

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：32641

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26800180

研究課題名(和文) 巨大な正方晶歪みのもたらす特異的な物性の探索

研究課題名(英文) Investigation of the exotic properties originated from a large tetragonal distortion

研究代表者

岡 研吾 (Oka, Kengo)

中央大学・理工学部・助教

研究者番号：80602044

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では正方晶ペロブスカイト PbTiO_3 をベースとし、PbとTiを含む酸フッ化物の研究を行った。結果、新物質 $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$ と $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5.4\text{F}_{1.2}$ を発見することに成功した。精密構造解析を行った結果、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$ 中でO/Fのアニオン秩序配列が存在することを実験的に明らかにした。また、 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5.4\text{F}_{1.2}$ においては、これがパイロクロア型構造を持つことを確かめ、さらに対称中心のある構造にも関わらず、非常に巨大な誘電率を示すことを発見した。これは結晶中の局所的な歪みを反映しているものだと考えられる。

研究成果の概要(英文)：New oxyfluoride system which contains Pb and Ti was investigated based on the tetragonal perovskite PbTiO_3 . Our study found novel oxyfluorides, $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$ と $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5.4\text{F}_{1.2}$. Bond valence sum calculations and determining electron density distribution by the maximum entropy method revealed presence of O/F anion order in $\text{Pb}_2\text{Ti}_4\text{O}_9\text{F}_2$. $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_5.4\text{F}_{1.2}$ was a pyrochlore with centrosymmetric space group, however, exhibited an unusual large dielectric constant. Presence of local distortion may be the origin of the high dielectric constant.

研究分野：固体化学

キーワード：精密構造解析 放射光粉末X線回折 リトベルト解析 酸フッ化物

1. 研究開始当初の背景

結晶構造と物性の間には密接な相関が存在し、両者の相関を明らかにすることが無機固体化学の一つの大きなテーマとなっている。その中でも、 ABO_3 の組成式で表されるペロブスカイト構造を持つ酸化物は、高温超伝導や超巨大磁気抵抗効果の舞台になるなど、その特異的かつ興味深い物性で常に多くの注目を浴びてきた。数多くのペロブスカイト酸化物が報告されているが、その中でも c 軸方向に電気分極を持つ正方晶ペロブスカイト(空間群: $P4mm$)の報告例は少ない。常圧で合成可能な正方晶ペロブスカイトは、 $BaTiO_3, PbTiO_3, KNbO_3$ (高温相)に限られている。しかし、数万気圧の高圧下での合成を行うことによって、さらにより多くの正方晶ペロブスカイトを安定化することが可能である。研究代表者は、過去の研究において、高圧合成法で合成される正方晶ペロブスカイト酸化物 $PbVO_3 \cdot BiCoO_3$ に注目、その物性を明らかにしてきた。両者は、 $Pb^{2+} \cdot Bi^{3+}$ の持つ $6s^2$ 孤立電子対の効果により、 $PbTiO_3$ と同様の対称中心のない正方晶の結晶構造をとると考えられる。しかし、 $PbTiO_3$ の c 軸長と a 軸長の比で表される正方晶歪みの大きさ d/a が 1.07 であるのに対し、 $PbVO_3$ は $d/a = 1.23$ 、 $BiCoO_3$ は $d/a = 1.27$ と特異的に大きい。申請者は、 $PbVO_3$ の磁性研究より、 $PbVO_3 \cdot BiCoO_3$ の巨大正方晶歪みは、対称中心を持たない正方晶構造中で、 $V^{4+}(d^1)$ および $Co^{3+}(d^6: 高スピン)$ の d 電子が縮退の解けた t_{2g} 軌道を占有することでエネルギー利得を得るため安定化されていることを明らかにしてきた。現在発見されている ABO_3 の組成で大きな正方晶歪みを持つペロブスカイト酸化物は、この二つのみである。

2. 研究の目的

高圧合成法で合成されるペロブスカイト酸化物 $PbVO_3, BiCoO_3$ は、正方晶の c 軸と a 軸の長さの比が $d/a = 1.2$ を超える大きく歪んだ非常に特異的な結晶構造を有している。これらの物質は、巨大な正方晶歪みの存在により、低次元磁性やスピン状態転移、巨大な体積収縮を伴う圧力下での構造相転移などの興味深い現象を示す。しかし、 $PbVO_3, BiCoO_3$ は巨大な正方晶歪みを有する興味深い物質であるものの、合成に高圧条件を必要とするのが大きな問題であった。そこで、本研究では、常圧で合成可能な $PbTiO_3$ をベースに、元素置換により正方晶歪みを巨大化することを試みた。

3. 研究の方法

$PbTiO_3$ をベースに正方晶歪みを巨大化させるアプローチの一つとして、アニオンサイトの複合化が挙げられる。アニオンサイトを酸素とそれ以外のアニオンで複合化し、異なる金属アニオン結合生み出し、結晶の対称性を下げることによって、正方晶歪みが大きくなると期待した。

試料合成は、 PbO, PbF_2, TiO_2 を原料とした

固相反応法で行った。これらの粉末を秤量混合したのち、ペレット成形し、パイレックス管に真空封入した。封入管を電気炉で熱処理することにより、試料を得た。

得られた試料の結晶構造は、SPring-8 で行った放射光 X 線回折パターンを元に決定した。回折パターンのリートベルト解析を行い、化粧構造を精密化した。得られたパラメータを用い、ボンドバレンスサム(BVS)法で各サイトの電荷を評価し、その結果で異種アニオンの秩序配列状態を調べた。また、精密化した構造因子を元にマキシマムエントロピー法(MEM)を用いて、電子密度分布の可視化を行った。電子密度分布を可視化することにより、金属イオンとアニオンの結合状態が明らかになり、その違いからアニオン秩序配列の存在を明らかにした。

4. 研究成果

4. 1. $Pb_2Ti_4O_9F_2$

まず、 $PbTiO_3$ の酸素サイトをフッ素で置換した $PbTiO_{3-x}F_x$ の合成を試みた。しかし、常圧での合成ではほとんどフッ素による置換は出来ず、巨大正方晶相を常圧で得るといった目的は達成できなかった。

次に Pb と Ti の金属比を 1:1 からずらした試料の合成を行った。 Pb^{2+} の $6s^2$ 孤立電子対と Ti^{4+} の二次のヤーンテラー活性の存在から、局所的に歪んだ配位状態を期待した。合成を行った結果、 $Pb_2Ti_4O_9F_2$ という組成で単相試料が得られた。構造解析を行った結果、この試料は $Bi_2Ti_4O_{11}$ の高温常誘電相と同じ結晶構造であるとわかった。これらの物質と同じ構造をとるものは、この二種類以外の報告がなく、 Pb^{2+} および Bi^{3+} の $6s^2$ 孤立電子対と Ti^{4+} の二次のヤーンテラー効果が結晶構造に大きく寄与していることを示唆している。SPring-8 BL02B2 ビームラインで放射光粉末 X 線回折実験を行い、結晶構造を詳細に調べた。Figure 1 に放射光 X 線回折パターンとリートベルト解析

の結果を示す。 $Bi_2Ti_4O_{11}$ の高温常誘電相を構造モデルとして、解析は良好に収束した。しかし、X 線および中性子回折において、 O^{2-} と F はほぼ等しい散乱能を持っており、リートベルト解析において、これらを区別すること

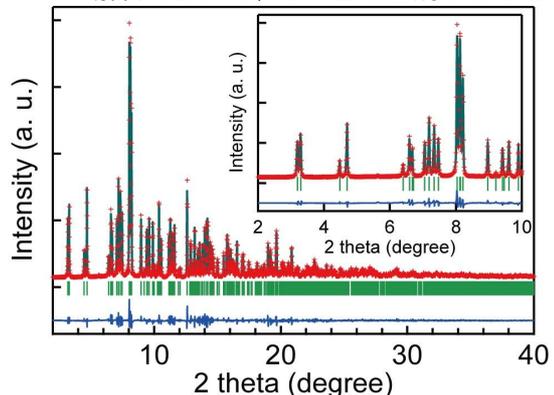


Figure 1 $Pb_2Ti_4O_9F_2$ の室温での放射光 X 線回折パターンとリートベルト解析結果。

は出来ない。そこで BVS による各サイトの価数の見積もりと、MEM による電子密度分布の可視化が力を発揮する。ポーリングの第 2 則より、各結晶学的サイトの BVS は、そこを占有するイオンの価数に相当する値を示す。そこで、精密化した構造パラメータから BVS を計算したところ、06/F6 サイトの値だけ極端に小さいことがわかった。この結果は、F⁻イオンが 06/F6 サイトのみを占有する、0/F のアニオン秩序配列が存在していることを意味している。さらに MEM で電子密度分布の可視化を行った。電子密度分布を可視化することにより、結合状態を調べることが出来る。Figure 2 に(010)面における電子密度分布を示す。ここで、06/F6 サイトの電子密度は孤立した形をしており、共有結合性が低いことがわかる。つまり、06/F6 サイトを占有しているのは F⁻イオンであり、F⁻イオンは O²⁻イオンよりも電気陰性度が高いため、共有結合性が低くなっていると理解出来る。酸フッ化物においてアニオンの秩序状態を明らかにするのは難しい問題であったが、本研究ではそれを実験的に明らかに観測することに成功した。

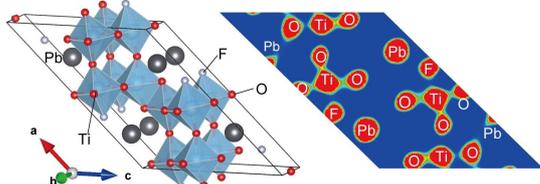


Figure 2 Pb₂Ti₄O₉F₂ の結晶構造 (左) と(001)面における電子密度分布(右)。Ti との結合状態の違いから、O²⁻と F⁻を区別することが出来た。

Pb₂Ti₄O₉F₂ は Bi₂Ti₄O₁₁ の高温常誘電相と同じ結晶構造であることから、低温で構造相転移をし(反)強誘電相となることが期待される。しかし、10 K までの誘電率の温度変化には、転移を示す異常は見られなかった。残念ながら、期待していた構造歪みに由来する特異的な物性は見られなかったが、アニオン複合化により相転移挙動に大きな変化がもたらされることを確認したのは、今後に関わる知見である。

4. 2. Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2} パイロクロア

次に PbTiO_{3-x}F_x ではなく、Pb²⁺, Ti⁴⁺ の価数を保ったまま、0/F の比を変えて新物質探索を行った。結果、Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2} (PbTiO_{2.7}F_{0.6}) という組成でパイロクロアの単相を得ることに成功した。SPRing-8 BL02B2 で放射光粉末 X 線回折を行った結果、A₂B₂X₆X' で表されるパイロクロアの一般式において、X' サイトに欠損が生じていることがわかった。また、この物質の誘電率を測定したところ、他の酸化物パイロクロアでは見られないほどの巨大な誘電率 (~800) を示すことがわかった (Fig. 3)。パイロクロアは対称中心のある空間群であるため、バルクとしては強誘電体ではあり

得ないが、酸素とフッ素を複合化したことにより、結晶構造中に局所的な歪みが生じたため、このような高い誘電率を示したと推察される。今後はより詳細な構造解析を行い、巨大誘電率の起源を明らかにしていく。

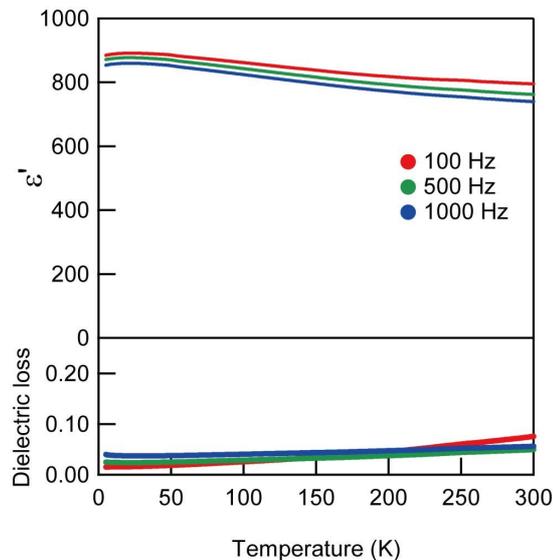


Figure 3 Pb₂Ti₂O_{5.4}F_{1.2} の誘電率温度変化。高い誘電率と低い誘電損失の値を示した。また、誘電率の大きさは温度に対してほとんど変化しなかった。

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)

[雑誌論文] (計 6 件)

1. K. Oka and K. Oh-ishi, Observation of anion order in Pb₂Ti₄O₉F₂, Inorganic Chemistry, 査読有、Vol. 54、2015、pp. 10239-10242、DOI: 10.1021/acs.inorgchem.5b01496
2. M. Azuma, K. Oka, K. Nabetani, Negative thermal expansion induced by intermetallic charge transfer, Science and Technology of Advanced Materials, 査読有、Vol.16、2015、34904、DOI: 10.1088/1468-6996/16/3/034904
3. R. Yu, H. Hojo, K. Oka, T. Watanuki, A. Machida, K. Shimizu, K. Nakano and M. Azuma, New PbTiO₃-Type Giant Tetragonal Compound Bi₂ZnVO₆ and Its Stability under Pressure, Chemistry of Materials, 査読有、vol. 27, 2015, pp.2012-2017、DOI: 10.1021/cm504133e
4. R. Yu, K. Oka, M. Azuma 他 (22 名中 6 番目)、Melting of Pb Charge Glass and Simultaneous Pb-Cr Charge Transfer in PbCrO₃ as the Origin of Volume Collapse, Journal of the American Chemical Society, 査読有、vol. 137, 2015, pp. 12719-12728, DOI: 10.1021/jacs.5b08216
5. K. Nabetani, Y. Muramatsu, K. Oka, K.

Nakano, H. Hojo, M. Mizumaki, A. Agui, Y. Higo, N. Hayashi, M. Takano and M. Azuma, Suppression of temperature hysteresis in negative thermal expansion compound $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ and zero-thermal expansion composite, Applied Physics Letters, 査読有、vol. 106、2015、61912、DOI : 10.1063/1.4908258
6. S. Pyon, K. Kudo, J. Matsumura, H. Ishii, G. Matsuo, M. Nohara, H. Hojo, K.Oka, M. Azuma, V. O. Garlea, K. Kodama and S. Shamoto、Superconductivity in Noncentrosymmetric Iridium Silicide Li_2IrSi_3 , Journal of the Physical Society of Japan, 査読有、vol. 83、2014、93706、DOI: 10.7566/JPSJ.83.093706

〔学会発表〕(計7件)

1. 岡研吾・大石克嘉・北條元・東正樹、日本セラミックス協会 2016 年会、2016 年 03 月 14 日~2016 年 03 月 16 日、早稲田大学
2. Kengo Oka, Katsuyoshi Oh-ishi、Pacifichem 2015 (国際学会)、2015 年 12 月 15 日~2015 年 12 月 20 日、Hawaii convention center
3. 岡研吾・山内 徹・上床 美也・東 正樹・大石 克嘉、第 56 回高圧討論会、2015 年 11 月 10 日~2015 年 11 月 12 日、JMS アステールプラザ
4. Kengo Oka, Katsuyoshi Oh-ishi, STAC9, TOEO-9 (国際学会)、2015 年 10 月 19 日~2015 年 10 月 21 日、Tsukuba International Congress Center
5. 岡研吾・大石克嘉、日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、2015 年 09 月 16 日~2015 年 09 月 18 日、富山大学
6. 岡研吾、大石克嘉、日本セラミックス協会 2015 年会、2015 年 03 月 18 日~2015 年 03 月 20 日、岡山大学
7. 岡研吾、北條元、深谷亮、成瀬卓、沖本洋一、東正樹、綿貫徹、KIM Hyunjeong、町田晃彦、榊浩司、大石克嘉、第 55 回高圧討論会、2014 年 11 月 22 日~2014 年 11 月 24 日(徳島大学)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織
(1)研究代表者
岡 研吾 (OKA, Kengo)
中央大学・理工学部・助教
研究者番号：80602044