

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	PbVO ₃ の結晶構造、電子構造に対する元素置換効果
Title(English)	Effect of Elemental Substitution on Crystal and Electronic Structures of PbVO ₃
著者(和文)	尾形昂洋
Author(English)	Takahiro Ogata
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11060号, 授与年月日:2019年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:東 正樹,伊藤 満,舟窪 浩,若井 史博,笹川 崇男
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11060号, Conferred date:2019/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名		尾形 昂洋	
論文審査 審査員		氏 名		職 名		氏 名	職 名
	主査	東 正樹		教授		笹川 崇男	准教授
	審査員	伊藤 満		教授	審査員		
		舟窪 浩		教授			
		若井史博		教授			

論文審査の要旨（2000 字程度）

本論文は、「Effect of Elemental Substitution on Crystal and Electronic Structures of PbVO₃ (PbVO₃ の結晶構造、電子構造に対する元素置換効果)」と題して英語で書かれており、Chapter 1 から Chapter 5 の計 5 章から構成されている。本論文の目的は、巨大な正方晶歪みを持つペロブスカイト型酸化物 PbVO₃ に種々の元素置換を施し、結晶構造や電子状態に及ぼす影響を明らかにすると共に、負熱膨張や強弾性の機能を実現することである。以下に各章毎の要点を記す。

Chapter 1 “General Introduction”では、本論文の研究背景、目的、概要、及び章構成を示している。

Chapter 2 “Structural Change and Negative Thermal Expansion in PbVO_{3-x}F_x”では、V⁴⁺への電子ドーブが PbVO₃ の正方晶歪み低減に効果的との先行報告に基づき、O²⁻を F で置換した PbVO_{3-x}F_x を合成し、アニオン置換によっても電子ドーブによる正方晶歪みの低減が起こること、 $x=0.21$ では昇温によって正方晶－立方晶構造相転移が発現し、平均の単位格子体積が 4.0 %収縮する負熱膨張を示す事を明らかにしている

Chapter 3 “Structural Change and Negative Thermal Expansion in PbV_{1-x}Cr_xO₃ ($x \leq 0.4$)”では、V⁴⁺の一部を t_{2g}^2 である事からヤーン・テラー歪みを起こさない Cr⁴⁺で置換した、PbV_{1-x}Cr_xO₃ ($x \leq 0.40$)の結晶構造変化、負熱膨張等の特性評価を行った。PbTiO₃ ($c/a = 1.06$)と同程度の構造歪みをもつ $x = 0.25$ の試料 ($c/a = 1.07$) を用いて応力・歪み測定を行った結果、一軸圧縮応力でドメイン方向が変化する、強弾性を示すことが分かった。また、室温付近で構造相転移を示す $x = 0.30$ で電気抵抗率測定を行った結果、半導体的挙動（正方晶相）から金属的挙動（立方晶相）へと電気特性が変化している。これは、立方晶相への転移に伴い、 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} の t_{2g} 軌道が 3 重縮退し、 d_{xy} 軌道秩序が解けたことを意味する。

Chapter 4 “Charge Transfer Transition in Heavily Cr Substituted PbVO₃”では、上 Cr 高ドーブ側の PbCr_{1-x}V_xO₃ ($x \leq 0.60$)の結晶構造と電子状態について調査した。Pb-4f の硬 X 線光電子スペクトルから、 $x = 0.35$ では Pb²⁺と Pb⁴⁺が共存し、 $x = 0.40$ では Pb²⁺のみになることが示された。これは、 $x = 0.35$ までは常圧相 PbCrO₃ (Pb_{0.5}²⁺Pb_{0.5}⁴⁺Cr³⁺O₃)と同様に Pb²⁺と Pb⁴⁺への電荷不均化が起こっており、 $x = 0.40$ で高压相 PbCrO₃ (Pb²⁺Cr⁴⁺O₃)の価数状態に変化したことに対応する。単位格子体積の収縮は、Cr の価数増加によって、ペロブスカイトの骨格をなす Cr-O 結合長が小さくなるためであると説明づけることができる。

Chapter 5 “General Conclusion”では、本研究における結果を総括し、今後の展望を述べている。

以上を要するに、本論文は PbVO₃ に化学置換を施すことで負熱膨張や強弾性を実現、そのメカニズムを明らかにした点で、理学上ならびに科学技術上貢献するところが大きい。よって博士（理学）の学位論文として十分価値があるものと認められる。

注意：「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチリポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。