

氏名	渡邊 智大		
授与した学位	博 士		
専攻分野の名称	工 学		
学位授与番号	博甲第 2 1 8 8 号		
学位授与の日付	平成 1 3 年 3 月 2 5 日		
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第 4 条第 1 項該当)		
学位論文の題目	ビスマス系酸化物ガラスの構造, 電子状態, ガラス化機構及び その相関について		
論文審査委員	教授 三浦 嘉也	教授 三宅 通博	教授 吉尾 哲夫

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

本学位論文はビスマス系酸化物ガラスの構造, 電子状態, ガラス化機構のそれぞれを解明した上で, さらにその相互の関係の解明を試みたものである。

ビスマス系酸化物ガラスの構造は Raman 散乱分光法や赤外分光法により研究が行われてきた。しかしながら, X 線回折や中性子線回折をビスマス系酸化物ガラスの構造解析に用いた例はわずかに数報を数えるだけである。それによると, ビスマスイオンが酸化物イオンを 5 あるいは 6 配位し, 酸化物イオンがビスマスイオンを 3 あるいは 4 配位し, さらに, BiO_n 多面体が互いに稜を共有する等, 特異な構造を持っていると言われている。

一方, ビスマス系酸化物ガラスの電子状態に関しては O 1s 光電子スペクトルの測定により研究を行った例が数報あるものの, それ以外の手法を用いた研究は見当たらず, ほとんど調べられていないと言って良い。

Bi_2O_3 は一般的にガラスの網目構造における網目修飾酸化物あるいは中間酸化物に分類され, ガラスの網目構造の主体となることはない。しかし, アルカリ酸化物ガラスとの二成分系の中で唯一 Li_2O とだけはガラスを形成することができる。したがって, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系はビスマス系酸化物ガラスの構造や電子状態を研究する上で最適な系であると言える。

そこで, 本研究では中性子線および X 線動径分布解析により $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系ガラスの構造の解明を試み, ガラス構造が Bi_2O_4 結晶類似構造であることを解明した。また, この結果を元に分子軌道計算を行い, X 線光電子分光法, 拡散反射スペクトル, X 線吸収端微細構造等の解釈を行うとともに, 結合性や電子構造に関する知見を得た。また, 熱重量分析および拡散反射スペクトルの結果から, 酸化物イオン上の正孔の存在が示唆されたため, 電子常磁性共鳴の測定を行い, その存在を確認した。これらの結果, 本系ガラスのガラス化と多様な欠陥構造および Bi-O 間の結合性の関連を解明した。

論文審査結果の要旨

Bi_2O_3 など重金属酸化物を主成分とするガラスは、大きな非線形光学特性を示すので新しいフォトニクス材料として期待されている。しかし、充分研究されているとは言えない段階であり、組成-構造-物性間の相関に関して不明な点が多々あるのが現状である。本研究は、ピスマス系酸化物ガラスの構造、電子状態、ガラス化機構をX線および中性子線による回折法、XPSなどの分光法で解明することを試みたものである。 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O}$ 系の結晶とガラスのX線・中性子線動径分布関数の比較より、ガラス構造が Bi_2O_4 結晶に類似していることを見出した。しかし、結晶のように $\text{Bi}^{5+}/\text{Bi}^{3+}$ の混合原子価ではなくガラス中ではピスマスは3価で存在しており、酸素空孔の存在と酸化物イオンに正孔が存在することで電荷補償が行われていることを確認した。また、 Bi_2O_4 結晶構造を基にした動径分布関数のシミュレートを行い、Liイオンは Bi_2O_4 結晶構造の4 d 空サイトおよび Bi^{5+} イオンのサイトに位置しており、これらイオンと空サイトが無秩序に配置することによりガラス形成することを示した。次いで Bi_2O_4 結晶から切出したクラスターモデルの分子軌道計算を行い、価電子帯上端の軌道構成と実測価電子帯スペクトルの比較から、価電子帯上端は酸素2 p 軌道主体でありフェルミ端に接近しているため酸化物イオン上に正孔が生じることを明らかにした。またO 2 p 電子の孤立電子対性の低下が酸化物イオンの3および4配位化の原因であることを見いだした。Bi-O間は部分的共有結合性であり、立体化学的に活性なBi 6 s 電子対の存在により、 BiO_n 多面体に歪みをもたらされてこれに酸化物イオン上の正孔および過剰酸素の無秩序さが加わりガラス化が達成されていると考えた。さらに、O-O間とBi-Bi間の直接的な共有結合的相互作用が電子の非局在化の原因となり、O 1 s XPSスペクトルが単成分として観測されること、 BiO_n 多面体が互いに稜共有をすることを示した。このように本研究は、ピスマス系酸化物ガラスの構造および電子状態とガラス形成の関連を初めて明らかにしたものであり、そのメカニズムについて詳しい検討を加えるなど基礎的な知見を得ている。これらの成果はフォトニクス材料を設計する場合の基礎的な知見となるものであり、ガラスの理工学に対して大きく貢献するものと認められる。

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