

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	中平 夕貴
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
<p>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)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	森吉 千佳子	
審査委員	教 授	木村 昭夫	
審査委員	教 授	島田 賢也 (放射光科学研究センター)	
審査委員	准教授	中島 伸夫	
〔論文審査の要旨〕			
<p>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については、セメントなど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ほとんどなされていなかった。近年、酸素四面体ネットワークの広い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、ケイ素、アルミニウム、鉄、及び酸素などのクラーク数上位の元素であることが多く、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、ユビキタスな元素を用いた新しい材料の創出に貢献できる可能性が高い。申請者は、結晶構造中に AlO_4 四面体フレームワークを有し、間接型強誘電性が報告されている二種類のアルミネート物質に注目した。間接型強誘電体のもつ焦電性と小さな誘電率を活用した焦電発電への応用などが期待されているが、間接型強誘電性の発現機構は不明であった。そこで、放射光 X 線回折を活用した精密結晶構造解析を行い、結晶構造の観点から間接型強誘電相転移の機構に迫った。</p> <p>まず申請者は、トリジマイト型四面体フレームワークの間隙にバリウムが充填されたバリウムアルミネート BaAl_2O_4 に注目した。BaAl_2O_4 は、450 K で高温相から低温相へゾーン境界の構造相転移を起こし、このとき秩序変数の対称性と関係しない結晶軸である c 軸に沿って自発電気分極が現れる。申請者は、BaAl_2O_4 の単結晶試料を用いた放射光回折実験により、相転移温度を含む広い温度範囲で散漫散乱強度測定と結晶構造解析を行った。散漫散乱強度測定の結果、相転移温度近傍で二つのソフトモードが競合する珍しい構造揺らぎが存在することが示された。精密結晶構造解析の結果、相転移温度以上の常誘電相構造は、AlO_4 四面体が複数の配向をもつ無秩序構造であることが示された。さらに、この無秩序構造の全部または一部を組み合わせ、第一原理計算を併用して考察した結果、二種類のソフトモードの存在を説明できることが解明された。相転移温度以下の強誘電相では、温</p>			

度低下とともに Al_2O_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になり、これに付随して、充填イオンであるバリウムイオンが c 軸の向きに変位していく様子が初めて示された。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、バリウムアルミネートの間接型強誘電性の起源であることが明確に示された。

次に申請者は、ゼオライト型四面体フレームワークの空隙にカチオンとアニオンが充填された化合物に注目した。間接型強誘電性を示すカルシウムサルホアルミネート $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$ と、常誘電性を示すストロンチウムサルホアルミネート $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$ に注目し、なぜカルシウムサルホアルミネートで間接型強誘電性が発現するかを研究した。この研究では、最初に $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$ と $\text{Sr}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$ との固溶体の温度-濃度相図が明らかにされた。次に、850 K 付近の温度範囲で共通の対称性 $I\bar{4}3m$ をもつことに着目してこの相の構造の違いを詳細に調べることにより、カルシウムやストロンチウムの役割が調べられた。従来報告されていたこれらの結晶構造解析には混乱があり、結晶の対称性すら確定していない状況であった。申請者は、構造中のカチオンやアニオンの熱振動は極めて複雑で、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を突き止めた。さらに、高次の非調和項を含む原子変位パラメータを用いて精密結晶構造解析を行った結果、物性と矛盾しない結晶構造の決定に成功した。カルシウム原子やストロンチウム原子は立方格子の $\langle 111 \rangle$ 方向に大きく熱振動すること、アニオン SO_4 は S を中心とした回転的な熱振動をすることが示された。各原子の確率密度分布が解析され、その最大値（平均原子位置）に基づいた原子間距離の考察から、結晶中のカチオンと周囲のイオンと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提案された。さらに、 $I\bar{4}3m$ 相で見られる AlO_4 四面体の静的な回転角に注目すると、よりイオン半径の小さいカルシウムを含む $\text{Ca}_8[\text{AlO}_2]_{12}(\text{SO}_4)_2$ 中の 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示された。立方晶での AlO_4 の回転角が大きく格子サイズが小さいほど、低温領域でカチオンの強誘電的原子変位が引き起こされることが示された。

以上の結果から、 AlO_4 四面体ネットワークからなるトリジマイト型化合物とゼオライト型化合物では、 AlO_4 四面体の回転変位によって引き起こされる充填カチオンの変位が、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のクーロン相互作用であることが本研究により明らかにされた。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ことが結論された。

本学位請求論文の研究成果は、トリジマイト型及びゼオライト型の二種類のアルミネート化合物の精密構造物性研究を行っただけにとどまらず、四面体フレームワーク物質の温度や外力、添加イオンに対する敏感な構造変化を理解するための重要な視点を示した点においても高く評価できる。また、本研究は、指導教員を含む複数の研究グループとの共同研究によるものであるが、実験、解析、議論の過程において申請者は主体的に研究をリードした。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) Size effect of the guest cation on the AlO_4 framework in aluminato sodalite-type oxides $M_8[Al_{12}O_{24}](SO_4)_2$ ($M = Sr^{2+}$ and Ca^{2+}) in the $\bar{I}43m$ phase
Y. Nakahira, G. Kawamura, T. Wakamatsu, I. Terasaki, H. Taniguchi, Y. Kuroiwa and C. Moriyoshi
Acta Crystallographica Section B (2021), in press.

参考論文

- (1) Two competing soft modes and an unusual phase transition in the stuffed tridymite-type oxide $BaAl_2O_4$
Y. Ishii, S. Mori, Y. Nakahira, C. Moriyoshi, J. Park, B. G. Kim, H. Moriwake, H. Taniguchi and Y. Kuroiwa
Physical Review B **93**, 134108 (2016).
- (2) Antiferroelectric to Antiferroelectric-Relaxor Phase Transition in Calcium Strontium Sulfoaluminate
T. Wakamatsu, G. Kawamura, T. Abe, Y. Nakahira, S. Kawaguchi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, I. Terasaki and H. Taniguchi
Inorganic Chemistry **58**, 15410-15416 (2019).