

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成 25 年 6 月 14 日現在

機関番号：32606

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23750245

 研究課題名（和文） A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物の高圧合成および新規磁性
高誘電性材料の探索

 研究課題名（英文） High-pressure synthesis, dielectric and magnetic properties for
A-site ordered perovskite oxides

研究代表者

森 大輔 (MORI DAISUKE)

学習院大学・理学部化学科・助教

研究者番号：00432021

研究成果の概要（和文）：高圧合成により異種元素をドーピングした $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 系固溶体を得ることに成功した。ドーピング量の増加に伴い、A-O および Cu-O 結合距離の系統的な増加が見られ、室温での誘電率は大きく減少した。一方、磁化率はすべての試料で反強磁性を示した。また、新規 A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 $\text{AA}'_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ について、3-7.5 GPa の高圧下での合成を試みた結果、1 種類の新規酸化物が得られた。今後、組成と物性との相関を調べる予定である。

研究成果の概要（英文）：The solid solutions based on $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ were successfully synthesized by high-pressure synthesis. With increasing an amount of doping ion the A-O and Cu-O bond length increased systematically and the dielectric constant at room temperature decreased significantly. On the other hand, the magnetic susceptibility for all sample in the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ solid solutions showed antiferromagnetic behavior. High-pressure synthesis of another A-site ordered perovskite type oxides, $\text{AA}'_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, was performed under 3-7.5 GPa. A novel perovskite oxide was successfully obtained. Its relationship between composition and physical properties will be investigated.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	2,200,000	660,000	2,860,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：セラミックス、高圧合成、ペロブスカイト型酸化物、誘電性

1. 研究開始当初の背景

(1) A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$

近年、A サイト秩序型ペロブスカイト型酸化物（一般式： $\text{AA}'_3\text{B}_4\text{O}_{12}$ ）は、特に磁性などの物性分野を中心に $A = \text{Ca}$, ランタノイド, Bi , $A' = \text{Cu}$, Mn , Fe , $B = \text{Mn}$, Fe , Co , Ru , Ge , Sn , Pt などの化合物が合成されている。例えば B サイトが Ti から Sn や Ge に変わると、磁性の担い手は同じ $\text{Cu}^{2+}(S=1/2)$ にも関わらず、Ti

の反強磁性から Sn や Ge の強磁性へと変化する。また B サイトが Mn の場合には A サイトが Ca から La, Bi と変わるにつれ、フェリ磁性半導体からフェリ磁性半金属に変化し、Fe の場合は A サイトの変化に対し電荷不均化状態から Cu サイトへの電荷移動を示す。これまで、これらの A サイト秩序型ペロブスカイト型酸化物は一部を除き合成が困難であることから幅広い研究が行われているとは言い難かったが、高圧合成が取り入れられる

ことにより新しい物質が次々と発見され、構成元素の違いにより系統的に幅広い物性変化を示すことが明らかになってきた。A サイト秩序型ペロブスカイト型酸化物では、A サイトが 12 配位をとる通常のペロブスカイトと異なり、A' サイトが平面四配位構造をとる。この点を考慮すると高压合成は通常のペロブスカイト型酸化物より高密度である A サイト秩序型ペロブスカイト型酸化物の合成に単に有利であるというだけではなく、通常とは異なる状態の化学結合を形成し、制御、安定化する役割を担っていると考えられる。つまり積極的に高压合成を取り入れることで、様々な A サイト秩序型ペロブスカイト型酸化物を合成し、系統的な研究を展開することが可能になると考えられる。

(2) $ACu_3Ti_4O_{12}$ の高誘電性

高い誘電性を持つ物質は年々進化を続けるエレクトロニクスデバイスの性能向上に不可欠である。A サイト秩序型ペロブスカイト型酸化物の中でも、 $ACu_3Ti_4O_{12}$ が高誘電率材料の候補として注目を集めている。特に $CaCu_3Ti_4O_{12}$ は焼結体が室温で約 10000 の巨大な誘電率を示し、良好な熱安定性を持つ。この高い誘電率は内部障壁層容量に起因すると言われているが詳細は不明である。これは $ACu_3Ti_4O_{12}$ の誘電性について数多くの報告がなされているが、主に添加物やドーピングによる誘電特性の変化について報告がなされているのみであり、物質研究の基礎となる合成や構造についての詳細はほとんど報告されていないといった、固体化学的な見地からの系統的な研究が行われていないことが原因だと考えられる。例えば、 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ と Sr の固溶系について誘電特性への影響が調べられており、Sr は $x=0.2$ まで固溶し、誘電率が増加し、誘電損失が減少する。Sr の固溶による焼結性の向上が原因として挙げられる一方、Ti-O 結合が伸び、 TiO_6 八面体のティルト角が変化することに起因することが予想されている。しかしながら、構造について直接的な研究は行われていない。

(3) $ACu_3Ti_4O_{12}$ の高压合成

このように固体化学的な研究が進まない理由としては、合成条件の問題や固溶領域が狭く得られる試料の組成が限られることで系統的に組成、構造、電子状態を制御した良質な試料を得られないことが根底にあると考えられる。通常のペロブスカイト誘電体については、組成や温度の変化によるイオンの変位、 BO_6 八面体のティルトの変化、結晶相境界 (Morphologic phase boundary) 領域の存在など組成、構造と誘電特性との相関について詳細に調べられている。 $ACu_3Ti_4O_{12}$ においても組成、構造、電子状態を系統的に制御し

た試料を基に、誘電特性、磁性との相関を明らかにすることで得られる知見は非常に大きいと考えられる。そのためには良質な試料合成が大きな鍵となる。高密度で、通常のペロブスカイト酸化物とは異なる平面四配位を持つ $ACu_3Ti_4O_{12}$ の合成に適していると考えられる高压合成を積極的に利用することで、これまで得られていない試料を系統的に得る。これにより組成、構造、その他の物性との相関を明らかにすることが可能になる。

(4) $ACu_3Ti_4O_{12}$ の磁性

これまで $CaCu_3Ti_4O_{12}$ と A サイトが異なる $SrCu_3Ti_4O_{12}$ について高压法により合成を試みた結果、副生成物である $SrTiO_3$ が 0.33 重量パーセントと、これまでの常圧下での合成の報告と比較して極めて純度の高い試料の合成に成功した。これは A サイト秩序型ペロブスカイト型酸化物の合成において、高压合成が有効であることを示している。放射光 X 線リートベルト解析の結果、得られた試料は $CaCu_3Ti_4O_{12}$ に比べ、A-O 間距離が約 0.03 Å 大きくなり、結合原子価は Ca の 2.12 から Sr の 3.01 へと大きく変化する一方、Cu や Ti の結合原子価に大きな違いは見られなかった。磁化率測定の結果、 $T_N=24.5$ K で反強磁性転移を示し、 $CaCu_3Ti_4O_{12}$ の $T_N=25$ K とほとんど変化が見られなかった。一方で、誘電率測定の結果、 $SrCu_3Ti_4O_{12}$ の比誘電率は約 160 となり、Ca 系とは大きな違いが見られた。これは A サイトと Cu サイトの組成、局所構造を個別に制御することで物性を制御できる例と考えると大変興味深い。 $ACu_3Ti_4O_{12}$ は、冒頭に述べたように磁性を持たない Ti イオンを他のイオンと置換することで磁気的性質を変化させることができる。高誘電性の発現機構を系統的に理解し制御することができれば、磁気特性の制御と併せ新しい機能性材料の創製が可能になる

2. 研究の目的

高压合成により新規 $ACu_3Ti_4O_{12}$ ペロブスカイト酸化物の合成を行う。Ca 系を中心とした既知の系との一連の固溶系を二種類以上作成し、構造、物性との相関について系統的な知見を得る。これらを基に特にバルク特性として、 $ACu_3Ti_4O_{12}$ の高誘電性の発現機構を理解し、新規高誘電性材料開発の指針を獲得する。

3. 研究の方法

試料の合成は高压合成により行った。出発原料として、 $CaCO_3$, $SrCO_3$, MgO , ZnO , PbO , CuO , FeO , NiO , PdO , TiO_2 を用いた。所定の量に秤量、混合後、炭酸塩を含む試料について

は、空气中、900 °C、8 時間仮焼を行った。出発物質または前駆体を金または白金カプセル中に封入し、キュービックマルチアンビル型高圧発生装置を用いて、3-7.5 GPa の高圧下で 800-1500 °C、30 分焼成し、試料の合成を行った。得られた試料について、酸素欠損や歪みの影響を取り除くために空气中、600 °C、8-12 時間アニールを行った。

得られた試料は粉末 X 線回折測定により相の同定を行った。SPring-8 の BL02B2 のデバイ・シェラー型回折計を用いて放射光 X 線回折測定を行い、得られたデータについて、RIETAN-FP を用いてリートベルト法による構造精密化を行った。また、高エネルギー加速器研究機構の Photon Factory の BL7C および Photon Factory Advanced Ring の BL10C において、透過法により、X 線吸収分光測定を行った。

磁化率測定は SQUID 磁束計を用いて、温度範囲 5-300 K、外部磁場 1 kOe の条件で行った。誘電率測定は試料表面に金電極をスパッタ蒸着し、LCR メーターとクライオスタットを用いて、温度範囲 10-300 K、周波数 100 Hz-1 MHz の条件で行った。

4. 研究成果

(1) $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ 固溶系の合成と構造、磁性、誘電性

$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ と $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の固溶系の合成を行った。図 1 に高圧合成により得られた $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) の X 線回折図形を示す。得られた試料の回折図形は全て立方晶系の A サイト秩序型ペロブスカイト型構造の空間群 $Im-3$ で指数付けできた。Sr の固溶量の増加に伴い、反射強度比の連続的な変化および低角度側への反射のシフトが観測された。Sr の固溶に伴う低角度側への反射のシフトは $\text{Ca}(1.34 \text{ \AA})$ から $\text{Sr}(1.44 \text{ \AA})$ へのイオン半径の変化に対応していることから、全組成域で固溶体を形成していることが明らかとなった。これまでの報告では、常圧下の合成では $x = 0.2$ までの領域でのみ、固溶体を得られていたが、本研究では高圧合成を用いることで、全組成域で系統的な固溶体試料の合成に成功した。

リートベルト解析の結果、Sr の固溶量に伴い、Ca/Sr-O 距離が大きく増加し、Cu-O および Ti-O 距離はわずかに増加した。一方で、Ti-O-Ti および Ti-O-Cu 結合角はほとんど変化しなかった。また、これまで $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の巨大誘電性の起源の一因として考えられていた Cu サイトの占有率は、Sr の固溶量の増加に対しほとんど変化しなかった。Ti と Cu サイトの原子変位パラメーターは、Sr 量の固溶に伴う大きな変化は示さなかった。一方で、Cs/Sr サイトの原子変位パラメーター

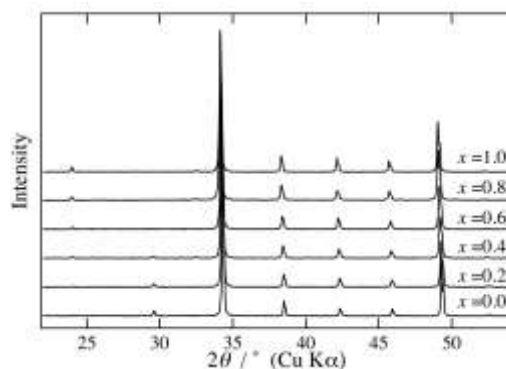


図 1. $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) の X 線回折図形。

は Sr 量の増加に伴い、大きく減少した。

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) について磁化率測定を行った。得られた磁化率曲線を図 2 に示す。全ての試料において 25 K 付近で反強磁性転移が観測された。一方で、組成の変化に伴うネール点の変化は見られなかった。 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の磁性では $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Ti}^{4+}\text{-O-Cu}^{2+}$ を介した間接的な反強磁性相互作用が支配的であることが知られており、 $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) のネール点の変化は、Cu-Ti-O 結合角の組成依存性と対応していると考えられる。

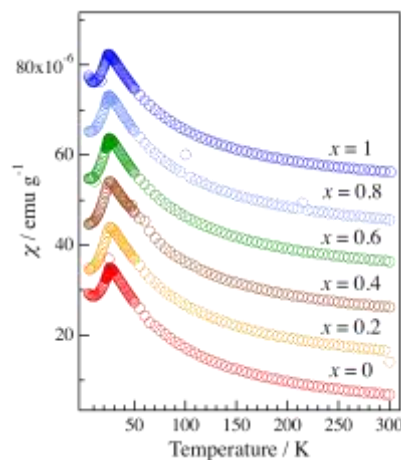


図 2. $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) の磁化率の温度依存性 (オフセットあり)。

$\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 1.0$) について、室温で誘電率測定を行った。全ての試料において、測定周波数領域では周波数に対する誘電率の顕著な変化は見られなかった。一方で、Sr の増加に伴い、誘電率の大幅な減少が見られた。これらのことから $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ が巨大誘電性を示さないことが明らかとなった。これまで $\text{SrCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の巨大誘電性の有無や起源については、研究グループにより意見が分かれてきたが、本研究により系統的な試料を作製し、誘電率測定を行うことで初めて

SrCu₃Ti₄O₁₂ の巨大誘電性の有無を明らかにした。今後、組成、構造との詳細な相関を明らかにし、得られた結果について誌上発表を行う。

さらに CaCu₃Ti₄O₁₂ について、Ca に対してイオン半径の小さな Mg と Zn の固溶を試みた。これまでに合成条件の検討を行ったが、X 線回折測定の結果、Mg と Zn とともに一定の組成以上では MgO、ZnO の不純物が生成していることがわかり、全組成域で固溶体を得ることができなかった。また、リートベルト解析の結果、Mg および Zn との固溶体とも組成の変化に伴う構造パラメーターの系統的な変化は見られなかった。磁化率測定の結果、これらの試料においても、反強磁性転移が観測された。一方、組成の変化に伴うネール点の顕著な変化は見られなかった。誘電率測定の結果、CaCu₃Ti₄O₁₂ への Mg と Zn の固溶に伴い、誘電率の大幅な減少が観測された。今後、合成条件を再検討し、系統的に得られた試料を用いて、合成、構造、磁性、誘電性との相関を明らかにする。

(2)新規 A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物の合成

本研究では、高压合成を用い新規 A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 AA'₃Ti₄O₁₂ (A = Ca, Sr, Mg, Zn, Pb, A' = Cu, Fe, Ni, Pd, Pt) の合成を試みた。合成は 10 種類以上の組成に対して、3-7.5 GPa, 800-1500 °C の条件で行った。合成後の試料について、粉末 X 線回折測定を行ったところ、ほとんどの組成では、新規 A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物相を得ることができなかったが、A サイトが Pb の場合に、A サイト秩序型ペロブスカイト構造に対応する立方晶、空間群 *Im-3* で指数付けできる反射が観測された。一方で、第 2 相として Pb ペロブスカイト相が存在した。X 線回折測定の結果を基に組成を制御し合成を行ったところ、第 2 相である Pb ペロブスカイト相の反射は消失した。このことから新規 A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物は、不定比性を持つ可能性が示唆された。通常のペロブスカイト型酸化物では不定比性を持つ物質は数多く見られるが、A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物ではそのような物質はほとんど報告されていない。A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物では、A サイトに複数のイオンを含んでいるため組成の自由度が高いが、さらに不定比性を持つことで物質探索の幅が大きく広がる、また、組成を制御することで物性の制御ができる、新規物性が発現することなどが期待される。今後、組成と構造、物性との相関を明らかにし、A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物の新たな展開を模索する。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計 3 件)

1. 森大輔、下井学、加藤雄二、勝又哲裕、開康一、高橋利宏、稲熊宜之、A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 SrCu₃Ti₄O₁₂ の高压合成、構造、磁性、誘電性、セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム
2. 森大輔、石井康祐、開康一、高橋利宏、稲熊宜之、A サイト秩序型ペロブスカイト Ca_{1-x}Sr_xCu₃Ti₄O₁₂ の高压合成、構造および物性、セラミックス協会第 25 回秋季シンポジウム
3. Daisuke Mori, Yoshiyuki Inaguma, High-pressure synthesis, structure and dielectric properties for A-site ordered perovskite type titanium oxides, The 11th Russia/ CIS/ Baltic/ Japan Symposium on Ferroelectricity

[その他]

ホームページ等

<http://www-cc.gakushuin.ac.jp/%7E19990787/group/index.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

森 大輔 (MORI DAISUKE)
学習院大学・理学部化学科・助教
研究者番号:

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

稲熊 宜之 (INAGUMA YOSHIYUKI)
学習院大学・理学部化学科・教授
研究者番号: 00240755

開 康一 (HIRAKI KOHICHI)
学習院大学・理学部物理学科・助教
研究者番号: 00306523