

内98-25

早稲田大学大学院理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Synthesis and structure of titanates and niobates possessing mixed valence states
混合原子価状態を含むチタン酸塩及びニオブ酸塩の合成と構造

申請者

杉本 涉

Wataru Sugimoto

応用化学 無機合成化学

1998年 11月
(西暦)

導電性酸化物は半導性、金属性、超伝導性など、様々な性質を示す事から、基礎応用両面において研究されている。Ti系やNb系酸化物においても、遷移金属が混合原子価状態にある場合、超伝導性を含め、高い導電性を示す事が報告されている。しかしながら、絶縁性のTi系やNb系酸化物と比べて、混合原子価状態を含む導電性酸化物の合成例は極めて少なく、組成や構造と導電性の関連性や伝導機構など、未だ未解明な点が多い。そのため、種々の混合原子価状態のTiやNbを含む酸化物の合成が強く望まれている。

ペロブスカイト構造 (ABO_3) やスピネル構造 (AB_2O_4) を有し、原子価状態が Ti^{4+} あるいは Nb^{5+} の絶縁性酸化物は、これまで多種の固溶体が合成され、比較的広い組成範囲で構造が安定に存在する。また、ペロブスカイトでは遷移金属-酸素-遷移金属結合、スピネル構造では遷移金属-遷移金属結合が3次元的に広がったネットワークを形成するため、キャリヤードープがなされば、導電性を得るために充分な軌道の重なりが得られる。更に、Ti系やNb系の絶縁性酸化物の中にはペロブスカイト構造の最小ユニットである BO_6 八面体が低次元的に積層した低次元ペロブスカイト関連構造が知られ、3次元的な構造と異なる導電性を示すことが期待される。

本研究では、この様な背景をふまえ、混合原子価状態のTiやNbを含むペロブスカイト構造、低次元ペロブスカイト関連構造及びスピネル構造からなる様々な導電性酸化物の合成を試み、組成や構造と導電性の関連性を検討することを目的とした。

本論文は5章により構成されている。第1章では、種々の遷移金属酸化物の合成、構造及び物性をまとめる事により問題点と本研究の意義を明らかにした。

第2章では、混合原子価状態のNbを含み、3次元的なペロブスカイト構造を有する $\text{A}'_{1-x}\text{A}''_x\text{NbO}_3$ ($\text{A}'=\text{Na}^+$ 、 K^+ ； $\text{A}''=\text{Sr}^{2+}$ 、 La^{3+}) の合成を試み、Aサイトイオンの価数及びサイズが構造や導電性に与える影響を検討した。 $\text{A}'\text{NbO}_3$ の A' を Sr^{2+} で置換する事を試みた結果、 $\text{Na}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_3$ は $x \leq 0.3$ 、

$\text{K}_{1-x}\text{Sr}_x\text{NbO}_3$ は $x \leq 0.5$ の範囲で固溶体が得られた。同様に、 La^{3+} で置換した結果、 $\text{Na}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_3$ は $x \leq 0.1$ 、 $\text{K}_{1-x}\text{La}_x\text{NbO}_3$ は $x \leq 0.15$ の範囲で固溶体が得られた。Na系固溶体は疑似正方晶、K系固溶体は正方晶として帰属でき、Sr系とLa系固溶体とともに、同様な構造を有することが示された。高温での導電性はいずれの固溶体も半導体的挙動を示したが、低温においてSr系固溶体では抵抗率に極大値が見られ、Sr系とLa系固溶体で差異が見られた。以上から、Sr系固溶体とLa系固溶体では低温での導電性の挙動が異なることを見だし、組成や構造がペロブスカイト構造を有するNb系酸化物の導電性に与える影響について重要な知見を得ることが出来た。

第3章では、混合原子価状態のTiやNbを含む様々な低次元ペロブスカイト関連構造の合成を試み、構造と電気的性質の検討を行った。

第3章1節では、層状構造を有する低次元ペロブスカイト関連酸化物、 $\text{KCa}_{2-x}\text{R}_x\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ($\text{R}^{3+}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}, \text{Ce}$) の合成を試み、Rの違いが構造や電気的性質に与える影響を検討した。Rのイオン半径の減少とともに固溶体生成領域は狭くなり、単位格子体積は減少した。いずれの固溶体も電気的性質は半導体的挙動を示し、振動する障壁を電子がトンネル伝導するモデルにより解釈できた。電子の局在化傾向はRの置換量、つまりNbの形式電荷の減少とともに減少した。また、形式電荷が等しく、異なるRを有する各固溶体では、電子の局在化傾向に差異は見られなかった。以上から、種々のRを用いて系統的に構造、及び導電性を検討する事により、固溶体生成領域や構造はRに依存するが、導電性はキャリア濃度に主に依存することを明らかにし、電気的性質を保持しながら構造を変化させることを示した。

第3章2節では、ペロブスカイト層と岩塩層が2次元的に積層した構造を有する低次元ペロブスカイト関連酸化物、 $(\text{Sr}_{0.95}\text{La}_{0.05})_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1-\delta}$ ($n=1, 2$) の合成を試み、ペロブスカイト層の層数n、及び酸素欠損量 δ の違いが生成する結晶相や導電性に与える影響を検討した。 $\delta=0$ とした場合、单一相は得られなかつたが、酸素欠損 ($\delta > 0$) を導入した場合、单一相が得られた。これは $\delta=0$ の場合、酸素の化学量論性を保つために用いる TiO_2 が、不純物相の生成に寄与したのではないかと考えられた。抵抗率の温度依存性は $n=1$ と比較すると、 $n=2$ は温度変化に対してあまり変化せず、電子がより局在化している事が示唆された。以上述べたように、出発物質を適切に選択することにより、構造中に SrTiO_3 ユニットを含む低次元性ペロブスカイト関連酸化物 Sr_2TiO_4 及び $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ に混合原子価状態を導入しうることを初めて示した。

第3章3節では、ペロブスカイト層とNbO層が2次元的に積層した低次元ペロブスカイト関連酸化物、 KNb_4O_6 の合成を試み、仕込み組成の変化が、生成する結晶相及び構造に与える影響を検討した。仕込み組成中の組成比が $\text{K}_{1+x}\text{Nb}_4\text{O}_6$ となるように各出発物質のモル比を調整した。その結果、 $0.4 \leq x \leq 1.0$ の範囲で主生成物として KNb_4O_6 型化合物が得られた。透過型電子顕微鏡観察による微細構造観察の結果、 $x=0.4$ で得られた KNb_4O_6 型化合物には、過剰のペロブスカイト類似構造が不規則的に双晶欠陥として構造中に含まれている事が示された。一方、 $x=1.0$ の場合は双晶欠陥をほとんど含まない像が得られた。電気的性質は、温度依存性が非常に弱い半導体的挙動を示し、電子の局在化傾向が弱い事が示唆された。以上から、過剰のKを含む仕込み組成を用いることによって、双晶欠陥を含まない KNb_4O_6 を合成する事が可能であることを示し、双晶欠陥の生成挙動に関する重要な知見を得た。

第3章4節では、 MO_6 八面体が1方向にのみ頂点酸素を共有し、疑似1次元性ペロブスカイト関連酸化物とみなす事が出来る $\text{KTi}_{1-x}\text{Nb}_{1+x}\text{O}_5$ の合成を試みた。その結果、 $x \leq 0.2$ の範囲で固溶体が得られ、Ti:Nb比を変化させることに

よって、構造を維持しながらキャリヤードープが行えることが示された。また、電気的性質は熱活性型のホッピング伝導に従う挙動を示した。以上から、疑似1次元性ペロブスカイト関連構造を有する導電性Ti-Nb系酸化物を初めて合成することに成功した。

第4章では、混合原子価状態のTiを含むスピネル型チタン酸マグネシウム及びチタノバナジウム酸マグネシウムの合成を試み、構造と電気的性質の検討を行った。

第4章1節では、半導体であるMgV₂O₄のV³⁺ (*d*²) をTi³⁺ (*d*¹) で置換する事により、*d*電子数の変化を試み、構造と電気的性質を検討した。その結果、0≤*x*≤1.8の範囲で单一相に近い固溶体が得られた。電気的性質は0≤*x*≤1.2の範囲では熱活性型のホッピング伝導に従う半導体的挙動を示した。一方、1.4≤*x*≤1.8の範囲での電気的性質は高温で熱活性型のホッピング伝導機構に従い、低温では温度依存の弱い挙動に変化し、Ti量の増加に伴う電子の非局在化傾向が示唆された。この抵抗率の温度依存性が変化する組成での金属間結合距離は金属伝導に必要な金属間結合距離の臨界距離と一致した。以上から、スピネル構造を有するMg-Ti-V-O系における導電性は見かけの電子濃度と金属間結合距離によって説明できる事を明らかにし、導電性を変化させる手法として、V³⁺のTi³⁺置換が有効である事を示した。

第4章2節では、Mg_{1+x}Ti_{2-x}O₄の合成を試み、仕込み組成が生成相、及び導電性に与える影響を検討した。その結果、化学量論組成の場合、0.2≤*x*≤1.0の範囲で单一相に近い固溶体が得られた。また、仕込み組成におけるわずかな非化学量論性は生成する結晶相に大きく影響し、仕込み組成の最適化により、单一相が得られる可能性がある事が示唆された。電気的性質は熱活性型のホッピング伝導に従い、仕込み組成の非化学量論性は導電性に顕著な影響を与えたかった。以上から、Mg-Ti-O系スピネルを合成する際、出発組成においてわずかに非化学量論性を導入する事によって、生成する結晶相は大きく変化する事を示し、わずかな非化学量論性は電気的性質に顕著な変化を与えないという知見を得た。

第5章では、本研究で得られた結果を総括した。混合原子価状態のTiやNbを含む種々のペロブスカイト構造、低次元ペロブスカイト関連構造及びスピネル構造を有する導電性酸化物を合成し、組成や構造変化、あるいは構造の次元性が導電性に与える影響を整理した。