

Ti 含有極性酸化物における Ti の配位環境

Local structure around Ti in Ti containing polar oxides

稲熊 宜之^a, 相見 晃久^a, 森 大輔^a, 片山 真祥^b, 稲田 康宏^b
Yoshiyuki Inaguma^a, Akihisa Aimi^a, Daisuke Mori^a, Misaki Katayama^b, Yasuhiro Inada^b

^a 学習院大学理学部化学科, ^b 立命館大学生命科学部

^a Department of Chemistry, Faculty of Science, Gakushuin University, ^b College of Life Sciences, Ritsumeikan University

高圧合成によって得られる極性酸化物 LiNbO₃ 型 ZnSnO₃ および ZnTiO₃ において、ZnTiO₃ の TiO₆ 八面体の歪みは Ti⁴⁺ イオン由来の二次ヤーンテラー効果のため、ZnSnO₃ の SnO₆ の八面体歪みに比べて大きい。本研究ではこれらの固溶体 ZnTi_{1-x}Sn_xO₃ における Ti 周りの配位環境を明らかにするために、Ti の K 吸収端 XAFS 測定を行った。結果として、ZnTi_{0.5}Sn_{0.5}O₃ では Sn の吸収により十分な EXAFS データを取得できなかったが、XANES スペクトルの比較から Sn の固溶により TiO₆ 八面体の歪みが小さくなっていることが示唆された。

In polar LiNbO₃-type oxides, ZnSnO₃ and ZnTiO₃ obtained by high pressure synthesis, the distortion of TiO₆ octahedron of ZnTiO₃ is greater than that of SnO₆ in ZnSnO₃, attributable to the second order Jahn-Teller effect. In this study, in order to clarify the local structure around Ti in the TiO₆ octahedra of the solid solution ZnTi_{1-x}Sn_xO₃, the Ti K-edge XAFS measurements of ZnTiO₃ and a solid solution ZnTi_{0.5}Sn_{0.5}O₃ were performed. As a result, the EXAFS data with high quality for local structure analysis was not obtained due to the great X-ray absorption by Sn. On the other hand, the comparison of the XANES spectra indicate that the distortion of TiO₆ may be decreased by the substitution of Sn.

Keywords: LiNbO₃-type oxide, Ti K-XANES, local structure

背景と研究目的: 機能性酸化物において、他のイオンを固溶させることにより物性の制御や向上が試みられている。固溶体の平均構造と物性の関係についてはしばしば議論されているが、固溶したイオン周りの局所構造と物性の相関についての議論および理解は十分とは言えない。

近年、われわれのグループでは、高温高圧を利用することにより、LiNbO₃ 型構造をもつ ZnSnO₃[1,2]、ZnTiO₃[3] およびこれらの固溶体 ZnSn_{1-x}Ti_xO₃[4] を合成し、粉末 X 線回折データを用いたリートベルト法による構造解析および光第二高調波発生(SHG)測定により、これらの化合物が六方晶 *R3c* の空間群に属し、極性を示すことを明らかにしてきた。ZnSnO₃ および ZnTiO₃ のリートベルト解析により、ZnTiO₃ における TiO₆ 八面体の歪みの方が、ZnSnO₃ における SnO₆ 八面体の歪みに比べて大きいことがわかった。これは、Ti⁴⁺ イオン由来の二次ヤーンテラー効果によるため、大きな八面体歪みに伴い、ZnTiO₃ の SHG 強度は ZnSnO₃ と比べ 24 倍大きい[3]。一方、固

溶体では、(Ti,Sn)O₆ 八面体の歪みはこれらの間になるが、構造解析では同じサイトに存在するとして解析するため、個々の八面体の情報は得られず、平均的な情報しか得られない。そこで、本研究では、XAFS 測定により、ZnSn_{1-x}Ti_xO₃ 固溶体における Ti 周りの配位環境を明らかにするとともに極性との相関について考察することを目的とした。そこで、まず ZnTiO₃ および固溶体 ZnTi_{0.5}Sn_{0.5}O₃ の XAFS 測定を行い、これらにおける Ti 周りの配位環境を調べ、比較を行った。

実験: LiNbO₃ 型 ZnTiO₃[3] および ZnTi_{0.5}Sn_{0.5}O₃ の合成は高圧合成法によりおこなった。ZnTiO₃ は、16GPa、1200°C、30 min、ZnTi_{0.5}Sn_{0.5}O₃ は 7.5 GPa、1200°C、30 min の条件で合成した。XAFS 測定は立命館大学 SR センター BL-3 にて Ti K 吸収端について行った。測定は透過法で、分光結晶には Si(220) を用いた。入射 X 線強度および透過 X 線強度はそれぞれ 100% N₂ ガスフロー 4.5 cm、31 cm イオンチャンバーを用いた。測定は 4460 eV から 6060 eV のエネルギー範囲を QXAFS モードで実施した。粉末試料については直径 10 mm の BN 希釈ペレットを作

製し試料とした。

結果、および、考察： Sn 含有試料については Sn の吸収により十分な EXAFS データを取得できなかったため、試料間の XANES スペクトルの比較を行った。ZnTi_{0.5}Sn_{0.5}O₃ と ZnTiO₃ では 4970 eV 付近のプレエッジピーク強度および 4985～5000 eV 付近の振動構造に明らかな違いが見られた。4980 eV の吸収端エネルギーはよく一致しているため、差異は Ti 配位構造すなわち TiO₆ の対称性の違いに起因すると考えられる。Sn との固溶体の形成によりプレエッジピーク強度が減少するという本研究の結果は、ZnTiO₃ 中での TiO₆ 八面体の歪みが固溶体では小さくなり、対称性の増加を示唆している[5]。

今後は異なる組成での Ti 配位環境の解析や、蛍光収量法などを利用した EXAFS 解析を検討する。

文 献

- [1] Y. Inaguma, M. Yoshida, T. Katsumata, J. Am. Chem. Soc., 130(21), (2008) 6704-6705.
- [2] Y. Inaguma, D. Sakurai, A. Aimi, M. Yoshida, T. Katsumata, D. Mori, J. Yeon, P. Shiv Halasyamani J. Solid State Chem., 195, (2012) 115-119.
- [3] Y. Inaguma, A. Aimi, Y. Shirako, D. Sakurai, D. Mori, H. Kojitani, M. Akaogi, and M. Nakayama J. Am. Chem. Soc., 136(7), (2014) 2748-2756.
- [4] 櫻井大地、相見晃久、森大輔、白子雄一、糀谷浩、赤萩正樹、稲熊宜之、第 51 回セラミックス基礎科学討論会予稿集 p 107.
- [5] T. Yamamoto, X-ray Spectrom., 37, (2008) 572-584.

論文・学会等発表（予定）

時期については未定であるが、学会発表を予定している。

謝辞： 立命館大学 SR センターでの実験を支えてくださったスタッフの皆様には感謝します。また、ZnTiO₃ の高圧合成では、学習院大学理学部化学科の糀谷浩助教、白子雄一博士（現名古屋大学助教）、赤萩正樹教授をはじめとする赤萩研究室の皆さんにお世話になりました。そして、この研究の一部は JSPS 科研費 21360325 および 24360275 および戦略的研究支援事業の助成を受けて行われました。ここに感謝いたします。

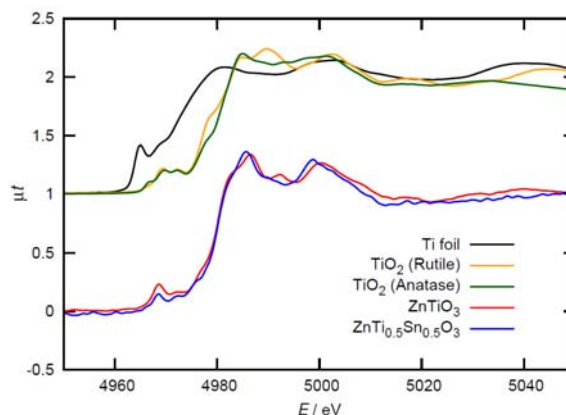


Fig. 1. Observed Ti K-edge XANES spectra