

合成経路が与える $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ 相の低温過剰比熱への影響

Effect of synthetic route on low-temperature heat-capacity in $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$

東北大院工 ○中村 健作, 高橋 儀宏, 井原 梨恵, 藤原 巧

Tohoku Univ., °K. Nakamura, Y. Takahashi, R. Ihara and T. Fujiwara

E-mail: fujiwara@laser.apph.tohoku.ac.jp

【背景】ガラスは熱力学的に非平衡状態であり、熱処理によって安定な結晶相へと移行する。それに伴い、ガラスに特徴的なナノ～マクロサイズの結晶析出が観察され、それらの析出形態によって様々な物性の発現や材料応用が期待される [1,2]。また結晶の低温領域にはデバイ則から外れる過剰比熱の存在が知られる [3]。この低温過剰比熱はフォノンの分散関係に由来するため、結晶の構造や凝集形態を強く反映すると考えられるが、実際に低温過剰比熱と結晶のモルフォロジーとの関係を調べた例は皆無である。本研究では結晶化ガラス法を含め、種々の合成経路で得られたフレスノイト型 $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ の低温過剰比熱を測定した。

【実験】(i) 化学量論組成 $40\text{BaO}-20\text{TiO}_2-40\text{SiO}_2$ ガラスの結晶化、(ii) 固相法、(iii) 高温融液の冷却の 3 種類の方法で多結晶を作製し、X 線回折 (XRD) 分析により全ての試料でフレスノイト相が主相であることを確認した。各試料の低温比熱を Physical property measurement system (Quantum Design 社)、内部組織を走査型電子顕微鏡 (SEM) により評価した。

【結果および考察】各試料の低温比熱の測定結果 (C_p/T^3 - T プロット) を Fig. 1 に示す。全ての試料で 10–20 K にピークを持つ過剰比熱を観測し、特に結晶化ガラスのピーク強度が他の 2 つの試料に比べて大きいことを確認した。また結晶化ガラスの XRD パターンにおいて、(221) の回折ピークが JCPDS データと比較し低角度側へシフトしており (Fig. 2(a))、低温過剰比熱の違いは格子歪みに起因すると考えられる。さらに固相法試料では 4 K 以下で比熱の値が大きく、これは試料中のマイクロオーダーの空孔の存在によるものと推察される (Fig. 2(b))。このように多結晶体の低温過剰比熱は組織構造やモルフォロジーに敏感であることを実証した。

【参考文献】

- [1] Y. Yamazaki, Y. Takahashi, R. Ihara, and T. Fujiwara, *J. Ceram. Soc. Japan* **119**, 757 (2011).
- [2] Y. Takahashi, K. Nakamura, M. Osada, and T. Fujiwara, *Sci. Rep.* **2**, 714 (2012).
- [3] W. A. Phillips (Ed.), *Amorphous Solids: Low-Temperature Properties*, Springer Verlag, New York, 1981.

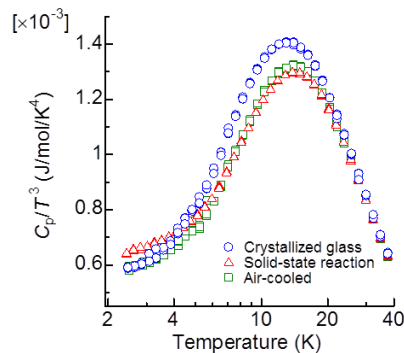


Fig. 1. Temperature dependence of C_p/T^3 for the fresnoite phases in this study.

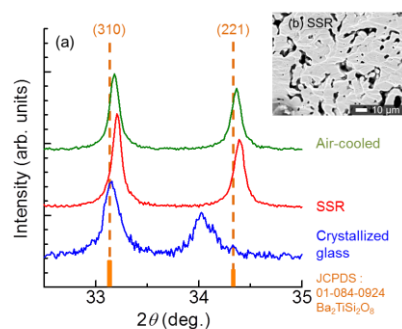


Fig. 2.(a) XRD patterns of the studied samples, and (b) SEM image of the sample via solid-state reaction.