平成 27 年度秋季大会〔講演特集：機能性新材料：物質性と新機能〕

受賞記念講演

無容器法による新規酸化物の合成とその機能

増野 敦信*

弘前大学大学院理工学研究科, 〒036-8561 弘前市文京町 3 番地.

Functional Oxides Prepared by Containerless Processing

Atsunobu MASUNO*

Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University, 3 Bunkyo-cho, Hirosaki 036-8561, Japan.

Received May 2, 2016; Revised June 20, 2016; Accepted June 21, 2016

ABSTRACT

Containerless processing is the way to levitate a melt in air. The levitated melt can be undercooled very deeply because it doesn't have any contacts with a container wall where inhomogeneous nucleation occurs. Metastable phases often solidify from a deep undercooled melt. Solidification without any crystallization leads to a glass formation of a material with a very low glass forming ability. By annealing the glasses, additional metastable crystalline phases may crystallize. Furthermore, considering that a metastable phase has inevitably a lower melting point than a competing stable phase, the metastable phase will solidify directly from the undercooled melt if the temperature of the melt is lowered than the melting point of the metastable phase. Recently, we have successfully synthesized a variety of functional glasses and metastable crystals by containerless processing using an aerodynamic levitation furnace. In this review, the findings about high refractive index glasses, high elastic moduli glasses, crack resistant glasses, metastable ferroelectrics, and metastable magnetic dielectrics are summarized.

KEY WORDS

aerodynamic levitation furnace, metastable phase formation, optical properties, mechanical properties, glass structure

1 緒 言

無容器法とは、融液を空中に浮遊させて保持したまま冷却・凝固させるという、文字通り容器を使わない手法である。接触界面となる容器の壁面が無いことから、不均一核生成は極限まで抑制される。結果として結晶化しないまま過冷却液体状態が容易に維持され、極めて深い過冷却にまで到達することができる。こうした大過冷却融液からは、これまで得られなかった準安定相が凝固する場合がある (Fig. 1)¹⁾。例えば容器を用いている限り結晶化していた組成の融液でも、無容器法を用いることで結晶化せずに凝固、すなわちガラス化させられる²⁾。また、熱力学的に準安定な結晶相は、相図上にある相 (安定相) よりも低い融点を持つが、ここでもし準安定相の融点以下にまで融液の温度を下げられれば、融液から直接準安定相が結晶化し得る^{3,4)}。近年我々は無容器法を用いることで、従来のガラスの常識では考えられなかった組成でのガラス化や、特異な準安定結晶相の合成に成功し

Fig. 1 Schematic illustrations and cooling curves of melting and solidification process. (a) conventional process and (b) containerless process.

* Corresponding author, E-mail: masuno@hirosaki-u.ac.jp

ている。本稿ではその中で、高屈折率低分散ガラス⁵⁻¹⁶⁾、高弾性率ガラス¹⁷⁾、極めて割にくいガラス¹⁸⁾、準安定強誘電体¹⁹⁻²¹⁾、そして準安定磁性誘電体²²⁻²⁶⁾についての研究成果をまとめる。個々のトピックスについての詳細は、参考文献に挙げた原著論文や解説記事を参考して頂きたい。

2 浮遊炉

無容器状態で融液を空中に保持するには浮遊炉が用いられる。浮遊炉とは、重力に対抗する外力を利用して浮かせた物質を、非接触加熱によって溶融させる装置である。これまでに電磁力、静電引力、磁場等を用いた様々な浮遊炉が開発されている。それぞれ適用できる物質、雰囲気、温度等に制限があるため、目的によって使い分けられている²⁷⁾。Fig. 2に、外力としてガス流の風圧を利用したガス浮遊炉の模式図を示す。ノズルに乗せた試料を下から吹き付けるガスで浮かせ、CO₂ レーザーを照射して溶融する。CO₂ レーザーの波長は10.6 μm であり、ほとんどの酸化物は良く吸収するため、加熱源として適している。ガスの種類は問わないが、我々は主に酸化物を研究対象としているので、多くの場合酸素を用いる。試料の温度は放射温度計で計測する。CCDカメラで試料の拡大映像を見ながら、レーザーパワーやガス流量を微調整し、安定した浮遊を保つ。適当な時間融液を浮遊させたまま保持した後、レーザーパワーを弱めて冷却し、凝固させる。一連の操作は自作のプログラムを用いることでPC上で行うことができる。試料のセット、浮遊、溶融、凝固、そして取り出しまで、最短1分程度しかかからない。これは通常のろつぽを使った溶融法において、電気炉の加熱、試料の溶融、冷却等を含めて数時間から一日かかるのと比べて極めて短時間である。物質探索の効率化という意味でも無容器法は有用であると言える。ノズルのサイズや形状に依存するが、およそ直径1~5 mm、重さ10~500 mg程度の塊状試料が得られる。この大きさであれば、主要な物性測定は十分可能である。融液はノズルに接触していないので、ノズルの融点以上に温度を上げてもノズルが汚れたり溶けたりすることはない。そのため到達温度に上限は無く、ZrO₂ (融点2715 $^{\circ}\text{C}$) やHfO₂ (融点2758 $^{\circ}\text{C}$) 等の高融点酸化物でも容易に浮遊溶融させられる。加熱し過ぎによる成分の蒸発さえ注意してい

れば、3000 $^{\circ}\text{C}$ 前後の超高温であっても浮遊したまま数時間は安定に保つことができる。そのため、高融点物質の過冷却液体状態について、放射光X線や中性子回折実験を行う目的にもガス浮遊炉が使われている²⁸⁻³¹⁾。

3 ガラス

3.1 ガラスに求められる機能

ガラスと言えばまず窓ガラスや食器などが思い浮かぶため、一般に古い材料と認識されている。しかし人々が普段持ち歩いている最先端のモバイル情報端末には、新たに開発されたいわゆるニューガラスが続々と投入されており、先進材料としてのガラスの存在感は実はますます大きくなっている。例えばデジタルカメラ用レンズには、より高倍率、広視野角を実現するために、さらなる高屈折率ガラスが必要とされている。ディスプレイやカバーガラス用途としては、薄くても丈夫なガラス、硬くて割にくいガラスが求められている。

ガラスの開発において最も基礎となるのは、ZachariasenやSunらによってまとめられたガラス形成則である^{32,33)}。これは、物質を構成する各原子間の結合力、結合距離、角度などの構造面から、その物質のガラス化しやすさ(ガラス形成能)を見積もる簡単な基準である。多くの単純酸化物は、主成分としてガラスの骨格をなす網目形成酸化物(SiO₂, B₂O₃, P₂O₅等)、網目を切りその隙間に入る修飾酸化物、そのどちらでもないが一部同様な働きをする中間酸化物の3つに分類される。ガラス研究者は、網目形成酸化物を主成分として修飾酸化物や中間酸化物を添加し、組成を調整することで、所望の特性を持ったガラスを合成することになる。網目形成酸化物の割合が少ない場合はガラス化せずに結晶化してしまうため、ガラス化する組成には限界があると考えられている。

3.2 高屈折率低分散ガラス

可視域で無色透明な酸化物ガラスの屈折率は、通常1.5~2.0程度である。屈折率を上げる成分として、TiO₂やBaO、La₂O₃などが有効であるが、それぞれ中間酸化物や修飾酸化物であるため、これらを高濃度に含んだガラスを合成することは困難である。一方で無容器法を用いることで、BaTi₂O₅の組成でのガラス化が報告された³⁴⁾。当初はその誘電特性、加熱に伴う結晶化過程、そして特異なガラス構造が研究されていた。その後我々は、可視域で無色透明なBaTi₂O₅ガラスが、屈折率2.1以上でその波長依存性が小さいといった、既存の光学ガラスを大幅に上回る光学特性を示すことを明らかにし、学術的にだけでなく応用の観点からも注目を集めた⁶⁾。

無容器法を用いたさらなる組成探索の結果、La₂O₃-TiO₂系、La₂O₃-Nb₂O₅系、La₂O₃-WO₃系など、網目形成酸化物を含まない組成において新たなガラス化に成功した^{5-16,35)}。Fig. 3は得られたガラスの屈折率の波長依存性である。可視域全域で高屈折率であることがわかる。屈折率の値だけでなく、波長分散性の低さ、つまり波長によって屈折率に差が小さいことは、可視光全体を集光させるレンズ用途の光学ガラスとして極めて重要である。屈折率の波長分散特性は、アッペ数 v_d ($= (n_d - 1)/(n_F - n_C)$) によって定量的に評価される。ここで

Fig. 2 Schematic illustration of an aerodynamic levitation furnace.

Fig. 3 Refractive index dispersion of high refractive index glasses prepared by containerless processing.

Fig. 4 Abbe diagram. Circles represent refractive index data of commercial optical glasses.

n_d , n_F , n_C は、それぞれ 587.56, 486.1, 656.3 nm での屈折率である。波長依存性が大きいほど、 v_d の値は小さくなる。様々な光学ガラスの特性を比較、評価するために、縦軸を n_d 、横軸を v_d としたアップダイアグラムが用いられている。Fig. 4 は、市販の光学ガラスのデータをまとめたアップダイアグラムである³⁶⁻³⁸⁾。およそ $1.4 < n_d < 2.0$, $15 < v_d < 100$ の領域の一部に偏在しているが、一般に屈折率が高くなるとその波長依存性は大きくなる傾向がある。無容器法で合成した高屈折率ガラスの光学特性値 (n_d , v_d) は、Fig. 4 のアップダイアグラム上では市販の光学ガラスとは全く異なる領域にプロットされることから、既存の光学デバイスを一新すると期待される。既にこれらの高屈折率低分散ガラス組成をベースとした組成開発競争が始まっている。大型化、高屈折率化、低分散化、紫外（赤外）透過性の向上、モールド成形に向けた軟化温度の低下など、目的に応じた組成の最適化が進められている。

酸化物ガラスの屈折率は、 n を平均の屈折率、 M を分子量、 ρ を密度、 N_A をアボガドロ数とすると、次の Lorentz-Lorenz

の式に従う³⁸⁾。

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} \frac{M}{\rho} = \frac{4\pi\alpha_m N_A}{3}$$

α_m は分子全体の電子分極率であり、次式によって酸化物イオンの電子分極率 $\alpha_{O^{2-}}$ とカチオンの電子分極率 α_i とに分解することができる。ただし $N_{O^{2-}}$ は酸化物イオンの数である。

$$\alpha_m = \sum \alpha_i + N_{O^{2-}} \alpha_{O^{2-}}$$

網目形成酸化物を主成分とする一般的なガラスは、カチオンと酸化物イオンの電子分極率の差は小さいので、共有結合性が強いと言える。このとき $\alpha_{O^{2-}}$ の値は、1.43 (20B₂O₃-80SiO₂), 1.37 (20Na₂O-80B₂O₃), 1.50 (25ZnO-75P₂O₅) など 1.5 程度である。一方、無容器法で合成した高屈折率ガラスの $\alpha_{O^{2-}}$ は、2.5 前後という非常に大きな値となる。このことは、ガラス中ではイオン性の高い酸素がそれ以外の原子の外殻電子を奪って、ほぼ O^{2-} イオンとして存在していることを意味している^{6,7,11)}。

Lorentz-Lorenz の式からは、密度も屈折率の値に大きな影響を及ぼすことがわかる。ここでは酸化物イオンに注目し、その充填密度 $\rho_{O,P}$ を以下の式を用いて算出した⁸⁾。

$$\rho_{O,P} = 100 \times \frac{V_{O,1mol}}{V_{O,glass}}$$

$V_{O,1mol}$ は、酸化物イオンを直径 1.4 Å の球としたときの 1 mol の体積であり、6.92 cm³ となる。 $V_{O,glass}$ はモル体積 V_m からカチオンが占める体積 V_{cat} を引いた値、すなわち、酸化物イオンが占有できる最大の体積を表す。 V_m はガラスの組成式において酸素の数を 1 とした考えの場合の値で、 V_{cat} はカチオンを球とみなして計算している。したがって $\rho_{O,P}$ は、カチオン以外の空間の中でどれだけ酸化物イオンが占めているかという割合、酸素充填密度を表すことになる。シリカガラスでは $\rho_{O,P}$ は 50.8 %、光学ガラスの BK7 は 55.5 % である。一方で、無容器法で合成した高屈折率ガラスは、63.7 % (31La₂O₃-69TiO₂)、59.2 % (60La₂O₃-40Nb₂O₅)、64.2 % (30La₂O₃-70Nb₂O₅) などと極めて大きい充填密度であった。以上のことから、無容器法で合成した網目形成酸化物を含まないガラスの屈折率が高いのは、イオン性が極めて高い酸化物イオンが密に詰まっていることが原因であると結論づけられる。

古典的ガラス形成論によれば、ガラスとは、網目形成酸化物の構造ユニット（酸素四面体）が頂点で連結して、三次元不規則連続網目（ネットワーク）を構成している物質である。例えばシリカガラスでは、SiO₄ 四面体が O を頂点共有した網目が形成されている。ネットワーク構造は必然的に隙間が多くなるため、ガラスの密度は同組成の結晶と比べると小さくなる。我々が合成した超高屈折率ガラスは、網目形成酸化物を含まず、かつ極めて充填密度が高い。どのようにガラス状態が実現しているのか、そのガラス構造は興味深い。そこで、X 線回折、中性子回折などの実験に加え、リバースモンテカルロ法や分子動力学法などの計算を併用してガラス構造を調べたところ、高屈折率ガラスではある種の局所構造が共通に見られた。まず、酸素の配位数が 5 や 6 となってい

Fig. 5 Glass structures of 60La₂O₃-40Nb₂O₅ and 30La₂O₃-70Nb₂O₅ glasses.

る多面体が多く存在していること、そしてそれらが大きく歪んでいたことが挙げられる。さらにこの歪んだ多面体は、頂点共有だけでなく、一部は稜や面を共有していた。Fig. 5は60La₂O₃-40Nb₂O₅ ガラスと30La₂O₃-70Nb₂O₅ ガラスの構造である^{13,39)}。隙間無く多面体が組み合わさっている様子がみられる。構造解析から導いたこうしたガラスの局所構造は、物性値と Lorentz-Lorenz の式から得られた酸化物イオンが密に詰まっているという描像とよく一致する。

ガラス構造解析の結果を発表した当初は、作製した構造モデルの中にネットワークを探していたが、研究が進むにつれて我々は、もはやこうしたガラスでは網目形成という概念が成立していないのではないかと考えるようになってきた。古典的なガラス形成則をベースとして考えれば、La₂O₃-TiO₂ 系、あるいは La₂O₃-Nb₂O₅ 系においては、中間酸化物の TiO₂ や Nb₂O₅ がネットワークを形成するはずである。しかし実際は、イオン半径の大きな La³⁺ と O²⁻ が高い充填密度で空間を占有しており、その隙間に小さな Ti⁴⁺ や Nb⁵⁺ が不規則に分散して入り込んでいる、という描像の方が実情に近いようである。無容器法で作られる新しいガラスに対しては、ランダムパッキングがもたらす非晶質状態の実現、という新たな観点でその成り立ちを考えるべきであると思われる。

3.3 高弾性率ガラス

ガラスの機械的特性は、Makishima-Mackenzie の式をベースとして、ガラス組成から比較的精度良く見積もることができる^{40,41)}。

$$E = 2V_p \sum_i G_i X_i$$

ここで E はヤング率、 V_p はイオン充填密度、 G_i 、 X_i はそれぞれ成分 i のモル分率と解離エネルギーである。解離エネルギーは成分内のイオン対 (Si-O など) の結合強度に相関づけられている。ガラスの硬度の尺度のひとつであるビッカース硬度は、ヤング率等の弾性率と比例関係にあることが知ら

れている。したがって、高弾性率、高硬度のガラスを得るためには、 G_i が大きな成分の割合を多くし、全体として充填密度を大きくすればよいことになる。効果的な成分としては、解離エネルギーが大きく、かつモル体積の小さな Al₂O₃ ($G_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 131 \text{ kJ/cm}^3$) が挙げられる。

我々は無容器法を用いることで、Al₂O₃ 含有量の高い無色透明のガラスの合成に成功した。得られたガラスは Al₂O₃ と Ta₂O₅ のみからなる¹⁷⁾。どちらの酸化物もガラス形成則から考えると中間酸化物であり、単純な組成ではガラス化しないとされてきたものである。組成を $(100-x)\text{Al}_2\text{O}_3-x\text{Ta}_2\text{O}_5$ としたときのガラス化範囲は $42 \leq x \leq 48$ と狭いが、その範囲内では比較的ガラスになりやすい。試料サイズは直径数 mm の球と小さかったが、超音波パルスを利用した精密音速測定法と、精度の高い密度データを用いることで、各種弾性率を決定することができた。その結果、このガラスが極めて高い弾性率を示すことがわかった。例えば、54Al₂O₃-46Ta₂O₅ ガラスのヤング率は 160 GPa に達しており、これは酸化物ガラスの中で最も大きな値である。典型的な酸化物ガラスのヤング率が 60-80 GPa 程度、鋳鉄は 152 GPa、鋼は 200 GPa 程度であることと比較すると、54Al₂O₃-46Ta₂O₅ ガラスの弾性率は、ガラスよりも鋼に近いことがわかる。

走査型透過電子顕微鏡で観察したところ、分相は起こっておらず、Al 原子と Ta 原子が原子レベルで均一に分散していることが確認された。²⁷Al MAS NMR スペクトルからは、Al の酸素配位数は 4 から 6 に分布していたが、5 である Al の割合が非常に多いことがわかった (Fig. 6)。通常の酸化物ガラス中に Al₂O₃ を少量添加した場合、Al はほぼ 4 配位になる。5 配位 Al は、無容器法で合成した La₂O₃-Al₂O₃ ガラスなどの希土類-Al₂O₃ 系ガラスでも存在してはいるが、それらと比べても Al₂O₃-Ta₂O₅ 系ガラスの 5 配位 Al の多さは特筆すべきである。こうした Al 原子周囲の特異な局所構造は、イオン半径が小さく、価数の大きな、つまり大きなイオン電場強度を有する Ta⁵⁺ によってもたらされたと考えることができる。

Fig. 6 ²⁷Al MAS NMR spectra and a picture of 54Al₂O₃-46Ta₂O₅ glass.

このようなAlやTaの特徴的な振る舞いは、従来のガラス形成則の考え方からは大きく逸脱している。その点でこの高弾性率ガラスは、高屈折率ガラスと同様に、本質的に新しいタイプのガラスであると見なすことができる。

3.4 高Crack抵抗ガラス

一般にガラスにはひび（クラック）が入りやすい、つまり割れやすい。ガラスを割れにくくするために、強化の手法がとられることが多い。強化には、物理強化と化学強化の2つがあるが、最近のモバイル端末用ディスプレイには化学強化したものが使われている。これは、表面の Na^+ をイオン交換によって K^+ と交換することにより、表面に圧縮層を形成し、クラックの伸展を抑えることができるガラスである。さらなる効率的な強化プロセスが精力的に開発されているが、その一方で、煩雑である強化プロセスを必要としない、本質的に割れにくいガラスも強く求められている。割れにくいガラスを得るためには、局所的な力に対して、原子がわずかに動くことによって、かかった力を逃すことが有効とされている。そのため通常は、充填密度を下げ、弾性率も小さいガラスの方が割れにくい。つまり、硬いと割れにくいとは、ガラスにおいて相反する機能であると言える。

中間酸化物である Al_2O_3 を主成分とする単純な組成ではガラス化しないが、 SiO_2 などの網目形成酸化物と組み合わせると、低濃度ならガラス化する。 Al_2O_3 - SiO_2 二元系の場合、透明なガラスが得られるのは Al_2O_3 が数mol%程度であり、それより高濃度では分相してしまい白濁する。分相領域は x Al_2O_3 -(100- x) SiO_2 の組成で、おおよそ $5 < x < 60$ と非常に広い。それに対して無容器法を利用することで $30 < x < 67$ の範囲で無色透明なガラスにできることが報告されていた⁴²⁾。ただしその特性は明らかにされていなかったため、我々は同様に無容器法で Al_2O_3 - SiO_2 二元系ガラスを合成し、各種物性を調べた。その結果、 Al_2O_3 成分が増えるにつれて弾性率が大きくなること、さらに、クラック抵抗値が急激に増大することを発見した¹⁸⁾。ここでクラック抵抗値とは、ビッカース試験において、クラックが生じる荷重の平均値であり、クラック抵抗値が高いほど、割れにくいガラスであると言ってよい。60 Al_2O_3 -40 SiO_2 ガラス（ムライトガラス）のヤング率は134 GPaに達し、 Al_2O_3 - Ta_2O_5 ガラスに次ぐ高い値であったがそれだけでなく、通常のガラスの10倍以上の高いクラック抵抗値を示した（Fig. 7）。硬く、しかも強化していないにもかかわらず、強化ガラスに匹敵するクラック抵抗値を有するのは驚異的である。²⁷Al MAS NMRの結果からはAlは5配位の割合が比較的多かったが、スペクトル形状に Al_2O_3 量依存性は確認できなかった。現時点でこの高クラック抵抗の起源は不明だが、NMRで捉えられるようなAl周囲の局所的な構造よりも、中距離スケールでの構造が、全体としてクラック抵抗というマクロな物性に寄与しているのではと考えている。現在ガラス構造のシミュレーション等を行っているところである。

Al_2O_3 - SiO_2 二元系は、幅広い分相領域を有することから、古くから分相現象について研究されている系である。無容器

Fig. 7 Vickers indentation behaviors of Al_2O_3 - SiO_2 glasses.

法は全く新しいガラス組成を見いだすだけでなく、従来のガラスのガラス化範囲を拡張することもできる。 Al_2O_3 - SiO_2 二元系ではこれまで調べられていた分相域を超えたところに、無色透明でかつ優れた機械特性を有するガラスが発見された。古い材料でも組成範囲を拡張することで、埋もれていた潜在能力を引き出せることを示している。

4 準安定結晶相

4.1 ガラスからの結晶化

ガラスは熱力学的に非平衡な相であるため、ガラスを加熱して結晶化させたときに、しばしば準安定相が安定相よりも先に結晶化する場合がある⁴³⁾。例えば BaTi_2O_5 ガラスを加熱すると、最初に721 °Cで α 相が結晶化し、その後745 °Cで β 相に、そして877 °Cで強誘電体相である安定相（ γ 相）に構造相転移する³⁴⁾。 γ 相には3種類の TiO_6 八面体と2つのBaサイトがあり、強誘電性は b 軸に沿って TiO_6 のTi1が変位することによって発現する（Fig. 8）⁴⁴⁾。精密構造解析の結果により β 相は中心対称性のある構造で常誘電体であることがわかった⁴⁵⁾。 α 相については未だ構造が決定されていないが、我々は α 相が非常に強い二次的非線形光学効果を示すことから、少なくとも極性結晶であることを明らかにした⁴⁶⁾。

γ - BaTi_2O_5 は、470 °Cという高い転移温度を持ち、転移温度近傍で20000を超える誘電率、そして可視域で透明であることから、電気光学材料や高温コンデンサ材料としての利用も期待されている⁴⁷⁻⁴⁹⁾。ただ、こうした優れた特性を持つものの、通常の固相反応では単相として合成するのは容易ではなく、また、特性を制御する目的で元素置換するのも難しい。ところが、 BaTi_2O_5 ガラスを出発原料とすれば、 γ 相への相転移温度以上で数分間熱処理するだけで、良質な単相の γ 相を得ることができる。これは、固相反応では得られない α 相と β 相という準安定結晶相を経由することによって、不純物の析出を抑制できたからと考えることができる。このことから、ガラスさえ合成出来れば、結晶化によって BaTi_2O_5 の置換系組成でも合成できると期待できる。

Fig. 8 Crystal structure of γ -BaTi₂O₅.

そこで我々はまず、無容器法により $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ のガラスを合成した^{9,19-21)}。 $0 \leq x \leq 0.85$ と非常に広い範囲でガラスが得られた。このガラスを 1000 °C、10 分程度で空气中で熱処理したところ、 $x < 0.40$ で γ -BaTi₂O₅ と同様の XRD パターンを示す $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ 相が単相として結晶化した。Ca²⁺ よりも Ba²⁺ にイオン半径に近い Sr²⁺ で置換した $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ において、固相反応での固溶限が $x = 0.12$ であるのと比較して、大幅に広い⁵⁰⁾。 $x \geq 0.40$ の領域で γ 相が得られなかったのは、これらの領域ではそもそも α 相や β 相も結晶化しなかったことが要因のようである。誘電率の温度変化の結果から、強誘電転移温度は、 $x = 0$ の 470 °C から、 $x = 0.30$ の 220 °C まで、幅広く制御することが可能となった。

ガラスの熱処理条件についてさらに検討を行ったところ、Ca 置換量が少ない組成 ($0 \leq x \leq 0.07$) では 1200 °C、48 時間熱処理しても $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ 相は安定して存在していた。しかし一方で、Ca 置換量の多い組成 ($0.12 \leq x \leq 0.30$) では、より低温でも長時間加熱すると分解していた。以上のことから、 $0 \leq x \leq 0.07$ では $\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ は熱力学的安定相であるが、 $0.10 \leq x \leq 0.30$ では準安定相であると結論づけられる。

放射光 XRD、XANES、そして第一原理計算を組み合わせた精密構造解析により、安定相領域では Ca は二つある Ba サイトの一方しか占有しないのに対して、準安定相領域ではこのサイト選択性が失われていることが明らかとなった^{19,21)}。第一原理計算により安定相領域で最適化された結晶構造を Fig. 9 に示す。Ba2 を置換した場合、Ca の位置は動かない。それに対して、Ba1 置換の場合、Ca の位置はシフトする。これは Ca の位置がずれることによって、構造を安定化させる余地が空間的に存在していることを示している。結果的に、Ca は Ba1 サイトの Ba を置換した方が、エネルギー的に有利となる。ただし、Ca の位置がずれると、必然的に周囲

Fig. 9 Optimized crystal structures of Ca-doped BaTi₂O₅ at (a) the Ba1 site and (b) the Ba2 site.

の環境に歪みが生じてしまう。そのため、Ca 置換量が増えるに従い、結晶全体の安定性が急速に低下していくと予想される。 $x \geq 0.10$ では γ 相の結晶構造を安定相として維持できなくなるのはそのためだと考えられる。一方で、ガラスから結晶化するというルートをたどれば、熱力学的に非平衡な状態を経由することができるため、本来入るはずの無い Ba2 サイトにも Ca が入った結晶構造でもとりうるすることができる。Ba1 よりも Ba2 を占有する方が、局所歪みの誘起を抑制することができるため、最大置換量を引き上げ、結果として、高温領域で幅広く特性を制御できる強誘電体相の合成の成功に繋がったと考えられる。

Ca 置換量の多い組成は準安定相であるといっても、実際には数百度程度の熱処理では分解せず極めて安定である。したがって、200 °C ~ 500 °C 程度的高温領域で利用できるコンデンサ用材料としての応用が期待される。前駆体となるガラスの合成法としては、非接触状態での溶融、凝固が実現できればよいので、今回用いたガス浮遊炉以外でも様々な実験手法が候補となり得る。例えば、スプレー噴霧法などを利用すればガラスの微粉末を一度に大量に合成出来るため有望と思われる。

4.2 大過冷却融液からの結晶化

RMnO_3 (R : 希土類) は R^{3+} のイオン半径が大きいときペロブスカイト構造をとるが、イオン半径の減少に伴い構造歪みが増大し、不安定化する。結果として、Dy³⁺ より小さくなると六方晶が安定相となる。ペロブスカイト構造と六方晶構造の安定性の差はそれほど大きくないため、高压法などによりこれらの相の安定性は比較的容易に逆転させられる⁵¹⁾。一方、 RFeO_3 の場合、Sc³⁺ 以外のすべての希土類イオンに対

Fig. 10 Crystal structures of (a) stable perovskite LuFeO_3 and (b) metastable hexagonal LuFeO_3 .

してペロブスカイト構造が安定である。ただし、 Fe^{3+} と Mn^{3+} のイオン半径がほぼ同じであることを考えると、 RFeO_3 でも R^{3+} のイオン半径が小さい場合、ペロブスカイト相と六方晶相の安定性は近づいていることが予想される。実際これまでに微粒子や薄膜法、無容器法で六方晶 RFeO_3 の合成が報告されているが詳細は明らかになっていなかった⁵²⁻⁵⁵⁾。

無容器法ではレーザー加熱を行うため、成分の揮発による組成ずれが見られることがある。Lu-Fe-O系においては、10%程度Fe過剰の組成で六方晶 LuFeO_3 の単相が得られた。さらなるFe過剰組成、Fe不足組成、いずれにも多くの未知相が含まれていたが、六方晶相以外は未だ不明である^{22,23)}。六方晶 LuFeO_3 について、放射光X線回折による精密構造解析を行ったところ、磁性強誘電体である六方晶 YMnO_3 と同様に c 軸方向に polar な空間群 $P6_3cm$ を持つことがわかった (Fig. 10)。格子定数は、 LuMnO_3 と比べると a 軸が短く c 軸が長くなっていた⁵⁶⁾。 Fe^{3+} の5つめの d 電子が c 軸方向の軌道に入ることによって、酸素との電子反発が生じ、 FeO_5 三角両錐が c 軸方向に伸びたためと考えられる。この結晶構造から自発分極 P_s を点電荷モデルで見積もったところ、約 $5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ となり、Mn系で観測されている値と同程度であった⁵⁷⁾。その後、作製された六方晶 LuFeO_3 薄膜では残留分極 $6 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ を示す強誘電性が確認されている⁵⁸⁾。

三角格子を組んでいる FeO_5 三角両錐の層の Fe^{3+} (d^5) 同士には、互いに反強磁性的な相互作用が働く。六方晶 LuFeO_3 薄膜については、磁性データと第一原理計算から、スピンは面内で互いに反強磁性的であるが c 軸方向に少しスピンが傾くことで弱強磁性が発現していると報告されている⁵⁸⁾。無容器法で合成したバルクの六方晶 LuFeO_3 は磁気転移温度 T_N が 150 K の弱強磁性であった。これは六方晶 LuMnO_3 の 90 K よりも大幅に高いが、 Fe^{3+} の d 電子の数が Mn^{3+} よりも多いこと、そして面内の距離が短いことによって磁気的相互作用が強くなっているからであると考えられる。

続いて、六方晶 $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{MnO}_3$ の合成も試みた。 LuMnO_3 - ScMnO_3 固溶系 ($\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{MnO}_3$) はすべて六方晶である⁵⁹⁾。それに対してFe系の場合、 ScFeO_3 がビックスバイト構造であることが古くから知られていたためか、これまで $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$ において物質探索は報告されていなかった。まず通常の固相

Fig. 11 T_N vs. c/a of hexagonal RMnO_3 and hexagonal RFeO_3 .

反応で合成したところ、 $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{FeO}_3$ において、 $x < 0.4$ まではペロブスカイト相が安定相、 $x > 0.7$ ではビックスバイト相が安定相だったが、その間の $0.4 \leq x \leq 0.6$ の組成で六方晶相が得られた²⁴⁾。結晶構造は六方晶 LuFeO_3 と同じ空間群 $P6_3cm$ の対称性を持ち、 Sc^{3+} は Lu サイトを占有していた。 $\text{Lu}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{FeO}_3$ の格子定数は、 LuMnO_3 、 LuFeO_3 よりさらに a 軸が短い。一方で c 軸の減少は抑えられていたことは、面間での電子反発の効果が強いことが示唆される。磁気的相互作用が増大した結果、 T_N は 162 K とさらに上昇した。また T_N で比熱と誘電率に変化が見られ、磁性と誘電性に相関があることが明らかとなった。その後の研究で分極反転も確認されたことから、 $\text{Lu}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{FeO}_3$ は磁性強誘電体であることがわかった⁶⁰⁾。

無容器法を用いることで、六方晶の領域はさらに $0 \leq x < 0.8$ という幅広い範囲まで拡張することができた²⁵⁾。磁気転移温度 T_N は Sc 置換量の増大と共に上昇し、 $x = 0.7$ で 175 K に達した。これは六方晶 RMnO_3 系、 RFeO_3 系の中で最高値である。 ab 面内のスピンが c 軸方向に少し傾いていることを考えると、Fe 系の高い転移温度には、Mn 系と比べて短い a 軸長だけでなく、あまり短くならない c 軸長にも起因していると考えられる。 a 軸長、 c 軸長双方の寄与を取り込んだパラメータとして c/a を与え、 T_N をプロットした (Fig. 11)⁶¹⁾。Mn 系、Fe 系ともに直線状に並んでいることから、 c/a は良いパラメータであると言える。現状で T_N は 175 K が最高値であるが、さらに上げようとする、 c/a が大きくなる系、そしてビックスバイト構造をとりにくい組成を選択するとよいと思われる。

5 まとめと今後の展望

無容器法によって実現される大過冷却液体から、さまざまな準安定相が得られることを紹介した。例えばガラスの場合、古典的ガラス形成則に従えば、ガラスの主成分となり得るのは、元素の周期表の右上に位置する元素の酸化物に限ら

れる。ガラス形成則は提案されてから百年近くにわたって、ガラス科学の発展に大きく寄与してきた一方で、ガラス形成則がガラス研究を特定の化学組成範囲に縛り付けてきた点も否定できない。この定説に反して我々は、周期表の左下の酸化物を主成分とするガラスができることを示した。またその物性測定や構造解析から、従来の共有結合性ネットワークガラスではなく、イオン性ランダムパッキングガラスとも言えるべき新しいタイプのガラスであることを明らかにした。新たな材料空間が見つかったことは、ガラス科学の次の扉を開く重要な一步となると考えている。

一般にガラスは結晶と比較して、組成に対する構造変化が緩やかである。このことを利用すると、組成を幅広くとることのできるガラスを結晶化させることで、通常の固相反応では得られなかった組成で所望の結晶相が得られる可能性がある。その結果として、物性の大幅な制御も期待できる。

また、大過冷却液体から最初に直接凝固する準安定結晶相にも注目すべきである。先に準安定相を安定化させる条件として、過冷却液体の温度を準安定相の融点以下に下げることが挙げた。実際に結晶化した準安定相を室温で安定に得るためには、結晶成長速度、核生成頻度などのパラメータでも安定相より優位に立つ必要がある。したがって、それらのバランスによっては、最初に準安定相が結晶化しても、その後結晶化した安定相の成長速度が上回ってしまい、結局最終的に得られるのは安定相となる場合がある。そのときの冷却曲線には、Fig. 12のように、2段階の結晶化に伴う2回の復熱現象（ダブルリカレンス）が見られるが、高速ビデオカメラや高速パイロメータを使うことで検出することができる⁶²⁾。この凝固過程において、準安定相は2つのリカレンスの間の時間しか存在し得ない。それでもその時間が例えば数msecから数百msec程度であれば、ローラクエンチなどの

Fig. 12 Time dependence of the pyrometer output signal voltage measuring the sample temperature of Lu_2O_3 . The temperatures were calibrated, assuming that the second peak temperature is the melting point of stable cubic Lu_2O_3 .

超急冷法と組み合わせることで、室温まで凍結させられる可能性が出てくる。したがって、例えば短時間であっても準安定相の存在を確認することは、新物質を探索する上で重要である。本稿で述べた系以外にも、まだまだ安定相図の背後に準安定相が隠れていると期待している。

最後に、無容器法の大きな強みとして、3000℃程度の超高温領域でも容易に到達できる点が上げられる。これまで融点が2000℃を超えるような高融点酸化物の融液からの過冷却凝固過程は、ほとんど研究されていない。こうした超高温大過冷却液体は、様々な準安定相を生み出す母体であると言え、まさに物質探索のフロンティアである。さらなる準安定相の探索を通じて、物質科学の領域を拡張していきたいと考えている。

謝 辞

本稿で紹介した成果は、宇宙航空研究開発機構の余野建定博士、荒井康智博士、物質材料研究機構の小原真司博士、広島大学の馬込栄輔助教、森吉千佳子准教授、黒岩芳弘教授、佐賀シンクロトロン岡島敏浩博士、東京大学生産技術研究所の渡邊康裕助手、溝口照康准教授、井上博之教授、そして井上研究室で共に研究に取り組んだ学生の皆さま、その他多くの共同研究者の方々とともに得られたものです。本研究の一部は、科研費(19750174, 23750236, 21550185, 25410236, 26249092)、池谷科学技術振興財団、日本板硝子材料工学助成会、徳山科学技術振興財団からの助成を受けました。また、東京工業大学応用セラミックス研究所共同利用研究を利用して得られた成果も含まれています。ここに感謝の意を表します。

文 献

- 1) D. Herlach, P. Galenko, D. Holland-Moritz: "Metastable Solids From Undercooled Melts", PERGAMON MATERIALS SERIES.
- 2) J. K. R. Weber, J. J. Felten, B. Cho, P. C. Nordine: "Glass fibres of pure and erbium- or neodymium-doped yttria-alumina compositions", *Nature*, **393** (1998) 769-771.
- 3) K. Kuribayashi, K. Nagashio, K. Niwata, M. S. V. Kumar, T. Hibiya: "Novel criterion for formation of metastable phase from undercooled melt", *Mater. Sci. Eng. A*, **449-451** (2007) 675-679.
- 4) K. Kuribayashi, H. Kato, K. Nagayama, Y. Inatomi, M. S. V. Kumar: "An experimental verification of a criterion for forming metastable phases in containerless solidification", *J. Appl. Phys.*, **117** (2015) 154905.
- 5) J. Yu, S. Kohara, K. Itoh, S. Nozawa, S. Miyoshi, Y. Arai, A. Masuno, H. Taniguchi, M. Itoh, M. Takata, T. Fukunaga, S. Koshihara, Y. Kuroiwa, S. Yoda: "Comprehensive Structural Study of Glassy and Metastable Crystalline BaTi_2O_5 ", *Chem. Mater.*, **21** (2009) 259-263.
- 6) A. Masuno, H. inoue, J. Yu, Y. Arai: "Refractive index

- dispersion, optical transmittance, and Raman scattering of BaTi₂O₅ glass”, J. Appl. Phys., **108** (2010) 063520.
- 7) A. Masuno, H. Inoue: “High Refractive Index of 0.30La₂O₃-0.70Nb₂O₅ Glass Prepared by Containerless Processing”, Appl. Phys. Express, **3** (2010) 102601.
 - 8) H. Inoue, Y. Watanabe, A. Masuno, J. Yu, M. Kaneko: “Effect of substituting Al₂O₃ and ZrO₂ on thermal and optical properties of high refractive index La₂O₃-TiO₂ glass system prepared by containerless processing”, Opt. Mater., **33** (2011) 1853-1857.
 - 9) A. Masuno, H. Inoue, Y. Arai, J. Yu, Y. Watanabe: “Structural-relaxation-induced high refractive indices of Ba_{1-x}Ca_xTi₂O₅ glasses”, J. Mater. Chem., **21** (2011) 17441.
 - 10) M. Kaneko, J. Yu, A. Masuno, H. Inoue, M. S. V. Kumar, O. Odawara, S. Yoda: “Glass Formation in LaO_{3/2}-TiO₂ binary System by Containerless Processing”, J. Am. Ceram. Soc., **95** (2012) 79-81.
 - 11) K. Yoshimoto, A. Masuno, H. Inoue, Y. Watanabe: “Transparent and high refractive index La₂O₃-WO₃ glass prepared by containerless processing”, J. Am. Ceram. Soc., **95** (2012) 3501-3504.
 - 12) A. Masuno, Y. Watanabe, H. Inoue, Y. Arai, J. Yu, M. Kaneko: “Glass forming region and high refractive index of TiO₂-based glasses prepared by containerless processing”, Phys. Status Solidi C, **9** (2012) 2424-2427.
 - 13) A. Masuno, S. Kohara, A. C. Hannon, E. Bychkov, H. Inoue: “Drastic connectivity change in high refractive index lanthanum niobate glasses”, Chem. Mater., **25** (2013) 3056-3061.
 - 14) A. Masuno: “High Refractive Index Glasses Prepared by Containerless Processing”, J. Jpn. Soc. Powder Powder Metallurgy, **61** (2014) 11-17.
 - 15) A. Masuno, H. Inoue, K. Yoshimoto, Y. Watanabe: “Thermal and optical properties of La₂O₃-Nb₂O₅ high refractive index glasses”, Opt. Mater. Express, **4** (2014) 710-718.
 - 16) K. Yoshimoto, A. Masuno, H. Inoue, Y. Watanabe: “Thermal stability, optical transmittance and refractive index dispersion of La₂O₃-Nb₂O₅-Al₂O₃ glasses”, J. Am. Ceram. Soc., **98** (2015) 402-407.
 - 17) G. A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo, H. Inoue, Y. Yanaba, T. Mizoguchi, T. Umada, K. Okamura, K. Kato, Y. Watanabe: “High elastic moduli 54Al₂O₃-46Ta₂O₅ glass fabricated via containerless processing”, Sci. Rep., **5** (2015) 15233.
 - 18) G. A. Rosales-Sosa, A. Masuno, Y. Higo, H. Inoue: “Crack-resistant Al₂O₃-SiO₂ glasses”, Sci. Rep., **6** (2016) 23620.
 - 19) C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Masuno, H. Inoue: “Site-selective Calcium Substitution in BaTi₂O₅: Effect on the Crystal Structure and the Ferroelectric Phase Transition”, J. Phys. Soc. Jpn., **81** (2012) 014706.
 - 20) A. Masuno, H. Inoue, Y. Arai, J. Yu, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, Y. Watanabe: “Giant dielectric response with metastable phase crystallization from Ba_{1-x}Ca_xTi₂O₅ glasses”, J. Non-Cryst. Solids. **358** (2012) 3505-3509.
 - 21) A. Masuno, C. Moriyoshi, T. Mizoguchi, T. Okajima, Y. Kuroiwa, Y. Arai, J. Yu, H. Inoue, Y. Watanabe: “Stabilization of metastable ferroelectric Ba_{1-x}Ca_xTi₂O₅ by breaking Ca-site selectivity via crystallization from glass”, Sci. Rep., **3** (2013) 3010.
 - 22) A. Masuno, S. Sakai, Y. Arai, H. Tomioka, F. Otsubo, H. Inoue, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, J. Yu: “Structure and Physical Properties of Metastable Hexagonal LuFeO₃”, Ferroelectrics, **378** (2009) 169-174.
 - 23) E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, A. Masuno, H. Inoue: “Noncentrosymmetric Structure of LuFeO₃ in Metastable State”, Jpn. J. Appl. Phys., **49** (2010) 09ME06.
 - 24) A. Masuno, A. Ishimoto, C. Moriyoshi, N. Hayashi, H. Kawaji, Y. Kuroiwa, H. Inoue: “Weak ferromagnetic transition with dielectric anomaly in hexagonal Lu_{0.5}Sc_{0.5}FeO₃”, Inorg. Chem., **52** (2013) 11889-11894.
 - 25) A. Masuno, A. Ishimoto, C. Moriyoshi, H. Kawaji, Y. Kuroiwa, H. Inoue: “Expansion of the Hexagonal Phase-Forming Region of Lu_{1-x}Sc_xFeO₃ by Containerless Processing”, Inorg. Chem., **54** (2015) 9432-9437.
 - 26) A. Masuno, E. Magome, C. Moriyoshi: “Metastable hexagonal iron oxides crystallized from undercooled melts”, J. Crystallogr. Soc. Jpn., in press.
 - 27) D. L. Price: “High-Temperature Levitated Materials”, Cambridge University Press.
 - 28) S. Kohara, J. Akola, L. Patrikeev, M. Ropo, K. Ohara, M. Ito, A. Fujiwara, J. Yahiro, J. T. Okada, T. Ishikawa, A. Mizuno, A. Masuno, Y. Watanabe, T. Usuki: “Atomic and electronic structure of an extremely fragile liquid”, Nat. Commun., **5** (2014) 5892.
 - 29) L. B. Skinner, C. J. Benmore, J. K. R. Weber, M. A. Williamson, A. Tamalonis, A. Hebden, T. Wiencek, O. L. G. Alderman, M. Guthrie, L. Leibowitz, J. B. Parise: “Molten uranium dioxide structure and dynamics”, Science, **346** (2014) 984-987.
 - 30) J. K. R. Weber, C. J. Benmore, L. B. Skinner, J. Neuefeind, S. K. Tumber, G. Jennings, L. J. Santodonato, D. Jin, J. Du, J. B. Parise: “Measurements of liquid and glass structures using aerodynamic levitation and in-situ high energy x-ray and neutron scattering”, J. Non-Cryst. Solids, **383** (2014) 49-51.
 - 31) S. Kohara, K. Ohara, H. Tajiri, C. H. Song, O. Sakata, T. Usuki, Y. Benino, A. Mizuno, A. Masuno, J. T. Okada, T. Ishikawa, S. Hosokawa: “Synchrotron X-ray scattering measurements of disordered materials”, Z. Phys. Chem., **230** (2016) 339-368.
 - 32) W. H. Zachariasen: “THE ATOMIC ARRANGEMENT IN GLASS”, J. Am. Chem. Soc., **54** (1932) 3841-3851.

- 33) K. -H. Sun: "FUNDAMENTAL CONDITION OF GLASS FORMATION", *J. Am. Ceram. Soc.*, **30** (1947) 277-281.
- 34) J. Yu, Y. Arai, T. Masaki, T. Ishikawa, S. Yoda, S. Kohara, H. Taniguchi, M. Itoh, Y. Kuroiwa: "Fabrication of BaTi_2O_5 glass-ceramics with unusual dielectric properties during crystallization", *Chem. Mater.*, **18** (2006) 2169-2173.
- 35) Y. Arai, K. Itoh, S. Kohara, J. Yu: "Refractive index calculation using the structural properties of $\text{La}_4\text{Ti}_3\text{O}_{24}$ glass", *J. Appl. Phys.*, **103** (2008) 094905.
- 36) HOYA GROUP Optics Division HP: "<http://www.hoya-opticalworld.com/>"
- 37) H. Bach, N. Neuroth: "The Properties of Optical Glass", Springer (1998).
- 38) N. Nakanishi, Y. Bando: "Muki Fine Zairyo No Kagaku", Sankyo Shuppan (1988).
- 39) K. Momma, F. Izumi: "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data", *J. Appl. Crystallogr.*, **44** (2011) 1272-1276.
- 40) A. Makishima, J. D. Mackenzie: "Calculation of bulk modulus, shear modulus and Poisson's ratio of glass", *J. Non-Cryst. Solids*, **17** (1975) 147-157.
- 41) S. Inaba, S. Fujino, K. Morinaga: "Young's Modulus and Compositional Parameters of Oxide Glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) 3501-3507.
- 42) R. Weber, S. Sen, R. E. Youngman, R. T. Hart, C. J. Benmore: "Structure of High Alumina Content Al_2O_3 - SiO_2 Composition Glasses", *J. Phys. Chem. B*, **112** (2008) 16726-16733.
- 43) E. Kulik, N. Nishiyama, A. Masuno, Y. Zubravicus, V. Murzin, E. Khramov, A. Yamada, H. Ohfuji, H. -C. Wille, T. Irifune, T. Katsura: "A complete solid solution with rutile-type structure in SiO_2 - GeO_2 system at 12 GPa and 1600 °C", *J. Am. Ceram. Soc.*, **98** (2015) 4111-4116.
- 44) C. Moriyoshi, N. Okizaki, Y. Kuroiwa, J. Yu, Y. Arai, A. Masuno: "Charge Density Study on Phase Transition in BaTi_2O_5 Ferroelectric", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **48** (2009) 09KF06.
- 45) C. Moriyoshi, S. Miyoshi, Y. Kuroiwa, J. Yu, Y. Arai, A. Masuno: "Charge Density Study of Metastable State in BaTi_2O_5 with Fivefold Coordinated Ti", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **49** (2010) 09ME10.
- 46) A. Masuno, Y. Kikuchi, H. Inoue, J. Yu, Y. Arai: "Giant Second Harmonic Generation from Metastable BaTi_2O_5 ", *Appl. Phys. Express*, **4** (2011) 042601.
- 47) Y. Akishige, K. Fukano, H. Shigematsu: "New Ferroelectric BaTi_2O_5 ", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42** (2003) L946-L948.
- 48) T. Akashi, H. Iwata, T. Goto: "Preparation of BaTi_2O_5 Single Crystal by a Floating Zone Method", *Mater. Transactions*, **44** (2003) 802-804.
- 49) H. Shigematsu, Y. Akishige, S. Gvasaliya, V. Pomjakushin, S. Lushnikov, S. Kojima: "Neutron Powder Diffraction Study of the Phase Transition in BaTi_2O_5 ", *Ferroelectrics*, **346** (2007) 43-48.
- 50) X. Y. Yue, R. Tu, T. Goto: "A. C. Impedance Analysis on b-axis Oriented $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_2\text{O}_5$ Prepared by an Arc-Melting Method", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **115** (2007) 648-653.
- 51) J. -S. Zhou, J. B. Goodenough, J. M. Gallardo-Amores, E. Morán, M. A. Alario-Franco, R. Caudillo: "Hexagonal versus perovskite phase of manganite RMnO_3 ($R = \text{Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$)", *Phys. Rev. B*, **74** (2006) 014422.
- 52) O. Yamaguchi, H. Takemura, M. Yamashita, A. Hayashida: "Formation of Yttrium Iron Oxides Derived from Alkoxides", *J. Electrochem. Soc.*, **138** (1991) 1492.
- 53) A. A. Bossak, I. E. Graboy, O. Y. Gorbenko, A. R. Kaul, M. S. Kartavtseva, V. L. Svetchnikov, H. W. Zandbergen: "XRD and HREM Studies of Epitaxially Stabilized Hexagonal Orthoferrites RFeO_3 ($R = \text{Eu-Lu}$)", *Chem. Mater.*, **16** (2004) 1751-1755.
- 54) K. Nagashio, K. Kuribayashi: "Metastable Phase Formation from an Undercooled Rare-Earth Orthoferrite Melt", *J. Am. Ceram. Soc.*, **85** (2002) 2550.
- 55) K. Nagashio, K. Kuribayashi, M. S. Vijaya Kumar, K. Niwata, T. Hibiya, A. Mizuno, M. Watanabe, Y. Katayama: "*In situ* identification of the metastable phase during solidification from the undercooled YFeO_3 melt by fast x-ray diffractometry at 250 Hz", *Appl. Phys. Lett.*, **89** (2006) 241923.
- 56) T. Katsufuji, M. Masaki, A. Machida, M. Moritomo, K. Kato, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, K. Ohoyama, K. Kitazawa, H. Takaghi: "Crystal structure and magnetic properties of hexagonal RMnO_3 ($R = \text{Y, Lu, and Sc}$) and the effect of doping", *Phys. Rev. B*, **66** (2002) 134434.
- 57) N. Fujimura, T. Ishida, T. Yoshimura, T. Ito: "Epitaxially grown YMnO_3 film: New candidate for nonvolatile memory devices", *Appl. Phys. Lett.*, **69** (1996) 1011.
- 58) Y. K. Jeong, J. -H. Lee, S. -J. Ahn, H. M. Jang: "Epitaxially Constrained Hexagonal Ferroelectricity and Canted Triangular Spin Order in LuFeO_3 Thin Films", *Chem. Mater.*, **24** (2012) 2426-2428.
- 59) C. T. Wu, B. N. Lin, H. C. Ku: "Variation of Triangular Antiferromagnetic Order in Ferroelectromagnetic $\text{Sc}_{1-x}\text{Lu}_x\text{MnO}_3$ Manganites", *Chin. J. Phys.*, **41** (2003) 652-661.
- 60) Y. Bréard, H. Fjellvåg, B. Hauback: "Investigation of bixbyite type scandium oxides involving a magnetic cation: $\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$)", *Solid State Commun.*, **151** (2011) 223-226.
- 61) S. M. Disseler, X. Luo, B. Gao, Y. S. Oh, R. Hu, Y. Wang, D. Quintana, A. Zhang, Q. Huang, J. Lau, R. Paul, J. W. Lynn, S. -W. Cheong, W. Ratcliff II: "Multiferroicity in doped hexagonal LuFeO_3 ", *Phys. Rev. B*, **92** (2015) 054435.
- 62) A. Masuno, Y. Arai, J. Yu: "*In situ* observation of containerless solidification from undercooled Lu_2O_3 and Y_2O_3 melts", *Phase Transitions*, **81** (2008) 553-559.