

# 学位論文要旨

## Materials structure physics on ferroelectric titanates and their aerosol deposition films using synchrotron radiation X-ray diffraction

(放射光 X 線回折を用いた強誘電体チタン酸化合物と  
そのエアロゾルデポジション膜の構造物性)

氏名 安部 友啓

構造物性とは、物質の結晶構造と物性とを関連付けて議論する研究分野である。基本的に、強誘電体の物性は結晶構造に基づく。この意味において、強誘電体の物性は構造情報からある程度理解できる。強誘電性出現の可能性や自発分極の大きさは、結晶の対称性や原子座標から推定されることが多い。したがって、強誘電体は構造物性の恰好の研究対象として古くから研究されてきた。本研究では、放射光 X 線回折を用いた強誘電体チタン酸化合物の構造物性を研究した。本研究において、結晶構造解析のレベルを、実空間における電子分極の状態を可視化するレベルにまで拡張した。また、最先端の構造計測技術により、セラミックコーティングの成膜メカニズムを明らかにした。本研究は以下の 2 つのパートに分かれている。

### パート 1. ペロブスカイト型強誘電体 $\text{PbTiO}_3$ と $\text{BaTiO}_3$ の価電子密度分布の可視化

ペロブスカイト型酸化物の化学式は  $\text{ABO}_3$  で表さる。A サイトと B サイトの陽イオンの組み合わせにより圧電性や強誘電性など様々な誘電物性を示す。その中でも、B サイトにフェロアクティブな Ti イオンを有するチタン酸バリウム ( $\text{BaTiO}_3$ , BT) やチタン酸鉛 ( $\text{PbTiO}_3$ , PT) は古くから多くの研究がなされてきた。BT は高温相のプロトタイプ構造である立方晶構造から温度を下げていくと、正方晶構造、直方晶構造、菱面体晶構造へと逐次相転移する。一方 PT は立方晶構造から正方晶構造へと相転移するだけで逐次相転移しない。室温では BT と PT は正方晶で、ともに  $P4mm$  の対称性をもつ。しかし、それらの原子変位パターンや強誘電性は大きく異なる。正方晶歪み  $c/a$  は BT より PT の方が大きく、自発原子変位パターンも異なる。また自発分極の値は PT の方が BT に比べてかなり大きく、相転移温度も PT の方が高い。A サイト陽イオンが違うだけでこのように強誘電性が大きく異なるのは大変興味深い。第一原理計算から、ペロブスカイト型チタン酸化合物の強誘電的構造不安定性には、Ti-O 結合の共有結合性が重要な役割を果たしていることが示唆され、さらに PT では、Pb-O 結合も重要な役割を果たすと提案されている。一方、実験では、放射光粉末 X 線回折実験により、BT と PT の全電子密度分布が可視化され、PT の Pb-O 共有結合の直接的な証拠が示された。さらに、PT の静電ポテンシャル分布も放射光 X 線回折データから評価され、Pb イオンに電子分極を生じていることが示唆された。本研究では、PT 中の Pb イオンが電子分極していることの直接的な証拠を放射光 X 線回折実験で実証するために、価電子だけの空間分布を選択的に可視化する新しい手法を開発した。価電子密度分布に基づいて、BT と PT の強誘電性の違いを議論する。

放射光粉末 X 線回折実験は大型放射光施設 SPring-8 の粉末回折ビームライン BL02B2 で行った。最大エントロピー法(MEM)/リートベルト法により価電子密度分布を評価した。価電子密度分布の解析では、まず Pb, Ba, Ti, O 各原子の内殻電子構造をそれぞれ [Xe]4f<sup>14</sup>5d<sup>10</sup>, [Xe], [Ar], [He]2s<sup>2</sup> と仮定し、それらの散乱因子を第一原理計算により計算した。次に、その散乱因子とリートベルト解析で得られた結晶構造パラメータを用いて、内殻電子の構造因子  $F_{\text{cal}}^{\text{core}}$  を計算した。実測の構造因子  $F_{\text{obs}}^{\text{total}}$  から  $F_{\text{cal}}^{\text{core}}$  を差し引くことで価電子の構造因子  $F^{\text{val}}$  を決定した。最後に、この  $F^{\text{val}}$  を用いて MEM 解析することにより価電子密度分布を決定した。強誘電相において、PT では Pb イオンの孤立電子対が Pb-O 共有結合の反対方向に局在しており、電子分極を生じている様子を可視化することに成功した。一方 BT では、Ba イオンは分極しておらず Ba<sup>2+</sup> に完全にイオン化していることが明らかになった。価電子密度分布からイオン分極と電子分極をそれぞれ見積もり、その和として PT の自発分極を評価した。電子分極の自発分極への寄与は約 33% であり、その中でも Pb イオンの寄与が極めて大きい。これは、Pb イオンの *p* 軌道成分ライクな孤立電子対の非等方な空間分布に起因することが明らかになった。

## パート 2. エアロゾルデポジション法により形成された強誘電体 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> 膜の成膜メカニズム

エアロゾルデポジション(AD)法は、セラミックス微粒子をガスに混合したエアロゾルを基板などに吹き付けることで緻密で強固なセラミックス膜を室温で形成する技術である。AD 法の成膜メカニズムについては多くの機構が提案されている。その一つが「セラミックス微粒子の粒径が数ミクロン以下になると、粒子衝突により室温で塑性変形が起こり、粒子表面に新生面が形成・活性化され、それらの面が化学的に再結合することで緻密なセラミックス膜が形成される」というものである。本研究では、このメカニズムを確認するために、強誘電体 Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BiT) の出発原料粉末と AD 膜の結晶構造の特徴を放射光 X 線回折で調べた。これまでの BiT AD 膜の研究では、原料粉末の板状の粒子形状が成膜における *c* 軸配向の原因だと考えられていた。しかし、BiT は層状の結晶構造をもつことが知られている。したがって、粒子表面の新生面の形成と活性化が成膜に関係しているならば、BiT AD 膜の *c* 軸配向の原因はセラミックス粒子の形状ではなく、原料粉末の結晶構造にあるのではないかと考えた。そこで本研究では、このことを確認するために、板状ではない BiT 粉末を出発原料粉末として合成した。電子密度分布図で明らかになった BiT 原料粉末の特徴的な化学結合に基づいて BiT AD 膜の配向機構について考察した。

板状ではない BiT 粉末を固相反応法により合成した。放射光 X 線回折実験は SPring-8 の BL02B2 で行った。リートベルト解析の結果、今回作成した板状ではない BiT でも、板状の BiT と同等の結晶構造をもつことが確認できた。電子密度解析の結果、BiT 原料粉末は本質的に *c* 軸方向に層が積層した層状の結晶構造をもつことがわかった。また、BiT AD 膜は原料粉末が板状でなくても *c* 軸配向することが明らかになった。これらの結果から、BiT AD 膜が *c* 軸配向する起源は原料粉末の形状ではなく、化学結合の異方性に起因する層状の結晶構造であるといえる。したがって、AD 法では、粒子衝突による粒子表面の新生面の形成と活性化により、結合の弱い面が再結合することでセラミックス膜が形成されると結論付けられる。