

(様式第5号)

圧電性層状ペロブスカイト酸フッ化物中のフッ化物イオンの電子 構造と局所構造

Electronic structures and local environments of fluoride ion in piezoelectric layered perovskite oxyfluorides

赤松 寛文
Hirofumi Akamatsu

九州大学
Kyushu University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後2年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トライアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より1人以上）。

1. 概要

本研究では、層状ペロブスカイト酸化物 NaRTiO_4 (R : 希土類) にフッ素含有ポリマーを用いてフッ化物イオン導入することにより得られた酸フッ化物 $\text{NaRTiO}_3\text{F}_2$ のフッ素の占有サイトを明らかにするために、X線吸収微細構造 (XAFS) スペクトル測定を行った。XAFS スペクトルから、希土類に関わらず、F占有位置に変化がないことが明らかになった。

(English)

X-ray absorption fine structure (XAFS) spectra were collected to clarify the fluorine sites in oxyfluorides $\text{NaRTiO}_3\text{F}_2$, which is obtained by fluorination of layered perovskite oxides NaRTiO_4 (R : rare earths) using fluorine-containing polymers. The XAFS spectra showed that there was no change in the F sites regardless of the rare earths.

2. 背景と目的

圧電性および強誘電性は、反転中心のない結晶構造をもつ物質に特有の物性である。最近、酸素配位八面体の回転を起源とした圧電性・強誘電性を示す層状ペロブスカイトが注目を集めている。多くのペロブスカイト型関連酸化物において、酸素配位八面体 BO_6 は A サイトカチオンの配位環境を最適化するために、結晶学的軸周りに回転している。層状ペロブスカイトではある種のパターンの配位八面体回転により反転中心が消失する。申請者らはこれまでに層状ペロブスカイト ARTiO_4 ($A = \text{H, Li, Na, K, R} = \text{希土類}$) [1-4]、酸素配位八面体の回転によって圧電性・強誘電性が生じることを明らかにしてきた。圧電性・強誘電性の発現には配位八面体回転のパターンと大きさを制御することが不可欠である。そのための常套手段はカチオンの置換であるが、本研究ではアニオンの修飾に注目する。 NaRTiO_4 (R : 希土類) のフッ素導入体を合成し、X線吸収微細構造 (XAFS) により、F⁻ の電子状態および局所構造が組成に対してどのように変化するかについての知見を得ることを目的とする。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

NaLaTiO_4 ($R = \text{La, Sm, Y}$) は Na_2CO_3 , La_2O_3 , TiO_2 を出発原料として固相反応法により合成した。焼成中のNaの揮発を考慮し、 Na_2CO_3 を量論より30 mol%過剰に仕込んだ。 NaLaTiO_4 に対してF原子数が2.4 mol当量になるようにPolytetrafluoroethylene (PTFE) を混合し、空気を流しながら400 °Cで12 h焼成を行い、フ

ッ素導入体を得た。粉末試料はカーボンテープを用いて、試料ホルダにマウントした。X線のエネルギー範囲675-750 eVにおいて、全電子収量法を用いてスペクトルを取得した。

試料の組成	NaRTiO ₃ F ₂ (R = La, Eu, Dy)
合成条件	400 °C 12 h
測定エネルギー域	675-750 eV
検出方法	全電子収量法

4. 実験結果と考察

図1(a)にNaRTiO₄ (R = La, Eu, Dy)のXAFSスペクトルを示した。いずれのスペクトルも形状が類似していることから、Fの占有サイトは希土類に依存しないことが示唆された。図1(b)にNaLaTiO₄を異なるPTFE仕込み量で熱処理した試料とPTFEのXAFSスペクトルを示す。PTFE量に依存して、スペクトルの形状が変化することが明らかになった。PTFE仕込み量XXの試料のスペクトル形状は、PTFE仕込み量の少ない試料のスペクトルとPTFEのスペクトルの重ね合わせで説明できると考えられる。FT-IRスペクトルを測定したところ、NaLaTiO₄:F = 1:3の試料にはPTFEが残存していることが明らかになった。残存PTFEがXAFSスペクトル解析の妨げになっているので、今後はPTFEが残存しない熱処理条件を模索する必要がある。

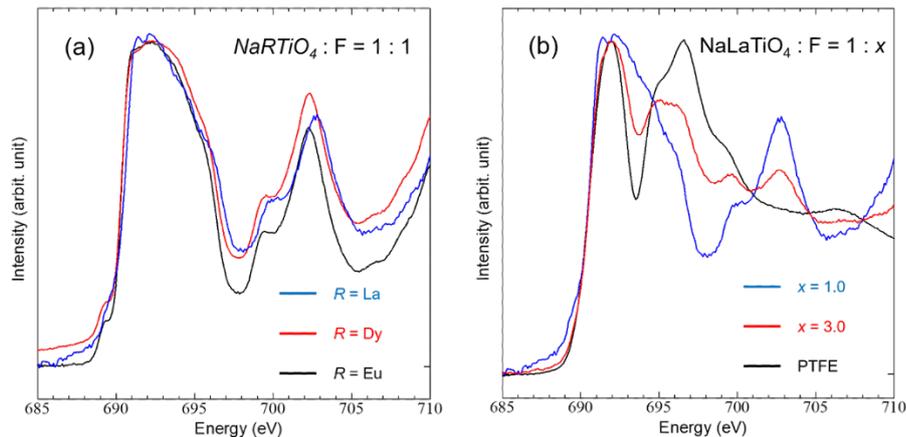


図1. (a) NaRTiO₄のXAFSスペクトルの希土類R依存性(R = La, Sm, Y)と(b)PTFE仕込み量依存性。

5. 今後の課題

今回の実験で、XAFSスペクトルから、希土類に関わらず、F占有サイトに変化がないことが明らかになった。また、PTFE仕込み量が多い場合、試料中にPTFEが残存していることが明らかになった。今後は、XAFSスペクトル解析の妨げとなるPTFEが残存しない熱処理条件を模索する必要がある。また、第一原理計算によりXAFSスペクトルを計算することにより、F占有サイトを明らかにする予定である。

6. 参考文献

- [1] H. Akamatsu, K. Fujita, T. Kuge, A. S. Gupta, A. Togo, S. Lei, F. Xue, G. Stone, J. M. Rondinelli, L.-Q. Chen, I. Tanaka, V. Gopalan, and K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 187602 (2014).
- [2] H. Akamatsu, K. Fujita, T. Kuge, A. Sen Gupta, J. M. Rondinelli, I. Tanaka, K. Tanaka, and V. Gopalan, *Phys. Rev. Mater.* **3** 065001 (2019).
- [3] A. S. Gupta, H. Akamatsu, F. G. Brown, M. T. Nguyen, M. E. Strayer, S. Lapidus, S. Yoshida, K. Fujita, K. Tanaka, I. Tanaka, T. E. Mallouk, and V. Gopalan, *Chem. Mater.* **29**, 656 (2017).
- [4] A. Gupta, H. Akamatsu, M. E. Strayer, S. Lei, T. Kuge, K. Fujita, C. Cruz, A. Togo, I. Tanaka, K. Tanaka, T. E. Mallouk, and V. Gopalan, *Adv. Electron. Mater.* **2**, 1500196 (2015).

7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

- [1] H. Akamatsu, K. Fujita, T. Kuge, A. S. Gupta, A. Togo, S. Lei, F. Xue, G. Stone, J. M. Rondinelli, L.-Q. Chen, I. Tanaka, V. Gopalan, and K. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **112**, 187602 (2014).

8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文（査読付）発表の報告 （報告時期： 2024 年 3 月）