

京都大学	博士（工学）	氏名	鐘 承 超
論文題目	Development of Bismuth-based Mixed-anion Compounds toward Their Optical and Dielectric Functions (光・誘電機能を目指したビスマス系複合アニオン化合物の開発)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、単結晶を用いたビスマス系複合アニオン化合物の光・誘電特性の探索と構造的観点から新規光機能性材料の開発についてまとめたものである。論文は序論および5章から構成されている。</p> <p>ビスマス(元素記号:Bi)はその多彩な電子特性、例えば立体障害を持つ $6s^2$ 孤立電子対や強いスピン軌道相互作用等に由来して強誘電体、トポロジカル絶縁体や熱電材料など、幅広い機能性材料において注目されている。近年、$\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ ($M = \text{Nb}, \text{Ta}; X = \text{Cl}, \text{Br}$) を始めとするビスマス系層状酸ハロゲン化物は高安定性と高活性を併せ持つ可視光応答型水分解光触媒であることが発見された。従来の複合アニオン光触媒では、価電子帯の上端が非酸素アニオンで占められており、光反応過程での自己酸化分解が問題となっていたが、ビスマス系層状酸ハロゲン化物では、Bi_2O_2 層の酸素アニオンが価電子帯の上端に押し上げられ、安定な酸素生成光触媒として機能することが可能である。これまでの研究でその特異なバンド構造は Bi_2O_2 層が隣接した層から受ける静電作用と Bi^{3+} の $6s^2$ 孤立電子対の効果に由来することが判明した。また、$\text{Bi}_4\text{MO}_8\text{X}$ は極性構造を持つことから強誘電体としても注目されている。従来の酸化物強誘電体では、構造中の自発分極が光励起キャリアダイナミクスに影響を与えることが提案されているが、その詳細はほとんどわかっていない。</p> <p>このような背景のもと、本論文の第1章から第3章では $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Br}$ の単結晶を用いて光・誘電特性を探索し、極性構造が光励起キャリアダイナミクスに与える影響を考察した。また、光機能性を持つ新規ビスマス系複合アニオン化合物を開発するために、第4章では層の種類と積層パターンを変化させ、第5章では高压合成法を用いた。</p> <p>第1章では、Sillén-Aurivillius 型層状ペロブスカイト $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{X}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) の光・誘電特性を調べるために molten salt 法を用いた単結晶育成を行った。通常酸化物単結晶の育成では、徐冷することで高品質の単結晶が得られることが知られているが、複合アニオン化合物である $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{X}$ では、高温での Bi-O-X の揮発が問題となることが明らかになった。そこで、急冷条件を用いることで成分が揮発する問題を克服し、$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{X}$ 単結晶の育成に成功した。</p> <p>第2章では、$\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Br}$ 単結晶を用いてドメイン構造を観察した。単結晶の面内では強誘電 180° ドメインと強弾性 90° ドメインがナノスケールで生成し、帯電した強誘電 180° ドメイン壁が存在することも見出した。結晶中の特異なドメイン構造を $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Br}$ の高温での2段階相転移に基づいて考察した。ドメイン壁が光励起キャリアに与える影響はこれまで無視されてきた。本章では 90° と帯電 180° ドメイン壁が光励起キャリアダイナミクスに与える影響について提案した。</p>			

第3章では、単結晶と粉末試料の構造解析から、 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Br}$ の結晶構造はこれまで提唱されてきたペロブスカイト層の NbO_6 八面体回転を極性の起源とするものではなく、 Bi^{3+} と Nb^{5+} の変位に由来するものであることを示した。このような極性の起源はAruvillius型酸化物の Bi_2WO_6 と同じであり、Sillén-Aurivillius型酸ハライド化合物とAruvillius型酸化物の構造的相関性を明らかにした。 $\text{Bi}_4\text{NbO}_8\text{Br}$ の結晶構造は層内方向に高い分極（ $31.3 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ）を持つ他、その分極が面内だけではなく面間方向にも存在するという特徴を有していた。

第4章では、蛍石三層と二層ブロックが交互積層する新物質 $\text{Bi}_4\text{AO}_6\text{Cl}_2$ ($A = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)を合成した。結晶構造とバンドギャップは A^{2+} の種類によって変化し、すべての物質において可視光照射下で安定した水分解（酸素生成）が可能である。第一原理計算により、 $\text{Bi}_4\text{AO}_6\text{Cl}_2$ の価電子帯上端と伝導帯下端がそれぞれ蛍石三層と二層によって占有されていることが分かり、光励起電子と正孔が異なる層に分離される可能性について提案した。

第5章では、高圧合成法によって歪んだ PbFCI 構造を持つ新物質 BiSF を合成した。理論計算によると、高圧下では構造に歪みが存在しないものの、減圧によって生じる常圧相では孤立電子対に由来する構造歪みが起こることを明らかにした。 BiSF は小さいバンドギャップ（ 1.89 eV ）を持ち、 NaI のアセトニトリル溶液中で安定した光応答電流を発生させることができる。

結論では本論文で得られた結果を要約している。