

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲	第 10814号
------	-----	----------

氏 名 鈴木 祥一郎

論 文 題 目

Sn²⁺を A サイトに置換した ATiO₃ ペロブスカイト型誘電体セラミックスの研究

論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	長谷川 正
委員	名古屋大学	教授	浅野 秀文
委員	名古屋大学	教授	武藤 俊介
委員	名古屋大学	教授	曾田 一雄
委員	名古屋大学	准教授	坂本 渉

論文審査の結果の要旨

鈴木祥一郎君提出の論文「 Sn^{2+} をAサイトに置換した ATiO_3 ペロブスカイト型誘電体セラミックスの研究」は、 ATiO_3 のAサイトに Sn^{2+} が置換するための因子を明らかにして、その置換に成功し、世界で初めて Sn^{2+} の置換によって ATiO_3 の強誘電相転移温度 T_c を上昇させることに成功している。各章の概要は以下の通りである。

第1章では本研究の背景として、自動車への搭載が進むセラミック電子部品に使用されている BaTiO_3 について、その T_c の上昇が求められている理由を述べている。加えて理論的背景として、 ATiO_3 の結晶構造と強誘電性の発現、 T_c の関係について述べた上で、Aサイトに Sn^{2+} の置換を試みた ATiO_3 に関する先行研究について述べている。

第2章では、 BaTiO_3 のBaサイトを Sn^{2+} が置換するために、 BaTiO_3 の格子定数を縮小させること、Snイオンの価数を2+に制御することが重要であると仮定し、 BaTiO_3 の T_c を低下させることなく格子定数を縮小できる $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ を用いて、酸素分圧を精密に制御して実験を行っている。同時に、第一原理計算で BaTiO_3 のBa、Ti各サイトへのSnイオンの固溶エネルギーを算出し、実験結果と比較することでSnイオンの固溶サイトについて考察している。加えて、X線吸収端近傍構造や球面収差補正走査透過型電子顕微鏡を用いて、Snイオンの価数と置換サイトを明らかにしている。これらの結果、 BaTiO_3 のBaサイトに Sn^{2+} を置換するための因子は、Sn金属と SnO/SnO_2 の境界からSn側に酸素分圧を精密に制御し Sn^{2+} とすること、Caイオンを置換し BaTiO_3 の格子定数を縮小することにあることを明らかにしている。これらを制御することで、Baサイトを Sn^{2+} で置換した $(\text{Ba,Ca,Sn})\text{TiO}_3$ セラミックスの合成に世界で初めて成功し、その T_c を 125°C から 155°C まで上昇させることができている。

第3章では、レーザ加熱ダイヤモンドアンビルセルを用いた超高压合成によって、 BaTiO_3 - SnO の混合粉末から、Baサイトを Sn^{2+} が置換した $(\text{Ba,Sn})\text{TiO}_3$ の合成を試み、合成したサンプルを粉末X線回折法、走査型電子顕微鏡ならびにエネルギー分散型X線分析で評価した結果、 SnO が BaTiO_3 と反応して、 BaTiO_3 内に均一に分布していることを明らかにしている。加えて、超高压電子顕微鏡を用いた電子エネルギー損失分光法により、サンプル中のSnイオンの価数が2+であることを明らかにしている。したがって、Baサイトに Sn^{2+} が置換した $(\text{Ba,Sn})\text{TiO}_3$ を世界で初めて合成することに成功しており、 BaTiO_3 の格子定数を縮小させることが、Baサイトを Sn^{2+} で置換するために必須であるという重要な知見を得ている。

第4章では、第2章で用いた $(\text{Ba,Ca})\text{TiO}_3$ より格子サイズが小さい SrTiO_3 を用いて、Srサイトへの Sn^{2+} の置換を試みている。常誘電体である SrTiO_3 が Sn^{2+} の置換によって T_c が 170K の強誘電体となっている。このサンプルを球面収差補正走査透過型電子顕微鏡やラマン分光測定、自発分極の温度特性を評価した結果から、 Sn^{2+} により T_c が上昇するメカニズムとして、 Sn^{2+} がSrサイトのサイトセンターから変位して位置していることが主な原因であることを解明している。

第5章では、本研究の結論を与えている。

以上のように本論文では、 ATiO_3 のAサイトに Sn^{2+} が置換するための因子が、 ATiO_3 の格子定数の最適化とSnイオンの価数制御にあることを明らかにしている。また、目標の 150°C を超える T_c を示す BaTiO_3 系セラミックスの作製に成功している。加えて、Aサイトに置換した Sn^{2+} がAサイトのサイトセンターから変位した位置にあることが、 T_c の上昇に寄与していることを明らかにしている。本研究成果は ATiO_3 系ペロブスカイト型強誘電体セラミックスが用いられている多くのセラミック電子部品への応用展開が期待され、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である鈴木祥一郎君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。