



高圧を用いた極性無機化合物の創製と機能開拓

材料工学およびその関連分野

研究者所属・職名 : 理学部化学科・教授

ふりがな いながま よしゆき

氏名 : 稲熊 宜之

主な採択課題 :

- [基盤研究\(B\)「高圧を利用した化学結合の制御と極性酸化物の創製」\(2009-2011\)](#)
- [基盤研究\(B\)「極性構造をもつ新規リチウムナイオベート型化合物の合成と機能開拓」\(2012-2014\)](#)
- [基盤研究\(B\)「陽イオン間反発を利用した極性化合物の創製」\(2015-2017\)](#)
- [挑戦的研究\(萌芽\)「固体フッ素源を用いた遷移金属フッ素化合物の合成とストイキオメトリー」\(2019-2020\)](#)

分野 : 無機固体化学、無機材料化学

キーワード : 高圧合成、酸化物、酸フッ化物、フッ化物、ペロブスカイト、リチウムナイオベート、極性

課題

●なぜこの研究をおこなったのか？(研究の背景・目的)

BaTiO₃、Pb(ZrTi)O₃、LiNbO₃ に代表される極性化合物は、強誘電性、圧電性、焦電性、非線形光学特性等の構造の非中心対称性に由来する機能を示し、コンデンサー、強誘電体メモリー、アクチュエーター、センサー材料、非線形光学素子として応用されるなど基礎的にも工業的にも重要な物質群であるが、極性構造の安定化が困難である場合がある。そこで、本研究では、高圧を用い化学結合を制御することにより極性化合物を合成し、機能開拓を行うことを目的とした。

●研究するにあたっての苦労や工夫(研究の手法)

極性構造を安定化する方策としてイオン置換(固溶体形成)による構造の安定化が挙げられるが、固溶限界による制約やイオン置換による機能性の低下等の問題がある。私たちは極性を誘起する 6s² 孤立電子対を持つ Bi³⁺、Pb²⁺を含む化合物に着目し、長年Bi³⁺、Pb²⁺を含むペロブスカイト型酸化物の探索を行ってきた。その中で高圧合成がこれらの化合物の安定化のために有用であることを示してきた。この知見を礎とし、高圧合成を「化学結合を制御し、形成した化学結合に起因する機能性をもたらす合成プロセス」と捉え、この手法を新規極性化合物の探索に適用することを思いついた。

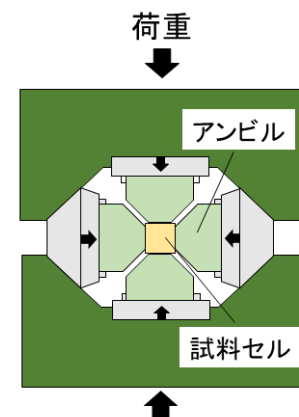


図1 高圧合成のイメージ図



高圧を用いた極性無機化合物の創製と機能開拓

材料工学およびその関連分野

研究成果

●どんな成果がでたか？どんな発見があったか？

Bi^{3+} 、 Pb^{2+} を含まない極性酸化物の創製に取り組む中で2008年高圧合成により得られたリチウムナイオベート (LiNbO_3) 型構造を持つ ZnSnO_3 が極性を有することを見出したことを契機として、極性をもたらす同構造のイオン配列と陽イオン間反発を考慮した新規極性酸化物の設計指針を提案した。この指針に基づき高圧合成手法を用いて PbNiO_3 、 ZnTiO_3 、 PbZnO_3 を始め新しい LiNbO_3 型酸化物を合成に成功し、結晶構造と極性を明らかにした。これらの研究の中で得られた新規 LiNbO_3 型 LiSbO_3 について高温での相転移挙動を明らかにするとともにこの物質が強誘電性を示すことを見出した。そして、これまで報告されている LiNbO_3 型酸化物の極性と結晶構造、化学結合の関係を考察し、 Ti^{4+} 、 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} などの二次ヤーンテラーイオンを含む場合、構造由来の極性に加え、二次ヤーンテラー効果と呼ばれる化学結合の効果によって極性が強化されることを明らかにした。そして、共同研究者の学習院大学の赤荻正樹教授（現在名誉教授）、梶谷浩准教授のグループとともに、 ZnTiO_3 が高圧下ではペロブスカイト型構造をとり、圧力を下げる過程で LiNbO_3 型構造に変化することを突き止めた。また、共同研究者の名古屋工業大学の中山将伸教授のグループが行った第一原理計算によって、高圧高温下での相転移、極性の発現について得られた実験結果に対して理論的なサポートが得られた。さらに、 LiNbO_3 型 MnTiO_3 のリーク特性を改善し分極の反転を実現するために行った CaTiO_3 - MnTiO_3 固溶体の研究の過程で、Aサイト柱状秩序ペロブスカイト型酸化物 $\text{CaMnTi}_2\text{O}_6$ の高圧合成に成功し、この物質が強誘電体であることを突き止め、イオン配列制御に基づく極性発現の一例を示した。

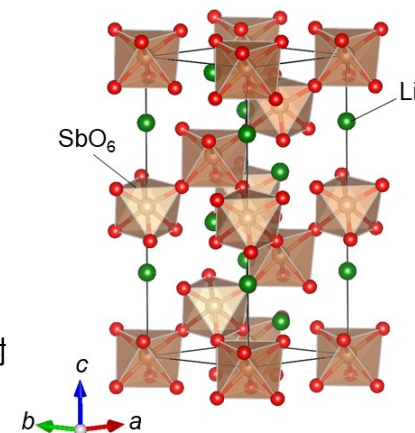


図2 LiNbO_3 型酸化物 LiSbO_3 の結晶構造 (VESTAにより描画)

今後の展望

●今後の展望・期待される効果

本成果により、見出された極性酸化物および強誘電性酸化物は高圧下という特殊条件で合成されたものであり、大量生産には向かないため応用にすぐには結びつかない。一方、近年、他研究機関の研究者によって薄膜プロセスを用いてこれらの化合物の一部が合成されており、デバイスへの応用が期待できる。また、これまで、主に酸化物を中心に極性化合物の探索を行ってきた。本手法は酸化物に限らず、他の化合物群にも適用可能である。今後、酸化物からフッ化物等他の単アニオン化合物、酸フッ化物等の複合アニオン化合物へと広く展開できる。

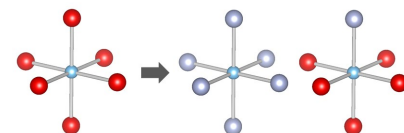


図3 酸化物からフッ化物、そして複合アニオン化合物へ