

## 学位論文要旨

### Crystal structure and phase transition of barium aluminate and calcium strontium sulfoaluminate by synchrotron radiation X-ray diffraction

(放射光 X 線回折によるバリウムアルミネートと  
カルシウムストロンチウムサルホアルミネートの結晶構造と相転移に関する研究)

氏名 中平 夕貴

従来、新規強誘電体探索は、結晶構造中に酸素八面体ネットワークを有するペロブスカイト型と呼ばれる酸化物を中心に行われてきた。一方、トリジマイトやゼオライトなどの酸素四面体ネットワークを有する物質は、構造材料などへの応用はあったが、強誘電性に関する報告はあまりない。近年、酸素四面体ネットワークの間隙に陽イオンや陰イオンを充填することにより、四面体ネットワークのダイナミクスを制御し、かつ間接型強誘電性などの新たな物性を創出できる可能性が指摘されている。酸素四面体ネットワークを構成する元素は、Si, Al, Fe 及び O などのクラーク数が大きい元素であるため、酸素四面体ネットワーク物質の結晶構造と物性との関係を明らかにすることは、ユニークな材料の創出に貢献できる可能性がある。本研究では、結晶構造中に  $\text{AlO}_4$  四面体ネットワークを有する充填トリジマイト型酸化物  $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  及びアルミネートソーダライト型酸化物  $(\text{Ca}, \text{Sr})_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の間接型強誘電性と構造相転移を対象とし、放射光 X 線回折を活用した精密結晶構造解析により構造物性研究を行った。

$\text{BaAl}_2\text{O}_4$  は、 $T_c = 450 \text{ K}$  で高温相（空間群  $P6_322$ 、単位格子  $a_0 \times b_0 \times c_0$ ）から低温相（ $P6_3$ 、 $2a_0 \times 2b_0 \times c_0$ 、M 点の相転移）へゾーン境界の構造相転移を起し、このとき秩序変数の対称性と関係しない  $c$  軸方向へ自発電気分極が現れる。本研究では、 $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  の単結晶試料を用いた放射光回折実験により、 $T_c$  を含む広い温度範囲で、散漫散乱強度測定とブラッグ散乱強度の測定を行った。散漫散乱強度測定の結果、 $T_c$  近傍では M 点だけでなく K 点にも散漫散乱強度が観測され、二つのソフトモードが競合することが明らかとなった<sup>1)</sup>。精密結晶構造解析の結果、 $T_c$  以上の常誘電相構造は、構造中の  $\text{Al}_2\text{O}_7$  ユニットが四つの配向の重ね合わせで表され、無秩序構造であることが明らかとなった。さらに、この無秩序構造の全部または一部を組み合わせると、低温相で実測される M 点構造と、実現されない K 点構造が構築されることがわかった。第一原理計算によるエネルギー計算の結果、M 点構造に対する K 点構造のエネルギー差は  $+9.7 \text{ meV/f.u.}$  と小さく、このため  $T_c$  近傍で M 点と K 点で競合する二つのソフトモードが観測されることがわかった。さらに、 $T_c$  以下の強誘電相では、温度低下とともに  $\text{Al}_2\text{O}_7$  ユニットの配向乱れが徐々に秩序化していく様子が結晶構造解析から明らかとなり、こ

れに付随して、充填イオンである Ba イオンが  $c$  軸の向きに変位していく様子が観測された。このような四面体ダイナミクスの凍結に伴って生じる充填イオンの二次的な原子変位が、 $\text{BaAl}_2\text{O}_4$  の間接型強誘電性の起源であることが明らかとなった。

$\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  の  $T_c = 740$  K で高温相（立方晶系，空間群  $\bar{I}43m$ ）から低温相（立方晶系）へ間接型強誘電相転移を起こす。一方，Ca を Sr に置換していくと強誘電相転移は観測されなくなり，完全置換された  $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  では，960 K で高温相（立方晶系  $Im\bar{3}m$ ）から中間相（立方晶  $\bar{I}43m$ ）へ，520 K で低温相（正方晶）へと異なる構造相転移を示し，低温相の対称性は  $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  よりも高く，強誘電性は出現しない。本研究では， $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  と  $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  とが完全固溶すること，740 K から 960 K の温度範囲で共通の対称性  $\bar{I}43m$  をもつことに着目し， $\bar{I}43m$  相の構造の違いを明らかにすることを目的とした。四面体ネットワークの空隙に充填されている  $\text{SO}_4$  イオンや Ca 及び Sr 原子の揺らぎは極めて複雑で，通常の結晶構造解析で採用される調和熱振動を仮定したモデルでは解析不可能であることがわかったため，二つのエンドメンバーの  $\bar{I}43m$  相について高次項を含めた原子変位パラメータを解析し，原子の確率密度分布決定を含めた精密結晶構造解析を行った。その結果，Ca 及び Sr 原子の確率密度分布は立方晶系の  $[1\ 1\ 1]$  方向に引き延ばされた分布であること， $\text{SO}_4$  の O 原子の確率密度分布は，S-O 結合に垂直な方向に広がった分布であることがわかった。これら確率密度分布の最大値（平均原子位置）から，結晶中の Ca 及び Sr 原子と O 原子との原子間距離を調べた結果，イオン半径の和でよく説明できることがわかり，原子間の相互作用は主としてクーロン相互作用に支配されていることがあきらかとなった。さらに， $\bar{I}43m$  相で見られる  $\text{AlO}_4$  の静的な回転角に注目すると，よりイオン半径の小さい Ca を含む  $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$  中の  $\text{AlO}_4$  の回転角が大きく，この回転が格子収縮を引き起こしていることがわかった。このような立方晶での  $\text{AlO}_4$  の回転角が大きく格子サイズが小さいほど，低温領域でより低い対称性をもつ相を実現される可能性があることがわかった<sup>2)</sup>。

以上の結果から， $\text{AlO}_4$  四面体ネットワークからなる充填トリジマイト型化合物と充填ゼオライト型化合物では， $\text{AlO}_4$  四面体の配向ダイナミクスや低対称相における静的回転変位が，どのように充填イオンの静的変位に及ぼすかを理解することが物性発現を理解する鍵となるといえる。このとき，最も重要な相互作用は，充填されたカチオンと酸素イオンのクーロン相互作用であることが本研究により明らかとなった。充填イオンの大きさを適切に選択することにより，低温相構造の対称性を制御し，強誘電性の発現を制御できる可能性がある」と結論する。

- 1) Y. Ishii, S. Mori, Y. Nakahira, C. Moriyoshi, J. Park, B. G. Kim, H. Moriwake, H. Taniguchi, and Y. Kuroiwa, Phys. Rev. B **93**, 134108 (2016).
- 2) Y. Nakahira, G. Kawamura, T. Wakamatsu, I. Terasaki, H. Taniguchi, Y. Kuroiwa, C. Moriyoshi, Acta Crystallogr., in press.