

審査の結果の要旨

氏名 孫 蓉

酸化チタン材料の優れた機能特性は、その粒界構造と密接に関連している。多くの場合、酸化チタン材料は多結晶体として実用に供されており、各結晶粒間に形成される結晶粒界の存在がマクロ的な特性を支配する主要因であると考えられている。粒界構造を制御し、高機能且つ高性能な酸化チタンデバイスを創製するためには、粒界のどのような因子が材料全体のどの特性に影響を及ぼすのかを定量的に明らかにする必要がある。本研究では、対象とする粒界のモデル材料として、正確に方位制御されたルチル型酸化チタン単結晶(TiO_2)同士を高温拡散接合して作製した双結晶を用いた。その際、 $[110]$ 軸を共通回転軸とし、傾角を系統的に変化させた対称傾角粒界を計 3 種類作製したが、これらの粒界には、対応粒界、小傾角粒界など、材料特性が顕著に発現する可能性のある粒界を選択した。本研究では、各粒界の構造・状態を、最先端の収差補正走査透過型電子顕微鏡法(STEM)及び電子エネルギー損失分光法(EELS)で計測するとともに、理論計算による定量的な評価・解析を多角的に行い、粒界原子構造と粒界誘起物性との相関性を考察したものである。本論文は全体で 5 章から構成されている。

第 1 章は緒言であり、材料開発における粒界微細構造制御及びその解析の必要性和重要性について述べている。その中でルチル型酸化チタン・双結晶粒界をモデル系として選択した理由および類似する他のセラミックス材料を含めたこれまでの粒界研究について概説している。セラミックスの作製プロセスの際、必要に応じて様々な雰囲気下で熱処理を施すが、本研究においても各試料の系統的な熱処理を行った。本章では、このような背景の下、本研究の位置づけおよびその目的について記述している。

第 2 章では、回転軸が $[1\bar{1}0]$ の $\Sigma=3\{112\}[1\bar{1}0]$ の結晶方位関係を持つ酸化チタン・双結晶対称傾角粒界の微細原子構造について、先端電子顕微鏡法、電子エネルギー損失分光、第一原理計算によって得られた解析結果について考察している。同時に、異なる雰囲気下で熱処理した双結晶の粒界構造や電子状態を理論計算から予測される結果と比較検討した。その結果、還元雰囲気下では、粒界はチタンリッチな秩序構造を呈し、酸化雰囲気下では、酸素リッチな並進構

造を伴う構造が発現することを示した。これらの結果は、本来の酸化チタンとは大きく異なる特性を有することを示唆し、粒界においては金属的かつ強磁性的な物性が発現することを明らかにした。

第3章では、傾角軸および Σ 値の異なる $\Sigma=13\{221\}[1-10]$ 粒界の原子構造、電子状態および物性の相関性に関する実験結果および考察について記述されている。本粒界では $\Sigma 3$ 粒界とは異なる構造ユニットが周期配列しており、粒界面に依存した原子構造となっている。これまでの計測では粒界近傍のチタンの吸収端微細構造(ELNES)はバルクのそれと類似していたが、モノクロメーター搭載の収差補正 STEM 機による高いエネルギー分解能 (0.035eV) で計測すると、従来は分解できていなかったスペクトルが計測でき、アナターゼ型の酸化チタンに対応するスペクトルが得られた。これは、本来異なる結晶系が持つはずの電子状態が、粒界における局所領域において形成されていることを示している。

第4章では、酸化チタン・双結晶の小傾角粒界に対する系統的な研究が示されており、小傾角粒界の転位構造と傾角の関係を詳細に解析している。暗視野像と高分解能像より、刃状転位が傾角に依存して周期的に配列しているが、転位間の整合領域においては安定なバルク構造を維持していることが分かった。一方、転位芯近傍のチタンの ELNES によると、3 価と 4 価に対応するスペクトルが混在しており、バルクが 4 価のチタンであるのに対して、転位芯近傍には 3 価のチタンが混在する傾向を示すことが分かった。さらに第一原理計算によると、スピン偏極した伝導帯が示唆され、3 価のチタンコアが特異な電子状態を形成することを示した。

第5章は総括である。

以上のように本論文では、酸化チタン材料のマクロ特性に影響を及ぼす結晶粒界に対して、粒界の方位関係と粒界面、微細構造、格子欠陥、熱処理雰囲気、電子状態、物性の関係を系統的且つ定量的に明らかにし、酸化チタンの粒界特性発現に寄与する因子の抽出に成功した。また、双結晶の傾角を変化させることで、転位芯の構造や出現頻度を制御できることから、転位配列を制御したデバイス化の可能性など、新しい材料開発およびプロセス技術にもつながる可能性を提案している。本論文はこれらの内容を包括的にまとめたものである。

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。