

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	鉛の特殊性に着目した機能性酸化物の研究
Title(English)	
著者(和文)	西村 浩輔
Author(English)	Kousuke Nishimura
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9410号, 授与年月日:2014年3月26日, 学位の種類:課程博士, 審査員:東 正樹,吉本 護,舟窪 浩,中村 一隆,笹川 崇男
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9410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)	論文要旨
Type(English)	Summary

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻： Department of	物質科学創造	専攻	申請学位 (専攻分野)： 博士 (理学)
学生氏名： Student's Name	西村 浩輔		指導教員 (主)： 東 正樹 教授
			指導教員 (副)： 舟窪 浩 教授

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

鉛を含む機能性酸化物は、電子部品を中心に広く利用されてきた。電子部品に求められる特性に対して鉛が果たす役割が徐々に明らかになっている一方で、その毒性も問題となっている。本研究では、こうした鉛の特殊性を理解するための研究として、3つの物質系を取り上げた。

「 $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ - 鉛による強誘電性と Fe/Re 規則配列によるフェリ磁性の共有の試み」では、マルチフェロイクスの新規物質合成を目指して、ダブルペロブスカイト構造を利用した設計を試みた。室温以上に磁気転移温度を持つ $\text{Sr}_2\text{FeReO}_6$ から出発し、 Pb^{2+} が持つ $6s^2$ 孤立電子対を利用して強誘電性を、Fe と Re の秩序配列を利用してフェリ磁性の発現を期待して、 $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ を合成した。常圧での合成ではパイロクロア構造となる $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$ だが、高压合成によってより高密度のダブルペロブスカイト構造の試料を得る事に成功した。放射光粉末 X 線回折データを用いたリートベルト解析では、Pb サイトを c 軸方向に分割する事でフィッティングが向上し、 Pb^{2+} の効果が活性であると考えられる。期待に反して強誘電体とはならなかったが、420K で転移するフェリ磁性の発現には成功した。合成条件によって飽和磁化の大きさが変わり、リートベルト解析との比較によって Fe と Re の秩序度合いの違いによるものとわかった。電気抵抗は半導体的振る舞いであり、5K, 5T で約 2% の磁気抵抗を示した。

「 BaVO_3 - 非鉛圧電体合成の試みと鉛の特殊性の検証」では、許容因子と正方晶歪み (c/a) の観点から ATiO_3 , AVO_3 ($A = \text{Ca, Sr, Ba, Pb}$) の比較を行ない、正方晶ペロブスカイト構造を期待して BaVO_3 の合成を行なった。 PbTiO_3 と PbVO_3 の正方晶歪みはそれぞれ 1.043 と 1.23 であり、 PbVO_3 が大きな正方晶歪みを示すのは V^{4+} によるピラミッド型配位によるものであるため、 BaVO_3 にも同様の配位構造が期待された。本研究では、15GPa、1350°C の高压合成によりペロブスカイト構造の BaVO_3 の合成に成功した。しかし、結晶構造は空間群 $Pm-3m$ の立方晶であり、低温でも構造の変化は見られなかった。磁化率はパウリ常磁性を示し、電気抵抗率は温度の二乗に比例する金属的振る舞いを示したため、フェルミ流体的金属と考えられる。Ba サイトを Sr や Ca に置換した場合も、結晶構造は立方晶を保ったままであった。 BaTiO_3 と PbTiO_3 の c/a の違いに比べ、 BaVO_3 より PbVO_3 が遥かに大きな c/a を示すのは、 Pb^{2+} の $6s^2$ 孤立電子対の効果と VO_6 ピラミッド型配位が相乗的に発現した結果と考えられる。

「 PbO 系ガラス - RuO_2 系抵抗体」では、抵抗体中の PbO ガラスの役割と、導電機構を解明するための基礎研究を行なった。金属材料と絶縁材料を混合して印刷・焼成される厚膜抵抗器においては、 RuO_2 系抵抗体が主流である。しかし、絶縁材料であるガラス中に金属材料がどのように分散するか、そのパラメータは明らかではなかった。本研究では、ガラス中での RuO_2 の分散性を、ガラスの熱物性として粘度と濡れ性に着目し、ガラス組成との関連性を明らかにした。種々のガラスを用いて抵抗体を作製し、電気的特性を測定し、SEM 断面観察によって分散性を確認した結果、電気的特性と分散性を両立するガラスは鉛ガラスであった。一方で、抵抗値の温度依存性については、ガラスと RuO_2 の半導体的反応層が影響していると考えられてきたが、反応層を観察した例はない。本研究では、鉛ガラスを用いた RuO_2 系抵抗体についての TEM 観察の結果、10nm スケールでは反応層の生成が見られないことがわかった。10nm 以下でのさらに詳細な観察が必要である。

以上のように、鉛の特殊性をキーワードに 3 つの物質系を取り上げ、新規機能性酸化物の探索、あるいは鉛フリー化への糸口とした。新規化合物を合成すると共に、機能性材料中で鉛が果たす役割が明らかになった。すなわち、 Pb^{2+} が持つ $6s^2$ 孤立電子対、 Pb-O の共有結合性、比較的大きなイオン半径といった鉛の特徴が、強誘電性発現や低融性の安定したガラス構造への寄与を示している。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

(博士課程)
Doctoral Program

論文要旨

THESIS SUMMARY

専攻 : Department of	物質科学創造	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (理学)
学生氏名 : Student's Name	西村 浩輔		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	東 正樹 教授
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)	舟窪 浩 教授

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

There are many ceramic electronic devices comprising lead in spite of the virulence of this element. It is important to understand the peculiarity of lead for designing lead-free functional oxides. In this study, I investigated three electronic device candidates to clarify the roles of lead.

Pb₂FeReO₆ - a trial for the realization of coexistence of ferroelectricity owing to the presence of lead and ferrimagnetism originating from ordered Fe/Re ions: The crystal structure of Pb₂FeReO₆ as determined by the rietveld analysis of synchrotron X-ray powder diffraction was a centrosymmetric one with the space group *I4/m*, but the splitting of the of Pb²⁺ position into two in the *c* direction significantly reduced the R factors. This result suggests that the stereochemical 6s² lone pair of Pb²⁺ is active. The saturation magnetization could be tuned by changing the degree of Fe³⁺/Re⁵⁺ ordering through the heat treatments during the synthesis.

BaVO₃ - a trial of synthesis of lead-free piezoelectrics and the inspection of the peculiarity of lead: A new cubic perovskite BaVO₃ was synthesized by high-pressure synthesis at 15 GPa, and 1350°C. BaVO₃ preserved its cubic crystal structure with $a = 3.94288(3) \text{ \AA}$ (RT) and had Fermi-liquid characteristics. In comparison *ATiO₃* to *AVO₃* (*A* = Ca, Sr, Ba, Pb), it could be confirmed that the large tetragonal distortion of PbVO₃ ($c/a = 1.229$) is caused by the synergistic effect between the presence of Pb²⁺ and the *d*¹ electronic configuration of V⁴⁺.

PbO Glass - RuO₂ resistor: One of the important parameters determining the electric properties of resistors is a dispersibility of conducting particles in the insulating glass. A relevancy between the dispersibility and the physical properties of glass was discussed in terms of RuO₂/glass wettability and glass viscosity. Also, it was clarified from the TEM observation of that there was no medial layer thicker than 10nm at the RuO₂ /glass interface which had been speculated to be the origin of semiconducting behavior.

備考 : 論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note : Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).