

京都大学	博士 (工学)	氏名	吉田 傑
論文題目	Structure-Property Correlations in Complex Oxides with Broken Inversion Symmetry (反転対称性の破れた複酸化物における構造物性相関)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、ペロブスカイト型ならびに類似の構造を持つ酸化物結晶を対象に、従来の 2 次ヤーン-テラー効果に基づく変位型強誘電性あるいは圧電性とは大きく異なる機構である酸素八面体回転に起因したハイブリッド間接型機構で強誘電性や圧電性を生じる物質を新たに合成し、個々の結晶相の構造相転移とそれに伴う誘電性の変化を実験的に明らかにするとともに、特定の誘電性を導く微視的な機構を理論的に解明して、結晶構造と誘電性の相関関係を導くことを目的としたもので、序章、終章および 4 章で構成されている。</p> <p>序章では、研究の背景として結晶構造の対称性、特に反転対称性の有無と誘電性との関係を述べるとともに反転対称性および極性構造の立場から結晶構造 (空間群) を整理した上で、強誘電体に関わる基礎的な事項を概観している。強誘電性が現れる機構を直接型、間接型、ハイブリッド間接型に分類し、それぞれの特徴と互いの相違点を、ランダウ理論に基づく自由エネルギーの分極と変位による展開を例示することによって説明している。特に本研究で扱うハイブリッド間接型機構に関して、層状ペロブスカイト型構造を対象に、金属イオンを中心に持つ酸素八面体の回転がもたらさうる反転対称性の破れの機構を結晶構造と照らし合わせながら述べている。さらに、ハイブリッド間接型機構に基づいて強誘電性や圧電性を示す新たなペロブスカイト関連酸化物を見だし、結晶構造と誘電性の詳細な相関関係を明らかにすることの学術的な意義を説明している。</p> <p>第 1 章では、ルドルスデン - ポッパー相の一種 ($n=2$ 相、すなわち、組成式はペロブスカイト型構造における A サイトカチオンと B サイトカチオンに対して $A_3B_2O_7$ と表現される) である $Sr_3Zr_2O_7$ を新たに合成し、放射光 X 線回折、中性子回折、光第二高調波発生測定に基づいて結晶構造ならびに対称性の温度依存性と相転移の挙動を明らかにするとともに、誘電分極の電場依存性を実測して巨視的な誘電性を評価している。その結果、$Sr_3Zr_2O_7$ は室温において空間群 $A2_1am$ に属する構造を持つ強誘電体であること、温度上昇に伴い 750 K 付近で一次相転移を起こし、高温では反転対称性を持つ $Pnab$ 構造に転移すること、低温相から高温相への相転移は c 軸を回転軸とする酸素八面体の回転が同位相から逆位相に変化することに対応していることを明らかにしている。また、密度汎関数法に基づくフォノン分散の計算から、最も対称性の良い $I4/mmm$ 構造はさまざまな波数においてフォノンのソフト化を生じ、最終的に $A2_1am$ 構造が最も安定な相となることを見いだすと同時に、全エネルギーの計算から、X_3^-モードおよび X_2^+モードが存在する場合においてのみ、Γ_5^-モードがゼロではない位置でエネルギーの極小かつ最小が現れること、すなわち、$A2_1am$ 構造がハイブリッド間接型機構で強誘電性を生じていることを明らかにしている。さらに、同様の実験と理論的考察に基づき、$Pnab$ 構造は単純な常誘電体ではなく、ハイブリッド間接型機構で導かれる反強誘電体であるとの提案を行っている。</p> <p>第 2 章では、第 1 章と同様の $n=2$ のルドルスデン - ポッパー相として $Sr_3Sn_2O_7$ およびその Ca 系との固溶体 $(Sr_{1-x}Ca_x)_3Sn_2O_7$ を対象に、放射光 X 線回折、中性子回折、光第</p>			

二高調波発生測定、 ^{119}Sn メスバウアー分光により結晶構造と相転移の挙動を調べている。その結果、 $x=0\sim 0.2$ の相はいずれも室温において $A2_1am$ 構造を持つ強誘電体であること、高温では一次相転移を経て $Pnab$ 構造に変化すること、相転移温度は Ca の添加量に伴い単調に上昇することを見いだすとともに、 Sn は+4 の酸化状態で存在し、 d^{10} 状態であるため 2 次ヤーン-テラー効果が強誘電性に寄与する可能性は小さいことを確認している。同時に、密度汎関数法に基づくフォノン分散と全エネルギーの計算により、 $A2_1am$ 構造がハイブリッド間接型機構で生じることを明らかにしている。さらに、本章で対象とした $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ に加え、これまでに誘電性が調べられている $n=2$ のルドルスデン-ポッパー相 ($\text{Ca}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Ca}_3\text{Mn}_2\text{O}_7$ など) のキュリー温度 (一次相転移温度) が、ペロブスカイト型構造を構成するカチオンと酸化物イオンのイオン半径に基づく単純な幾何学的因子であるトレランスファクターと非常に良い相関を持つことを見いだしている。また、誘電分極とトレランスファクターの関係を考慮することにより、 $n=2$ のルドルスデン-ポッパー相のキュリー温度が誘電分極に比例するという関係を提唱している。

第3章では、カチオン欠陥が規則的に配列したペロブスカイト型構造をとる $\text{Y}_{1/3}\text{TaO}_3$ を対象に、結晶構造の温度依存性と相転移の挙動を放射光 X 線回折、中性子回折、光第二高調波発生測定、示差走査熱量測定により調べ、室温において強誘電体となる $Pb2_1m$ 構造をとること、595 K から 745 K までの広いヒステリシスを伴う一次相転移を経て高温では常誘電体相である $P4/mmm$ 構造に変化することを見いだしている。誘電分極の電場依存性の測定から見積もられた自発分極は室温において $0.8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、酸素八面体回転に起因するハイブリッド間接型機構で強誘電体となる他の酸化物の自発分極と比べて 1.5~4 倍ほど大きいことを明らかにし、互いに逆方向を向く電気双極子の打ち消し合いが、規則的に配列したカチオン欠陥の存在によって緩和される結果、大きな自発分極が得られるとの考察を行っている。また、この化合物が 750 K 以上で示す常誘電体相が、巨視的には $P4/mmm$ 構造をとるものの、局所的には TaO_6 八面体回転が起こり、その振幅が結晶格子とは異なる周期の変調構造 (インコメンシュレート構造) を生じるとともに、局所的に生じる電気双極子は結晶構造全体にわたって平均化され誘電分極はゼロになることを見いだしている。

第4章では、 $n=1$ のルドルスデン-ポッパー相である ARTiO_4 (A は Na 、 K 、 Rb 、 Ag であり、 R は希土類元素) を対象に、結晶構造、格子定数、対称性の温度変化、ならびに相転移の挙動を実験的に調べるとともに、電子構造と格子ダイナミクスを密度汎関数法により考察して、これらの化合物が室温で圧電体となることを明らかにしている。この系では、希土類元素のイオン半径が大きくなるほど a 軸と b 軸が短くなること、また、 Ag 系では a 軸と b 軸に沿って負の熱膨張が観察されることを見いだしている。前者については、 TiO_6 の回転に加えてこの八面体の変形が生じ、希土類イオンが大きくなるにつれて回転が抑えられると同時に変形が大きくなり、 c 軸方向には引っ張られ、 a 軸と b 軸方向には圧縮が生じることを明らかにしている。 Ag 系では Ag-O-Ti の共有結合を通じて 2 次ヤーン-テラー効果が働き、 TiO_6 が極度に変形する結果、 a 軸と b 軸方向に負の熱膨張が現れるという機構を提唱している。

終章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

氏名	吉田 傑
----	------

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、ルドルスデン - ポッパー相ならびにカチオン欠陥の規則的な配列を有するペロブスカイト型構造の酸化物を対象に、新規に合成した強誘電体あるいは圧電体結晶の構造、対称性、相転移の挙動を回折実験、非線形光学効果測定、誘電分極測定によって明らかにするとともに、密度汎関数法によるフォノン分散と全エネルギーの計算に基づいて強誘電性や圧電性が現れる機構を解明することを目標に研究した成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 新規のルドルスデン - ポッパー相である $\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ を合成し、放射光 X 線回折、中性子回折、光第二高調波発生測定、誘電分極の電場依存性の測定から、この化合物が室温において強誘電体であることを明確に示すとともに、密度汎関数法に基づく計算から ZrO_6 八面体の 2 種類の回転モードが結合することで電気双極子をもたらす自発的なイオンの変位が起こり、強誘電性が生じることを明らかにした。また、温度上昇に伴う強誘電体相から反強誘電体相への相転移が、 c 軸を回転軸とする八面体回転の同位相から逆位相への変化に基づいて起こることを見いだした。

2. $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ 組成の固溶体を合成し、一連の化合物が Sn の酸素八面体の回転に起因するハイブリッド間接型機構で室温において強誘電性を示すこと、また、この系ではキュリー温度が Ca 濃度に伴い単調に増加することを明らかにするとともに、この固溶体を含む多くの $n=2$ ルドルスデン - ポッパー相に対して、キュリー温度がトレランスファクターときわめて良い相関を持つことを見いだした。

3. A サイトカチオン欠損型の $\text{Y}_{1/3}\text{TaO}_3$ を対象に構造解析と誘電性の評価を行い、この化合物が室温で強誘電性を示すと同時にカチオン欠陥に起因して比較的大きな誘電分極を有することを明らかにした。また、高温の常誘電体相が八面体回転の周期的な変調に基づくインコメンシュレート構造を持つことを見いだした。

4. ARTiO_4 (A は Na 、 K 、 Rb 、 Ag であり、 R は希土類元素) が TiO_6 八面体の回転により反転対称性の破れた構造となること、 AgRTiO_4 が a 軸と b 軸に沿った負の熱膨張を示すことを見だし、後者に関しては、電子構造の考察に基づき、 Ag-O-Ti の共有結合性が TiO_6 八面体を歪ませる結果 ab 面内で負の熱膨張が現れるという機構を提案した。

以上、本論文は、酸化物結晶の反転対称性を破る新たな機構である酸素八面体回転に基づいて強誘電性あるいは圧電性を示す多くの新規複酸化物を見だし、結晶構造と誘電性の相関関係を回折実験と理論計算から明らかにすることに成功したものであり、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年2月18日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。