

氏 名	いっ しき とし ゆき 一 色 俊 之
学位(専攻分野)	博 士 (学 術)
学位記番号	博 乙 第 59 号
学位授与の日付	平成 9 年 11 月 27 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学位論文題目	High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Surface, Boundary and Internal Defects in Inorganic Materials
審 査 委 員	(主査) 教 授 塩 尻 詢 教 授 熊 尾 章 宏 教 授 更 家 淳 司

論 文 内 容 の 要 旨

固体物性の理解には物質の局所的な構造知見を得ることが重要であり、また、高機能性材料の開発・製造には局所構造の制御と評価が不可欠である。このような物性科学、材料工学の要求に対応する分析手法として、高分解能透過電子顕微鏡法 (HRTEM) が利用されている。これは X 線回折法などのように空間平均された情報ではなく、原子尺度で物質の局所情報を与える。本論文はこの特長を生かして行った無機材料の局所構造解析の成果をまとめたもので、研究の背景を述べた序文とそれに続く 4 章から成っている。

第 1 章は構造的に異方性の強い一次元らせん状分子の集合体であるテルル単結晶の成長過程、表面および界面の局所構造の HRTEM による研究に関するもので、電子顕微鏡内その場蒸着による結晶の c 軸方向への優先成長の観察と成長晶癖を利用した光学的異方性結晶の識別、(010)、(011) 面の表面および粒界近傍の原子配列の決定を行なった。

第 2 章では代表的固体潤滑剤である層状化合物二硫化モリブデン、二硫化タングステンは外力により容易に積層欠陥を生じることを明らかにし、新しい形式の積層欠陥構造を発見した。これら硫化物の潤滑機構は結合力の弱い分子間 S-S 結合の外部応力による連続的せん断滑りが関与していると結論づけた。また、フッ化セリウム潤滑剤粒子では層間滑りが容易に生じず、堅牢な微小球状粒子がベアリングとして機能することにより潤滑機能が付与されることを明らかにした。潤滑機構をこのようにミクロな立場から解明しようとした点が先駆的である。

第 3 章は電子顕微鏡内部を結晶成長の場として用いた研究である。その場蒸着で観察したアンチモン微粒子は直径 40nm 以上で結晶化し、(110), (111), (112) 表面において原子の再配列が起こらない。銅-アンチモン合金化反応ではリボン状合金が [100], [111] 方向に成長し、銅あるいはアンチモン原子空孔の規則配列により非化学量論的組成を持つ領域、過剰アンチモン原子の板状析出領域が存在することを明らかにした。銅-テルル固相反応による結晶成長の研究では、topotaxial な構造変化を原子スケールで解明し、反応過程で生じた非化学量論的物質の構造を決定した。亜鉛微粒子の表面酸化反応の研究では、数 nm の表面保護酸化亜鉛膜が亜鉛粒子に対して方位成長するが、それらには pseudo-morphic 構造や misfit 転位は存在していないことを明らかにしている。

第 4 章では HRTEM 法における像観察と像解析を支援するシステムの開発について述べている。電子顕微鏡が普及したといえども、質の高い像を撮影することは容易でなく、ましてや得られた像を正しく解釈して正確な構造情報として理解することは大変難しい。液晶ディスプレイを用いた Fourier 変換法による電子顕微鏡の電子光学的調整支援システムを開発し、従来不可能であったリアルタイムでの情報取得が可能となり、短時間で正確な電子光学的調整が容易に行えるようにした。高分解能像解析システムは観察

像の画像処理、理論像計算、理論像と観察像の定量的照合の機能を有し、パーソナルコンピュータを利用するため、従来の大型計算機を利用するシステムに比べ低価格で構成することができる。特に、理論像と観察像の定量的照合の重要性を指摘したことは、高分解能電子顕微鏡結晶構造解析にとって意義が大きい。

論文審査の結果の要旨

本論文は高分解能電子顕微鏡法の高度な技法を用いて、無機材料の表面および界面あるいは薄膜中の格子欠陥を含む局所構造解析を行うと共にその技法をより完全、確実なものにするための技術開発を行ったものである。本論文の内容は以下に示す13編の論文として学術雑誌に掲載され、その内9編は申請者が筆頭著者である。多くの新しい知見が得られ、独創性のある研究として、すでに国際的に高い評価を受けている。

1. Habit, structure and surface formation of Te particles deposited in a high-resolution transmission electron microscope, T. Isshiki, M. Tsujikura, T. Itoh, T. Konishi, K. Nishio, H. Saijo and M. Shiojiri, *J. Crystal Growth* 125, 7-16 (1992).
2. Surface profile images of Te crystals by high-resolution transmission electron microscopy, M. Shiojiri, T. Isshiki and Y. Hirota, *Ultramicroscopy* 30, 329-336 (1989).
3. Structures of grain boundaries in long-chain Te crystals observed by high-resolution transmission electron microscopy, T. Isshiki, Y. Hirota, H. Saijo and M. Shiojiri, *Microscopy Research and Technique* 23, 207-218 (1992).
4. High-resolution electron microscopy observations of the layer structures and stacking faults in molybdenite crystals, M. Shiojiri, T. Isshiki, S. Enomoto, E. Kobayashi and N. Takahashi, *Phil. Mag. A* 64, 971-980 (1991).
5. High-resolution transmission electron microscopy of hexagonal and rhombohedral molybdenum disulfide crystals, T. Isshiki, K. Nishio, M. Shiojiri, Y. Yabuuchi and N. Takahashi, *Microscopy Research and Technique* 25, 325-334 (1993).
6. High-resolution transmission electron microscopy of layer structure and stacking faults in tungsten disulphide lubricants, T. Isshiki, K. Nishio, I. Aoyagi, Y. Yabuuchi, N. Takahashi, H. Saijo and M. Shiojiri, *Wear* 170, 55-61 (1993).
7. Structure of lubricant cerium fluoride powder, M. Shiojiri, T. Isshiki, M. Ohta, K. Nishio, H. Saijo, Y. Yabuuchi and N. Takahashi, *Phys. Stat. Sol. (a)* 142, 9-17 (1994).
8. Growth and crystallographic, surface and defect structures of antimony particles deposited in a high-resolution transmission electron microscope, T. Isshiki, K. Nishio, H. Saijo and M. Shiojiri, *Thin Solid Films* 237, 155-159 (1994).
9. High-resolution observations of Cu_2Sb crystals grown in an electron microscope, T. Isshiki, K. Nishio, T. Sakamoto, K. Uyesugi, H. Saijo and M. Shiojiri, *Phys. Stat. Sol. (a)* 139, 421-432 (1993).
10. Growth and transformation of Cu-Te crystals produced by a solid-solid reaction, M. Shiojiri, T. Isshiki, K. Okashita, Y. Hirota, T. Maeda and S. Sekimoto, *J. Crystal Growth* 83, 421-430 (1987).
11. Oxidation of zinc particles vacuum-deposited in a high-resolution transmission electron microscope, T. Isshiki, M. Ohta, K. Nishio and M. Shiojiri, *Thin Solid Films* 271, 84-87 (1995).
12. Optical diffractometry of a picture appearing on liquid crystal TV and its application to high-resolution transmission electron microscopy, T. Isshiki, K. Nishio, H. Saijo and M. Shiojiri, *J. Electron Microsc.* 42, 208-210 (1993).
13. Calculation, processing, and comparison of HRTEM images with a personal computer and an

image scanner, T. Isshiki M. Azuma, H. Saijo and M. Shiojiri, in: Recent Development of Electron Microscopy 1991 (Proc. 6th Chinese-Japanese Electron Microscopy Seminar, Okayama, 1991), Nakanishiya, Kyoto, Japan 1993, pp. 135-138.