



Title	電子顕微鏡法及びX線法によるペロブスカイト型複合酸化物の結晶学的研究
Author(s)	芝原, 寛泰
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2598
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏名・(本籍)	しば 芝	はら 原	ひろ 寛	やす 泰
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	6696	号	
学位授与の日付	昭和	60年	2月	4日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	電子顕微鏡法及びX線法によるペロブスカイト型複合酸化物の結晶 学的研究			
論文審査委員	(主査) 教授 橋本初次郎			
	教授 南 茂夫	教授 三石 明善	教授 興地 斐男	
	教授 小泉 光恵			

論文内容の要旨

本論文は、ペロブスカイト型複合酸化物及びその関連物質について物理的分析法である電子顕微鏡法及びX線法により、結晶学的立場から考察を行った基礎的研究の成果をまとめたものである。

第1章は序論で、本論文で主として対象としている $BaMnO_{3-x}$ 系複合酸化物の基礎構造であるペロブスカイト構造について概説し、さらに従来の研究成果の紹介と共に、本論文の位置づけを行っている。また、第2章以下で用いる電子顕微鏡法及びX線法の原理、特徴、応用例について述べている。

第2章では、けい光X線分析での定量補正法の一つであるファンダメンタルパラメーター法の精度向上と迅速化について検討している。その結果、X線管球から放射される連続X線スペクトル分布の新しい評価方法について提案し、さらにセラミックス薄膜分析に応用している。また、粉末X線回折法での理論X線強度を基にした回折图形の作図方法も提案している。

第3章では、 $BaMnO_3$ の2H相における電子顕微鏡内での電子線照射による相変化を連続的に観察し、長周期構造の形成機構についての知見を得ている。その結果、酸素欠損とそれに伴うMn原子の価数変化が重要な働きをしていることを明らかにしている。

第4章では、 $BaMnO_3$ のMnサイトにTaイオンあるいはZnイオンを固溶させた結晶相において、六方晶のC軸方向に沿っての長周期構造が観察され、この形成は MnO_6 八面体間の斥力が原因であることを明らかにしている。

第5章では、 $BaMnO_3$ サイトにSrイオンあるいはCaイオンを固溶させた結晶相において、六方晶のC軸方向に沿っての長周期構造が観察され、この形成は MnO_3 層の層間隔の縮小が原因であることを明らかにしている。

第6章では、真空蒸着法で作成したBaTiO₃非晶質薄膜を結晶化させるとBaMnO_{3-x}系酸化物と同様の六方晶の2層及び4層構造が観察され、これは原子変位型強誘電体であるBaTiO₃の極性を減少させる結晶構造を有することを見つけ出している。

第7章では、本研究で得られた成果を総括し、結論を述べている。また、今後の研究課題についても述べている。

論文の審査結果の要旨

ペロブスカイト型構造をもつ酸化物は有用な電気的特性をもつセラミックス材料として関心をもたれているが、その中に含まれる格子欠陥構造、長周期構造についての研究は極めて少い。本論文は、主にX線分析法と高分解能電子顕微鏡を用いて、マンガン酸バリウム系複合酸化物、チタン酸バリウムについて、その欠陥構造と形成機構について研究したもので、その結果を要約すると次の通りである。すなわち、BaMnO₃の2H相が加熱により6層の長周期構造を形成することをみとめ、連続観察の結果より、これが酸素欠損とマンガニオンの価数変化に基づく反発、辺りによるものであることを明らかにしている。また、BaMnO₃のMn-siteにTaあるいはZnイオンを固溶した結晶および、Ba-siteにSrイオンあるいはCaイオンを固溶させた結晶について原子レベルの電子顕微鏡による観察を行い、いずれもC軸方向に沿っての長周期構造を観察した結果、前者はMnO₆八面体の斥力が、また後者はMnO₃層の層間隔の縮少が原因であることを明らかにしている。

さらにチタン酸バリウムの非晶質薄膜の結晶化過程について原子レベルの電子顕微鏡観察を行ない、2層および4層のポリタイプがキュリー点よりも低い温度で形成されることをみとめ、これが強誘電性を示すtetragonal結晶相の出現を妨げ、薄膜の強誘電性が減少する原因の1つとなることを証明している。

以上のように、本論文は有用な電気特性を示すことが多いペロブスカイト型複合酸化物について重要な知見を提供しており、材料科学及び材料開発の分野に貢献する所が大きい。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。