

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Development of Novel Ferroelectrics Utilizing Distortions of Non-Lead Cations
著者(和文)	福田真幸
Author(English)	Masayuki Fukuda
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11708号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:東 正樹,舟窪 浩,川路 均,笹川 崇男,山本 隆文
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11708号, Conferred date:2022/3/26, 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	福田 真幸	
論文審査 審査員		氏 名	職 名		氏 名	職 名
	主査	東 正樹	教授	審査員	山本隆文	准教授
	審査員	舟窪 浩	教授			
		川路 均	教授			
		笹川崇男	准教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「Development of novel ferroelectrics utilizing distortions of non-lead cations (非鉛カチオンの歪みを利用した新規強誘電体の開発)」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、それぞれ 1 次および 2 次のヤーン・テラー活性カチオンである V^{4+} と Nb^{5+} を、秩序-無秩序型強誘電性発現機構や、A サイトカチオンの共有結合性といった現象と組み合わせる物質設計によって、新しい非鉛強誘電体候補物質を開発する共に、固体化学的に面白い現象であるカチオン脱離を伴うトポケミカル反応を用いて新物質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. Experimental and Computational Details”では、試料の高圧合成や実験の詳細を述べている。

“Chapter 3. Enhanced Spontaneous Polarization by V^{4+} Substitution in $CaMnTi_2O_6$ ”では、 Ti^{4+} の一部を V^{4+} で置換することにより、非鉛の秩序-無秩序型強誘電体である $CaMnTi_2O_6$ の自発分極を増強することに成功した。この増強は、秩序-無秩序型機構による Mn^{2+} の変位と組み合わせることで V^{4+} の 1 次ヤーン・テラー効果が実現したことによる。一方で V 固溶量が増加することで常誘電-強誘電転移温度が低下してしまうことを発見し、その原因が Mn-V 間電荷移動および Ca^{2+} と Mn^{2+} 間アンチサイトディスオーダーが生じることにありと明らかにした。

“Chapter 4. Noncollinear Ferrielectric to Collinear Ferroelectric Transition in $CuNbO_3$ ”では、新規 Nb 系ペロブスカイト型強誘電体である $CuNbO_3$ を高温高圧下で合成し、この化合物における温度誘起相転移を観察した。470 K 以上で見られる高温相は、トレランスファクターから想定される通りの $LiNbO_3$ 型の Collinear 強誘電構造である。これに対し、室温では対称性が単斜晶に低下し、 Cu^{+} の平行変位と Nb^{5+} の反平行変位が異なる軸に沿って発現する、Noncollinear フェリ誘電体構造を取る。電子状態計算を行うことで Cu-O の共有結合性の存在が明らかとなり、この共有結合性が結晶構造を決定する重要な役割を果たすことを見出した。

“Chapter 5. Topochemical Synthesis of $CuNb_2O_6$ with Colossal Dielectric Constant”では、高圧合成法とトポケミカル反応を組み合わせることで、新規 A サイト欠損四重ペロブスカイト型酸化物 $CuNb_2O_6$ を得た。従来のトポケミカル反応では、イオン交換やアニオン脱離を利用して、出発物の構造骨格を維持した準安定化合物が報告される一方で、本論文で発見されたようなカチオン脱離を伴うトポケミカル反応は非常に珍しい。さらに巨大誘電率物質として知られる $CaCu_3Ti_4O_{12}$ や $CuTa_2O_6$ に匹敵する 10^4 オーダーの巨大な誘電率をこの化合物において観察した。

“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 1 次および 2 次のヤーン・テラー活性カチオンを用い、それを秩序-無秩序型強誘電性発現機構や、A サイトカチオンの共有結合性と組み合わせるで新しい強誘電体候補物質を開発し、その結晶構造や物性を明らかにした点、カチオンの脱離を伴う新しいトポケミカル反応によって、新物質を開発した点で、理學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。