

充填トリジマイト型強誘電体 BaZnGeO_4 の元素置換効果

(名大院理) ○永井隆之・浅井晋一郎・岡崎竜二・寺崎一郎・谷口博基

BaZnGeO_4 は、 ZnO_4 四面体と GeO_4 四面体が頂点共有することによって形成されるフレームワーク構造を有し、その構造空隙に Ba^{2+} が充填された充填トリジマイト構造を持つ。本物質は、 ZnO_4 と GeO_4 四面体の連結による屈曲やねじれの変形自由度を持ち、この自由度に起因した複雑な逐次相転移が報告されている[1]。それによると、焦電流の観測によって 520 K で強誘電性相転移が確認されている他[2]、約 240 K でインコメンシュレート-コメンシュレート相転移が起こり、特にコメンシュレート相では、D-E ヒステリシスループの観測によって強誘電性が確認されている[3]。すなわち BaZnGeO_4 は、充填トリジマイト型酸化物の中で分極反転が確認された数少ない物質の1つと言える。しかし、その起源については未だに分かっていない。私たちは、酸素四面体を構成単位とする充填トリジマイト型強誘電体 BaZnGeO_4 を通して、従来の酸素八面体を構成単位とする BaTiO_3 などのペロブスカイト型強誘電体とは異なる新たな物質設計指針を得ることを目的として研究を進めている。

本研究では、 BaZnGeO_4 の構造相転移のメカニズムを明らかにするために、相転移に対する元素置換効果を調べた。まず、固相反応法により母物質である BaZnGeO_4 、および Zn を遷移金属元素である Ni, Co, Mn で置換したセラミックス試料を合成した。母物質は白色であるが、Ni, Co, Mn で置換した試料はそれぞれ紫、青、黒紫色に変色した。続いて、粉末 X 線回折によって、 BaZnGeO_4 に遷移金属元素が確かに置換できていることを確認した(図 1)。さらに、誘電率の温度依存性を室温から 550 K にわたり測定した(図 2)。図 2 より、母物質において 520 K で強誘電性相転移に起因したピークが確認できる。Ni, Co, Mn を置換した試料では、全ての場合作で転移温度の減少が見られたが、Co, Mn で置換した試料と比べて、Ni 置換した試料でのみ転移温度が大きく減少した。この元素置換による転移温度の変化は、置換した元素のイオン半径や、酸素との共有結合性の観点からは解釈できない結果である。

当日は、格子定数や誘電率の温度依存性のより詳細な置換依存性を報告し、酸素四面体配位におけるヤーンテラー効果の観点から、この系の相転移のメカニズムについて議論する。

Reference

- [1] H. Sakashita, H. Terauchi, N. Tanba, and Y. Ishibashi, J. Phys. Soc. Jpn. **55** (1986) 3918.
- [2] S. Y. Huang, R. von der Mühl, J. Revez, and P. Hagemuller, Z. Kristallogr. **209** (1994) 118.
- [3] N. Tanba, M. Wada, and Y. Ishibashi, J. Phys. Soc. Jpn. **54** (1985) 4783.

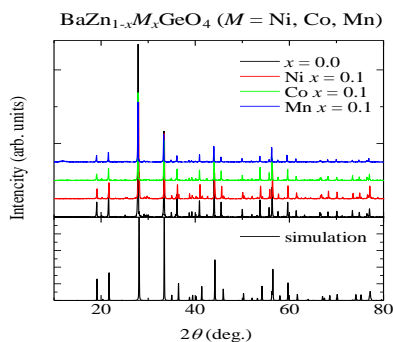


図 1 X 線回折パターン

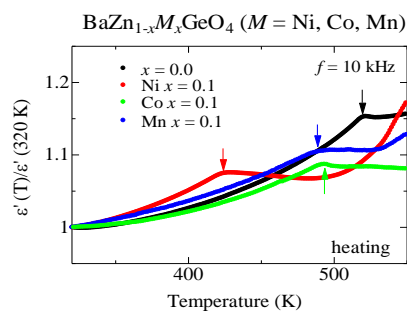


図 2 誘電率の温度依存性