

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	巨大負熱膨張物質における局所構造と電荷分布の解明
Title(English)	Clarification of local structures and charge distributions in giant negative thermal expansion materials
著者(和文)	西久保 匠
Author(English)	Takumi Nishikubo
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11388号, 授与年月日:2020年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:東 正樹,神谷 利夫,舟窪 浩,笹川 崇男,山本 隆文
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11388号, Conferred date:2020/3/26, 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	西久保匠	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	東 正樹	教授	山本隆文	准教授
	審査員	神谷利夫	教授		
		舟窪 浩	教授		
	笹川崇男	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Clarification of local structures and charge distributions in giant negative thermal expansion materials (巨大負熱膨張物質における局所構造と電荷分布の解明)」と題して英語で書かれており、Chapter 1 から Chapter 6 の計 6 章から構成されている。本論文の目的は、複数のメカニズムを負熱膨張材料に導入することで、動作温度範囲調整のための元素置換による体積変化量の減少を最小化すると共に、局所構造解析や電荷分布の解明を通して、負熱膨張発現機構を詳細に理解することである。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 “Experimental Methods”では、試料の高圧合成や実験の詳細を述べている。

Chapter 3 “Negative Thermal Expansion Optimized by Polarization Controlling in Solid Solution of BiInO_3 and $\text{BiZn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$ ”では、A サイト (Bi) の変位により自発分極を生じる BiInO_3 と、 BO_6 八面体内での B サイトイオンの変位から自発分極を生じる $\text{Bi}_2\text{ZnTiO}_6$ ($\text{BiZn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_3$, BZT)の固溶体を合成し、結晶構造と負熱膨張特性の評価を行った。その結果、体積収縮を保ったままで温度履歴を削減する事に成功し、 BiInO_3 由来の Bi の変位は減少する一方で、BZT 由来の B サイトの八面体中心からの変位は増加することを明らかにした。

Chapter 4 “Optimized Negative Thermal Expansion Induced by Gradual Intermetallic Charge Transfer in $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x\text{NiO}_3$ ”では、 $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ の特異な電荷分布を持ち、高圧下で Bi-Ni 間電荷移動により $\text{Bi}^{3+}\text{Ni}^{3+}\text{O}_3$ へと相転移する BiNiO_3 の Bi の一部を $\text{Sb}^{3+}, \text{Sb}^{5+}$ の電荷の自由度がある Sb で置換し、温度ヒステリシスが低減した負熱膨張を目指した。 $\text{Bi}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{NiO}_3$ では高温相自身が二次的な相転移を示すことから温度履歴が小さく、動作温度が 100 K の温度幅で線熱膨張係数が -100 ppm/K と、 BiNiO_3 ベースの負熱膨張材料としては理想的な特性が実現した。また、低温相では $\text{Bi}^{3+/5+}$ が短距離秩序している事を明らかにした。

Chapter 5 “Enhanced Negative Thermal Expansion Induced by Simultaneous Charge Transfer and Polar-Nonpolar Transitions”では、 BiNiO_3 の電荷移動相転移と BiFeO_3 の極性構造との共存による負熱膨張実現を目指し、 $\text{BiNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の研究を行った。 $0.25 \leq x \leq 0.50$ では、 BiFeO_3 と同様の極性の菱面体晶から非極性の斜方晶相への相転移による負熱膨張が確認された。さらに、PDF 解析による局所構造解析と硬 X 線光電子分光実験から、低温相である極性菱面体晶では BiNiO_3 同様の $\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}^{5+}$ の電荷不均化が起こっており、この負熱膨張では、電荷移動に加えて強誘電-常誘電相転移の寄与があるため、体積変化量は電荷移動のみから予想される値よりも増強されることが明らかとなった。

Chapter 6 General Conclusion では、本論文を総括し、今後の展望について述べた。

以上を要するに、本論文は複数のメカニズムを導入することで温度履歴や体積変化量の減少を削減した負熱膨張を実現、局所構造と電荷分布解析でそのメカニズムを明らかにした点で、理学的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。