

論文内容要旨 (和文)

平成 15 年度入学 大学院博士後期課程生体センシング機能工学専攻機能センサー工学講座

学生番号 03522404

氏 名 佐藤 文昭



(英文の場合は、その和訳を () を付して併記すること。)

論文題目 微量酸化物試料で測定可能なマイクロクロメトリ法の開発

一般に銅酸化物超伝導体などの遷移金属イオンを含む酸化物は、その酸素量が合成時の温度、酸素分圧によって大幅に変化し、これに応じて遷移金属イオンの混合原子価状態が変化する。そしてこの変化によりキャリア密度、移動度などの電気的輸送現象が変化し、その超伝導性にも強い影響を与える。Y123 の場合、酸素量が増加するにつれて、ある酸素量以上から T_c が急激に上昇する。さらに試料中の酸素量が増加するにつれて T_c も上昇し酸素量が 7 に近いとき最も高い T_c を示す。このことから銅酸化物超伝導体において、酸素量が超伝導転移温度 T_c に非常に密接に関係していることがわかる。

近年では、ナノテクノロジー研究の進展とともに、微量分析のニーズが高まっている。特に注目を集めているものは超伝導磁気センサ(SQUID)、EL 素子に使われる ITO、ZnO、ガスセンサの SnO_2 等、ナノ材料・薄膜、単結晶などの微量酸化物試料では、酸素量の精密測定へのニーズが高い。特に超伝導体材料においては、酸素量の変化が超伝導臨界温度 (T_c) に強く依存するため重要な要素になっている。現在の酸素量測定法は、加熱型分析で 1g、クーロメトリ分析で 50mg、ヨードメトリ分析で 20mg の試料が必要で、ナノ材料・薄膜への応用は困難であり、この分野の発展のネックとなっている。

酸素量測定方法としては、微小試料の分析や非破壊の分析方法として、電子線マイクロアナリシス (EPMA)、エネルギー分散分光法 (EDS)、オージェ電子分光法 (AES)、X 線光電子分光法 (XPS) などの機器分析もよる方法が一般的に考えられる。EPMA、EDS などの組成分析は表面分析によく用いられる手法であるが、酸素量を測定する場合、測定試料表面に堆積した酸化物不純物も定量してしまうために試料構造中の精密な酸素量測定は難しい。EDS や AES では、電流密度の高い電子ビーム照射によって、試料表面に様々な損傷を与えることがある。とくに電子ビーム照射によって固体表面上の原子・分子を励起して、それらの解離・脱離・吸着を引き起こす。具体的には試料表面から酸素が脱離することがあるため、測定試料に損傷をあたえ構造中の酸素量に誤差を生む原因になる。また AES や XPS は測定試料の表面が酸化層や大気中の元素で覆われているため、測定を実施する際に装置内部において超高真空中でイオンスパッタリングする必要がある。Ar を用いたイオンスパッタリング法がよく用いられるが、酸化物試料の場合イオン照射による選択スパッタリングや分解などが生じ、表面組成が本来のものから変わってしまうことがあるため、測定試料の精密な酸素量を測定する際の障害になる。以上のように機器分析は様々な欠点があり、機器分析による酸素量測定法では試料の部分的な酸素量しかわからないため、他の精密な酸素量分析法が求められている。

一方化学的な酸素量測定法として用いられるヨードメトリ法およびクーロメトリ法による酸素量測

定は、測定試料中の平均 Cu 価数を測定し、そして電気的中性の条件から分子中の全酸素量を決定することが出来る。酸素量を求めるために使われる方法としては、ヨードメトリ法による酸素量測定法がよく用いられるが、我々の注目するクーロメトリ法は、比較的簡単な実験装置で測定ができ、溶液に流入した電子の数量から計算を用いて反応量が求められるため測定誤差が少なく簡単かつ精密な測定が行えるメリットがある。しかし、現在ニーズのある薄膜、単結晶などの微量試料の分析は困難である。2003年度までの実験より測定試料 50mg におけるクーロメトリ法による酸素量測定方法は確立しているが、この試料質量ではバルク試料や粉末試料でしか測定が行えない。薄膜や単結晶など 10mg 未満の微量分析においては測定誤差が大きくなるという問題があった。そこで上記のような微量物質で測定が可能な微量酸素量分析法が広く求められていた。

本論文の目的は、システムを改良し、10mg の微量酸化物の酸素量測定を可能にする技術「マイクロクーロメトリシステム」を開発することである。小型反応層、小型電極、このシステムの要となる酸化還元電位測定用小型 ORP 電極とデータ取得システムの最適化を行い 10mg 以下の試料に対応したシステムの開発を行った。具体的には、反応試薬と試料の比率の精密化、Ar バブリング圧の最適化など測定条件を綿密に検討することによって 5~10mg の微量試料に対応した酸素量測定装置を開発を行った。そして、微量試料における酸素量測定結果の精密性と妥当性を示すために、コンベンショナルな 300ml 反応槽でのクーロメトリ法による酸素量測定とヨードメトリ法による酸素量測定によって Y123 標準試料を用いて比較検討した。またこのシステムの確立後、マイクロクーロメトリシステムを用いて様々な酸素量をもつ Y123 試料、In 系銅酸化物試料、Bi 系銅酸化物試料の測定を行い、精密測定の結果を取得した。

論文内容要旨 (英文)

平成 15 年度入学大学院博士後期課程生体センシング機能工学専攻

機能センサー工学講座

学生番号 03522404

氏名 佐藤 文昭



論文題目 Development of micro-coulometry for smaller amount of Cu-oxide specimens.

Many kinds of oxides, such as superconductive cuprates, magnetoresistive materials, conducting films, and tin oxide sensors, have been studied for electronic applications. The electronic properties of such oxide materials are strongly correlated with their oxygen content. For example, the critical temperature of copper oxide superconductors is so sensitive to the oxygen content that it is necessary to control and to optimize this quantity. In response to the necessity to control the oxygen content, various methods for measuring this quantity have been developed. As functional oxide materials are now being used in the application of nanotechnology to electronics, the amount of functional oxide material available for analysis is further being decreased. For the important synthesis techniques for functional oxide films, such as physical and chemical vapor deposition, the mass of the samples is as small as 1-5 mg. It has, however, been difficult to measure the oxygen content of such a small quantity of oxide material. The object of this study is to establish the oxygen content of copper oxide samples of less than 5-10 mg. For that purpose, we newly fabricated a smaller coulometry measurement system, which consists of newly developed miniaturized electrodes suitable for a smaller cell. By using microcoulometry system, which was developed for measuring oxygen content with smaller amount of oxides, oxygen content was measured. For decreasing the amount of oxides, CuCl/YBa₂Cu₃O_{6.71} ratio, Ar flow rate, coulometric current were optimized. With using 5.0mg of YBa₂Cu₃O_{6.71}, which was about 1/10 smaller than the amount used in the conventional coulometry, the oxygen content was determined to be 6.68±0.03 in optimized condition that CuCl/YBa₂Cu₃O_{6.71}, Ar flow rate, the coulometric current were 1:5, 0.1l/min, and 1.0mA, respectively. This method will be useful for measuring the oxygen content of oxides whose amount is smaller than 10mg, i.e. hot isostatic pressing treated oxides.

(12pt シングルスペース 300 語程度)

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 18 年 2 月 13 日

理工学研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 神戸 士郎

副査 石井 修

副査 佐藤 学



学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 生体センシング機能工学専攻..... 専攻

氏 名 佐藤 文昭.....

2. 論文題目 (外国語の場合は、その和訳を併記すること。)

..... 微量酸化物質試料で測定可能なマイクロクロメトリ法の開発.....

3. 学位論文公聴会

開催日 平成 18 年 2 月 7 日

場 所 9-300-2 講義室.....

4. 審査年月日

論文審査 平成 18 年 2 月 6 日 平成 18 年 2 月 8 日

最終試験 平成 18 年 2 月 9 日 平成 18 年 2 月 10 日

5. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入すること。)

(1) 学位論文審査 合 格.....

(2) 最終試験 合 格.....

6. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200 字程度)

別紙のとおり

7. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別紙

専攻名	生体センシング機能工学専攻	氏名	佐藤 文昭
学位論文の審査結果の要旨			
<p>学位論文の構成</p> <p>本論文は、微量酸化物試料で測定可能なマイクロクーロメトリ法の開発について述べたものである。</p> <p>第一章では、超伝導現象と銅酸化物超伝導体の歴史、結晶構造を述べた後、高温超伝導体中の酸素量が、超伝導物性に大きな影響を与えることが述べられている。そして、酸素量測定方法としてクーロメトリ法が微量酸化物仕様を測定するのに適していることが述べられている。</p> <p>第二章では、標準試料の合成、結晶構造解析、超伝導特性の測定、銅酸化物超伝導体の酸素量測定、溶存酸素量測定の方法について、実験方法が述べられている。</p> <p>第三章では、実験結果及び考察が述べられている。マイクロクーロメトリ装置の製作、標準銅酸化物試料の合成、マイクロクーロメトリ法の開発、マイクロクーロメトリシステムを用いた銅酸化物超伝導体の酸素量測定を行った結果が述べられ、従来 50mg 以上必要であった酸化物試料が、5mg での測定に成功した。</p> <p>第四章では、それらの結論が述べられている。</p> <p>投稿論文</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <u>Fumiaki SATO</u>, S. KAMBE AND O. Ishii, Measurement of oxygen content and valence of bismuth in Bi-based superconductor by coulometric method, <i>JSBB, Yamagata</i> (2001)363-364. 2. Shiro Kambe, Kenji Sato, Kazuhide Morita, <u>Fumiaki Sato</u>, Osamu Ishii. Formation of a hydroxide thin film by laser ablation and conversion to an oxide film with topotaxy. <i>Journal of Applied Physics</i>, 97, 013514-1 - 013514-7 (2005). 3. <u>Fumiaki Sato</u>, Masaaki Fujihara, Naokazu Komiyama, Shiro Kambe and Osamu Ishii, Development of microcoulometry for measuring oxygen content in copper oxides, <i>APPLIED PHYSICS LETTERS</i> 87, 264106 (2005). 4. <u>Fumiaki Sato</u>, Masaaki Fujihara, Shiro Kambe and Osamu Ishii, Development of micro-coulometry for measuring oxygen content in copper oxides, <i>Physica C</i> (2006)印刷中. 5. <u>Fumiaki Sato</u>, Masaaki Fujihara, Shiro Kambe and Osamu Ishii, Micro-coulometry for measuring oxygen content in copper oxides, <i>Journal of the American Ceramic Society</i> (2006)印刷中. <p>レフリーつき英語投稿論文は5報で、4報がファーストオーサーである。5報ともに印刷済み又はアクセプトされ印刷中である。</p> <p>判定</p> <p>以上のように、申請者はマイクロクーロメトリ法を開発し、従来不可能であった 5mg 試料での酸素量測定を可能にした。この方法は、他の酸化物の酸素量測定にも応用が期待され、酸化物エレクトロニクスに与える影響はきわめて大きい。研究成果は、申請者がファーストオーサーであるレフリーつき英語投稿論文4報としてまとめており、上記の研究を博士論文に値すると認め、合格と判定する。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>マイクロクーロメトリ法の理論的側面、問題点、将来展望についての口答試問を行った。いずれに関しても十分な知識を持っており、問題に対して論理的で的確な解答を得ることができた。</p> <p>従って、合格と判定する</p>			