

審査の結果の要旨

氏名 石原 佐季

本論文では、高温構造材料や集積回路基板など幅広い用途で実用に供されているアルミナ ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) の結晶粒界構造に不純物元素が与える影響について走査透過型電子顕微鏡 (STEM) を用いた構造解析を行い、原子レベルのメカニズムを論じている。不純物元素はアルミナの粒成長挙動に大きな影響を与えることが知られている。また、粒成長挙動の変化は粒界構造変化に起因するものであることが、先行研究において議論されている。例えば、Si は異常粒成長を引き起こす元素だと考えられているが、Si が存在する場合の粒界構造や異常粒成長のメカニズムは未だ明らかになっていない。したがって、アルミナの粒成長挙動を理解するためには、不純物元素と粒界構造との相関性を明らかにすることが重要となる。

本論文では、不純物元素が粒界構造の変化を引き起こすメカニズムを解明することを目的とし、結晶方位を精密に制御した二つの単結晶を接合することで単一粒界を作製することのできるバイクリスタル法を用いて、無添加、Ti 添加および Si 添加粒界を作製し、添加元素の影響を系統的に調査している。また、粒界構造観察においては、STEM 法と EDS (エネルギー分散型 X 線分光) 法および EELS (電子エネルギー損失分光) 法を組み合わせ、不純物の偏析位置や価数、配位環境について詳細な解析が原子レベルでなされている。

第一章の序論では、研究背景を踏まえた上で、本論文の目的を明確に述べている。アルミナの粒成長挙動に対して不純物が与える影響に関してのこれまでの報告結果をまとめるとともに、粒界構造変化が粒成長挙動に影響を与えるメカニズムについて先行研究の主張が概説されている。また、バイクリスタル法と STEM 法および各種分光法についての説明を行い、その有用性を述べている。

第二章では、モデル粒界として用いた三種類の無添加粒界の原子構造について明らかにしている。三種類の粒界構造それぞれについて、STEM による直接観察と理論計算による安定構造と比較することで、定量的に粒界原子構造を明らかにしている。また、還元雰囲気下で接合したバイクリスタルと大気中で接合したバイクリスタルの粒界原子構造を比較し、アルミナの粒界原子構造が粒界

形成時の雰囲気ガスに依存することを示唆している。

第三章では、アルミナの焼成において異常粒成長に関与しない不純物元素である Ti が粒界構造に与える影響について議論している。STEM による、原子分解能構造観察と STEM-EDS 分析による原子分解能組成分析により、異常粒成長に関与しない Ti では、粒界ファセットは形成されず、粒界近傍の Al サイトに Ti が置換偏析する構造を形成することが示されている。加えて、詳細な組成分析により、作製した粒界中には意図しない不純物元素である Si が粒界偏析していることを確認し、Si 不純物の偏析量の微小な違いにより、粒界原子構造が大きく変化することを解明している。さらに、STEM-EELS 分析を行い、微量の Si 不純物濃度の違いに起因する粒界構造変化が Ti の価数に影響を与えることを明らかにしている。

第四章では、アルミナの焼成において異常粒成長の原因となると考えられている Si が粒界構造に影響を与える影響について議論している。Si を添加したバイクリスタル中では、無添加粒界の構造から大きく粒界構造が変化し、(0001) 面と(10 $\bar{1}$ 1) 面を粒界面とするナノスケールのファセットが観察された。STEM-EDS による原子分解能組成分析と、粒界ファセットから取得した O-K 端の STEM-EELS スペクトルから、Si は (0001) 面端面のカチオンサイトに置換偏析し、種々の Si 酸化物と同様の SiO₄ 四面体構造を形成していることを明らかにしている。以上をふまえ、Si が粒界ファセットを誘起するメカニズムについて以下のように論じている。SiO₄ の四面体構造は種々の Si 酸化物中で保たれており、この立体構造は強固であると推測される。(0001) 面端面の Al 原子サイトは、Al 原子に配位している三つの O 原子の三回対称の中心軸上に存在しており、SiO₄ の四面体構造を形成しやすい原子配置である。端面の Al サイトが三回対称の中心軸上に存在しているアルミナの安定面は (0001) 面のみであり、Si 原子は SiO₄ 四面体構造を形成するために (0001) 面を誘起したものと考察している。

第五章では、以上の結果と考察をまとめ、本論文の総括を行っている。

本論文では、不純物元素による粒界構造変化のメカニズムについて、原子レベルの精緻な構造解析によって明らかにしている。粒界構造の変化は、異常粒成長の原因の一つであると考えられており、本研究の結果は、多結晶体における粒成長挙動の変化の根源的なメカニズムを理解する上で重要な知見である。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。