

ウルシハラ ダイスケ

氏 名 漆原 大典
学位の種類 博士 (工学)
学位記番号 博第1109号
学位授与の日付 平成30年3月26日
学位授与の条件 学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目 回折法と顕微法による機能性化合物の結晶学的研究
(Crystallographic Study on Functional Compounds by
Diffraction and Microscopy Methods)

論文審査委員 主査 准教授 浅香 透
教授 福田 功一郎
教授 柿本 健一
教授 田中 勝久
(京都大学)

論文内容の要旨

高効率、省エネルギーのデバイスが求められる中で材料開発の位置づけは重要性を増している。結晶学的評価による物性の起源の解明は機能性材料の開発を行う上で、合成、特性評価と共に必要不可欠となっている。本論文はX線および電子線をプローブとし、回折法と顕微法を併用した精緻なマルチスケール構造評価により、結晶構造と組織の詳細を明らかにするとともに物性との相関を検討した。対象物質は広義の電子材料とし、新規デバイス等の開発に供する指針を得ることを目的とした。以下に示した全7章から構成されている。

第1章は序論であり、研究の背景となる機能性材料開発に求められる結晶学的評価の必要性を示し、マルチプローブでの結晶構造評価について述べた。また、結晶構造と対象とした物性の関係についても示した。

第2章では、回折法および顕微法の特徴について述べた。X線と電子線をプローブに用いることの利点や構造評価における特徴を示した。

第3章では、層状ペロブスカイト強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の結晶学的評価を行った。これまで議論となっていた空間群を制限視野電子回折により Pa と決定した。単結晶構造解

析から見積もった点電荷モデルによる自発分極値は実験的な値とよく一致した。暗視野法による強誘電ドメイン観察では 180° ドメインおよび 90° ドメインが観察され、 a 軸に平行な成分を持つ分極ベクトルが確認された。走査透過電子顕微鏡法による環状明視野像を用いた構造像観察では、自発分極に起因する Bi および Ti のイオン変位を直接観察することに成功した。自発分極の起因となるイオン変位を平均構造および局所構造において評価し、イオン分極が支配的であることを明らかにした。

第 4 章ではペロブスカイト関連化合物である $\text{Ba}_3\text{Re}_2\text{O}_9$ 型構造を有する 3 種の新規化合物を高圧合成により作製し、結晶学的評価を行った。 $\text{Ba}_3\text{W}_2\text{O}_9$ は空間群 $R\bar{3}m$ を持ち、常圧相である $\text{Cs}_3\text{Ti}_2\text{Cl}_9$ 型構造から $\text{Ba}_3\text{Re}_2\text{O}_9$ 型構造へと圧力誘起で構造相転移することを明らかにした。Ba イオンと W イオンの圧縮率の違いが起因と考えられ、六方晶ペロブスカイトで見られる圧力誘起構造相転移との類似性を示した。 $\text{Sr}_3\text{W}_2\text{O}_9$ では Ba サイトを Sr で置換することによる化学的圧力が生じ、構造歪みを示すことを明らかにした。更に温度誘起での逐次相転移を発見し、 WO_6 八面体の回転角が秩序変数となることを示した。 $\text{Sr}_3\text{Re}_2\text{O}_9$ においても構造中の八面体の回転と歪が存在するが、 $\text{Sr}_3\text{W}_2\text{O}_9$ とは異なる構造であることを示した。物性測定においても相転移が確認され、 Re^{6+} イオンの持つ d 電子の寄与により $\text{Sr}_3\text{W}_2\text{O}_9$ とは異なる歪を持つことが示唆された。

第 5 章では電子強誘電体 TmFe_2O_4 の結晶学的評価を行った。物性測定および消滅則から空間群を Cm と決定した。また、構造解析の結果から希土類イオンの c 軸方向への位置の乱れが観察され、自発分極の起因となることが示唆された。暗視野像およびナノビーム電子回折から得られた回折パターンから超構造に起因する散漫散乱が回転双晶のナノドメインにより表れることを示し、リラクサーのような振る舞いを示す起因であることを示した。

第 6 章では層状炭化物熱電変換材料の関連化合物である新規層状酸炭窒化物 $(\text{Al,Si})_7(\text{O,C,N})_6$ の構造評価を透過型電子顕微鏡と粉末 X 線回折により行った。本物質が層状構造を有することを直接観察した。リートベルト法により構造の精密化を行い、構造の不規則性が積層の異なる 4 つの構造の平均として表されることを示した。また、これらの層状化合物ではアニオンサイトの酸化及び窒化が積層構造の変化に起因すると考えられ、合成条件による積層構造の制御の可能性が示唆された。

第 7 章は総括であり、第 3 章から 7 章までで得られた結果をまとめると共に、本研究における波及効果を示した。マルチスケールでの構造評価により結晶構造、組織両面から物性に関する議論を行った。圧力誘起やイオン置換などによる物質の結晶学的な変化に関する知見を得ることができ、材料設計の指針が得られた。また、このようなマルチスケールでの評価手法は他の物質系に対しても有用であり、結晶学的評価において必要な方針であることを示した。

論文審査結果の要旨

本論文は、X線および電子線をプローブとし、回折法と顕微鏡法を併用したマルチスケール構造評価により、結晶構造と組織の詳細を明らかにするとともに物性との相関を検討したものである。対象物質は広義の電子材料とし、新規デバイス等に供する材料設計の指針を得ることを目的としており、結晶学的観点で検討を行っている。

層状ペロブスカイト強誘電体 $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ の構造評価では、これまで議論となっていた強誘電相の空間群を電子回折の解析により、新たに Pa であることを提案している。単結晶 X線構造解析から見積もった点電荷モデルによる自発分極値は実験値とよく一致することを示した。また、走査透過型電子顕微鏡法により、自発分極に起因する Bi および Ti のイオン変位を直接観察することに成功している。平均構造および局所構造解析により、複雑なイオン変位および配位多面体の歪みを明示した。以上により本系の自発分極はイオン分極が支配的であることを示している。

ペロブスカイト関連化合物である $\text{Ba}_3\text{Re}_2\text{O}_9$ 型構造を有する 3 種類の新規遷移金属酸化物を高圧合成法により合成し、構造評価を行っている。 $\text{Ba}_3\text{W}_2\text{O}_9$ では常圧相から高圧相への圧力誘起構造相転移を、 $\text{Sr}_3\text{W}_2\text{O}_9$ および $\text{Sr}_3\text{Re}_2\text{O}_9$ では温度誘起での構造相転移を観測した。つまり、ここでは、外部圧力（物理的圧力）および内部圧力（化学的圧力）の効果に起因した結晶構造の変化を明らかにしている。このような圧力効果は各金属サイトの圧縮率の差異を顕にし、上記の相転移に関係すると考察している。本系のような層状ペロブスカイト酸化物についても温度や圧力の変化により遷移金属-酸素八面体の回転や結合角が変化し、構造相転移を示すことを明らかにすることで、ペロブスカイト関連構造における配位多面体の回転モードに関係した構造相転移の普遍性を指摘している。

電子強誘電体 TmFe_2O_4 について、これまで結晶構造の詳細は明らかにされていなかったが、結晶学的評価により、単斜晶系の構造を新たに提案している。精密構造解析の結果から希土類イオンの原子変位の不規則性を明らかにし、自発分極の起因となることを示している。また、散漫散乱が回転双晶のナノドメインにより表れることを示し、リラクサー様の振舞いを示す起因であると考察した。

層状炭化物熱電変換材料の関連化合物である新規層状酸炭窒化物 $(\text{Al,Si})_7(\text{O,C,N})_6$ を合成し、構造評価を行っている。本物質が層状構造を有することを高分解能電子顕微鏡法により観察した。リートベルト法により解析的に示された構造不規則性が積層様式の異なる 4 種の構造ユニットの混合の結果であると考察している。これらの層状化合物ではアニオンサイトの酸化及び窒化が積層構造と密接に関係していることを示し、積層構造の制御の可能性を指摘している。

以上、本論文はマルチスケール構造評価により、種々の物質において結晶構造と物性の相関を明らかにし、材料開発に対する重要な指針を示している。また、精緻で確度の高い研究を展開した結果、多くの学術的に意義深い知見を得ており、未解明の課題についても明らかにしている。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として十分に価値があるものと認められる。