

(様式第5号)

F-K および O-K XANES スペクトルを用いた
層状ペロブスカイト酸フッ化物中の電子・局所構造解析
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 $B\text{O}_6$ 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 および O^{2-} 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。今回、O-K 端 XANES スペクトルに焦点を当てて報告する。

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。参照試料として、 Sr_2TiO_4 およびそのフッ素導入体[5]を同様の方法で合成した。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520–750 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	NaLaTiO_4 , Sr_2TiO_4 , およびそれらのフッ素導入体
合成条件	400 °C 12 h
測定エネルギー域	525–550 eV
検出方法	全電子収量法

4. 実験結果と考察

図1および図2にそれぞれ NaLaTiO_4 および Sr_2TiO_4 とそれらのフッ素導入体の O-K XAFS スペクトルを示した。 NaLaTiO_4 においては、535 eV 付近のピークがフッ化により消失することが明らかになった。一方で、 Sr_2TiO_4 においては、フッ化により 535 eV 付近のピーク強度が減少するが、消失には至っていないことがわかった。図1および2に回折法により得られたフッ素導入体の結晶構造を示した。 NaLaTiO_4 においては、F が侵入した La 側のアピカル位の O が F に置換されるが、 Sr_2TiO_4 においては、F が侵入していない Sr 側のアピカル位の O が F に置換される[5]。この結晶構造の違いが、XANES スペクトルの違いに現れたと考えられるが、より詳細な解析が必要であると考えられる。

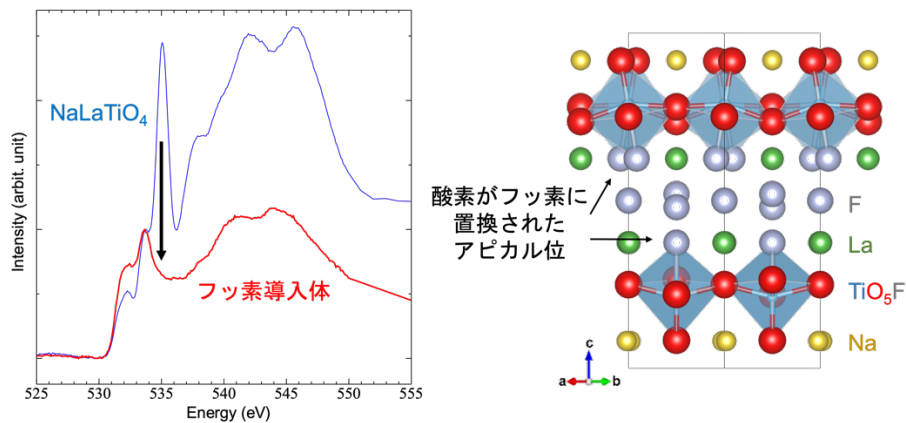


図1. NaLaTiO_4 および $\text{NaLaTiO}_3\text{F}_2$ の O-K XAFS スペクトル、および $\text{NaLaTiO}_3\text{F}_2$ の結晶構造。

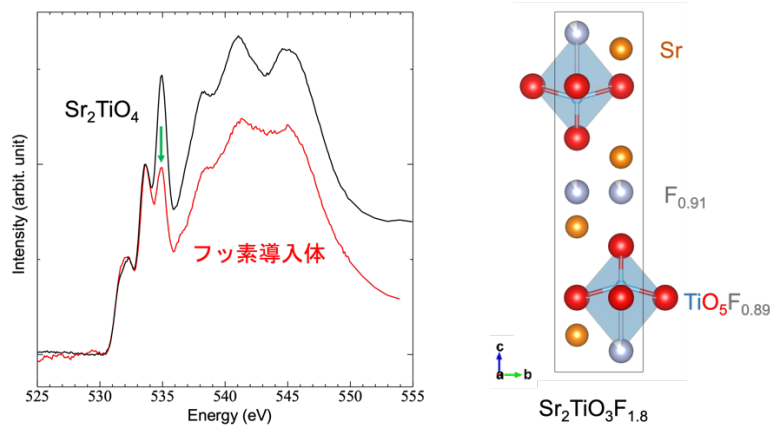


図2. Sr_2TiO_4 および $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{F}_2$ の O-K XAFS スペクトル、および $\text{Sr}_2\text{TiO}_3\text{F}_{1.8}$ の結晶構造。

5. 今後の課題

今回の実験で、 NaLaTiO_4 および Sr_2TiO_4 におけるフッ化による O-K XAFS スペクトルの変化が非常に顕著であることが明らかになった。しかし、現在のところピークの同定はできておらず、詳細な理解には至っていない。今後は、第一原理計算により O-K XAFS スペクトルを計算し、ピークの同定を行い、XAFS スペクトルをより詳細に解釈する予定である。

6. 参考文献

- [1] H. Akamatsu, K. Fujita, T. Kuge, A. Sen Gupta, A. Togo, S. Lei, F. Xue, G. Stone, J. M. Rondinelli, L.-Q. Chen, I. Tanaka, V. Gopalan, and K. Tanaka, *Inversion Symmetry Breaking by Oxygen Octahedral Rotations in the Ruddlesden-Popper $NaR_{4-2n}Ti_nO_{3n+2}$ Family*, 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, *A-Site Cation Size Effect on Oxygen Octahedral Rotations in Acentric Ruddlesden-Popper Alkali Rare-Earth Titanates*, Phys. Rev. Mater. **3**, 065001 (2019).
- [3] A. Sen Gupta, H. Akamatsu, M. E. Strayer, S. Lei, T. Kuge, K. Fujita, C. dela Cruz, A. Togo, I. Tanaka, K. Tanaka, T. E. Mallouk, and V. Gopalan, *Improper Inversion Symmetry Breaking and Piezoelectricity through Oxygen Octahedral Rotations in Layered Perovskite Family, LiR_2TiO_4 ($R = \text{Rare Earths}$)*, Adv. Electron. Mater. **2**, 1500196 (2016).
- [4] A. Sen Gupta, H. Akamatsu, F. G. Brown, M. A. T. Nguyen, M. E. Strayer, S. Lapidus, S. Yoshida, K. Fujita, K. Tanaka, I. Tanaka, T. E. Mallouk, and V. Gopalan, *Competing Structural Instabilities in the Ruddlesden-Popper Derivatives $HRTiO_4$ ($R = \text{Rare Earths}$): Oxygen Octahedral Rotations Inducing Noncentrosymmetry and Layer Sliding Retaining Centrosymmetry*, Chem. Mater. **29**, 656 (2017).
- [5] P. R. Slater and R. K. B. Gover, *Synthesis and Structure of the New Oxide Fluoride $Sr_2TiO_3F_2$ from the Low Temperature Fluorination of Sr_2TiO_4 : An Example of a Staged Fluorine Substitution/Insertion Reaction*, J. Mater. Chem. **12**, 291 (2002).

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)

X線吸収微細構造(XAFS)、圧電体、層状ペロブスカイト

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)