

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	Zhao Qing
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
<p>Nature of chemical bonds in double perovskite-type oxide BaBiO₃ and related oxides visualized by synchrotron-radiation X-ray diffraction</p> <p>(放射光 X 線回折により可視化された二重ペロブスカイト型酸化物 BaBiO₃および関連酸化物の化学結合の性質)</p>			
論文審査担当者			
主 査 教 授 黒岩 芳弘 審査委員 教 授 木村 昭夫 審査委員 教 授 生天目 博文 (放射光科学研究センター)			
〔論文審査の要旨〕			
<p>BaBiO₃はよく知られたペロブスカイト型酸化物であるが、近年、(Ba, K)(Bi, Pb)O₃での超伝導の発見を契機に、BaBiO₃は超伝導材料等の母材料として、また、光ルミネッセンス材料として再び注目されるようになってきた。BaBiO₃内での電荷バランスを考えると、Biイオンは4価であるべきだが、Biイオンがいわゆるバレンススキッパーであることを考慮すると、3価と5価の状態を等確率でもつと考えるのが自然である。このことに関して、中性子回折実験による先行研究があり、Bi-O間の原子間距離の違いから結晶学的に異なる2つのBiイオンサイトが存在し、BaBiO₃はBサイト秩序型の二重ペロブスカイト型構造をもつことが提案されていた。従来、BiのようなX線吸収の大きな重元素とOのようなX線散乱能の低い軽元素を同時に含む物質の構造解析は主に中性子回折実験により行われてきた。一方、最近のX線構造解析技術の進展は目覚ましく、透過能の高い高エネルギー放射光X線を用いた回折実験を行えば、わずかな構造因子の違いまで識別できるような統計精度の高い回折データが計測できることがわかってきた。中性子を使わなければ構造解析できないという常識が変化しつつある。</p> <p>学位申請論文では、高エネルギー放射光X線回折実験によるBaBiO₃の電子密度レベルでの構造解析の成果が記されている。X線回折実験のアドバンテージを最大限に生かし、極めて精密な電子密度分布の可視化に成功している。Bi-O間の原子間距離の違いからBiイオンの価数を推定した中性子回折実験とは異なり、実空間で可視化されたBiイオンの大きさや電子数から一見してBiイオンの価数が識別でき、電荷秩序の直接証拠が視覚的に示されたことは高く評価できる。すべての温度範囲で、Bi⁵⁺-O間の化学結合に係る軌道混成がBi³⁺-O間のそれよりも大きいことが実験的に示されており、大変興味深い。</p> <p>BaBiO₃は、高温から温度を下げていくと最高温相のプロトタイプ構造としての立方晶相から菱面体晶相へ、そして単斜晶相 1 を経て別の単斜晶相 2 へ逐次相転移する。電子密度解析の結果からわかる化学結合の特徴から、立方晶相ではイオン結晶の様相を呈しており、菱面体晶相と単斜晶相 1 では3次元的なBi-O間の共有結合のネットワークが形成されることが示されている。最も興味深いことは、最低温相の単斜晶相 2 では、一つのBi³⁺-O間の</p>			

結合の長さが伸びることで単斜晶相 1 では観測されたBi³⁺-O間の結合電子が観測されなくなることである。このことから構造の2次元性がよりいっそう高くなり、BaBiO₃は低温で層状物質となることが示されている。この構造の低次元化とBaBiO₃が超伝導物質の母材料となることとの関連は明らかではないが、構造物性を議論するうえで重要な結晶構造の特徴が示されたと考える。これらの化学結合の特徴と構造の安定性については、学位申請論文の中で第一原理電子構造計算でも検討されており、実験と理論において相補的に優れた研究成果が示されている。

一方、BaBiO₃に関連する酸化物として酸素欠損による不定比のBaBiO_{2.5}について、電子密度レベルでの結晶構造と光ルミネッセンス特性との関連が議論されている。BaBiO_{2.5}は構造相転移せず特異なBi-O間結合による層状構造をもつこと、また、その層状構造により通常のBi化合物とは異なる近赤外の光ルミネッセンス特性をもつことが示されている。

本学位申請論文では、最新の放射光X線回折実験技術を用いて、Biのような重元素の電荷秩序構造を電子密度分布の中に実験的に明快に示していることが高く評価される。紹介された研究手法は、この物質系に限らず、他の物質系での構造物性をX線回折実験で議論する際の指標となるべきもので、教育的でもあり大きなインパクトを与えられられる。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公 表 論 文

- (1) Charge Order of Bismuth Ions and Nature of Chemical Bonds in Double Perovskite-type Oxide BaBiO₃ Visualized by Synchrotron Radiation X-ray Diffraction.
Qing Zhao, Tomohiro Abe, Chikako Moriyoshi, Sangwook Kim, Ayako Taguchi, Hiroki Moriwake, Hong-Tao Sun, and Yoshihiro Kuroiwa,
Japanese Journal of Applied Physics, accepted August 17, 2020.

参 考 論 文

- (1) Transformation of Perovskite BaBiO₃ into Layered BaBiO_{2.5} Crystals Featuring Unusual Chemical Bonding and Luminescence.
Hong Li, **Qing Zhao**, Bo-Mei Liu, Jun-Ying Zhang, Zhi-Yong Li, Shao-Qiang Guo, Ju-Ping Ma, Yoshihiro Kuroiwa, Chikako Moriyoshi, Li-Rong Zheng, and Hong-Tao Sun,
Chemistry A European Journal 2018, **24**, 8875–8882.
- (2) Cs₄PbBr₆/CsPbBr₃ Perovskite Composites with Near-Unity Luminescence Quantum Yield: Large -Scale Synthesis, Luminescence and Formation Mechanism, and White Light-Emitting Diode Application.
Ya-Meng Chen, Yang Zhou, **Qing Zhao**, Jun-Ying Zhang, Ju-Ping Ma, Tong-Tong Xuan, Shao-Qiang Guo, Zi-Jun Yong, Jing Wang, Yoshihiro Kuroiwa, Chikako Moriyoshi, and Hong-Tao Sun,
ACS Applied Materials & Interfaces, 2018, **10**, 15905–15912.
- (3) Ion-Exchangeable Microporous Polyoxometalate Compounds with Off-Center Dopants Exhibiting Unconventional Luminescence.
Dan-Dan Zhou, **Qing Zhao**, Fu-Ping Zhu, Zhi-Gang Zhang, Yang Zhou, Zi-Jun Yong, Ju-Ping Ma, Yoshihiro Kuroiwa, Chikako Moriyoshi, Yong-Zheng Fang, Jia-Li Gu, Jie Shu, Zhi-Yong Li, Jian-Mei Chen, Li-Rong Zheng, and Hong-Tao Sun,
Chemistry A European Journal 2018, **24**, 9976–9982.
- (4) X-ray-activated long persistent phosphors featuring strong UVC afterglow emissions.
Yan-Min Yang, Zhi-Yong Li, Jun-Ying Zhang, Yue Lu, Shao-Qiang Guo, **Qing Zhao**, Xin Wang, Zi-Jun Yong, Hong Li, Ju-Ping Ma, Yoshihiro Kuroiwa, Chikako Moriyoshi, Li -Li Hu, Li-Yan Zhang, Li-Rong Zheng, and Hong-Tao Sun,
Light: Science & Applications 2018, **7**, 88/1-11.
- (5) Defective [Bi₂O₂]²⁺ Layers Exhibiting Ultrabroad Near-Infrared Luminescence.
Hong Li, Xiao-Fang Jia, **Qing Zhao**, Ju-Ping Ma, Jian-Dang Liu, Bang-Jiao Ye, Yoshihiro Kuroiwa, Chikako Moriyoshi, Zhi-Yong Li, Qi Liu, Jun-Ying Zhang, and Hong-Tao Sun,
Chem. Eur. J. 2019, **25**, 12842–12848.
- (6) Defect-Triggered Phase Transition in Cesium Lead Halide Perovskite Nanocrystals.
Ju-Ping Ma, Jun Yin, Ya-Meng Chen, **Qing Zhao**, Yang Zhou, Hong Li, Yoshihiro Kuroiwa, Chikako Moriyoshi, Zhi -Yong Li, Osman M. Bakr, Omar F. Mohammed, and Hong-Tao Sun,
ACS Materials Letters 2019, **1**, 185–191.
- (7) Doping Induces Structural Phase Transitions in All-Inorganic Lead Halide Perovskite Nanocrystals.
Ju-Ping Ma, Jia-Kai Chen, Jun Yin, Bin-Bin Zhang, **Qing Zhao**, Yoshihiro Kuroiwa, Chikako Moriyoshi, Lili Hu, Osman M. Bakr, Omar F. Mohammed, and Hong-Tao Sun,
ACS Materials Letters 2020, **2**, 367–375.