

論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)	氏名	Lin Wu
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 ①・② 項該当		
論文題目			
<p style="text-align: center;">Film growth by aerosol deposition method and powder synthesis by mechanochemical solid-state reaction for ferroelectric lead-containing perovskites evaluated using synchrotron-radiation X-ray diffraction</p> <p style="text-align: center;">(放射光 X 線回折により評価した鉛を含むペロブスカイト型強誘電体のエアロゾルデポジション法による膜成長とメカノケミカル固相反応による粉末合成)</p>			
論文審査担当者			
主 査	教 授	黒岩 芳弘	
審査委員	教 授	木村 昭夫	
審査委員	教 授	生天目 博文 (放射光科学研究センター)	
〔論文審査の要旨〕			
<p>強誘電性を示すペロブスカイト型酸化物は、その機能が多彩であり、様々な電子部品の中で使用されている。特にチタン酸ジルコン酸鉛 ($\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$: PZT) に代表される鉛 (Pb) を含む強誘電体は、環境問題が議論される今日においても、代替材料がないという理由で、圧電セラミック材料として、アクチュエータやトランスデューサーおよび各種センサーに不可欠な材料となっている。本学位申請論文では、PZT および、そのエンドメンバーであるジルコン酸鉛 (PbZrO_3: PZ) とチタン酸鉛 (PbTiO_3: PT) について、SPring-8 の高エネルギー放射光 X 線回折を用いて得られた 2 つの研究成果について議論している。1 つは、エアロゾルデポジション法による PT セラミック膜の成膜の仕組みに関する研究であり、もう 1 つは、メカノケミカル反応法による PZT セラミック微粒子の合成に関する研究である。いずれの方法でも、セラミック材料であるにもかかわらず、高温で焼成することなく、室温で形成されている点がユニークである。以下にこれら 2 つの成果について評価を記す。</p> <p>①エアロゾルデポジション (AD) 法によるセラミック膜の成膜機構の解明</p> <p>AD 法では、セラミック微粒子を適当なガスと混合してエアロゾル化し、基板に噴射することで基板上に皮膜をコーティングする。基本的に多結晶厚膜が成膜される。適切な成膜条件を選べば、高密度で透明なセラミック膜を常温で高速形成できる。原材料粉を基板に吹き付ける際に加熱や成膜後の熱処理を必要としないので、セラミックス等を常温衝撃固化させる技術として注目されてきた。しかし、その膜成長のメカニズムはよく理解されてこなかった。本学位申請論文の著者は、PT の AD 膜を成膜する過程で、等方的な球形形状の原材料粉を使用したにもかかわらず、配向しながら膜成長することを見出した。このことから、AD 法で焼成せずに強固なセラミック膜が形成されるには、第一義に、原材料粉の化学結合の特徴が大きく係るということを提案している。AD 法では原料粉末が基板に衝突したときに活性化され、特定の新生面が活性面 (<i>c</i> 面) となって互いに再結合することで緻密で強固な膜が形成されるという AD 法の成膜メカニズムの一つを支持する実験結果が明快に示されたことは高く評価できる。<i>c</i> 面が活性面になることは、X 線回折データから電子密度分布を可視化することで化学結合の異方性から明らかにされている。これ</p>			

らの成果は、2019年に中国の南京市で開催された日中強誘電体応用会議でベストポスター賞を受賞していることから、誘電体研究者にインパクトが大きかったと考えられる。

②メカノケミカル反応法による PZT セラミック微粒子の合成

PZ と PT を混合した原料粉末からスタートして、室温でのボールミルを用いたメカノケミカル反応法により短時間で PZT の微粉末の合成に成功している。このような合成手法は合金ではよく知られていたが、セラミックスにおいてもうまく原子拡散が起こり、固溶体が合成できることが証明された。合成物が PZT であることが多面的に緻密な実験研究により示されており、焼成せずにセラミックスを合成するという材料合成のプロセスの観点からも高く評価できる。

一方、AD 法で成膜された PT セラミック膜とメカノケミカル反応法で合成された PZT セラミック微粉末の相転移温度と自発格子ひずみを調べたところ、いずれもバルク材料と比較して、相転移温度が数 10°C 高いものの自発格子ひずみは小さいことが指摘されている。これらの物質はともに高温で焼成したりポストアニールしたりする熱エネルギーを使って合成されたのではなく、室温で力学的な衝突エネルギーにより合成されており、このような手法で合成された場合、相転移温度が高いが強誘電性の低いセラミック材料が合成されると結論付けていることは興味深い。理由として、衝突による微粒子化で結晶性が低下したことが提案されており、単純にサイズの小さなセラミックナノ微粒子の性質と矛盾しないために、もっともらしい理由と考えるべきである。

以上、審査の結果、本論文の著者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。

公表論文

- (1) Synthesis of $\text{Pb}(\text{Zr, Ti})\text{O}_3$ fine ceramic powder at room temperature by dry mechanochemical solid-state reaction evaluated using synchrotron radiation X-ray diffraction.

Lin Wu, Sangwook Kim, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Muneyasu Suzuki, Kentaro Shinoda, Rintaro Aoyagi, and Jun Akedo:

Japanese Journal of Applied Physics **60**, SFFA02 (2021).

参考論文

- (1) Synchrotron radiation X-ray diffraction evidence for nature of chemical bonds in $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ceramic powders and grain-orientation mechanism of their films formed by aerosol deposition method.

Tomohiro Abe, **Lin Wu**, Chikako Moriyoshi, Yoshihiro Kuroiwa, Muneyasu Suzuki, Kentaro Shinoda, Rintaro Aoyagi, and Jun Akedo,

Japanese Journal of Applied Physics **59**, SPPA04 (2020).