の温度微分 (焦電係数) であり,  $C_V$  は試料の定積比熱である. このエネルギー変換効率は無次元量であり, 熱電材料における無次元性能指数  $ZT$  に対応する値である. したがって, このエネルギー変換効率が高いほど, 投入する熱量に対する発電効率が高い.

以上のエネルギー変換効率は, いわば発電機としての性能指数である. 一方で, 焦電発電素子を電源として用いた場合, その性能指数 (単位温度変化あたりの起電力) は以下のように書

## C アルミネートソーダライト型化合物を用いた焦電発電による高効率熱-電気エネルギー変換<sup>45</sup>

ける.

$$F_V = \frac{p}{\varepsilon\varepsilon_0} \quad (\text{C.2})$$

この  $F_V$  は電圧応答と呼ばれ, 焦電発電素子の性能はエネルギー変換効率と電圧応答の2つの性能指数で評価される.

2つの性能指数に共通しているのは, 分母に誘電率を含むことである. 通常の強誘電体は, 2.2節で述べたように, 相転移温度近傍で誘電率が発散的に増大する. したがって, 大きな焦電係数を持つ通常の強誘電体を焦電発電に用いても, 性能指数はそれほど高くない. そこで我々は, 2.2.2項で述べたように, 間接型強誘電体が相転移温度近傍でも誘電率が低く保たれることに着目して, 焦電発電素子の材料開発に取り組んできた [11, 12].

### C.2 $(\text{Ca}_{0.84}\text{Sr}_{0.16})_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{MoO}_4)_2$ の焦電発電性能指数 [12]

図C.5にアルミネートソーダライト型化合物強誘電体である  $(\text{Ca}_{0.84}\text{Sr}_{0.16})_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{MoO}_4)_2$  (CSAM-0.16) における, エネルギー変換効率と電圧応答の関係を示す. 図中には, 代表的な鉛系強誘電体における先行研究の結果を併せて示す. CSAM-0.16の誘電率は室温で約10程度と非常に小さい. しかしながら, 焦電発電素子として用いた場合には, 特に相転移温度近傍では鉛系強誘電体に匹敵する性能指数を示し, エネルギー変換効率と電圧応答のいずれにおいても非常に優れた特性を有する.

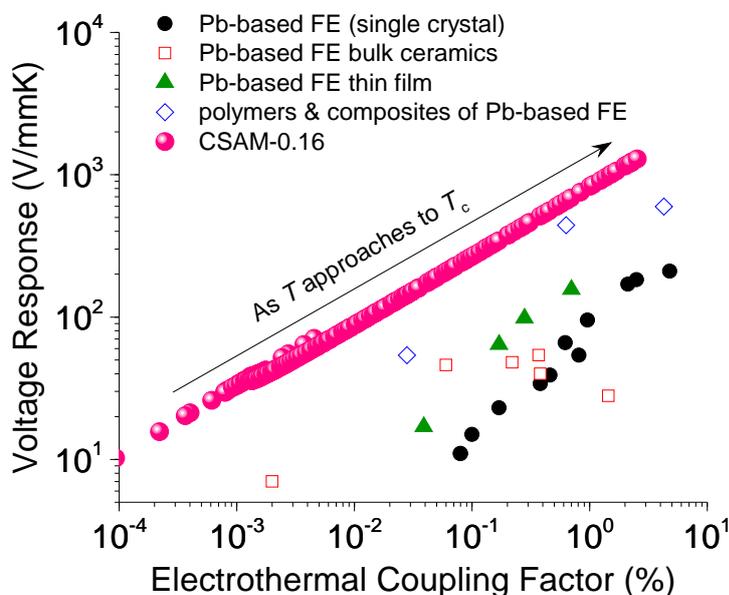


図 C.5:  $(\text{Ca}_{0.84}\text{Sr}_{0.16})_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{MoO}_4)_2$  (CSAM-0.16) におけるエネルギー変換効率と電圧応答の関係. 図中には, 従来の鉛系強誘電体における先行研究の結果を示す [44].

## 参考文献

- [1] A. von Hippel, *Revs. Modern Phys.* **22**, 221 (1950).
- [2] G. Shirane, S. Hoshino, and K. Suzuki, *Phys. Rev.* **80**, 1105 (1950).
- [3] G. A. Smolenskii and A. I. Agranovskaya, *Zh. Tekh. Fiz.* **28**, 1491 (1958) [*Sov. Phys. Tech. Phys.* **3**, 1380 (1958)].
- [4] G. Shirane and K. Suzuki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **7**, 333 (1952).
- [5] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, . 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**, 1719 (2003).
- [6] R. E. Cohen, *Nature* **358**, 136 (1992).
- [7] S. Y. Huang, R. von der Muhll, J. Ravez, J. P. Chaminade, P. Hagenmuller, and M. Couzi, *J. Solid State Chem.* **109**, 97 (1994).
- [8] B. A. Strukov, E. P. Ragula, S. Yu. Stefanovich, I. V. Shnuidshtein, and S. V. Arkhangel'skaya, *Phys. Solid State* **40**, 1193 (1998).
- [9] H. Taniguchi, A. Kuwabara, J. Kim, Y. Kim, H. Moriwake, S. Kim T. Hoshiyama, T. Koyama, S. Mori, M. Takata, H. Hosono, Y. Inaguma, and M. Itoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 8088 (2013).
- [10] J. F. Rossignal, J. P. Rivera, P. Tissot, and H. Schmid, *Ferroelectrics* **79**, 197 (1988).
- [11] Y. Maeda, T. Wakamatsu, A. Konishi, H. Moriwake, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Tanabe, I. Terasaki, and H. Taniguchi, *Phys. Rev. Applied* **7**, 034012 (2017).
- [12] T. Wakamatsu, K. Tanabe, I. Terasaki, and H. Taniguchi, *Phys. Status Solidi RRL* **11**, 1700009 (2017).
- [13] M. E. Brenchley and M. T. Weller, *Zeolites* **14**, 682 (1994).
- [14] S. Eiden-Assman, A. M. Schneider, P. Behrens, G. Engelhardt, H. Mandar, and J. Felsche, *Eur. J. Inorg. Chem.* **6**, 1527 (2001).
- [15] R. Kondo, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **73**, 1 (1965).
- [16] I. Hassan, R. C. Peterson, and H. D. Grundy, *Acta Cryst. C* **41**, 827 (1985).
- [17] I. Hassan and H. D. Grundy, *Am. Mineral* **70**, 186 (1985).

- [18] S. Eiden-Assman, A. M. Schneider, P. Behrens, M. Wiebke, G. Engelhardt, and J. Felsche, *Chem. Eur. J.* **6**, 292 (2000).
- [19] I. Hassan and H. D. Grundy, *Acta Cryst. B* **40**, 6 (1986).
- [20] M. E. Fleet, *Acta Cryst. C* **45**, 843 (1989).
- [21] P. Smith-Verdier and S. Garcia-Blanco, *Zeits. Krist.* **151**, 175 (1980).
- [22] E. L. Belokoneva, T. G. Uvarova L. N. Dem'yanets, and N. V. Belov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **27**, 597 (1982).
- [23] L. B. McCusker, W. M. Meier, K. Suzuki, and S. Shin, *Zeolites* **6**, 388 (1986).
- [24] A. Cuesta, A. G. De la Torre, E. R. Losilla, V. K. Peterson, P. Rejmak, A. Ayuela, C. Frontera, and M. A. G. Aranda, *Chem. Mater.* **25**, 1680 (2013).
- [25] H. Banno, S. Ichikawa, S. Takeda, T. Asaka, M. Colas, P. Thomas, and K. Fukuda, *J. Ceram. Soc. Jpn.* **125**, 364 (2017).
- [26] G. Shirane, R. Pepinsky, and B. C. Frazer, *Acta Cryst.* **9**, 131 (1956).
- [27] J. P. Remeika and A. M. Glass, *Mat. Res. Bull.* **5**, 37 (1970).
- [28] L. E. Cross, A. Fouskova, and S. E. Cummins, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 812 (1968).
- [29] E. Sawaguchi and L. E. Cross, *J. Appl. Phys.* **44**, 2541 (1973).
- [30] W. Jeitschko, *Acta Cryst. B* **28**, 60 (1972).
- [31] S. van Smaalen, R. Dinnebier, H. Katzke, and W. Depmeier, *J. Solid State Chem.* **129**, 130 (1997).
- [32] W. Depmeier and W. Buhner, *Acta Cryst. B* **47**, 197 (2006).
- [33] F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.* **130**, 15 (2007).
- [34] S. Kawaguchi, M. Takemoto, K. Osaka, E. Nishibori, C. Moriyoshi, Y. Kubota, Y. Kuroiwa, and K. Sugimoto, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 085111 (2017).
- [35] A. A. Bokov and Z.-G. Ye, *J. Materials Science* **41**, 31 (2006).
- [36] P. Bonneau, P. Garnier, G. Calvarin, E. Husson, J. R. Gavarri, A. W. Hewat, and A. Morell, *J. Solid State Chem.* **91**, 350 (1991).
- [37] V. Westphal, W. Kleemann, and M. D. Glinchuk, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 847 (1992).
- [38] G. Burns and F. H. Dacol, *Solid State Commun.* **48**, 853 (1983).
- [39] D. Vieland, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig, *Phys. Rev.* **B46**, 8003 (1992).
- [40] Z. G. Lu and G. Calvarin, *Phys. Rev.* **B51**, 2694 (1995).
- [41] A. D. Hilton, D. J. Barber, C. A. Randall, and T. R. Shroud, *J. Materials Science* **25**, 3461 (1990).
- [42] W. H. Clingman and R. G. Moore Jr., *J. Appl. Phys.* **32**, 675 (1961).
- [43] S. P. Alpay, J. Mantese, S. Trolrier-McKinstry, Q. Zhang, and R. W. Whatmore, *MRS Bulletin* **39**, 1099 (2014).

- [44] G. Sebald, S. Pruvost, and D. Guyomar, *Smart Mater. Struct.* **17**, 015012 (2008).

# 研究業績

## 論文

1. Improper ferroelectricity in stuffed aluminate sodalites for pyroelectric energy harvesting  
Y. Maeda, T. Wakamatsu, A. Konishi, H. Moriwake, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, K. Tanabe, I. Terasaki, and H. Taniguchi,  
Phys. Rev. Applied **7**, 034012 (2017).
2. Improper ferroelectrics as high-efficiency energy conversion materials  
T. Wakamatsu, K. Tanabe, I. Terasaki, and H. Taniguchi,  
Phys. Status Solidi RRL **11**, 1700009 (2017).

## 口頭発表

1. 高効率熱-電気エネルギー変換素子としての間接型強誘電体の新規開発  
若松 徹, 田辺 賢士, 寺崎 一郎, 谷口 博基  
日本セラミックス協会 2017 年年会, 日本大学, 2017 年 3 月 17-19 日
2. 充填ゼオライト型酸化物  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  における誘電応答と構造相転移  
若松 徹, 河村 元太, 安部 友啓, 森吉 千佳子, 黒岩 芳弘, 寺崎 一郎, 谷口 博基  
日本物理学会 2017 年秋季大会, 岩手大学, 2017 年 9 月 21-24 日

## ポスター発表

1. リラクサー強誘電体  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  における光誘電効果  
若松 徹, 田辺 賢士, 寺崎 一郎, 谷口 博基  
日本セラミックス協会 2016 年年会, 早稲田大学, 2016 年 3 月 14-16 日
2. リラクサー強誘電体  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  における光誘電効果  
若松 徹, 田辺 賢士, 寺崎 一郎, 谷口 博基  
第 52 回若手セラミスト懇話会 2016 年夏季セミナー, 岐阜, 2016 年 6 月 23-24 日  
(ベスト質問賞受賞)
3. リラクサー強誘電体  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$  における光誘電効果  
若松 徹, 田辺 賢士, 寺崎 一郎, 谷口 博基  
応用物理学会新領域 強的秩序とその操作に関わる研究グループ 誘電体・磁性体若手夏

の学校 ～強制的秩序材料のマルチプローブ計測に関わる最先端技術～, 山形, 2016年8月27-28日

(最優秀ポスター賞受賞)

4. Ferroelectricity in Aluminate Sodalite  $(\text{Ca,Sr})_8[\text{Al}_{12}\text{O}_{24}](\text{MoO}_4)_2$

T. Wakamatsu, K. Tanabe, I. Terasaki, and H. Taniguchi

IGER International Symposium on Science of Molecular Assembly and Biomolecular Systems 2016, Nagoya University, September 29-30, 2016

5. 充填ゼオライト型酸化物  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x)_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  における誘電応答と構造相転移

若松 徹, 河村 元太, 安部 友啓, 森吉 千佳子, 黒岩 芳弘, 寺崎 一郎, 谷口 博基

応用物理学会新領域 強制的秩序とその操作に関わる研究グループ 第5回研究会, 福岡, 2017年9月8-9日

(ポスター名誉賞受賞)

6. 充填ゼオライト型酸化物における間接型強誘電体の新規開発

若松 徹, 河村 元太, 安部 友啓, 森吉 千佳子, 黒岩 芳弘, 寺崎 一郎, 谷口 博基

日本セラミックス協会 第30回秋季シンポジウム, 神戸大学, 2017年9月18-21日

(優秀ポスター賞受賞)