

学位審査報告書

(ふりがな)	おか けんご
氏 名	岡 研吾
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 号
学位授与の日付	平成 22 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理学研究科化学専攻
(学位論文題目)	
Pb、Bi を含むペロブスカイト型酸化物の構造と物性の研究	
論 文 調 査 委 員	(主査) 島川 祐一 教授 吉村 一良 教授 宗林 由樹 教授

理 学 研 究 科

京都大学	博士 (理学)	氏名	岡 研吾
論文題目	Pb、Bi を含むペロブスカイト型酸化物の構造と物性の研究		
(論文内容の要旨)			
Pb や Bi を A サイトに持つペロブスカイトは、$6s^2$ 孤立電子対の存在のため、特異的な構造および物性を示すと期待される。本論文では A サイトに Pb や Bi を持つ 3d 遷移金属ペロブスカイトを研究対象とし、その構造と物性について調べた。 Pb や Bi を含む 3d 遷移金属ペロブスカイトの中で、常圧で合成可能なものは、PbTiO_3 と BiFeO_3 に限られる。しかし、高压条件下で合成を行うことによって、それ以外のものを安定に得ることが可能となる。本研究では高压下で合成される PbVO_3 と BiCoO_3 に注目した。これらは代表的な強誘電体である PbTiO_3 と同様の、電気分極を伴う正方晶に歪んだ結晶構造を持ち、歪みの大きさの指針である c/a (単位胞の a 軸と c 軸長の比) の値はそれぞれ 1.227、1.267 と PbTiO_3 の 1.064 をはるかに上回る。まずは 6 GPa の高压下、水熱条件を用いることで、PbVO_3 の単結晶試料を得た。この単結晶試料を用いた磁化率の解析の結果、PbVO_3 は 2 次元磁性体であることが明らかになった。また、正方格子の次近接相互作用のために磁気フラストレーションが生じており、μSR 測定により明らかにした反強磁性長距離秩序への転移温度は 45 K と低い。PbVO_3 における 2 次元磁性の発現は、電子状態計算で指摘されていた、V^{4+} の一つだけの d 電子が平面的な d_{xy} 軌道を選択的に占有するという軌道秩序を反映していると考えられる。PbVO_3 で生じているピラミッド型の配位では、V^{4+} の一つだけの d 電子は、縮退の解けた、最もエネルギーの低い d_{xy} 軌道を占有する。このとき、d_{xy} 軌道に入った電子はよりエネルギーの利得を得るため、面内の酸素から遠ざかろうとし、結果として PbVO_3 の正方晶歪みが巨大なものになると考えられる。PbVO_3 と同じ結晶構造を持つ BiCoO_3 においても、Co^{3+} が高スピン状態の d^6 電子配置を持つために、同様の軌道秩序によるメカニズムで巨大な正方晶歪みが安定化されていると説明できる。 以上の状況は、同じように A サイトに Pb を持つペロブスカイトである PbMnO_3 では大きく異なっている。15 GPa の超高压条件下で処理することにより得られたこの新物質は、結晶構造は正方晶であるものの、PbVO_3 や BiCoO_3 とは異なり、c/a の値はほぼ 1 に近く、空間群も対称中心を持つものであった。PbMnO_3 において Mn^{4+} は d^5 電子配置ゆえに、軌道秩序では d 軌道の縮退を解くことができず、PbVO_3 のような大きく歪んだ正方晶の結晶構造が現れないと考えられる。 PbVO_3 や BiCoO_3 は、PbTiO_3 と同様、対称中心のない極性の構造に歪んでいるため、高温または高压下で対称中心を持つ常誘電相へと構造相転移を示すと期待される。また、BiCoO_3 においては、Co^{3+} が高スピンを持つことが歪んだ結晶構造の安定化に寄与していると考え、構造相転移に伴い、そのスピン状態も変化することが期待できる。高压下での X 線回折および中性子回折の結果、BiCoO_3 は室温において、約 3 GPa で 10% もの巨大な体積収縮を伴って、対称中心を持つ GdFeO_3 型斜方晶ペロブスカイトへ構造相転移することがわかった。さらに、高压下 X 線発光実験において Co^{3+} のスピン状態を調べたところ、やはり構造相転移に伴って高スピンから低スピン、または中間スピン状態への転移が起こったことが実験的に明らかになった。 本研究では、さらに BiCoO_3 を用いた固溶体試料の圧電材料としての応用展開の可能性を調べた。圧電材料として現在広く応用されている $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ (PZT) は、正方晶相と菱面体晶相の間に多相相境界 (MPB) と呼ばれる相境界が存在するため、巨大な圧電応答を示すとされている。その類推から、正方晶の BiCoO_3 と菱面体晶の BiFeO_3 固溶系 $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の結晶構造を調べ、MPB の可能性を検討した。その結果、相境界である $x = 0.70$ では、PZT の MPB 相と同様の単斜晶相が存在することがわかった。さらに、詳細な構造解析より、この単斜晶相が大きな誘電分極を示す可能性のある歪んだ構造であり、高い熱的安定性も持つことを明らかにした。			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

ペロブスカイト型酸化物 ABO_3 は、 A サイトと B サイトのイオンの種類を変えることによって、多様な物性を発現する。一般的に、 A サイトのイオンは結晶間隙を埋めるためのスペーサー的役割を担い、物性に影響を及ぼすことは少ないとされている。しかし、 A サイトに $6s^2$ 孤立電子対を持つ Pb^{2+} 及び Bi^{3+} のイオンが入る場合、その立体障害により歪んだ結晶構造が安定化される。こうしたペロブスカイト型酸化物の結晶学的特徴とその歪んだ構造に起因する物性を明らかにすることは、固体化学及び固体物性の観点から非常に意義深い。

本論文では、高圧法で合成される Pb, Bi ペロブスカイトの中でも正方晶の結晶構造を持つ $PbVO_3$ と $BiCoO_3$ に注目し、研究が行われた。これらは代表的な強誘電体である $PbTiO_3$ と同様の結晶構造を持つが、その構造歪みの大きさは $PbTiO_3$ を大きく上回る。

まずは、放射光 X 線その場観察に基づく高圧下における水熱法により $PbVO_3$ の純良な試料の合成に成功し、その試料を用いた詳細な磁性研究を行っている。この結果から、 $PbVO_3$ が d 電子の軌道秩序による 2 次元磁性を示すことを明らかにし、軌道秩序が $PbVO_3$ 及び $BiCoO_3$ の巨大な正方晶歪みの安定化に寄与していると説明づけた。また、自ら改造した二段式超高压発生装置を用いて、新しいペロブスカイト化合物 $PbMnO_3$ を合成している。構造解析を行い、 d^8 電子配置を持つ Mn^{4+} では軌道秩序によって d 軌道の縮退を解くことが出来ないため、大きな正方晶歪みは発現しない事を示した。さらに、 $BiCoO_3$ の圧力下における構造相転移の研究から、高圧高温条件下で $BiCoO_3$ が常誘電構造に転移することを明らかにし、その際に Co^{3+} のスピン状態も変化していることを示した。また、 $BiCoO_3$ - $BiFeO_3$ 固溶系の研究を行い、実用材料である PZT と共通の構造的特徴を持つことから、環境に有害な鉛を含まない圧電体としての応用の可能性を議論している。

以上のように、本論文は、 Pb, Bi を含むペロブスカイト型酸化物の良質試料、または新物質を高い技術で合成し、それらの磁性や構造変化を明らかにしたものである。これらは固体化学、材料科学及び物性物理の広い分野における基礎実験データとして重要な結果を含んでいる。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として価値あるものと認める。また、平成 22 年 1 月 19 日に論文内容とそれに関連した口頭試問を行い、その結果合格と認めた。

要旨公開可能日： 年 月 日以降