

課題番号 :2014A-E13
利用課題名（日本語） :Bi₂ZnTiO₆, Bi₂ZnVO₆の強誘電-常誘電転移の観察
Program Title (English) :Observation of ferroelectric-paraelectric transitions in Bi₂ZnTiO₆ and Bi₂ZnVO₆
利用者名(日本語) :東 正樹¹⁾, Runze Yu¹⁾, 山本 孟¹⁾, 齋藤寛之²⁾
Username (English) :M Azuma¹⁾, R. Yu¹⁾, H. Yamamoto¹⁾, H. Saito²⁾
所属名(日本語) :1) 東京工業大学, 2) 日本原子力研究開発機構
Affiliation (English) :1) Tokyo Institute of Technology, 2) JAEA
キーワード:

1. 概要 (Summary)

昇温すると収縮する、負の熱膨張を持つ物質は、精密な位置決め障害になる構造材の熱膨張を補償できると期待される。我々は近年、ペロブスカイト酸化物 Bi_{1-x}La_xNiO₃ が既存材料の 3 倍もの負の熱膨張を示すことを報告した。この成果は、母物質である BiNiO₃ が圧力下で Bi³⁺_{0.5}Bi⁵⁺_{0.5}Ni²⁺O₃ から Bi³⁺Ni³⁺O₃ へ Bi⁵⁺と Ni²⁺の間の電荷移動によって転移、Ni 価数の 2+から 3+へ増加に伴い、ペロブスカイト構造の骨格を作る Ni-O 結合が縮むために 3%もの体積収縮が起こる事を発見、さらに同様のサイト間電荷移動による格子の収縮を、元素置換によって常圧下の昇温で実現したものである。また、BiCoO₃ では強誘電体相から常誘電体相への転移に伴い、10%もの体積収縮を起こすことも見いだしてきた。Bi₂ZnTiO₆、Bi₂ZnVO₆ は BiCoO₃ と同様の大きく歪んだ PbTiO₃ 型構造を持つことから、圧力誘起巨大体積収縮が期待される。そこで、加圧下の昇温で常誘電-強誘電転移を観察、圧力-温度相図を構築する事を目的に、実験を行った。

2. 実験(目的,方法) (Experimental)

高压合成をした Bi₂ZnTiO₆、Bi₂ZnVO₆ 粉末を試料として用いた。先端 8mm のアンビルトップを装着した SMAP-2 を用いて 5.5GPa まで加圧し、粉末回折パターンの変化を測定する。低体積相への転移圧力を決定後、それより少し低い圧力まで減圧し、昇温による構造変化を観察する。これにより、負の熱膨張が起こる圧力-温度範囲を決定することが出来る。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

BL22XU で行ったダイヤモンドアンビルセルを用いた実験では、Bi₂ZnTiO₆ が 1.09GPa、Bi₂ZnVO₆ が 6.01GPa で GdFeO₃ 構造の常誘電相に転移する様子を観察できた。これに対し、キュービックアンビル装置の BL14B1 では、Bi₂ZnTiO₆ の常誘電相への転移が観察されたのは 5GPa であった。この違いが圧の等方性による物なのか、圧媒体の有無による物なのかは今後検証する必要がある。圧力を 4GPa まで下げたところ、100°C で常誘電相への転移を観察することができた。化学置換によって強誘電相を不安定化し、常圧下の昇温で常誘電相への転移が起こるようにできれば、巨大負熱膨張材料につながると期待される。

4. その他・特記事項 (Others)

本研究は科学研究費補助金 新学術領域研究 (26106507) の援助を受けて行われた。