

氏 名	塩 尻 詢 しお じり まこと
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 191 号
学位授与の日付	昭 和 42 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学位論文題目	Crystallization of Amorphous Films Prepared by Vacuum-Evaporation (非晶質真空蒸着膜の結晶化)
論文調査委員	(主 査) 教 授 水 渡 英 二 教 授 高 木 秀 夫 教 授 高 田 利 夫 教 授 田 中 憲 三

論 文 内 容 の 要 旨

融液や溶液の液相、または気相からの結晶成長に関しては従来より数多くの研究がなされているが、非晶質膜の結晶化と成長の過程を調べた研究は少ない。一般の結晶成長においても、格子欠陥の形成機構は未だ完全に解明されていない。ある種の金属あるいは金属酸化物の真空蒸着膜が非晶質であり、電子線の照射によって容易に結晶化することを見出し、非晶質よりの結晶成長の際に結晶中に導入される格子欠陥の形成過程を直接透過電子顕微鏡で観察し、その形成機構を明らかにした。論文は2部よりなり、第1部では二酸化チタン、第2部ではセレンについて調べた。

(第1部) 試料はアナターゼ粉末を岩塩へき開面上に真空蒸着し、下地より剥がした二酸化チタン膜である。蒸着したままの試料は非晶質の電子回折像を示すが、 $10\sim 10^2$ mA/cm² の強い電子線を照射すると結晶化して、ルチルとアナターゼになる。アナターゼは 10μ 以上の結晶粒にも成長するが、ルチルは常に細かい粒子の集りとなる。この二種の結晶が生じるのは、非晶質膜がルチル的な結合をした部分と、アナターゼ的な結合をした部分とから成っているためである。

電子線照射によって、アナターゼは短冊状の長い副結晶粒よりなる結晶として成長し続ける。多くの場合 (010) または (110) 面を膜面とし、[001] 方向に成長する。結晶化部分と非晶質部分の境界は波面状で、結晶内で成長方向に沿って存在している粒界は、波面の入り込んだ谷のところで終わっている。成長につれて波面が前進し、隣接した結晶粒はこの谷のところで次々と接触して行くが、接触面で原子配列のずれがあると転位が導入され、転位列よりなる小角粒界が形成されて行く。電子顕微鏡像のコントラストよりこの粒界転位の多くは膜面に垂直ならせん転位であり、粒界は振れ境界であると考えられる。結晶化に伴う体積変化による歪力が結晶に対して成長の法線方向に平行に作用し、結晶を上方または下方に歪曲させるために、隣接結晶粒の格子の間で方位の乱れが生じ、成長によってそれらが合致する時には振れ境界が形成されて行くこと結論した。

アナターゼ結晶中に {112} を双晶面とする双晶を見出した。それらの形状や副粒界に沿って見られる

という発生位置を考慮して、これらは結晶化に伴う体積歪みや熱歪みによる $\{112\}$ 面の Ti-O-O 原子層の約 $\frac{1}{4}\langle 111 \rangle$ すべりと酸素原子の再配列によって起こったものである。また、アナターゼ結晶内にはしばしば c 軸に平行な細い線が観察された。これは $\vec{b} = [001]$ のらせん転位であると考えられる。

(第2部) 試料は金属セレンを常温のガラス板上に真空蒸着し、下地より剥がしたものである。非晶質セレン膜は $1\sim 10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ の電子線照射によって金属セレンに結晶化する。結晶は (0110) を膜面とし、 a 軸方向に成長する。結晶が成長するにつれて、最初の単結晶中に結晶粒界、双晶が導入され、二次元球晶となる。

アナターゼ結晶中の振れ境界と同様な境界が観察されている。結晶が大きくなると結晶の周囲の非晶質膜中に、結晶化に伴う約10%の体積減少による“しわ”が生じる。結晶粒界や双晶はこの体積変化に伴う張力によって生じると考えている。結晶が大きくなった時には、隣接した結晶粒に働く張力は、互にほぼ平行に作用し、その結果振れ境界が形成されることは第1部で既に示されている。しかし、比較的結晶が小さい時には、粒界に隣接する結晶に対して、張力は僅かの角度をなして作用するため、その結果歪曲した結晶が成長し合致する時には小傾角境界が形成されると推察し、実際そのような小傾角粒界が観察された。

セレンについても、(1124) 面も結合面とする双晶を見出し、それは (1124) 面上 $[20\bar{1}]$ 方向への原子のすべりによって生ずる機械的雙晶であると結論し、すべりに必要なせん断力は結晶化に伴う体積変化に起因するものである。更に、 c 軸が互に平行な回転双晶をも見出し、これは圧双晶であると推論した。

以上、非晶質膜が電子線の照射によって結晶化する過程を、二酸化チタンとセレンについて電子顕微鏡によって観察し、結晶中に小傾角粒界、振れ境界、粒界転位、双晶が主として結晶化に伴う体積変化による歪力によって形成される機構を明らかにした。

論文審査の結果の要旨

結晶成長に関しては従来気相または液相からの固相析出について行なわれているが、非晶質の結晶化と成長の過程について研究したものは少ない。また結晶成長に際して導入される格子欠陥の形成機構に関しては、未だ充分な解明はなされていない。申請者は金属および金属酸化物の真空蒸着膜が、ある条件で非晶質となり、それが加熱や電子線の照射により容易に結晶化することを見出した。しかも結晶成長に際して結晶中に導入される格子欠陥の形成過程を電子顕微鏡により連続的に直接観察し、電子回折の知見を入れ、形成機構を論議した。

主論文第1部では、アナターゼ粉末を岩塩へき開面上に真空蒸着した非晶質の二酸化チタン膜について行なった。電子線照射により結晶化し、アナターゼとルチルの結晶ができるが、アナターゼは 10μ 以上の結晶粒にも成長し、ルチルは常に細かい粒子の集りとなる。いずれが生成するかは照射条件でなく非晶質膜自身にあるので、非晶質膜がアナターゼ的な結合をした部分とルチル的な結合をした部分とからなると考えた。

アナターゼは主として (010) または (110) 面を膜面とし $[001]$ 方向に成長し、短冊状の長い副結晶粒の放射状の集りとなる。成長の先端は波面状で、成長につれ波面が前進するとき結晶粒の隣接面に原子

配列のずれがあると転位が導入され、転位列よりなる小角粒界が形成されて行く。なお、粒界転位の多くは膜面に垂直なら線転位であり、粒界は捩れ粒界であると推論している。また、副粒界にできる双晶を解析し、結晶化に伴う歪みによる原子層のすべりと考えている。

第2部ではガラス板上に真空蒸着した金属セレンの非晶質膜の結晶化について同様な研究を行なっている。結晶は(01 $\bar{1}$ 0)を膜面とし、a軸方向に生長するが、最初の単結晶中に結晶粒界や双晶が導入され、二次元球晶となる。結晶化に伴う約10%の体積減少により周囲の非晶質膜中にしわが生じ、この張力により小傾角結晶粒界や回転双晶ができると考えている。

要するに、金属および金属酸化物の非晶質膜が電子線の照射により結晶化する過程を電子顕微鏡と電子回折とで研究し、結晶化に伴う体積変化による歪力によって小傾角粒界、捩れ粒界、粒界転位、および双晶が結晶中に形成される機構を明らかにしたことは高く評価することができる。

また、参考論文8編の大部分は、金属や無機化合物の真空蒸着膜の結晶構造、結晶格子不整に関するものであり、いずれも価値があるものである。

以上のように、申請者塩尻詢の学位申請論文は、真空蒸着膜の結晶構造ならびに結晶成長について詳細な実験を行ない、重要な結論を得たものであって、この分野の進歩発展に寄与するところが大きい。よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。