

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	加藤 盛也
学位授与の要件	学位規則第 4 条第①・2 項該当		
論 文 題 目			
Electric-field Dependence of Local Structure in BaTiO ₃ Probed by X-ray Absorption Spectroscopy and Reverse Monte Carlo Calculations (X 線吸収分光法と逆モンテカルロ計算による BaTiO ₃ における局所構造の電場依存性)			
論文審査担当者			
主 査	准教授	中島 伸夫	
審査委員	教 授	黒岩 芳弘	
審査委員	教 授	木村 昭夫	
審査委員	教 授	松村 武	
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文(本研究)は、セラミックス強誘電体の代表物質であるチタン酸バリウム (BaTiO₃) を対象物質として、電場下における電子状態と局所構造を X 線吸収分光測定 (XAS) により調べ、両者と誘電性との相関解明を目的としている。特に、実験に加えて、計算機の性能向上により近年一般的になってきた逆モンテカルロ法 (RMC 法) に基づくシミュレーションの併用により、チタン酸バリウムの誘電特性の微視的な発現機構に新たな知見を与えている点が興味深い。</p> <p>論文は全 6 章から構成されている。序論 (第 1 章)、チタン酸バリウムの物性 (第 2 章)、実験方法 (第 3 章) に続けて、チタン (Ti) K 吸収端 XAS の実験結果 (第 4 章) とバリウム (Ba) K 吸収端 XAS の実験結果およびシミュレーション結果 (第 5 章) がそれぞれの考察とともに説明されている。最後の第 6 章で、Ti K および Ba K 両吸収端の結果をもとにして、チタン酸バリウムの電場に対する応答を結晶単位格子内の各構成元素の動きとして実空間的なモデル図にまとめている。</p> <p>実験結果 (第 4 章・第 5 章) について、さらに説明を加える。第 4 章の Ti K 吸収端 XAS の実験結果から、電場により Ti と酸素の共有結合が強まることに加え、Ti と Ba 間の静電的相互作用も変化することを実験的に初めて見出している。この結果は、ボルン有効電荷の考えにより酸素を介した Ti および Ba の共有結合性の増大であると結論している。</p> <p>第 5 章では、初めに Ba K 吸収端の実験結果を示している。一般に、原子番号の大きな原子の XAS では、原子番号の小さい原子に比べ、解析の要となる X 線エネルギーに依存した吸収の振動構造 (EXAFS 振動) を抽出するのが困難である。本論文では、試料に印加する電場の大きさに依存した相対的な変化に着目することで、ノイズに埋もれてしまいがちなわずかな変化を効果的に抽出することに成功している。さらに、EXAFS 振動をフ</p>			

ーリエ解析して得られる構成元素の実空間分布の再構成を行っている。これには、X線により放出された光電子の散乱パスを一つ一つ取捨選択する従来型の解析手法ではなく、単位格子を結晶軸方向に $6 \times 6 \times 6$ 倍積み上げたクラスターを作成し、そのクラスター内での散乱パスをひとまとめに計算する手法（RMC法）を用いている。これにより、電場下におけるTiの原子変位量のわずかな増加を捉えることに成功している。（この計算手法は国際共同研究によるものであることは特筆に値する。）

第6章では、電場下における原子変位について考察を深めている。最適モデル化されたクラスターから得られる格子定数は既報のX線回折実験と同程度の大きさであり、整合性がとれている。さらに、得られた構造モデルから単位格子内の原子間距離を計算すると、実験で観測されたTiと酸素およびBaと酸素の電子軌道混成の変化を定性的に支持する結果を得ている。このことから、RMC法から導かれた構造モデルが局所構造と電子状態の両方の観測結果を反映していると結論している。すなわち、電場下においてTiの変位量が増大し、誘電分極の主因であるTiと酸素の電子軌道混成に加え、BaとOの電子軌道混成も増大することで、チタン酸バリウムの電場下における分極の増加が引き起こされることを突き止めている。

本研究にて提案されるX線吸収分光測定とRMC法を用いたシミュレーションという一連の解析手順は、チタン酸バリウムやそれに関連する類似の結晶構造をもつ誘電体の物性研究に新たな知見をもたらすものである。

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られる。

備考：審査の要旨は、1,500字以内とする。