

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 $Ba_3Re_2O_9$ 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。 $Ba_3W_2O_9$ は空間群 $R\bar{3}m$ を持ち、常圧相である $Cs_3Ti_2Cl_9$ 型構造から $Ba_3Re_2O_9$ 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。 $Sr_3W_2O_9$ 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。 $Sr_3Re_2O_9$ においても構造中の八面体の回転と歪が存在するが、 $Sr_3W_2O_9$ 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 $Sr_3W_2O_9$ 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 $(Al,Si)_7(O,C,N)_6$ 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。