

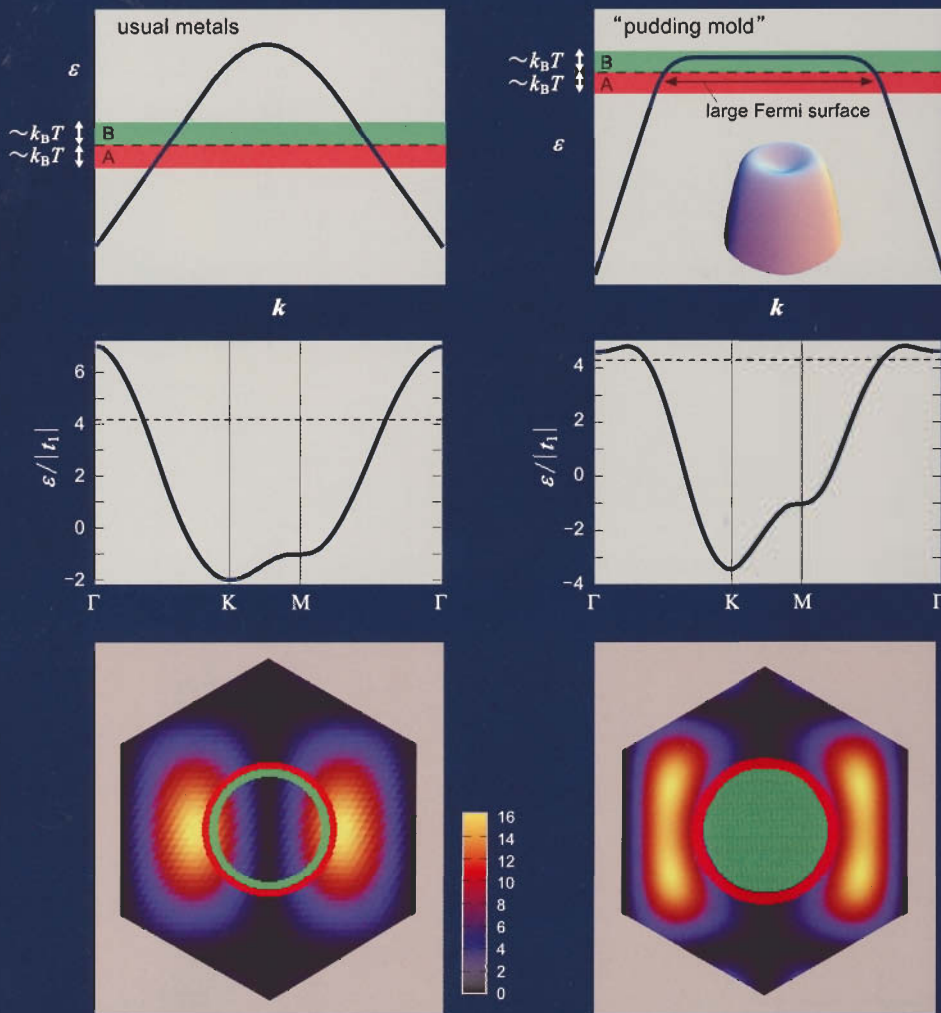
# 固体物理 9

SOLID  
STATE  
PHYSICS  
Vol.43 2008

KOTBA 2 43 (9) 537-598 (2008)

No. 511

- 強磁性超伝導接合の物理 ● ソフトマター入門(その2)
- 金属導電性をもつ4d遷移金属(ルテニウム, ロジウム)酸化物の電子状態とその物性
- プリン型バンドが生み出す大きな熱起電力—コバルト・ロジウム酸化物を例に—
- 巨大電気誘起歪みと量子臨界現象を示す新しい強誘電体結晶(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>の開発  
—Aサイトイオンのオフセンタリングでペロブスカイト構造の強誘電性を制御する—



通常金属(左)とプリン型バンド(右)の比較。

黒木 和彦 (電気通信大学量子・物質工学科)  
有田 亮太郎 (東京大学大学院工学系研究科物理工学専攻)  
臼井 秀知 (電気通信大学量子・物質工学専攻)

[本号に掲載のトピックス欄記事“プリン型バンドが生み出す大きな熱起電力—コバルト・ロジウム酸化物を例に—”をご覧ください。]

# 固体物理

2008年9月・第43巻第9号

## ●内容の範囲

固体物理 (結晶, アモルファス物質, 金属物性, 誘電体, 半導体, 磁性体, 光学的・熱的・機械的性質 など) 固体物理の応用 (半導体素子, 磁性材料, 光学の結晶材料, レーザー など) 実験法・実験装置 (分析・計測機器, 自動化機器, 計算機 など) 固体物理周辺の最近の話題 そのほか (随想, 内外ニュース, 書籍の紹介 など)

解説 強磁性超伝導接合の物理 ..... 梶野真一・高橋三郎・森 道康・前川禎通・1(537)

解説 金属導電性をもつ4d遷移金属(ルテニウム, ロジウム)酸化物の電子状態とその物性 ..... 菊川直樹・池田伸一・吉田良行・長井一郎・Andrew P. Mackenzie・11(547)

誌上セミナー ソフトマター入門(その2) ..... ソフトマターのダイナミクス—その1 コロイド溶液の拡散と沈降 ..... 土井正男・27(563)

トピックス プリン型バンドが生み出す大きな熱起電力 —コバルト・ロジウム酸化物を例に— ..... 黒木和彦・臼井秀知・有田亮太郎・33(569)

新結晶・新物質 巨大電気誘起歪みと量子臨界現象を示す新しい強誘電体結晶(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>の開発 —Aサイトイオンのオフセンタリングでペロフスカイト構造の強誘電性を制御する— ..... 符 徳勝・伊藤 満・腰原伸也・45(581)

日常の固体物理 (アルマイト—耐食性が良い—) ..... 44  
最近出た本・読んだ本 (「電子伝導の物理」) ..... 54  
お知らせ (ウインター・サイエンスキャンプ '08-09 参加者募集) ..... 32  
今月号の執筆者 ..... 60  
編集後記, 10月号のおもな内容予定 ..... 62

## 編集委員:

秋光 純 江間健司 樽茶清悟 塚田 捷  
常行真司 十倉好紀 永長直人 西田信彦  
前田京剛 三浦 登 森垣和夫

## 編集顧問:

近角聡信

## 誌友:

明楽浩史 生嶋 明 井上克也 岩佐義宏 江沢 洋  
江藤幹雄 大野英男 荻原千聡 長田俊人 加藤礼三  
鹿児島誠一 上村 洗 川崎正史 倉本義夫 腰原伸也  
小林速男 沢口悦郎 斯波弘行 嶋川晃一 菅 滋正  
高木英典 高増 正 田崎 明 多々良 源 田島節子  
田仲由喜夫 枋原 浩 芳賀芳範 平林 泉 福谷克之  
宮下精二 安岡弘志 米沢富美子

## 編集担当:

清水博道

固体物理 第43巻第9号 2008年9月15日発行

定価 3,990円 (本体価格 3,800円 + 消費税 190円)

発行人 (株)アグネ技術センター 代表者 青木豊松

発行所 株式会社 アグネ技術センター

〒107-0062 東京都港区南青山5の1の25 北村ビル

印刷所 小宮山印刷工業株式会社

広告取扱い 科学技術社 電話(03)3815-8163

# SOLID STATE PHYSICS

## CONTENTS

September 2008

Vol. 43, No. 9

### Editors

J. Akimitsu  
K. Ema  
A. Maeda  
N. Miura  
K. Morigaki  
N. Nagaosa  
N. Nishida  
S. Tarucha  
Y. Tokura  
M. Tsukada  
S. Tsuneyuki

### Consultant Editor

S. Chikazumi

### Associate Editor

H. Shimizu

### Publisher

T. Aoki

published monthly by

AGNE  
GIJUTSU  
CENTER

Kitamura Bldg.  
1-25, Minamiaoyama  
5 chome,  
Minato-ku, Tokyo

overseas subscription  
rate (annual): ¥42,000

### Review

Physics of Ferromagnetic Josephson Junctions

by Shin-ichi Hikino, Saburo Takahashi, Michiyasu Mori and Sadamichi Maekawa · 1 (537)  
Recent progress in the study on ferromagnetic Josephson junctions is reviewed. Dynamical coupling between the superconducting phase and the ferromagnetic magnetization is derived. By incorporating both dynamics, "ferromagnetic Josephson resonance" and "supercurrent pumping" are proposed.

### Review

Electronic Structures and Intrinsic Physical Properties of Conductive Ruthenates and Rhodate with Layered Perovskite Structure

by Naoki Kikugawa, Shin-ichi Ikeda, Ichiro Nagai and Andrew P. Mackenzie · 11 (547)  
The deep insight of a layered perovskite ruthenate  $Sr_2RuO_4$  with unconventional superconducting ground state has embarked on further research of other ruthenates  $A_{x+1}Ru_xO_{3x+1}$  where diverse ground states with different  $A$  and  $x$  have been revealed by purified crystals. In this review article, our recent achievements will be described with mainly focusing on the electronic structure and related physical properties of bilayered system ( $Sr_3Ru_2O_7$ ,  $Ca_3Ru_2O_7$ ) and rhodate  $Sr_2RhO_4$ , on the basis of the underlying physics of correlated multiband system  $Sr_2RuO_4$ .

### Serial Lecture

Introduction to Soft Matter Physics (Part 2)

by Masao Doi · 27 (563)

Soft matter stands for the diverse class of materials including polymers, colloids, liquids crystals and surfactants. Though they are very important in our daily life as well as in modern technology, they have not been treated in the standard course of condensed matter physics. Here I give an introduction of soft matter physics, what they are, why they are important, and discuss the fundamental physics characterizing the soft matter.

### Topics

pudding Mold Type Band as an Origin for Large Thermopower in Cobaltates and Rhodates

by Kazuhiko Kuroki, Ryotaro Arita, and Hidetomo Usui · 33 (569)

We propose that a characteristic band structure in cobaltates and rhodates, which we refer to as the "pudding mold type", is the origin of the large thermopower in these materials.

### New Crystals and New Materials

(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub> Ferroelectric Single Crystals with Giant Electric-field-induced Strain and Quantum Critical Phenomena:

Controlling ferroelectricity of perovskite oxide by the off-centering of A-site small ion

by Desheng Fu, Mitsuru Itoh and Shin-ya Koshihara · 45 (581)

We review the growth, structural and physical properties, and phase diagram of BaTiO<sub>3</sub>-type ferroelectric perovskite single crystals Ba<sub>1-x</sub>Ca<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> that show an anomalous phase evolution associating with quantum phase transition and large electromechanical responses. We also discuss the off-centering mechanism of small ion for the enhancement of ferroelectricity in perovskite structure.

# 巨大電気誘起歪みと量子臨界現象を示す 新しい強誘電体結晶 (Ba, Ca)TiO<sub>3</sub> の開発

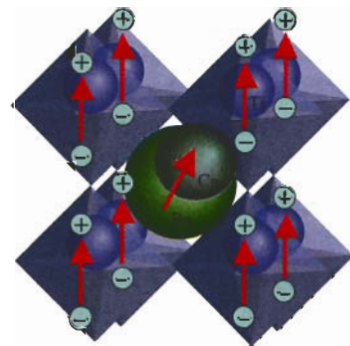
—A サイトイオンのオフセンタリングで  
ペロフスカイト構造の強誘電性を制御する—

科学技術振興機構 ERATO, 東京工業大学応用セラミックス研究所 符 徳勝  
東京工業大学応用セラミックス研究所 伊藤 満  
東京工業大学フロンティア研究センター・理工学研究科  
科学技術振興機構 ERATO 腰原伸也

## §1 はじめに

ペロフスカイト構造をもつ ABO<sub>3</sub> 型酸化物強誘電体は最も重要な強誘電体物質群である<sup>1,2)</sup>。第 1 図に示すように、通常のペロフスカイト構造では、A サイトは 1~3 個の金属イオンが占有し、B サイトは 3~5 個の金属イオンで占有されている。酸化物強誘電体である BaTiO<sub>3</sub> は、まさにこのペロフスカイト構造を持つ物質の典型例であり、構造の単純さに加えて、強誘電体相転移の多様性から、強誘電性の起源や相転移機構研究の研究対象とされてきた<sup>1~4)</sup>。BaTiO<sub>3</sub> の強誘電性は Ti の TiO<sub>6</sub> 酸素八面体の中心位置からの変位に由来する。基底状態 (最低温相) では、Ti が [111]<sub>c</sub> (下付きの c は立方晶を意味する) の方向に変位し、その方向に自発分極 P<sub>s</sub> を出現させる。結晶を加熱すると、P<sub>s</sub> の秩序化方向は順次 [011]<sub>c</sub>、[001]<sub>c</sub> 方向に変化し、最終的にキュリー温度 T<sub>c</sub> ~ 393 K で P<sub>s</sub> は消滅する。

一方、圧電素子などに広く利用されている PbTiO<sub>3</sub> では、Ti の変位に加えて A サイトの Pb も P<sub>s</sub> に寄与するため [001]<sub>c</sub> 方向の P<sub>s</sub> はより高い温度まで安定である (T<sub>c</sub> ~ 766 K)。Ba はイオン結合性の性格を強く示すのに対して、Pb は酸素との間に強い共有結合性を示す。この共有結合性は原子間の短距離反発力を和らげ、A サイトの Pb を大きく変位させる<sup>3)</sup>。すなわち、Pb や Bi と酸素の強い共有結合性を利用することで、結晶全体



第 1 図  
(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub> (ABO<sub>3</sub> 型) 強誘電体酸化物のペロフスカイト構造。矢印は Ti や小イオン Ca の変位に由来する電気双極子を表わす。

としてより大きな分極を得ることが高 T<sub>c</sub> や優れた圧電性を示す強誘電体設計の一般的な指針であった。

この伝統的な手法と対照的に、われわれは A サイトの小イオンのオフセンタリング (off-centering) を利用し (第 1 図の斜めの矢印参照)、BaTiO<sub>3</sub> の構造や強誘電性の制御を試みた。特に、Ba (イオン半径 1.61 Å ; 12 配位位置) より小さな Ca イオン (イオン半径 1.34 Å)<sup>5)</sup> を A サイトに導入することで、量子臨界現象や巨大電気誘起歪み効果を含めた予想外の結果を実験的に観測することができた<sup>6,7)</sup>。ホスト格子の構成イオンよりも小さな Li<sup>+</sup>,



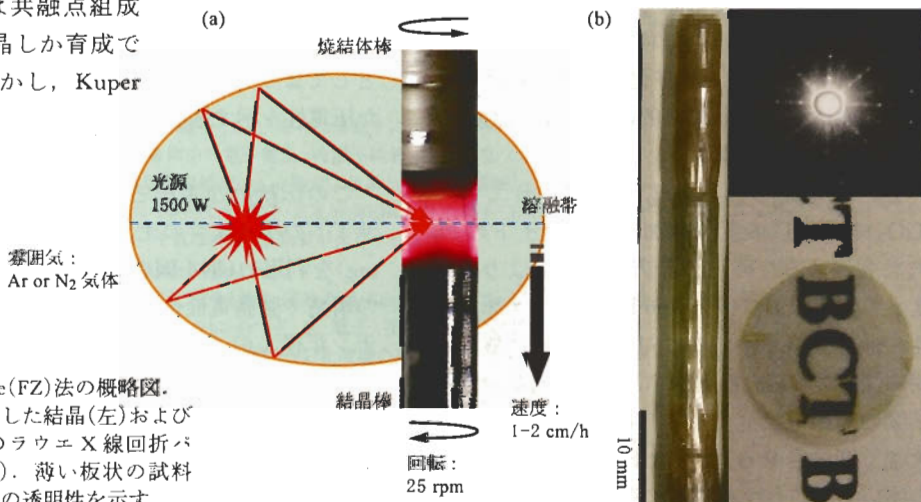
OHなどで置換したハロゲン化アルカリ誘電結晶で誘起されるダイポールガラス(dipole-glass)現象, Li, Naなどで置換された量子常誘電体結晶  $\text{KTaO}_3$  で誘起される強誘電転移は古くから知られており, これらの現象も小イオンのオフセンター効果で解釈できると考えられている<sup>8)</sup>.  $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$  系も, これらと共通の物理的背景を持つ新しい物質系となる可能性があると考えたのが, 本研究を開始した動機の一つである. さらに, 近年盛んになっている, 誘電体中の電子密度分布とその機能との関連に関する研究も<sup>3,9)</sup>, この物質開発を開始する動機となっている. 本稿では,  $(\text{Ba}, \text{Ca})\text{TiO}_3$  結晶の特性と小イオンのオフセンタリングによる強誘電性制御について紹介したい.

## §2 単結晶育成

$\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{TiO}_3$  (BCTO) 多結晶試料の合成とその誘電的性質については, すでに, Mitsui らによって報告されているが<sup>10)</sup>, その結果によれば固相反応法による多結晶試料の固溶限界は  $x \sim 0.22$  である. 本研究ではフローティング・ゾーン(floating zone; FZ)法を用いて, その固溶限界を超えたより広い組成範囲の BCTO 単結晶を育成した<sup>7)</sup>. FZ法は, 急速冷却が可能である点と, 坩堝などからの不純物の混入がないという2つ利点を合わせ持つ. R. C. DeVries と R. Roy の初期の相図によると, 融体を直接冷却する方法では共融点組成  $x \sim 0.27$  の結晶しか育成できない<sup>11)</sup>. しかし, Kuper

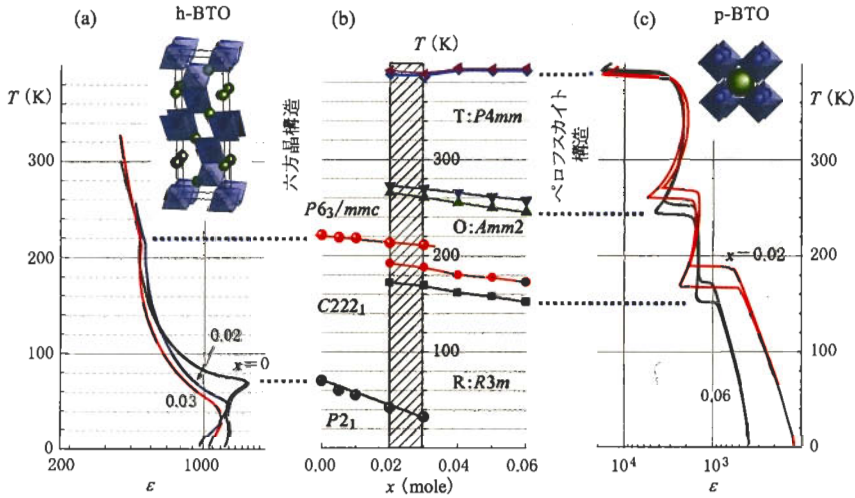
らが近年報告した融解曲線を見ると<sup>12)</sup>, 温度勾配の大きい FZ 方法では, 融解時の温度のシーケンス制御を適宜行うことによって全固溶範囲で, 融体組成を種結晶棒と同一の組成を有する結晶と平衡する組成に調節できるため, 出発組成のままの単結晶を作製できることが予測される. つまり, 単純な融解プロセスでは,  $x = 0.23$  以外には組成が均一な単結晶は得ることが困難であるのに対し<sup>12)</sup>, FZ法ではそれが意外にも容易に達成可能なのである.

第2図(a)に FZ 法の概略図を示す.  $\text{BaCO}_3$  (純度 99.99%),  $\text{CaCO}_3$  (純度 99.9%), および,  $\text{TiO}_2$  (純度 99.9%) を所要の組成比に計量し, 混合後, 直径 6~8 mm の棒に成型し, 空气中 1673~1773 K の間の温度で 2 時間焼結した. 焼結した棒をアルゴン, または, 窒素雰囲気中で加熱し, 熔融帯を形成し, 移動して結晶を成長させた. 種結晶棒は作製した結晶の一部を利用するのが望ましいが, 焼結体棒の一部を利用しても結晶の育成が可能である. 焼結体棒と種結晶棒をそれぞれ反対方向に, 回転数 12.5~25 rpm で回転させ, 5~20 mm/h の成長速度で BCTO 結晶を成長させた. 第2図(b)に得られたペロフスカイト構造単結晶の一例を示す. 得られた結晶は通常, 酸素欠損のため黒色を示すが, 再度アルゴン雰囲気中で 1273 K の温度で約 10 時間熱処理すると, 淡黄色の透明結晶になる.



第2図

- (a) Floating zone(FZ)法の概略図.  
 (b) FZ法で作製した結晶(左)および  $[001]_c$  方向のラウエ X 線回折パターン(右上). 薄い板状の試料(右下)は結晶の透明性を示す.



第3図 (a)  $x \leq 0.03$ 組成で得られた六方晶構造単結晶誘電率の温度依存性。  
 (b) 六方晶構造とペロフスカイト構造の相境界付近の相図。  
 (c) Ca置換量の少ない組成におけるペロフスカイト構造結晶の誘電率の温度依存性。

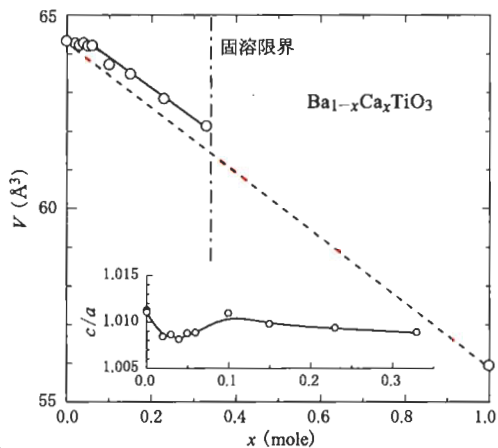
通常のフラックス法あるいは融解法を、純粋なペロフスカイト  $\text{BaTiO}_3$  単結晶の成長に適用する場合には、高温 (1733 K 以上) で生成する六方晶構造 (h-BTO) の混在を防ぐことが重要な課題となる<sup>13,14)</sup>。融点直下では六方晶構造が安定であるが、温度約  $T^{h-c} \sim 1733$  K で立方晶ペロフスカイト構造 (p-BTO) へと変わる。構造の違いにより生ずる大きな歪みのため<sup>13,14)</sup>、h-BTO 結晶はこの温度を通過すると、p-BTO に相転移して多結晶化してしまう。この問題を克服するためには、過剰な  $\text{TiO}_2$  組成や KF フラックスを用いることにより  $T^{h-c}$  より低い温度で結晶を成長させる方法が利用されている。ただし、この方法は、添加物が結晶中に残留する可能性や、成長速度が遅い (0.2 mm/h 程度) という欠点がある。われわれは、Ca を Ba サイトに導入することで、この二つ欠点を思いもかけず克服することができた。BCTO 結晶の成長速度は  $\text{BaTiO}_3$  の結晶成長によく利用されているそれ (0.2 mm/h) よりも桁違いに速い。本誌の41巻3号で既に取り上げたように、低酸素雰囲気下での BTO の融解は、おそらく多量に導入される酸素空孔と、それに伴う  $\text{Ti}^{3+}$  の増加の結果、六方晶構造を安定化するという効果を生み出すこととなる<sup>14)</sup>。第3図に示したように実際この六方晶構造は  $x \leq 0.03$  の組成で観測された。

一方、それ以上の  $x$  では、状態図上から六方晶構造が消え、ペロフスカイト構造のみ存在できる。

第3図(b)に示した六方晶結晶とペロフスカイト結晶の相境界 ( $x = 0.02 \sim 0.03$ ) の他に、 $x \sim 0.34$  の組成付近にも別の相境界が存在する。その境界を超えると、用いた条件では単相の正方晶強誘電体結晶は存在することができず、広い組成範囲にわたって常誘電相である  $\text{CaTiO}_3$  中に Ba が固溶した (Ca, Ba)  $\text{TiO}_3$  固溶体が共存することとなる。また、KF フラックスを用いて BCTO 結晶成長を行った報告も数例知られているが、実際にわれわれが追試を行ったところ、得られた単結晶の組成が出発組成と完全に異なるものとなってしまった。

### §3 構造変化

室温において、BCTO はペロフスカイト結晶  $\text{BaTiO}_3$  と同様に正方晶構造を示す。BCTO ペロフスカイト結晶の格子定数を精密に測定し、格子体積と正方晶強誘電相の格子歪みを表わす tetragonality ( $c/a$ ) を、第4図に示す。Ca置換量による格子定数の変化は、幾つの特徴を示す：(a) BCTO 結晶では Ca 置換では格子体積は減少しているが、ペガード則\*1の予測値より格子体積が大



第4図 室温における格子体積の変化. 赤色線はベガード則の予測値を示す. 挿入図は  $c/a$  の変化を示す.

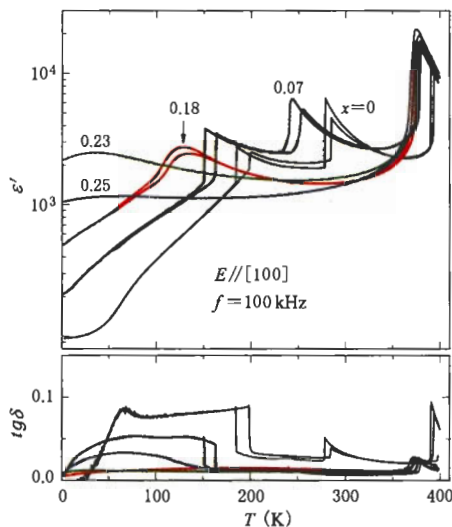
きい. (b) 置換量の少ない範囲では ( $x \leq \sim 0.06$ ), 格子定数の変化は極めて小さい.  $x = 0.06$  の結晶でも  $\text{BaTiO}_3$  と比較してごくわずかな体積減少しか観測されない. (c)  $x \sim 0.06$  を超えると, 格子体積は  $x$  の増加とともにより顕著に減少する. (d) 格子体積の減少にもかかわらず,  $c/a$  がほとんど変化しない.

これらの特徴のうち最も注目されるのは (d) である. 正方晶強誘電体結晶にキュリー温度や自発分極  $P_s$  が  $c/a$  に対して線形的に変化する, という経験則がある.  $c/a$  が変化しないことは, BCTO ペロフスカイト結晶が組成に依存せずに  $\text{BaTiO}_3$  とほぼ同じのキュリー温度や  $P_s$  を持つことも意味する. §4 と §6 に示した誘電と分極の測定結果もそれを支持している.

## §4 誘電特性

第5図に, LCR メータ (4284A Precision LCR, HEWLETT PACKARD) を用いて 2 K から 400 K の温度範囲で測定した, 誘電率の実部と誘電損失の組成と温度依存性を示す<sup>6)</sup>. ペロフスカイト構造をもつ  $\text{BaTiO}_3$  単結晶は FZ 法では得られないため,  $x = 0$  の組成の誘電測定のための試料は

\*1 一般に固溶体では格子定数は組成に対してほぼ線形的に変化する. その性質をベガード則と呼ぶ. 同じ関係も固溶体の格子堆積に適用する.



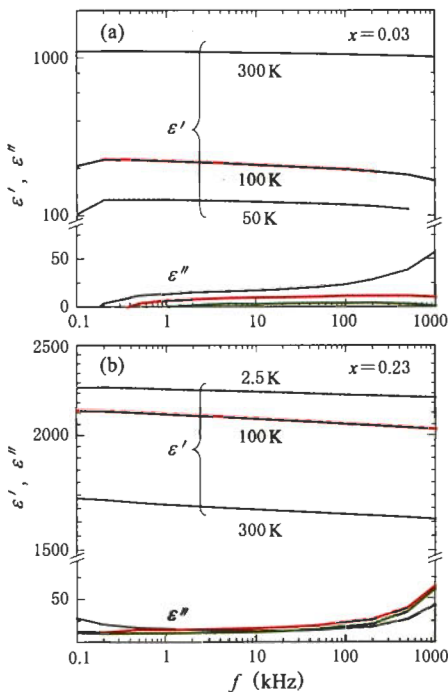
第5図 典型的な BCTO 結晶の誘電率と誘電損失の温度依存性.

KF フラックス法で作製した. Mitsui らが狭い組成範囲の多結晶に関して先駆的に報告しているように<sup>10)</sup>, BCTO 単結晶でもキュリー温度が組成に対してほとんど変わらないことがわかる. さらに今回達成された結晶作製法により, この異常な組成依存性が極めて広範囲の  $x$  で観測されることが初めて明らかとなった. 常誘電相から強誘電相へ相転移温度の小さな変化と対照的に, Ca 置換量の増加とともに,  $P_s$  の方向の変化に伴う低温側の二つの転移温度が顕著に減少する. 特に  $x > 0.23$  の結晶では, その二つの低温相が消え, 正方晶強誘電相が 0 K まで安定化される. これは強誘電相が正方晶しかない  $\text{PbTiO}_3$  の場合と一致する.  $\text{PbTiO}_3$  結晶では 763 K で立方晶常誘電体相から正方晶強誘電相への転移が起こり, 極低温まで正方晶のみが存在する. 換言すれば, イオン半径の大きな  $\text{Ba}^{2+}$  を小さな  $\text{Ca}^{2+}$  で置換することによって,  $[001]_c$  方向の分極が, 低温相である斜方晶相 ( $P_s // [011]_c$ ) や菱面体晶相 ( $P_s // [111]_c$ ) よりも自由エネルギーの観点から相対的に安定となるのである. さらに注意深く見ると, 正方晶において室温付近では, Ca 置換量の増加とともに, 誘電率が減少する傾向が見られる. 一般的に  $\text{BaTiO}_3$  や  $\text{PbTiO}_3$  の常誘電相から強誘電相への相転移は主に一番低い周波数の光学フォノンモー



ドの不安定化(ソフト化)に由来すると理解される<sup>15)</sup>。その場合には、誘電率の逆数がソフトモード振動周波数の2乗に比例する。この理論に従えば、正方晶におけるCa置換量の増加に伴う誘電率の減少は、ソフトモードの周波数増加、つまりソフトモードのハード化に対応することとなる。実際BCTO正方晶でのラマン散乱スペクトルの測定結果から、Ca量が増えると、ソフトモードのスペクトルが徐々にシャープになり、周波数も増加していることが明らかとなり、この推測を支持するものとなっている。純粋なBaTiO<sub>3</sub>結晶ではソフトモード(スレーター・モード)が過減衰を起こしているため、ラマン散乱スペクトルではソフトモードを明瞭に観測することができない。

BCTO結晶の誘電応答において、もう一つ興味深い現象は $x > 0.23$ の結晶が広範な全温度領域にわたって高誘電率を示すことである。この結果は、水が沸騰する温度から絶対零度近くまでの広範な温度域で動作するキャパシターデバイス実現の可能性を示している。



第6図  $x=0.03$ と $0.23$ のBCTO結晶における誘電率の周波数依存性。

100 Hz-1 MHzの周波数範囲におけるBCTO結晶の誘電率の周波数依存性を第6図に示す。(Sr, Ca)TiO<sub>3</sub>やPb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>リラクサーに代表される化学組成不均一系強誘電体結晶では<sup>16,17)</sup>、化学置換による構造の乱れは結晶の誘電応答に強い影響を与え、その効果は通常MHz以下の周波数範囲内に現れる。(Ba, Ca)TiO<sub>3</sub>結晶は化学組成では不均一系とみなされておかしくないのであるが、意外なことに代表的不均一系強誘電体とは全く異なる誘電挙動を示す。第6図に示すように、全組成において誘電率の周波数依存性が無視できるほど小さいのである。その挙動は通常の強誘電体との違いがないとも言える。換言すれば、BCTO結晶にはCa置換による局所的な原子の無秩序が存在すると当然予測されるにもかかわらず、電気分極の揺らぎは1 MHzまでの周波数範囲では観測されていない。

## §5 圧電特性

非中心対称性を持った結晶に圧力を加えると、電気分極が生じ、逆に電場を印加すると結晶が変形する。その効果を圧電効果と呼ぶ。圧電材料は電気と機械エネルギーの変換を実現できるため、アクチュエータや超音波素子などに幅広く応用されている。現在のところ、鉛を含むPb(Zr, Ti)O<sub>3</sub>(PZTと略称される)の使用が主流であるが、環境対策として有害な鉛などを含まない材料の開発が求められている。BaTiO<sub>3</sub>単結晶も大きな圧電効果を有するために、非鉛圧電材料の候補物質である<sup>7)</sup>。BaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>固溶体セラミックスの圧電定数 $d_{33}$ (添字の2桁の数字はそれぞれ電場方向と変形方向を指す。33は自発分極方向3に電場印加したときに同方向3に生じる歪みの効果を意味する。単位は通常pm/VあるいはpC/Nを使用する。)に関する報告があるが<sup>18,19)</sup>、単結晶に対する研究例はない。第7図では、文献で報告されているセラミックスの値と共にFZ法で作製したBaTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub>固溶体単結晶と、2相混合の多結晶( $x > 0.33$ )の結果を比較している。試料はキュリー点より約30-50 K高い温度から2-10 kV/cmの電場でポーリングした後に、市販の $d_{33}$ メ

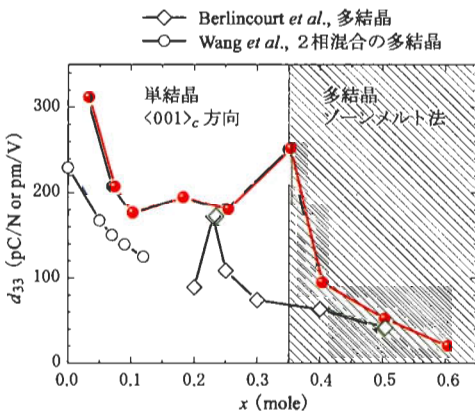


ータ (Model ZJ-3B, Institute of Acoustics, Chinese Academy of Sciences) を用いて  $d_{33}$  値を測定した。試料のポーリングが不完全といった問題点があったものの、すべての単結晶は  $180 \text{ pC/N}$  より大きな値を示す。その値は PZT ( $223 \text{ pC/N}$ )<sup>2)</sup> に比べれば小さいものの、多くの非鉛系強誘電体単結晶の  $d_{33}$  (たとえば,  $\text{LiNbO}_3$ :  $6 \text{ pC/N}$ ,  $\text{KNbO}_3$ :  $29 \text{ pC/N}$ ) よりも十分に大きい。

## §6 巨大な電気誘起歪み

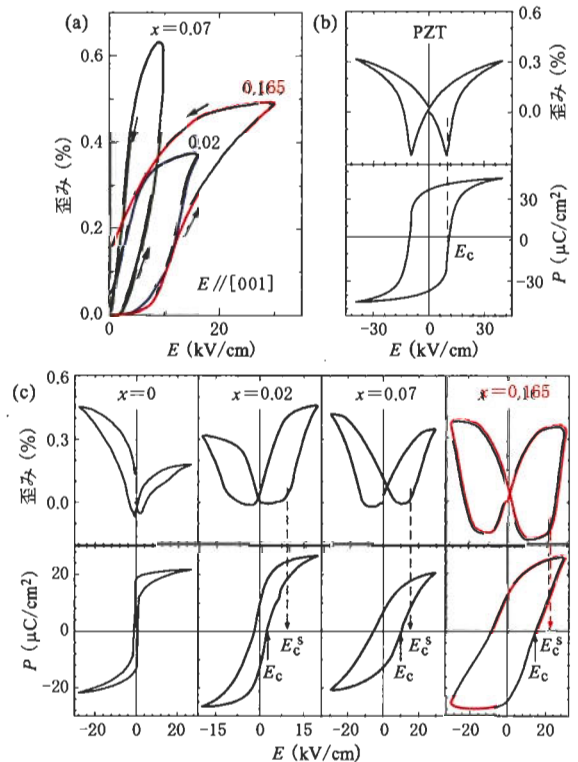
BCTO 結晶は前節に記述した線形応答の圧電効果に加えて巨大な電気誘起歪効果を示す。第 8 図 (a) には,  $x=0.02, 0.07, 0.16$  の BCTO 単結晶の電場-歪み応答特性を示す。[001]<sub>c</sub> 方向にカットした結晶は測定する前に圧電測定時と同様なプロセスでポーリングした。測定電場は自発分極の方向 [001]<sub>c</sub> に印加した。低電場では, 結晶の変形は, 主に線形的な圧電効果に由来する。その場合は, 第 7 図の  $d_{33}$  値 ( $\sim 300 \text{ pm/V}$ ) を利用して計算しても  $E=5 \text{ kV/cm}$  での歪み  $S=d_{33} \times E$  は  $0.015\%$  である。一方, 高電場では, [001]<sub>c</sub> 方向の単結晶に大きな歪みが生じることが全組成に対して観測された。特に,  $x=0.07$  の結晶において,  $10 \text{ kV/cm}$  の電場で  $0.65\%$  に至る巨大な歪みが観測された。

この巨大な電気誘起歪みの起源は今のところ不明であるが, 考えられる要因を二つ挙げ

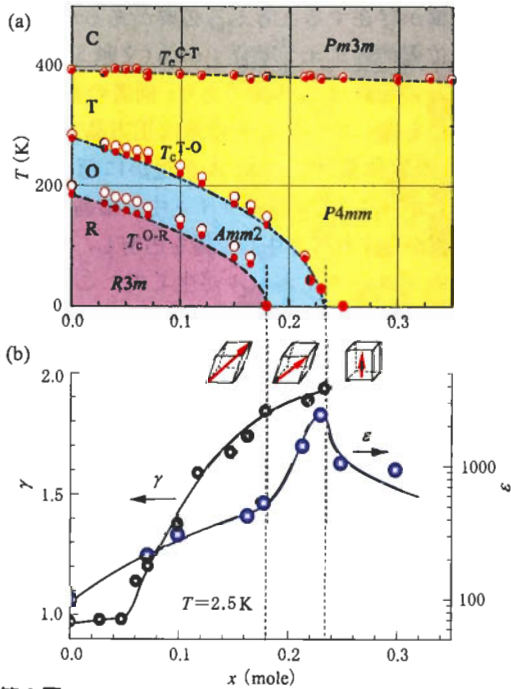


第 7 図  
室温における  $\text{BaTiO}_3\text{-CaTiO}_3$  固溶体単結晶と多結晶の圧電定数<sup>7,18,19)</sup>。赤い球が今回のデータ。

る。その一つは正方晶格子歪みに由来する  $90^\circ$  ドメインの反転効果である。第 8 図 (b) の PZT と (c) の  $\text{BaTiO}_3$  ( $x=0$ ) 単結晶の高電場での歪みが非  $180^\circ$  ドメインの反転効果に該当する。この場合, 第 8 図 (b) に明瞭に例示したように, 抗電界  $E_c$  で歪み応答が極小となり, これから非  $180^\circ$  ドメインの反転に伴い, 急激に大きくなる。分極が飽和すると, 歪み応答も最後に飽和する。一方, 第 8 図 (c) に示した BCTO の歪み曲線では, 抗電界  $E_c$  付近の強さの電場印加では歪みが極小値を保ったままで, ほぼ変化しない。しかし,  $E_c$  よりも高い強度の臨界電場  $E_c^s$  を印加すると, 結晶は急激に変形する。ドメイン反転の機構でこの挙動を解釈することは難しい。そこで今一つの要因モデルとして分極回転機構が浮上する<sup>20)</sup>。リラクサー



第 8 図  
(a) 室温における BCTO 単結晶の unipolar 電場下での歪み特性。  
(b) bipolar 電場における単純なドメイン反転による歪み応答。  
(c)  $\text{BaTiO}_3$  と BCTO 単結晶の bipolar 電場下での分極と歪みの挙動。



第9図  
 (a) ペロフスカイト構造 BCTO 結晶の相図。  
 (b) 正方晶と斜方晶間相転移に対する誘電率の臨界指数  $\gamma$  (左軸) と  $T = 2.5$  K において誘電率  $\epsilon$  (右軸) の組成依存性。  
 挿入図は各組成  $P_s$  方向を概略的に示す。

結晶では、自発分極と異なる方向に電場を印加すると巨大な歪みが生じる。このリラクサー結晶の歪みを説明するために、電場によって自発分極の方向が電場の方向に回転させられ、その際の構造変化で巨大な結晶変形が誘起されるというモデルが最近提唱された<sup>20)</sup>。BCTO 結晶でも同様に、高電場下で Ca の結晶学的な中心位置からのずれによる局所的な分極変化に起因する構造相転移が、その巨大電気誘起歪みの要因となっている可能性も考えられる。

## §7 異常な相図および量子臨界現象

第9図(a)に誘電測定によって構築された BCTO ペロフスカイト結晶の相図を示す。高温常誘電立方晶から強誘電正方晶への相転移が組成にほとんど依存しない振舞いは Mitsui らのセラミックスに対する報告と一致する<sup>10)</sup>。ただし、セラ

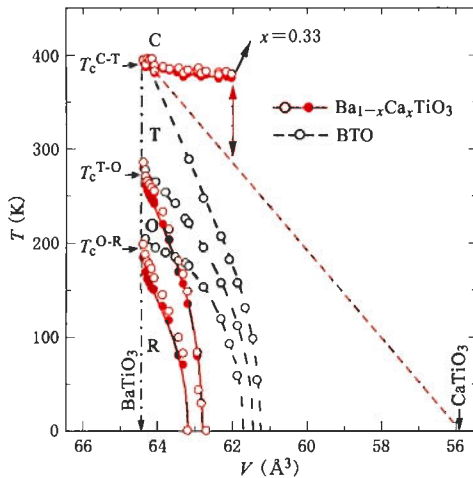
ミックスで報告された  $x = 0.08$  付近でキュリー温度が最も高くなるという結果は単結晶では観測されていない。この立方晶-強誘電正方晶間の相転移とは全く対照的に、正方晶から斜方晶への転移温度  $T_c^{T-O}$  と斜方晶から菱面体晶への転移温度  $T_c^{O-R}$  は組成に強く依存する。 $x < 0.06$  では転移温度が組成  $x$  に対して線形依存を示すのに対し、 $x > 0.06$  ではこの線形依存性から逸脱し、次の関係式に従って変化する。

$$T_c^i \propto \sqrt{x_c^i - x}, \quad x_c^{O-R} = 0.180, \quad x_c^{T-O} = 0.233$$

Schneider らによる理論計算によると<sup>21)</sup>、量子揺らぎ効果が重要となる相転移温度は、相互作用パラメータ  $s$  に対して次の式に従って変化する： $T_c \propto \sqrt{s_c - s}$ 、 $s$  は圧力  $p$ 、化学組成  $x$  などと見なせる。 $T_c^{T-O}$  と  $T_c^{O-R}$  の化学組成  $x$  に対する変化は BCTO 結晶の低温の相転移に量子揺らぎが関わることを強く示唆している<sup>22)</sup>。上記の関係に加えて、更に、正方晶と斜方晶間の相転移に対して、感受率の臨界指数  $\gamma (\epsilon^{-1} \propto (T - T_c^i)^\gamma)$  から求めるの古典則 ( $\gamma = 1$ ) からの逸脱現象も観測された。第9図(b)に示したように、 $x$  が臨界組成  $x_c^{T-O} = 0.233$  に接近すると、 $\gamma$  値は量子臨界値 ( $\gamma = 2$ ) に近づく。この現象も量子論の予測と完全に一致する<sup>23)</sup>。また、第9図(b)には、 $T = 2.5$  K における BCTO 結晶の誘電率(右軸)と 2.5 K における各組成の  $P_s$  方向を概略的に示す。この図から明らかなように、BCTO 結晶では、組成  $x$  の変化に伴って低温誘電率の値に大きな変化が観測された。特に、臨界組成  $x_c^{T-O} = 0.233$  付近では同温度での BaTiO<sub>3</sub> の誘電率の20倍を超えるような値も観測された。誘電応答のこの異常は 100 K でも同様に現れることがわかった<sup>24)</sup>。

## §8 化学圧力と小イオンの オフセンタリング効果の競合

第10図に示したように、BaTiO<sub>3</sub> 結晶に静水圧を加えると、格子が圧縮され<sup>25)</sup>、Ti の変位空間が少なくなり、強誘電性も弱くなる。そのため、キュリー温度は低下する<sup>26)</sup>。格子体積が約 61.3 Å<sup>3</sup> で、強誘電性が消え、キュリー温度は 0 K に



第10図

第9図の横軸を組成  $x$  から体積  $V$  に変えた相図。黒い線は文献25,26)から構築した  $\text{BaTiO}_3$  の静水圧での相境界である。格子体積は室温の測定結果を使用した。赤い点線は Vegard's law (ベガードの法則)<sup>27)</sup> で予測されるキュリー温度の変化を示す。

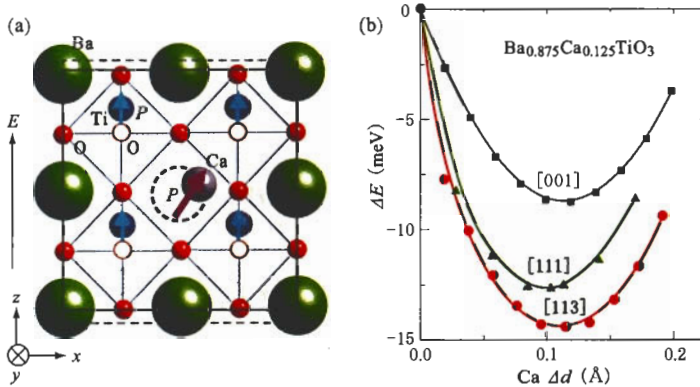
なると外挿値から推測される<sup>26)</sup>。§3で述べたように、化学置換により Ba に比べて相対的に小さなイオン Ca を A サイトに導入すると、BCTO 結晶の格子体積が小さくなる。静水圧効果と対比させて、その体積効果を化学圧力効果とここでは呼ぶことにする。化学圧力も静水圧と同等な  $T_c$  の変化をもたらすと予測するのが当然であるが、実際に比較してみると、大きく異なることがわかった。第4図に示すように BCTO 結晶では Ca 置換で格子体積は減少している。その化学圧力による格子体積の変化と  $T_c$  の関係も第10図に示す。同じ格子体積で比較すると、BCTO の  $T_c$  に対する体積効果は静水圧効果に比べて圧倒的に小さいことは明白である。第10図では、静水圧で  $\text{BaTiO}_3$  のキュリー温度がゼロになる格子体積付近でも、BCTO 結晶はまだ  $\text{BaTiO}_3$  の常圧でのキュリー温度に近い値を示している。

格子体積が減少することで、Ti の変位空間も縮小して、Ti の変位に由来する強誘電性が抑制されると考えるのが自然であるが、BCTO 系では Ca 置換に伴ってキュリー温度や自発分極  $P_s$  はほとんど抑制されないから、BCTO 結晶では Ti の変位のみならず、強誘電性を強化する別の

分極機構が存在する必要がある。Ba の 12 配位位置でのイオン半径  $1.61 \text{ \AA}$  (文献 5)) に対して、Ca のそれは  $1.34 \text{ \AA}$  であり、両者の差は  $0.2 \text{ \AA}$  以上にも達している。その差は正方晶  $\text{BaTiO}_3$  中の Ti の変位量<sup>3,28)</sup>  $\sim 0.05 \text{ \AA}$  を遙かに超えている。したがって、Ca が A サイト中で結晶学的な正規位置からずれて非中心位置を占有し、この結果オフセンターダイポールが生じて、これが結晶全体の分極に寄与している可能性がある。東京大学で開発された第一原理計算コードを用いて BCTO ( $x=1/8$ ) の全エネルギーを計算した結果、Ca のオフセンタリングが結晶のエネルギーを低下させることが明らかとなった<sup>29)</sup>。計算では、 $c/a$  比を  $\text{BaTiO}_3$  の実測値に固定し、8 個の単位胞を用いて  $\text{BaTiO}_3$  の構造を最適化した。その構造を基準にして 8 個のセルの中心にある Ba の 1 個を Ca に入れ替え、Ca を中心位置から変位させ、エネルギー変化を調べた。第11図に示すように、Ca のオフセンタリングによって、よりエネルギーの低い安定構造が得られることが明らかとなった。変位型強誘電体  $\text{ABO}_3$  の A サイトへの小イオンの導入は格子体積を減少させるため、当然強誘電性も弱くなると考えるのが自然であるが、本稿に示したように A サイト中の小イオンのオフセンタリング効果を利用することは、結晶全体としての強誘電性を保持する、あるいは増強する有効な手段であることがおわかりいただけよう。

## §9 終わりに

小イオン Ca を Ba サイトに導入したチタン酸バリウム強誘電体単結晶を作製し、誘電特性などの基礎物性を調べた。単結晶を用いた測定を通して、巨大な電気誘起歪効果・量子臨界現象といった興味深い新現象が発見された。しかしながら、この新結晶の性質を深く理解するためには、まだ多くの実験と理論両面からの研究が必要不可欠である。とりわけ、局所的な構造およびその高電場下での変化や、臨界温度領域における物性の研究は、喫緊の課題である。今後も多くの人々との共同研究を通して、多角的にこの物質の物性を解明していきたいと考えている。また、本研究が小イ



第11図 (a) [010]方向からみた原子位置。相対的に大きなBa位置を置換したCaイオンが結晶的な中心位置から変位し、電気双極子が生じ、これに伴いTiとその周りの酸素も変位する。  
 (b) 結晶的な中心位置から[001], [111], [113]方向にCaを変位させた場合のエネルギー変化。

オンのオフセンター特性を利用した更なる新物質の創出につながれば幸いであり、筆者自身もその方向での研究に今後も邁進したいと考えている。

この研究は、多くの方々との協力のもとに行われました。第一原理の計算について、東大・物理の小杉太一氏、常行真司教授、ラマン散乱の測定については、東工大・応用セラミックス研究所の谷口博基博士の協力をいただきました。ここに感謝の意を表します。

#### 【参考文献】

- 1) M. E. Lines and A. M. Glass: *Principle and Application of Ferroelectrics and Related Materials* (Clarendon, Oxford, Great Britain, 1977).
- 2) B. Jaffe, W. R. Cook Jr., and H. Jaffe: *Piezoelectric Ceramics* (Academic, London, Great Britain, 1971).
- 3) R. E. Cohen: *Nature (London)* **358** (1992) 136.
- 4) E. A. Stern: *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004) 037601.
- 5) R. D. Shannon: *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **32** (1976) 751.
- 6) D. Fu, M. Itoh, S. Koshihara, T. Kosugi, and S. Tsuneyuki: *Phys. Rev. Lett.* **100** (2008) 227601.
- 7) D. Fu, M. Itoh, and S. Koshihara: *Appl. Phys. Lett.* **93** (2008) 012904.
- 8) B. E. Vugmeister and M. D. Glinchuk: *Rev. Mod. Phys.* **62** (1990) 993.
- 9) Y. Kuroiwa, S. Aoyagi, A. Sawada, J. Harada, E. Nishibori, M. Takata, and M. Sakata: *Phys. Rev. Lett.* **87** (2001) 217601.
- 10) T. Mitsui and W. B. Westphal: *Phys. Rev.* **124** (1961) 1354.
- 11) R. C. DeVries and R. Roy: *J. Am. Ceram. Soc.* **38** (1955) 142.
- 12) Ch. Kuper, R. Pankrath, and H. Hesse: *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **65** (1997) 301.
- 13) 秋重幸邦, 小林正和, 沢口悦郎: *固体物理* **21** (1986) 31.
- 14) 余野建定, 石川毅彦, 伊藤 満, 符 徳勝: *固体物理* **41** (2006) 187.
- 15) 徳永正晴: *誘電体* (培風館, 1991).
- 16) J. G. Bednorz and K. A. Müller: *Phys. Rev. Lett.* **52** (1984) 2289.
- 17) G. A. Samara: *J. Phys. Condens. Matter* **15** (2003) R367.
- 18) D. Berlincourt and H. H. A. Krueger: *Phys. Rev.* **105** (1957) 56.
- 19) X. Wang, H. Yamada, and C.-N. Xu: *Appl. Phys. Lett.* **86** (2005) 022905.
- 20) H. Fu and R. E. Cohen: *Nature (London)* **403** (2000) 281.
- 21) T. Schneider, H. Beck, and E. Stoll: *Phys. Rev. B* **13** (1976) 1123.
- 22) J. Iniguez and D. Vanderbilt: *Phys. Rev. Lett.* **89** (2002) 115503.
- 23) U. T. Hochli and L. A. Boatner: *Phys. Rev. B* **20** (1979) 266.
- 24) M. Vojta: *Rep. Prog. Phys.* **66** (2003) 2069.
- 25) M. Malinowski, K. Lukaszewicz, and S. Aasbrink: *J. Appl. Crystallogr.* **19** (1986) 7.
- 26) T. Ishidate, S. Abe, H. Takahashi, and N. Mori: *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 2397.
- 27) L. Vegard: *Z. Phys.* **5** (1921) 17.
- 28) *Ferroelectrics and Related Substances*, Landolt-Bornstein, New Series, Group III, Vol. 36, Pt. A1, edited by Y. Shiozaki, E. Nakamura, and T. Mitsui (Springer, Berlin, 2001).
- 29) 小杉太一, 常行真司, 符 徳勝, 伊藤 満, 腰原伸也: 日本物理学会 2007年秋, 講演予稿集 22aTE-13.



## 今月号の執筆者

挽野真一 ひきの しんいち

現在 東北大学大学院理学研究科博士課程在学中, 日本学術振興会特別研究員 専攻 物性理論

e-mail: hikino@imr.tohoku.ac.jp

高橋三郎 たかはし さぶろう

1983 東北大学大学院理学研究科博士課程修了 1984 同大学金属材料研究所助手, 現在に至る 専攻 物性理論

e-mail: takahasi@imr.tohoku.ac.jp

森道康 もり みちやす

1997 東京大学大学院理学研究科博士課程修了, 分子科学研究所研究員 2001 東北大学金属材料研究所研究員

2006 同講師, 現在に至る 専攻 物性理論

e-mail: morimichi@imr.tohoku.ac.jp

前川禎通 まえかわ さだみち

1971 大阪大学大学院理学研究科修士課程修了, 東北大学金属材料研究所助手 1984 同助教授 1988 名古屋大学工学部応用物理学教授 1997 東北大学金属材料研究所教授, 現在に至る 専攻 物性理論

e-mail: maekawa@imr.tohoku.ac.jp

菊川直樹 きくがわ なおき

2000 広島大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程後期修了, 科学技術振興事業団研究員(京都大学理学研究科物理学第一教室) 2001 京都大学ベンチャービジネスラボラトリー非常勤研究員 2003 日本学術振興会海外特別研究員(派遣先: University of St. Andrews, Scotland)

2005 UK EPSRC 研究員(勤務先: University of St. Andrews, Scotland)を経て 2006 物質・材料研究機構 主任研究員, 現在に至る 専攻 酸化物における低温物性実験

e-mail: KIKUGAWA.Naoki@nims.go.jp

池田伸一 いけだ しんいち

1998 広島大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了, 京都大学ベンチャービジネスラボラトリー研究員, 工業技術院電子技術総合研究所任期付研究員, 経済産業省 商務情報政策局 情報通信機器課 課長補佐を経て 現在 産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門 量子凝縮物性グループ主任研究員 専攻 物質科学, 固体物性, 装置開発

e-mail: ikeda-shin@aist.go.jp

吉田良行 よしだ よしゆき

2000 大阪大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程後期修了, 一般企業入社 2002 科学技術振興事業団科学技術特別研究員, 日本学術振興会科学技術特別研究員(産業技術総合研究所)を経て 2005 産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門 量子凝縮物性グループ研究員, 現在に至る 専攻 結晶成長, 低温物性実験

e-mail: yoshida.y@aist.go.jp

長井一郎 ながい いちろう

2001 東京工業大学大学院総合理工学研究科材料物理学専攻博士課程修了 2002 科学技術振興事業団科学技術特別研究員, 日本学術振興会科学技術特別研究員(産業技術総合研究所エレクトロニクス研究部門 量子凝縮物性グループ)を経て 現在 産業技術総合研究所特別研究員(エネルギー半導体エレクトロニクス研究ラボ) 専攻 固体化学, 固体物理, 機能性電子材料開発

e-mail: nagai-ichi@aist.go.jp

Andrew Peter Mackenzie

アンドリュー ピーター マッケンジー

1991 University of Cambridge, PhD. 1991-97 Research Fellow, Univ. of Cambridge 1991-94 Katherine and Charles Darwin Research Fellow, Darwin College, Cambridge 1993-2001 Research Fellow, Royal Society University 1997-2001 Reader, University of Birmingham 1999 Mott Lecturer of Institute of Physics 2001 Professor of Condensed Matter Physics, University of St. Andrews, 現在に至る この間2002 Fellow of the Institute of Physics, 2004 Fellow of the Royal Society of Edinburgh 専攻 Low Temperature Oxide Physics(酸化物における低温物理)

e-mail: apm9@st-andrews.ac.uk

土井正男 どい まさお

1974 東京大学大学院工学系研究科博士課程中退, 東京都立大学理学部物理学教室助手 1978 同助教授 1989 名古屋大学工学部教授 1998-2002 高機能材料設計プラットフォーム開発プロジェクトリーダー 2004 東京大学大学院工学系研究科教授(物理工学専攻), 現在に至る 専攻 ソフトマター物理

e-mail: doi@rheo.t.u-tokyo.ac.jp

黒木和彦 くろき かずひこ

1992 東京大学大学院理学系研究科博士課程単位取得中退, 同大学大学院理学系研究科助手 1994 博士(理学)東京大学 2000 電気通信大学電気通信学部量子・物質工学科助教授 2007 同教授, 現在に至る 専攻 物性理論

e-mail: kuroki@vivace.e-one.ucc.ac.jp

有田亮太郎 ありた りょうたろう

2000 東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, 博士(理学), 同大学大学院理学系研究科助手 2004 マックスプランク固体物理学研究所研究員 2006 理化学研究所研究員 2007 同専任研究員 2008 東京大学大学院工学系研究科准教授, 現在に至る 専攻 物性理論  
e-mail: arita@ap.t.u-tokyo.ac.jp

臼井秀知 うすい ひでとも

2007 電気通信大学電気通信学部量子・物質工学科卒 現在同大学大学院量子・物質工学専攻在学中 専攻 物性理論  
e-mail: h\_usui@vivace.e-one.ucc.ac.jp

符 徳勝 ふ とくしょう

1992 中国中山大学大学院博士課程修了, 博士(理学)  
1993 同大学物理学系講師 1999 静岡大学特別研究員  
2001 産業技術総合研究所特別研究員 2004 科学技術振興機構研究員, 現在に至る 専門 誘電体物理  
e-mail: fu.d.aa@m.titech.ac.jp

伊藤 満 いたう みつる

1982 東京工業大学大学院総合理工学研究科材料科学専攻博士課程修了, 博士(工学), 大阪大学工学部助手 1988 東京工業大学工業材料研究所助教授 1999 同大学応用セラミックス研究所教授, 現在に至る 専門 無機固体化学  
e-mail: itoh.m.aa@m.titech.ac.jp

腰原伸也 こしはら しんや

1985 東京大学大学院理学系研究科修士課程修了 1986 同大学理学部助手 1991 理化学研究所フォトダイナミクス研究センター研究員, 理学博士(東京大学) 1993 東京工業大学理学部助教授 2000 同大学大学院理工学研究科教授, 現在に至る 専門 光物性  
e-mail: skoshi@cms.titech.ac.jp



ダイヤモンドを通して材料科学をわかりやすく解説!

アグネ技術センター 発行

## ダイヤモンド博物館—最高の宝石の歴史と科学—

藤田英一・大嶋隆一郎 著, A5判・並製・228頁, 定価 2,940円(本体 2,800円+税)  
ISBN 4-901496-27-1 C0057

ダイヤモンドの美しさと価値を科学的に解説し, 社会的問題にも触れ, 重要な工業材料としての技術面と新材料としての発展性を述べる楽しい読み物。

まえがき

博物館入口ホール 語源と前史

第1章 石から宝石になるまで

- 1.1 発掘の技術と発展 / 1.2 ダイヤモンドの産出の栄枯盛衰 /
- 1.3 石から宝石になる工程

第2章 宝石としての輝き

- 2.1 ダイヤモンドの幾何学と光学 / 2.2 ダイヤモンドの色と欠陥

第3章 天然と人工のダイヤモンド

- 3.1 ダイヤモンドの誕生と高温高圧環境 / 3.2 ダイヤモンドの人工合成 / 3.3 ダイヤモンドの真贋と欠陥

第4章 ダイヤモンドのミクロな構造

- 4.1 ダイヤモンドの点欠陥 / 4.2 ダイヤモンドの転位 / 4.3 ダイヤモンドの格子欠陥/資料室

第5章 不純な硬いダイヤモンドが役に立つ

- 5.1 ダイヤモンドの劈開と硬度 / 5.2 ダイヤモンドの機械的な応用 / 5.3 ダイヤモンドと半導体

第6章 ダイヤモンドの一族郎党

- 6.1 ダイヤモンドの兄弟・義兄弟 / 6.2 ダイヤモンドの縁戚・徒党 / 6.3 ダイヤモンドの科学技術の外周

展示別館 主な宝石の展示

ダイヤモンド(diamond) / ルビー(ruby) / サファイア(sapphire) / 水晶(quartz) / エメラルド(emerald) / トパーズ(topaz) / トルコ石(turquoise) / オパール(opal) / 真珠(pearl)

