

氏 名	森 川 浩 志 もり かわ ひろ し
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 241 号
学 位 授 与 の 日 付	昭 和 47 年 5 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Growth and Structures of Copper Selenide Crystals Produced by Solid-State Reaction

(固相反応によって得られたセレン化銅の成長と構造)

	(主 査)			
論文調査委員	教 授 水 渡 英 二	教 授 高 田 利 夫	教 授 可 知 祐 次	

論 文 内 容 の 要 旨

金属銅と非晶質のセレン蒸着膜の固体反応により生成した各種のセレン化銅を電子顕微鏡で観察し、その成長過程を推定し、その各種結晶の格子欠陥を調べたものである。

主論文は2部から成り、第1部は主として結晶成長に関するものである。非晶質のセレン蒸着膜を銅メッシュと接触させておくと、帯状のセレン化銅が蒸着膜中へ成長する。この帯状のセレン化銅中には、生長方向に平行に多数の面状の欠陥が観察される。この帯状結晶は銅原子がセレン化銅中を拡散し帯状結晶の先端でセレンと反応しながら成長する、いわゆる先端成長である。すなわち銅原子の拡散速度の大きい結晶粒界に沿う方向に成長が速いため、帯状に成長したと考察される。この試料をさらに放置すると、帯状結晶の先端から円板上にセレン化銅が成長し、その最密充填面が膜面に平行である。これは銅原子が帯状のセレン化銅結晶の先端から放射状に拡散し、円板状結晶の各先端でセレンと反応しながら、最も安定な結晶面を残していくと云う標準的な結晶成長理論で理解できる。これらのような成長する結晶の形状の違いは、反応に必要な銅原子の量の多少による拡散速度の違いに原因するものと考えられる。

以上のようにして得られた結晶の組成には、 CuSe Cu_2Se の2種類があり、他に Cu_3Se_2 も最終生成した試量中には観察された。これら得られた各種のセレン化銅の格子不整については、 CuSe においては六方格子の超格子のC面を双晶面とする双晶が観察されており、また Cu_2Se においては正方格子 (111) 面を双晶面とする双晶が見出されている。

主論文第2部においては、とくに Cu_3Se_2 の結晶の微細構造や格子像を高分解能電子顕微鏡により観察し、電子回折の結果と併せて格子欠陥の構造について考察している。すなわち、(111) 面および (021) 面上に面状の欠陥が見出されている。これらの面状の欠陥は、そのコントラストが交差している干涉縞の前後で白黒が反転していること、暗視野像では上記のようなコントラスト反転がないこと、またこれら面状の欠陥に関係ある回折像に伸びが見られることなどから、面状に薄い結晶が析出したものとしている。また得られた回折像が単結晶像であることから、これらの析出した薄片状結晶は Cu_3Se_2 と同じ単位格子

をもつ非化学量論化合物であるといえる。また回折像中に非常に弱く観察される Cu_3Se_2 の単位格子からは考えられない回折点は、(021) 面上の欠陥によるものであることを格子像によって確認している。

参考論文 1, 4, 5 は非晶質薄膜の結晶化の際の結晶成長に関する研究、参考論文 2 はアルミニウム蒸着膜の熱酸化の研究、参考論文 3 は沃化鉛中の転位の観察である。また参考論文 6 は Cu_3Se_2 の格子欠陥に関する速報である。

論文審査の結果の要旨

固体である金属の関与する化学反応としては、酸化反応が古くから研究されており、この種の反応は、反応生成物の核形成とその成長に分けて考える必要がある。申請論文は銅とセレンの反応を結晶成長という観点から研究したものであり、結晶成長と格子不整との関係にも触れている。またイオン電導性が見出されているセレン化銅の結晶の各種の格子不整の研究は、その物性に対する基礎的な知見を与えるものである。

申請者は、銅とセレン蒸着膜が常温で、固相反応をおこしセレン化銅が生じることを見出し、電子顕微鏡によりその結晶成長過程ならびに生成物の微細構造および格子不整を観察した。まず結晶は帯状に成長し、成長方向に平行に多数の縞模様が見られ、この縞はC軸を共通にする多数の結晶間の粒界であることを電子回折像より決定している。これから銅原子がセレン化銅の帯状結晶中を拡散し、その先端でセレンと反応しながら成長する先端成長機構であることがわかり、結晶の不完全性が結晶成長に影響を与える可能性を示した。さらに帯状結晶の先端より扇状に結晶が広がり、その同一円周上からまた帯状結晶が生長し、それを繰り返して成長することを認めている。この扇状結晶にも多くの縞模様が見られるが、セレン原子の最密充填面が膜面に平行であり、安定な結晶面が残るという標準的な結晶成長理論で理解できるとした。要するに、銅原子のセレン化銅結晶の格子不整中での拡散が結晶成長を支配することを論じた。

さらに申請者は、高分解能電子顕微鏡により暗視野像、結晶格子像、制限視野回折像などから生成した結晶の組成や格子不整の観察を行なった。結晶の組成には、 CuSe 、 Cu_2Se および Cu_3Se_2 の3種がある。それらには各種の面状の格子欠陥が観察された。また CuSe においては六方格子の超格子のC面を双晶面とする双晶が、 Cu_2Se においては正方格子の(111)面を双晶面とする双晶が観察された。とくに Cu_3Se_2 については、(111)面および(021)面上の面状欠陥があり、非常に特殊な領域にのみ存在する長周期構造を見出している。これは最近注目を集めている非化学量論化合物の薄片状結晶の析出であると推論している。

以上のように申請者は、銅とセレンとの固相反応により得られたセレン化銅の結晶成長の過程と生成物の微細構造とを研究したもので、結晶成長と格子欠陥との関係を追求した点は結晶成長の研究に大いに寄与したと高く評価される。また格子像による結晶不整の観察は、この方面の研究の発展に果す役割の大きいことが認められる。

参考論文は六編あるが、いずれも蒸着膜の結晶成長および微細構造に関するもので、すなわち非晶質の結晶化過程、金属蒸着膜の酸化および結晶の格子不整の研究であって、この分野での寄与が高く評価される。

以上述べたように、申請者は、結晶成長および結晶の不整構造の分野において寄与し、また豊富な知識と十分な研究能力をもつものと認められる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。