

高压法で合成した Rb を含むペロブスカイト型酸化物の逐次相転移

Successive Phase Transition in Rb-including Perovskite-type Oxides Prepared at High Pressure

Key-words : High-pressure synthesis, Perovskite-type, Phase transition, RbNbO_3 , RbTaO_3

山本 文子

Ayako YAMAMOTO (Shibaura Institute of Technology)

1. はじめに

ペロブスカイト型構造 (ABX_3 ; A は、比較的大きい陽イオン, B は A に比べ小さい陽イオン) の変位型強誘電体は、室温において数百から 1000 を超える高い比誘電率を示すことが多く、代表的物質である BaTiO_3 (BT)¹⁾ は積層型コンデンサーとして重要な電子部品となっている。また、同じくペロブスカイト型の $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ (PZT)²⁾ は固溶体の相境界付近で大きな圧電特性を示し、圧電素子として実用化されている。これらの研究は、キュリー温度 (強誘電-常誘電転移温度) の上昇やドメインの制御、さらに、環境負荷軽減の観点から無鉛とするなど盛んに行われているが、単体で BT や PZT を超える物質の探索はそれほど行われてこなかった。

一方、超伝導物質の探索は、銅酸化物高温超伝導体の発見以来、室温超伝導実現を目指して現在も精力的に継続的に行われており、必ずしも高い超伝導臨界温度を示さなくても、新しい元素の組み合わせで新しいカテゴリの物質を見出してきた。特に、超高压を用いた合成法では、常圧では得られない構造の安定化が可能で、結果として合金、金属間化合物、酸化物、ホウ化物、ヒ化物などさまざまな物質群で、それぞれ特徴を持つ超伝導体が生み出されてきた。

筆者らは、これまで、超伝導体、金属絶縁体転移物質、ナローギャップ半導体、強磁性体などの化合物を高圧法を用いて新たに合成し、結晶構造と物性ならびに機能の関係を明らかにしてきた。近年、この経験を生かして強誘電体の新物質合成に力を入れている。

本稿では、最近、筆者の研究室において高压法により合成したペロブスカイト型の RbNbO_3 ³⁾ および RbTaO_3 ⁴⁾ の逐次相転移の温度依存性について、従来のペロブスカイト型強誘電体と比較しながら紹介したい。

2. ペロブスカイト型強誘電体の結晶化学

遷移金属にも関わらず d 電子を持たない Ti^{4+} , Nb^{5+} などが B イオンを占める、いわゆる、変移型ペロブスカイト型強誘電体は、温度に依存して逐次相転移を示すことが知られている⁵⁾。誘電特性は、結晶の対称性と直接関連し、立方晶では誘電特性が失われるため、実用を考えると使用温度付近で正方晶構造 (ただし対称中心なし) かつ温度変化が少ないことが望ましい。この点が、BT (菱面体晶 (空間群 (以下 SG): $R3m$, 183 K 以下), 斜方晶 (SG: $Amm2$, 183–278 K), 正方相 (SG: $P4mm$, 278–406 K), 立方晶 (SG: $Pm-3m$, 406 K 以上)) が広く用いられている一つの理由である。BT の Ba あるいは Ti サイトに部分置換を行うことで、転移温度や各相の安定温度領域を変化させることができる。例えば、 $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$ ⁶⁾ は Ca ドープにより正方晶領域を広げた好例である。

一方で、 $\text{K}_{1-x}\text{Na}_x\text{NbO}_3$ (KNN)⁷⁾ は Pb を含まない強誘電体・圧電体として期待されているものの圧電特性に関しては PZT を凌ぐことができないのが現状である。これらの特性は、結晶歪みや相境界の不安定性と関連していることから、より強い歪みを内在する d 電子を持たないペロブスカイト型化合物が適している。しかし、BT, KNbO_3 (KN)⁸⁾ では、いわゆるトレランスファクター (t) がペロブスカイト型を保てる上限の 1.05 であり、通常のアプローチではブレイクスルーとなる新物質開発は困難である。そのため、薄膜で結晶と基板の不整合を利用した特性向上などが図られている。

筆者らは、より強い歪みを持つ化合物の安定化に薄膜以外の方法として高压合成法が有効ではないかと考えた。当初、A サイトに 4–5 種の元素を取り込み、ハイエントロピー効果でサイズ調整のために K と同族でサイズの大きい Rb を A サイトに導入することを試みたが、その過程で Rb のみを A サイトにおけば、KN より強い歪みが得られるのではないかと発想に至った。幸い、 RbNbO_3 (RN) は、すでに複雑な構造を持つ常圧で安定な化合物として知られていたため、高温高压処理を行うことでペロブスカイト型へと相転移することがわかった。実は、この実験を始めた後に気がついたことだが、1970 年代に RN, RbTaO_3 (RT) が高温高压でペロブスカイト型になるというごく簡単

な報告があった⁹⁾。また、筆者らの報告の少し前に Fukuda らがペロブスカイト型 RN の構造と誘電率を報告している¹⁰⁾。そこでは、斜方相 RN 加熱して現れる正方相のさらに高温で現れる相については未知構造とされていた。

3. RbNbO₃ および RbTaO₃ の高压合成

ペロブスカイト型 RN および RT の合成は、2 段階で行った。まず、Rb₂CO₃、Nb₂O₅、Ta₂O₅ の高純度粉末を用い、ペロブスカイト型ではない複雑な構造を持つ RN、RT を大気圧下で合成した。次に、これらを Ar 充填したグローブボックスの中で高压合成用の金セルに詰め、絶縁体とヒーターと共に、圧力媒体に埋め込んだ。これを 180 ton キュービックアンビルプレスを用いて、4 GPa、850~950 °C で 0.5~1 時間焼結した。Rb が過剰な際、フラックス的に働き単結晶が得られた。

得られた試料の粉末 X 線回折 (XRD) 像を測定し、ペロブスカイト型構造であることを確認した (図 1 参照)。また、走査型電子顕微鏡 (SEM) 像より、サイコロ状の単結晶 (10~100 μm) が確認された (図 1)。

この結晶を用いて X 線構造解析を行った。結晶構造の温度依存性は、粉末試料を用いて高温および低温

制御装置を備えた XRD 装置 (それぞれ、東北大学金属材料研究所、東京大学物性研究所) で測定した。誘電率は試料をディスク状に成形し LCR メータを用いて測定した。詳細は参考文献を参照していただきたい^{3),4)}。

4. 結晶構造と逐次相転移

RN および RT の高压相の結晶構造パラメータを表 1 に示す。RN は、強誘電体の KN、BT 同様の斜方晶 (*Amm*2) であるが、KN に比べ NbO₆ 八面体の歪みが強い。室温での比誘電率は、現時点では焼結体で 400、単結晶で 800 程度である。一方、RT は、量子常誘電体の KTaO₃ (KT)¹¹⁾、SrTiO₃ (ST)¹²⁾ と同様の立方晶で、TaO₆ 八面体に歪みはない。

さて、最も興味を持たれる点は、RN、RT がどのような構造相転移を示し、これに呼応して誘電率がどう変化するかということである。図 2 に RN の格子定数の温度依存性を示す³⁾。斜方晶から正方晶 1 への相転移は、KN に類似し、490 K 付近で生じる。さらに加熱すると 570 K 付近から 12% もの大きな体積膨張を伴って、正方晶 2 へと転移する。この時、図 3 の NbO₆ 八面体のモデルに示したように、Nb が c 軸方向に大きく変位し、結果として c 軸方向の酸素との距離が伸びて結合が弱まり、6 配位というより、ピラミッド型 5 配位と見なせるようになることが構造解析から明らかとなった。今までも、BiCoO₃ (*c/a*=1.27)¹³⁾ など 1.2 を超える報告はあったが、*c/a*=1.43 は予想を超える値である。

当初、この系で大きな歪みは予想していなかったのだが、共同研究者の森分氏から、以前 BT と関連物質に仮想的に負の圧力をかけた際、軸比の大きい正方晶

表 1 (a) RbNbO₃ ならびに (b) RbTaO₃ の単結晶 X 線解析により精密化した結晶構造パラメータ^{3),4)}。

Atom	Site	Occ.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} (Å ²)
Nb	2 <i>b</i>	1	1/2	0	0.50570(9)	0.00383(14)
Rb	2 <i>a</i>	1	0.0	0	0.02736(6)	0.0062(2)
O1	2 <i>a</i>	1	0.0	0	0.5487(6)	0.0065(6)
O2	4 <i>e</i>	1	1/2	0.2411(5)	0.2992(5)	0.0060(4)

SG: *Amm*2 (orthorhombic) with *a*=3.9937(2) Å, *b*=5.8217(3) Å, and *c*=5.8647(2) Å

Atom	Site	Occ.	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{iso} (Å ²)
Rb	1 <i>a</i>	1	0	0	0	0.00386(5)
Ta	1 <i>b</i>	1	1/2	1/2	1/2	0.00244(4)
O	3 <i>c</i>	1	1/2	0	1/2	0.00189(2)

SG: *Pm*-*3m* (cubic) with *a*=4.04108(3) Å

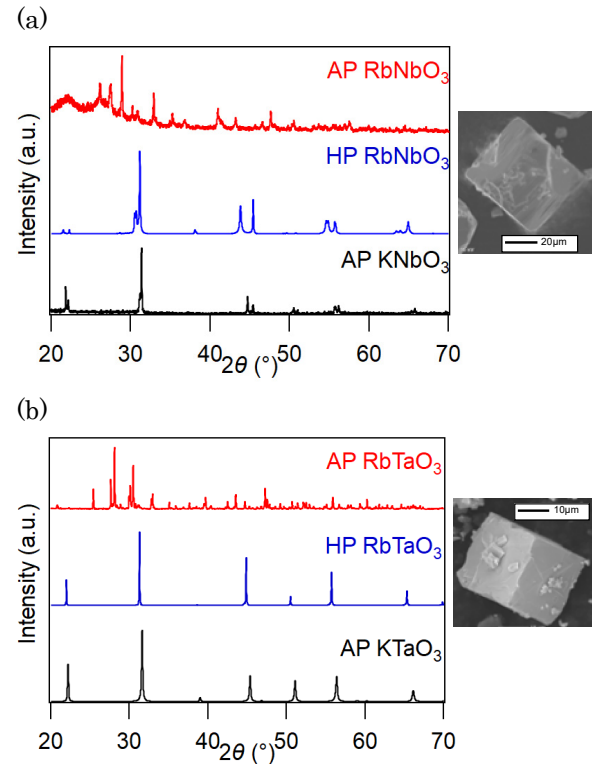


図 1 (a) 常圧 (AP) 相、高压 (HP) 相 RbNbO₃、AP 相 KNbO₃ ならびに (b) AP 相、HP 相 RbTaO₃、AP 相 KTaO₃ の XRD 像、および各 HP 相の SEM 像。

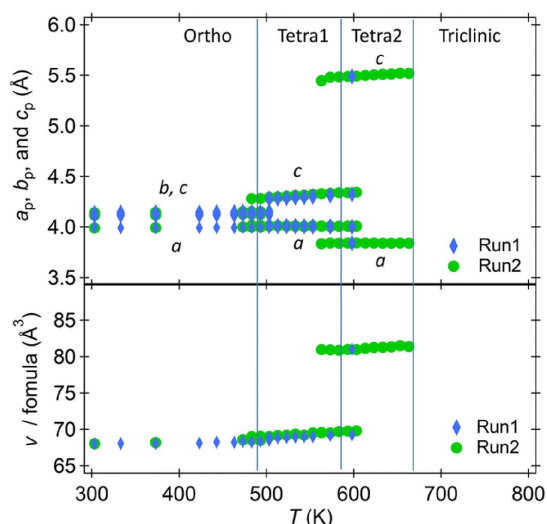


図2 RbNbO₃ の格子定数と体積の温度変化 (昇温時)³⁾

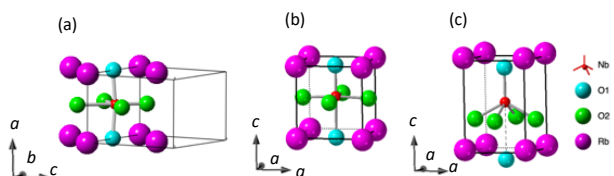


図3 RbNbO₃ の(a)斜方晶 (SG: *Amm2*) 相, (b)正方晶 1 (*P4mm*) 相と(c) 正方晶 2 (*P4mm*) 相における Nb-O 配位環境モデル。(b)と(c)は同じ対称性だが、 c/a が(b)では 1.07 に対し、(c)では 1.43 と大きな差がある³⁾。

が現れたことがある¹⁴⁾と聞き、これを当てはめるとこの構造が理解できることがわかった。RN においても BT と同様な計算を行ったところ、マイナス 1.2 GPa で、この構造が現れることが示された³⁾。熱膨張でも負圧でも転移するときの臨界体積はほぼ同じであった。なお、正方晶 2 相は 690 K 以上でペロブスカイト型でない常圧相 RN へと転移する。一方、室温以下 4 K まで斜方晶を保ったままで相転移は観察されなかった。これは、230 K 以下で菱面体晶が出現する KN と異なり興味深い。

常温での誘電率ならびに温度変化も測定した。室温での比誘電率は、バルクで 400 程度、単結晶で 800 程度である。相転移付近でキックを示すが、正方晶 2 相は、体積膨張でバルクが自己破壊してしまうこともあり、より本質的な値は今後の測定に委ねたい。ただし、第二次高調波発生 (SHG) の信号も BT, KN に近い値を示しているの³⁾、強誘電相であると考えられる。

図 4 に RT の室温以下の格子定数と比誘電率の温度依存性を示す⁴⁾。RT は室温では、立方晶 (*Pm-3m*) であるが、270 K 付近で正方相 (*P4mm*) に、80 K 以下で斜方晶 (*Amm2*) へと相転移した。この構造転

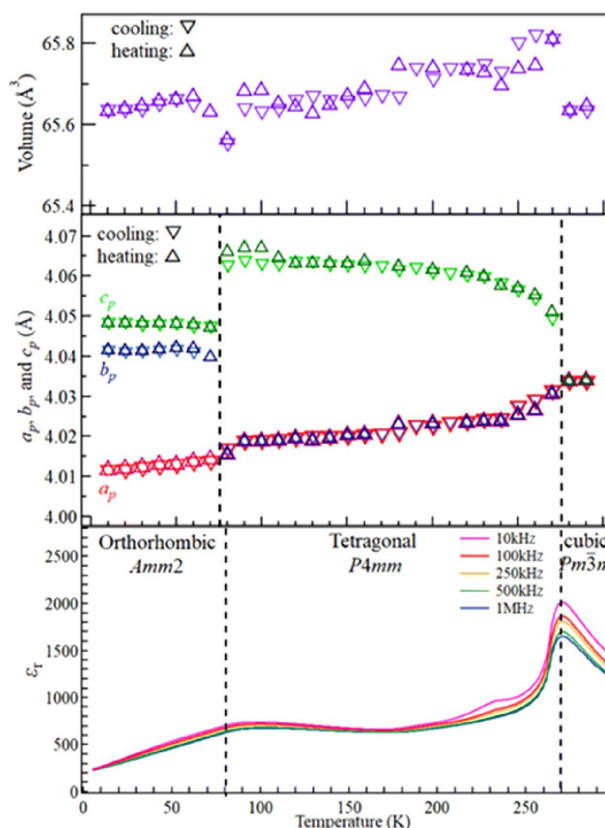


図4 RbTaO₃ の体積、格子定数 (昇降温時) ならびに比誘電率 (降温時) の温度依存性⁴⁾。結晶相の境界で誘電率のピークやキックが観察された。

移に対応して立方晶—正方相転移付近で誘電率が増大し、斜方晶への転移点付近でもキックが観察できる。RT の一連の変化は、温度がより低温側にずれてはいるが、BT や KN と同様の逐次相転移に伴う誘電特性変化と理解できる。KT が、最低温まで立方晶で、誘電率が上昇し続ける量子常誘電体であることは対照的である。なお、RT を加熱すると、970 K 以上でペロブスカイト型でない常圧相 RT へと転移する。この常圧相への転移は RN に比べると 200 K 程度高い。

5. 関連物質との比較

最後に、RN, RT が一連の単純な強誘電体の中でのように理解されるか考えてみたい。図 5 に主な化合物の逐次相転移を整理した。これらの逐次相転移は出現する温度に違いはあるが基本的には同じスキームで起こることを考えてよい。既知のいずれもが高温相は立方晶であることに對し、RN だけは正方晶の高温では、さらに歪みの強い正方晶へと転移し、立方晶が出現しないまま常圧相に戻る。これは RN がペロブスカイト型を保つには Rb と Nb のサイズの不安定であるためと考えられ、一方、RT は RN よりはやや安定である。

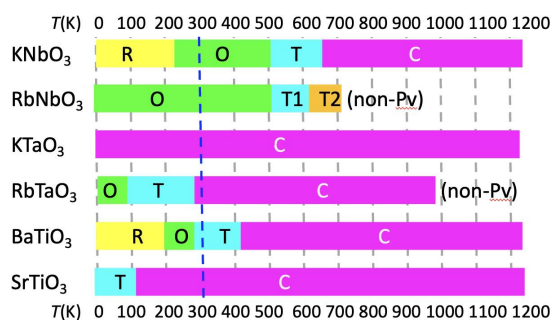


図5 ペロブスカイト型 RbNbO_3 , RbTaO_3 と関連強誘電体の逐次相転移の一覧. R: 菱面体晶, O: 斜方晶, T: 正方晶, C: 立方晶.

高压合成で得られた RN, RT は、高温で元の常圧相に戻るため、ペロブスカイトのまま溶融して大型の単結晶を得ることができない。また、RN, RT とともに最低温は斜方晶で、KN や BT で見られる菱面体晶は出現しない。現時点で理由はわからないが、興味深い。RT は KT と全く異なり、誘電率が低温で発散することはない。室温で立方晶と言っても少し組成を変えれば、正方晶が室温で実現する可能性もあるので、実用を想定すれば注目したい。

6. まとめと今後

本稿では、高压合成法によって得られたペロブスカイト型強誘電体候補の RbNbO_3 (RN) および RbTaO_3 (RT) について、その結晶構造と逐次相転移について紹介した。この系で最も注目されることは RN における正方晶 2 相の出現であり、これほど軸比の大きい正方相は、今まで Ti, Nb ならびに Ta のペロブスカイトで得られたことはなかった。今回、その存在が示されたことで、RN に限らず、 CaTiO_3 などでも薄膜の基板上で負圧をかけることができれば、この相が出現するかもしれない。RN, RT に関して未解明の部分もあるので、結晶構造解析や理論計算によって理解を深めていきたい。今後は、ペロブスカイト型に限らず、さまざまな構造や組成で高压合成法による強誘電体の物質探索を行いたい。

謝 辞 本研究は、筆者の研究室の過去および現在の学生、佐藤健さん、村瀬公俊さん、前田理貴さん、早川明里さんによって進められた。また、単結晶 X 線構造解析および結晶構造の温度依存性は東北大学金属材料研究所の杉山和正博士、川又透博士（共同利用課題 202212-RDKGE-0018）、東京大学物性研究所の山浦淳一博士（共同利用課題 202306-MCBXG-0079）との共同研究である。併せて、学習院大学の稲熊宜之博士ならびに防衛大学校の濱寄容丞博士には物性測定、ファインセラミックスセンターの森分博紀博士には計算においてご協力をいただいた。さらに、(旧) 東京工業大学名誉教授伊藤満博士には、有益な議論をいただいた。なお、研究資金の一部は、大倉和親記念財団研究助成ならびに防衛装備庁安全保障技術研究推進制度 (JPJ004596) の支援を受けている。

文 献

- 1) A. von Hippel, R. G. Breckenridge, F. G. Chesley and L. Tisza, *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 1097-1109 (1946).
- 2) E. Sawaguchi, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **8**, 615-629 (1953).
- 3) A. Yamamoto, K. Murase et al., *Dalton Trans.*, **53**, 7044-7052 (2024).
- 4) K. Murase, A. Yamamoto et al., *Dalton Trans.*, **54**, 2252-2256 (2025).
- 5) M. Ito, Y. Hamasaki et al., *Dalton Trans.*, **51**, 2610-2630 (2022).
- 6) D. Fu, M. Ito et al., *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 227601 (2008).
- 7) G. Shirane, R. Newnham and R. Pepinsky, *Phys. Rev.*, **96**, 581 (1954).
- 8) B. T. Matthias, *Phys. Rev.*, **75**, 1771 (1949).
- 9) J. A. Kafalas, *Proc. 5th Mater. Res. Symp. Gaithersburg Md. U. S. Oct. 18-21 1971 NBS Spec Publ No 364*, 287 (1972).
- 10) M. Fukuda and K. Yamaura, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **131**, 126-129 (2023).
- 11) S. H. Wemple, *Phys. Rev.*, **137**, A1575 (1965).
- 12) K. A. Müller and H. Burkard, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, **19**, 3593-3602 (1979).
- 13) A. Belik, S. Iikubo et al., *Chem. Mat.*, **18**, 798-802 (2006).
- 14) H. Moriwake, Y. Koyama et al., *J. Phys. Cond. Mat.*, **20**, 345207 (2008).

筆者紹介



山本 文子 (やまもと あやこ)

東北大学理学研究科化学専攻において博士（理学）を取得。東北大学金属材料研究所、国際超電導産業技術研究センター、理化学研究所などを経て 2015 年から芝浦工業大学工学部教授。2018 年から NPO 女子中高生理工学系キャリアパスプロジェクト理事、2023-24 年度日本物理学会理事。専門は、固体無機化学、機能性材料科学、高压科学。
[連絡先] 〒337-8570 埼玉県さいたま市見沼区深作 307 芝浦工業大学大宮キャンパス 山本高压科学研究室
E-mail: ayako@shibaura-it.ac.jp