

審査の結果の要旨

氏名 佐々木 健夫

セラミック材料の種々の機能特性は、その材料中に存在する界面構造と密接に関連している。近年、材料の高機能・高性能化、また新たな機能発現を目指し、セラミック材料の界面構造を原子・電子のスケールで制御する材料設計・プロセス研究が盛んに行われている。しかしながら、特にセラミック材料の場合、その構造や現象が複雑であるが故に未だ定量的な解釈が得られておらず、原子レベルでの材料制御といえどもその試みは多分に試行錯誤的な側面を有するのが現状である。したがって、高機能セラミック材料の開発をさらに飛躍的に発展させるためには、その界面構造についてのサブナノスケールでの基礎的な理解と、それに基づいた合理的な材料設計指針を得る必要がある。本研究では、代表的な構造セラミックスであるアルミナ及びジルコニアに着目し、適切なモデル界面と高分解能透過型電子顕微鏡法(HRTEM)及び理論計算を駆使することで、その機能特性に大きな影響を及ぼすと考えられる異相界面の原子構造や化学結合状態と材料特性との相関性を考察したものである。本論文は5章からなる。

第1章は序論であり、これまで報告されているセラミック異相界面の研究について概説し、材料開発における微構造の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。また、その中で、本研究の独創性、位置付け、必要性について記述し、本研究の目的について述べている。

第2章では、電子実装材料や複合材料として重要なCu/Al₂O₃モデル界面について、詳細な界面構造研究を行っている。レーザーアブレーション(PLD)法を用いて2種類のCu/Al₂O₃モデル界面を作製し、界面の原子構造や終端原子面をHRTEM及び電子エネルギー損失分光法(EELS)を用いて解析している。その結果、Cu/Al₂O₃(0001)及びCu/Al₂O₃(11 $\bar{2}$ 0)界面より測定された吸収端近傍微細構造(ELNES)には、界面のCu-O結合に起因するショルダーが計測されており、Al₂O₃の基板面方位に関わらず、酸素終端面の非整合界面が形成されていることを明らかにした。併せて、Cu/Al₂O₃(0001)界面の化学結合状態や電子状態について第一原理計算による詳細な解析を行っており、界面のELNESにおけるショルダー出現の起源は、界面のCu-O反結合であると結論付けている。また、hollow配置に比べてon-top配置の界面は、Cu-O結合相互作用が大きいため、on-top配置に存在するCu-O結合の原子数密度が大きくなるように界面の方位関係が決定されることも明らかにしている。これは、Cu/Al₂O₃界面における最適な方位関係が、幾何学的な界面整合性と界面の化学結合力のバランスによって記述できることを示している。

第3章では、固体酸化物燃料電池の燃料極や熱遮蔽コーティングとして重要なNi/イットリア安定化ジルコニア(YSZ)界面について、HRTEM、EELS、第一原理計算による原子構造及び化学結合状態の定量的な解析を行っている。その結果、PLD法によって作製されたNi/YSZ(111)モデル界面において、HRTEM像と、第一原理計算により理論的に予測された安定構造モデルが良く一致しており、界面にNi-O相互作用を有する酸素終端面の非整合界面が形成されていることを明らかにした。さらに詳細な界面の電子状態解析により、on-top配置では共有結合や金属結合が、hollow配置ではイオン結合が形成されており、界面の化学結合状態と界面の局所構造との間に強い相関性が存在することも分かった。このような多様な化学結合が、金属/セラミック界面における非整合界面の結合の本質であると結論付けられた。この結果は、従来は不明であった金属/セラミック界面の界面結合の起源をはじめ明らかにしたものであ

る。

第4章では、半導体レーザー、青色発光ダイオードなどのエピタキシャル薄膜材料の作製に不可欠であるサファイア(α - Al_2O_3 単結晶)について、TEMその場破壊観察法を用いた表面原子構造の断面観察を行い、サファイア表面の緩和構造について考察している。その結果、TEM内部でへき開破壊させたサファイア表面の原子構造は、結晶方位に強く依存していることが明らかとなった。また、HRTEM像における像強度プロファイルの解析と理論計算を併用して行い、(0001)、(11 $\bar{2}$ 0)表面のout-of-plane方向の緩和構造を抽出するとともに、(11 $\bar{2}$ 0)表面の3次元的な原子構造をはじめて提案した。

第5章は総括である。

以上のように、本論文は、セラミック材料の機能特性に大きな影響を及ぼす異相界面について、界面の方位関係、原子構造、電子構造の相関性を系統的に明らかにし、アルミナ及びジルコニア異相界面の安定性を支配する因子を抽出している。また、TEMその場破壊観察を用いたサファイア表面の構造解析により、従来計測が困難であった out-of-plane 方向の緩和構造の同定に成功しており、セラミック表面の新しい構造解析手法を提案している。本論文は、これらの内容を包括的に纏めたものであり、今後の界面、表面の解析手法について新しい知見を見出しているものといえる。

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。