

《まえがき》

誘電体結晶の相転移における巨大粒子サイズ効果

Giant Particle Size Effect on Phase Transitions in Dielectric Crystals

研究代表者	東京工業大学	川路 均	Tokyo Institute of Technology	Hitoshi KAWAJI
共同研究者	東京工業大学	阿竹 徹	Tokyo Institute of Technology	Tooru ATAKE
	東京工業大学	山下 勲	Tokyo Institute of Technology	Isao YAMASHITA
	東京工業大学	小寺悠介	Tokyo Institute of Technology	Yusuke KODERA

《英文サマリー》

Giant particle size effect was found in several dielectric crystals. In the case of III-IV phase transition of CsZnPO_4 (CZP), it was not observed for single crystals smaller than 0.1 mm, while the larger crystals than 0.25 mm showed the structural phase transition at 220 K. The thermodynamic studies were made by high-precision adiabatic calorimetry, by high-energy synchrotron-radiation X-ray diffractometry at SPring-8, and by polarization microscope. The anomaly due to the phase transition could be seen in the the heat capacity curve, and the structural change was detected in the diffracton data. The mechanism of the phase transition was discussed.

《本文》

研究目的

粒径が小さくなると、微視的構造や物性が劇的に変化することはよく知られてきた。その典型例としては、チタン酸バリウム(BaTiO_3)の微粒子効果が挙げられる。この化合物は強誘電体材料として最もよく使われてきたことから、精力的な研究が行われてきている。高温では立方晶であるが、399 Kで強誘電相転移を示し、これより低温側では正方晶の強誘電相となる。このときの誘電率の値が粒度に大きく依存することから、その機構解明のための研究が広範に行われてきている。 BaTiO_3 結晶については、0.1 μm 程度以下の微粒子ではこのような立方晶から正方晶への相転移が消失すると考えられており、このような微粒子効果はこれまで表面エネルギーが関与した現象として理解されている。これに対して近年、強誘電性とインコメンシュレート構造の存在が報告された BaZnGeO_4 結晶の逐次相転移研究の結果、極めて興味深い現象が見出されている[1]。この結晶ではそれまで200 Kに相転移が知られていたが、その高温側のIV相はインコメンシュレート構造であることから興味深い振舞いが観測されている[2,3]。一方、融解凝固法で合成した試料を砕いて測定すると0.2 mmのメッシュで篩い分けられた2つの試料で相転移挙動が明確に異なり、0.2 mm以上の粒径の試料では200 Kの相転移に加えて186 Kに新たな相転移の存在が明らかとなり、このあまりにも大きな臨界粒径は従来の粒度効果とは本質的に異なる機構によるものと考えねばならないと考えられている。さらにこの相転移には長時間を要すること、その緩和時定数が粒径に大きく依存することなども示されている。一方、類似の巨大粒度効果が BaZnGeO_4 と類似の結晶構造を持つトリジマイト型化合物 CsZnPO_4 でも観測されることが見出されている[4]。これらの相転移における巨大粒度効果は、従来のnmスケールのもとは全く異なり、mmのサイズで起こるものであり、従来型の例えば表面エネルギーの効果などでは説明できない。このため、本研究ではこの相転移機構を熱力学的立場から明らかにすることを目的とした。

研究経過

CsZnPO₄は、一般式 $M^+M^{2+}PO_4$ ($M^+=Cs, Rb, K; M^{2+}=Zn, Co, Mg$) で表されるリン酸化合物の強誘電体として古くから知られ、その構造および相転移現象に興味を持たれてきた。これまでに CsZnPO₄ については Table 1 に示すような逐次相転移が報告され、室温以上の温度領域については、単結晶を用いた構造解析が行われている[5]。《Table 1 挿入箇所》最高温相 I 相は常誘電相であり、 $T = 583$ K において強誘電相の II 相へ相転移し、更に温度を下げると $T = 533$ K において強弾性相の III 相に相転移する。III-IV 相の相転移は近年になって報告されたものである[6]。CsZnPO₄ 単結晶をフラックス法により合成して実験に用いた。高純度の原料粉末 Cs₂CO₃, P₂O₅, ZnO をドライボックス中で秤量、混合した後、白金ルツボ中 1050 °C で 24 時間加熱し、その後 880 °C まで 1 K/hour で冷却した後、フラックスである Cs₄P₂O₅ を水で溶解した。それぞれの合成で得られた試料は粉末 X 線回折測定により CsZnPO₄ 単相であることを確認した。得られた結晶をふるい分けしただけの試料について行った熱容量測定の結果を Fig. 1 に示す。《Fig. 1 挿入箇所》明らかに 0.1 mm のサイズより大きい粒子では 215 K 付近に III-IV 相間の相転移による熱異常が観測されるのに対し、それより小さい粒子では相転移が観測されないことがわかる。

これは X 線回折実験によっても明瞭に観測され、Fig. 2 に示すように大きな単結晶粒を用いて得られた格子パラメーターについては、 a 軸と b 軸の変化は小さいものの c 軸と角度 β には相転移点で明瞭にジャンプが見られる。《Fig. 2 挿入箇所》さらに高温相が相転移温度以下まで過冷却ことが確認されることから、この相転移がエーレンフェストの定義による 1 次相転移であることがわかる。一方、粉末試料ではそのような変化は観測されず、 c 軸と角度 β は高温相をそのまま低温まで外挿したようになっている。すなわち、粉末試料は高温相が極低温まで過冷却しているのである。

もう一つの大きな特徴として巨大粒子試料の相転移において顕著なヒステリシスと緩和現象が観測されることが挙げられる。Fig. 3 に示すように試料をどこまで冷却したかによって相転移による熱異常の大きさが変化する現象が見出された。《Fig. 3 挿入箇所》このことは結晶が過去の熱履歴を記憶し、それが相転移に反映されていると考えないと説明できない。また何度も実験を繰り返した結果、この記憶は結晶を一旦 250 K 以上の温度まで加熱すると消滅することがわかった。液体ヘリウム温度まで試料を冷却したあとで昇温方向の測定を行うことにより最も大きな熱異常が得られている。また同時に結晶を相転移温度以下に長時間保持することにより過冷却した高温相から低温相へ徐々に相転移が進行する緩和現象が観測された。相転移点よりも少し低温側の一定温度で保持した後、昇温方向で熱容量測定を行った結果を Fig. 4 に示す。《Fig. 4 挿入箇所》相転移の進行が熱容量異常の大きさとして明瞭に見られ、それが保持温度によって異なっている。この速度論を、核発生/成長の機構で Avrami model に従って解析することにより、著しい不均一核発生/成長過程で相転移が進行していることが示唆された。この様子は X 線回折強度の実験結果とも一致している。

さらに興味深いことに、相転移付近でのアニール、あるいは昇温、冷却の熱履歴で熱容量異常の形状が変化する現象も見出されている。さらにこの熱容量異常の形状変化は可逆的で、一定の熱履歴を与えると同様な熱容量異常の形が再現された。これは巨大粒度効果に関連したドメイン構造の変化とその熱履歴に密接に関係していることを示唆するものと考えられる。またこの相転移は 0.1 mm より大きい粒子でのみ観測されるが、その転移量あるいは進行速度は mm 以上の粒子サイズまで依存し、基本的に大きな結晶ほど転移進行速度が大きいことなども明らかになってきている。

考察

CsZnPO₄ 結晶の III 相は強弾性相であり、II-III 相間の 2 次相転移を経験することにより、強弾性ドメイン構造が導入される。偏光顕微鏡下で観察したところ、III 相にドメイン壁の存在と、それが室温で手で加えた程度の応力で容易に動くことが確かめられた。さらに粒径が小さくなるとドメイン壁が存在しなくなると考えられた。一方、巨大粒子サイズ効果が観測される III-IV 相転移は 1 次相転移であり、核発生/成長過程が重要であると考えられる。核発生/成長が起こるためには核発生のためのポテンシャル障壁が低い部位が結晶中に存在することが重要であるが、この相転移の挙動を考えると粒径が小さくなると存在しなくなっていることが考えられる。また、RbZnPO₄ の IV 相の構造は未だ明確ではないが、その構造を CsZnPO₄ と類似な逐次相転移挙動を示す RbZnPO₄ の IV 相と同じであると考え、IV 相は II 相の部分群の対称性を持つことになる。CsZnPO₄ の III 相中の強弾性ドメイン壁付近では II 相類似の構造が出現している可能性があり、そこが IV 相の核発生に対してポテンシャル障壁が低いサイトになっているのではないかと考えられる。詳細な機構については未だ不明の点も残るが、CsZnPO₄ 結晶の III-IV 相転移におけるマルテンサイトの挙動及び巨大サイズ効果は微視的構造ばかりでなく、マクロスコピックなドメイン構造を考慮することにより初めて理解できるのではないかと考えている。

参考文献

- [1] A. Hamano, T. Atake and Y. Saito, *Appl. Phys. A* 49, 91-94 (1989).
- [2] N. Yamamoto, M. Kikuchi, T. Atake, A. Hamano and Y. Saito, *J. Phys. Soc. Jpn.* 61, 3178-3188 (1992).
- [3] S. Takai, A. Hamano, T. Atake, N. Ishizawa and F. Marumo, *Jpn. J. Appl. Phys.* 32, pp. 4635-4640 (1993).
- [4] I. Yamashita, T. Tojo, H. Kawaji and T. Atake, *Phys. Rev. B* 65, 212104 (2002).
- [5] D. Blum, A. Durif and M. T. Averbuch-Pouchot, *Ferroelectrics* 69, 283-292 (1986).
- [6] A. Sawada, T. Azumi and Y. Kuroiwa, *Ferroelectrics* 237, 245-252 (2000).

研究発表

口頭発表

- (1) I. Yamashita, T. Atake, H. Kawaji, Y. Kuroiwa and A. Sawada, "Giant Size Effect on III-IV Phase Transition in CsZnPO₄ Crystal and Ferroelectric Domain Structure", in The 10th European Meeting on Ferroelectricity, Cambridge, UK, Aug. 3 - 8 (2003).
- (2) H. Kawaji, I. Yamashita, T. Tojo and T. Atake, "Giant Particle Size Effect on Ferroelastic-ferroelastic Phase Transition in Tridimite-type CsZnPO₄ and RbZnPO₄", in The 8th IUMRS International Conference and Advanced Materials, Yokohama, Japan, Oct. 8-13 (2003).
- (3) Y. Kodera, H. Kawaji, T. Tojo, T. Atake, "Giant Particle-Size Effects and the Thermal Hysteresis of Phase Transitions in CsZnPO₄", in The Third International Symposium on the New Frontiers of Thermal Studies of Materials, Tsukuba, Japan, Nov. 28-30 (2004).

誌上発表

- (1) I. Yamashita, H. Kawaji, T. Atake, Y. Kuroiwa and A. Sawada, "Particle-size Effects on the III-IV Phase Transition in CsZnPO₄", *Phys. Rev. B* 68, 092104 (2003).

Table 1. Phaserelation of CsZnPO₄ [5,6].

	200 K	533 K	583 K
Phase IV	Phase III Ferroelastic <i>P2₁/a</i>	Phase II Ferroelectric <i>Pn2₁a</i>	Phase I Paraelectric <i>Pnma</i>

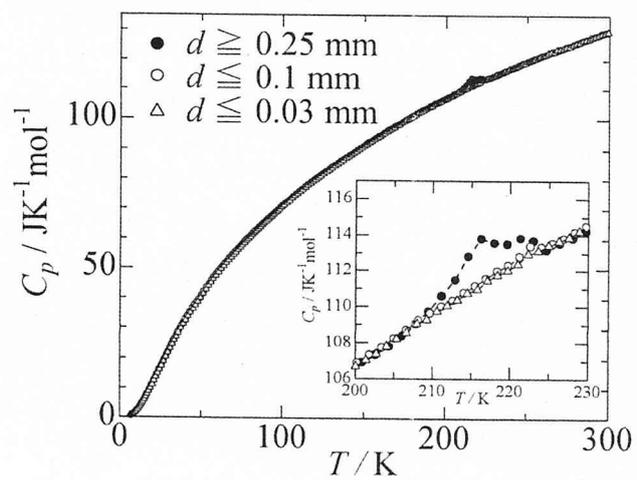


Fig. 1. Molar heat capacity of CsZnPO₄ crystals. Crystals only with $d > 0.25$ mm show III-IV phase transition.

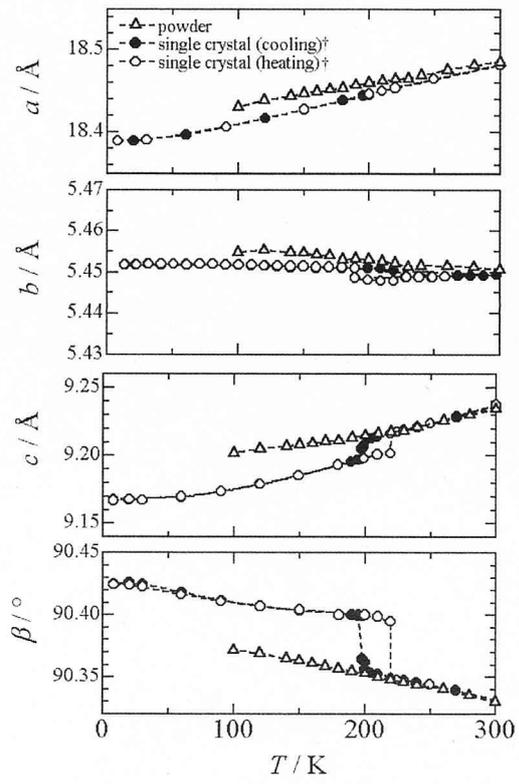


Fig. 2. Lattice parameters of CsZnPO_4 crystals.

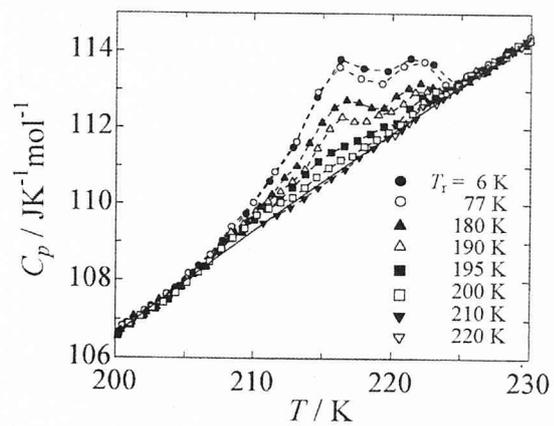


Fig. 3. Heat capacity anomaly due to III-IV phase transition of CsZnPO_4 crystals. The anomaly increases with decreasing the cooled temperature.

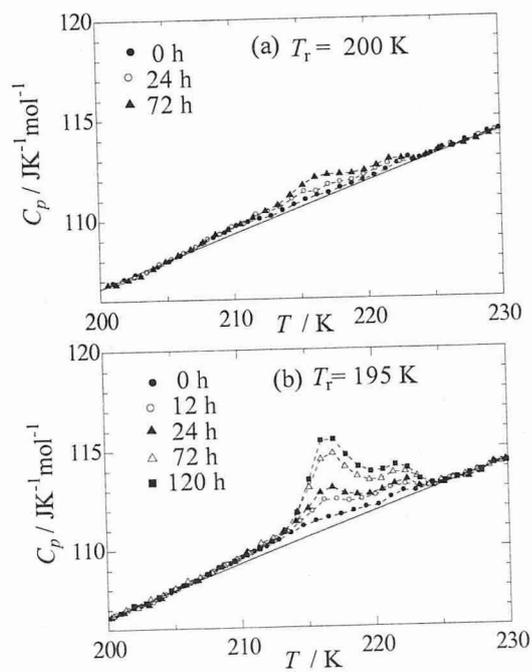


Fig. 4. Heat capacity anomaly due to III-IV phase transition of CsZnPO_4 crystals. The anomaly increases with increasing the annealing time at each temperature.