

氏名・(本籍)	あし 芦	だ 田	さ 佐	きち 吉
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理	博	第	90号
学位授与年月日	昭和40年10月20日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
最終学歴	昭和35年3月 東北大学大学院理学研究科修士課程修了			
学位論文題目	Mn-Co-Ni系酸化物の結晶変態の研究			
	(主査)			
論文審査委員	教授	大	森	啓一
	教授	河	野	義礼
	教授	竹	内	常彦
	教授	牛	島	信義
	教授	平	原	栄治

論 次 目 次

- 第1章 緒 言
- 第2章 実験試料の作成
- 第3章 未焼成試料のX線の研究
- 第4章 1,200℃焼成過程でのX線の研究
- 第5章 1,200℃焼成後のX線の研究
- 第6章 加熱, 急冷による安定相
- 第7章 顕微鏡下の観察
- 第8章 結晶変態に伴う重量変化
- 第9章 結晶変態に伴う電気抵抗の変化
- 第10章 実験結果の考察
- 第11章 結 言

論文内容要旨

第1章 緒言

酸化物半導体の主成分であるMn-Co-Ni系酸化物については、すでに二本及び加野により、又 Sheftelにより電気抵抗が測定され、その後さらに数多くの実験によつて電気抵抗の変化が明かにされた。しかしこれら電気抵抗値の変化と結晶変態の関係については充分明確にされたものなく、したがつてサーミスタの安定度を決定するに不充分であつた。本研究はこれを補うため、上記三成分系について、焼成及び焼結に伴う酸化物の結晶変態と、電気抵抗との関係を明かにすべく行なわれたものである。

第2章 実験試料の作成

Mn, Co及びNi硝酸塩を再結晶法でできるだけ純度を高めた後、これらの溶液を滴定法で混合し、蒸発、乾燥後、予め650℃に加熱した電気炉中で30分間加熱して酸化物試料を得た。これを未焼成試料と呼ぶことにする。尙三成分系混合物は何れも合計が6モルになる様に表わした。

第3章 未焼成試料のX線的研究

未焼成試料のうち、NiOは岩塩型、Co₃O₄はスピネル型、又Mn₂O₃はbixbyite型構造を示す。二成分系ではCo-Ni系酸化物は岩塩型とスピネル型の混合で、この際Co酸化物が多くなる程、スピネル型の量が多くなる。

Mn-Co系では格子恒数を異にする2種類のスピネル型構造とbixbyite型構造が見出され、大きな方のスピネル型構造はMn₁Co₅乃至Mn₄Co₂酸化物に、小さな方のスピネル型構造はMn₁Co₅乃至Mn₅Co₁に、又bixbyite型構造はMn₃Co₃乃至Mn₆Co₀に存在する。

Mn-Ni系では岩塩型と大きさの異なる2種類のbixbyite型構造とから成り、岩塩型はMn₁Ni₅乃至Mn₃Ni₃に、大きなbixbyite型はMn₃Ni₃乃至Mn₀Ni₆に、又小さなbixbyite型はMn₂Ni₄乃至Mn₅Ni₁に見出された。

Mn-Co-Ni三成分系では、Mnの少ない領域は岩塩型とスピネル型より成り、Mnの多い領域はスピネル型とbixbyite型より成る。

第4章 1200℃焼成過程でのX線的研究

次に未焼成試料を1,200℃まで焼成し、この焼成過程に見られる構造変化を高温X線デフラクトメーターで調べた。

Co-Ni系酸化物は総て岩塩型固溶体とスピネル型固溶体より成り、温度の上昇に伴つて岩塩型のみになる。

Mn-Co系は総て岩塩型とスピネル型に変化する。未焼成試料で見られたbixbyite型は直接スピネル型に、或はhausmannite型(Mn₃O₄)構造を経て、スピネル型になる。

Mn-Ni系も岩塩型とスピネル型に成り、未焼成試料に見られたbixbyite型はスピネル型に変化する。

Mn-Co-Ni三成分系は何れも岩塩型とスピネル型より成り、bixbyite型はスピネル型に変わる。

第5章 1200℃焼成後のX線的研究

次に1,200℃で焼成した酸化物について述べる。二成分系Co-Ni酸化物は上述と同様、総て岩塩型のみから成り、固溶体を示す。

Mn-Co系では、Mn₁Co₅乃至Mn₂Co₄範囲内に大きさの異なる2種類のスピネル型があり、

他方 Mn_3Co_3 乃至 Mn_6Co_0 ではhausmannite型が見出された。このhausmannite型の単位格子恒数 c_0 はCo量が多くなると、急激に小さくなる。

Mn-Ni系では Mn_0Ni_6 乃至 Mn_3Ni_3 に岩塩型、 Mn_1Ni_5 乃至 Mn_4Ni_2 にスピネル型、又 Mn_5Ni_1 乃至 Mn_6Ni_0 にhausmannite型が見出された。

Mn-Co-Ni三成分系酸化物は岩塩型とスピネル型より成るが、 $Mn_3Co_2Ni_1$ 酸化物はスピネル型のみより成り、又 $Mn_4Co_1Ni_1$ はスピネル型とhausmannite型より成る。

第6章 加熱、急冷による安定相

1, 250℃乃至500℃間を50℃間隔に分けた各温度で更に焼き生ました後、急冷した酸化物について、X線デイクラクトメーターで調べた結果を述べる

Co-Ni系は焼成後岩塩型として固溶していたが、これを更に充分焼き生ますと、 Co_6Ni_0 乃至 Co_3Ni_3 範囲内でスピネル型がこの岩塩型から分離した。

特に Mn_6 酸化物は焼成後hausmannite型であつたが、これを800℃で焼き生ますと、bixbyite型に変わる。しかしこの際、Co或はNiが加わると、この変化が現われない。この他、岩塩型とhausmannite型の共存する場合のあることが見出された。

第7章 顕微鏡下の観察

上記焼結物を電子顕微鏡下で観察すると、結晶粒は一般に(111)より成り、これに(100)及び(110)が伴なっている。

又、反射顕微鏡下で研磨面を観察すると、反射強度の違いから、岩塩型酸化物とスピネル型酸化物とが、その共存物に於て識別し得た。

第8章 結晶変態に伴なう重量変化

上述の各種結晶変態に伴なう重量変化を調べたところ、スピネル型から岩塩型に変化する場合にはこれが顕著に表われるが、hausmannite型からスピネル型に変化する場合には殆んど認められなかつた。この重量変化は酸素の増減に基づくものである。

第9章 結晶変態に伴なう電気抵抗の変化

上記構造の変化に伴なう電気抵抗の変化を調べたところ、一般にスピネル型から岩塩型に変化する場合に電気抵抗が増し、又低温相であるhausmannite型から高温相で安定なスピネル型に変化する場合には電気抵抗が減少する。しかし逆に急冷の場合には、電気抵抗の変化が認められなかつた。これはhausmannite型に変化したためである。

第10章 実験結果の考察

上述の各相の変化を結晶構造の型について総括し、これらと重量並びに電気抵抗の変化を考察した。

第11章 結 言

本研究により、サーミスターの安定度を著るしく向上させることができた。更に今後より安定なサーミスターを作るための材料並びに高温型サーミスターの材料を研究する際の基礎となる各結晶型を明かにすることが出来た。

論 文 審 査 要 旨

芦田佐吉提出の論文は「Mn-Co-Ni系酸化物の結晶変態の研究」と題する自著1編11章より成る酸化物半導体の結晶変態と電気抵抗の関係を実験的に究明したものである。

この3成分系混合物は端成分3種、2成分15種、3成分10種の計28種で、何れも6モルで示している。先ずMn、Co及びNi硝酸塩を再結晶法で純度を高め、これら溶液を滴定法で混合した後、これを蒸発、乾燥し、更に650℃の電気炉中で30分間加熱し、未焼成試料を作つた。

これらの結晶相をX線デフラクトメーターで調べた結果は次の通りである。端成分NiOは岩塩型構造、Co₃O₄はスピネル型、Mn₂O₃はbixbyite型を示し、2成分系ではCo-Ni間は岩塩型とスピネル型の混合で、Coが多くなる程スピネル型が多くなり、Mn-Co間は大小2種のスピネル型とbixbyite型より成り、この際大きなスピネル型はMn₁Co₅~Mn₄Co₂に、小さなスピネル型はMn₁Co₅~Mn₅Co₁に、又bixbyite型はMn₃Co₃~Mn₆Co₀に存在、更にMn-Ni間は岩塩型と大小2種のbixbyite型より成り、岩塩型はMn₁Ni₅~Mn₃Ni₃に、大きなbixbyite型はMn₃Ni₃~Mn₀Ni₆に、又小さなbixbyite型はMn₂Ni₄~Mn₅Ni₁に存在することが判明した。尚Mn-Co-Ni 3成分間ではMnの少ない領域は岩塩型とスピネル型より成り、Mnの多い領域はスピネル型とbixbyite型でできている。

次にこれら各試料を1,200℃まで徐々に加熱しながら、この加熱過程に於ける構造の変化を高温X線デフラクトメーターで調べた。Co-Ni間のスピネル型は温度の上昇に伴つて岩塩型になり、Mn-Co間及びMn-Ni間のbixbyite型はスピネル型となる。Mn-Co-Ni 3成分系のbixbyite型もスピネル型となり、結局高温では岩塩型とスピネル型との混合となる。

次に各試料を1,200℃で焼成し、X線デフラクトメーターで結晶相を調べた。Co-Ni 2成分系は総て岩塩型である。Mn-Co 2成分系ではMn₁Co₅~Mn₂Co₄は大小2種のスピネル型よりなり、Mn₃Co₃~Mn₆Co₀にはhausmannite型が現われる。Mn-Ni 2成分系ではMn₀Ni₆~Mn₃Ni₃に岩塩型、Mn₁Ni₅~Mn₄Ni₂にスピネル型、Mn₅Ni₁~Mn₆Ni₀にhausmannite型が存在する。Mn-Co-Ni 3成分間は主として岩塩型とスピネル型より成るが、Mn₃Co₂Ni₁はスピネル型のみ見られ、Mn₄Co₁Ni₁はスピネル型とhausmannite型でできている。

次に1,250℃乃至500℃間の各50℃間隔の温度で焼きなました後、急冷した試料について同様構造を調べ、安定相を検討している。更に電子顕微鏡及び反射顕微鏡下で、結晶面並びに共存物を調べ、上記の結果を確かめている。

更に結晶変態に伴う重量変化並びに電気抵抗の変化を測定した。スピネル型から岩塩型に変化すると、電気抵抗は増大し、逆に比重は小さくなる。又hausmannite型からスピネル型に変化すると、電気抵抗は減少し、比重は大きくなる。サーミスター即ちthermally sensitive resistorとして最適の構造はスピネル型で、この安定な成分はMn₄Ni₂~Mn₃Co₂Ni₁である。

参考論文は鉍物の結晶の研究3編、酸化物半導体の研究5編、硫化物の結晶生長の研究1編、計9編より成り、何れも本研究の基礎をなす、関連深い優れたものである。

以上より、芦田佐吉提出の論文は綿密な注意考察の下に、周到な実験を行い、サーミスターに適する結晶相を究明した価値高いもので、学位論文として合格を認める。