

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ペロブスカイト型酸化物における3d電子配置の変化を用いた物性と結晶構造歪みの制御
Title(English)	Electronic configuration control of 3d transition metal in perovskite oxides for tuning physical properties and structural distortion
著者(和文)	山本孟
Author(English)	Hajime Yamamoto
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10746号, 授与年月日:2018年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:東 正樹,笹川 崇男,伊藤 満,細田 秀樹,舟窪 浩
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10746号, Conferred date:2018/3/26, 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

専攻： Department of	物質科学創造	専攻	申請学位（専攻分野）： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	（理学）
学生氏名： Student's Name	山本 孟		指導教員（主）： Academic Supervisor(main)	東 正樹	
			指導教員（副）： Academic Supervisor(sub)	笹川 崇男	

## 要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

「ペロブスカイト型酸化物における 3d 電子配置の変化を用いた物性と結晶構造歪みの制御」

3d 遷移金属の電子配置の変化を用いた物性と結晶構造歪みの制御を通じた、新しい機能の創成を目指した。高圧合成法により作製した、A サイトに  $Pb^{2+}$  または  $Bi^{3+}$ 、B サイトに 3d 遷移金属を含むペロブスカイト型酸化物に注目した。ジャロシンスキー・守谷相互作用やヤーン・テラー効果を介した電子構造と結晶構造歪みの結合を中心に研究を行った。

第一に、Co 置換をした  $BiFeO_3$  における、弱強磁性の発現と電場印加による磁化方向制御に関する研究を行った。 $BiFeO_3$  は室温をはるかに超える温度まで強誘電性と反強磁性（サイクロイドスピン構造）を示す。B サイトの Fe を  $Co^{3+}$  で一部（10-20%）置換することで、低温のサイクロイドスピン構造から、室温では弱強磁性を示す傾角コリニアスピン構造への転移が起こる。結晶構造歪み起源の強誘電性はこのスピン構造変化の前後で保持されるため、室温で弱強磁性と強誘電性を併せ持つ。本研究では、高圧合成法を用いて 4 GPa の高圧下で合成した  $BiFe_{1-x}Co_xO_3$  ( $x=0, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20$ ) 多結晶を合成し、このスピン構造変化を磁気相図作成とメスバウアー分光により評価した。Co 置換量に比例して傾角コリニアスピン構造が安定化することと、スピン構造変化が一次相転移であることを明らかにした。さらに、本物質ではジャロシンスキー・守谷相互作用を介した自発分極と磁化方向の結合が予想されているため、3 GPa の高圧条件で  $BiFe_{0.9}Co_{0.1}O_3$  単結晶を作製し、自発分極と磁化方向の結合について研究を行った。その結果、電気分極に垂直な磁化容易面が存在し、電場印加によりこの磁化容易面が回転することを明らかにした。電場により磁気記憶の書き込みが可能であることから、次世代のメモリーデバイスなどへの応用が期待される。

第二に、巨大な正方晶歪みを持つ  $PbVO_3$  へのフィリング制御による、正方晶構造の安定性と負熱膨張特性に関する研究を行った。 $PbVO_3$  は  $PbTiO_3$  と同様の正方晶構造 ( $P4mm$ ) をもつ。 $V^{4+}$  ( $3d$ ) のヤーン・テラー効果により、 $VO_6$  八面体がピラミッド型に大きく歪むことで、 $c/a$  比が 1.23 にも及ぶ巨大な正方晶歪みを有する。本研究では、A サイトに  $Bi^{3+}$  または  $Na^+$  を置換（10, 20, 30 %）することで、バナジウムイオンのフィリング制御を行った。X 線構造解析より、電子ドーピングにより正方晶構造歪みが減少することが分かった。 $PbVO_3$  では 3 GPa で絶縁体-金属転移を伴う正方晶-立方晶相転移が起こる。これを利用して全ての試料の圧力下での電気抵抗測定を行い、圧力相図を作成した。電子ドーピングではこの転移圧力が大きく低下することから、正方晶構造が不安定化することがわかった。一方、ホールドーピングでは、正方晶歪みと転移圧力共にほぼ一定であった。さらに、20%以上電子ドーピングした  $PbVO_3$  では、常圧で昇温することで、6-8 %もの巨大な格子体積収縮を伴う正方晶-立方晶相転移を起こすことが分かった。これは今までに報告された酸化物負熱膨張物質の中で最も大きな値であり、新たな負熱膨張物質としての応用が期待される。

第三に、新規非鉛圧電体探索に関する研究を行った。現在最も普及した圧電材料は、 $PbTiO_3$  と  $PbZrO_3$  の固溶体 (PZT) である。PZT は有害な鉛を A サイトに含むため、鉛フリーの代替材料の研究が広く行われている。Bi は Pb と同様に  $6s^2$  孤立電子対の立体障害効果が極性構造を安定化することから、ピスマス酸化物ペロブスカイトは非鉛圧電体候補物質として期待されている。しかし、今までに発見された正方晶ペロブスカイト化合物はいずれも  $c/a$  比が 1.2 以上と大きすぎ、良好な圧電応答を得るための壁となっている。 $PbTiO_3$  と同程度の  $c/a$  比と自発分極値をもつ Bi 系ペロブスカイトの探索は、新規圧電材料開発の道筋の 1 つである。本研究では、A サイトの効果を半減させた新規正方晶 ( $P4mm$ ) ペロブスカイト  $Bi_{0.5}Na_{0.5}VO_3$  と  $Bi_{0.5}K_{0.5}VO_3$  の高圧合成に成功し、 $PbTiO_3$  と同程度の  $c/a$  比と自発分極値を有することを発見した。電気抵抗測定や磁化測定、比熱測定により、 $PbVO_3$  と同様に  $V^{4+}$  のヤーン・テラー効果が働いていることを明らかにした。本研究では、今後の新規非鉛圧電体材料開発につながる知見を得ることができた。

本学位論文では、3d 電子配置の変化を用いた物性と結晶構造歪みの制御による新しい機能の創成を目標とした。Bi または Pb ペロブスカイトにおけるジャロシンスキー・守谷相互作用やヤーン・テラー効果を介した電子配置と結晶構造歪みの結合に注目した研究を行い、次世代メモリーや新規巨大負熱膨張材料、新規非鉛圧電体の応用につながる、新たな機能の発見をした。

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).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	Innovative and Engineered Materials	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 Doctor of	Science
学生氏名 : Student's Name	Hajime Yamamoto		指導教員 (主) : Academic Supervisor(main)	Masaki Azuma	
			指導教員 (副) : Academic Supervisor(sub)	Takao Sasagawa	

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words )

「Electronic configuration control of 3d transition metal in perovskite oxides for tuning physical properties and structural distortion」

In this thesis, I showed three examples of materials design based on the electronic configuration control of 3d transition metals in Bi or Pb - 3d transition metal perovskites.

Firstly, the spin structure change and the strong coupling between weak-ferromagnetism and spontaneous polarization  $P_s$  via Dzyaloshinskii-Moriya interaction in Co-substitute BiFeO<sub>3</sub> were studied. In order to study the magnetoelectric coupling, BiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> and BiFe<sub>0.892</sub>Mn<sub>0.008</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> single crystals were grown at high pressure condition. Electric field induced reorientation of magnetic easy plane was demonstrated by means of remanent magnetization measurement on the single crystals. This result is the first demonstration of an electric field affecting the local magnetic moment of Co-substituted BiFeO<sub>3</sub>.

Secondly, the stability of tetragonal structure and negative thermal expansion in filling-controlled PbVO<sub>3</sub>, Pb<sub>1-x</sub>Na<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> (hole-doping,  $x \leq 0.30$ ) and Pb<sub>1-x</sub>Bi<sub>x</sub>VO<sub>3</sub> (electron-doping,  $x \leq 0.30$ ), were studied. The electron-doping reduced the  $c/a$  ratio and spontaneous polarization and effectively destabilized the tetragonal phase. In contrary, the hole-doping scarcely affected the stability of tetragonal structure. The tetragonal-to-cubic transition occurred at ~500 K in Pb<sub>0.7</sub>Bi<sub>0.3</sub>VO<sub>3</sub> and ~ 650 K in Pb<sub>0.8</sub>Bi<sub>0.2</sub>VO<sub>3</sub> even at ambient pressure. Notably, the structure transition was accompanied by 6-8 % colossal volume collapses, which is the largest value among oxide materials. Filling control is an effective way to develop a negative thermal expansion material based on giant-tetragonal perovskites.

Thirdly, new lead-free tetragonal perovskites, Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>VO<sub>3</sub> and Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>VO<sub>3</sub>, were designed based on the idea of competing optimized stereo-chemical effect on the A-site cation and a Jahn-Teller effect on the B-site cation. The tetragonal perovskites Bi<sub>0.5</sub>Na<sub>0.5</sub>VO<sub>3</sub> and Bi<sub>0.5</sub>K<sub>0.5</sub>VO<sub>3</sub> were successfully synthesized using high pressure condition. The magnitudes of  $c/a$  ratio and  $P_s$  were comparable to those of PbTiO<sub>3</sub>. Magnetic and electric properties indicated a Jahn-Teller effect as in PbVO<sub>3</sub>. These results provide a guideline to design new lead-free ferroelectric and piezoelectric materials.

In conclusion, the findings of this thesis would lead to the development of new functional materials, including multiferroics, negative thermal expansion materials and lead-free ferroelectrics and piezoelectrics.

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).