



Title	Superstructure Analysis of Dielectric Materials for High Frequency Application
Author(s)	林, 裕之
Citation	大阪大学, 1999, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/42050
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	はやし 林 裕 之
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	第 1 4 8 9 4 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 11 年 7 月 26 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科 物質化学専攻
学 位 論 文 名	Superstructure Analysis of Dielectric Materials for High Frequency Applicaton (高周波材料の超構造の解明)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 新 原 皓 一 (副査) 教 授 足 立 吟 也 教 授 大 島 巧 教 授 城 田 靖 彦 教 授 甲 斐 泰 教 授 田 川 精 一 教 授 野 島 正 朋 教 授 小 松 満 男 教 授 平 尾 俊 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、X線回折測定、高分解能電子顕微鏡観察、TEM 画像シミュレーションにより $\text{Li}_{1+x-y}\text{Nb}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ 固溶体の超構造を解明すること、及び固溶体の新規作製プロセスとしてゾル・ゲル法を採用し、従来の混合粉末法と比較検討すること、さらに新たな超構造を持つ固溶体を創成することを目的としたものである。本論文は以下の 6 章から構成されている。

第 1 章では、本研究の背景及び研究目的について述べられている。

第 2 章では、 Li_2CO_3 、 Nb_2O_5 、 TiO_2 の混合粉末を焼成・焼結する方法で作製した $\text{Li}_{1+x-y}\text{Nb}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ 固溶体が超周期構造を有することを高分解能電子顕微鏡法により明らかにし、粉末 X 線回折法及び高分解能電子顕微鏡観察の結果から、超周期は固溶体の組成に依存することを見出している。また、新たに得られた情報を基に構造モデルを作成し、TEM 画像シミュレーションを行った結果、観察像と計算像の良好一致が見られ、モデルの妥当性と共に超周期領域境界が Ti リッチな層からなることを明らかにしている。

第 3 章では、焼成・焼結プロセス因子と超構造の出現条件を詳細に検討することで、超構造を持つ $\text{Li}_{1+x-y}\text{Nb}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ 固溶体の作製条件の最適化を行い、仮焼プロセスの導入により超周期構造生成のための焼結時間を短縮することに成功している。

第 4 章では、ゾル・ゲル法で、ごく微細な固溶体粉末の作製に成功し、その結果、従来より 200°C 以上低い焼結温度かつ短時間で、完全な超構造を持つ緻密な $\text{Li}_{1+x-y}\text{Nb}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ 固溶体を得ることに成功している。また、高分解能電子顕微鏡観察及び X 線回折測定から、多結晶 $\text{Li}_{1+x-y}\text{Nb}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ 固溶体における粒子の形状と超構造の結晶学的な方位関係を明らかにしている。

第 5 章では、 $\text{Li}_{1+x}(\text{Nb}_z\text{Ta}_{1-z})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 固溶体を混合焼結法で作製し、Nb 固溶量が多い領域 ($z > 0.66$) で超構造が出現することを初めて見出している。また、Nb 組成が $0 \leq z \leq 0.66$ の領域では、電子顕微鏡レベルで超構造を有する粒子の生成を確認し、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{Ta}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2$ 三成分系において超構造を有する固溶領域が存在することを明らかにしている。

第6章では本研究を総括し、主要な成果についてまとめている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、超構造を持つ新しい機能性セラミックス材料開発の基礎を確立するために行われた、 $\text{LiNbO}_3\text{-TiO}_2$ 系および $\text{LiTaO}_3\text{-TiO}_2$ 系多結晶固溶体の創成とその超構造の原子レベルでの構造解明に関する一連の研究成果をまとめたものである。主な結果を要約すると以下のとおりである。

(1)高分解能電子顕微鏡法により $\text{Li}_{1+x-y}\text{Nb}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ 固溶体が超周期構造を有していることを明らかにしている。粉末X線回折法及び高分解能電子顕微鏡観察の結果から求めた周期は、固溶体の組成に依存することを見出している。また、新たに得られた情報を基に構造モデルを作成し、TEM 画像シミュレーションの結果と観察像の良好一致から、モデルの妥当性と共に超周期領域境界がTiリッチな層からなることを明らかにしている。

(2)金属アルコキッドを原料としたゾル・ゲル法で超構造を持つ $\text{Li}_{1+x-y}\text{Nb}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ 固溶体の作製プロセスの確立に成功している。

(3)ゾル・ゲル法では、混合粉末法よりも微細な原料粉末が得られ、混合粉末法と比較して 200°C 以上の低い焼結温度でかつ短時間で完全な超構造を持つ緻密な $\text{Li}_{1+x-y}\text{Nb}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ 固溶体を得られることを明らかにしている。

(4)電子顕微鏡観察及びX線回折測定を駆使して、多結晶 $\text{Li}_{1+x-y}\text{Nb}_{1-x-3y}\text{Ti}_{x+4y}\text{O}_3$ 固溶体における粒子の形状と超構造の結晶学的な方位関係を解明している。

(5)混合焼結法で $\text{Li}_{1+x}(\text{Nb}_z\text{Ta}_{1-z})_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ 固溶体の作製を行い、Nb 固溶量が多い領域 ($z > 0.66$) で超構造が出現することを初めて見出している。また、Nb 組成が $0 \leq z \leq 0.66$ の領域では、電子顕微鏡レベルで超構造を有する粒子の生成を確認し、 $\text{Li}_2\text{O-Ta}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$ 三成分系において超構造を有する固溶領域が存在することを明らかにしている。

以上のように、本論文で超構造を有する固溶体の詳細な原子レベル構造の知見が得られたことに加え、作製プロセスと構造の関連性を見出したことは、新規な固溶型超構造の作製とその組織制御に有益な情報を与えるものと評価できる。また、本研究で得られた多くの知見は、粉末冶金的手法による人工超格子作製に大きく貢献するばかりでなく、セラミックス材料の特性と組織制御の関連性の評価に多大の貢献をするものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。