

## 論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 ( 理 学 )	氏名	FAN DONGXIAO
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>Photoluminescence Properties of Distorted Titanates Investigated by X-ray Absorption Spectroscopy</p> <p>( X線吸収分光法による歪んだチタン酸化物のフォトルミネセンスの研究 )</p>			
論文審査担当者			
主 査	准教授	中島 伸夫	
審査委員	教 授	生天目 博文 (放射光科学研究センター)	
審査委員	教 授	木村 昭夫	
審査委員	教 授	森吉 千佳子	
〔論文審査の要旨〕			
<p>チタン酸化物は、チタン陽イオンを取り囲む酸素の配位数の違いによって、実用材料として有望なさまざまな性質を示す。原子構造と電子構造の観点から統一的な理解を得るために、申請者は、配位酸素がピラミッド型構造をとる <math>\text{TiO}_5</math> 多面体および八面体構造をとる <math>\text{TiO}_6</math> の蛍光特性を電子状態の視点から研究を行った。</p> <p><math>\text{TiO}_5</math> 多面体を基本構造にもつフレスノイト型チタン酸化物について、Ti 原子サイトの局所的な電子構造を明らかにするために、X 線吸収端近傍構造 (XANES) に基づいた解析を行った。</p> <p>希土類元素置換型の蛍光体は、カラーセンターと呼ばれる明確な局在中心をもつが、フレスノイト型チタン酸化物は、明確な局在中心をもたない自己賦活型蛍光体である。蛍光体として不可欠なギャップ中状態や、それを介した発光機構については、未解明のままであった。</p> <p>申請者は、XANES スペクトルの計測を行い、伝導帯の直下に酸素 <math>2p</math> 軌道と Ti <math>4p</math> が混成した分裂バンドが存在しており、これが紫外線吸収における励起電子の遷移先として機能していることを示し、さらに、この分裂バンドよりも下に励起電子の寿命の長い局在 Ti <math>3d</math> 準位が存在し、蛍光特性の発現につながっている発光機構を初めて明らかにした。</p> <p>一方、<math>\text{TiO}_6</math> 八面体構造を基本構造にもつ常誘電体チタン酸ストロンチウム (<math>\text{SrTiO}_3</math>) は、低温相でチタン陽イオンが変位する構造変化を示し、また、蛍光特性が現れることが報告されていたが、両者の関連が明確ではなかった。</p> <p>そこで申請者は、XANES 実験スペクトルと実験で得られた結晶構造パラメーターを用いた Full-potential 多重散乱理論に基づいた理論スペクトルを比較し、フレスノイト型チタン酸化物について、上述の分裂バンドやギャップ中状態の軌道のキャラクターを明らかにした。また、チタン酸ストロンチウムについては、チタン陽イオン周りの局所的な構造歪みを広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) に基づいた定量解析を行った。これらの解析結果から、<math>\text{TiO}_6</math> 八面体内でチタン陽イオンが体心位置から <math>0.06 \text{ \AA}</math> 程度 <math>c</math> 軸方向に変位することによって、<math>\text{TiO}_5</math> 多面体と同じ空間対称性を持つようになることを明らかにした。40 K 以下の</p>			

低温相では、紫外線照射によって  $c$  軸方向の原子振動の振幅が増加することを量的に見出し、これがブレスノイト型チタン酸化物と同様に蛍光特性を示すようになることを示した。

申請者が、 $\text{TiO}_5$  多面体を基本構造にもつチタン酸化物の蛍光特性について結晶構造と電子状態の両方の視点から新たな結論を導き出し、 $\text{TiO}_x$  多面体 ( $x = 4-6$ ) などの他のチタン酸化物に関する研究指針を示したことは高く評価できる。

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] Photoluminescence mechanism of self-activated titanate phosphors investigated by X-ray absorption spectroscopy under UV irradiation;  
Dongxiao Fan, Nobuo Nakajima, and Seiya Kato;  
Journal of Physics: Condensed Matter 32 (2020) 355503 (6 pages).

参考論文

- [1] Enhanced afterglow property of BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup>, Dy<sup>3+</sup> phosphors by adding Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>;  
Junfeng Ma, Dongxiao Fan, Bingbing Niu, and Xuena Lan;  
Functional Materials Letters, 10 (2017) 1750020 (4 pages).
- [2] The in situ growth of 3D net-like CNTs on C fiber;  
Junfeng Ma, Xuena Lan, Bingbing Niu, and Dongxiao Fan;  
Materials Chemistry and Physics, 192 (2017) 210-214.