

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	Mingyang SHAO
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>Ferroelectric phase transitions in perovskite-type oxides and their composites studied by synchrotron radiation X-ray diffraction</p> <p>(放射光 X 線回折を用いたペロブスカイト型酸化物とその複合体における強誘電相転移の研究)</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	島田 賢也	
審査委員	主任研究員	押目 典宏 (量子科学技術研究開発機構)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>本論文では、化学式が ABO_3 と書けるペロブスカイト型強誘電体とその複合体について、SPring-8 での放射光 X 線回折実験 (SXR) により得られた構造物性研究の成果が報告されています。</p> <p>第 1 章の序論では、研究背景や目的が明確に述べられており、第 2 章と第 3 章では、実験試料や装置、データ解析手法についての説明が詳細に行われています。第 4 章と第 5 章で、2 つのトピックスに関する研究成果が報告されており、第 6 章ではまとめが行われています。</p> <p>一般に、強誘電体の物理は格子系の物理であり、これまでの研究では、単位格子内の原子配置などの結晶構造を理解すれば、誘電物性や相転移の起源が理解できると考えられてきました。しかし、本論文では、より詳細に誘電体の構造物性を理解するためには、価電子密度レベルでの構造解析が必要であること、また、物質内がすべて均一な構造と考えるのではなく、複合構造を仮定しての構造解析も重要であることが示されています。</p> <p>第 4 章では、一つ目のトピックスとして、ペロブスカイト型酸化物における強誘電相転移を誘起する格子不安定性の可視化に関する研究が紹介されています。相転移するペロブスカイト型酸化物 $BaTiO_3$ と $KNbO_3$、相転移しない $BaZrO_3$ と $KTaO_3$ について、立方相における価電子の空間分布を SXR データから最大エントロピー法で選択的に可視化し比較することで、相転移を支配している化学結合の特徴が特定されています。相転移する $BaTiO_3$ と $KNbO_3$ では、Ti-O および Nb-O 間にそれぞれ価電子密度分布の重なりがあり、Ti-3d と O-2p 軌道、Nb-4d と O-2p 軌道がそれぞれ軌道混成していることが実験的に証明</p>			

されています。一方、相転移しない BaZrO_3 と KTaO_3 では、 Zr-O および Ta-O 間の化学結合はイオンの、価電子密度分布の重なりがないことが示されています。強誘電相転移は、従来、長距離クーロン力（強誘電状態を好む）と短距離反発力（非極性立方晶構造を好む）との微妙なバランスに支配されているといわれてきました。もし $B-O$ 間で電子を共有することができるのであれば、負の電荷をもつ電子雲同士の重なりによる短距離反発力が弱まり、温度の低下に伴い原子間距離が減少しても効果的に長距離クーロン力と調和し、フォノンのソフトモードの凍結を許容することで相転移を誘起することができます。この概念が本研究によって実証されたことは高く評価されます。

第5章では、二つ目のトピックスとして、ペロブスカイト型酸化物複合体における構造傾斜領域 SGR の形成に関する研究が紹介されています。強誘電体 BaTiO_3 (BT) ナノ粒子の表面に強誘電体 KNbO_3 (KN) をエピタキシャル成長させた BT-KN コア-シェル粒子の結晶構造が、300 K から 800 K の温度範囲で調べられています。複合構造を仮定して構造解析することで、BT コアと KN シェルは接合界面では、擬立方晶構造で接合していることが明らかにされています。また、界面近傍では、格子ひずみが緩やかに変化する構造傾斜領域が存在し、その領域は、BT と KN の結晶構造の対称性のミスマッチが大きいほど大きいことも示されています。構造傾斜領域が存在すると、誘電率が大きくなることが期待されるため、この成果は、高誘電材料を合成するための設計指針としても重要と考えられます。

以上、得られた2つの成果は、強誘電体の物性物理学分野において大きなインパクトがあり、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ます。