

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	高压技術を利用したPb含有ペロブスカイト型酸化物の機能性探索
Title(English)	Exploring Functional Properties of Pb-Containing Perovskite Oxides Utilizing High-Pressure Techniques
著者(和文)	劉丘民
Author(English)	Qiumin Liu
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京科学大学, 報告番号:甲第302号, 授与年月日:2025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,片瀬 貴義,山本 隆文
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Institute of Science Tokyo, Report number:甲第302号, Conferred date:2025/3/26, 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	劉 丘民	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	東 正樹	教授	片瀬貴義	准教授
	審査員	舟窪 浩	教授	山本隆文	特定教授
		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、「Exploring Functional Properties of Pb-Containing Perovskite Oxides Utilizing High-Pressure Technique (高圧技術を利用した Pb 含有ペロブスカイト型酸化物の機能性探索)」と題して英語で書かれており、Chapter 1 から Chapter 4 の計 4 章から構成されている。以下に各章毎の要点を記す。

“Chapter 1. General Introduction”では、Pb 含有 3d 遷移金属ペロブスカイト型酸化物や、負熱膨張材料の概略を説明し、本研究で着目した  $\text{PbCrO}_3$  と  $\text{PbFeO}_3$  に関する研究の進展を述べている。最後に本論文の目的を説明している。

“Chapter 2. Colossal Thermal Expansion in Ca Substituted  $\text{PbCrO}_3$ ”では、Pb が電荷不均化した  $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Cr}^{3+}\text{O}_3$  の電荷分布を有し、2.5 GPa の圧力下で  $\text{Pb}^{2+}\text{Cr}^{4+}\text{O}_3$  高圧相への金属間電荷移動転移を示す  $\text{PbCrO}_3$  の、圧力-温度空間における相関係を、エネルギー分散放射光 XRD により調べた。その結果、負熱膨張を示す  $\text{BiNiO}_3$  とは逆に、圧力下で昇温すると高圧相から常圧相に戻ることを明らかにしている。この知見を基に、Pb サイトを  $\text{Ca}^{2+}$  で置換することで、 $\text{Cr}^{4+}$  を含む高圧相の安定化に成功し、11.9%もの体積増大を示す巨大熱膨張材料としての機能化を実現した。

“Chapter 3. Pressure induced amorphization of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{4+}$  in perovskite  $\text{PbFeO}_3$ ”では、 $\text{PbCrO}_3$  同様の圧力誘起金属間電荷移動を期待し、未開拓である  $\text{PbFeO}_3$  高圧相を探索するため、圧力下放射光 X 線回折測定やメスバウアー測定を行った。 $\text{PbFeO}_3$  は空間群  $Cmcm$  の  $2a_p \times 6a_p \times 2a_p$  の超構造を持ち、 $\text{Pb}^{2+}_{0.5}\text{Pb}^{4+}_{0.5}\text{Fe}^{3+}\text{O}_3$  の電荷分布を有する。この特異的な Pb 秩序配列により、環境の異なる 2 つの  $\text{Fe}^{3+}$  が存在するため、スピン再配列を生じる。高圧下では、6 倍超構造に由来する XRD ピークが消失し、Pb 及び Fe サイトが 1 つずつ存在する空間群  $Pnma$  の  $\sqrt{2}a_p \times 2a_p \times \sqrt{2}a_p$  超構造の高圧相へと転移する事を明らかにした。また、メスバウアー測定により、Fe は 3 価を維持しており、 $\text{Pb}^{2+}$  と  $\text{Pb}^{4+}$  が 1:1 の比率でランダムに分布する電荷ガラス状態となることを解明した。さらに、第一原理計算で圧力下の安定構造を探索し、少なくとも 70 GPa まで  $\text{Pb}^{2+}\text{Fe}^{4+}\text{O}_3$  への電荷移動転移が起こらないことを示した。

“Chapter 4. General Conclusions”では、本論文の総括を述べている。以上を総括するに、本研究では、圧力下における Pb 含有 3d 遷移金属ペロブスカイト型酸化物の結晶構造相転移および電荷移動の可能性に注目し、高温高圧合成と高圧条件下での測定技術を用いた実験と、DFT 計算を行った。その結果、温度 ( $\text{Pb}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{CrO}_3$ )・圧力 ( $\text{PbFeO}_3$ ) 誘起による電荷ガラス相への相転移を見出した。また、この相転移により、新規物性である巨大熱膨張の発現に成功した点で、工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 (工学) の学位論文として十分価値があるものと認める。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東京科学大学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。