

氏名	越智 康雄		
授与した学位	博士		
専攻分野の名称	工学		
学位授与番号	博乙第4180号		
学位授与の日付	平成19年 3月23日		
学位授与の要件	博士の学位論文提出者		
	(学位規則第4条第2項該当)		
学位論文の題目	ソロ珪酸塩型層状結晶の構造歪に関する構造化学的研究		
論文審査委員	教授 三宅 通博	教授 難波 徳郎	助教授 松田 元秀

学位論文内容の要旨

本論文は、「ソロ珪酸塩型層状結晶の構造歪に関する構造化学的研究」と題し、緒論及び総括を含めて7章より構成し、以下に各章を要約する。

第1章「緒論」では本研究の背景、目的、意義及び、その構成について述べた。

第2章「メリライト型化合物の結晶化学」ではメリライトの材料探査を目的とした。はじめに2価イオンを層間に持つ新規メリライト型化合物 $\text{Sr}_2\text{ZnGe}_2\text{O}_7$ 単結晶をブリッジマン法で育成し、構造解析した。この結晶は室温から融点 1460°C 迄に相転移が存在せず、空間群 $P\bar{4}2_1m$ である。Sr、ZnとGeの原子の周囲の様子は既往の研究で示されているメリライトと大きな違いはない。

次に、3価イオンである希土類を層間に含む一連のメリライト型化合物 $\text{Ln}_2\text{GeBe}_2\text{O}_7$ を固相反応で合成し、リートベルド法で解析した。格子定数 a 及び c は層間の希土類イオンのランタノイド収縮に対応して変化し、四面体 Be_2O_7 も縮小することが示された。

第3章「ガラス環境下のメリライト型結晶の構造化学」では、 $2\text{SrO}-\text{MgO}-3\text{SiO}_2$ 組成のガラスから結晶化ガラスを作製し、リートベルド法によりその結晶構造を解析した。原子座標を基に結合距離及び角度を計算し、単結晶と比較することにより結晶の配位多面体の歪、膨張は結晶化後の冷却過程で生ずる引張力に基づくことを明らかにした。

第4章「ユーロピウム添加 Sr メリライト結晶化ガラスの蛍光特性」では、Eu 添加メリライト結晶化ガラスを作製し、発光スペクトルを測定した。発光は長波長側にシフトする。第3章に論じた結晶の残留応力が Eu の配位環境に変化をもたらし、励起、発光波長をシフトさせると結論した。

第5章「ガラス環境下のフレスノイト結晶の構造化学」では、 $2\text{BaO}-\text{TiO}_2-3\text{SiO}_2$ 組成の母ガラスを結晶化してフレスノイト結晶化ガラスを作製し、リートベルド法により室温と高温における構造を解析した。既往の単結晶の構造情報、高温構造と室温構造の比較により高温から低温にかけて生じる熱膨張、結晶歪、そして残留ガラスとの相関を述べた。結晶化ガラスの結晶は残留ガラスに覆われ、室温への冷却に伴い結晶の層の拡がる方向に圧縮応力が加わるため、 a, b 軸方向に縮小し、 c 軸方向に伸長することを明らかにした。

第6章「フレスノイト結晶化ガラスの温度勾配下での結晶配向成長」では $2\text{BaO}-\text{TiO}_2-3\text{SiO}_2$ 組成のガラスを温度勾配のある加熱装置で結晶化し、結晶化挙動を観察した。結晶は高温側の表面から垂直な方向に c 軸配向している。温度勾配が大きいほど、強配向を示す。結晶配向は表面核生成を生じる第1ステップ、ガラス内部に温度勾配に沿って成長する第2ステップからなり、第2ステップの温度を制御して、ガラス中の結晶核の発生を抑制することが配向制御の必要条件であることを明らかにした。

第7章「総括」において第1章から第6章までの各章をまとめ、本論文の総括を行った。

論文審査結果の要旨

ソロケイ酸塩鉱物で層状構造のメリライト族やフレズノイトは、蛍光や誘電性に優れた機能を示すことから、高付加価値材料として期待される魅力的な材料である。そのため、材料に要求される機能はますます高度・多様化し、所望の機能をもつ材料を設計できる新しい合成技術や結晶構造の制御技術の開発が望まれている。

本論文は、新規高機能性の蛍光材料や誘電材料を設計する上で重要な結晶構造の制御技術の開発を目指して、新規メリライト系化合物およびフレズノイト系化合物を合成し、それらの結晶構造をX線構造解析結果に基づき結晶化学的観点から論じている。すなわち、蛍光材料として期待される新規 $\text{Sr}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$ や $\text{Ln}_2\text{GeBe}_2\text{O}_7$ (Ln; 希土類元) を合成し、それらの結晶構造を明らかにしている。さらに、結晶、ガラスに続く第3の材料構造である結晶化ガラスは品質が良く、物性再現性が得やすく、量産性にも優れていることに着目して、メリライト系化合物およびフレズノイト系化合物を含有する結晶化ガラスを作製し、それらの結晶構造を検討している。その結果、結晶育成履歴に対応して結晶構造中に残留歪が生ずることを見いだしている。

このように本論文では、新規メリライト系化合物の結晶構造を解明し、さらにメリライト系化合物およびフレズノイト系化合物を含有する結晶化ガラスについて、それらの結晶構造と結晶構造歪の要因を解明している。本研究成果は、新規高機能性メリライト蛍光材料、メリライト結晶化ガラス蛍光材料、フレズノイト誘電性結晶化ガラス等の開発および実用化に大いに貢献するものと期待される。

以上、論文の内容、論文発表会、参考論文を総合的に審査した結果、本論文は博士(工学)の学位に値するものと認められる。