

萌芽的研究支援 研究報告書

氏名：西村 浩輔

所属：京都大学 博士後期課程 3 年

課題名：新規ペロブスカイト BaVO_3 の低温精密構造解析

課題番号：2008A1725

ビームライン：BL02B2

目的および背景

BaTiO_3 や PbTiO_3 は積層コンデンサや圧電セラミクスとして実用化されている。ペロブスカイト ABO_3 において、 d^0 の Ti^{4+} を B サイトに持つ ATiO_3 では、A サイトにイオン半径の大きな原子が配置して空間群 $P4mm$ の正方晶構造となる。その結果、 Ti^{4+} がペロブスカイトの中心からずれて電荷不均衡となって、強誘電体となる。例えば、室温で SrTiO_3 は立方晶で常誘電体だが、 BaTiO_3 や PbTiO_3 では強誘電体である。一方、B サイトに d^1 の V^{4+} を配したペロブスカイトに着目すると、 SrVO_3 は立方晶であることが知られており、最近 PbVO_3 が PbTiO_3 と同型の正方晶構造を持つことがわかった^[1]。 PbVO_3 の結晶構造が大きく歪む原因は、 Pb^{2+} が持つ孤立電子対が立体障害となって働くことに加え、 V^{4+} の持つ d^1 電子がピラミッド型配位によって縮退が解けてエネルギー準位の低くなった d_{xy} 軌道に入るためであると考えられる。 V^{4+} の挙動と ATiO_3 系との比較から、 BaVO_3 も正方晶構造が期待された。

結晶構造の歪みを見積もるファクターとしてトレランスファクター t があり、それらはペロブスカイト ABO_3 の場合、A, B, O のイオン半径から計算される。ペロブスカイトの場合は $0.8 < t \leq 1$ の範囲をはずれると立方晶の構造を取れなくなる場合が多い^[2]。A サイトのイオン半径が小さい CaTiO_3 や CaVO_3 は $t < 1$ であり、斜方晶である。 $t \simeq 1$ の SrTiO_3 や SrVO_3 は立方晶である。 BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbVO_3 はいずれも $t > 1$ であり、正方晶であることから、同じく $t > 1$ である BaVO_3 も同様に正方晶の可能性がある。

BaVO_3 の組成を持つ化合物は常圧での合成が報告されている。空間群 $P-3m1$ の 5-layer のヘキサゴナルペロブスカイト構造で、若干の酸素欠損を含む組成である^[3, 4]。一方、ヘキサゴナルペロブスカイト構造は、高圧になるに従って 2H-9R-4H-6H-3C とキュービックペロブスカイト構造へ近づいていく事が報告されている^[5]。ヘキサゴナルタイプでは、 BO_6 同士が面を共有して layer を作っているが、高圧下では BO_6 がより密度が高い頂点共有の状態へと構造相転移することで安定化する。以上より、 BaVO_3 を高圧合成することで 3C タイプのペロブスカイトが合成できた。実験室の粉末 X 線測定では立方晶ペロブスカイトであることがわかった。本研究では、高輝度の放射光 X 線で構造の歪

みが見られないか、また低温で構造の歪みが見られないかを確かめるため、実験を行なった。

実験方法

Ar ガスを満たしたグローブボックス内で BaO (99.99 %) および V₂O₃ (99.9 %)、V₂O₅ (99.99 %) を定比で混合し、プラチナカプセルに封入した。2 段階に圧縮する Kawai 式 高圧合成装置を用いてカプセルを 15 GPa に加圧し、1350°C で 30 分間の加熱を経て室温まで急冷し、常圧まで減圧した。合成した試料は、室温と液体窒素吹き付けによる 90 K とで、SPring-8 の BL02B2 でシンクロトロン粉末 X 線回折パターンを測定した。デバイ・シェラー法で測定し、観測はイメージングプレート (IP) を用いた。結晶構造は RIETAN2000 を用いたリートベルト解析で決定した^[6]。磁化率の温度依存性は SQUID 磁力計 (Quantum design, MPMS) を用いて、外部磁場 1000 Oe、5 ~ 200 K で測定した。電気抵抗は Quantum design の PPMS を用いて、5~300 K で測定した。

結果および考察

へキサゴナル構造とは異なる BaVO₃ が単相で合成できた。室温でのシンクロトロン X 線回折パターンから得られたリートベルト解析の結果を図 1 に示す。結晶構造は空間群 *Pm-3m* で、SrVO₃ と同じく中心対称性のある立方晶ペロブスカイト構造となり期待通りとはならなかった。格子定数は $a = 3.94208(3) \text{ \AA}$ で、これは他の立方晶ペロブスカイト酸化物よりも比較的大きい。

SrTiO₃ は低温で構造相転移を起こして中心対称性の無い構造へ歪む。そこで、BaVO₃ の 90 K での構造を解析した。90 K でのシンクロトロン X 線回折パターンから得られたリートベルト解析の結果を図 2 に示す。構造の歪みは見られず、室温と同じく立方晶ペロブスカイト構造となった。格子定数は $a = 3.92934(2) \text{ \AA}$ であった。

磁化率の温度依存性を図 3 に示す。約 $1.3 \times 10^{-4} \text{ emu/mol}$ のパウリ常磁性となった。電気抵抗の温度依存性を図 4 に示す。室温で $3.0 \times 10^1 \text{ \Omega cm}$ の金属的振る舞いが見られた。磁化率および電気抵抗から、V⁴⁺(*d*¹) の *d* 電子は遍歴していると考えられる。

結論

15 GPa, 1350 °C の高圧・高温下で、空間群 *Pm-3m* の立方晶ペロブスカイト BaVO₃ が合成できた。90 K においても構造の歪みは見られなかった。磁性はパウリ常磁性を示し、電気抵抗は金属的振る舞いである。

補遺

Ba_{0.9}Ca_{0.1}VO₃ についても同様の実験を行なった。構造は BaVO₃ と同じく空間群 *Pm-3m* の立方晶ペロブスカイト構造で、BaVO₃ の Ba サイトに Ca が固溶している。低温 (~90

K) においても構造の歪みは起こらなかった。

参考文献

- [1] K. Oka, *et al.*, *Inorg. Chem.*, 46 (2008) 7355.
- [2] L. M. Feng, *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, 69 (2008) 967.
- [3] V. A. Feltz, *et al.*, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 417 (1975) 130.
- [4] G. Liu, *et al.*, *J. Solid State Chem.*, 110 (1994) 274.
- [5] Y. Syono, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn*, 26 (1969) 993.
- [6] F. Izumi, *et al.*, *Mater. Sci. Forum*, 198 (2000) 321.

図 1 300 K におけるリートベルト解析結果

空間群 : $Pm-3m$, 格子定数 : $a = 3.94208(3) \text{ \AA}$, $R_{wp} = 7.38\%$, $RI = 2.83\%$

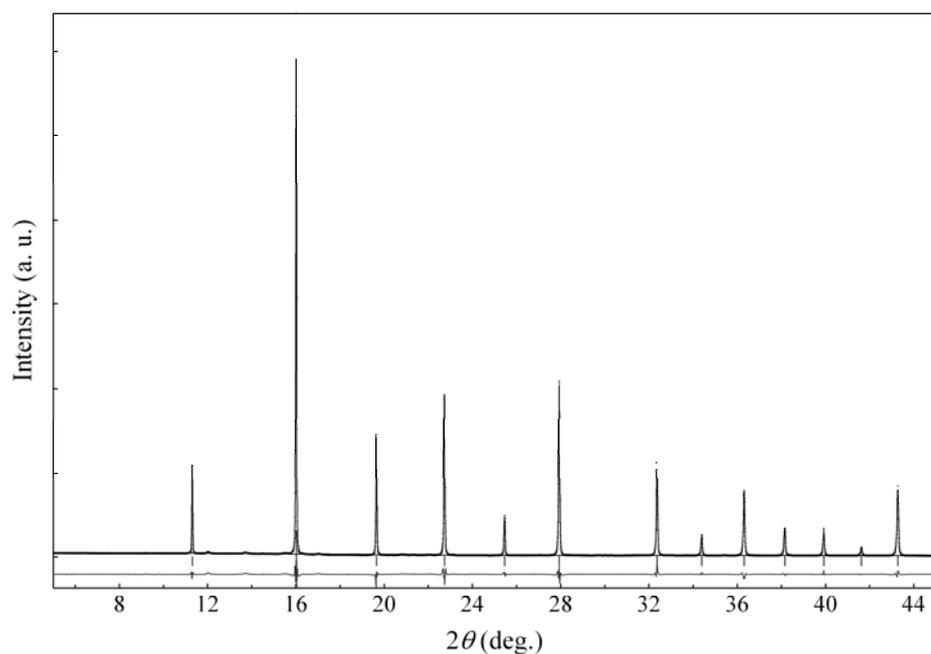


図2 90 Kにおけるリートベルト解析結果

空間群： $Pm-3m$, 格子定数： $a = 3.92934(2) \text{ \AA}$, $R_{wp} = 5.34\%$, $RI = 1.42\%$

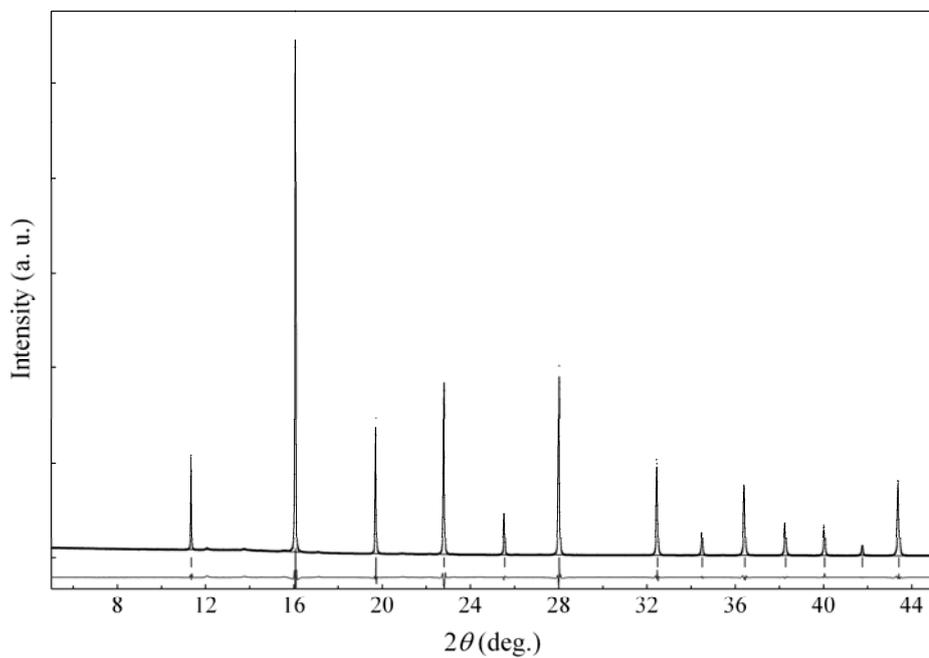


図3 磁化率の温度依存性

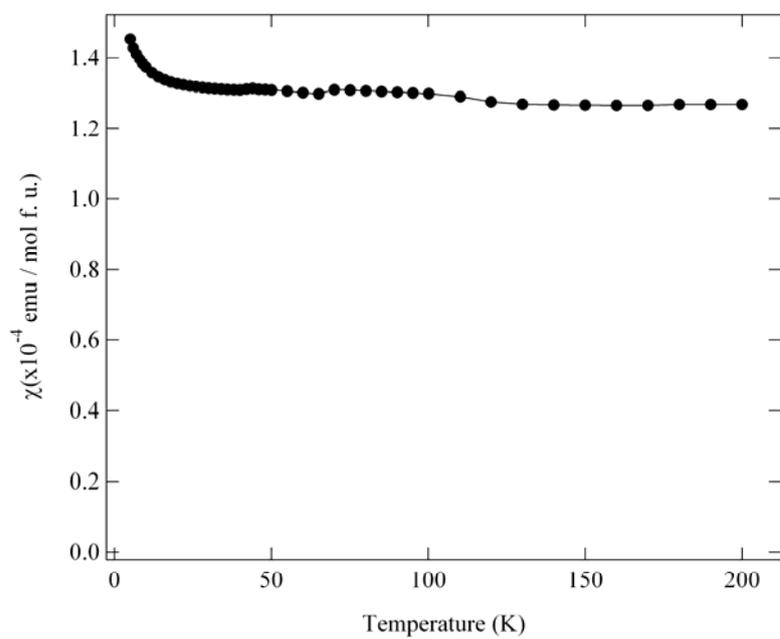


図4 電気抵抗の温度依存性

室温で約 $3.0 \times 10^1 \Omega\text{cm}$

