

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	安部 友啓
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>Materials structure physics on ferroelectric titanates and their aerosol deposition films using synchrotron radiation X-ray diffraction</p> <p>(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)</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 奥田 太一 (放射光科学研究センター)			
〔論文審査の要旨〕			
<p>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。本学位申請論文では、強誘電体チタン酸化物の構造物性について、SPring-8 の高エネルギー放射光 X 線回折を用いて得られた 2 つの研究成果について議論している。1 つは、価電子密度分布を精密に可視化する実験手法を開発したことに関する成果で、この成果により結晶構造可視化技術が電子分極の状態を目視できるレベルにまで達している。もう 1 つは、セラミックコーティングの構造解析に関する成果で、出発原料粉末の化学結合の状態とコーティングの状態を一对一对応させた議論を行うことにより成膜メカニズムが明らかにされている。以下にこれら 2 つの成果について評価を記す。</p> <p>①ペロブスカイト型強誘電体 PbTiO_3 と BaTiO_3 の価電子密度分布の可視化</p> <p>化学式が ABO_3 で表されるペロブスカイト型酸化物には、優れた強誘電性を示すものが多く、その中でも、<i>B</i> サイトにフェロアクティブな Ti イオンを含むチタン酸バリウム (BaTiO_3, BT) やチタン酸鉛 (PbTiO_3, PT) は古くから多くの研究がなされてきた。BT と PT を比較すると、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。<i>A</i> サイト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理由として、孤立電子対をもつ Pb^{2+} イオンによる電子分極が提唱されてきた。しかし、その分極状態は実験で直接可視化されてはいない。本学位申請論文では、PT 中の Pb^{2+} 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実験手法が開発されている。非常に丁寧に計測された価電子のみの構造因子を最大エントロピー法/リートベルト法により解析した結果、Pb^{2+} イオンの孤立電子対が Pb-O 共有結合の反対側に局在していること、また、Pb^{2+} イオンが孤立電子対の非等方な 6p 軌道成分の空間分布により電子分極していること等の可視化に成功している。この結果は、BT 中の Ba^{2+} イオンが電子分極しないことと対照的である。本論文では、強誘電体に対して価電子密度分布の可視化技術が示されているが、この技術は強誘電体に限ったことではないため、他の物質群を扱う研究者にも大きなインパクトを与える。</p>			

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 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ 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だけ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。焼結せずにセラミックスのコーティングを行う技術としてすでに実用化されており、多くの製品が製造されている。しかし、成膜メカニズムについてはいくつかの議論があり、完全には理解されていない。本学位申請論文では、AD法による成膜メカニズムを解明するために、強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BiT)について、出発原料粉末とそのAD膜の結晶構造の特徴を放射光X線回折で調べている。粒形状に異方性のないBiT原料粉末を固相反応法により合成し、AD法で成膜したところ、極めてc軸配向度の高いAD膜が得られることを見出している。原料粉末の電子密度分布を解析した結果、成膜に使用した原料粉末は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ことから、そのAD膜がc軸配向する起源は原料粉末の化学結合の異方性に起因すると結論付けている。この実験成果は、セラミックス微粒子が衝突により粒径が数ミクロン以下になると室温で塑性変形し、粒子表面に新生面が形成・活性化され、それらの結合の弱い面どうし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AD法による成膜メカニズムの一つをサポートする実験成果である。原料粉末とAD膜の結晶構造を最先端の構造可視化技術で比較することで得られた成果として大いに評価できる。

本学位申請論文では、以上のような2つの研究成果が、最新の放射光X線回折実験技術を駆使して得られている。実験的に可視化された価電子密度分布は、構造物性を議論する際、第一原理計算が理論的に可視化する価電子密度分布と相補的に利用できるほどの高精度なレベルに達しており、今後の物性研究における構造評価に重大な影響を与える研究成果と考えてよい。一方、コーティングに関する研究では、AD法の成膜メカニズムを説明する明快な研究成果が示されている。日本溶射学会から解説記事執筆の依頼がされていることからわかるように産業界に与えたインパクトも大きい。メカニズムを解明しないと技術の信頼は得られないため、製品の信頼を後押しするこのような基礎研究は高く評価されるべきである。

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) Visualization of spontaneous electronic polarization in Pb ion of ferroelectric PbTiO₃ by synchrotron-radiation x-ray diffraction.
Tomohiro Abe, Sangwook Kim, Chikako Moriyoshi, Yuuki Kitanaka, Yuji Noguchi, Hiroshi Tanaka, and Yoshihiro Kuroiwa,
Applied Physics Letters **117**, 252905 (2020).
- (2) Synchrotron radiation X-ray diffraction evidence for nature on chemical bonds in Bi₄Ti₃O₁₂ ceramic powders and grain-orientation mechanism of their films formed by aerosol deposition method.
Tomohiro Abe, Lin Wu, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Muneyasu Suzuki, Kentaro Shinoda, Rintaro Aoyagi, and Jun Akedo,
Japanese Journal of Applied Physics **59**, SPPA04 (2020).

参考論文

- (1) 放射光 X 線回折を利用したセラミックコーティングの構造評価。
安部友啓, 黒岩芳弘,
溶射 **58** (1), 24-30 (2021).
- (2) Development of an apparatus for Bragg coherent X-ray diffraction imaging, and its application to the three dimensional imaging of BaTiO₃ nano-crystals.
Kenji Ohwada, Kento Sugawara, **Tomohiro Abe**, Tetsuro Ueno, Akihiko Machida, Tetsu Watanuki, Shintaro Ueno, Ichiro Fujii, Satoshi Wada, and Yoshihiro Kuroiwa,
Japanese Journal of Applied Physics **58**, SLLA05 (2019).
- (3) Structural fluctuation of Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃ in the cubic phase.
Shota Noda, Yuto Yokoi, Yuki Nakahira, **Tomohiro Abe**, Ichiro Fujii, Takahiro Wada, Chikako Moriyoshi, and Yoshihiro Kuroiwa,
Japanese Journal of Applied Physics **58**, SLLA06 (2019).
- (4) Electric-field-induced structural changes for cubic system of lead-free and lead-based perovskite-type oxides.
Sangwook Kim, Shota Noda, **Tomohiro Abe**, Yuto Yokoi, Yuki Nakahira, Chikako Moriyoshi, and Yoshihiro Kuroiwa,
Japanese Journal of Applied Physics **59**, SPPA05 (2020).
- (5) Synchrotron-radiation X-ray diffraction evidence of the emergence of ferroelectricity in LiTaO₃ by ordering of a disordered Li ion in the polar direction.
Zhi-Gang Zhang, **Tomohiro Abe**, Chikako Moriyoshi, Hiroshi Tanaka, and Yoshihiro Kuroiwa,
Applied Physics Express **11**, 071501 (2018).
- (6) Study of materials structure physics of isomorphic LiNbO₃ and LiTaO₃ ferroelectrics by synchrotron radiation X-ray diffraction.
Zhi-Gang Zhang, **Tomohiro Abe**, Chikako Moriyoshi, Hiroshi Tanaka, and Yoshihiro Kuroiwa,
Japanese Journal of Applied Physics **57**, 11UB04 (2018).