

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	放射光X線および中性子回折によるK ₂ NiF ₄ 型CaRAIO ₄ (R: 希土類)の異方性熱膨張およびペロブスカイト型酸化物の電子密度の研究
Title(English)	Anisotropic Thermal Expansion of K ₂ NiF ₄ -Type CaRAIO ₄ (R: Rare Earths) and Electron Density of Perovskite-Type Oxides Studied by Synchrotron X-Ray and Neutron Powder Diffraction
著者(和文)	尾本和樹
Author(English)	Omoto Kazuki
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9502号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:八島 正知,佐々木 聡,伊藤 満,梶原 正憲,林 克郎
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9502号, Conferred date:2014/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

○研究論文の要約

ペロブスカイト型および K_2NiF_4 型酸化物材料は、環境、エレクトロニクスおよびエネルギー分野において幅広く利用されている。この材料を合成あるいは、高温環境下で使用する際、温度変化によって引き起こされる材料の熱膨張は、最も基本的で十分に理解すべき性質の一つである。固体材料の性質は結晶構造と深く関係があるが、熱膨張と結晶構造の関係を詳細に調べた既往の研究は少なく、その本質は未だ明らかにされていない。一方、放射光 X 線回折法は結晶構造における電子密度分布を実験的に可視化することができ、結晶構造中における化学結合の理解を可能にする。また、中性子粉末回折法は、高い確度で酸素の位置を決定することができる。本研究では、これらの手法に注目し、電子密度分布に基づく化学結合の理解、高温中性子回折法に基づく正確な原子間距離の温度依存性を明らかにすることで、熱膨張と結晶構造の関係について実験的に明らかにすることを目的とした。また、密度汎関数理論に基づいた第一原理計算も用いることで、さらにその理解を深めた。本論文は放射光 X 線回折法、中性子回折法および第一原理計算により、ペロブスカイト型および K_2NiF_4 型金属酸化物の結晶構造および電子密度分布を解明し、熱膨張の構造的要因、ならびに化学結合と物性の関係を明らかにした研究をまとめたものであり、全 6 章で構成されている。

Chapter 1 "Introduction"

ペロブスカイト型酸化物($LaMO_3$ (M : 3d 遷移金属), $PbTiO_3$ - $BiFeO_3$)および K_2NiF_4 型酸化物($CaRAlO_4$ (R : 希土類))の結晶構造、電子状態および物性の既往の研究をまとめ、問題点を指摘して、本論文の目的を記している。

Chapter 2 "Structural Origin of the Anisotropic Thermal Expansion of a K_2NiF_4 -Type Oxide $CaErAlO_4$ through Interatomic Distances"

K_2NiF_4 型酸化物 $CaErAlO_4$ の異方性熱膨張の構造的要因を、中性子回折法および放射光 X 線粉末回折法により決めた原子間距離の熱膨張という新しい視点で明らかにした。温度の変化により陽イオンの価数と酸素量が変化しない $CaErAlO_4$ を対象とすることで、確かな異方性熱膨張の構造的要因の解明を目指した。室温 298 K から高温 1473 K までの広い温度範囲においてその場測定した中性子および放射光 X 線回折データを解析した結果、 $CaErAlO_4$ の c 軸の熱膨張は a 軸の熱膨張より 1.53(7)倍大きく、異方的な熱膨張を示した。原子間距離の熱膨張に注目したところ、 c 軸方向に沿った $Al-O_{ap}$ 原子間距離は、 a 軸に沿った $Al-O_{eq}$ 原子間距離より熱膨張が大きいことが明らかとなった。ここで O_{ap} は AlO_6 八面体の頂点(apical)酸素を、 O_{eq} はエクアトリアル(equatorial)酸素を示す。 $Al-O_{ap}$ は c 軸の熱膨張に最も大きく寄与することから、 $CaErAlO_4$ の異方的な熱膨張は $Al-O$ 結合と深く関係があることを実験的に示した。放射光 X 線回折実験および密度汎関数理論計算から得られた電子密度分布より、 $Al-O_{ap}$ は $Al-O_{eq}$ よりも結合が弱いことが示唆され、この差が異方的な熱膨張の構造的要因であることを初めて明らかにした。

Chapter 3 "Structural Origin of the Anisotropic Thermal Expansion of K_2NiF_4 -Type Oxides $CaRAiO_4$ (R : La, Pr, Nd, Ho, Yb, Y, Sm and Gd) through Interatomic Distances"

Chapter 3 では R (R :希土類)を変化させた際の K_2NiF_4 型酸化物 $CaRAiO_4$ の異方性熱膨張の構造的要因を原子間距離の熱膨張という観点で実験的に明らかにした。中性子および放射光 X 線回折データに基づく構造解析で得られた $CaRAiO_4$ の a 軸の熱膨張係数 α_a は $10.45\sim 11.53\times 10^{-6} K^{-1}$ であり、 c 軸の熱膨張係数 α_c は $15.5\sim 18.1\times 10^{-6} K^{-1}$ であった。 $CaRAiO_4$ (R :希土類)の α_c は α_a の 1.51~1.57 倍であり、異方的な熱膨張を示した。その要因として、 a 軸に沿った $Al-O_{eq}$ 原子間距離の熱膨張よりも c 軸方向に沿った $Al-O_{ap}$ 原子間距離の熱膨張の方が大きいことが一因であることを示した。放射光 X 線回折データの解析により得られた電子密度分布より、 $Al-O_{ap}$ は $Al-O_{eq}$ よりも結合が弱いことが示唆され、Chapter 2 と同様に、異方的な熱膨張は $Al-O$ の結合と深く関係があることが実験的に示された。この結果は、 R の種類に依存せず、 $Al-O$ の結合が異方的な熱膨張に関係していることを示す重要な結果となっている。

Chapter 4 "Electron-Density Distributions the Perovskite-Type Oxides $LaMO_3$ (M : Cr, Mn, Fe, Co, Ni and Cu) Studied by Synchrotron X-ray Powder Diffraction and First-Principles Calculations. - Correlation with the Band Gap and Young's Modulus"

ペロブスカイト型酸化物 $LaMO_3$ (M : 3d 遷移金属元素)における $M-O$ 結合間の電子密度と物性の関係を研究した。ペロブスカイト型酸化物 $LaMO_3$ の多様な物理的・化学的性質は $M-O$ 結合間の共有結合と関係があると考えられているが、これまで実験的にその関係を明確にした例は殆どない。本研究では $LaMO_3$ における $M-O$ 結合間の電子密度分布を放射光粉末回折法から実験的に可視化し、第一原理計算の結果と合わせ $M-O$ 結合間の最小電子密度とバンドギャップおよびヤング率に相関があることを見出した。

Chapter 5 "Evidence for (Bi,Pb)-O Covalency in the High T_C Ferroelectric $PbTiO_3$ - $BiFeO_3$ with Large Tetragonality"

$PbTiO_3$ - $BiFeO_3$ (PTBF)は大きな軸率(c/a , いわゆる正方晶性(Tetragonality))と高い強誘電から常誘電相への転移温度(Curie 温度、 T_C)を示す。しかし、これまで PTBF の大きな軸率(c/a)と高い転移温度(T_C)の構造的要因、Bi 置換の役割、および化学結合について報告した例はない。そこで本研究では放射光粉末回折法および第一原理計算により、PTBF の化学結合について研究した。その結果、PTBF の室温強誘電相において(Bi,Pb)-O 結合間の電子密度は Bi を置換していない Pb-O 結合間よりも高いことが示された。これは Pb サイトに Bi を置換することで結合間の共有結合性が大きくなることを示唆しており、大きな軸率(c/a)と高い転移温度(T_C)の要因となっていることを明らかにした。

Chapter 6 "Summary and General Conclusions"

Chapter 5 までを総括し、本研究の結果を要約している。