

氏名	青 柳 忍
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	理 学
学位授与番号	博甲第2438号
学位授与の日付	平成14年 9月30日
学位授与の要件	自然科学研究科基盤生産システム科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	放射光X線回折によるペロブスカイト型酸化物の精密電子密度研究
論文審査委員	教授 澤田 昭勝 教授 山崎 比登志 教授 大嶋 孝吉

### 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

ペロブスカイト型酸化物の構造相転移は原子変位や格子変形といった格子系が主役であるため、その格子系を形作る要素、即ち原子間の結合状態に相転移の本質が隠されている。本研究では、放射光粉末X線回折を実験手段として用い、代表的なペロブスカイト型酸化物である  $PbTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $PbZrO_3$  の原子間の結合状態について、電子密度レベルでの構造研究を行なった。 $PbTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $PbZrO_3$  はいずれも常誘電相では立方晶ペロブスカイト型の結晶構造を有するが、低温相の結晶構造及び物性が大きく異なる。 $PbTiO_3$ ,  $BaTiO_3$  は強誘電体、 $PbZrO_3$  は反強誘電体である。

実験は SPring-8 BL02B2 で行なった。短波長の X 線を用いた粉末回折実験により、消衰効果、吸収効果に対する強度補正を必要としない高精度な測定データが得られた。また、電子密度分布の解析方法として MEM (最大エントロピー法) を用いることにより、通常のフーリエ合成法に比べて格段に高分解能な電子密度分布解析を行なった。その結果、本研究は上記三種の結晶内電子密度分布の可視化に初めて成功した。

各結晶の電子密度分布を比較した結果、次のことが分かった。1)  $BaTiO_3$  の Ba は強誘電相においてイオン的であるのに対して、 $PbTiO_3$  の Pb は最近接の O と共有結合を形成している。2)  $PbZrO_3$  の Pb は常誘電相において 12 サイトを占有する無秩序状態になっているのに対し、 $PbTiO_3$ ,  $BaTiO_3$  ではそのようなことはない。1) のことは  $PbTiO_3$  の大きな自発分極の原因になっており、2) のことは  $PbZrO_3$  の反強誘電性に密接に関わっている。本研究により、ペロブスカイト型酸化物の電子密度分布にはそれぞれ特徴があり、それらはその巨視的物性に直接反映していることが明らかになった。

## 論文審査結果の要旨

ペロブスカイト型酸化物は、強誘電体、反強誘電体、圧電体などの材料として重要な結晶グループであり、いままでに誘電率のようなマクロな物性の測定がたくさん行われてきた。しかしながら、電子密度測定のような電子レベルの測定は技術的困難さのために行われてこなかった。

本研究では、ペロブスカイト型酸化物の代表的な強誘電体であるチタン酸鉛  $PbTiO_3$  とチタン酸バリュウム  $BaTiO_3$  および反強誘電体であるジルコン酸鉛  $PbZrO_3$  について、電子密度分布を測定し、原子間の結合状態を調べている。

実験は第3世代の放射光施設である SPring-8 で行われ、短波長の X 線を用いることにより、消衰効果、吸収効果が無視できる高精度な実験データが得られた。データの解析方法としては、「最大エントロピー法（MEM）を用いた電子密度解析法」を採用し、従来の Fourier 合成法に比べて格段に精密な電子密度分布が得られている。その結果、上記の三種類の結晶について電子密度分布の精密測定に初めて成功した。

その結果、次のことが明らかになった。1)  $PbTiO_3$  では鉛 Pb と酸素 O と共有結合が強く、これが大きな自発分極を生ずる原因である。2)  $BaTiO_3$  では鉛 Pb と酸素 O との共有結合が弱く、これが強誘電相転移温度の低い理由である。3)  $PbZrO_3$  では鉛 Pb は常誘電相において 12 個のオフセンターサイトを等確率で占める状態であることを明らかにし、これが反強誘電相に相転移することと関連していることを示唆した。

以上のように、本論文はペロブスカイト型酸化物について精密に電子密度分布を決定し、構造物性に新しい知見を与えており、博士の学位に値する論文であると認定する。