

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	PbVO ₃ の結晶構造、電子構造に対する元素置換効果
Title(English)	Effect of Elemental Substitution on Crystal and Electronic Structures of PbVO ₃
著者(和文)	尾形昂洋
Author(English)	Takahiro Ogata
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11060号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:東 正樹,伊藤 満,舟窪 浩,若井 史博,笹川 崇男
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11060号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 (理学) Academic Degree Requested Doctor of
学生氏名： Student's Name	尾形 昂洋		指導教員 (主)： 教授 東 正樹 Academic Supervisor(main)
			指導教員 (副)： 准教授 笹川 崇男 Academic Supervisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

代表的な強誘電物質である PbTiO_3 と同様の結晶構造を有する PbVO_3 は、 d 電子を 1 つだけ持つ V^{4+} のヤーンテラー歪みを伴う d_{xy} 軌道秩序により、 PbTiO_3 ($c/a = 1.06$ 、 $P_s = 57 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$) を大きく上回る巨大な正方晶歪み ($c/a = 1.229$) と、点電荷モデルで $101 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$ と見積もられる巨大な自発分極を持つ。しかし、 PbVO_3 は構造歪みが大きすぎるため、分極反転や昇温による常誘電相への転移、そして負熱膨張は起きない。最近、 Pb^{2+} の Bi^{3+} 及び La^{3+} 置換によって V^{4+} に電子ドーピングすることで、巨大な正方晶歪みが低減し、巨大負熱膨張の実現に成功したという報告がなされた。本研究では、実用的な巨大負熱膨張材料の設計指針構築につながる、 PbVO_3 への元素置換効果による結晶構造歪みと電子状態、そして負熱膨張等の物性の変化について調査した。

第一に、 V^{4+} への電子ドーピングが PbVO_3 の正方晶歪み低減に効果的との先行報告に基づき、 0^{2-} を F で置換した $\text{PbVO}_{3-x}\text{F}_x$ を合成し、結晶構造や負熱膨張特性に対するアニオン置換効果を調べた。 $x = 0.20$ までは PbVO_3 と同じ正方晶構造となる一方、さらに置換をすると $x = 0.21$ では立方晶相との二相共存状態となり、 $x = 0.30$ で立方晶構造へと変化した。構造解析の結果から、正方晶歪みの指標である c/a 比は $x = 0.20$ で 1.18 と、F の置換量増大に伴って単調に減少することが分かった。Bi 置換でも同様に正方晶歪みが抑制されたことから、電子ドーピングが正方晶歪み抑制に有効であることを支持する結果となった。加えて、昇温冷却サイクルでの粉末 X 線回折の結果から、 $x = 0.21$ では昇温によって正方晶一立方晶構造相転移が発現し、平均の単位格子体積が 4.0 % 収縮する負熱膨張を示すことが分かった。同組成の焼結体試料の熱機械特性評価装置を用いた線熱膨張率測定の結果を体積に換算すると、13.5 % もの巨大な体積収縮に相当した。これは、単位格子体積収縮率 (4.0 %)、及び $\text{Pb}_{0.76}\text{Bi}_{0.20}\text{La}_{0.04}\text{VO}_3$ パルク試料の体積収縮率 (8.5 %) を超える、既存の負熱膨張材料で最大の値である。正方晶構造と立方晶構造の巨大な体積差と、異方的な熱膨張が起因していると考えた。

第二に、電子ドーピングを用いずに、 V^{4+} の一部を t_{2g}^3 である事からヤーンテラー歪みを起こさない Cr^{4+} で置換した、 $\text{PbV}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.40$) の結晶構造変化、負熱膨張等の特性評価を行った。構造解析の結果から、 $x = 0.40$ で立方晶相に転移するまで正方晶歪みが単調に減少しており、その減少率は Bi や F 置換に比べて大きい傾向が得られた。 PbTiO_3 ($c/a = 1.06$) と同程度の構造歪みをもつ $x = 0.25$ の試料 ($c/a = 1.07$) を用いて応力・歪み測定を行った結果、一軸圧縮応力でドメイン方向が変化する、強弾性を示すことが分かった。さらに、昇温時に正方晶一立方晶構造相転移と負熱膨張も示し、その転移温度と体積収縮率は正方晶歪みの減少に伴い低下する傾向が得られた。室温付近で構造相転移を示す $x = 0.30$ で電気抵抗率測定を行った結果、半導体的挙動 (正方晶相) から金属的挙動 (立方晶相) へと電気特性が変化した。これは、立方晶相への転移に伴い、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} の t_{2g} 軌道が 3 重縮退し、 d_{xy} 軌道秩序が解けたことを意味する。本研究における、強弾性と温度変化による金属化は PbVO_3 置換体で初めての観測である。

第三に、Cr 高ドーピング側の $\text{PbCr}_{1-x}\text{V}_x\text{O}_3$ ($x \leq 0.60$) の結晶構造と電子状態について調査した。全組成領域で立方晶構造となったが、 $x = 0.35\text{--}0.40$ で 3.5 % もの不連続な単位格子体積の収縮を示した。さらに、Pb-4*f* の硬 X 線光電子スペクトルから、 $x = 0.35$ では Pb^{2+} と Pb^{4+} が共存し、 $x = 0.40$ では Pb^{2+} のみになることが示された。これは、 $x = 0.35$ までは常圧相 PbCrO_3 ($\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$) と同様に Pb^{2+} と Pb^{4+} への電荷不均化が起こっており、 $x = 0.40$ で高压相 PbCrO_3 ($\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$) の価数状態に変化したことに対応する。単位格子体積の収縮は、Cr の価数増加によって、ペロブスカイトの骨格をなす Cr-O 結合長が小さくなるためであると説明づけることができた。このように、V 置換により Pb から Cr への電荷移動を伴う立方晶一立方晶構造相転移を誘起し、 PbCrO_3 高压相を安定化することに成功した。

本学位論文では、 PbVO_3 を対象に、結晶構造と電子構造に及ぼす元素置換の効果を詳細に調べた。 PbVO_3 と同様に、構造歪みの大きい PbTiO_3 型正方晶物質として、 BiCoO_3 、 $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$ 、 Bi_2ZnVO_6 が報告されている。今後、本研究の知見をこれらの物質に活かすことで、Pb フリーの新規巨大負熱膨張材料、新規非鉛圧電体の開発につながると期待される。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース：	材料	系
Department of, Graduate major in	材料	コース
学生氏名：	尾形 昂洋	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士	(理学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主)：	教授 東 正樹	
Academic Supervisor(main)		
指導教員 (副)：	准教授 笹川 崇男	
Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

PbVO₃ has a PbTiO₃-type tetragonal perovskite structure with a giant lattice distortion ($da = 1.23$ at RT) stabilized by d_{xy} orbital ordering of V⁴⁺ and a calculated spontaneous polarization exceeding 100 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$. The large structural distortion of PbVO₃ hinders polarization reversal by an external field and a tetragonal-to-cubic (T-to-C) phase transition upon heating leading to negative thermal expansion (NTE). It is recently reported that electron doping to V⁴⁺ by Bi³⁺ substitution for Pb²⁺ suppresses the large distortion and enables a temperature induced T-to-C transition accompanied by colossal NTE to occur. In this thesis, the structural evolution and the physical properties of PbVO₃ with other chemical substitutions are investigated.

In chapter 2, the structural evolution and the NTE property of F substituted PbVO_{3-x}F_x were studied. The da ratio gradually decreased with increasing F substitution. A temperature induced T-to-C transition was observed for PbVO_{2.79}F_{0.21}, giving rise to the shrinkage of average unit cell volume by 4.0 %. The dilatometric volume shrinkage of 13.5 % which can be attributed to the anisotropic thermal expansion is the largest in the existing NTE materials.

In chapter 3, the structural evolution and the physical properties of Cr substituted PbV_{1-x}Cr_xO₃ ($x \leq 0.40$) were studied. A suppressed da ratio as small as 1.07 comparable to that of PbTiO₃ was obtained at $x = 0.25$. The ferroelastic domain switching was observed by mechanical measurement and synchrotron radiation X-ray diffraction for the first time in PbVO₃ derivatives. Moreover, temperature dependence of electrical resistivity demonstrates a semiconductor to metal transition during the T-to-C transition giving a direct evidence of the melting of d_{xy} orbital ordering.

In chapter 4, the structural and charge distribution changes in heavily Cr substituted PbVO₃, that is, PbCr_{1-x}V_xO₃ ($x \leq 0.60$) were studied. The charge distribution change from Pb^{2+(1+x)/2}Pb^{4+(1-x)/2}Cr^{3+1-x}V^{4+x}O₃ to Pb^{2+(Cr_{1-x}V_x)⁴⁺}O₃ accompanied with a 3.5 % volume expansion was observed. This indicates the high pressure cubic phase of PbCrO₃, Pb²⁺Cr⁴⁺O₃, is stabilized by V substitution for Cr.

Comprehensive understanding of the elemental substitution in PbVO₃ will help the realizing of the ferroelectric, piezoelectric, and NTE in Pb-free giant tetragonal materials.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).