

氏名・(本籍)	やま だ ゆき お 山 田 幸 男
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理第 825 号
学位授与年月日	昭和 61年 3月 11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45年 3月 東北大学大学院理学研究科 (修士課程) 物理学第二専攻修了
学位論文題目	チタン酸化物蒸着膜の成長と構造の電子顕微鏡による研究
論文審査委員	(主査) 教 授 渡 辺 伝次郎 教 授 岩 崎 博 助 教 授 田 中 通 義 教 授 吉 田 和 彦

論 文 目 次

概 要

第 I 部 岩塩下地上におけるチタン酸化物蒸着膜の成長と構造

第 1 章 序 論

第 2 章 実験方法

第 3 章 チタン酸化物蒸着膜の成長と構造

第 II 部 焼鈍酸化によるチタン酸化物蒸着膜の相変態

第 1 章 $\text{TiO}_{0.5}$ ($\alpha + \text{TiO}$ 相) の相変態

第 2 章 マグネリ相の成長とその結晶内における欠陥構造

文 献

総 括

謝 辞

論文内容要旨

第 I 部 岩塩下地上におけるチタン酸化物蒸着膜の成長と構造

第 1 章 序 論

チタン酸化物蒸着膜（以下 TiO_x 膜と略記する）は従来、主として光学方面への応用という実用的見地から研究されており、結晶学的観点からの系統的研究はみあたらない。

TiO_x ($0 < x < 2$) には x 及び温度に依存して、 α 相、 TiO 相、 δ 相、マグネリ相など結晶学的及び物性的に特色ある多くの相が存在する。筆者らは、 TiO_x のもつ特異な結晶学的性質や物性に注目し、この物質の蒸着膜はどのような成長過程と構造を示すのか、またそれは焼鈍によりいかなる相変態をするのか興味を抱き本研究を遂行した。

$0.75 \leq x \leq 1.25$ の領域に存在する TiO 相は岩塩型構造で、この結晶にはイオン結合的性質のあることが報告されている。第 I 部ではこうした性質をもつ TiO 相及び TiO 相に hcp 構造の α 相が共存した場合の蒸着膜の成長過程と構造の特色を明らかにすることを目的とした。

蒸着膜は厚さが均一で非常に薄いという特徴を有する。このため膜を電子顕微鏡内で熱処理することにより、結晶の相変態が直接観察できる。殊に複雑な相からなるチタン酸化物の結晶学的な研究にとって蒸着膜は塊状試料では得られない重要な知見をもたらすことが期待される。第 II 部では TiO_x 蒸着膜の焼鈍による変態の過程を「その場」観察し、変態途中で析出する結晶の構造の同定、変態機構の考察及び変態により生じた結晶中の格子欠陥について新たな知見を得ることを目的とした。

第 2 章 実験方法

蒸発源 $\text{TiO}_{x'}$ ($0.6 \leq x' \leq 1.28$) はチタン及び二酸化チタンを任意の重量比で混合したものをアルゴン雰囲気中でアーク熔解して作製した。蒸着は 10^{-6} Pa 台のベルジャー内で電子ビーム加熱法により行ない、下地には岩塩単結晶を空气中劈開して用いた。蒸着は毎分 $80 \sim 100 \text{ \AA}$ の速度で行ない、膜厚は水晶発振子を用いた膜厚計で測定した。使用目的により 100 kV 、 200 kV 及び $1,000 \text{ kV}$ の電子顕微鏡を用いた。蒸着膜の焼鈍は、 100 kV 電顕内にとりつけた電気炉で「その場」観察により行なった。その際、電気炉付近の真空度は 10^{-3} Pa 台であった。蒸着膜の組成測定は、オージェ電子分光装置を用いて検量線法により行なった。

第 3 章 チタン酸化物蒸着膜の成長と構造

蒸着膜の組成

蒸着膜には酸素過多の表面層があるものの膜内部の組成はかなりの厚さにわたってほぼ一様であり、膜の示す電子回折図形はこの領域の構造に対応していることが確かめられた。そこでこの内部の組成を膜の組成として示すこととした。

TiO_x 膜の x は蒸発源 $\text{TiO}_{x'}$ の x' より小さくなり、この減少の割合は下地温度が高いほど大きい。これは TiO_x は蒸発の際にチタンイオンと酸素イオンにかなり分離して蒸発しており、下

地上に到達した酸素イオンが下地温度が高いとチタンイオンと再結合せず再蒸発し、膜形成にあずからないことによるものと考えられる。この考えは、蒸発気体の質量分析の結果とも矛盾しない。

蒸着膜は焼鈍により膜全体としては酸化する。しかし、酸素過多の表面層は消失し膜全体にわたってほぼ一様な組成となる。

TiO 相の蒸着膜の成長と構造の特色

$\text{TiO}_{1.25-1.28}$ を室温から約 500 °C の下地上に蒸着した厚さ 300 Å の膜の組成は、いずれも TiO 相の領域に対応する。これらの膜の回折図形は上記の下地温度の範囲で、ハロー状からエピタキシャルな回折斑点へと著しい変化を示す。

エピタキシャルな回折斑点は約 200 °C 以上の下地温度で現われるが、始めは (001) 方位: (001)_膜 // (001)_{下地} 及び [100]_膜 // [100]_{下地} の岩塩型結晶が成長する。下地温度が約 400 °C 以上になると、(001) 方位の結晶に加えて (110) 方位: (110)_膜 // (001)_{下地} 及び [$\bar{1}\bar{1}0$]_膜 // [110]_{下地} 又は [$\bar{1}\bar{1}0$]_膜 // [$\bar{1}\bar{1}0$]_{下地} の岩塩型結晶が成長する。このうち (001) 方位の結晶は下地表面のステップに沿って優先成長し、成長初期には電子顕微鏡像において下地の <100> 方向に平行な辺をもつ正方形を呈するものが多い。またこの方位の結晶は比較的低い下地温度から成長し始めるが、これは下地表面のステップ (またはキック) が結晶成長を促進するためと考えられる。一方、(110) 方位の結晶はステップに沿った優先成長はせず、成長初期には電子顕微鏡像において下地の <110> 方向に細長く伸びた長方形を呈するものが多い。こうした結晶成長の特色は、蒸着原子と下地原子との間にクーロン力にもとづく相互作用が働くとして、TiO 相結晶の (001) 面及び (110) 面と岩塩の (001) 面との整合性を考えることにより説明された。

(TiO + α) 相の蒸着膜の成長と構造の特色

$\text{TiO}_{1.0}$ を室温から約 500 °C の下地上に蒸着した厚さ 300 Å の膜の組成はほぼ (TiO + α) 相の領域に対応する。このうち約 400 °C 以上の下地上に蒸着した膜内には、 α 相の hcp 結晶がエピタキシャル成長する。膜の構造の厚さ依存性を調べた結果、これら hcp 結晶の大部分は (001) 方位の岩塩型結晶の {111} 面の積層不整として膜厚 100 Å 程度の段階から成長し始めることが判明した。これらの hcp 結晶は岩塩型結晶と (00·1)_{hcp} // {111}_{岩塩型} 及び <11·0>_{hcp} // <110>_{岩塩型} の方位関係にある。Hcp 結晶にはこのほか、(110) 方位の岩塩型結晶の {110} 面の積層不整として成長したのも見出されており、それらは岩塩型結晶と (0 $\bar{3}$ ·8)_{hcp} // (110)_{岩塩型} 及び [10·0]_{hcp} // [$\bar{1}\bar{1}0$]_{岩塩型} の方位関係にある。

上記 2 種類の積層不整は hcp 結晶の底面及び (0 $\bar{3}$ ·8) 面の原子配置が、岩塩型結晶の {111} 面及び {110} 面の原子配置にそれぞれ良く似ているため、膜厚の増加によって下地表面の吸着酸素の影響が減少し、膜の組成が (TiO + α) 相の領域に入ると容易に生ずるものと考えられる。

$\text{TiO}_{1.0}$ を約 200 °C の下地上に蒸着した膜の回折図形には、(001) 方位の岩塩型結晶による {200} 斑点のすぐ内側に幅広い回折環が現われる。これは岩塩型構造の {111} 面の積層に hcp

の積層が混在したランダム方位の微結晶により生じているものと考えられる。このことは、組成を $\text{TiO}_{0.4-1.0}$ まで変えた際に膜が示す回折図形の変化から確かめられた。

$\text{TiO}_{0.8}$ を室温の下地上に蒸着した膜はハロー状の回折図形を示すが、光回折を併用した高分解能電子顕微鏡像により、膜内には α 相及び TiO 相の微結晶が成長していることが判明した。

第 II 部 焼鈍酸化によるチタン酸化物蒸着膜の相変態

第 1 章 $\text{TiO}_{0.5}$ ($\alpha + \text{TiO}$ 相) の膜の相変態

相変態の過程

TiO 相の結晶には多量のチタン及び酸素の空格子点が含まれ、それらは熱処理により規則配列することが知られている。ここでは TiO 相と α 相が共存した組成約 $\text{TiO}_{0.5}$ 、厚さ 300 \AA の膜を約 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼鈍し、その際の酸化に伴う膜の構造の変化の過程について述べる。

焼鈍を始めるとまずチタン過多 ($\sim \text{TiO}_{0.6}$) の組成域において、 TiO 相の結晶内の酸素空格子点が規則配列し、transition structure II が形成される。続いて δ 相の小さな単結晶が析出し始めるが、それとともに α 相の結晶はしだいに消滅する。更に焼鈍を続けると酸素過多の組成域に入り、transition structure II 及び δ 相の結晶はいずれも、チタン空格子点が TiO 相の結晶内で規則配列した構造の transition structure I の結晶に変わる。

δ 相の結晶構造の同定と相変態のモデル

δ 相は $\text{TiO}_{0.53-0.89}$ の領域で常に α 相や TiO 相と共存することが知られていた。しかしこの共存のため δ 相の構造解析は X 線回折では困難で、従来様々な構造が提案されていた。筆者は上記の膜の焼鈍過程で析出した δ 相の単結晶の制限視野回折図形の解析から、Andersson の六方晶のモデルが正しいことを明らかにした。更に δ 相の結晶が、 α 相及び transition structure I の結晶と特殊な方位関係をもって成長していることを見出し、各相の結晶構造の考察と合わせて、 α 相 \rightarrow δ 相 \rightarrow transition structure I の新しい相変態のモデルを提案した。また、 $[00 \cdot 1]_d$ 及び $[10 \cdot 0]_d$ 方向が膜面に垂直な場合の δ 相結晶の高分解能電顕像を撮影し、前者の電顕像に見られる場所によるコントラストの変化は、結晶内の厚さの変化によるものであることを計算機シミュレーションとの対比により明らかにした。

transition structure の歪みについて

焼鈍により形成された transition structure I 及び II の回折図形から、空格子点の規則配列に伴う transition structure の岩塩型構造からの歪みは、I の方が II よりも大きいことを見出した。このことは、 TiO 相の結晶内ではチタンイオンの有効体積が酸素イオンのそれよりも大きいと考えると容易に説明される。これは Ern と Switendick が計算した Ti^+ 及び O^- のマッフィントン球の大きさと矛盾していない。

第 2 章 マグネリ相の成長とその結晶内における欠陥構造

$\text{TiO}_{1.0}$ を室温の下地上に蒸着した厚さ 300 \AA の膜を約 $1,000 \text{ }^\circ\text{C}$ で焼鈍するとマグネリ相 (Ti_4O_7) の結晶が成長する。この結晶の高分解能電子顕微鏡像に見られる黑白のコントラ

ストが、結晶内の電荷密度の濃淡に対応していることを計算機シミュレーションにより明らかにした。これに基づいて結晶内の双晶構造や Ti_4O_7 相中に Ti_5O_9 相や Ti_6O_{11} 相が inter-growth している構造を解析した。

総 括

第 I 部で述べた TiO_x 膜の組成の特色並びに TiO 相の膜及び TiO 相に α 相が共存した膜の成長と構造に関する特色についてまとめた。更に第 II 部で述べた TiO_x 膜の焼鈍酸化による相変態の過程並びに変態により成長した δ 相, transition structure 及びマグネリ相について明らかになった構造上の特色などについてもまとめた。

論文審査の結果の要旨

山田幸男提出の論文は、岩塩へき開面上におけるチタン酸化物蒸着膜の成長と構造の特色を明らかにすることを第一の目的とし、これらの蒸着膜の焼鈍酸化による相変態で生ずる結晶の構造および変態の機構について新たな知見を得ることを第二の目的として行なった研究の結果をまとめたものである。論文は第Ⅰ部および第Ⅱ部より成り、その内容は次のように要約される。

第Ⅰ部第1章では従来のチタン酸化物蒸着膜の研究を概観し、Ti-O系の結晶学的、物性的特色および本研究の意義と目的を述べている。第2章では本研究の実験方法を説明し、第3章でTiO_{1.25-1.28}およびTiO_{1.0}を岩塩下地上に蒸着した膜の組成の特徴および電子顕微鏡観察による膜の成長と構造の特色を述べている。これらの膜の電子回折図形は、特徴的な下地温度依存性を示し、TiO_{1.25-1.28}を高温の下地上に蒸着した膜内には(001)および(110)方位の岩塩型結晶が成長することを見出した。両者の結晶は成長し始める下地温度、成長する位置および形状が互いに異なるが、こうした特色を下地表面のステップやキンクにおける各結晶の整合性、およびイオン性を有するTiO相の蒸着原子と下地原子間のクーロン相互作用により説明している。また、TiO_{1.0}を蒸着した膜内のhcp結晶は、蒸着初期に成長する岩塩型結晶の特定の面の積層の変化により成長していることを明らかにした。

第Ⅱ部第1章では、TiO相とα相が共存する蒸着膜の電子顕微鏡内での焼鈍酸化により成長したtransition structure I, II およびδ相の結晶について明らかになった事柄を述べている。Transition structureについては、IとIIで岩塩型格子の歪みに違いがあることを見出し、その原因を結晶内のチタンイオンの有効体積が酸素イオンのそれよりも大きいという立場から考察した。δ相についてはその結晶構造としてAnderssonの六方晶のモデルが正しいことを示し、α相→δ相→transition structure Iへの変態のモデルを提唱している。第2章では蒸着膜の焼鈍酸化により成長したマグネリ相Ti₄O₇結晶の高分解能電子顕微鏡像より、結晶内の双晶構造、Ti₅O₉、Ti₆O₁₁などの介在した欠陥構造を解析した。

以上の結果は、第一に蒸着原子と下地表面との間にクーロン力に基づく相互作用がある場合のエピタキシー成長の要因を初めて明らかにしたものであり、第二にTi-O系の相変態のその場観察により各種の結晶構造に関する新たな知見を得たものである。これらの結果ならびに方法は、結晶成長および結晶物理学の研究にとって重要な寄与をなすものであり、提出者が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有していると判断できる。よって、山田幸男提出の論文は、理学博士の学位論文として合格と認める。