OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	電子顕微鏡法及びX線法によるペロブスカイト型複合酸化物の結晶学的研究
Author(s)	芝原, 寛泰
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2598
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

電子顕微鏡法及びX線法による ペロブスカイト型複合酸化物の 結晶学的研究

－1984－

芝　原　寛　泰

Dedicated to my parents and wife

目　　次

緒　　論 …… 1

第１章　結晶構造の概観及び分析法の現状 …… 4

緒　　言 …… 4

１－１　ペロブスカイト型複合酸化物の結晶学的概観 …… 4

１－１－１　理想的なペロブスカイト構造 …… 4

１－１－２　ペロブスカイト構造と物性 …… 5

１－１－３　イオン半径の結晶構造に与える影響について …… 8

１－１－４　ペロブスカイト構造に関連した層状構造 …… 10

１－１－５　$BaMnO_{3-x}$系複合酸化物とその関連物質について …… 13

１－１－６　不定比化合物 …… 16

１－２　各種分析法 …… 18

１－２－１　高分解能電子顕微鏡法 …… 19

１－２－２　けい光Ｘ線分析法 …… 31

１－２－３　粉末Ｘ線回折法 …… 34

結　　言 …… 41

第２章　けい光Ｘ線分析法及び粉末Ｘ線回折法による定量分析及び結晶相の同定 …… 43

緒　　言 …… 43

２－１　Ｘ線管球スペクトル分布の評価と薄膜試料の定量補正法 …… 43

２－１－１　スペクトル分布の近似理論計算 …… 44

２－１－２　fundamental parameter 法による分析法 …… 50

２－１－３　$(PbLa)(ZrTi)O_3$薄膜の組成と膜厚の同時分析 …… 52

２－２　粉末Ｘ線回折法における実測強度と理論Ｘ線強度の比較 …… 59

2－2－1　回折プロフィールの作図 …… 60
2－2－2　実験方法 …… 63
2－2－3　実験結果と考察 …… 64
結　言 …… 66

第3章　電子線照射による$BaMnO_{3-x}$系の相変化 …… 67
緒　言 …… 67
3－1　実験方法 …… 67
3－2　実験結果と考察 …… 68
結　言 …… 82

第4章　Ba (Mn・Zn・Ta)O_{3-x} 系固溶体の相変化 …… 84
緒　言 …… 84
4－1　実験方法 …… 84
4－2　実験結果 …… 85
4－3　考　察 …… 91
結　言 …… 93

第5章　(Ba・Sr・Ca)MnO_{3-x} 系固溶体の相変化 …… 94
緒　言 …… 94
5－1　実験方法 …… 94
5－2　実験結果 …… 95
5－3　考　察 …… 100
結　言 …… 101

第6章　$BaTiO_3$ 非晶質薄膜の結晶化 …… 103
緒　言 …… 103
6－1　実験方法 …… 104
6－2　実験結果と考察 …… 104
結　言 …… 110

第7章　総　　括 …… 112

参　考　文　献 …… 117

謝　　辞 …… 124

緒　　論

セラミックス材料は，基本的成分が無機の非金属物質から構成されている。化学的組成あるいは結晶構造等を精密に制御することにより，セラミックス材料のもつ電気的，磁気的，及び熱的特性を引き出すことが行なわれている。この様にして得られた材料は，従来からの“陶磁器”と区別するため“ニューセラミックス”あるいは“ファインセラミックス”と呼ばれ，電子部品材料等の工業材料として広く使われている。

セラミックス材料の中で強誘電性（圧電性，焦電性を含む）を示す代表例として，$BaTiO_3$（チタン酸バリウム）が挙げられるが，この物質は$CaTiO_3$の名称に由来するペロブスカイト型（灰チタン石型）結晶構造を持っている。この他にペロブスカイト型を基本とする結晶構造を持つ材料には，優れた特性を持つものが多い。この点からも，ペロブスカイト型構造についての結晶学的立場からの基礎的研究は大変意義がある。

一方，セラミックス材料の分析技術は，著しく進歩し普及している。X線を利用した組成分析法である「けい光X線分析法」は，高い精度で再現性良く分析値が得られるため広く用いられている。最近，コンピュータを用いた補正計算により，さらに迅速化が進み実用性が格段に高まっている。また，「粉末X線回折法」は，多結晶体試料の結晶構造に関する情報が得られるため，物質の基礎的な同定に用いられている。特にディフラクトメーター法では，コンピューターを用いたデータ解析による同定に必要な文献検索の高速化，及び回折線の波形処理による定量分析が行なわれ，その利用形態が大きく変化している。

電子線を用いた分析手段の一つである「電子顕微鏡法」は，電子回折像による逆空間の情報と電子顕微鏡像による実空間の情報が同時に得られるため，極微小領域の結晶構造解折の手段として，他に類をみない機能を有している。特に，電子顕微鏡像における高分解能化は非常に著しく，電子回折理論に支えられて，結晶の原子・分子オーダーでの観察が可能になっている。

以上のX線及び電子線を利用した3種類の物理的分析法を用いて，前述のペロブス

カイト型構造及びその関連構造について結晶学的立場から行った基礎的研究の成果をまとめたのが本論文である。本研究では，けい光X線分析法により試料の平均的組成を，粉末X線回折法によりその平均的結晶構造を基礎的データとして得た。これをもとに，電子顕微鏡により極微小部分の構造解析や，局所的な原子配列についての知見を得た。従来のX線法を主とした分析法では得られなかった局所的な結晶構造や相関係について明らかにすることは，ペロブスカイト型構造の研究にとって大変興味深い。また，セラミックス材料全般にわたる新しい分析方法を提案することになりその基礎的研究の意義は大きい。

本論文は全体として，7章から構成され，各章の要旨は次の通りである。

第1章では，本研究で対象としたペロブスカイト構造及びその関連構造について，結晶学的立場から概説する。特に，$BaMnO_{3-x}$系複合酸化物については，その結晶構造の導き方及び従来の研究成果を紹介する。また，本研究で主として用いる　i）高分解能電子顕微鏡法　ii）けい光X線分析法　iii）粉末X線回折法の3種の物理的分析法の原理及び特徴を述べる。特に電子顕微鏡法と他の分析法について，それらを併用する上での関係について触れる。上述のペロブスカイト構造及びその関連物質についての電子顕微鏡法を主とした分析法による研究が占める位置と意義を明らかにする。

第2章では，けい光X線分析法での定量補正に必要なparameterの一つであるX線管球スペクトル分布の新しい評価方法について述べる。この方法を用いた定量補正の結果についても触れる。また，粉末X線回折法での理論計算による回折プロフィールの作図方法について述べる。

第3章では，$BaMnO_3$ 試料に電子顕微鏡内で電子線照射を行った時に起こる相変化の観察結果を示し，その機構についても提案する。

第4章では，$BaMnO_3$のMn－siteにTaイオン及びZnイオンを固溶させた時に起こる相変化の観察結果を示し，結晶構造モデルを提案する。第3章で提案した形成機構との関係も明らかにする。

第5章では，$BaMnO_3$のBa－siteにSrイオン及びCaイオンを固溶させた時に起こる相変化の観察結果を示す。またCaイオンの固溶により形成された長周期構造と双晶構造について，その構造モデルを提案する。Srイオンの固溶による長周期構造は，$SrMnO_3$ 結晶相の観察結果と比較しながら説明を試みる。長周期構造の形成

機構について提案し，第３章及び第４章で提案した機構との関係についても説明する。

第６章では，チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）非晶質薄膜の結晶化の過程で観察される長周期構造について，その結晶構造モデルを提案する。また薄膜試料での長周期構造と強誘電性の減少との関係を，結晶学的に考察して明らかにする。

第１章　結晶構造の概観及び分析法の現状

緒　　言

本章では，本研究に最も関係の深い$BaMnO_{3-x}$系複合酸化物の基本構造であるペロブスカイト構造について概説し，さらに層状構造との関係を明らかにする。

さらに，第２章以下で用いる物理分析法についてその原理・特徴及び応用例について紹介する。

また，従来の研究成果の紹介と共に，本論文の位置づけを行う。

１－１　ペロブスカイト型複合酸化物の結晶学的概観

XYO_3型の酸化物の多くは，ペロブスカイト型と呼ばれる結晶構造をとる。しかし，最密充塡している酸素の一部がＸイオンによって置換されてできたXO_3層の積み重ねの順序（stacking sequence）によってYO_6八面体のつながり方は異なってくる。そのつながり方により，いくつかの層状構造が形成される。

本節ではまず，理想的なペロブスカイト型の構造と物性について述べ，$BaMnO_{3-x}$系複合酸化物の層状構造の導き方について触れる。また，不定比化合物の形成機構及び安定性について結晶学的立場から概説する。

１－１－１　理想的なペロブスカイト構造

理想的なペロブスカイト（perovskite）構造は，図1.1(a)，(b)で示されるcubicに属し，Pm3mの空間群をもつ。

図1.1(a)では，酸素八面体（XYO_3でのYO_6）がその隅を共有（corner-sharing）してつながっている様子を表わし，Ｘイオンは体心（body-center）に位置している。図1.1(b)は，Ｘイオンが原点あるいはcornerに位置しており，XO_3がfcc（face-centered cubic）構造をとっていることを示している。図1.1(c)は，関連物質との比較のために，hexagonal（六方晶系）での結晶軸のとり方を基にペロブ

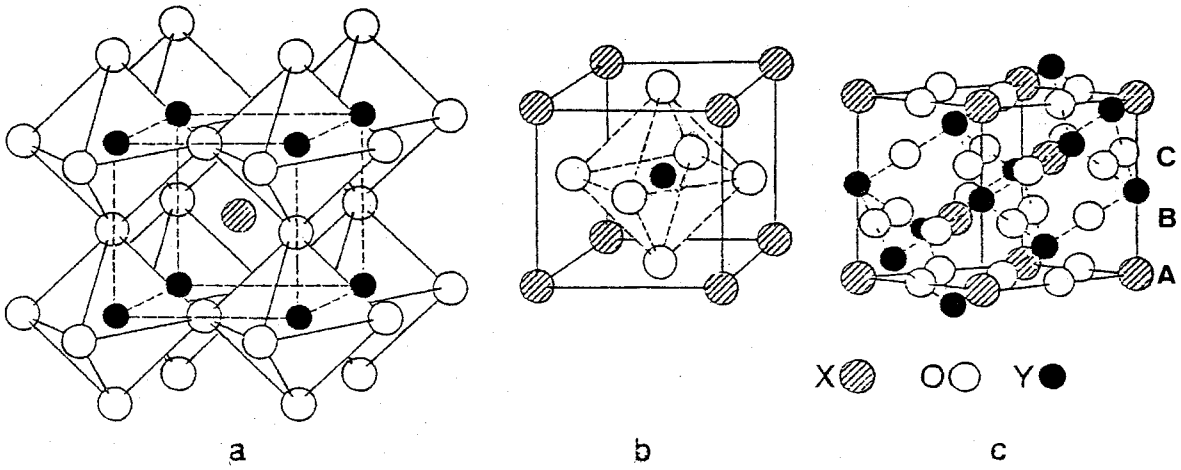


図 1.1　ペロブスカイト構造の 3 種類の表わし方

(Goodenough, 1970)

スカイト構造を表わしたもので，hexagonal の〔001〕と cubic の〔111〕が平行になっている。

一般に XYO_3 の組成をもつ多くの化合物（例えば $SrTiO_3$，$CaZrO_3$，$KTaO_3$ 等）がペロブスカイト構造をとるが，理想的な cubic を示すものは少ない。この事は，1－1－2 で述べるペロブスカイト構造の持つ電気的性質・磁気的性質と密接に関係する。また，格子欠損を含むもの，例えば酸素欠損を伴う $BaFeO_{3-x}$，$SrFeO_{3-x}$ $SrCoO_{3-x}$ などもこの構造をとる。この様な格子欠損型の結晶相が存在するということは，ペロブスカイト構造がそれ自身安定な構造であることを示している。

1－1－2　ペロブスカイト構造と物性

ペロブスカイト構造をもつ物質の中には，強誘電性を示すものが多い。チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）はその典型的な物質である。またチタン酸ジルコン酸鉛（$Pb(Zr\cdot Ti)O_3$）は，強誘電体であるチタン酸鉛（$PbTiO_3$）と反強誘電体であるジルコン酸鉛（$PbZrO_3$）との固溶体である。ペロブスカイト構造で強誘電性を示す化合物の例を表 1.1 にまとめた。

$BaTiO_3$ は，図 1.2 に示されるように，温度によって結晶系が変化するとともに，

表 1.1

化　合　物	T(℃)
$BaTiO_3$	120
$PbTiO_3$	490
$KNbO_3$	435
$KTaO_3$	−260
$NaNbO_3$	−200
$CdTiO_3$	−218
$Pb(Cd_{0.5}W_{0.5})O_3$	
$Pb(Sc_{0.5}Nb_{0.5})O_3$	90
$Pb(Sc_{0.5}Ta_{0.5})O_3$	26
$Pb(Fe_{0.67}W_{0.33})O_3$	−75
$Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$	112
$Pb(Fe_{0.5}Ta_{0.5})O_3$	−30
$Pb(Mg_{0.33}Nb_{0.67})O_3$	−12
$Pb(Ni_{0.33}Nb_{0.67})O_3$	−120
$Pb(Ni_{0.33}Ta_{0.67})O_3$	−180
$Pb(Mg_{0.33}Ta_{0.67})O_3$	−98
$Pb(Co_{0.33}Nb_{0.67})O_3$	−70
$Pb(Co_{0.33}Ta_{0.67})O_3$	−140
$Pb(Zn_{0.33}Nb_{0.67})O_3$	−140

T℃：キュリー点

(Galasso, 1970)

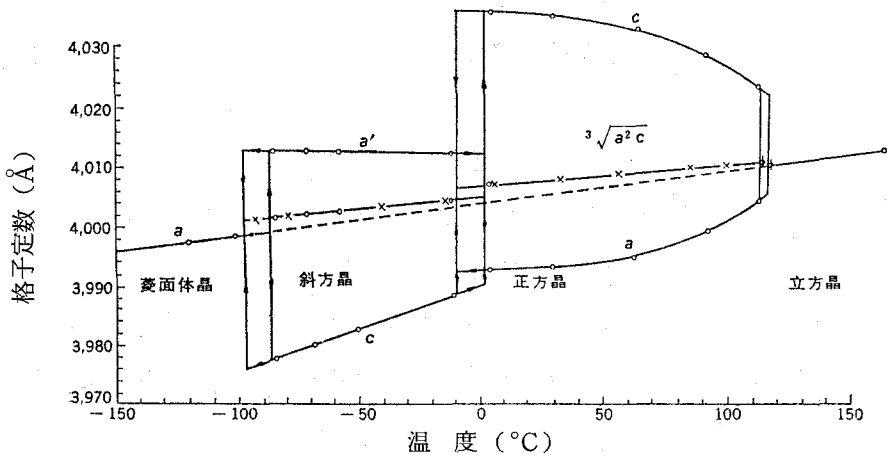
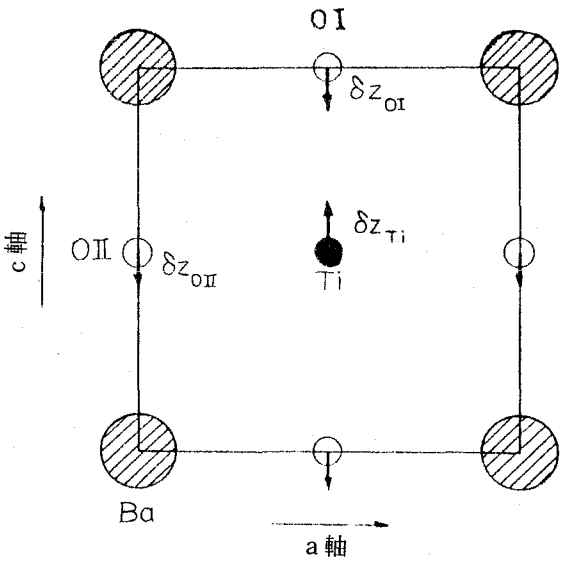


図 1.2　$BaTiO_3$ 格子定数の温度依存性

(Kay and Vousden, 1949)

格子定数も変化する。図からわかるように－９０℃付近，０℃付近，および１２０℃付近で，それぞれ結晶変態が起こる。１２０℃付近が結晶変態点（キュリー点）で，これ以上の温度では cubic となって強誘電性を失なう。１２０℃と０℃の間の温度では，単位格子の結晶軸に沿って任意の一方向に伸び，a／c＞１の tetragonal（正方晶系）となる。０℃と－９０℃の間では，格子の面対角線の方向に伸びて orthorhombic（斜方晶系）となり，－９０℃以下で体対角線の方向に伸びて rhombohedral（菱面体晶系）となる。tetragonalになる０℃から１２０℃においては，c 軸の格子定数がa 軸のそれより約１％大きくなり，体心のTiはc軸の方向に少し変位している。O及びTiの占める位置については，中性子線回折法で詳しく調べられており，その結果を図1.3に示す (Shirane, Jona and Pepinsky, 1955)。また，１２０℃以上に加熱すると，チタン酸バリウムは hexagonal に相転移し，強誘電性を示さなくなる。

$BaTiO_3$ の比誘電率が温度によってどのように変化するかを図1.4に示した。比



$a = 3.98$ Å , $c = 4.026$ Å , $\delta Z_{OI} = 0.09$ Å
$\delta Z_{OII} = 0.06$ Å , $\delta Z_{Ti} = 0.06$ Å

図1.3　$BaTiO_3$ のイオン位置 ：(０１０)面への投影
(Shirane, Jona and Pepinsky, 1955)

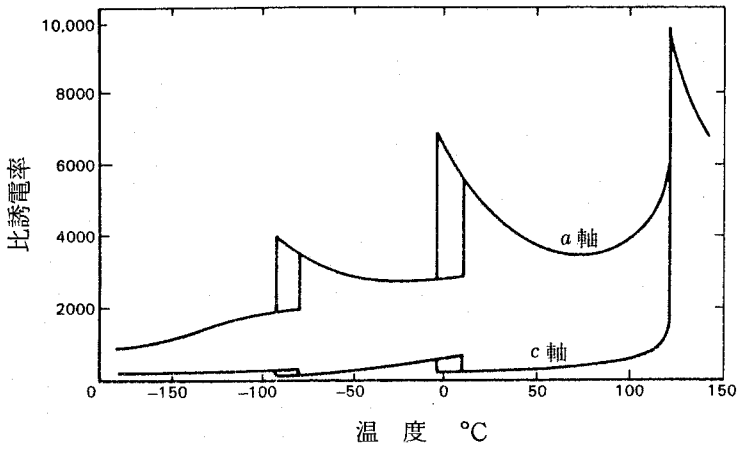


図 1.4　$BaTiO_3$ の比誘電率
(Merz, 1949)

誘電率はキュリー点付近で温度の上昇と共に急激に増加し，構造に対称中心が生じた後に降下している。これは強誘電材料及び反強誘電材料における典型的な挙動である。

1－1－3　イオン半径の結晶構造に与える影響について

XYO_3 型の安定なペロブスカイト構造を実現するための第一の条件は，YO_3 の骨格が安定に存在することである。各イオンが球状で図 1.1(a)の原子配置をとる場合，イオンが最密充填するためには，

$$r_X + r_O = \sqrt{2}(r_Y + r_O)$$

ただし　r_X ；Xイオのイオン半径
　　r_Y ；Yイオのイオン半径
　　r_O ；Oイオのイオン半径

を満足しなければならない。これは最も理想的な条件で，この条件が完全に満足されなくても，実際には結晶が存在し，次の関係式が成立する。

$$r_X + r_O = t\sqrt{2}(r_Y + r_O) \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1.1)$$

$$t = \frac{r_X + r_O}{\sqrt{2}(r_Y + r_O)}$$

tはペロブスカイト構造をとるための寛容係数(tolerance factor)である。Keithand and Roy は$X^{2+}B^{4+}O_3$がペロブスカイト構造をとるためのtの最小値は0.77であるとし，Goldschmidtは　0.8～1.0の範囲内であるとした。また，Zachriasenは，イオン間距離が配位数により変化することを考慮してtの範囲に，$0.9 < t < 1.1$を与えている。tの値がその範囲よりも大きい時，Yイオンが大きすぎることを意味し，方解石型構造となる。小さい時は，Xイオンが小さすぎることを意味しイルメナイト構造となる(Goodenough，1970)。XYO_3型化合物では，$X^{2+}Y^{4+}O_3$ 化合物以外に$X^{+}Y^{5+}O_3$，$X^{3+}Y^{3+}O_3$化合物に関しても多くの研究がなされている。図1.5(a)は，Roth (1957) によるもので，X，Yイオンが異なる価数をもつ$X^{2+}Y^{4+}O_3$化合物の構造とX及びYイオンのイオン半径との関係を示している。図1.5(b)は，ペロブスカイト構造をとる領域についてさらに詳しく示したものである。三井ら（1969）は，$X^{+}Y^{5}O_3$と$X^{2+}Y^{4+}O_3$のうちX，Yイオンが特に閉殻構造の電子配置を持つものを選び出して，各イオン半径と強誘電性との関係について整理を試みた。

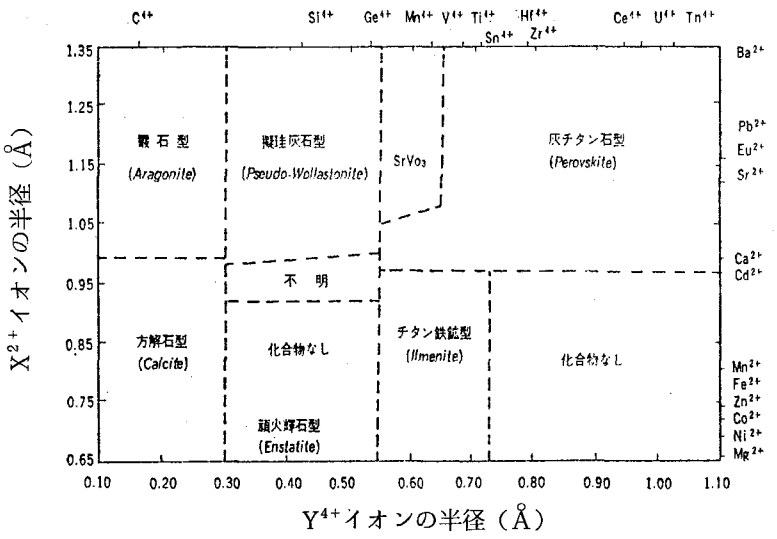


図1.5(a)　$X^{2+}Y^{4+}O_3$ 化合物とその構造

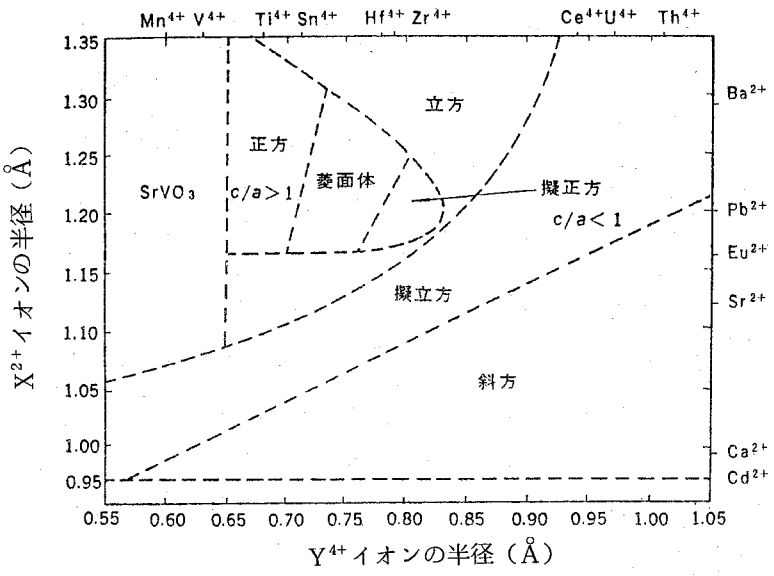


図 1.5(b)　ペロブスカイト型部分の詳細

(Roth, 1957)

結論的には，tolerance factor t の値は，強誘電性に対して本質的な意味はなく，Yイオンの半径が 0.06 ～ 0.07 nm におさまることが，強誘電性の出現に有利であることを現象的に見い出しているにすぎない。

1－1－4　ペロブスカイト構造に関連した層状構造

1－1－2で述べた様に最高温安定相の$BaTiO_3$ は hexagonal であり，BaO_3 の密な packing がみられる。一般にXYO_3 型でみられるこれらの構造は，最密充填したXO_3 層からなり，層の間の八面配位のすき間を金属イオンが占めている。図 1.6 にXO_3 層の充填の様子を示す。このXO_3 層の積み重ねの順序によって，YO_6 八面体のつながり方は異なり，層状構造を形成することになる。層状構造を明確にするため，cubic のペロブスカイト及び hexagonal の$BaTiO_3$ の結晶構造を図 1.7 (a), (b) に示す。図 1.7 (a)は図 1.1 (c)と対応し cubic の１１１方向にXO_3 層がABCA の順に並び，Yイオンは，⅓，⅔，⅙；0，0，½；⅔，⅓，⅚の位置を占めている。hexagonal の$BaTiO_3$ は，図 1.7 (b)の様にABCACB の 6 層構造でTiO_6 八面体の一部が面共有したTi_2O_9 群を形成している*。この様にXYO_3 型結晶は図 1.1 (a), (b)

* この結晶構造を 6H（H：hexagonal ）と表わす。同様に 2H，10H等の表現も用いられる。

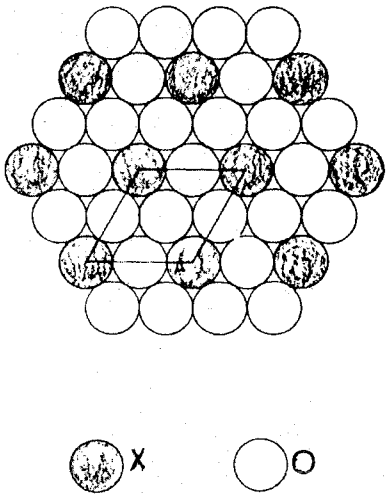


図 1.6　XO_3 層 (Galasso, 1970)

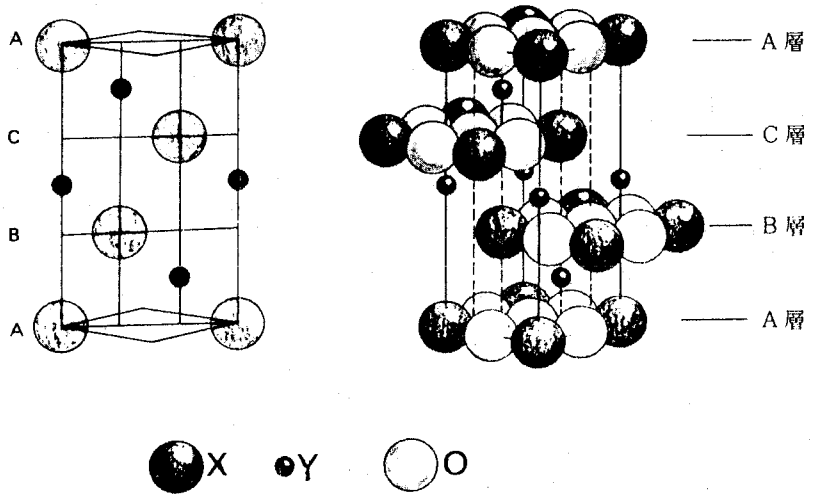


図 1.7(a)　単純ペロブスカイト構造における層の順序
立方充塡（…ABC …）している XO_3 層
(Galasso, 1970)

に示す理想的なペロブスカイト構造をとらず，ただ XO_3 層を持っている点を共通にして層状構造を形成する場合がある。

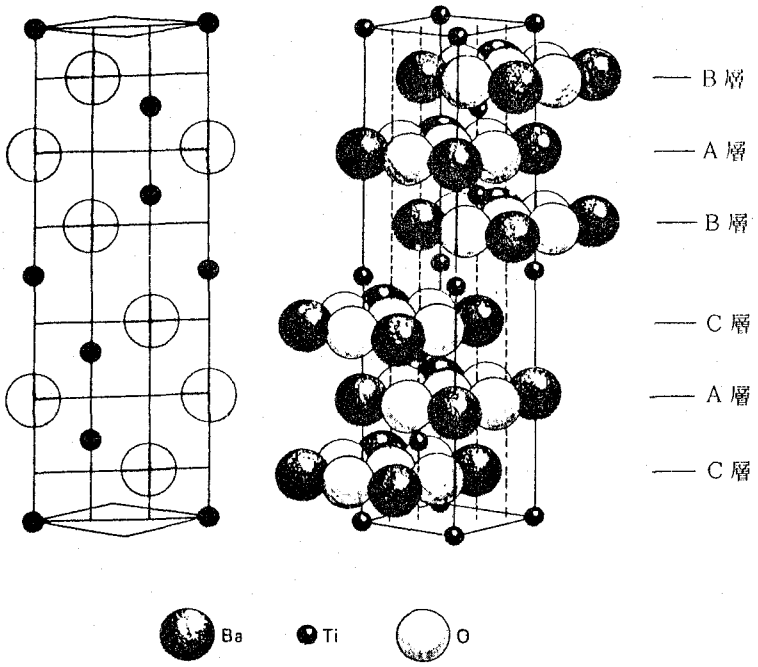
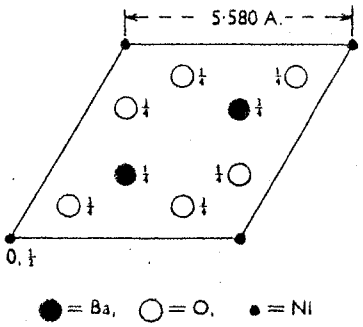


図 1.7(b)　hex.$BaTiO_3$ 構造における層の順序
…ABCACB…充填している XO_3 層を示す
(Galasso, 1970)

層状構造を示すものとして，他に $BaNiO_{3-x}$ があげられる。NiO_6 の八面体は面共有してc軸方向に柱状に伸び，この柱の束の隙間にBaが位置しているが $x \approx 0$ のときの構造である（図 1.8 ）。$BaNiO_2$ になると，この柱の束の隙間はちょうどNiが正方形に並ぶ形になって，その中心にBaイオンが位置しhexagonal に近いorthorhombic となる（中平, 1973）。

$BaMnO_{3-x}$, $SrMnO_{3-x}$ 化合物も類似の層状構造を示すが，これについては，1－1－5で詳しく述べる。



The unit hexagonal cell of $BaNiO_3$ projected on (a b).
$a_0 = 5{\cdot}580$, $c_0 = 4{\cdot}832$ A.

Summary of the structure of $BaNiO_3$:
Hexagonal cell with $a_0 = 5{\cdot}580$ and $c_0 = 4{\cdot}832$ A.
Space group C_{6v}^4–$C6mc$.
2 Ba at $\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4}$.
2 Ni at 0, 0, 0; 0, 0, $\frac{1}{2}$.
6 O at $\frac{1}{6}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}$; $\frac{1}{6}, \frac{5}{6}, \frac{1}{4}$; $\frac{2}{3}, \frac{5}{6}, \frac{1}{4}$; $\frac{5}{6}, \frac{1}{6}, \frac{3}{4}$; $\frac{1}{3}, \frac{1}{6}, \frac{3}{4}$; $\frac{5}{6}, \frac{2}{3}, \frac{3}{4}$.

(Lander, 1951)

図 1.8

1－1－5　$BaMnO_{3-x}$系複合酸化物とその関連物質について

$BaMnO_{3-x}$系複合酸化物は1－1－4で述べたペロブスカイト構造を基本とする層状構造を示す。Syono, Akimoto and Kohn (1969)は高圧下における結晶の相転移の研究で$BaMnO_{3-x}$をとり上げ，X線回折法により結晶相の同定を行った。$BaMnO_3$の常圧相はBa^{2+}と酸素イオンを含むBaO_3層の積み重なり方により六方最密充塡(hexagonal closed packing)の2層周期構造となる（2H相）。さらに高圧下においては，順次，9層周期から4層周期へと相転移がおこる。また，同様の実験下において$SrMnO_3$の場合，常圧相が4層周期，さらに高圧下では6層周期を経て，cubicのペロブスカイト構造に相転移する。彼らの報告による相転移の関係を示したのが図1.9である。6層周期構造及び3層周期構造は，各々1－1－4での図1.7(a)と(b)に対応する。図1.9は（110）面上の原子配列を示しているだけで3次元的な立体配置は不明である。MnO_6八面体のつながり方を示したのが図1.10である(Longo et al., 1968)。結晶模型を使って3次元的に示したのが図1.11(a),(b)で，図1.8の3層周期構造と4層周期構造に対応する。2層周期構造ではYO_6八面体が互いに

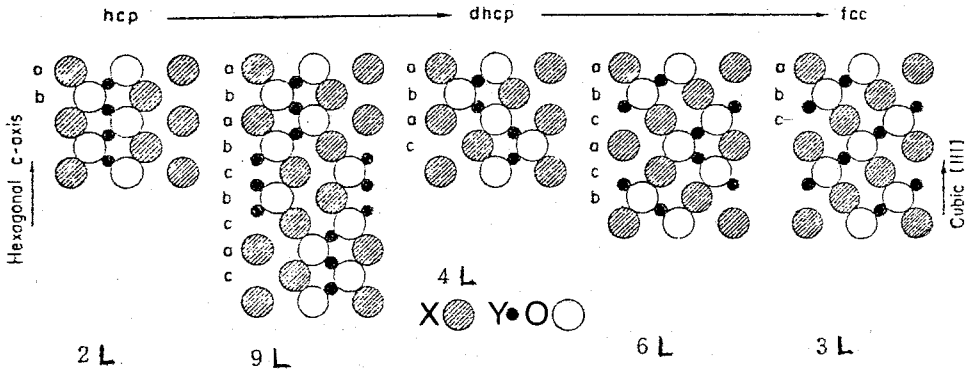
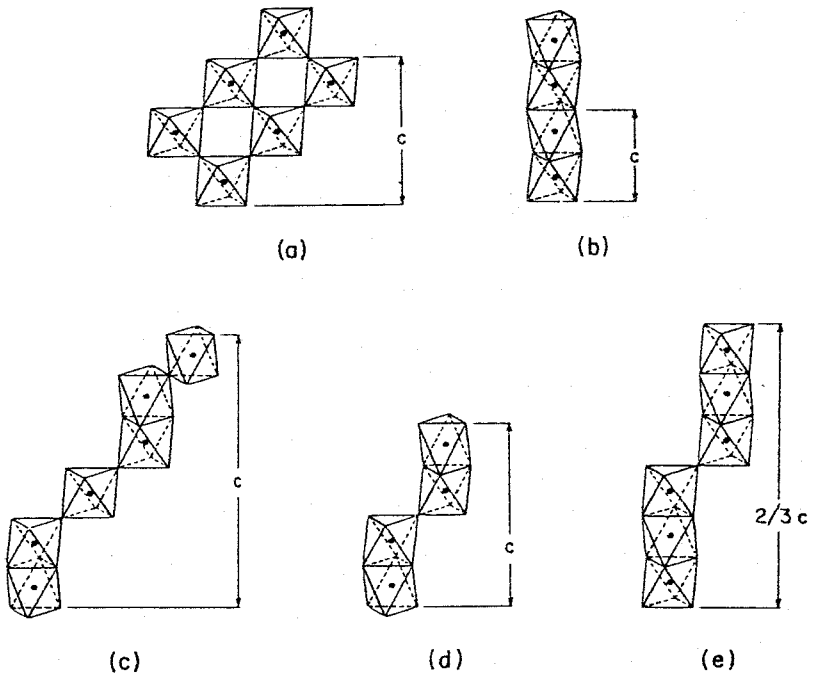


図 1.9　六方晶ペロブスカイト類似構造および立方晶ペロブスカイト構造の（１１０）断面図，矢印の方向に相転移が進行する
(Syono et al., 1969)



Octahedra network in 110 plane of hexagonal cell.

図 1.10　(a)：３層周期　　(b)：２層周期
(c)：６層周期　　(d)：４層周期
(e)：９層周期
(Longo and Kafalas, 1968)

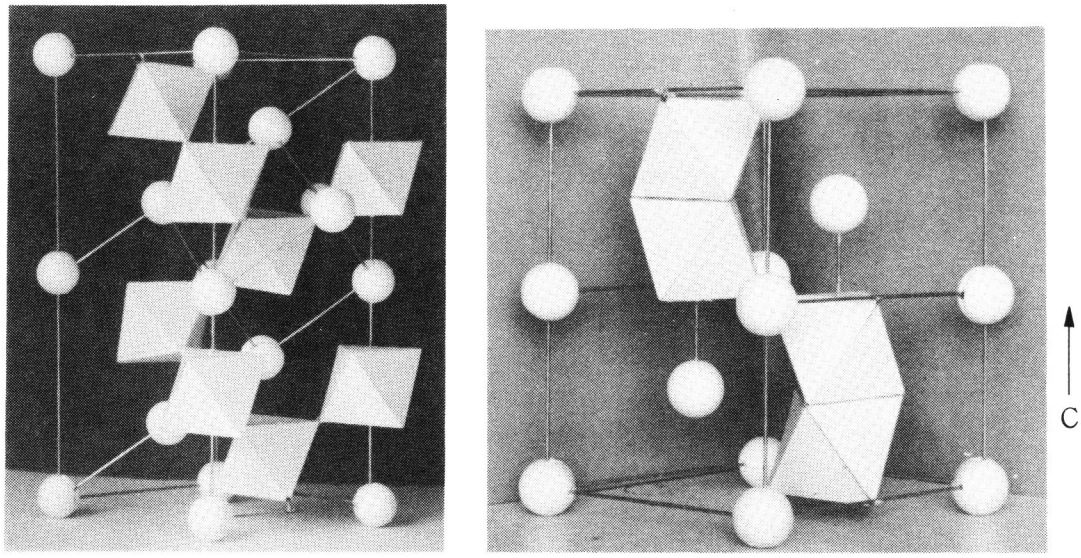


図 1.11　cubic のペロブスカイト構造(a)及び2H構造(b)を示す結晶模型

面を共有してc軸方向に無限につながり，9層周期構造では連続するYO_6 八面体の平均個数が3個，4層周期構造では2個，6層周期構造では1.5個，cubic のペロブスカイト構造では面を共有する八面体は存在しなくなる。YO_6 八面体の接近，すなわち面共有の存在によりc軸方向の repulsion が増加し，c軸が伸びると考えられる。事実，立方晶のペロブスカイト構造から2層周期構造へ近づくにつれて$^{c}/_{a}$ 値が増加することを Syono ら(1969)はX線回折法により確かめている。

Negas and Roth (1971)は$BaMnO_{3-x}$ 系の相転移と結晶構造の関係について，常圧下での高温反応により作製した$BaMnO_{3-x}$ 多結晶体試料を用いて調べた。彼らは粉末X線回折法により結晶相の同定を行った。報告によれば，高純度$BaCO_3$ とMnO_2 を混合し，空気中で1150℃～1550℃の範囲で加熱して試料を作製し，同定の結果，表1.2に示した結晶相を確認した。表から高温での反応生成物ほど cubic stacking ―MnO_6 八面体の頂点共有―と酸素欠損の量が増加していることがわかる。彼らは，また$SrMnO_{3-x}$ 系についても4層構造 (hexagonal) → 4層構造 (orthorhombic) →ペロブスカイト (cubic) の常圧下での相転移を調べた。いず

Phase	Zhdanov symbol	Cubic stacking (%)	Cell dimensions[a] a (Å)	c (Å)	Stability range[b] T (°C)	x in $BaMnO_{3-x}$
2-layer	/(1)/(1)/	0	5.699	4.817	<1150	0.00
15-layer	(2)1(1)1	20	5.681	35.377	1150–1300[c]	0.00(?)–0.02
8-layer	/1(2)1/1(2)1/	25	5.669	18.767	1300–1350[c]	0.03–0.05
6-layer	/21/12/	33 1/3	5.683	14.096	1350–1475	0.10–0.15
10-layer	/2(1)2/2(1)2/	40	5.680	23.373	1475–1550	0.17–0.20
4-layer	/(2)/(2)/	50	5.672	9.319	>1550	>0.25

[a] Hexagonal cells.
[b] In air.
[c] Will not reverse to lower temperature phases after preparation in this range.

表 1.2　$BaMnO_{3-x}$ 相のデータ
(Negas and Roth, 1971)

れも含まれる酸素欠損が相転移に重要な役割を演じていることを示唆している(Negas and Roth, 1970)。

Mizutani and Kato は，$Ba_xMn_yO_z$ 複合酸化物及び $Sr_xMn_yO_z$ 複合酸化物について熱分析法とX線回折法により，結晶構造と相転移の機構を調べた。彼らはBaとMn あるいはSr とMn の比を様々に変え反応条件による主生成物の違いを調べ，各複合酸化物の結晶構造の相関係を考察した。

以上の研究では，単結晶の作製が困難であるため，いずれも結晶構造の解折には粉末X線回折法が主に用いられている。そのため試料の平均的な結晶構造に関する情報しか得られず，各結晶相間の結晶学的な相関係については調べられていない。筆者らは，高分解能電子顕微鏡を用いることにより，局所的な相関係を議論することができた。これについては第3，4，及び5章で詳述する。

1－1－6　不定比化合物

不定比化合物 (non-stoichiometric compound) は非化学量論的化合物，または，ベルトライド (bertholide) ともよばれ，一般には定比例の法則が適用できない化合物を言う。

不定比化合物の研究は，1700年代後半のProust と Berthollet の論争に始まり，1900年代の初期に Kurnoknow は合金や金属間化合物の物理化学的性質が定

比組成と一致しない組成で極大・極小を示すことを見い出した。1920年代では，X線回折法による研究や磁気的性質に関する研究が行われた。特にWagnerとSchottkyは，1931年に統計熱力学的な取り扱いにより，不定比化合物と格子欠陥の関係を論じた。

1950年頃からAndersonらにより不定比化合物の研究が復活し，$BaTiO_3$等の強誘電体や各種フェライトの出現に刺激され発展を遂げた。

以上の様な研究経過と共に，不定比化合物は，「遷移金属の酸化物，カルコゲン化物（硫化物，セレン化物，テルル化物など），水素化物などのように異なる原子価状態が共存することにより格子欠陥が生じ，その組成がかなりの広い範囲にわたって変化する化合物」と再定義されるに致った。不定比化合物の具体的な種類を挙げると，

ⅰ）定比組成からのずれかきわめて小さい化合物。

Cu_2O，ZnO等が挙げられるが，含まれる格子欠陥は孤立して無秩序に分布し，半導体的性質を示す原因となる。

ⅱ）定比組成からのずれが大きい化合物。

最も一般的な不定比化合物で，FeSがその例として挙げられる。格子欠陥は無秩序に分布する場合とある程度，秩序的な配列をする場合がある。また，この欠陥が集団化するとともに長周期の秩序配列をとると，例えば$Fe_{n-1}S_n$の様な定比組成の化合物となる。

ⅲ）基本構造（例えばTiO_2，ReO_3，MoO_3型構造等）は同じだが，配位多面体の局部的な再配列のため点欠陥がなくなった一連の化合物。これらはhomologous seriesまたはMagnéli相とも呼ばれる。

Ti_nO_{2n-1}，V_nO_{2n-1}，Mo_nO_{3n-1}（n：整数）

などの組成で表わされるものがこれに属する。

ⅲ）に示した型の不定比化合物は，従来のTiO_x，Fe_xOのような原子空孔（点欠陥）による不定比性とは本質的に異なるものである。Anderson (1973)はこの型について系統的な研究を行い，組成適応型構造 (infinitely adapted structure)と呼んだ。彼はこれを「複雑な定比組成をもっているが，ある組成範囲で，すべての組成に対応して互いに関係のある秩序構造が存在している。また欠陥は存在せず，隣り合う相の間には2相共存の領域が存在しない」と定義した。これには，例えば低温

形Ta_2O_5，ReO_3あるいはルチル型構造より導かれる，CS（Crystallographic Shear）を含む shear 構造等が含まれる。

これらの化合物の研究には不定比性のはっきりした単結晶バルク試料を得ることが非常に困難であること，また局所的に隣接する相との関係を調べる必要があること，の理由により高分解能電子顕微鏡による観察が威力を発揮し，その分解能の発達とともに多くの成果が得られた（Allpress, Sanders and Wadsley, 1969; Iijima, 1971, 1973, 1974）。Iijima (1974) によるWO_3結晶でのCS面の高分解能電子顕微鏡による観察結果を図 1.1 2 に示す。

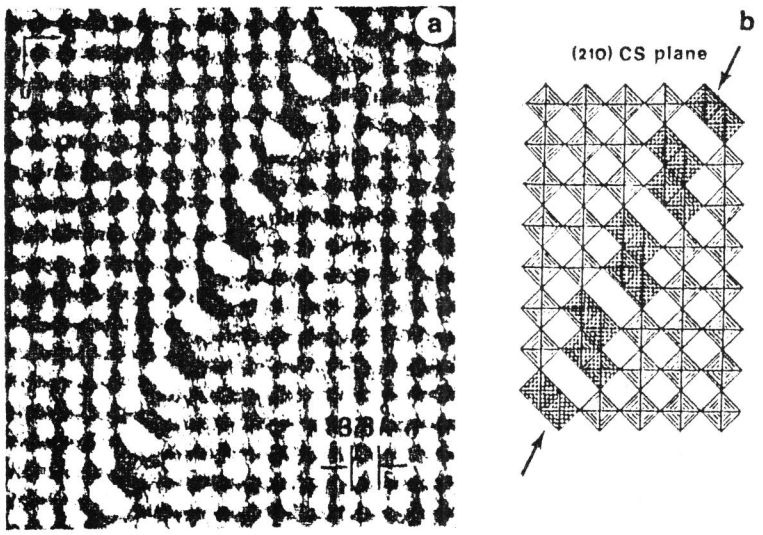


図 1.1 2　a）わずか還元されたWO_3結晶に観察された“結晶学的ﾐり面（CS）”と呼ばれる面欠陥
b）（2 1 0）面に平行になっているCS面のモデル
(Iijima, 1974)

1－2　各種分析法

1－1で述べた様な複合酸化物に対する結晶学的研究のための物理的な分析手段と

しては種々の方法が考案され応用されている。本章では，そのうち特に有用性の高い次の３つの方法について，原理，特徴及び従来の研究について概説する。

ⅰ）高分解能電子顕微鏡法

ⅱ）けい光Ｘ線分析法

ⅲ）粉末Ｘ線回折法

ⅱ）の方法により材料の平均的な化学組成をⅲ）により平均的な多結晶体としての結晶構造を知ることができる。ⅰ）はⅱ）とⅲ）の情報を基に，材料の局部的な結晶構造あるいは格子欠陥に対する知見が得られ，いくつかの分析条件が満たされれば化学組成に関する情報を得ることも不可能ではない。

１－２－１　高分解能電子顕微鏡法

電子顕微鏡法は，電子回折像による結晶格子の逆空内の情報のみならず，同時に電子顕微鏡像の観察が可能である。特に飛躍的な電子顕微鏡像の高分解能化に伴い，実空間で結晶内原子の配列が直接観察できる様になった。この様な高分解能の機能により実現した結晶格子像（crystal lattice image）及び結晶構造像（crystal structure image）の観察は，材料研究の発展に大きく貢献した。

まず高分解能電子顕微鏡法の歴史的な発展経過について，次に像強度のシュミレーション法，さらに材料研究の今までの応用例について述べる。

ⅰ）高分解能電子顕微鏡法の歴史的発展

透過型電子顕微鏡による結晶格子像の観察は，Menter（1956）による白金フタロシアニンの格子縞の撮影以来広く普及している。その後，結晶格子像についての議論が盛んに行われた（Hashimoto and Naiki, 1958; Cowely, 1959; Hashimoto and Watanabe, 1960）。特にHashimoto, Mannami and Naiki(1961)は，結晶格子縞の強度分布が，　Bragg 条件や結晶の厚さに依存することを電子回折動力学理論の２波近似を用いて説明した。さらに 実際的な場合にあてはめるため，多波励起効果や電子線の吸収も考慮された(Fukuhara, Komada and Tadano, 1966/1967; Hashimoto, Kamei and Endoh, 1971; Hashimoto, Kumao, Endoh, Nissen, Ono and Watanabe, 1975)。その後分解能の飛躍的な向上に支えられ，結晶格子像の特殊な場合として，撮影条件が厳密

に規定された結晶構造像の撮影が広く用いられる様になった。結晶構造像観察の物性研究への本格的な応用は，Allpress，Sanders and Wadsley(1969)によって行われ，さらにIijima (1972,1973,1974)によりNb酸化物，W酸化物，Nb－W系酸化物及び珪酸塩鉱物について観察され，それをもとに，2次元的な金属原子の配列について議論された。また，Uyedaら (1972) により，銅フタロシアニンの観察も行われた。これらは比較的，面間隔の大きい化合物に対して行なわれたが，さらに格子欠陥も含む面間隔の小さい結晶でも可能となった (Ishida and Ichinose, 1977; Krivanek, Isoda and Kobayashi, 1977)。また，Cowley and Moodie(1957) は物理光学的に結晶内での電子線の振舞を議論する動力学理論を展開し，さらに像解釈に適用され (Cowely, 1959; O'Keefe, 1973) 高分解能電子顕微鏡による結晶構造像の観察が物性研究の手段として急速に広まった。

一方，像コントラストから直接に結晶内の原子配列を求めるために，結晶構造像の解釈及び撮影方法の改良には種々の検討が加えられてきた。電子光学系に起因する収差の影響を少くして，像解釈を正しく行なわせるための最適撮影条件を，まずScherzer (1949) が提案した。これは，位相コントラスト伝達関数が広い範囲内にわたって一定値をとるような焦点はずれ量を得る撮影条件である (Scherzer focus)。また，Cowelyら(1976) は，結晶下面の電位分布に似た像が得られる焦点はずれ量を検討し，結晶構造の投影と像強度との対応関係を与える結像条件をoptimum focus条件として提案した。さらにHashimotoら(1977)は対物レンズの球面収差の影響を受けない撮影条件を提案し，AFF(Aberration Free Focus)条件と名づけた。

また，Hashimoto, Endoh and Takaiら (1978-1979) は，Si, GaAs, あるいはAuAl結晶の結晶構造像で，原子の位置に原子の像があらわれないことを指摘したが，現在では，電子の散乱過程，レンズ内での位相のずれ，及び電子線の可干渉性について定量的な議論ができる様になり，計算像に必要なパラメータが撮影条件に反映されれば原子位置の推定も可能である。

ii）像強度のシュミレーション

すでに述べた様に，電子顕微鏡像における像強度を正確に求めるには，結晶内での電子の振舞を動力学的に取り扱い，さらに結晶を出る波がレンズによって結像される機構についても考慮しなければならない。

動力学的効果を考慮した電子回折理論としては，主に次の三つが挙げられる。

(1) Bethe(1928)理論

Laue，EwaldによるX線の動力学的回折理論に対応して量子力学的に取り扱った電子の動力学的回折理論

(2) Cowley and Moodie(1957)理論。

結晶を二次元位相振幅物体に分割し，各層での電子線の散乱と伝搬を物理光学的に取り扱ったものでmulti-slice法とも呼ぶ。

(3) Howie and Whelan(1961) 理論

Darwin(1914) のX線動力学的理論を結晶表面に垂直な原子面による電子線の反射に適用して，波動光学的に取り扱った動力学理論。

本章では，筆者が像コントラストの解釈の際に用いたmulti-slice法と，一般のレンズによる結像論及び像コントラストに影響を与える諸因子について概説する。

a）電子顕微鏡の結像原理

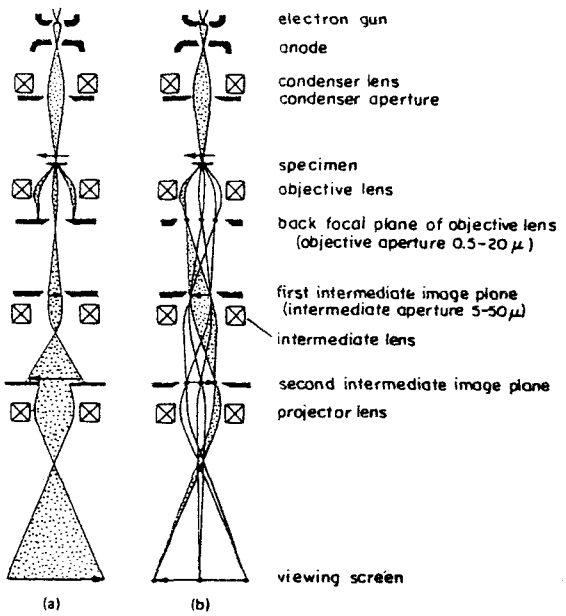


図 1.1 3　三段レンズによる透過型電子顕微鏡のray-diagram
(a)；電子顕微鏡像
(b)；制限視野電子回折像
(Thomas and Goringe,1979)

一般の透過型電子顕微鏡は，図1.13に示す様に収束レンズ，対物レンズ，中間レンズ及び投影レンズから成るが，このうち対物レンズが最も像質に影響を与える。対物レンズのray-diagramを図1.14に示す。結晶性の試料を照射した電子は，結晶を構成する各原子によって散乱される。その散乱波は互いに干渉し合い，特定の方向に強度をもったBragg 反射波となり無限遠に電子回折像を作る（フランホーファ回折に相当）。さらに電子回折波は発散され，レンズにより何段も拡大され電子顕微鏡像が形成される。以上の過程を詳しく述べる。

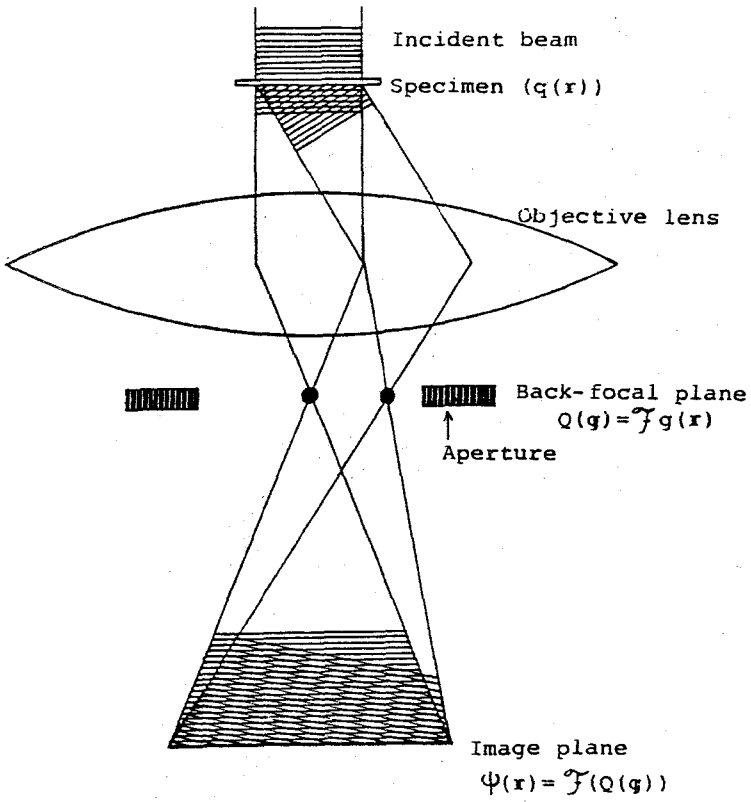


図1.14　対物レンズのray-diagram

強度1の平面波が結晶を通り抜けたあとg（r）(transmission function)で表わされる波になったとする。rは結晶内の位置座標である。これが対物レンズを通過したあとback-focal planeにQ（g）なるフランホーファ回折像ができたとすると（1－2）式が成立する（gは逆格子空間の座標）。

$$Q(\boldsymbol{g}) = \mathcal{F}(q(\boldsymbol{r})) \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1-2)$$

$\mathcal{F}$ はフーリエ変換を示す。さらに image plane に現れる波動関数を $\Psi(\boldsymbol{r}_i)$ とすると（1－3）式の様に $Q(\boldsymbol{g})$ のフーリエ変換で与えられる。

$$\Psi(\boldsymbol{r}_i) = \mathcal{F}(Q(\boldsymbol{g}))$$

$$= q(-\boldsymbol{r}) \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1-3)$$

従って電子顕微鏡像として観測される像強度 $I(\boldsymbol{r}_i)$ は

$$I(\boldsymbol{r}_i) = \Psi(\boldsymbol{r}_i) \cdot \Psi^*(\boldsymbol{r}_i) \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1-4)$$

となる。実際の対物レンズは球面収差があり，光軸から離れた電子線の位相がずれる。そこで，球面収差の影響を少なくするため back-focal plane に絞りを入れる。Aperture function $a(\boldsymbol{g})$ は

$$a(\boldsymbol{g}) \begin{cases} = 1 \ (g \leq g_0) \\ = 0 \ (g > g_0) \end{cases} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1-5)$$

で与えられる。g_0 は back-focal plane における円形絞りの半径を逆空間座標で示している。

また，散乱波の位相は，対物レンズ defocus 量によっても変化をうける。結局，対物レンズの back-focal plane における波面位相関数 $\gamma(\boldsymbol{g})$ は (Scherzer, 1949)

$$\gamma(\boldsymbol{g}) = (\pi/2)(C_s \cdot \lambda^3 \cdot g^4 - 2 \cdot \Delta f \cdot \lambda \cdot g^2) \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1-6)$$

で与えられる。ここで C_s は対物レンズの球面収差係数，Δf は defocus 量（under 側を正にとる），λ は入射波の波長を示す。以上より，完全レンズに対するフランホーファ回折像 $Q(\boldsymbol{g})$（1－2式）に対して実際のレンズでは，

$$Q'(\boldsymbol{g}) = Q(\boldsymbol{g}) \cdot a(\boldsymbol{g}) \cdot \exp(-i\gamma(\boldsymbol{g})) \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1-7)$$

で表わされ，image plane における波動関数は

$$\Psi(r_i)=\mathcal{F}(Q'(g))$$

$$=g(-r)*\mathcal{F}(a(g))*\mathcal{F}\left[\exp\left\{-i\gamma(g)\right\}\right] \cdots\cdots (1-8)$$

となる。＊はconvolution operationである。$\exp\{i\gamma(g)\}$は伝達関数(transfer function)で像コントラストに大きく影響を与える。

b）弱位相物体の取扱い

電子線の位相だけを変化させる位相物体ではtransmission function $q(r)$は,

$$q(r)=\exp\{-i\sigma\phi(r)\} \cdots\cdots (1-9)$$

で表わされ，吸収の項$\mu(r)$を含めると,

$$q(r)=\exp\{-\sigma\phi(r)-\mu(r)\} \cdots\cdots (1-10)$$

となる。ここで$\phi(r)=\phi_p(r)\cdot\Delta Z$，$\Delta Z$は結晶の厚さ，$\phi_p(r)$は入射電子線方向で結晶の投影ポテンシャルである。$\sigma$は interaction係数で$\sigma=\pi/\lambda_0 E$で表わされる（$\lambda_0$：真空中での電子波の波長，E：加速電圧）。また$\sigma\phi(r)\ll\pi/2$のとき（1－9）式は

$$q(r)=1-i\sigma\phi(r) \cdots\cdots (1-11)$$

となり，軽い原子では10～20 nmまで成立し，弱位相物体とよばれる。

レンズのback-focal planeでは（1.－11）式のフーリエ変換が振幅となるから，レンズの transfer function を考慮して

$$Q(r)=\left[\mathcal{F}(1-i\sigma\phi(g))\right]\cdot\exp\{-i\gamma(g)\}$$

$$=\delta(g)-i\sigma\Phi(g)\cdot\{\cos\gamma(g)-i\sin\gamma(g)\}$$

$$=\delta(g)-\sigma\Phi(g)\sin\gamma(g)-i\sigma\Phi(g)\cos\gamma(g) \cdots\cdots (1-12)$$

$\Phi(g)$は$\phi(g)$のフーリエ変換，$\delta(g)$はデルタ関数で透過した散乱波を示す。image planeで振幅$\Psi(r)$は（1－12）式のフーリエ変換であるから，対物絞りを

無視すると

$$\Psi(r)=\mathcal{F}(Q(g))$$

$$=1-\mathcal{F}\{\sigma\Phi(g)\cdot\sin\gamma(g)\}$$

$$-i\mathcal{F}\{\sigma\Phi(g)\cdot\cos\gamma(g)\} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots(1-13)$$

従って観測される像強度は，二次の項を無視すれば

$$I=\Psi(r)\cdot\Psi(r)^*$$

$$=\{1-\mathcal{F}\{\sigma\Phi(g)\cdot\sin\gamma(g)\}-i\mathcal{F}\{\sigma\Phi(g)\cdot\cos\gamma(g)\}\}$$

$$\cdot\{1-\mathcal{F}\{\sigma\Phi(g)\cdot\sin\gamma(g)\}+i\mathcal{F}\{\sigma\Phi(g)\cdot\cos\gamma(g)\}\}$$

$$\fallingdotseq 1-2\mathcal{F}(\sigma\Phi(g)\cdot\sin\gamma(g))$$

$$\fallingdotseq 1-2\,\sigma\phi(-g)*\mathcal{F}\{\sin\gamma(g)\} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots(1-14)$$

ここで，$\sin\gamma(g)$は特に位相コントラストの transfer function とよばれる。

c）強位相物体の multi-slice による取り扱い

（1－11）式の弱位相物体近似が成立しない膜厚の大きい試料，あるいは重い原子から成る試料では電子の多重散乱がおこり，結晶内での dynamical な相互作用を考慮する必要がある。

Cowley and Moodie(1959) によって提案された，波動光学的な取り扱いである multi-slice 法について述べる。

multi-slice法では，まず結晶を ΔZ の厚さに分割する（図 1.15）。さらに，ΔZの厚さを potential layer （電子の散乱に関係）と vacuum layer（電子がホイヘンスの原理に従って伝播する）に分ける。各層での transmission function を q_1，q_2 ……，q_n，propagation function を p（すべて等しいとみなす）とする。1 st. potential layer を通過した波は（入射波の振幅 1 として）

$$\Psi_1=q_1(r)\cdot 1 \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots(1-15)$$

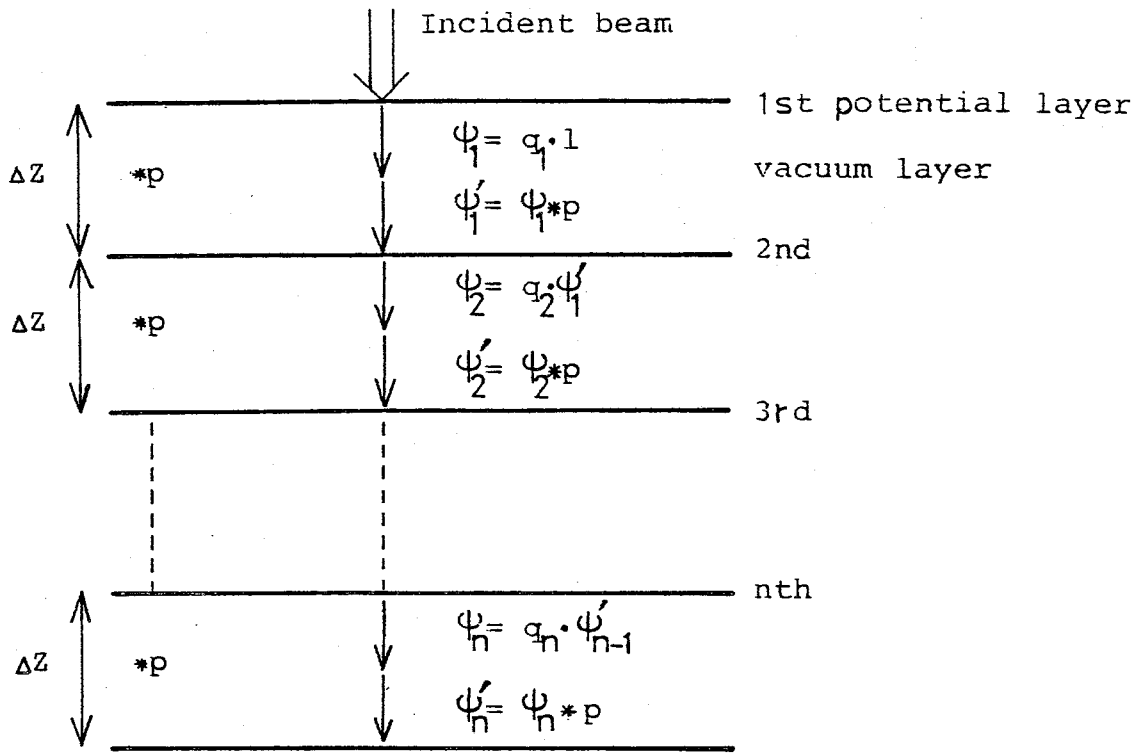


図1.15

となり，さらに，伝播による位相振幅変化をうけ（1−16）式の如く，propagation function pとのconvolutionで与えられる。

$$\Psi_1'(r) = \Psi_1(r) * p \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1-16)$$

次に，2nd. potential layer を通過すると，同様に，

$$\Psi_2(r) = q_2(r) \cdot \Psi_1'(r)$$

$$= q_2(r) \cdot [\Psi_1(r) * p] \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1-17)$$

3rd. potential layer に入る前は

$$\Psi_2'(r)=\Psi_2(r)*p$$

$$=q_2(r)\cdot[\Psi_1(r)*p]*p \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots(1-18)$$

となる。以上よりに n slice を透過した後の電子の波動関数Ψ_{n+1} は

$$\Psi_{n+1}(r)=q_n(r)\cdot[q_{n-1}(r)\cdot[q_{n-2}(r)\cdot$$

$$[\cdots\cdots[q_1(r)*p]*p\cdots]*p] \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots(1-19)$$

対物レンズの back-focal plane でのフランホーファ回折像は（1－19）のフーリエ変換になるからg方向の回折波を考えると，

$$Q(g)=Q_n(g)*[Q_{n-1}(g)*Q_{n-2}(g)*$$

$$[\cdots\cdots*[Q_1(g)\cdot P(g)]\cdot P(g)\cdots]\cdot P(g) \quad \cdots(1-20)$$

ここで$P(g)=\mathcal{F}(p(r))$, $Q_n(g)=\mathcal{F}(q(r))$である。（1－7）式と同じ操作をすることにより image plane での像強度が得られる。（1－20）式で用いられている propagation function は入射波が結晶軸に対してα_x，α_y だけ傾いている場合，

$$P(g)=\exp\{-\pi i\lambda\cdot\Delta Z/(u^2+v^2)\}\cdot$$

$$\exp\{2\pi i\cdot\Delta Z(u\tan\alpha_x+v\tan\alpha_y)\} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots(1-21)$$

で与えられる。u，v は結晶内の位置座標を逆空間で表現したものである。（1－6）式から求まるレンズの transfer function $T_r(u,v)$は，弱位相物体とみなせるとき，近似的に，

$$T_r(u,v)=\exp\{i(\pi\Delta f\cdot\lambda\cdot(u^2+v^2)-\pi/2\cdot C_s\cdot\lambda^3\cdot(u^2+v^2)^2)\}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots(1-22)$$

で表わせる(Scherzer, 1948)。beamの発散については, Frank(1973)による取扱い, 色収差についてはHanszen(1971)の取り扱いによる。

特に, 散乱能の大きい原子を含む場合, あるいは, 高次のBragg 反射が結像に寄与する場合, TCC(Transmission cross coeffecient)と呼ばれる, 複素関数で伝達関数を書き直す必要がある。この効果は, 色収差による焦点はずれ, ビームの開き角の影響で干渉効果を減少させるように作用する。

iii) 高分解能電子顕微鏡法の材料研究への応用

高分解能電子顕微鏡法は大きな単位胞をもつ薄い結晶（10 nm以下）が得られ, かつ撮影条件が厳密に満たされれば, X線回折法では検出できなかった格子欠陥やその他の構造異常に対する知見が得られる。

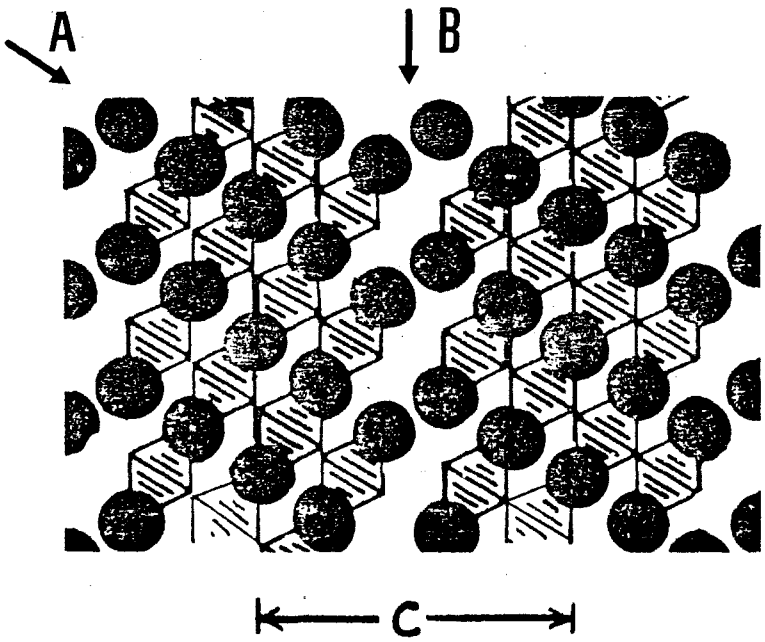
この高分解能電子顕微鏡法による成果の例を無機化合物, 特に酸化物についていくつか紹介する。

Hutchisonら (1975,1976, 1977, 1979) は, ペロブスカイト型と類似の構造をもつBa_5NbO_{15} (hexagonal , a = 0.578, c = 1.172 nm)について高分解能電子顕微鏡による観察を行った。加速電圧が100kV及び200 kVの電子顕微鏡による観察を通じてXYO_3型複合酸化物におけるXO_3層の packing の様子を直接的に示す像コントラストの撮影条件について検討した。図1.16(a),(b)は, $Ba_5Nb_4O_{15}$の結晶構造モデル及び観察像である。いずれも紙面に対して垂直に$10\bar{1}0$方向がとってある。矢印Aはhexagonal stackingを, 矢印Bは Ba原子の並びに対応している。また彼は, $Ba_2Bi_4Ti_5O_{18}$の組成をもつ複合酸化物の層状構造の解明も行った。

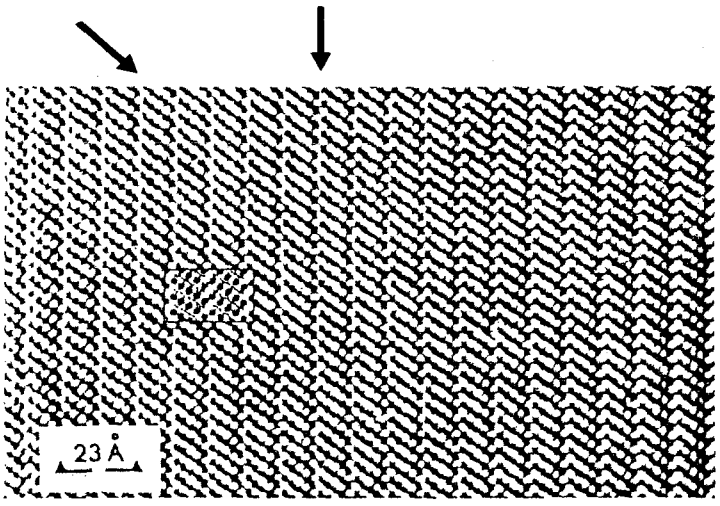
1－1－6で述べた不定比化合物の特別な場合であるshear 構造を持つ化合物の安定性, 構造の類似性, 欠陥構造についても電子顕微鏡の直接観察により調べられてきた。これらの研究は特にAmelinckxら(1970), Allpressら(1969) あるいはBursill(1972)により行なわれ, 高分解能電子顕微鏡の発達と結びついて多くの知見を得た。

shear構造に基づく化合物は, 組成域の非常に狭いいわゆる連続line phase* と

*厳密な意味の line phaseでは相が組成域をもたないが, この場合も含めて称する。



(a)



(b)

図 1.1 6　(a)；$Ba_5Nb_4O_{15}$の結晶構造の$<10\bar{1}0>$投影図
(b)；$Ba_5Nb_4O_{15}$の結晶格子像
(Hutchison, 1978-1979)

して定比相の中間相として存在する。この連続line phaseの範囲に組成をもつ試料について電子顕微鏡による結晶格子像観察を行うと，いくつかの隣接するline phaseが単位胞のスケールでshear面を共有してintergrowthしていることがわかる。Hirotsu and Sato(1980,1982)は，この様に複数の相が等価な結晶軸を共有してintergrowthすることを"microsyntaxy"と呼んでいる。ここでは彼らによるMagnéli 相化合物V_nO_{2n-1}の観察例について述べる。

1次元のshear構造を持つV_nO_{2n-1}におけるCS面の形成についてはAnderson-Hyde（1967）のモデルで説明される。図1.17はそれを説明するもので，ルチル型構造の正方晶VO_2を〔100〕方向に見た図である。（$1\bar{2}1$）面に沿って酸素空孔（◎印）が集合して$\frac{1}{2}$〔011〕のshearが入ってつぶされると（b）になる。このshearが入ることにより酸素空孔はうめ合わされ，バナジウム原子の配列が（$1\bar{2}1$）面に沿ってずれる。このずれの面がCS面に相当する。V_nO_{2n-1}相は（$1\bar{2}1$）CS面がバナジウム原子層のn層ごとに1枚入った構造をとる。このCS面間に強い相互

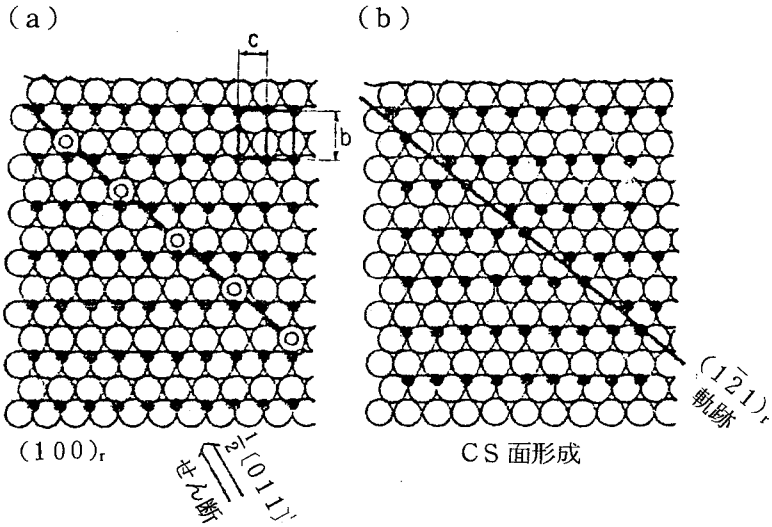


図1.17　CS(Crystallographic Shear)面の形成図

作用が働けばCS面のorderingが起こりmicrosyntaxyにも影響を与える。図1.18はV_8O_{15}中に観察された周期的なintergrowthでV_8O_{15}−V_7O_{13}−V_8O_{15}を周期としてCS面のorderingがみられる。この様な観察からもCS面間の長距離の相互作用は認められるが，その原因については明らかでない。

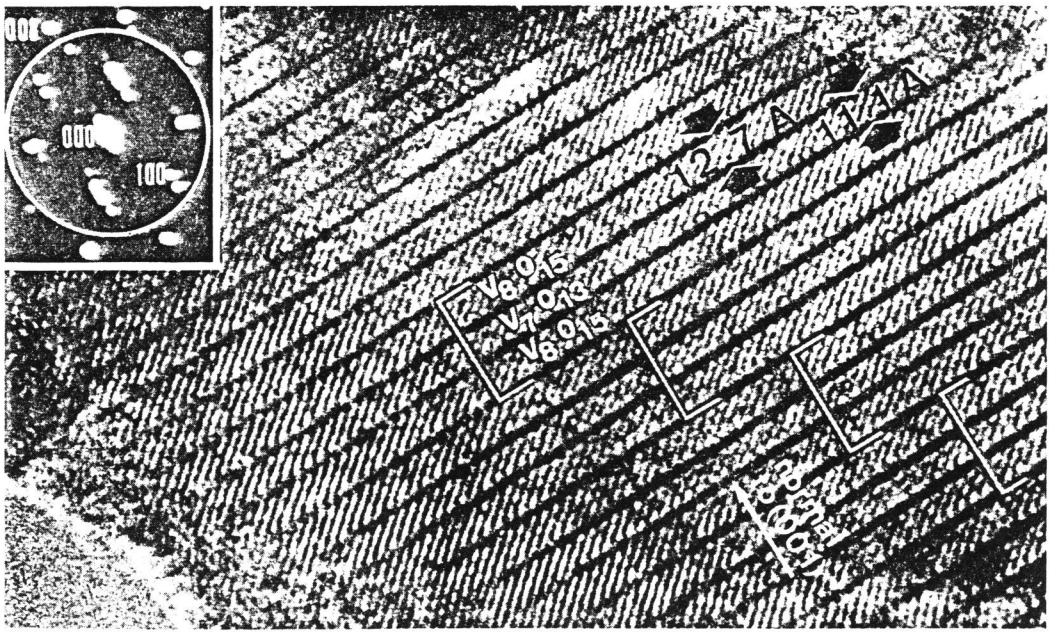


図1.18 "microsyntactic intergrowth"を示す
高分解能電子顕微鏡像
(Hirotsu,1980)

1－2－2 けい光X線分析法

けい光X線分析法は，1923年以来Hevesyらにより研究され，その後，安定で強力なX線源の開発，検出器の改良により組成分析法としての地位を確立した。けい光X線分析法の特徴として次の点が上げられる。ⅰ）分析が迅速である。ⅱ）固体，液体試料に対して元素分析が可能である。ⅲ）高精度の分析値が再現性よく得られる。ⅳ）$_9F$～$_{92}U$まで，その濃度の広範囲な分析が可能である。ⅴ）非破壊分析である。

ⅰ）測定原理

図1.19に，けい光X線分析装置の光学系を示す(Ichinokawa, 1966)。X線管

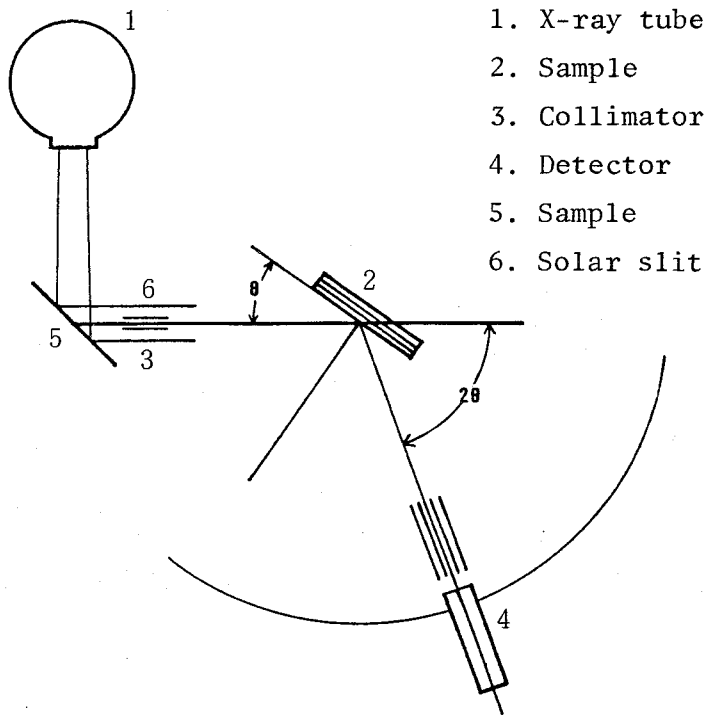


図 1.19　けい光X線装置の ray-diagram (Ichinokawa, 1966)

球からの１次X線を試料に照射すると,試料中の原子内電子は励起状態となり,さらに含有元素固有のX線 — けい光X線*— が発生する。このけい光X線を分光室に導き,波長を分光することにより含有元素の存在を確かめ，また，そのX線強度を測定することにより含有量を求めることができる。X線管球から発生するX線には，電子線励起によるため連続X線と対陰極元素の特性X線*が含まれている。試料室は 1.3×10^{-1} ～ 1.3×10^{-2} Pa の真空度が保たれている。

ⅱ）定量補正法

試料中の分析元素のけい光X線*強度を測定し元素の重量濃度を算出する，けい光X線定量分析での補正法は　a）実験式法　と　b）理論強度式法に大別できる。a）は，実験的に検量線を求める方法で，一般に機器分析で用いられている手法である。分析元素濃度の範囲が広くない場合は，多成分系の試料でも１成分につき１本の分析元素

＊　ここでは電子線励起による固有X線を“特性X線”，X線励起の場合を“けい光X線”とする。

濃度とX線強度の関係を示す，検量線が得られる。すなわち

$$\frac{C_i}{R_i} = t_i \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1-23)$$

で表わされる。ここでR_iはi元素の純粋な試料を基準にしたX線強度比，C_iはi元素の重量濃度，t_iは定数である。ところが分析元素濃度とX線強度の関係を1本の曲線でfittingできない場合，補正を必要とする。補正法としては，Lachance-Trail model, Claisse-Quntin modelなどがあげられる (Rasberry and Heinrich, 1974)。

一方，b）の理論強度式法では，まず始めにけい光収率，質量吸収係数，X線管球のスペクトル分布などの諸定数から理論強度を求めるのでfundamental parameter法と呼ばれている。理論X線強度と実測X線強度を比較することによって，試料組成の近似が高められ，実測X線強度と一致するように，分析元素の濃度が決められる。この方法は，純物質の標準試料が必要でなく，また計算のアルゴリズムも明解である。この方法は，Sherman(1955) により考案され，Shiraiwa and Fujino(1966) により改良され実用化された。

理論けい光X線強度を求めるための計算式を以下に示す。

$$I_i = C_i \cdot K_i \cdot \omega_i \cdot R_i \cdot \sum_k \frac{D_i(\lambda_k) \cdot \mu_i(\lambda_k) \cdot I(\lambda_k) \cdot \Delta\lambda_k}{\mu_M(\lambda_k)\,\mathrm{cosec}\,\varepsilon + \mu_M(\lambda_i)\,\mathrm{cosec}\,\phi} \cdot$$

$$\left(1 + \frac{1}{2\mu_i(\lambda_k)} \cdot \sum_j D_j(\lambda_k) \cdot C_j \cdot K_j \cdot \omega_j \cdot R_j \cdot \mu_i(\lambda_j) \cdot \mu_j(\lambda_k) \cdot \right.$$

$$\left[\frac{1}{\mu_M(\lambda_k)\,\mathrm{cosec}\,\varepsilon} \ln\left(1 + \frac{\mu_M(\lambda_k)\,\mathrm{cosec}\,\varepsilon}{\mu_M(\lambda_j)}\right) + \right.$$

$$\left.\left.\frac{1}{\mu_M(\lambda_i)\,\mathrm{cosec}\,\psi} \ln\left(1 + \frac{\mu_M(\lambda_i)\,\mathrm{cosec}\,\psi}{\mu_M(\lambda_j)}\right)\right]\right) \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1-24)$$

C_i：i 元素の濃度

K_i：$(1+\frac{1}{j_i})$；j_i＝i 元素の吸収端のジャンプレシオ

ω_i：i 元素のけい光収率

R_i：i 元素の全けい光X線に対する測定けい光X線の分率

$D_i(\lambda_k)$：1あるいは0（平均波長 λ_kが元素のけい光X線を励起するときは1，しない時は0）

$I(\lambda_k)\cdot\Delta\lambda_k$：k 等分されたX線管球スペクトルの積分強度

$\mu_i(\lambda_k)$：k 番目の励起X線に対するi 元素の質量吸収係数

$\mu_i(\lambda_j)$：共存元素の j けい光X線に対するi 元素の質量吸収係数

$\mu_M(\lambda_k)$：k 番目の励起X線に対する試料の質量吸収係数

$\mu_M(\lambda_i)$：i けい光X線に対する試料の質量吸収係数

ε，ψ：試料面に対する励起X線の入射角度及びけい光X線の取出し角度

この補正法では，（1－24）式の計算に用いる諸定数の正確さが計算結果に直接影響する。特に励起源にX線管球を用いるので，X線管球のスペクトル分布が計算に必要となるが，X線管球のスペクトル分布の理論的評価は難かしく，理論強度式法の普及をさまたげる原因となっている。実際のけい光X線定量分析では，実測スペクトル分布の用いる場合と，計算値と実測値を併用する場合とがある。実測されたスペクトル強度を用いる場合は，当然同一の測定条件下でのX線定量分析の実施が必要となり，任意の測定条件の理論X線強度の算出はできない。

筆者らは，X線管球のターゲット材料，管電圧の違いに応じて容易にスペクトル分布を計算できる方法について検討を行った。従来，理論的に求めたX線管球の連線スペクトルに，実測した特性X線を重ねて，X線管球の全スペクトルを評価していたが，その全スペクトルを計算で求める方法について検討した。得られたスペクトル分布の実用性はfundamental parameter法による分析例によって確認することができた。以上のことは，2－1において詳しく述べる。

1－2－3　粉末X線回折法

粉末X線回折法は，Debye-Scherrer法で代表される写真法とフィルムの代わり

に計数管を用いたディフラクトメーターによる方法とがある。本章では，回折強度を迅速に直接測定できるディフラクトメーター法について取扱い，粉末X線回折法での回折強度に与える種々の要因について述べる。

ディフラクトメーターを用いた粉末X線回折法は，試料調整が比較的容易で非破壊分析であるため，多結晶物質の同定には有効な手段である。しかし，結晶の対称性についての情報が得られず，未知物質に対する回折ピークの正確な指数付けは困難である。一般に，同定は，いわゆるASTMカード (Joint Commitee on Powder Diffraction Standard of the American Society for Testing and Materialにより集大成された powder file) を用いて測定による回折線の相対強度と面間隔の値との比較検索により行なわれる。しかし，試料の選択配向性，化学組成の不定比性，X線の吸収効果等により正確な同定は困難である。従って試料に関する一層多くの情報を得るため，多結晶体粉末試料による結晶構造解析は測定した回折強度と理論X線強度とを比較しながら行う。

1－2－3－1　X線回折強度の理論式

図1.20に一般的に用いられているディフラクトメーターのゴニオメーター部分の光学系を示す。

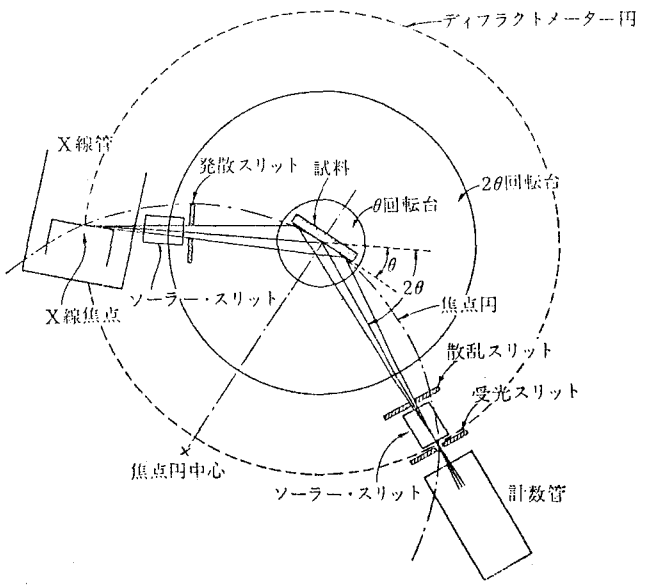


図1.20　ディフラクトメーターの光学系（高良ら，1979）

粉末X線回折の強度式は，

$$I(hkl)=\left[I_0 A\left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2\frac{\lambda^2}{32R}\right]\left[\frac{1}{2\mu V^2}\right]\left[P\frac{1+\cos^2 2\theta_B}{\sin\theta_B\cos\theta_B}|F(hkl)|^2\cdot\right.$$

$$\left.\exp\left(\frac{-2B\sin^2\theta_B}{\lambda^2}\right)A(\theta_B)\right] \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots(1-25)$$

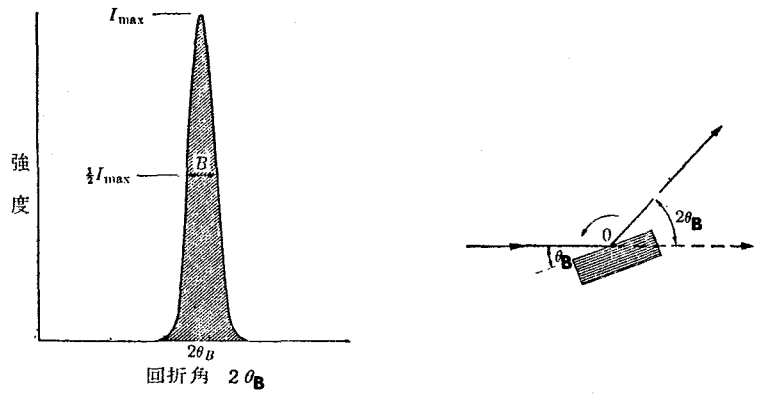
と表わされる(Cullity, 1956; Yamanaka, 1980)。ここで

I_0 ＝単位面積中の入力X線の強度	μ ＝線吸収係数
m ＝電子の質量	P ＝多重度因子
c ＝光速度	A ＝入力X線照射面積
B ＝温度因子	F(hkl)＝結晶構造因子
λ ＝X線波長	R ＝Detector slitまでの距離
θ_B ＝ Bragg 反射角	$A(\theta_B)$＝吸収の角度依存性
e ＝電　荷	V ＝単位格子の体積

である。第一の括弧は，X線装置及び照射時に関係した幾何学的な因子である。第2の括弧は試料自身に依存し，　Bragg反射角 θ_B には無関係である。第一，第二の括弧の定数はスケール因子に含まれる。第三の括弧は　Bragg 反射角 θ_B に依存し，相対X線強度を求める際，最も重要な部分である。(1−25)式に含まれる他のパラメーターについて以下に説明する。偏光因子Pは，偏よりのない平面波としてX線が入射したとすると

$$P=\frac{1+\cos^2 2\theta_B}{2} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots(1-26)$$

で表わされる。一方，Lorentz 因子Lは実験条件に関係したものである。図1.2 1 (a)に示す反射積分強度の　Bragg 反射角 θ_B に対する依存性を考える場合，最大強度 I_{max} と回折ピークの幅を考慮すれば良い。図1.2 1 (b)の様に反射面が入射ビームに対して θ_B だけ傾いているとき，$2\theta_B$ の方向に回折されたビームの強度は最大となるが，入射角が θ_B から少しはずれているときでも，$2\theta_B$ の方向にある程度回折さ



（a）　　（b）

図 1.2 1　(Cullity, 1956)

れ強度をもつ。すなわち最大強度 I_{max} は，無視できない強度を持つビームが $2\theta_B$ 方向に回折される回転角範囲に依存する。図 1.2 2（a）は，Bragg 条件を満足する位置から $\Delta\theta$ だけ回転した様子を示す。入射ビームの反射面に対する角度は各々の図より，

$$\theta_1 = \theta_B + \Delta\theta$$

$$\theta_2 = \theta_B - \Delta\theta \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1-27)$$

となる。図 1.2 2（b）は反射面での経路差を示しており，a は原子間距離，N はその面での一方向の原子数である。隣り合った原子 P，Q によって散乱された場合，その経路差 $\delta_{1'2'}$ は

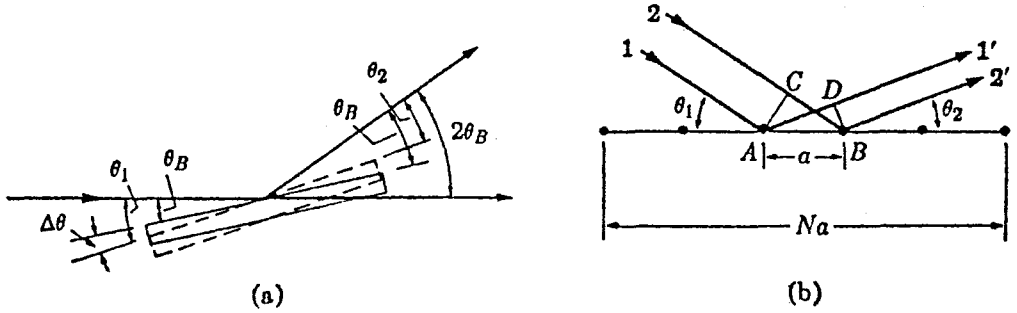


図 1.2 2　結晶が回転する間におこる散乱の中の特定方向の散乱
(Cullity, 1956)

$$\delta_{1'2'} = AD - CB$$

$$= a\cos\theta_2 - a\cos\theta_1$$

$$= a\{\cos(\theta_B - \Delta\theta) - \cos(\theta_B + \Delta\theta)\}$$

$$\fallingdotseq 2a\Delta\theta - \sin\theta_B \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1-28)$$

となる。またこの面の両端の原子による散乱の経路差は，$N\delta_{1'2'}$ となる。回折強度が零となるには，

$$2Na\Delta\theta \sin\theta_B = \lambda$$

$$\therefore \Delta\theta = \frac{\lambda}{2Na\sin\theta_B} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1-29)$$

$\Delta\theta$ は無視できない回折強度を $2\theta_B$ 方向に与える結晶の最大回転角となる。すなわち I_{max} は $1/\sin\theta_B$ に比例することになる。一方，回折ピークの幅は $1/\cos\theta_B$ に比例するから結局，反射の積分強度は，$(1/\sin\theta_B)(1/\cos\theta_B)$ に，すなわち $1/\sin 2\theta_B$ に比例することになる。

粉末法では，Bragg 角における反射の積分強度が Bragg 角またはそれに近い角度で配例している結晶粒の数に依存する。図 1.2 3 に半径 r の反射球の中心 O に粉末試料が置かれている様子を示す。ON は反射面に対して垂直である。無視できない回折強度を与える Bragg 角からのずれの範囲が $\Delta\theta$ だから，反射面の法線球面上の $r\Delta\theta$ の幅のバンド内で，反射球と交わるように配列した結晶粒 (ΔN) のみが反射に預かる。結晶粒（総数を N）は完全にランダムに配列していると考えると，反射条件を満足するよう配列している結晶の比率は，反射球全体の面積に対するこのバンドの面積比よりまとまる。すなわち

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{r\Delta\theta \cdot 2\pi r\sin(90^\circ - \theta_B)}{4\pi r^2} = \frac{\Delta\theta\cos\theta_B}{2} \qquad \cdots\cdots\cdots (1-30)$$

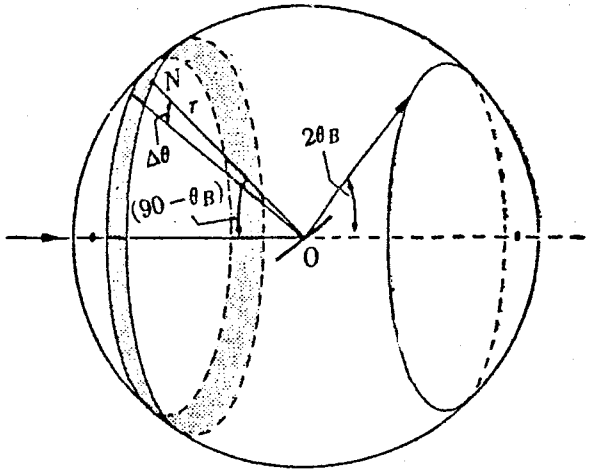


図 1.2 3　(Cullity, 1956)

となる。

次に，結晶を一定の速度で回転したときでも逆格子が反射球を横切る速度は一定ではない。ゆっくり横切る逆格子点は速く横切る点よりも多くのX線を散乱するので，その速度に逆比例する。図 1.2 4 に示す様に，逆格子原点からξの距離にある点が球面（Ewald反射球）を横切る速度を考える。結晶の回転速度をωとすると，逆格子の速度は$\xi\omega$であり，球面を横切る速度は球面に直角方向の成分 v と等しくなる。反射

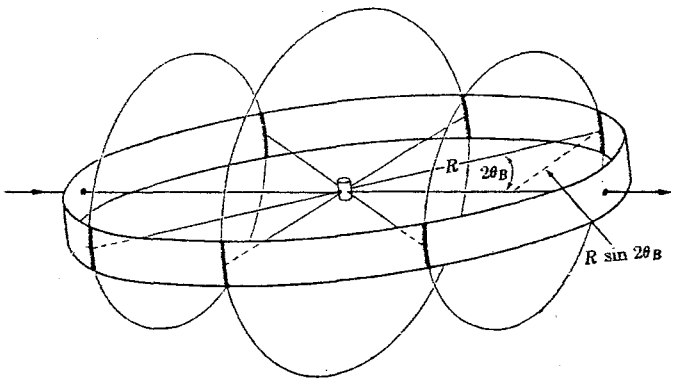


図 1.2 4　回折X線の円錐と Debye-Scherrer フィルムの交線
〔桜井，1972〕

角をθ_Bとすると

$$v = \xi\omega \cos\theta_B = \frac{2\omega \sin\theta_B \cos\theta_B}{\lambda} = \frac{\omega}{\lambda}\sin 2\theta_B \quad \cdots\cdots (1-31)$$

ただし　$\xi = \frac{2}{\lambda}\sin\theta_B$の関係を用いた。

ω/λを共通の因子とすれば，強度は速度v，すなわち，$\sin 2\theta_B$に逆比例する。

Lorentz 因子と偏光因子を合わせて一般に Lorentz 偏光因子（L_p）と呼ばれ，まとめて次式で表わされることもある。

$$L_p = \frac{1+\cos^2 2\theta_B}{\sin^2\theta_B \cos\theta_B} \quad \cdots\cdots (1-32)$$

このL_pと Bragg 角θ_Bとの関係を図1.25に示す。図よりこの効果は前方または後方に比べて中間の角のとき，その反射強度をもっとも減少させていることがわかる。

吸収補正の項A（θ_B）は平板試料を用いた粉末X線回折では，試料の厚さがtの場合

$$A(\theta_B) = 1 - \exp(-2\mu t \operatorname{cosec}\theta_B) \quad \cdots\cdots (1-33)$$

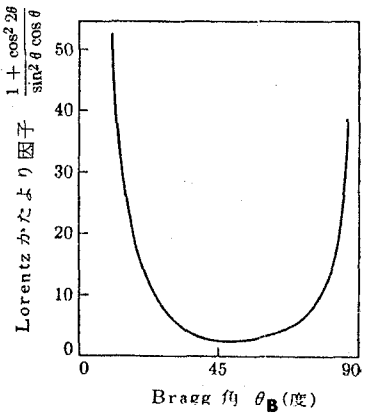


図1.25　Lorentz 偏光因子
(Cullity, 1956)

となりμtが2.5以上の場合，$A(\theta_B) \fallingdotseq 1$となる。ただし，$\mu$は試料の線吸収係数である。

結晶構造因子Fは次式で与えられる。

$$F(hkl) = \sum_{1}^{N} f_n e^{2\pi i(hu_n + kv_n + lw_n)} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (1-34)$$

ここでNは単位格子内の原子数，$u_n\ v_n\ w_n$は原子の分数座標，f_nは原子散乱因子で一般に次の形で与えられる。

$$f_n(\sin\theta_B/\lambda) = \sum_{i=1}^{4} a_i \exp(-b_i \cdot \lambda^{-2}\sin^2\theta_B) + c \qquad \cdots\cdots (1-35)$$

係数a_i，b_i，cは "International Tables for X-ray Crystallography" (1969) にDoyle and Turnerの値が記載されている。

結　　言

本章では，まず第2章以下で取り扱う$BaMnO_{3-x}$系複合酸化物を基礎にした各種の固溶体を理解する上で必要な事項を結晶学的な立場から概観した。特に結晶構造を導く上で出発点となるペロブスカイト構造について詳述し，また結晶構造と物性との関係についても触れた。第6章で取り扱う$BaTiO_3$については研究の歴史的発展についても紹介した。第3章～第5章で対象とした層状構造についてはペロブスカイト構造との関係を述べ，sequenceの表わし方についても示した。また，$BaMnO_{3-x}$系での不定比性について述べるため，不定比化合物の研究経過といくつかの例を紹介し，その定義を明確にした。特に，最近注目を浴びている Infinetly adaptive structure についても述べた。さらに不定比化合物の研究における高分解能電子顕微鏡の応用例についても触れた。

次に第2章以下で用いた3種類の分析方法について概説した。高分解能電子顕微鏡法では，電子回折理論の発達と，結晶格子像から結晶構造像に至る歴史的な経過と結像条件について述べた。また，multi-slice法の紹介と共に電子顕微鏡像のコントラストに影響を与える諸因子について説明した。高分解能電子顕微鏡法の材料研究へ

の，今までの応用例として，Ba_5NbO_{15}の層状構造とV_nO_{2n-1}のCS構造の観察例を紹介し，X線回折法では困難な解折により得られた結果についても述べた。

けい光X線分析法では，まず分析原理と特徴について述べた。さらに定量補正法のいくつかを紹介し，そのうち筆者が用いたfundamental parameter 法を詳述した。fundamental parameter 法による定量補正に必要ないくつかの parameter について述べ理論けい光X線強度の算出方法を記した。

粉末X線回折法では，ディフラクトメーター法を中心に取り上げ，その原理と同定法について述べた。さらに粉末X線回折における理論X線回折強度の計算方法を紹介し，その中に含まれる各因子について説明した。

第2章　けい光X線分析法及び粉末X線回折法による定量分析及び結晶相の同定

緒　　言

1－2において材料分析に有効な手段としてⅰ）高分解能電子顕微鏡法，ⅱ）けい光X線分析法，ⅲ）粉末X線回折法を取り上げ，その分析原理について概説した。本章では，そのうちⅱ）とⅲ）について筆者が改良し精度を高めた定量補正法及び同定法について述べる。

まず，けい光X線分析法では定量補正に必要なX線管球スペクトル分布の評価について筆者らが行った方法を述べる。さらにAg－Pd系，Cu－Zn系合金の定量分析により計算で求めたスペクトル分布の実用性について確かめた。また$BaTiO_3$多結晶体の組成分析により無機酸化物試料の分析への応用を試みた（Shibaharaら，1980; Murata and Shibahara, 1981）。またペロブスカイト構造で強誘電性を示す（Pb La）（Zr Ti）O_3複合酸化物の薄膜試料を対象にして，膜厚と組成の同時分析法について検討した。

次に粉末X線回折法では測定X線回折プロフィールと理論強度計算して得られた回折プロフィールとの比較による結晶相の同定法について述べる。応用例として，典型的なペロブスカイト構造を持つ$KTaO_3$を取り上げた（Shibahara, et al., 1983a）。

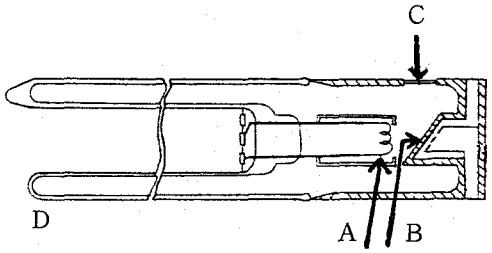
2－1　X線管球スペクトル分布の評価

1－2－2で述べた定量補正法の一つであるfundamental parameter法では，計算に用いるparameterの正確さが,得られる定量値に対して大きな影響を与える。parameterのうち,特にX線管球から放射されるX線スペクトルの分布の評価は難しく，Birksら（1968）の実測値が主に用いられてきた。しかし,測定条件を同一にしなければならないと言う制約がありこの方法の普及の妨げとなっている。そこで筆者は，モンテカルロ法を使ってX線管球内のターゲットから発生するX線スペクトル分布の評価を試みた。また薄膜試料に対する定量補正法として,fundamental parameter

法を応用した組成と膜厚の同時分析法を提案した。

2－1－1　スペクトル分布の近似理論計算

代表的な封入型のX線管球の構造を図2.1に示す。X線管球のターゲットで発生す



A. tungsten filament　B. target
C. window　D. glass tube

図2.1　蛍光X線分析用管球

る連続X線のスペクトル分布は，Kramers（1923）によれば，次式で与えられる。

$$I_0(\lambda)d\lambda = K_1 \cdot Z \cdot (\lambda/\lambda_{min} - 1) \cdot 1/\lambda^2 d\lambda \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (2-1)$$

ここで，$I_0(\lambda)d\lambda$は波長$d\lambda$における連線X線スペクトルの強度，Zはターゲット材料の原子番号，K_1は定数である。λ_{min}は加速電圧で決まる最短波長，λは波長幅$d\lambda$における平均波長を表わす。この理論式にはターゲット内での自己吸収効果は考慮されていない。またターゲットからの特性X線も含まれていない。そのため，Kramersの式にもとづくスペクトル分布をX線強度の算出に用いることは，定量結果に対して大きな誤差の原因となる。

本実験では，Kramersの式をもとに，発生X線のターゲット内での自己吸収効果およびX線管球のベリリウム窓による吸収効果を考慮した。次に示す weight factor W_1，W_2によって Kramers の強度式を補正した。

$$W_1(\lambda) = \exp[-\mu_t(\lambda) \cdot \bar{t}_0'] \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (2-2)$$

$$W_2(\lambda) = \exp[-\mu_{Be}(\lambda) \cdot t_B] \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (2-3)$$

ここで，$\mu_{Be}(\lambda)$は連続X線に対するベリリウム窓の線吸収係数を示し，t_Bはベリリウム窓の膜厚である。$\mu_t(\lambda)$は同じくターゲット材料の線吸収係数を示し，$\bar{t}_0'$はタ

ーゲットでの連続X線の平均的な発生深さであり，モンテカルロ法により次式から求めた（図2.2）。

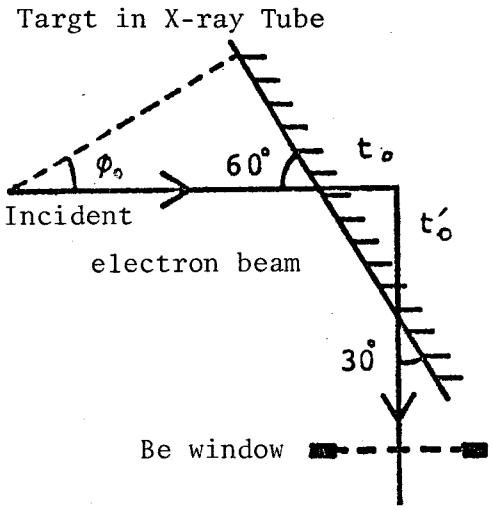


図2.2　X線管球中のターゲット部分を示す

$$\int_0^{t_0} \exp(-\mu_e \cdot t)\,dt \Big/ \int_0^{t_{max}/\cos\phi_0} \exp(-\mu_e \cdot t)\,dt = X$$

$$t_0 = -\left(\frac{1}{\mu_e}\right) \ln\left[1 - X + X \exp\left(\frac{-\mu_e \cdot t_{max}}{\cos\phi_0}\right)\right] \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (2-4)$$

Xは0～1の一様乱数を示す。ϕ_0は電子線の入射を示す。t_{max}は特性X線の発生する限界の深さで Thomson-Whiddington の法則より非常に近似的であるが，次式により評価できる (Green, 1961)。

$$V_0^2 - V_e^2 = K_2 \cdot \rho \cdot t_{max} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (2-5)$$

V_0は入射電子線の加速電圧（kV），V_eはt_{max}侵入後の電子線のエネルギー，ρはターゲットの密度（$g\,cm^{-3}$）である。また，K_2はV_0に依存した値である。t_{max}はV_eが$V_0/10$になる深さとして求めた。また，μ_eは電子線に対するターゲット材料の線吸収係数で次式より概算した。

$$V_e = V_0 \exp(-\mu_e \cdot t_{max}) \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (2-6)$$

計算に用いた乱数の個数は１０００個で，それぞれに対応するt_0からその平均値$\bar{t}_0$と発生深さ$\bar{t}_0'$を決定した。

一方，Ｘ線管球のスペクトル中には，連続Ｘ線に重畳してターゲットからの特性Ｘ線も含まれる。次に，この特性Ｘ線強度の評価を行った。特性Ｘ線強度は，Ｘ線マイクロアナリシスのけい光励起補正の理論をもとに算出した連続Ｘ線スペクトル強度を用いて求めた。

特性Ｘ線の強度は２つの部分に分けることができる。I_pを入射電子線の直接励起による強度，I_sを連続Ｘ線の二次励起による強度とするとI_s / I_pの比ｒは次式より求まる (Green, 1963; Springer, 1967)。

$$r = I_s / I_p = K_3 \cdot A \cdot Z \cdot E \cdot \frac{\gamma - 1}{\gamma} \cdot \frac{\ln (1 + gU_0)}{gU_0} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (2-7)$$

K_3は定数（Ｌ線に対し3.13×10^{-6}，Ｋ線に対し4.34×10^{-6}），Ｚは原子番号，Ａは原子量，Ｅは励起電圧，γは吸収端のジャンプレシオ，U_0はオーバーボルテージレシオ(E/V_0)である。ｇは吸収係数と入射角に依存し次式で求まる。

$$g = \frac{\mu(\lambda_0)}{\mu_{edge}} \cdot \operatorname{cosec} \phi_0 \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (2-8)$$

λ_0は特性Ｘ線波長である。また，I_sは(１－24)式で示される fundamental parameter 法の式より求める。従ってｒが決まればI_pの値が概算できる。

２－１－１の計算法に従い求めたタングステンＸ線管球からの連続Ｘ線スペクトル分布の計算結果を図 2.3 ～ 2.5 に示す。加速電圧は各々５０kV，４５kV，３５kV である。図2.6は銅Ｘ線管球の場合で，加速電圧は４５kVである。Gilfrich and Birks (１９６８)あるいは Birks (１９６９) による測定結果と Kramers の式による計算値も比較のためプロットした。連続Ｘ線スペクトルの積分強度が等しくなる様にプロットしてある。図 2.6 では Kramers 式との比較のみ示した。

Birks らによる実測スペクトル分布では，明確な吸収端が観測されるが，Kramers の式より求めたスペクトル分布ではそれがみられない。この吸収端はターゲット内での吸収効果によるものであるが，本法による計算スペクトル分布では吸収端が顕著にでており，この点からも本法による Kramers の式のスペクトル分布に対する補正は，良い近似を得ていると言える。

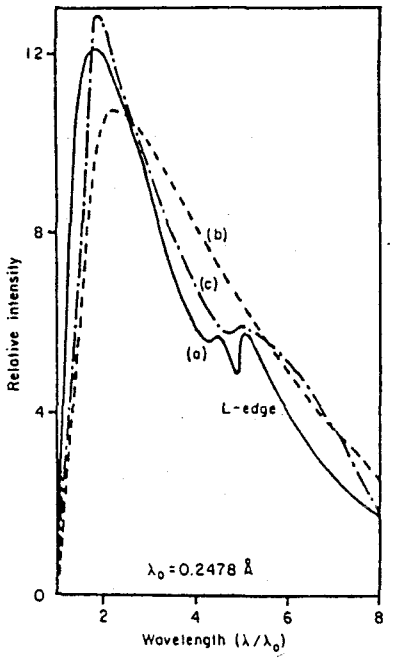


図2.3 (a)；タングステンターゲット（50kV）の場合の計算スペクトル分布
(b)；Kramersの式によるスペクトル分布
(c)；Crissら（1968）による実測スペクトル分布

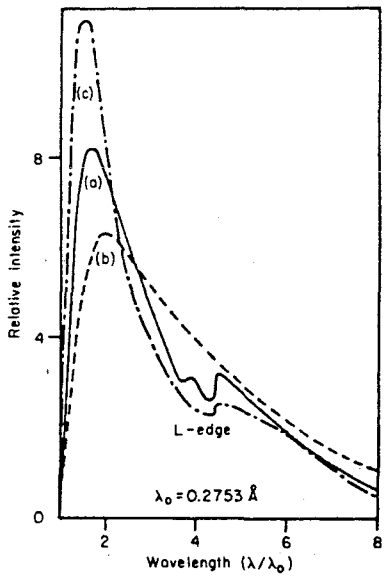


図2.4 (a)；タングステンターゲット（45kV）の場合の計算スペクトル分布
(b)；Kramersの式によるスペクトル分布
(c)；Gilfrichら（1968）による実測スペクトル分布

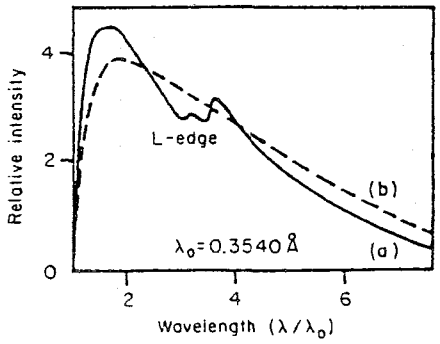


図 2.5 (a)；タングステンターゲット（35kV）の場合の計算スペクトル分布
(b)；Kramers の式によるスペクトル分布

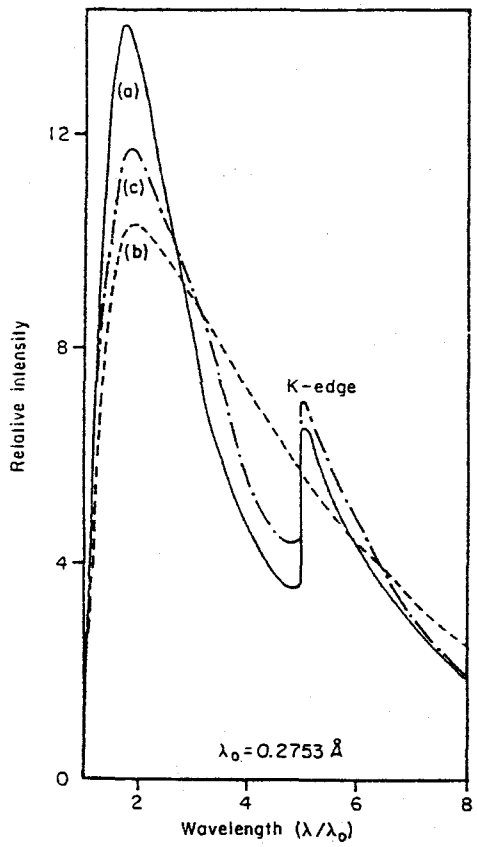


図 2.6 (a)；銅ターゲット（45kV）の場合の計算スペクトル分布
(b)；Kramers の式によるスペクトル分布
(c)；Birks（1969）による実測スペクトル分布

表2.1～2.3に計算で求めたタングステンターゲットの特性X線強度を加速電圧50kV，45kV，35kVの場合についてまとめた。表にはBirksら（1968，1969）による測定結果との比較も示してある。銅ターゲットについて，加速電圧45kVの場合の特性X線強度を表2.4に示した。また連線X線スペクトルに対する特性X線の強度比も表中に示した。

表2.1

Calculated intensities for characteristic lines from the tungsten tube at 50 kV and measured intensities

Characteristic X-rays	$L\gamma_{2,3}$	$L\gamma_1$	$L\beta_2$	$L\beta_1$	$L\alpha_{1,2}$	$L\ell$
Relative intensity	0.057	0.057	0.123	0.316	0.406	0.040
Measured intensity[a]	0.016	0.036	0.122	0.336	0.475	0.016

Calculated; Chara./Cont. = 0.662
Measured; Chara./Cont. = 0.479

a. Ref. J.W.Criss et.al.(1968)

表2.2

Calculated intensities for characteristic lines from the tungsten tube at 45 kV and measured intensities

Characteristic X-rays	$L\gamma_2$	$L\gamma_3$	$L\gamma_1$	$L\beta_2$	$L\beta_1$	$L\alpha_{1,2}$	$L\ell$
Relative intensity	0.013	0.018	0.058	0.137	0.322	0.413	0.040
Measured intensity[a]	0.002	0.008	0.020	0.133	0.300	0.436	0.102

Calculated; Chara./Cont. = 0.275
Measured; Chara./Cont. = 0.384

a. Ref. J.V.Gilfrich et.al.(1968)

表2.3

Calculated intensities for characteristic lines from the tungsten tube at 35 kV

Characteristic X-rays	$L\gamma_2$	$L\gamma_3$	$L\gamma_1$	$L\beta_2$	$L\beta_1$	$L\alpha_{1,2}$	$L\ell$
Relative intensity	0.013	0.018	0.057	0.137	0.318	0.416	0.042

表 2.4

Calculated intensities for characteristic lines from the copper tube at 45 kV and measured intensities

Characteristic X-rays	Kβ	Kα
Calculated intensity	0.166	0.834
Measured intensity[a]	0.182	0.818

a. Ref. L.S.Birks (1969)

強度の小さいL_γ, L_l線では計算値と測定値との間に，若干の差が生じているが，強度の大きいL_α, L_β線では非常に良く一致している。この原因は，強度が小さいことによる統計的測定誤差と，また計算に用いたパラメータ（たとえば吸収端のジャンプレシオ等）の不正確さによるものと思われる。

以上で求めたX線スペクトル分布の実用性を確かめるため数種類の試料について定量分析を試みた。

2－1－2　fundamental parameter法による分析例

タングステンターゲットをもつけい光X線分析装置（理学電機KG－X，X線管球フィリップスFAAQ100）を用いた。スリット幅は150nmで検出器はシンチレーションカウンターである。ブランクサンプルを用いて backgroundの補正を行った。

Ag－Pd 及びCu－Zn 系の試料では，板状の合金を用い表面を滑らかにしたのち測定を行った。$BaTiO_3$粉末試料では，粒径を10nm以下にそろえ，ポリビニルアルコールをバインダーとして4%加え，1350kg/cm^{2}の圧力で直径40mmのペレットに成型した後，測定を行った。測定X線の強度を求めた後に，1－2－2で述べた fundamental parameter法により定量補正値を求めた。

Ag－Pd 系合金の測定では，計算で求めたX線管球スペクトルのうち，0.04858nm（$\lambda/\lambda_0 \fallingdotseq 2.0$）以下の波長領域について実用性を確かめた。Cu－Zn合金系の分析では，Cu－K_α, Zn－K_α線を測定することにより，0.13800nm（$\lambda/\lambda_0 \fallingdotseq 5.6$）より短い波長領域で，W－$L_\beta$, W－$L_\gamma$線と重畳している連続X線スペクトルについて，また$BaTiO_3$酸化物の分析で，Ti－$K_\alpha$, Ba－$L_\alpha$線を測定することにより，W－L線のすべてと重畳している0.23616nm（$\lambda/\lambda_0 \fallingdotseq 9.5$）以下の波長領域の連続X線スペ

クトルについて評価した。この関係を図2.7に示す。但し，Ti−K$_\alpha$，Ba−L$_\alpha$線は示されていない。

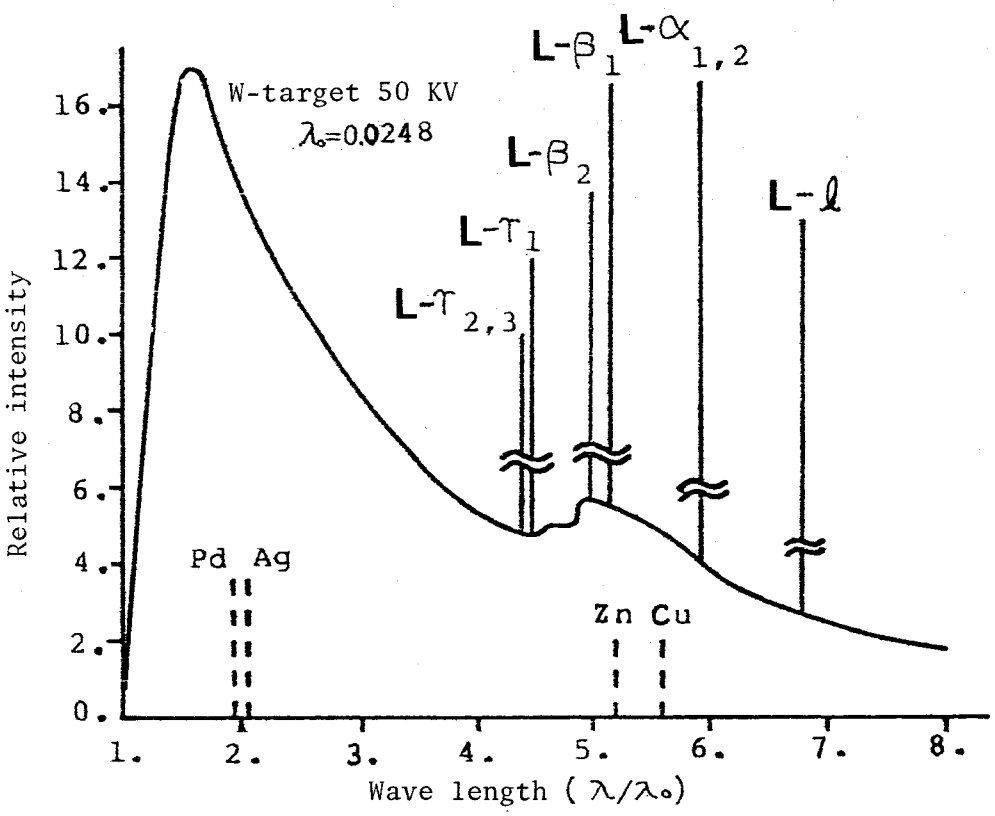


図2.7　タングステンX線管球でのスペクトル分布と測定X線との関係

表2.5

Results of X-ray analyses on Ag/Pd alloys compared with a chemical analysis

Chemical analysis		Calculated; 50 kV (difference)		Calculated; 35 kV (difference)	
Ag(%)	Pd(%)	Ag(%)	Pd(%)	Ag(%)	Pd(%)
94.7	5.3	94.9 (0.2)	5.1 (0.2)	95.0 (0.3)	5.0 (0.3
84.5	15.5	84.6 (0.1)	15.4 (0.1)	84.9 (0.4)	15.1 (0.4
75.1	24.9	75.0 (0.1)	25.0 (0.1)	75.2 (0.1)	24.8 (0.1
29.9	70.1	30.0 (0.1)	70.0 (0.1)	30.0 (0.1)	70.0 (0.1

表 2.6

Results of X-ray analyses on Cu/Zn alloys compared with a chemical analysis

Chemical analysis		Calculated; 50 kV (difference)		Calculated; 35 kV (difference)	
Cu(%)	Zn(%)	Cu(%)	Zn(%)	Cu(%)	Zn(%)
89.8	10.2	90.1 (0.3)	9.9 (0.3)	90.3 (0.5)	9.7 (0.5)
83.8	16.2	84.0 (0.2)	16.0 (0.2)	84.1 (0.3)	15.9 (0.3)
69.9	30.1	70.1 (0.2)	29.9 (0.2)	70.2 (0.3)	28.8 (0.3)
60.1	39.9	60.0 (0.1)	40.0 (0.1)	60.3 (0.2)	39.7 (0.2)

表 2.7

Results of X-ray analyses on BaO/TiO_2 compared with a chemical analysis

Prepared ratio BaO/TiO_2	Calculated; 35 kV (difference)
1.000	0.998 (0.002)
0.800	0.795 (0.005)
0.500	0.491 (0.009)

表 2.5 ～ 2.7 に求めた定量補正値と比較のため，化学分析値を示した。Ag－Pd 系合金では，加速電圧の違い（35kV と 50kV）により定量値に差がみられるものの，化学分析値との差は 0.4 %以下におさまっている。Cu－Zn 系合金でも，同様に良い一致が得られている。X線スペクトルのうち W－L_β と W－L_γ の特性X線を除いて定量補正を行うと，Cu 84.1 %，Zn 15.9 %の試料に対して 1.5%（加速電圧 35kV）の分析誤差が生じる。また Cu－Zn系合金では,測定時の加速電圧による定量値の差は認められない。$BaTiO_3$ 酸化物の分析結果でも化学分析値との一致は良い。

以上より，本法による計算で求めたX線管球より発生するスペクトルの実用性は fundamental parameter 法に適用することにより確かめることができた。

2－1－3　（PbLa）（ZrTi）O_3 薄膜の組成と膜厚の同時分析

2－1－2では，2－1－1で計算により求めたX線管球スペクトルを用いて合金等の試料の分析を行った。本章では組成と膜厚の同時分析法を提案し，（PbLa）（ZrTi）O_3 複合酸化物の薄膜試料を例として分析を行った。

強誘電性（PbLa）（Zr Ti）O_3（以下，ＰＬＺＴと略記する）薄膜は電気光学効果を利用したオプティカルデバイスに応用され，最近注目を集め研究が行なわれている材料である。こうした研究を進めるには，この材料の組成と膜厚の分析は必須となる。非破壊分析の可能なけい光Ｘ線分析法が適用できれば，組成決定後に物性測定も可能であり実用上有利な点が多い。しかし，けい光Ｘ線分析法を多成分系薄膜試料に適用することは，組成と膜厚の既知の標準試料が容易に得られないため，非常に制限されている。

そこで，けい光Ｘ線分析法によるＰＬＺＴ薄膜試料の組成と膜厚の分析を実現するため，試料内でのＸ線散乱をモンテカルロ法に基づくシュミレーションによって評価する定量補正法を検討した。この理論計算法によれば，バルク状標準試料が使用でき，組成と膜厚が同時に求められる（Shibahara et al.,1980)。Kyser and Murata（1974）は，電子線励起による薄膜分析において，モンテカルロ法を用いて薄膜内での電子の多重散乱を取り扱う定量分析法をすでに報告している。

ｉ）補正計算法

測定に用いたＰＬＺＴ複合酸化物は，XYO_3（Ｘ＝２価金属イオン，Ｙ＝４価金属イオン）の形で示されるペロブスカイト構造をとる。構成元素である鉛，ランタン，ジルコニウム，チタンのけい光Ｘ線測定を行なった。構成元素のうち酸素量だけは，酸素のＸ線強度を測定しないで，各金属元素量を定比の酸化物に換算したときの酸素量に等しいとして求めた。

各構成元素の原子番号，測定Ｘ線の波長，及び吸収端波長について表2.8にまとめた。Zr $-K_\alpha$線によるPb $-L_\alpha$，La $-L_\alpha$，Ti $-K_\alpha$の二次励起，Pb $-L_\alpha$線によるLa $-L_\alpha$，Ti $-K_\alpha$の二次励起が起こる。理論Ｘ線強度を求める際，薄膜内でのけい光Ｘ線の励起には，これらの二次励起効果も考慮した。

理論けい光Ｘ線強度は，次式で表わすことができる。

$$I = I_p + I_s \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (2-9)$$

$$I = g \cdot C_p \cdot W_p \cdot (1 + C_s \cdot W_s) \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (2-10)$$

（２－９）式において，I_pは一次励起によるけい光Ｘ線強度，I_sは二次励起によるけ

表 2.8　測定元素の原子番号，分析線波長，吸収端

分析線	原子番号	波　長（Å）	吸収端（Å）
PbLα	82	1.1750	0.9511
LaLα	57	2.6651	2.2583
ZrKα	40	0.7859	0.6888
TiKα	22	2.7484	2.4973

い光X線強度を示す。fundamental parameter を用いて表わせば（2－10）式になる。g は分析装置と測定条件で決まる幾何学的因子，C_p, C_sは fundamental parameter の積，W_p, W_sは weight factor の積である。添字P，Sは，一次励起及び二次励起に関する項を示す。C_p及びC_sは1－2－2の（1－24）式の理論けい光線強度式より求めることができる。

入力に必要な parameter のうち，X線管球からの励起X線のスペクトル分布は著者らの計算値（Shibahara ら，1979; Murata, Shibahara, 1981）を用いた。

定量補正の flow chart を図2.8に示す。測定試料と標準試料のけい光X線強度を比較し，膜厚の近似値t及び鉛，ランタン，ジルコニウム，チタンの各成分比の近似値x，y，z，u を定める。このうち，鉛の重量分率が大きいことを利用し，まず x の値を設定し，繰返し計算の効率を高めた。次に理論けい光X線強度と測定X線強度を比較し，各成分の補正を行なった。補正後の成分比を用い，繰返し計算を行なう。得られた各成分の重量分率の和を求めて膜厚の補正値Δt を定め，さらに膜厚を評価するための繰返し計算を行なった。

ⅱ）X線散乱過程のシミュレーション

理論けい光X線強度を求めるため必要な weight factor の算出は，モンテカルロ法によるX線散乱過程のシミュレーションにもとづいて行なった。

X線の照射角 ϕ_0 はX線管球からの励起X線の強度分布が試料面に対して図2.9に示す様に，正規分布をなしていると仮定し（2－11式）から求めた。

$$\int_{\phi_{min}}^{\phi_0} \sin\phi \, d\phi \Big/ \int_{\phi_{min}}^{\phi_{max}} \sin\phi \, d\phi = X$$

$$\cos\phi_0 = X \cdot (\cos\phi_{max} - \cos\phi_{min}) + \cos\phi_{min} \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (2-11)$$

ϕ_{min}，ϕ_{max} は試料ホルダーの大きさで決まる照射角の最小値及び最大値を示し，X は標準偏差 σ をもつ正規分布に従う 0 ～ 1 の乱数である。

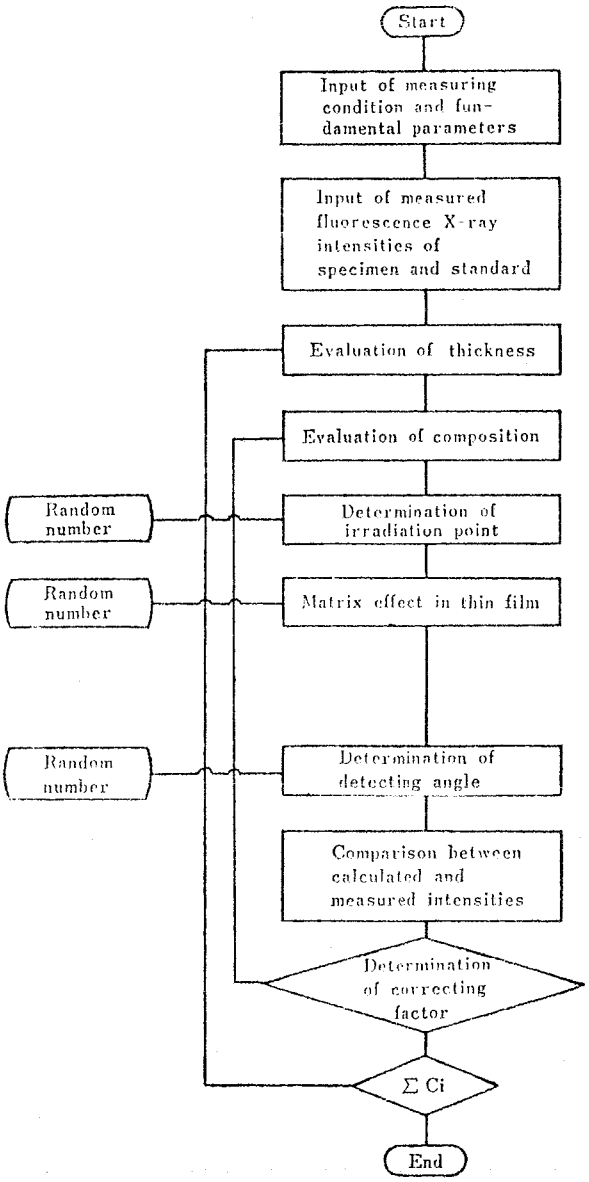


図 2.8　薄膜試料の組成と膜厚を同時分析するための定量補正計算の flow chart

このときの weight factor W_1 は

$$W_1 = \int_{0.5-a}^{0.5+a} f(x)\,dx \Big/ \int_0^1 f(x)\,dx \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots (2-12)$$

a は試料マスクの開口部の半径，f（x）は正規分布関数を表わす。

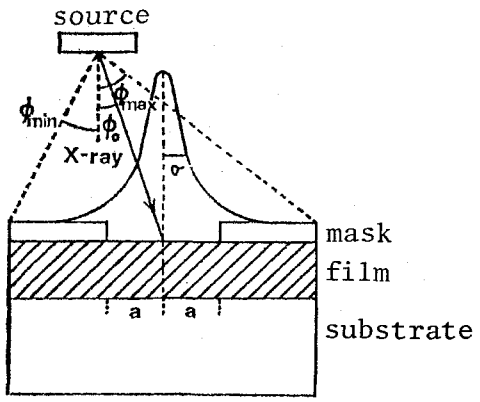


図 2.9　励起X線照射角と強度分布

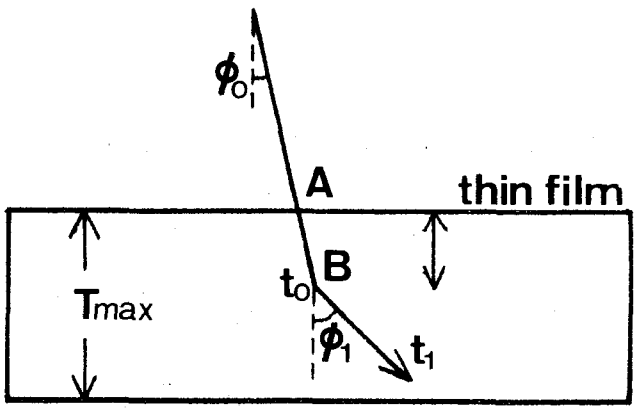


図 2.10　薄膜内での一次励起によるX線励起

次に，薄膜内での一次励起によるX線励起を考える。図2.10に示す様に，照射点Aからt_0（cm）の深さのB点で一次励起が起ったとする。浸入深さt_0とweight factor W_2は(2－13)式および(2－14)式で示される。

$$\int_0^{t_0} \exp(-\mu \cdot t)\, dt \Big/ \int_0^{T_{max}/\cos\phi_0} \exp(-\mu \cdot t)\, dt = X$$

$$t_0 = -(1/\mu)\ln\left[1-X+X\cdot\exp(-\mu\cdot T_{max}/\cos\phi_0)\right] \quad \cdots\cdots(2-13)$$

$$W_2 = \int_0^{T_{max}/\cos\phi_0} \exp(-\mu \cdot t)\, dt \Big/ \int_0^{\infty} \exp(-\mu \cdot t)\, dt$$

$$= 1 - \exp(-\mu \cdot T_{max} / \cos\phi_0) \quad \cdots\cdots(2-14)$$

T_{max}（cm）は試料の膜厚，μ(1/cm）は試料の入射X線に対する線吸収係数，Xは0～1の一様乱数である。

t_0の深さで一次励起によって発生したけい光X線は，さらに薄膜内をt_1（cm）浸入し，二次励起を起こす。このときの散乱角は（2－15）式で与えられる。Xは0～1の一様乱数を示す。

$$\cos\phi_1 = 1 - 2X \quad \cdots\cdots(2-15)$$

浸入深さt_1とそのときのweight factor W_3は散乱角の大小によって，前方散乱と後方散乱にわけて求める。

(1) 前方散乱（$\cos\phi_1 \geq 0$）

$$t_1 = -(1/\mu)\cdot\ln\left[1-X+X\cdot\exp(-\mu(T_{max}-T_0)/\cos\phi_1)\right]$$

$$W_3 = 1-\exp\left[-\mu(T_{max}-T_0)/\cos\phi_1\right] \quad \cdots\cdots(2-16)$$

(2) 後方散乱（$\cos\phi_1 < 0$）

$$t_1 = -(1/\mu)\cdot \ln\left[1-X+X\cdot\exp(\mu\cdot T_0/\cos\phi_1)\right]$$

$$W_3 = 1-\exp(\mu\cdot T_0/\cos\phi_1) \qquad \cdots\cdots(2-17)$$

T_0（cm）は一次励起の垂直深さを示す。

次に，薄膜内で発生したけい光線のうち検出器に入る確率を考える。図2.11に示す様に，けい光X線の脱出角度が，検出器の窓の大きさで決る立体角に入る場合のみ検

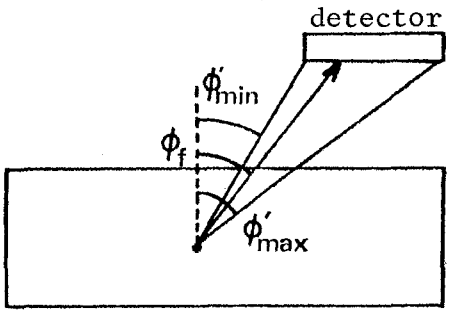


図2.11　薄膜内で発生したけい光X線の検出器に入る確率

出される。けい光X線の脱出角度ϕ_fと weight factor W_4はそれぞれ（2－18）式と（2－19）式で表わされる。

$$\cos\phi_f = \cos\phi'_{min} + X\cdot(\cos\phi'_{max} - \cos\phi'_{min}) \qquad \cdots\cdots(2-18)$$

$$W_4 = (1/2)\cdot(\cos\phi'_{min} - \cos\phi'_{max}) \qquad \cdots\cdots(2-19)$$

ϕ'_{max} と ϕ'_{min} は，それぞれ検出可能な脱出角度の最大値と最小値を表わしている。また，Xは0～1の一様乱数である。さらに，検出器の窓（ベリリウム製）による吸収効果を考慮した weight factor W_5 は次式で示される。

$$W_5 = \exp(-\mu_w\cdot t_w) \qquad \cdots\cdots(2-20)$$

t_w(cm)は検出器の窓の厚さ，μ_w(1/cm)はけい光X線に対するベリリウム窓の線吸収係数を表わしている。

iii）測定結果

スパッタコーティング法によって作製した薄膜試料のけい光X線測定には，穴径1.5cmのアルミニウム製マスクを用い，加速電圧50kVで行なった。また，タングステンX線管球を備えた理学電機製KG－Xけい光X線装置を用いた。

膜厚の異なる2種類の試料について測定を行なった。定量補正して求めた各成分の重量パーセントと膜厚及び原子吸光光度法による分析結果を表2.9に示す。原子吸光

表2.9　膜厚の異なる試料の分析結果

試料	Pb(%)	La(%)	Zr(%)	Ti(%)	膜厚(μm)
A	79.1 (80.0)	0.6 (0.8)	6.3 (7.3)	3.3 (3.0)	1.6 (1.5)
B	81.6 (79.0)	0.3 (0.1)	5.7 (7.9)	2.3 (3.1)	2.9 (3.1)

（　）原子吸光光度法

光度法による定量結果と比較して，含有率の小さいランタン，チタンでは若干の誤差が認められるが，主成分の鉛は0.7%程度の相対誤差にとどまっている。また膜厚が小さいほど正確な膜厚値が得られることがわかる。この定量分析に用いた標準試料はバルク状試料であり，本法は薄膜標準試料でなくとも十分な定量性を持っていることがわかる。

以上より，2－1－1で求めたX線管球スペクトル分布をparameterとする定量補正法が複合酸化物薄膜試料の定量補正に適用できることがわかった。

2－2　粉末X線回折法における実測強度と理論X線強度の比較

1－2－3では粉末X線回折法におけるX線回折強度の理論式の導出について述べた。（1－25）式だけで理論相対強度を求めることは可能であるが，さらに実際に得られる回折チャートとの直接比較を行うために，理論相対強度を基に回折プロフィ

ールの作図を行った。

理論的に粉末X線回折プロフィールを計算する試みは，Zoltai and Jahangabloo (1963)，Jietschko and Parth (1965)，Smith (1963) 等によってなされ，結晶構造解析で得られた原子パラメーターを使って計算するプログラムが開発された。また最近，Clark，Smith and Johnson (1973) により改良され，さらに山中 (1980) により，東京大学大型計算機センターで使用可能となった。以上はいずれも大型計算機を用いた解析システムである。

筆者は，小規模の計算システムで同様の計算を行い実験室で測定したX線回折データとの比較を迅速かつ容易にした。また，混合物系，格子欠損を含む系，あるいは層状化合物に対する計算も可能にした。

本章では，筆者が行った理論相対強度に基づく回折プロフィールの作図方法について述べ，さらに計算プログラムの実用性を確かめるため行った$KTaO_3$試料の解析例について述べる (Shibahara et al., 1983a)。

2－2－1　回折プロフィールの作図

粉末X線回折における理論強度が（1－25）式で与えられることはすでに述べた。（1－25）式で求まる理論X線強度を回折図形として表示するには回折線のプロフィールを決めなければならない。プロフィールの裾を考慮した回折線のプロフィール関数として

ⅰ）Cauchy 分布関数

ⅱ）Gaussian 分布関数

の2つを取り扱った (Klug et al., 1954)。この両関数はωを半値幅，Iを積分強度とすると次式で表わされる。

Cauchy

$$I(\theta) = \frac{2I}{\pi\omega}\left[\frac{1}{1+4\left(\frac{\theta-\theta_B}{\omega}\right)^2}\right] \quad \cdots\cdots\cdots(2\text{–}21)$$

Gaussian

$$I(\theta) = \frac{2\sqrt{\ln 2}\,I}{\omega\sqrt{\omega}} \exp\left[-4\ln 2\left(\frac{\theta-\theta_B}{\omega}\right)\right] \cdots(2\text{–}22)$$

半値幅ωは Bragg 反射角（θ_B）と共に増大するが，本実験での角度領域（2θ = 20°～60°）では図 2.12の様に，2θ とωはほぼ直線関係を保つとみなすことができる。図 2.13に Cauchy 分布関数と Gaussian 分布関数を用いた回折線のプロフィールを示す。この図では，積分強度と半値幅は両関数について同じである。実際に測定

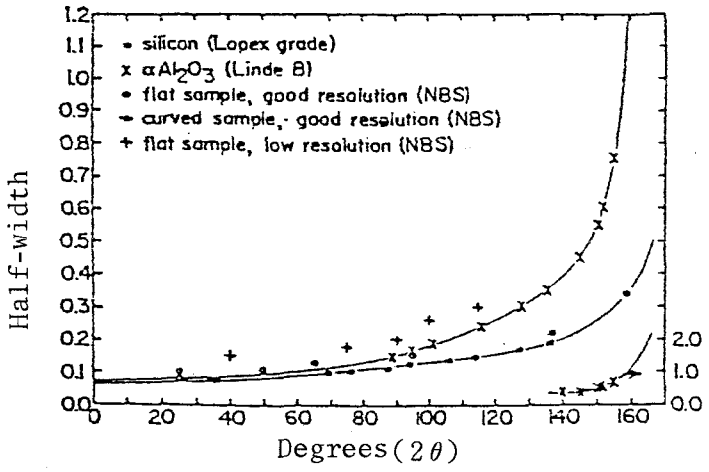


図 2.12　半値幅の角度依存性（N.B.S.資料）
半値幅は測定温度や試料の粒度，結晶内部の格子不整などにより異なるが，$2\theta < 100°$ の範囲ではほぼ直線変化すると見なせる

して得られた回折プロフィールでの裾は急激に減少せず，この点 Cauchy 分布関数に近く，ピークの高さも Gaussian 分布関数では高すぎる。以上より筆者は，主に Cauchy 分布関数を用いて回折プロフィールの作図を行った（作成した計算プログラムでは両関数が選択できる様になっている ）。

X線回折幅が光学系だけで決定されるとすれば hkl 面による回折線のプロフィール $A_{hkl}(\theta)$ は次式で与えられる。

$$A_{hkl}(\theta) = \frac{I_{hkl}}{1+b(\theta-\theta_B)^2} + \frac{0.5\, I_{hkl}}{1+b(\theta-\theta_B')^2} \qquad \cdots\cdots(2-23)$$

X線発生装置に Cu-target を用いたとして $Cu-K_{\alpha 1}$ 線と $Cu-K_{\alpha 2}$ 線による回折線の重なりを考慮している。すなわち θ_B, θ_B' は各々 $Cu-K_{\alpha 1}$ 線及び $Cu-K_{\alpha 2}$ 線による Bragg 反射角に対応する。また，$b = (2/\omega_0)^2$ で，ω_0 は単色X線に対する試料自身による回折幅で実験により求めることができる。

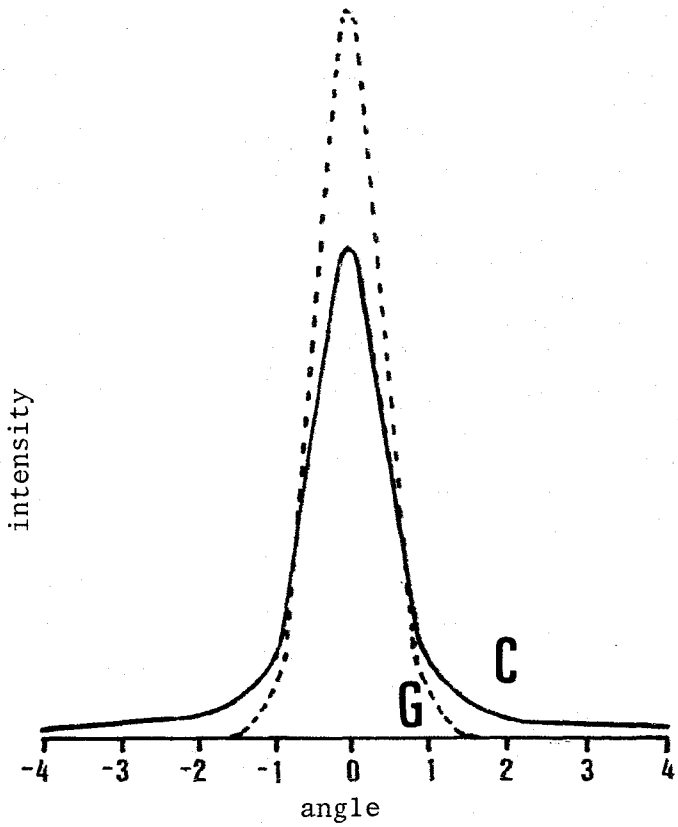


図 2.13　回折線のプロフィール
強度分布を Cauchy 分布関数（C）と Gaussian 分布関数（G）で図示した。積分強度と半値幅は同一にした。

（1－25）式における温度因子の項を除いたX線回折強度を $I_B(hkl)$ とすれば

$$\ln(I(hkl)/I_B(hkl)) = -2B\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2} + \ln C \quad \cdots\cdots\cdots\cdots(2-24)$$

（C：定数）

I(hkl) として測定値（相対強度），I_B として理論計算値を用いると（2－24）式に従って $\ln(I/I_B)$ vs.$\sin^2\theta/\lambda^2$ をプロットすれば直線関係が得られる。理論計算に用いた結晶構造モデルが正しければ，ばらつきは少さく，また傾きから2Bの値を求めることができる（掛川ら，1978）。

筆者は，パーソナルコンピューター（PC－9801F）を用いて，（2－23）

式で与えられる理論回折強度をもとに，回折線のプロフィールを理論的に求める計算プログラムを作成した (Shibahara et at., 1983a)。計算システムは小規模（CPU8086，RAM128kb，CRT640×400 dots，640kb ミニフロッピー2台，プリンター及びＸＹプロッター）であるが，グラフィックス表示の機能を利用すれば，計算結果を回折線のプロフィールとして表示できるので直接，測定結果との比較が可能である。計算プログラムは結晶系を問わないが，本研究に関係の深いペロブスカイト構造を基本とする層状構造を持つ多結晶体の解析に便利な様に改良を試みた。

2－2－2　実験方法

2－2－1で作成した回折図形の計算プログラムを$KTaO_3$多結晶粉末試料に適用し計算プログラムの実用性を確かめた。

原料試薬としてK_2CO_3（99.9％）とTa_2O_5（99.9％）を用い，モル比がK_2CO_3／Ta_2O_5＝1となる様に調合した。試薬全量（約10gr）を無水エタノール中で約5～6時間マグネティックスタラーを用いて湿式混合した。この混合粉末試料を電気炉中で1000～1100℃の範囲で，約6～7時間加熱して焼結した。その後，約8時間かけて室温まで冷却した。この焼結過程は次の反応を含む。

$$K_2CO_3 + Ta_2O_5 \longrightarrow 2KTaO_3 + CO_2 \uparrow$$

焼結後の粉末試料を十分に粉砕の後，Ｘ線回折測定を行った。Ｘ線回折測定の条件を以下に記す。

島津Ｘ線回折装置
Cu-target
Ni-filter
30kV，20mA
Divergence Slit　　1 mm
Receiving Slit　　0.3mm
Detector　　S.C.

$KTaO_3$は図1.1（a），（b）の結晶構造をもつ典型的なペロブスカイト型酸化物であ

り，原子パラメーターは Quill（1952）の報告による値を用いた。

2－2－3　実験結果と考察

測定範囲 $2\theta = 20° \sim 60°$ における回折プロフィールを図 2.14に示す。また，図 2.14より得た実測の相対強度と，理論計算による相対強度を比較のため表 2.10に示す。ま

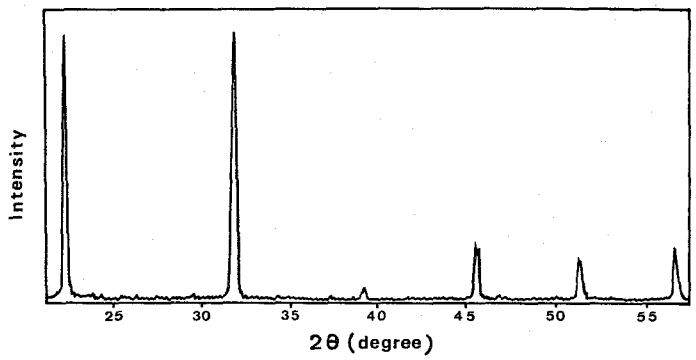


図 2.14　$KTaO_3$ 試料の測定粉末X線回折強度
横軸は回折角，縦軸は相対強度を示す

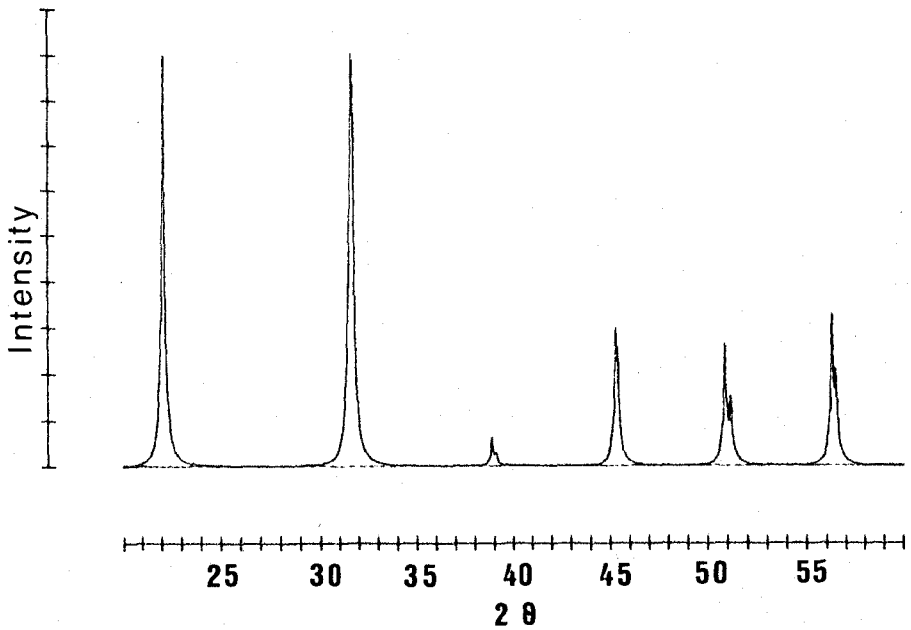


図 2.15　$KTaO_3$ 多結晶体の計算による粉末X線回折強度

た，計算による回折プロフィールを図2.15に示す。回折線幅はb＝0.33とした。格子定数（a＝0.40nm）は測定により求め入力値とした。相対強度値と回折プロフィールは共に良く一致している。

表2.10における相対強度の比較，及び図2.14と2.15の回折プロフィールを比較した結果，作成した計算プログラムの実用性が証明された。また（2－24）式に従って $\ln(I/I_B)$ vs. $(\sin^2\theta/\lambda^2)$ のプロッティングを行うと図2.16のようになる。ほぼ直接関係を示しており，計算に用いた結晶構造モデルが妥当であることがわかる。

表2.10　面指数はペロブスカイト型構造にもとづく
$2\theta_1$，$2\theta_2$ は各々Cu－$K_{\alpha1}$ 及びCu－$K_{\alpha2}$ による
相対強度(i)は計算値，相対強度(ii)は測定値を示す

X線強度の計算値及び測定値

面指数	面間隔(nm)	$2\theta_1$	$2\theta_2$	相対強度(i)	相対強度(ii)
100	0.399	22.27	22.23	70.	73.
110	0.282	31.37	31.78	100.	100.
111	0.230	39.09	39.19	8.	7.
200	0.199	45.45	45.57	31.	28.
210	0.178	51.17	51.31	31.	24.
211	0.163	56.47	56.62	38.	25.

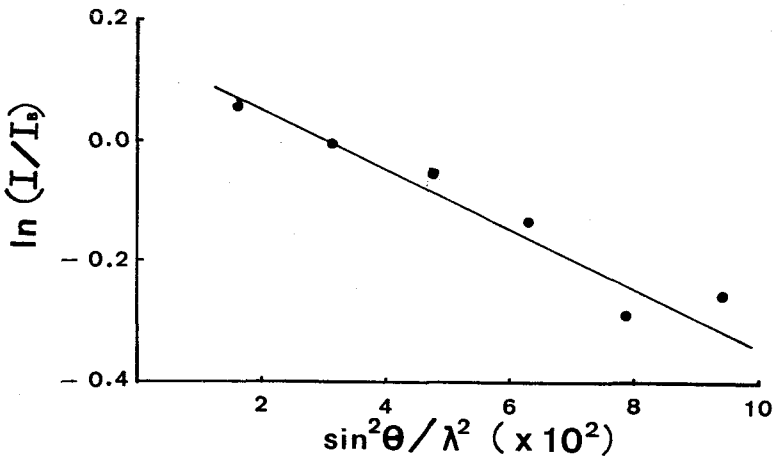


図2.16　$\ln(I/I_B)$ vs.$\sin^2\theta/\lambda^2$ のプロット

結　　言

本章のうち２－２では，まずけい光Ｘ線分析法の定量補正法の一つである fundamental parameter 法に対して筆者が行った改良点について述べた。fundamental parameter 法で用いる多くの parameter のうちＸ線管球から出るＸ線スペクトルの分布について検討し，モンテカルロ法による評価方法を提案した。この評価方法に従い，タングステンターゲット及び銅ターゲットの場合についてスペクトル分布を求めた。さらに，計算で求めたスペクトル分布を用いて２種類の合金と $BaTiO_3$ 多結晶体の組成分析を試み，その実用性を確かめた。このスペクトル分布を用いることにより，任意の測定条件で fundamental parameter法の適用が可能になり定量補正の迅速化が実現した。また，応用としてペロブスカイト構造をもつ $(PbLa)(ZnTi)O_3$ 薄膜の組成と膜厚の同時分析法についても提案した。次に，２－３では，１－２－３で述べた粉末Ｘ線回折強度式に基づき，回折プロフィールを作図する方法について述べた。この作図プログラムを典型的なペロブスカイト構造を示す $KTaO_3$ 多結晶体の解析に用い，文献値及び実測値との比較を行いその有用性を確かめた。筆者が用いたシステムは，極めて小規模ながらグラフィックス機能が充実しているため，実験室において測定値との比較が容易になった。また，第３章以下で取り扱う層状構造に対する計算も可能である。現在のところ，原子数１００程度の結晶構造に対して，反射角１０°～１００°の範囲で計算を行うと約１００分の計算時間を必要とする。さらに実用性を高めるため計算時間の短縮化が今後の課題である。

第3章　電子線照射による$BaMnO_{3-x}$系の相変化

緒　　言

$BaMnO_{3-x}$系複合酸化物は，最密充填したBaO_3層から成り立っており，このBaO_3層間の八面体配位の中心をMn原子が占めていることは，2層構造その他を例に図1.10に示した。本章では，この$BaMnO_3$（2H構造：H＝hexagonal）結晶の電子顕微鏡内で電子線照射を行った時に起こる相変化を観察した結果について述べる（Shibahara et al., 1983b, 1983c）。

3－1　実　験　方　法

$BaCO_3$（99％）とMnO_2（99.5％）を等モル比に秤量した（全体量約20gr）。さらに無水エタノール中でマグネティックスターラを用いて8～24時間混合した後，乾燥させた。

この粉末をアルミナボートに入れ，開封したアルミナ管中にて1100～1200°C，空気中で加熱した。最高温度での保持時間は約8～10時間で，その後試料を十分に酸化させるため約24時間かけて室温にまで徐冷した。

以上の焼結過程は次の反応を含む。

$$BaCO_3 + MnO_2 \longrightarrow BaMnO_3 + CO_2\uparrow$$

焼結した試料は，メノウ乳鉢で粒径約50μmまで粉砕後，1350kg／cm^{2}の圧力で直径40mmのペレットに成型して，けい光X線分析法による組成分析を行った。また，同様に粒径約10μmまで粉砕後，粉末X線回折測定を行った。格子定数の測定の際には，測定試料にSi粉末（200メッシュ）を混ぜ回折角の補正を行った。

電子顕微鏡観察のためには，試料をさらにメノウ乳鉢で粉砕し無水エタノールでけん濁させながら，カーボンマイクログリッド上に保持した。電子線照射による結晶構造の変化を観察するために電子顕微鏡内のコンデンサー絞りをはずし照射密度を上げ

た。これにより同一視野内での相変化の様子が連続的に観察可能となった。また本実験では，$BaMnO_{3-x}$系においてBaO_3層の積層順序（stacking sequence）を詳しく調べるため，hexagonal でのｃ軸方向に対して垂直に電子線の入射角を設定した。観察に用いた電子顕微鏡はＪＥＭ－２００ＣＸである。

３－２　実験結果と考察

焼結後の粉末試料は，けい光Ｘ線分析法による組成分析の結果，BaO/MnO_2＝1.001の組成比を保っていることを確認した。

図3.1(a)に1100℃で約8時間，加熱の結果得られた試料の粉末Ｘ線回折チャートを示す。格子定数の測定結果はａ＝0.57nm，ｃ＝0.48ｎｍで，Hardy（1962）及びChamberland（1970）の報告による$BaMnO_3$（２Ｈ相）と一致した。また２－２で述べた方法に従い計算した粉末Ｘ線回折プロフィールを(b)に示す。計算に用いた構造モデルはａ＝0.57ｎｍ，ｃ＝0.48ｎｍの２Ｈ構造で回折幅はｂ＝0.33である。測定結果(a)と計算結果(b)を比較すると良く一致しており，得られた試料は２Ｈ相から成り立っていることがわかる。図3.1(c)は図3.2の矢印で示される位置の酸素に欠損が生じたとして計算した回折プロフィールである。(b)と(c)のプロフィールは，その細部を検討しても顕著な差異は認められず，粉末Ｘ線回折法では，原子散乱因子が小さく回折強度を大きく変化させない酸素欠損の量及び分布状態についての情報を得ることは困難であることを示している。

図3.3に１２５０°Ｃ，１０時間加熱した場合の粉末Ｘ線回折チャートを示す。2Ｈ構造による（１０１）の回折ピークの強度が減少し，矢印で示す様な2Ｈ構造に属さない回折ピークが出現している。

１－１－５で述べた様に Negas ら(1971) によれば$BaMnO_3$（２Ｈ構造）では加熱により次の様な熱分解反応が起こる。

$$BaMnO_3 \longrightarrow BaMnO_{3-x} + \frac{1}{2} xO_2 \uparrow$$

すなわち酸素欠損を伴いながら$BaMnO_3$（２Ｈ構造）のｃ軸方向に長周期構造が形成

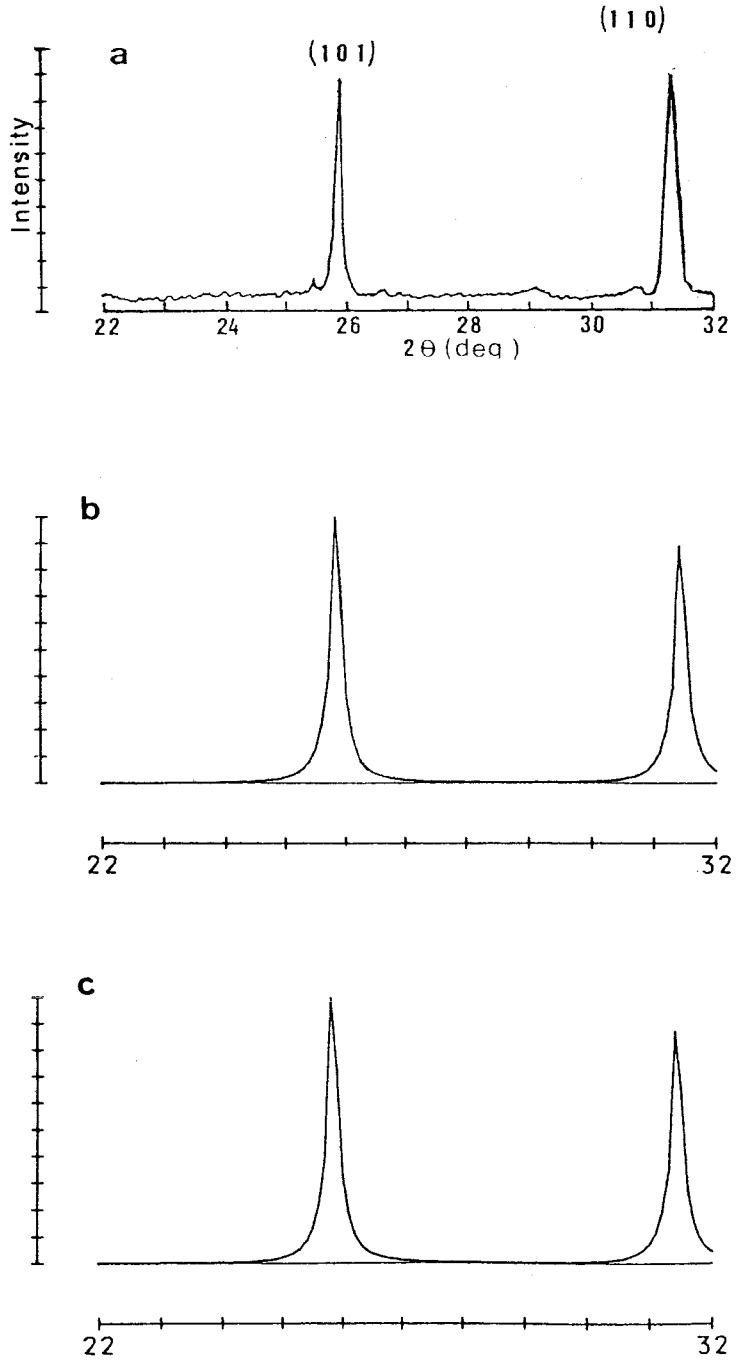


図 3.1　　粉末 X 線回折チャート

a ; 実測による $BaMnO_3$ の 2H 構造の回折チャート
b ; 計算による 2H 構造の回折チャート
c ; 図 3.2 で示された酸素欠損を考慮した計算による回折チャート

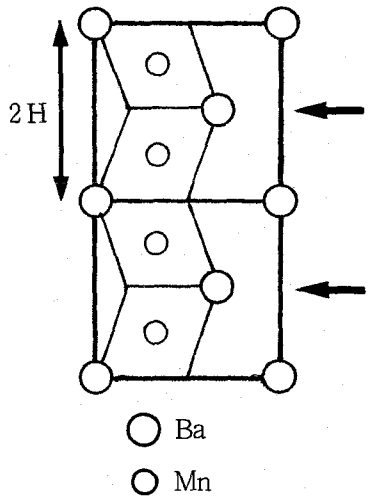


図 3.2　$BaMnO_3$（2H構造）の結晶構造モデル
矢印は酸素欠損の位置を示す

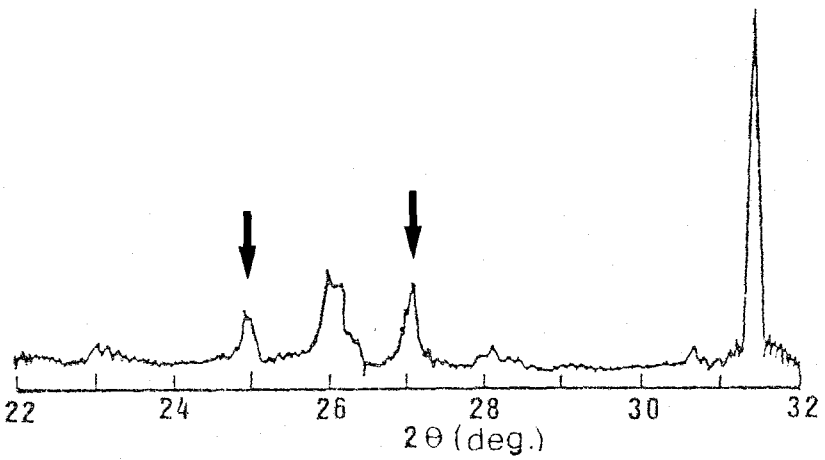
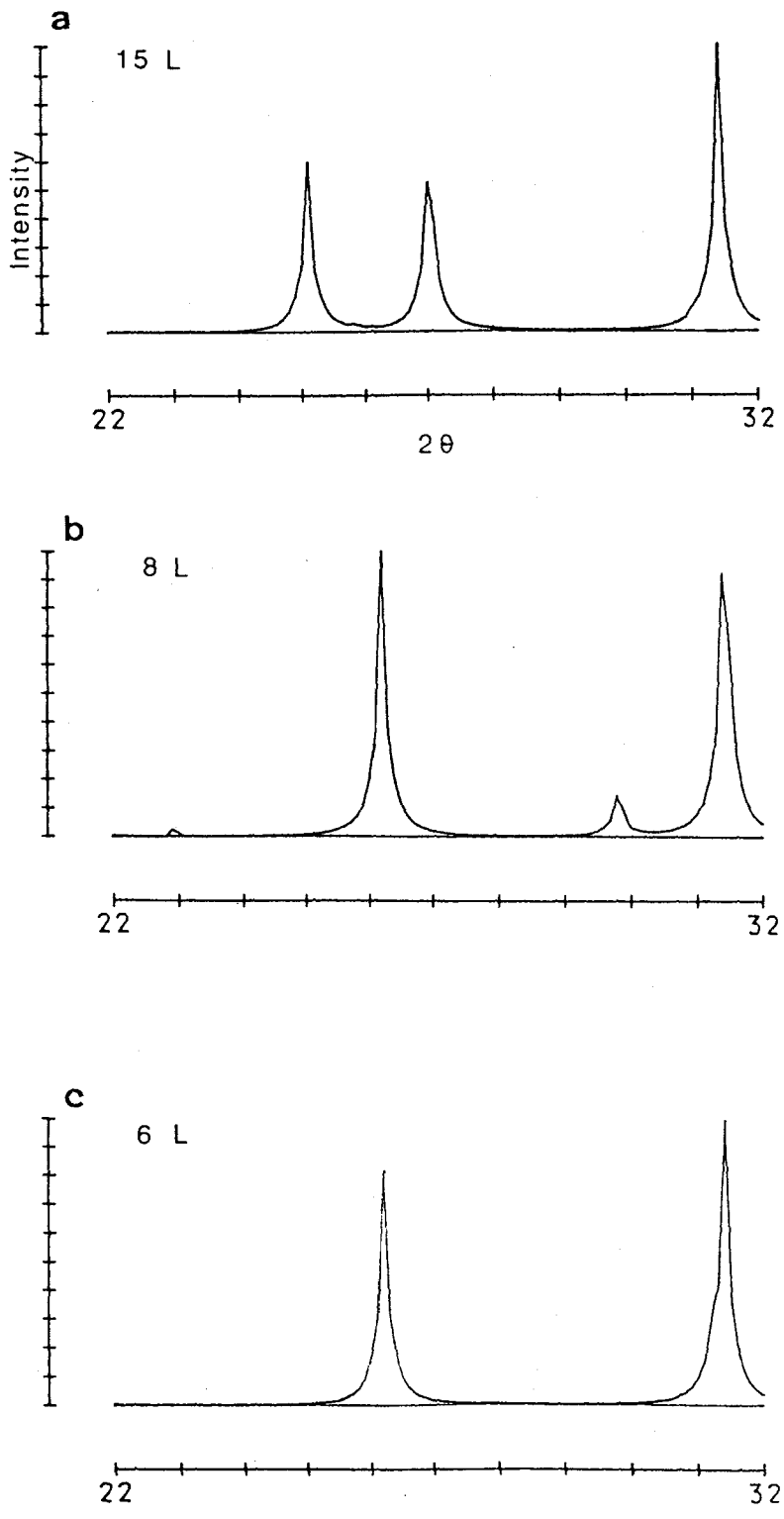


図 3.3　$BaMnO_3$（2H構造）の高温反応による生成物の
粉末X線回折チャート


a
15 L
Intensity
22
32
2θ
b
8 L
22
32
c
6 L
22
32

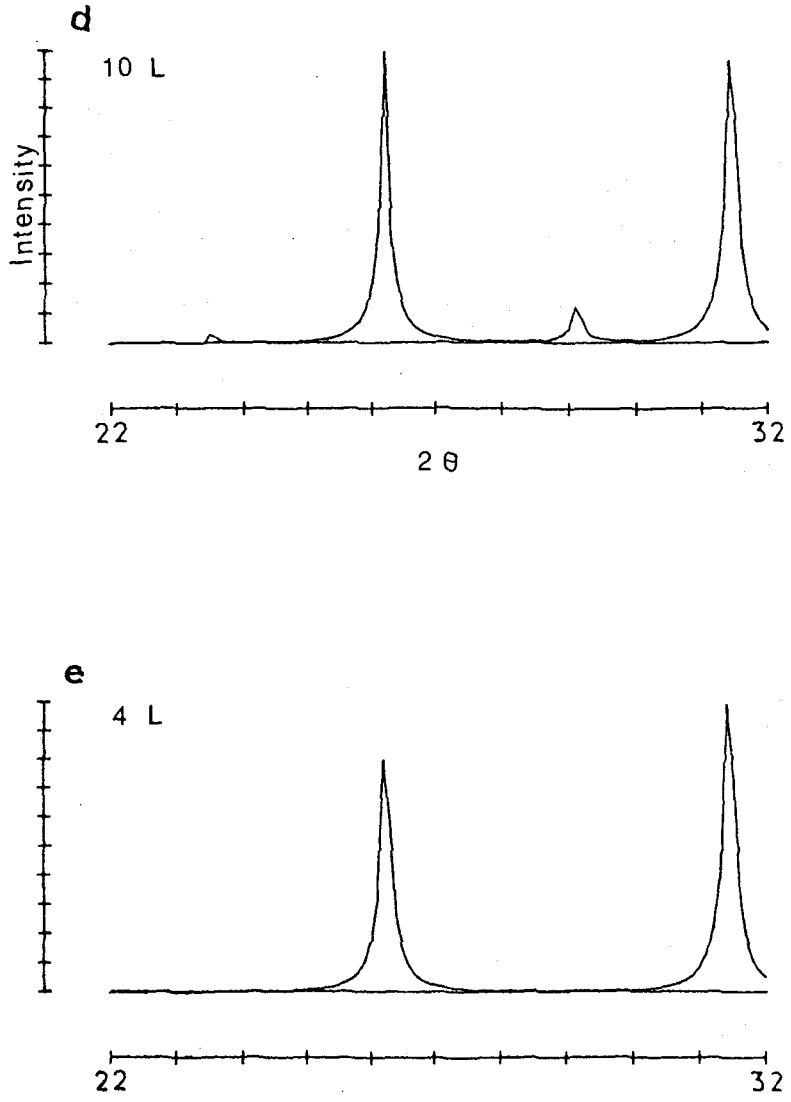


図3.4　Negas and Roth (1971) の提案による $BaMnO_{3-x}$ 系酸化物の計算粉末X線回折チャート

a ; 15 層構造　　b ; 8 層構造
c ; 6 層構造　　d ; 10 層構造
e ; 4 層構造

され，表1.2で示される結晶相が出現する。彼らの提案した表1.2の結晶相のデータをもとに，2－2で述べた計算方法により回折プロフィールを求めた。その結果を図3.4(a)(b)(c)(d)(e)に示す。ただし10層構造では，Negasらの提案した（3L＋2L＋3L＋2L′）構造では測定強度と合わず，（6L＋4L）構造で計算した。また実際には，これらの結晶相の混合物であるとも考えられるので，長周期構造をもつ複数の結晶相が，ある一定の割合で混ざり合ったとして，その回折プロフィールをもとめた。図3.5(a)(b)(c)は2層構造と4層構造が各々1：9，1：1，9：1の割合で混ざり合った場合の計算による回折プロフィールを示す。図3.4及び図3.5の計算結果と図3.3の測定結果を比較すると，熱分解反応により15層構造が一部形成されていると予想できる。しかし粉末X線回折法では層状構造における正確な層配列の決定は困難であり，混合物になるとさらに複雑な回折線を示すことがわかる。

図3.6に$BaMnO_3$（2H構造）試料の電子顕微鏡像(a)，電子回折像(c)及びmulti-slice法による計算像(d)を示す。計算に用いた構造モデルは2H構造で，条件は膜厚12 nm(c)，及び15 nm(d)，C_s=1.4mm，C_c=1.8mm，under focus 90 nm，ビーム開き角1×10^{-3} rad，加速電圧200 kVである。A，Bで示す部分は膜厚の異なる(c)，(d)の計算像に各々対応し，$BaMnO_3$の2H構造を示している。図3.6(a)の左側にみられるコントラストは面欠陥によるもので，(b)の回折像でもc^*軸方向にstreakがみられる。この面欠陥は後述する様に酸素欠損により生じたもので，定比相である2H相だけでなく酸素欠損を伴う不定比相も含んでいることを意味している。このことは局部的に存在する不定比相の観察に高分解能電子顕微鏡法が適していることを示している。

1200°Cで約5時間加熱した場合の電子顕微鏡像と電子回折像を図3.7(a)，(b)に示す。(a)には，c軸方向に対して垂直に面欠陥によるコントラストがみられ，それに対応して(b)でも回折斑点にstreakが生じる。1250°C，10時間加熱した試料のX線回折チャート（図3.3）は2H構造以外の結晶相による回折線が強くでているが，この試料の電子顕微鏡像と電子回折像を図3.8(a)，(b)に示す。図3.7と同様の面欠陥によるコントラストと回折斑点のstreakを示している。(a)ではc軸に対して垂直に約1.2 nmの周期構造がみられる。これは，2H構造における（002）の面間隔の約5倍の周期に相当する。以上の観察結果は高温反応下での還元雰囲気により面欠陥が生

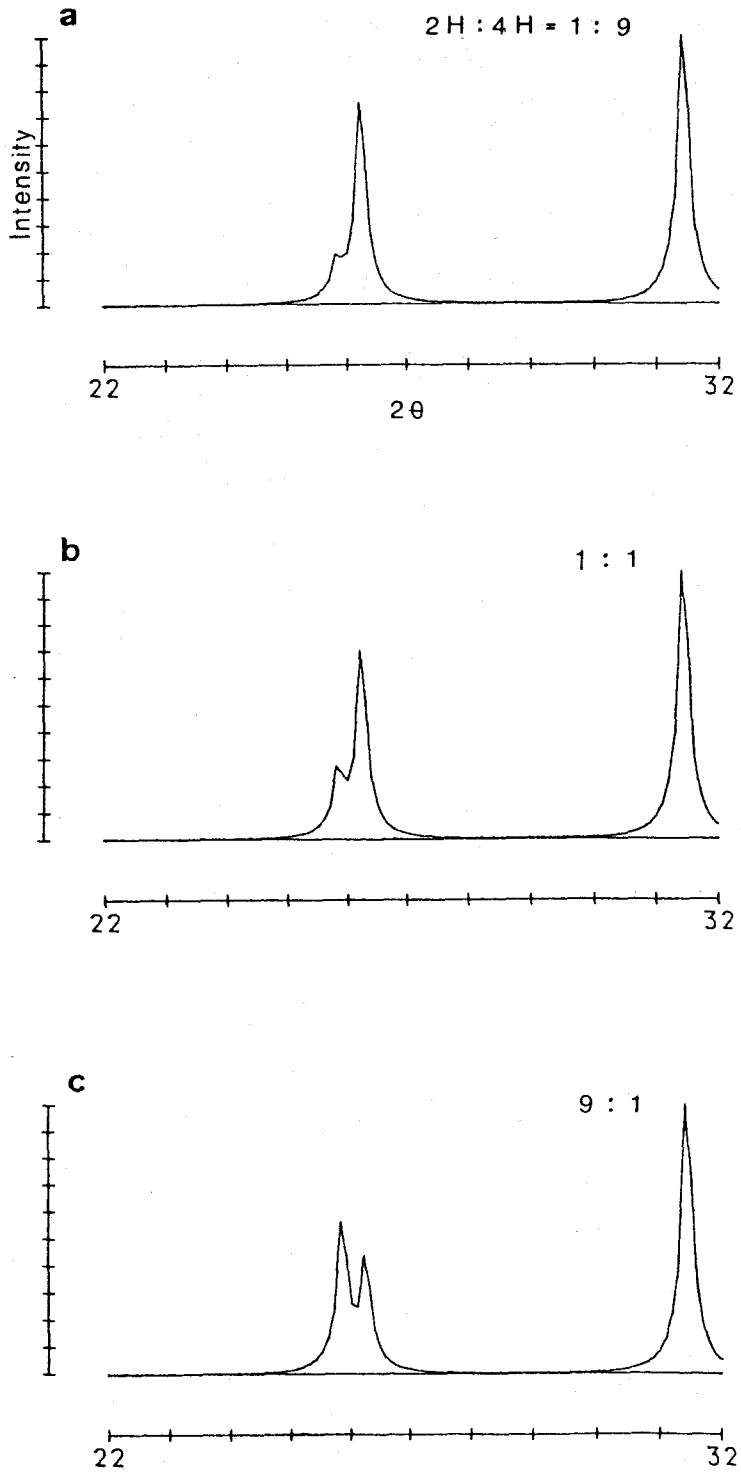


図3.5　2H構造と4H構造の混合物を仮定した場合の計算による粉末X線回折チャート

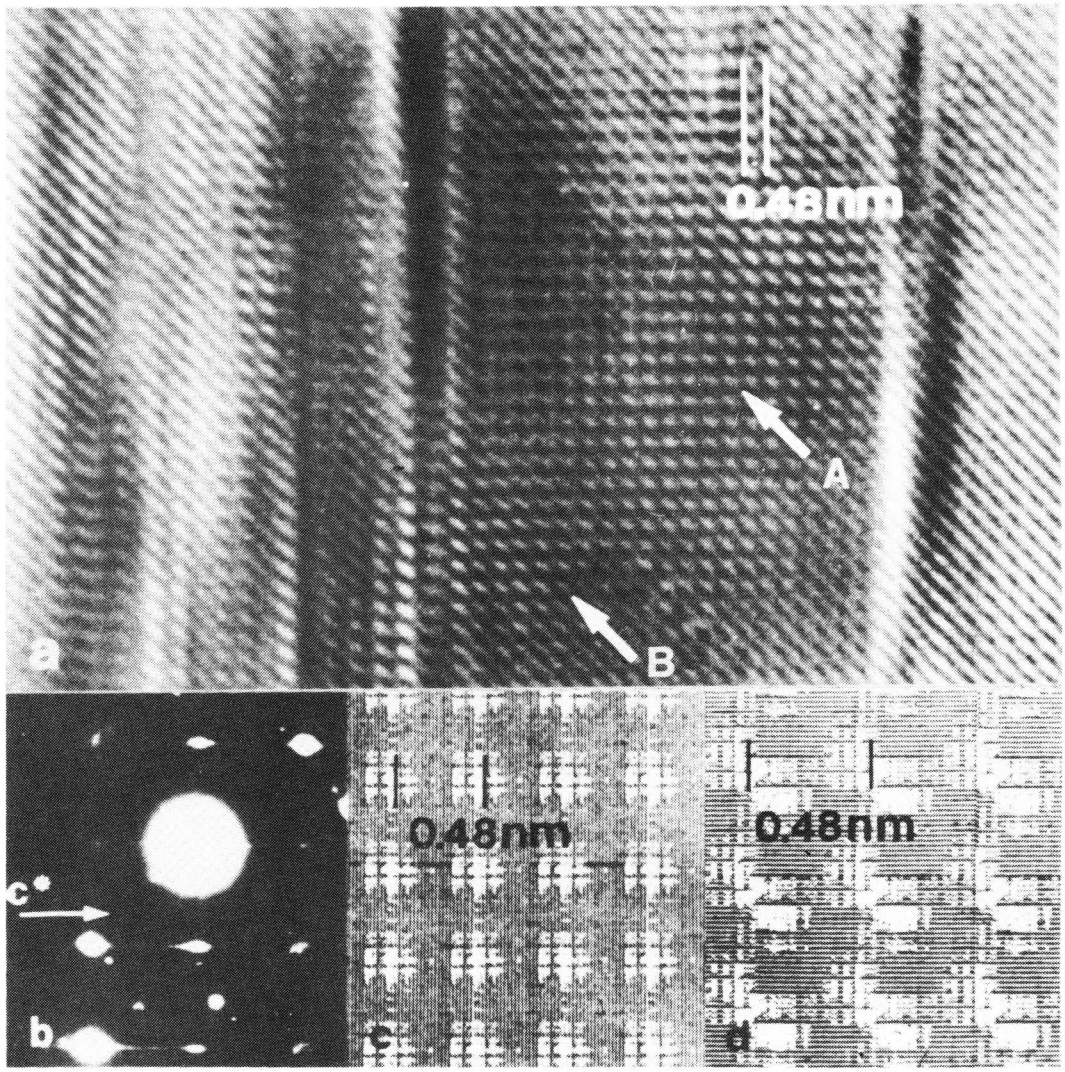


図 3.6　a ; $BaMnO_3$（2H構造）の高分解能電子顕微鏡像
b ; 電子回折像
c ; d ; 各A, B部分に対応する計算像
膜厚 12nm (c), 15nm (d)

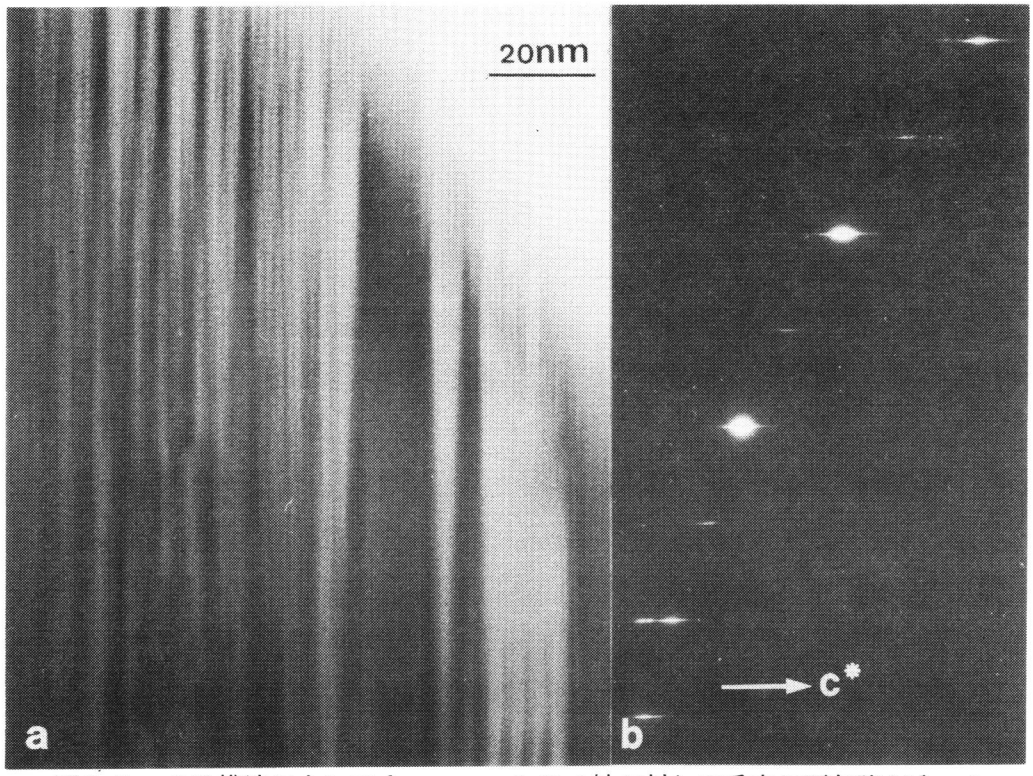


図 3.7　2H 構造において hexagonal の c 軸に対して垂直に面欠陥が入った場合の電子顕微鏡像(a)及び電子回折像(b)

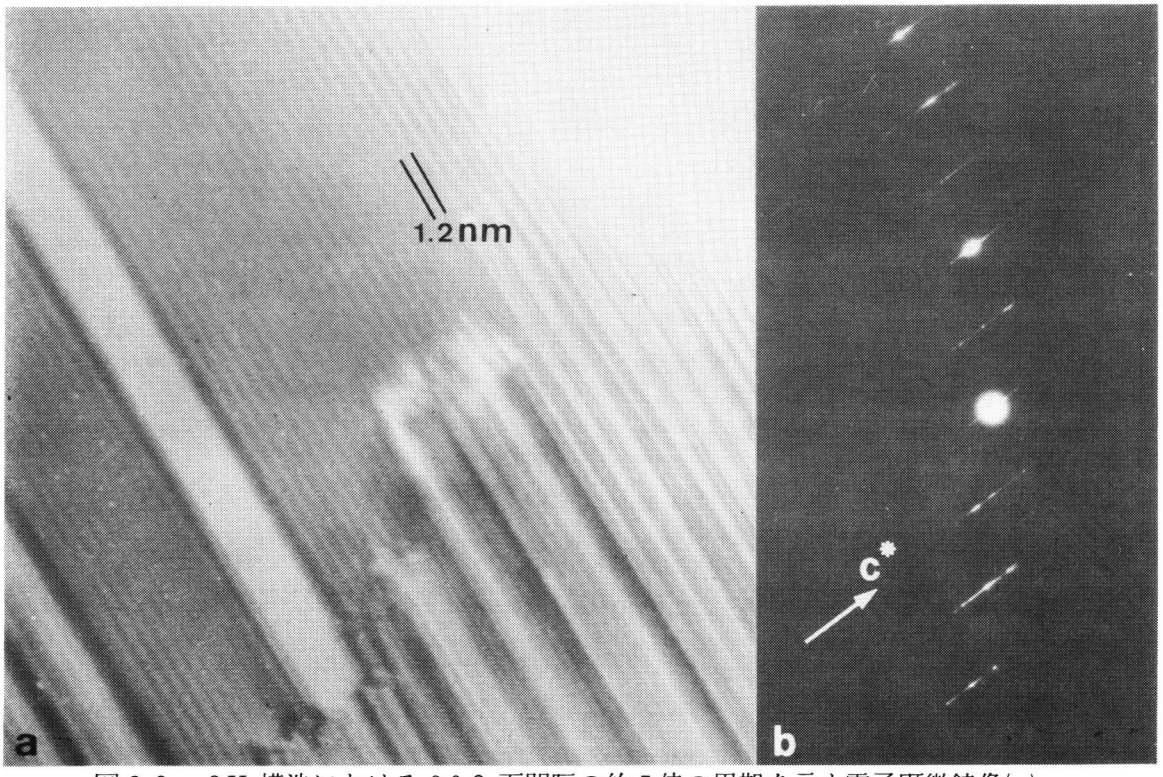
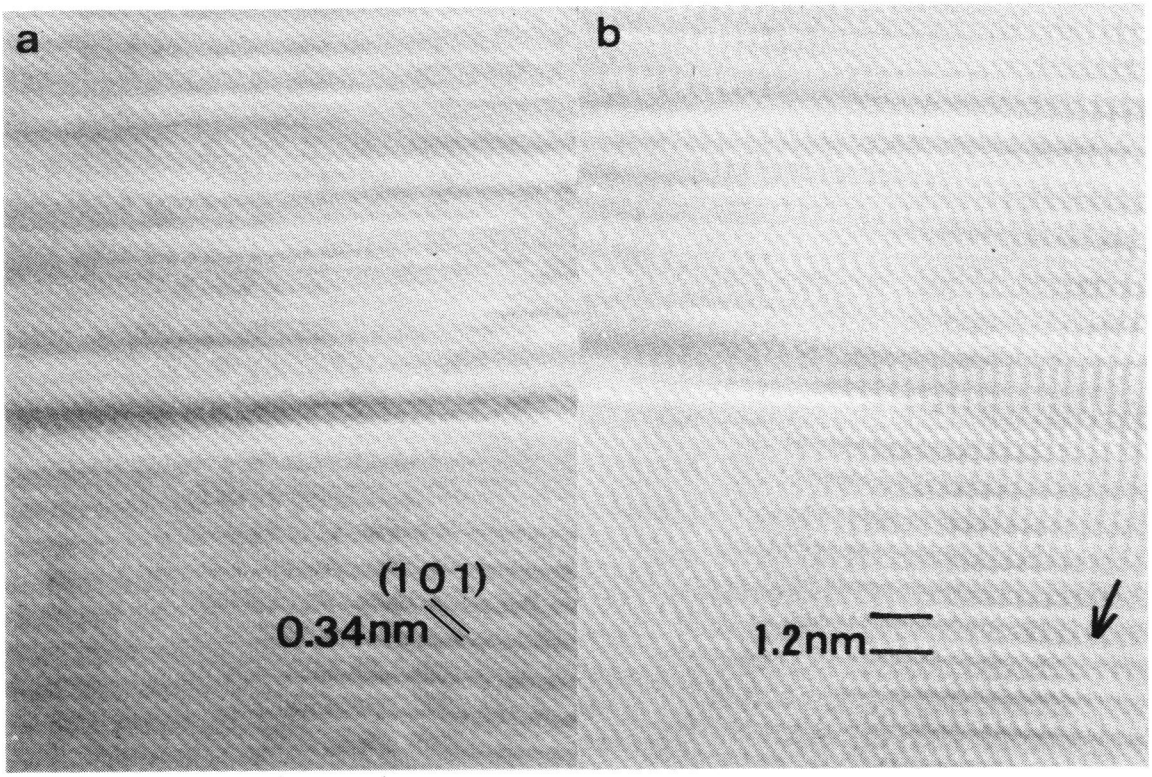


図 3.8　2H 構造における 0 0 2 面間隔の約 5 倍の周期を示す電子顕微鏡像(a)　電子回折像(b)には c 軸方向に streak がみられる



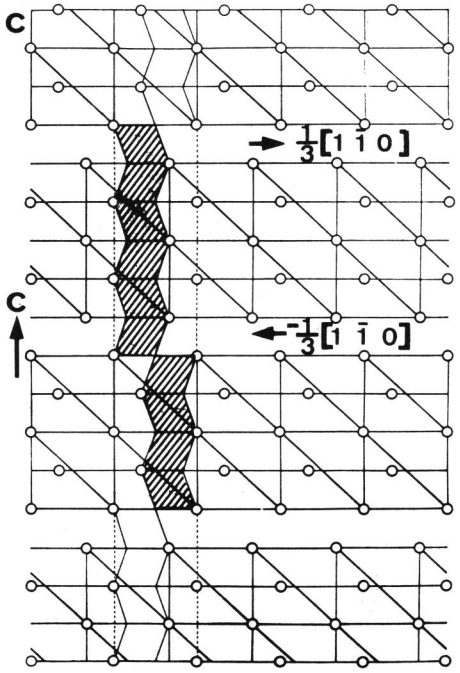


図 3.9　$BaMnO_3$（2H 構造）結晶相に電子線を弱く照射した場合の相変化を示す電子顕微鏡像と構造モデル
a ；照射前　　b ；照射後　　c ；１０層構造を示すモデル

じ，２H相から他の長周期構造が形成されたためである。この様子をさらに詳しく調べるため，電子顕微鏡内において電子線照射を行いながら，相変化の過程を連続的に観察した。

約１５分間，比較的弱く電子線を照射した場合の同一視野における相変化の観察結果を図 3.9 (a),(b) に示す。照射の初期状態である(a)では２H相の（１０１）の周期に相当する 0.34 nm の fringe がみられるが，照射後の(b)では矢印で示すようにこの（１０１）の fringe に 1.2 nmの周期でステップが生じている。1.2 nm の周期は２H相における（００２）の面間隔の約５倍と一致する。以上の観察結果より考えられる面欠陥の形成機構と，その結晶相の構造モデルを(c)に示す。この図は hexagonal の $(\bar{1}2\bar{1}0)$ に対して垂直に投影した原子配列を示したものである。BaO_3 層の５層ごとに shear が起こり，その結果（１０１）fringe においてステップが生じる。この時の shear vector は $\pm\frac{1}{3}[1\bar{1}0]$ である。５層ごとに $+\frac{1}{3}[1\bar{1}0]$ と $-\frac{1}{3}[1\bar{1}0]$ の vector を持つ shear が生じるため，hexagonal の c 軸方向に沿って１０層の長周期構造ができあがる。尚，観察された１０層構造は，その sequence において Negas and Roth (1971) の報告のものとは異なる。

図 3.10 は Negas and Roth により提案された１０層構造を図 1.10 と同様の表わし方で示したものである。本研究で提案したモデルが（６L＋４L）と表現できるのに対して図 3.10 では，（３L＋２L＋３L＋２L′）となる。

図 3.11(a),(b),(c) は図 3.9 の場合よりさらに強く２H相に電子線照射を行った場合の相変化の様子を示している。電子線の照射時間は(a)(b)(c)で各々，５分，１０分，１５分である。(a)でみられる c 軸方向に対して垂直な 0.24 nm の fringe は２H相の（００２）によるもので，面共有している酸素八面体の一層分の大きさと一致する。また６層毎に明るい fringe がみられる。さらに(b)では，(a)でみられた明るい fringe から 0.48 nm 離れた fringe のコントラストに変化が生じている。(c)では，さらに受けた電子線照射により歪を伴いながら長周期の fringe が生じている。以上の観察結果を説明する構造モデルを図 3.11(a),(b),(c) に対応して図 3.12 (a),(b),(c) に示す。図では（１１０）面上の原子配列を示している。BaO_3 の６層ごとに，電子線照射により酸素欠損が生じ，八面体中の Mn イオンの原子価に変化が起こる（$Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$）(a)。さらに電子線照射を受けることにより還元が進み，Mn^{3+} イオンを含む面共有して

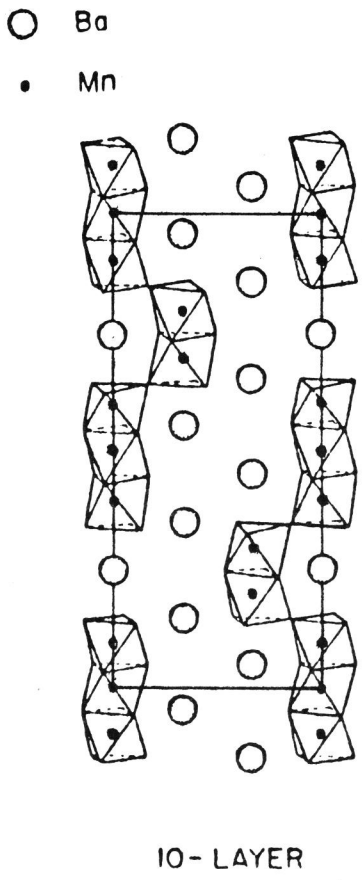


図3.10　Negas ら(1971)の報告による10層構造のsequence

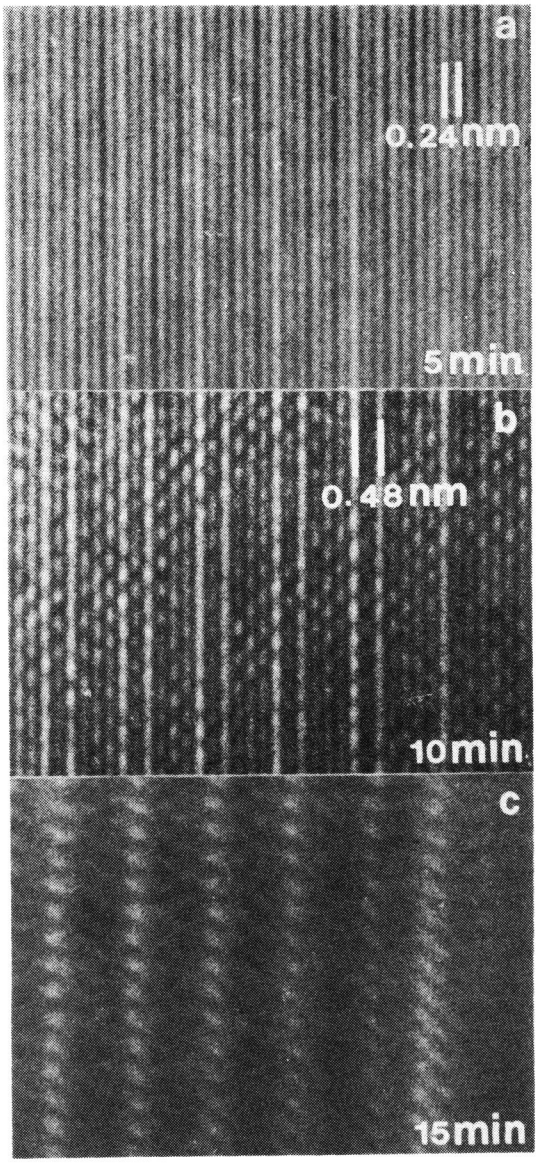


図3.11　$BaMnO_3$（2H構造）結晶相に電子線を強く照射した場合の相変化を示す電子顕微鏡像

a ；　5分間照射　　b ；10分間照射
c ；15分間照射

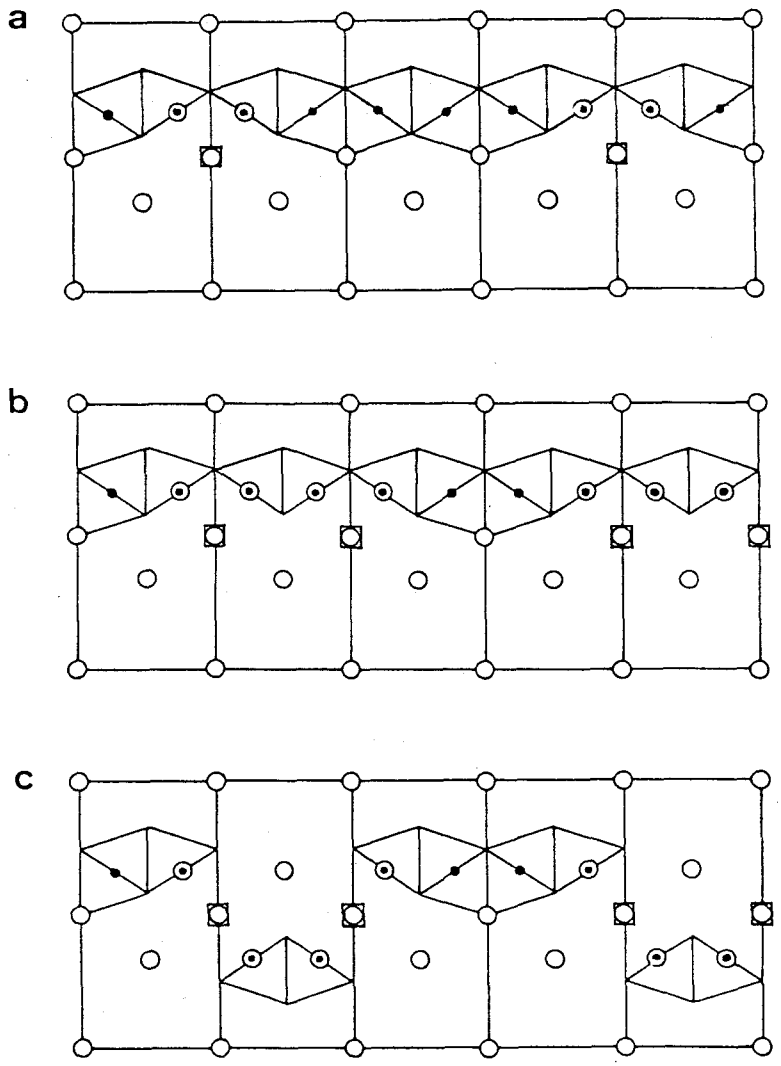


図3.12　図3.11のa，b，c に対応した構造モデル

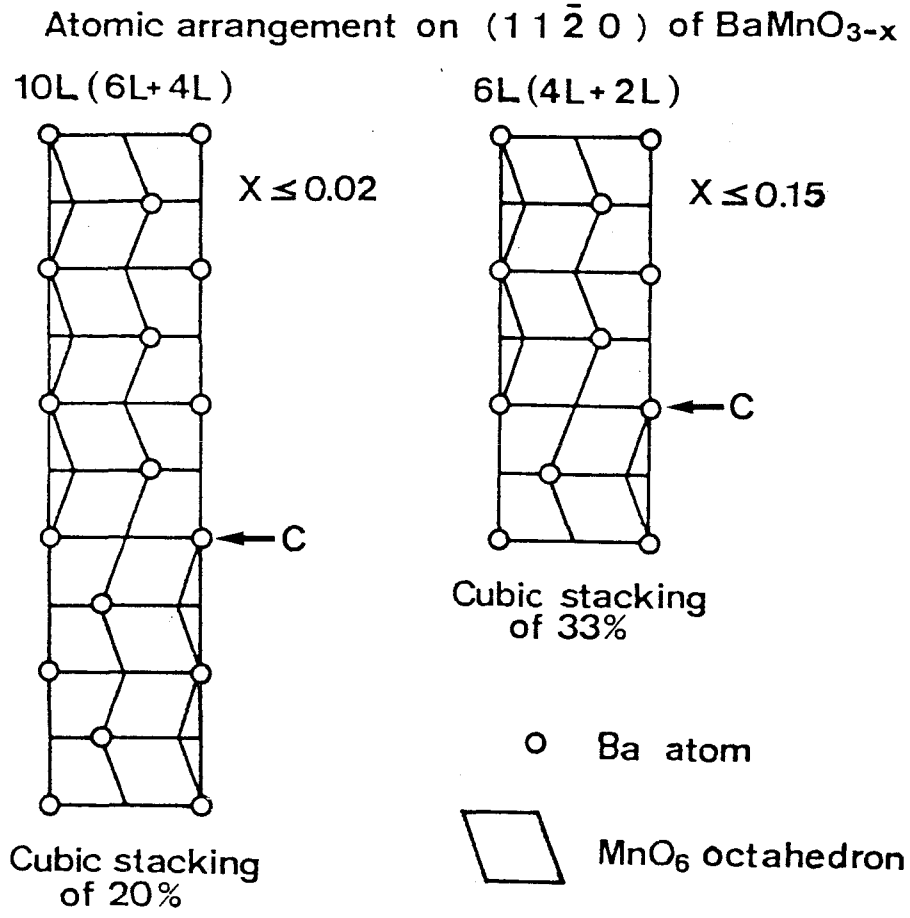


図3.13　10層構造及び6層構造の stacking sequence を示す

いる八面体間で repulsion が生じ，これをさけるためにMn イオンのdisplacement が引き起こされる（$Mn^{3+}/Mn^{4+}=1.07$）(b)(c)。その結果，$1\bar{1}0$ 方向に shear が生じ c 軸に沿って長周期構造ができ上がることになる。

図3.12(c)で示される6層構造及び図3.9(c)の10層構造の stacking の様子を示したのが図3.13である。図3.13の sequence でC で示した部分が cubic stacking で他は hexagonal stacking になっている。すなわち，10層構造では

20％のcubic stacking，6層構造では33％のcubic stacking を含んでいることになる。このことは，電子線照射を強く受けて形成された6層構造の方がより多くの酸素欠損を生じていることに対応している（Negas ら，1971）。

結　　言

本章では，まず$BaCO_3$ とMnO_2 の粉末試料を原料とした$BaMnO_3$ 焼結体の作製方法について述べた。さらに粉末X線回折測定用，けい光X線分析用及び高分解能電子顕微鏡観察用の試料の前処理について述べた。

けい光X線分析法でBa／Mnの組成比を求め，粉末X線回折法により2H構造の$BaMnO_3$ の生成を認めた。さらに高温での熱分解反応による生成物では，hexagonalのc軸方向に沿っての ordering がX線回折法及び電子顕微鏡観察により確認され，電子回折像では散漫散乱として観察された。この ordering による長周期構造の形成機構を詳しく検討するため，電子顕微鏡内で2H構造をもつ$BaMnO_3$ 試料に電子線を照射し，その変化の過程を連続的に観察した。その結果，電子線を弱く照射すると10層構造，強く照射すると6層構造が形成されるのが観察された。10層構造は，Negas ら（1971）の報告とはその stacking sequence において異なることがわかった。また電子線照射による酸素欠損の形成とMnイオンの価数変化により引き起こされたMnO_6 八面体間の repulsion が shear を導き，長周期構造を形成することがわかった。すなわち長周期構造の形成過程において，MnO_6八面体間のrepulsionをさけるため，八面体のつながりは面共有から頂点共有をとりMn イオン間の距離を引き離す。以上より，提案した形成機構では酸素欠損とMnの価数変化が重要な働らきをしていることがわかった。

また，本章では，電子顕微鏡観察により，局部的な不定比相や格子欠損 ― たとえば酸素欠損 ― の形成や分布状態について貴重な知見が得られた。特に層状構造に対しては，撮影条件によりその stacking sequence の違いが求められることがわかった。今後の課題として，酸素欠損が起こる過程を示す高分解能電子顕微鏡像を連続撮影し，さらに詳しく相変化の機構を調べることがあげられる。また将来的には，Mnイオンの様なtransition metalの不定比相の生成における役割を原子レベルでそ

の挙動を観察できれば，高分解能電子顕微鏡は結晶学の分野において画期的な手段となるであろう。

第4章　Ba(Ta・Zn・Mn)O_{3-x}系固溶体の相変化

緒　　言

第3章では，$BaMnO_3$（2H構造）に電子顕微鏡内で電子線照射を行い，10層構造及び6層構造が形成される過程を高分解能電子顕微鏡を用いて観察を行い，さらにその形成機構についても提案した。電子顕微鏡内での電子線照射による長周期構造の形成機構では，酸素欠損によるMnイオンの価数変化（$Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$）と，引き続いてのshear の生成が重要な働きをした（3－2参照）。この形成機構を，さらに検討するため，$BaMnO_3$におけるMn－site に，Mn^{4+}と同程度かあるいは，わずかに小さいイオン半径をもつTa^{5+}イオン及びZn^{2+}イオンを固溶させた。これにより八面体どうしの repulsion を誘起し，長周期構造が形成される可能性がある。そこで高分解能電子顕微鏡によりTa^{5+}イオンあるいはZn^{2+} イオンを固溶させた結晶相の観察を試みた。

XYO_3で示される複合酸化物に第3成分を固溶させた結晶相についての結晶学的研究は，X線回折法により，いくつか試みられている。例えば Donhue，Katz and Ward (1966) は，$BaRu_{1-x}M_xO_3$ (M＝Zr，Mn，Ni，Mg) について，また Longo and Kafalas (1968) は $Ba_{1-x}Sr_xRuO_3$ について調べ，固溶成分と結晶構造の関係を明らかにした。しかし，粉末X線回折法では形成された層状構造についての詳細を調べることは困難である。この理由は Y-site を占有する遷移元素の原子価の状態が定まらず，種々の形の酸化物を形成するためである。本実験で用いる高分解能電子顕微鏡では，固溶原子の層状構造の形成における役割を観察することができる (Shibahara and Hashimoto, 1984b)。

4－1　実　験　方　法

3－1で作製した$BaMnO_3$（2H構造）の試料にTa_2O_5（99.9％）及びZnO（99.9％）の粉末試料を混合し，焼結を行った。イオン半径の大きさより，$BaMnO_3$ の

Mn－site にTaイオンあるいは Zn イオンが固溶すると考えられる。この焼結過程は，は，次の反応式で表わすことができる（4－3参照)。

Ta^{5+} doping

$$Ba^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-} + xTa^{5+} \longrightarrow Ba^{2+}(Mn^{4+}_{1-2x} \cdot Mn^{3+} \cdot Ta^{5+}_x) \cdot O_3^{2-} \quad \cdots\cdots\cdots (4-a)$$

Zn^{2+} doping

$$Ba^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-} + xZn^{2+} \longrightarrow Ba^{2+}(Mn^{4+}_{1-x} \cdot Zn^{2+}_x) \cdot O^{2-}_{3-x} + \frac{1}{2}xO_2 \uparrow \quad \cdots\cdots\cdots (4-b)$$

Ta_2O_5 及びZnO はいずれも所定のモル比になる様に秤量し，無水エタノール中で3～24時間，マグネティックスターラで混合した。乾燥後，空気中で1150°C，6時間加熱し室温まで急冷した。

4－2 実 験 結 果

図4.1 (a),(b)に，Ta_2O_5 及びZnOを $BaMnO_3$ に対して各々，0.03mol 及び0.06 mol 添加した場合の粉末X線回折チャートを示す。混合時間は24時間である。図3.1(a) に示した2H構造の場合と比較すると，図4.1(a), (b) は，いくつかの特徴を示している。2H構造の（101）による回折線の強度減少と，さらに broading の傾向が認められる。この試料は，混合時間，加熱温度，及び加熱時間より，十分に混合され結晶化が行われたとみなせる。従ってこの回折線における傾向は，hexagonalのc軸に対して垂直に，BaO_3 層の ordering が起っているためと考えられる。また図4.1(a),(b)には，矢印A で示した2H構造に属さない回折線もみられる。これらの回折線は前章の図3.3に示した回折チャートと類似点をもっている。すなわち Negas and Roth (1971) が指摘する様に2H構造における MnO_6 八面体の hexagonal stacking の減少と cubic stacking の増加に伴い，c軸方向に長周期構造が形成されている可能性がある。

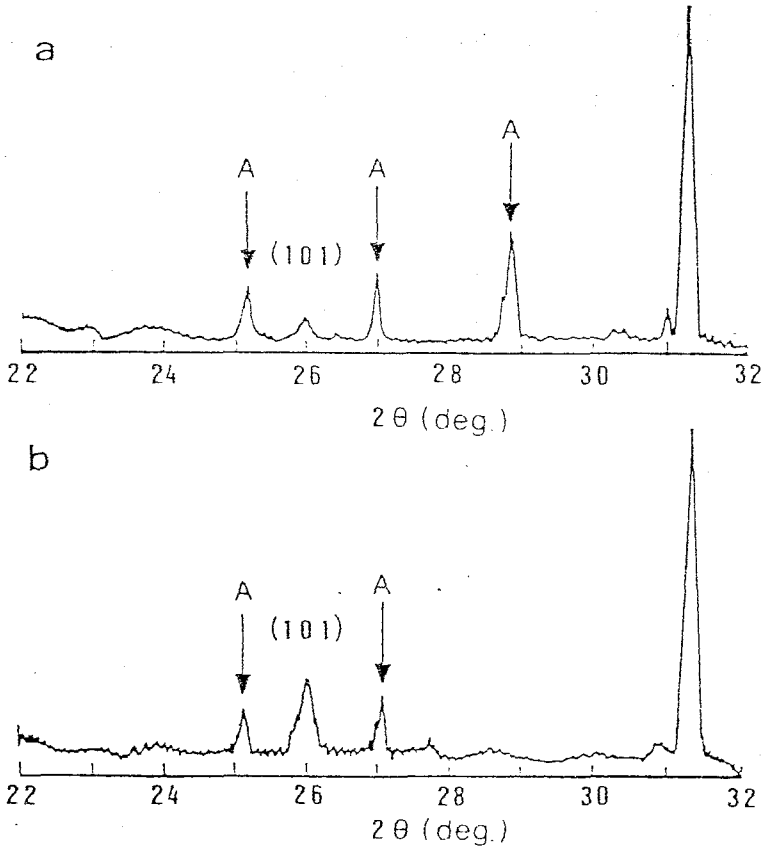


図4.1　粉末X線回折チャート
a ; $BaMnO_3$ に Ta_2O_5 0.03 mol を添加した場合
b ; $BaMnO_3$ に ZnO 0.06 mol を添加した場合

図4.2(a), (b)は，$BaMnO_3$ に Ta_2O_5 を 0.03 mol 添加した場合の電子顕微鏡像である。(a), (b)の混合時間は各々，3時間，24時間である。電子線の入射方向は，hexagonal の 010 方向である。また(c), (d)は(a), (b)に対応する電子回折像である。これらの試料は観察中，電子線照射による結晶構造の変化はみられなかった。(b)では 0.43 nm の格子縞が観察され，矢印で示すようにそのコントラストにステップ構造がみられる。ステップの間隔は 1.5 nm で BaO_3 の層間隔の約6倍の大きさに一致する。しかし，混合時間の短い(a)では矢印で示す様にc軸に対して垂直に面欠陥が不規則に形成されている。このことは(c), (d)の電子回折像にもあらわれている。すなわち(c)でみられるc軸に沿っての回折斑点の streak は，c軸に対して垂直に面欠陥が不規則に入っていることに対応している。(d)の回折斑点は，一定間隔で分裂し，1.5 nm

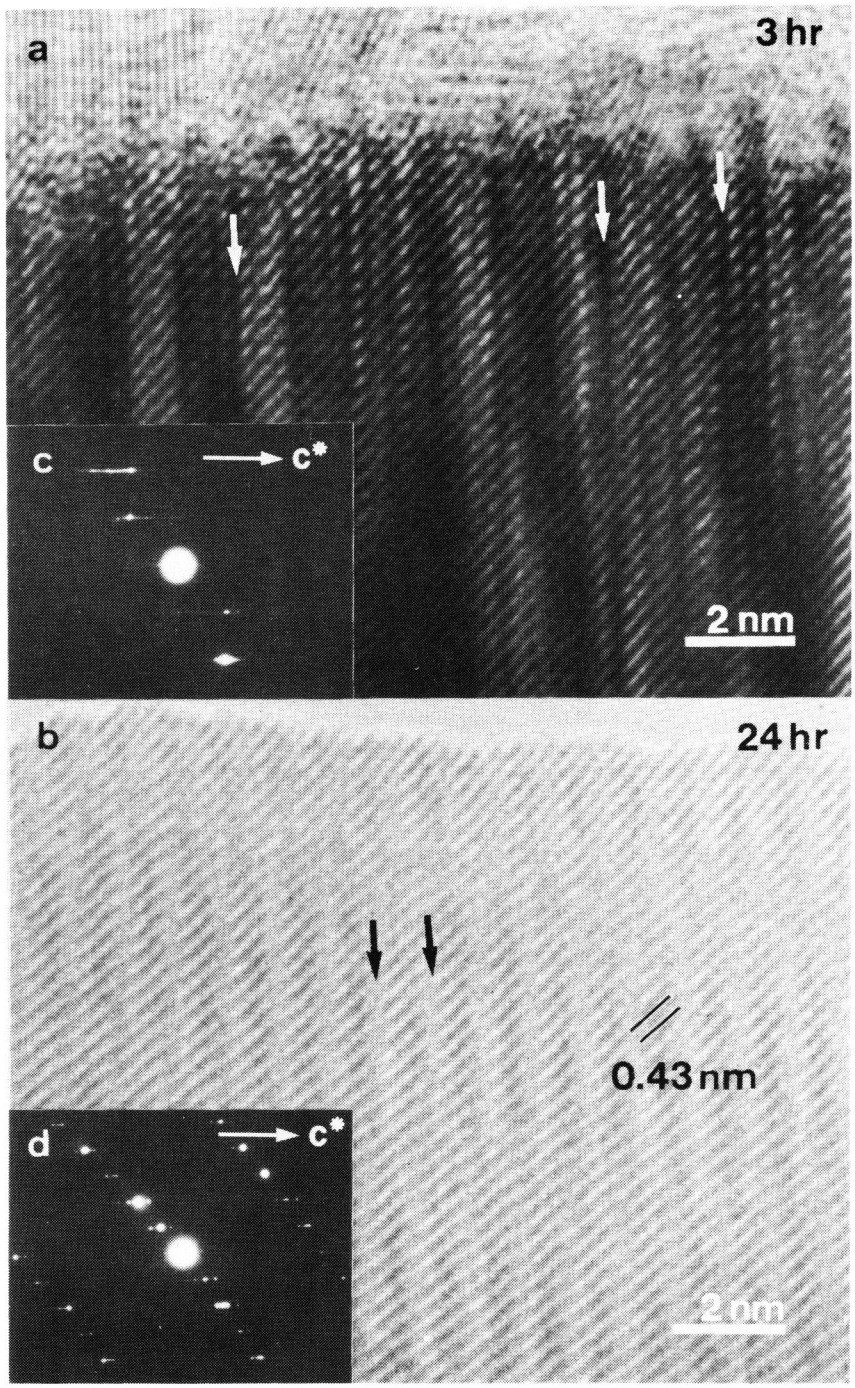


図 4.2　Ta_2O_5 を 0.0 3 mol を添加した場合の結晶格子像
a ； 混合時間が 3 時間の場合
b ： 混合時間が 2 4 時間の場合
左下は各々対応する電子回折像

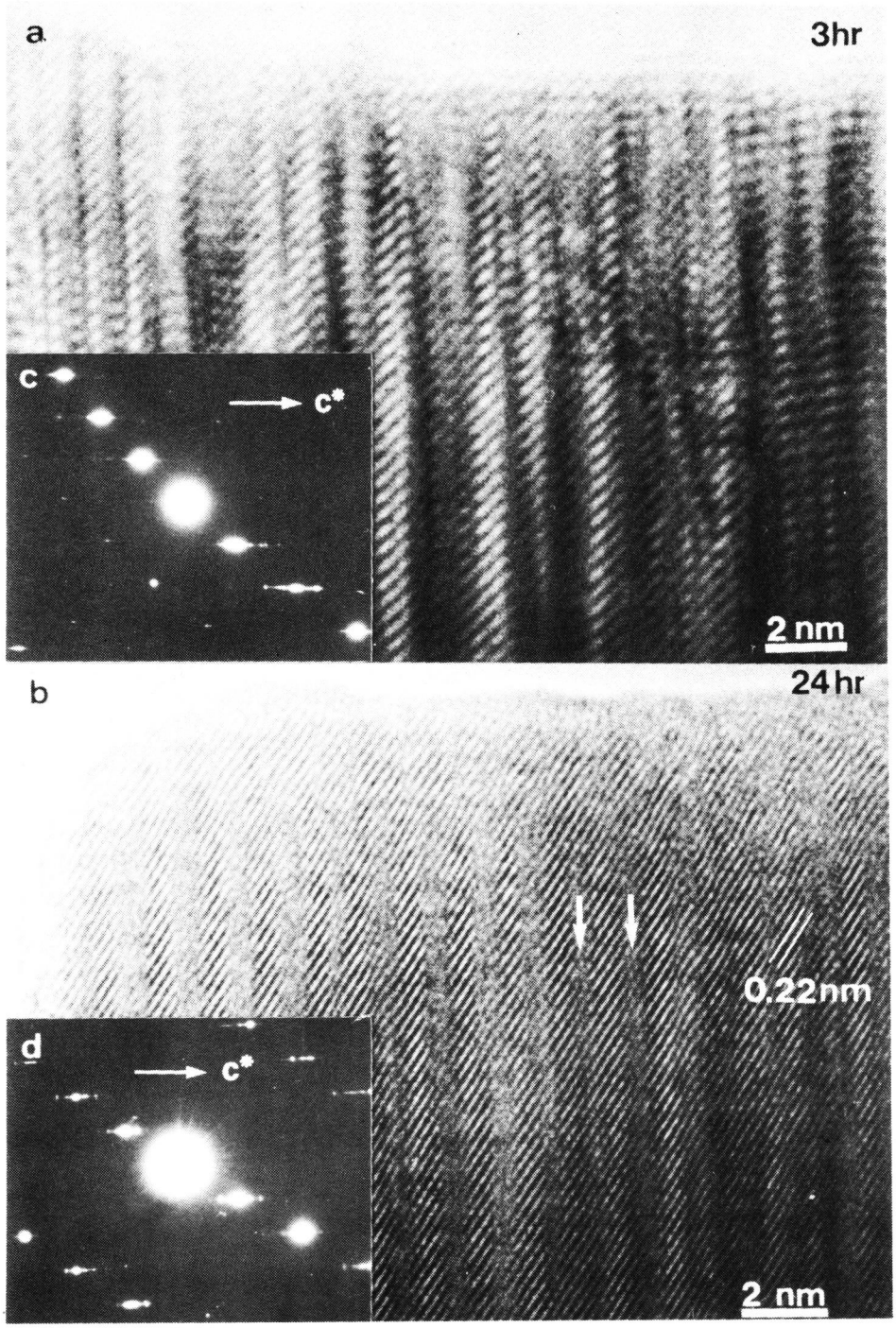


図 4.3　ＺｎＯを 0.0 6 mol 添加した場合の結晶格子像
ａ；混合時間が　3 時間の場合
ｂ；混合時間が 24 時間の場合
左下は各々対応する電子回折像

の周期と一致する。図4.3(a),(b)は$BaMnO_3$に0.06 molのZnOを固溶させた場合の電子顕微鏡像で図4.2とほぼ同じ結果を示している。(a),(b)は混合時間が各々，3時間及び24時間の場合で，電子線の入射方向はhexagonalの010 方向である。(c),(d)は，(a),(b)に対応する電子回折像である。混合時間の短い(a)の場合は，図4.2(a)と同様に不規則な面欠陥によるコントラストが観察される。一方，混合時間の長い(b)では，2H構造の（202）の格子縞に1.5 nmの間隔でずれがみられる。この1.5 nmの間隔は，6層構造のc軸方向の周期と一致する。図4.4(a),(b)は，各々図4.2(b)，図4.3(b)の電子顕微鏡像の一部を拡大したものである。面欠陥による

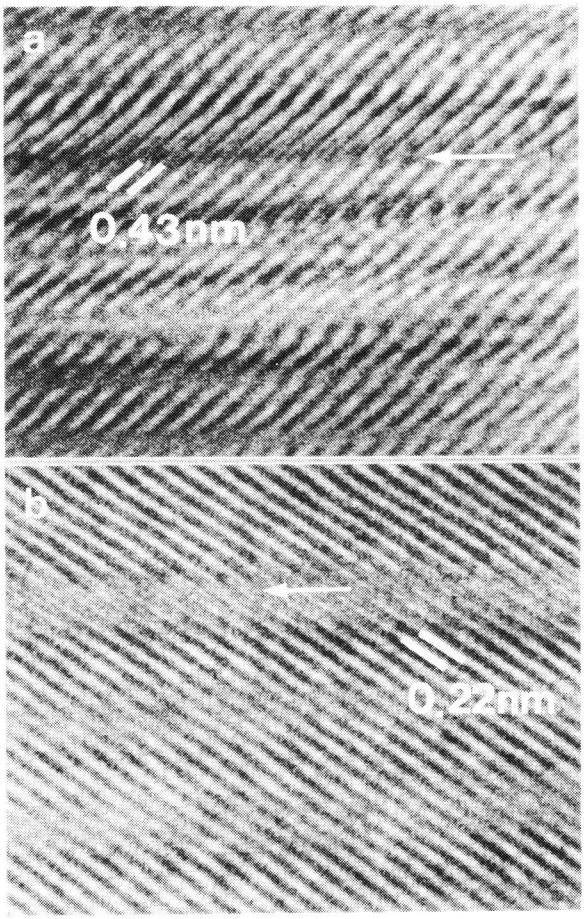


図4.4　a；図4.2bの拡大
b；図4.3bの拡大

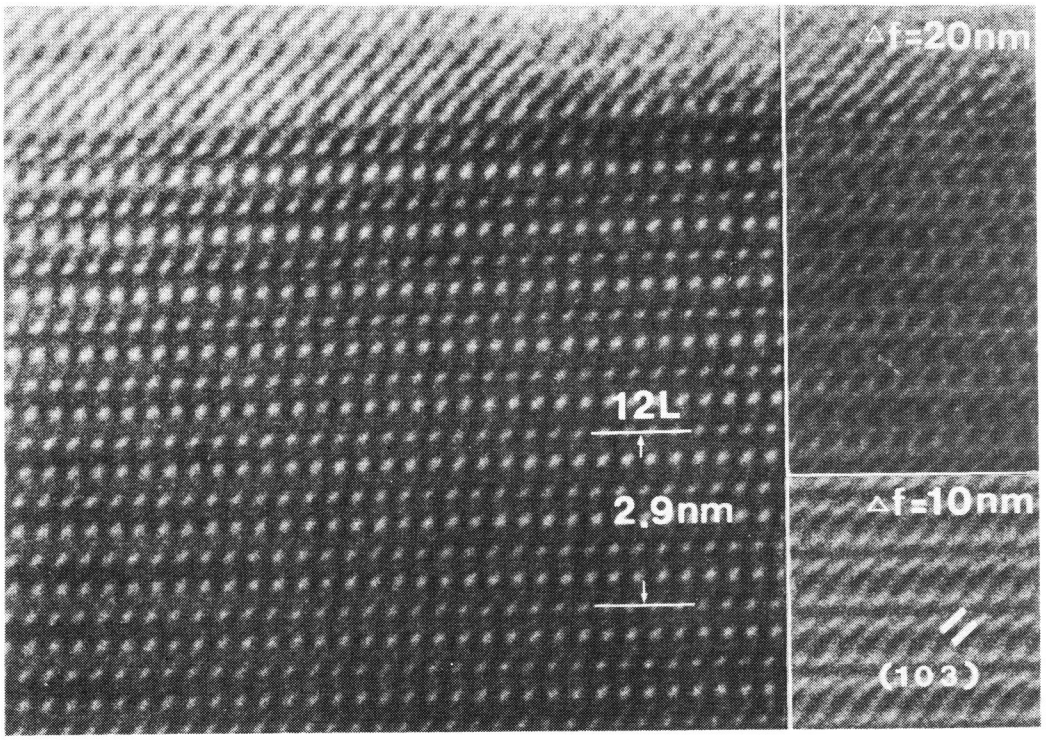


図 4.5　Mn-site にTa イオンを固溶させた場合の高分解能電子顕微鏡像
１０nm及び２０nmの defocus 像を右に示す

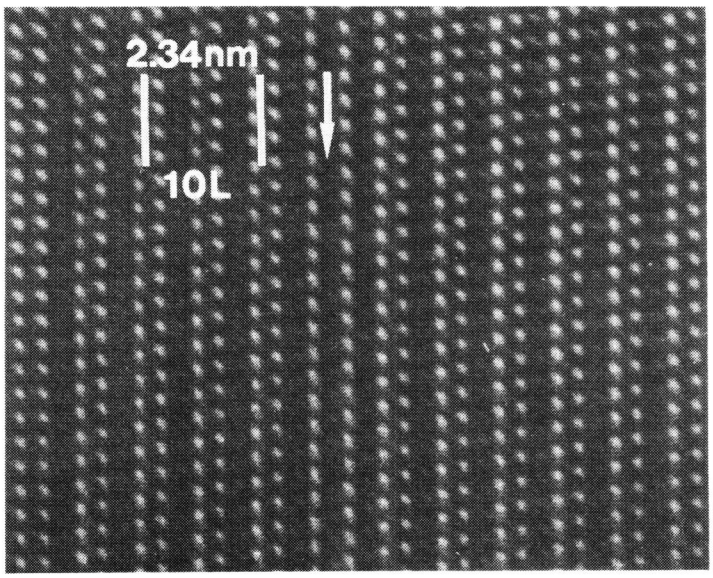


図 4.6　Mn-siteにTa イオンを固溶させた場合の高分解能電子顕微鏡像

格子縞のずれが境界部分では密に接しているのがわかる。

次に原子散乱因子が比較的大きくて，matrix（母相）に対する固溶の効果を確かめやすいTa^{5+}イオンを添加した場合についてさらに詳しく調べた。図4.5，図4.6はTa_2O_5を$BaMnO_3$に対して各々，0.03 mol 及び 0.02 mol 添加した場合の高分解能電子顕微鏡像である。また，図4.5では約10 nmの defocus 量で撮影した像も同時に示してある。電子線の入射方向は hexagonal の010 方向である。図4.5 の像コントラスト中にはc軸に対して垂直に2.9 nm の周期をもつ白点列が観察できる。この周期はBaO_3層の12層分の間隔に一致する。12層構造の hexagonal とすれば，(103) の格子縞が defocus像（$\Delta f = 10$ nm under focus）中にみられる。

図4.6 では，c軸に対して垂直に2.34 nmの周期が観察されるが，これはBaO_3層の10層分の間隔に一致する。また矢印で示した部分には，不規則な sequenceがみられる。

4－3 考　　察

Shannon and Prewitt (1969) によると，Mn^{4+}，Mn^{3+}，Ta^{5+}，Zn^{2+} の八面体配位でのイオン半径は各々，0.068 nm，0.072 nm，0.068 nm，0.074 nm である。これは，Ta^{5+}イオン及びZn^{2+}イオンがMn イオンとほぼ同じ大きさのイオン半径をもち，電気的中性条件を満足しながらMnイオンを置換できることを意味している。従って筆者ら（1983b）によって報告された，$BaMnO_3$の2H相が電子線照射により，他の結晶相に相転移する時の機構を調べるのに適した実験条件と言える。反応式（4－a），（4－b）からもわかる様にTa^{5+}イオンが固溶することにより，八面体中にMn^{3+}イオンが生じる。また，Mn^{4+}イオンとほぼ同じイオン半径をもつZn^{2+}イオンは，酸素ガスを放出しながら，八面体中のMn－siteに固溶していく。すなわち，Ta^{5+}イオン，あるいはZn^{2+}イオンが固溶することにより面共有を保っていた八面体どうしが接近し，repulsion が生じることになる。この repulsion を回避するために shear が生じ，近接した八面体どうしは面共有から頂点共有をとる。

図4.1(a)，(b)にみられる2H構造以外の回折線の出現は，MnO_6八面体中のMn

イオンがTaイオンあるいはZnイオンにより置換された時の shear の生成と，BaO_3 層の ordering による長周期構造の形成のためである。

図4.2及び図4.3にみられた面欠陥は，Mn^{3+}イオン及びZn^{2+}イオンの固溶により $1\bar{1}0$ 方向に沿って shear が生じたためである。

図4.5及び図4.6では，Ta^{5+}イオンが固溶することにより，$\pm k[1\bar{1}0]\left(k \leq \frac{1}{3}\right)$ のベクトルを持つ shear が生じ，電子顕微鏡像中に格子縞のずれとなって現われたのである。10層構造及び12層構造を形成する close-packing の sequence については，"International Table for X-ray Crystallography Vol Ⅱ" (Patterson and Kasper, 1951) に記載されている。それには10層構造及び12層構造は，rhombohedral あるいは hexagonal に属し，各晶系における可能な sequence がまとめられている。

図4.7(a)は，4層構造（4H）において八面体中のMnイオンの一部がTa^{5+}イオンによって置換された場合の構造モデルを示しており，010 方向からの投影である(b)は，(a)の構造モデルに対応する multi-slice 法による計算像である。電子線の入射方

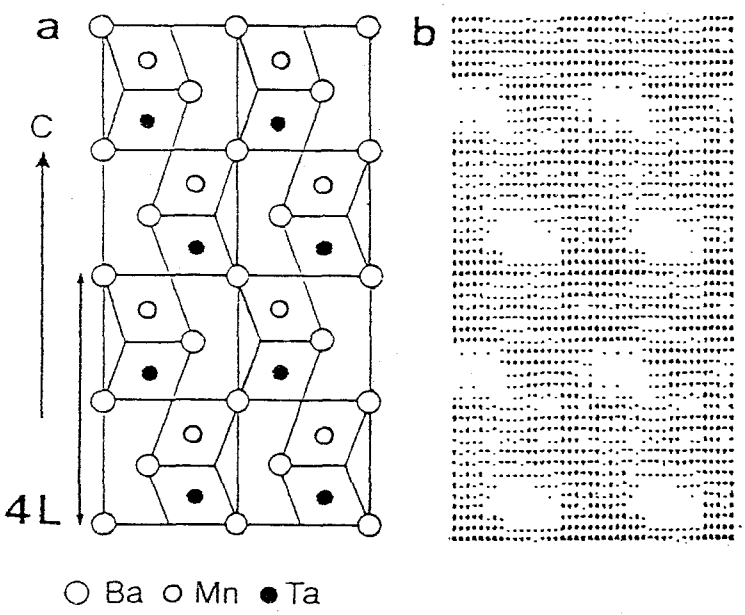


図4.7. a ；Mnイオンの一部がTaイオンにより置換された場合の構造モデル
b ；対応する計算像

向に対して００１及び１００方向に 5×10^{-3} rad の角度でわずかに試料を傾けてある。構造モデルと計算像との比較より(b)での白い斑点は，この計算条件では Ta 原子の位置を反映していることがわかる。これはTa イオンが構成元素のうちで最も大きな原子散乱因子を持っているためである。すでに示した図4.5，4.6における白点列がTa 原子位置を反映していることは十分に考えられるが，この点についてはさらに大きなunit cell を考慮した計算像との比較と厳密な撮影条件の検討が必要である。

結　　言

本章では，$BaMnO_3$（2H構造）のMn-site にTaイオン及びZnイオンを固溶させた結晶相について粉末X線回折法及び高分解能電子顕微鏡法により調べた。まず，1）粉末X線回折法により，Ta イオン あるいはZn イオンの固溶によるｃ軸方向のordering が認められた。2）混合時間の差による組成の局部的な変動の様子を，結晶格子像中に観察することができた。3）Taイオンあるいは Zn イオンが八面体中のMn イオンを置換することにより，面共有を保っていた八面体間にrepulsionが生じ，その結果 $1\bar{1}0$ 方向にshear が起こり，hexagonal のｃ軸に対して垂直に面欠陥が形成されることを観察した。4）ｃ軸方向のorderingにより形成されたいくつかの長周期構造を観察し，形成機構についても提案した。5）特にTa イオンの固溶による結晶相については，１０層及び１２層の長周期構造の存在が確かめられた。6）長周期構造の形成機構については，Mn^{4+}イオンより大きなイオン半径を持つイオン（Zn^{2+}イオン及びMn^{3+}イオン）が shear の生成を促す働きをしており，第３章で提案した機構と本質的に同じであることが確かめられた。

今後の課題としては，第３成分の固溶濃度と結晶相との対応関係を調べ，さらに固溶に伴う各イオンの原子価の状態を明らかにすることである。また，高分解能電子顕微鏡による撮影条件を詳細に検討し，固溶原子の挙動を捉えることは化学反応を視覚的に追跡できるという点で興味深い課題である。

第5章　$(Ba \cdot Sr \cdot Ca)MnO_{3-x}$ 系固溶体の相変化

緒　　言

$BaMnO_{3-x}$ 系複合酸化物の相変化の例については，すでに第3章及び第4章で述べた。第3章では電子顕微鏡内での電子線照射による方法，第4章では Mn－site に Ta 及び Zn の各イオンを固溶させる方法により形成される長周期構造とその形成機構について述べた。

本章では，すでに提案した長周期構造の形成機構について，さらに詳しく調べるため，$BaMnO_3$ における Ba－site に Sr イオン及び Ca イオンを固溶させた。その結果，高分解能電子顕微鏡観察により，同様の機構で長周期構造が形成されることが認められた(Shibahara and Hashimoto, 1984c)。

5－1　実験方法

3－1で述べた方法により，2H構造を持つ $BaMnO_3$ 粉末試料を作製した。この $BaMnO_3$ に $SrCO_3$ 及び $CaCO_3$ の粉末試料を混合して焼結した。$SrCO_3$ 及び $CaCO_3$ の所定量を秤量した後，無水エタノール中でマグネティックスターラを用いて混合した。混合時間は24時間である。空気中で1150°C，6時間加熱し室温まで急冷した。イオン半径の大きさより $BaMnO_3$ の Ba－site に Sr イオンあるいは Ca イオンが固溶すると考えられるので，次の反応式で表わすことができる（5－3参照)。

Sr^{2+} doping

$$Ba^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-} + 2x\,Sr^{2+}CO_3 \longrightarrow (Ba^{2+}_{1-2x} \cdot Sr^{2+}_{2x})MnO_3 + 2x\,CO_2\uparrow + xO_2\uparrow \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5-a)$$

Ca^{2+} doping

$$Ba^{2+}Mn^{4+}O_3^{2-} + 2x\,Ca^{2+}CO_3 \longrightarrow (Ba^{2+}_{1-2x} \cdot Ca^{2+}_{2x})MnO_3 + 2x\,CO_2\uparrow + xO_2\uparrow \quad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots (5-b)$$

焼結した試料をメノウ乳鉢で10μm径以下に粉砕の後，粉末X線回折測定を行った。また電子顕微鏡観察を行うために，さらに試料を粉砕し，マイクログリッド上に保持した。観察は，JEM−200CXにより行った。

5−2 実験結果

図5.1 (a)，(b)は，$CaCO_3$及び$SrCO_3$を$BaMnO_3$に対して，各々0.1mol添加した場合の粉末X線回折チャートである。図3.1 (a)の2H構造の場合と比較すると

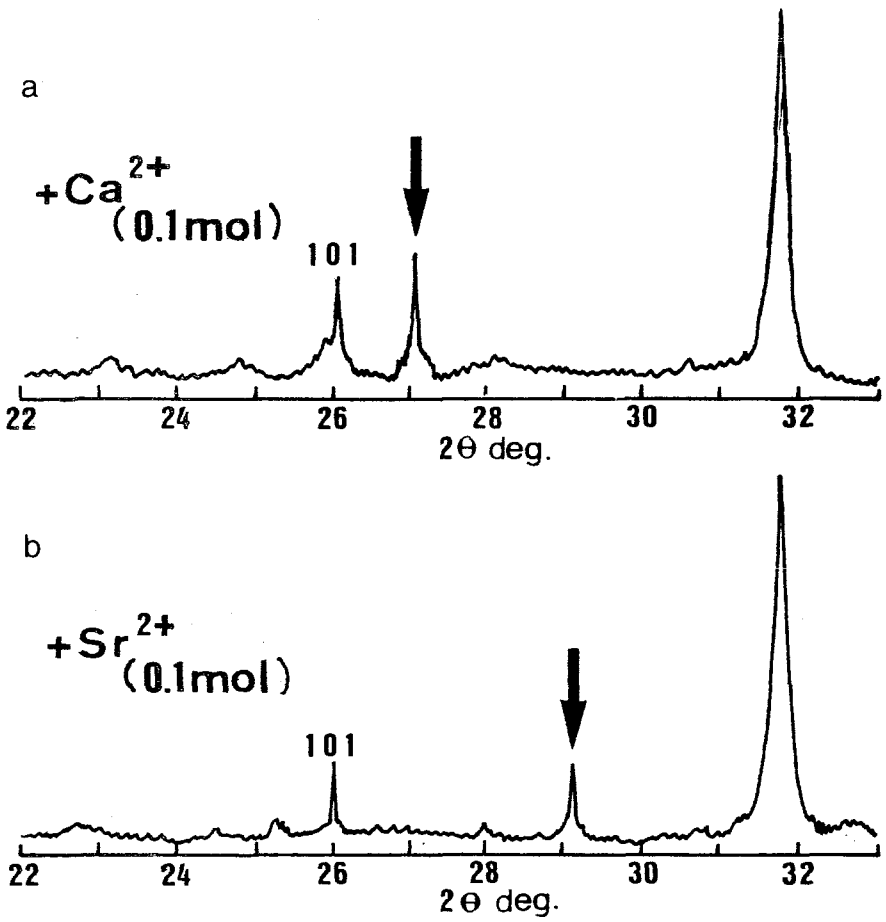


図5.1 粉末X線回折チャート
a；$BaMnO_3$に$CaCO_3$ 0.1mol添加
b；$BaMnO_3$に$SrCO_3$ 0.1mol添加

2H構造の（101）と（110）に相当する回折線がわずかに高角度側へシフトし，（001）の格子面間隔に換算すると約2%減少していることがわかる。特に（101）に相当する回折線の強度の減少は著しい。また矢印で示す様な2H構造に属さない回折線もみられる。これらは，すでに図4.1 (a)，(b) において矢印Aで示した回折線とその傾向が一致している。

図5.2は$BaMnO_3$に対して0.1molの$CaCO_3$を添加した場合の電子顕微鏡像である。電子線の入射方向はhexagonalにおける〔010〕である。また図には，対応する電子回折像と矢印a部分の拡大像が示してある。矢印a部分はCaイオンが固溶していないもとの$BaMnO_3$（2H構造）に対応し，2H構造の（001）の周期（0.48nm）が観察されている。2H構造をモデルとしたmulti-slice法による計算像も示してある。計算条件は膜厚11nm，C_s=1.4mm，C_c=1.8mm，ビームの開き角1

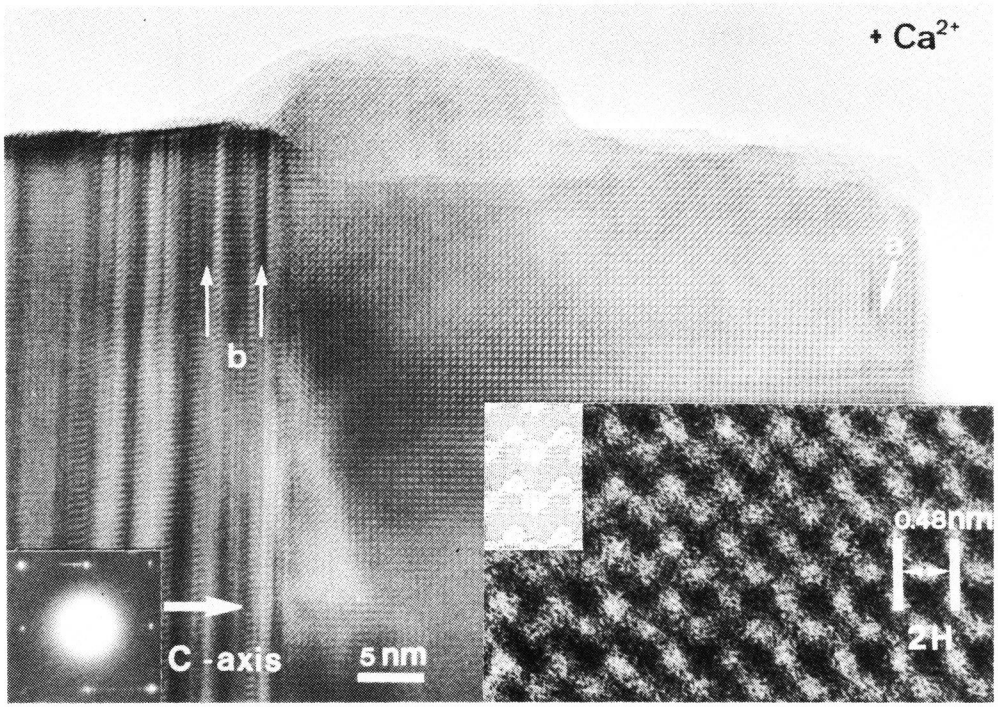


図5.2　$BaMnO_3$に$CaCO_3$ 0.1molを添加した場合の高分解能電子顕微鏡像と電子回折像
矢印aで示した部分の拡大像は計算像より2H構造を示している
矢印bは面欠陥を示す

$\times 10^{-3}$ rad，under focus 90nm，加速電圧200kVである。電子線の入射方向は，hexagonalの〔010〕にほぼ平行だが001及び100方向にわずかに（5×10^{-3} rad）傾けてある。図の左側では，面欠陥による特徴的なコントラストを示し，それに対応して電子回折像でもc軸方向にstreakがみられる。面欠陥は，もとの2H構造のc軸に対して垂直に入っていることがわかる（矢印b）。

図5.3（a）は$CaCO_3$を0.15mol添加した場合の電子顕微鏡像，（b）はその拡大像である。電子線の入射方向はhexagonalの010方向である。（a）では1.8nmの周期がみられるが，これは8層構造のhexagonalを仮定すると（001）の格子面間

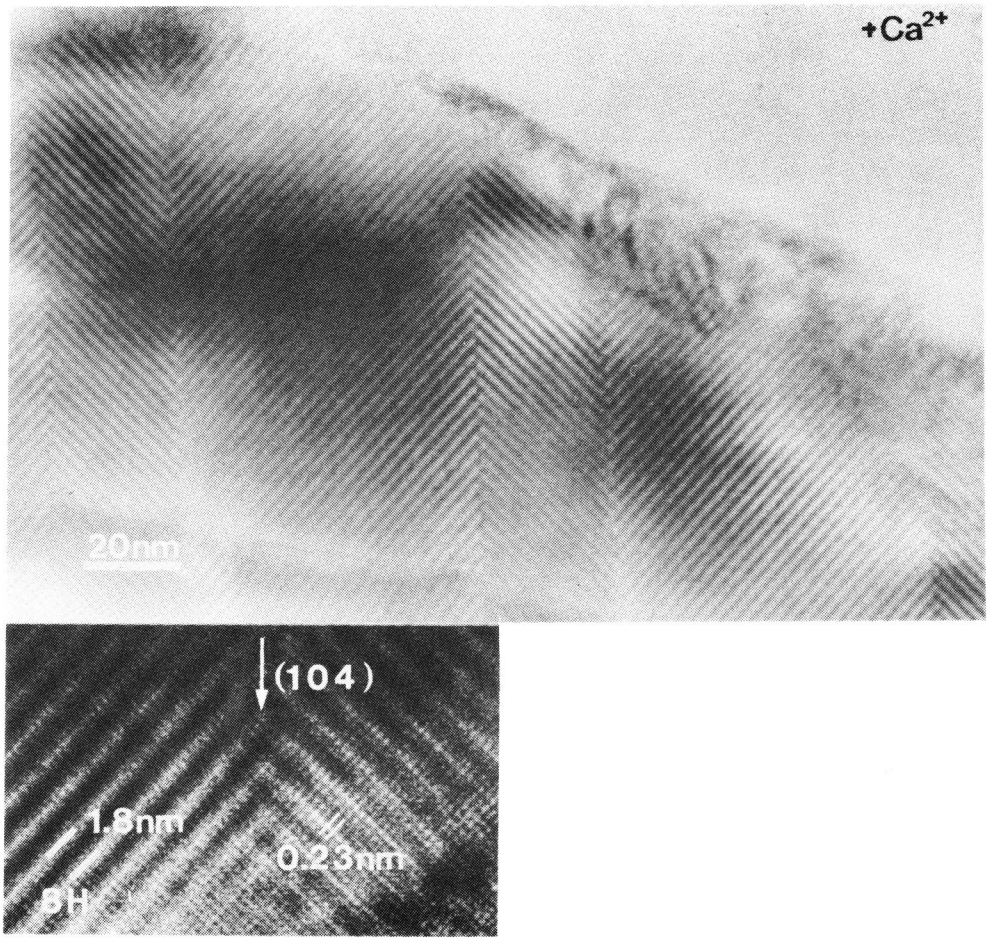


図5.3　$BaMnO_3$に$CaCO_3$ 0.15molを添加した場合の電子顕微鏡像及び拡大像
拡大像は$(104)_{8H}$の双晶面を示している

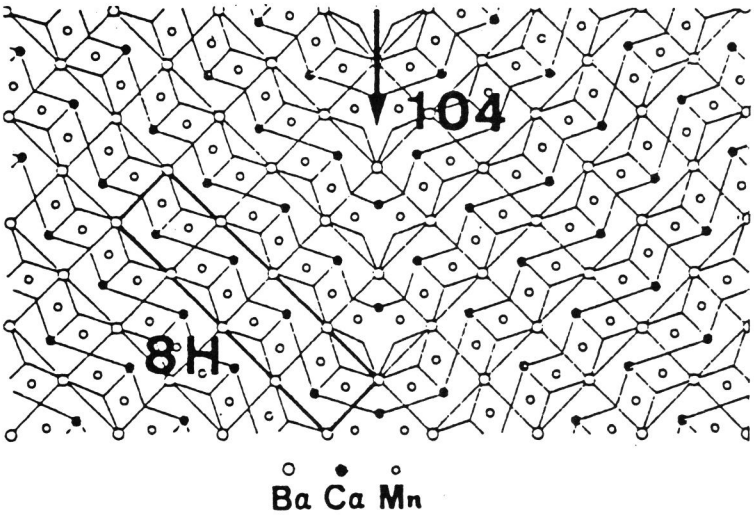


図 5.4　図 5.3 に対応する双晶構造のモデル

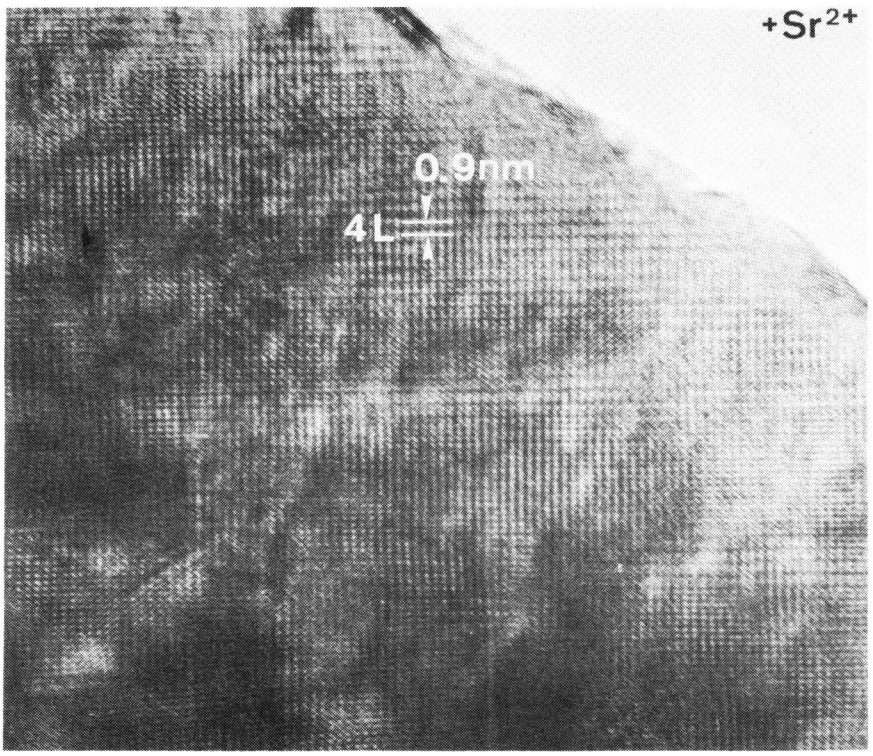


図 5.5　$BaMnO_3$ に $SrCO_3$ 0.1 mol を添加した場合の電子顕微鏡像
hexagonal の c 軸方向に沿って 0.9nm の周期が観察される

隔に相当する。（b）では，0.23nmの周期と双晶構造が観察される。この双晶は，8層構造のhexagonalにおける（104）を双晶面としている（矢印参照）。図5.3で観察された双晶の構造モデルを図5.4に示す。$BaMnO_3$における一部のBaO_3層に周期的にCaイオンが固溶して長周期構造が形成されたと考えられる。このモデルでは（104）の双晶面近傍でのCaイオンは，repulsionをさけるためもとの位置よりも少しずれている。

図5.5は，$SrCO_3$を0.1mol添加した場合の電子顕微鏡像で，0.90nmの周期構造を示している。これは4層構造のhexagonalとすると（001）の格子面間隔と一致する。

図5.6は，図5.5の場合と同じ試料の電子顕微鏡像で4層構造のhexagonalにおける（101）の格子縞が0.92nmの周期でずれている。

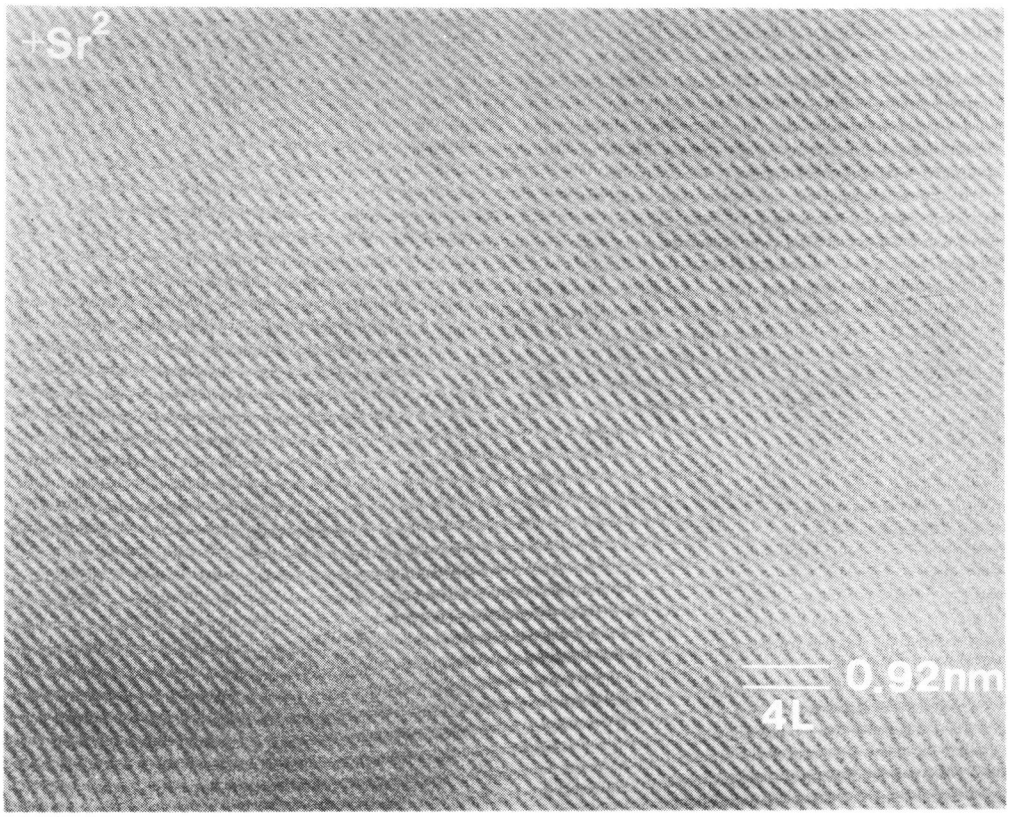


図5.6　図5.5と同じ試料の結晶格子像
格子像中のfringeにステップ構造がみられる

5－3　考　　察

八面体配位におけるBa^{2+}，Ca^{2+}及びSr^{2+}イオンの各イオン半径は，0.15nm，0.13nm及び0.12nmである(Shannon and Prewitt, 1969)。すなわち，Ca^{2+}及びSr^{2+}イオンは$BaMnO_3$（2H構造）において，その基本的な結晶構造を変えることなくBaO_3層に固溶できることを意味している。従って（5－a），（5－b）の反応式で示す様に酸素欠損を生じることなくBaイオンの一部が，Srイオンあるいは Caイオンに置換されることがわかる。図5.1に示した粉末X線回折チャートにおいて，主要な回折線が高角度側へシフトしていることは，長周期構造の基本をなす各層の間隔がわずかにイオン半径の小さいイオンで置換されたため，c軸方向に沿って縮小したことに対応する。その結果，面共有の八面体間にrepulsionが生じる。そしてこのrepulsionをさけるため，面共有で連った八面体の列にshearが生じ面共有

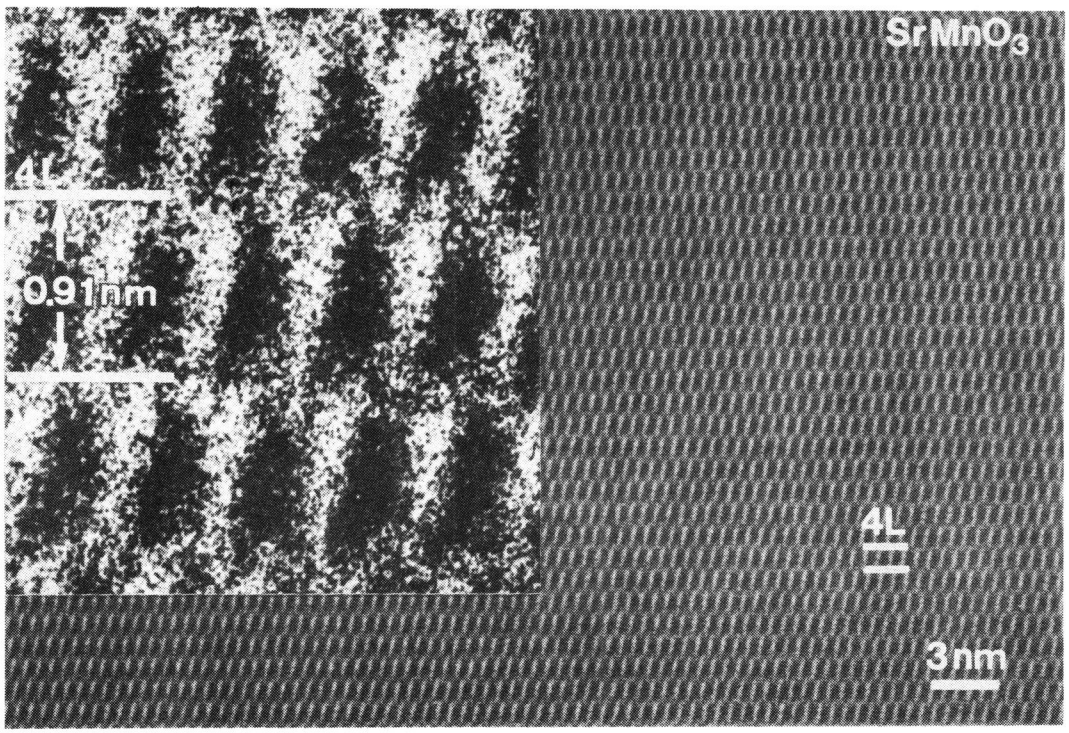


図5.7　$SrMnO_3$の高分解能電子顕微鏡像
4層構造の結晶格子像を示している

から頂点共有に変わっていくことになる。図5.2のCaイオンの固溶による面欠陥の生成は，この shear によって引き起こされたものである。また，Srイオンの固溶で4層構造が形成されたのも，もとの2層構造のc軸に対して垂直な shear が生じたためである。

図5.7は$SrMnO_3$の高分解能電子顕微鏡像である。c軸方向に0.90nmの周期構造がみられ，4層構造であることを示している。これは Negas and Roth（1970）の報告と一致する。$SrMnO_3$が2H構造よりも長周期をもつ4H構造で安定化していることは，すでに（Ba・Ca）MnO_3系あるいは（Ba・Sr）MnO_3系において提案した相転移の機構が妥当であることを示している。

以上より，CaイオンあるいはSrイオンの固溶による相転移の機構は，すでに述べた第3章の電子線照射による長周期構造の形成，第4章のTaイオンあるいはZnイオン固溶による長周期構造の形成の場合と本質的に同じ機構によるものであり，提案した機構を支持するものである。

結　　言

本章では，$BaMnO_3$（2H構造）のBa－site にSrイオン及びCaイオンを固溶させた結晶相について粉末X線回折法及び高分解能電子顕微鏡法により調べた。1）BaO_3層の一部にBaイオンよりイオン半径の小さいSrイオンあるいはCaイオンが固溶すると，c軸方向に沿っての ordering の形成が粉末X線回折法により確認された。これは，第4章でMn－site にTaイオンあるいは，Znイオンを固溶させた場合と同じ傾向を示している。c軸に対して垂直な面欠陥の生成が高分解能電子顕微鏡像で観察された。3）Caイオンの固溶による8層構造と，$(104)_{8H}$を双晶面とする双晶構造も観察された。4）Srイオンが固溶した場合は4層構造が形成され，$SrMnO_3$と同じ stacking sequence をもっていることがわかった。5）以上の観察結果よりc軸に沿っての長周期構造の形成機構について，以下の様に考察した。すなわちBaO_3層へのSrイオンあるいはCaイオンの固溶による層間隔の縮小に伴い，2H構造の基本となる面共有したMnO_6八面体間でrepulsion が生じる。c軸に対して垂直方向に生じた shear によって，この repulsion をなくし安定な

構造を導く。以上の形成機構は，第3章及び第4章で述べた機構と本質的に同じであることを確認した。

今後の課題として，例えばイオン半径の比較的小さいCaイオン等をさらに添加すると，もとのBaO_3層の積層がくずれ，さらに別の安定な結晶構造をとると考えられるが，その過程を原子オーダーの高分解電子顕微鏡像で追跡することが挙げられる。

第6章　$BaTiO_3$非晶質薄膜の結晶化

緒　　言

チタン酸バリウム（$BaTiO_3$）の結晶構造の温度依存性については，1－1－2の図1.2に示した。この中でtetragonalに属する結晶相が，ペロブスカイト構造をとり強誘電性を示すことは，1946年，Hippelにより発見された。これを契機に，その後物性論的研究や，工業的応用研究が盛んに行なわれてきているのは周知の通りである。

強誘電性を示すtetragonalの$BaTiO_3$では，自発的に分極した小領域，即ちdomain（分域構造）がみられる。Tanaka and Honjo (1964)らは，電子顕微鏡による回折コントラスト理論を基礎にdomainの分布，電場による影響について調べ，電子顕微鏡がこの種の研究に重要な情報を与えることを示した。

一方，真空技術の発達に伴い$BaTiO_3$の薄膜化が試みられ，デバイスへの応用の期待もあり，多くの報告がなされた（例えばFeldman, 1955; Muller et al., 1963）。

Nakamura and Midorikawa (1969)は，500℃に保持したLiF基板上に，$BaTiO_3$薄膜を真空蒸着し，電子回折法によりcubicでの（111）双晶構造の存在を確かめた。Iijima (1984)は$BaTiO_3$真空蒸着膜において，X線回折法によりhexagonalの存在を報告している。また，DeVries (1959)は，KFフラックス中で成長させたバタフライ状の$BaTiO_3$単結晶において，（111）双晶構造による晶癖をみつけ出している。

本章では，真空蒸着法により作製した$BaTiO_3$非晶質薄膜の結晶化の過程でみられる$BaTiO_3$の結晶相について，電子顕微鏡を用いて調べた。また，薄膜試料において比誘電率が低下するという実験事実(Feldman, 1955; Tomashpolski, 1974)に対して結晶学的立場からの説明を試みた (Shibahara et al., 1984a)。

6－1　実験方法

通常の真空蒸着装置により1.33×10^{-4}Paの真空中で，タングステンバスケットに入れた$BaTiO_3$粉末（99.9％）を約2000℃で加熱し，室温に保持したNaClのへき開面上に蒸着した。得られた真空蒸着膜の膜厚は，多重干渉法により求めた。また化学組成については，Ba／Tiの組成比が既知である$BaTiO_3$多結晶体を標準試料としてEPMA(Electron Probe Microanalyzer)を用いて求めた。蒸着膜の加熱は基板に取り付けたまま空気中で行ない，その後約12時間かけて室温まで徐冷した。基板から剥離後，マイクログリッド上に保持し，JEM－100U及び200CXを用いて電子顕微鏡観察を行った。

6－2　実験結果と考察

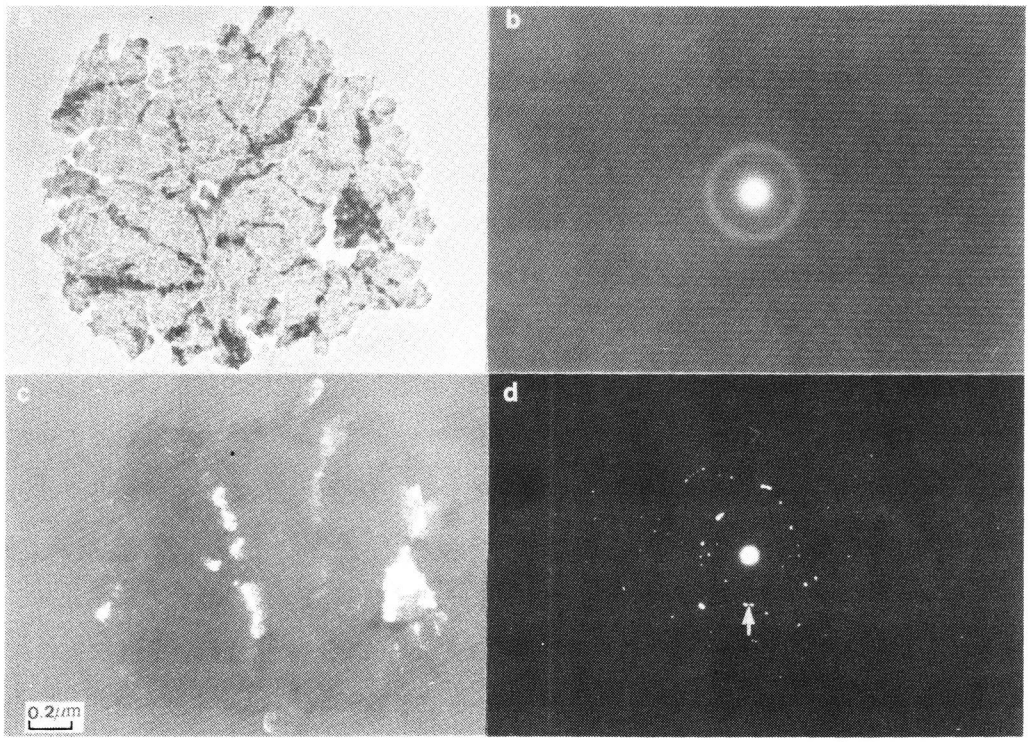


図6.1　a；$BaTiO_3$非晶質薄膜を500℃，12時間空気中で加熱した場合の電子顕微鏡像
b；aの周囲の電子回折像
c；d中の矢印で示したd＝0.34nmの回折斑点による暗視野像
d；aの結晶相の電子回折像

真空蒸着法で得られた薄膜の膜厚は約20nm，Ba／Tiの組成比は，ほぼ1：1であった。

図6.1（a）に薄膜試料を空気中，500℃で12時間加熱した場合の電子顕微鏡像を示す。図6.1（b），（d）は，各々（a）の周囲，及び中央部分からの制限視野電子回折像である。（b）はいわゆるhalo patternで加熱により非晶質相から結晶質相が成長しているのがわかる。（d）の電子回折像より$BaTiO_3$であることは同定できるが，tetragonalであるとは断定できない。一般にcubicとtetragonalを区別するためには良質の単結晶を用いて，高指数の回折斑点を比較しなければならない。その理由は，表6.1のtetragonalの$BaTiO_3$についての格子定数と粉末X線回折データ(Swanson and Fuyat, NBS資料, 1953)が示す様に，tetragonality（c／a＝1.01）が非常に小さいためである。　図6.2は市販の$BaTiO_3$多結晶体の

表6.1

$BaTiO_3$ (Barium Titanate)

System: Tetragonal

a=0.3994, c=0.4038nm (c/a=1.01)

d nm	I/I$_o$	hkl
0.403	12	001
0.399	25	100
0.2838	100	101
0.2825		110
0.2314	46	111
0.2019	12	002
0.1997	37	200
0.1802	6	102
0.1790	8	201
0.1786	7	210

(Swanson and Fuyat, NBS circular, 1953)

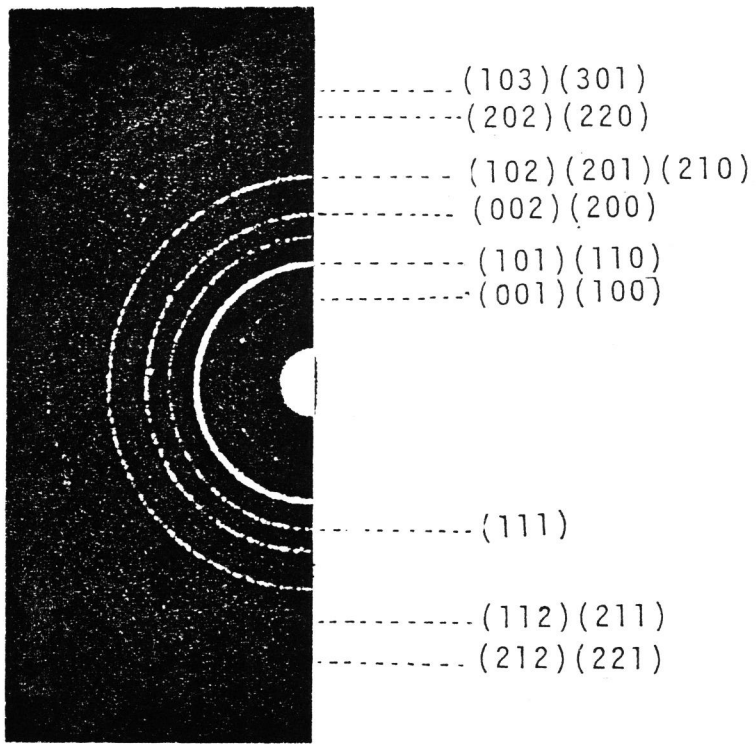


図6.2　$BaTiO_3$多結晶体の電子回折像

電子回折像である。tetragonalとして指数付けを行ったが，低指数のDebye-Scherrer環では，cubicとの区別が困難であることを示している。また，図6.1（d）の電子回折像には，矢印で示す様に，面間隔0.34 nmに相当する回折斑点もみられるが，これは$BaTiO_3$のcubicあるいはtetragonalのどちらにも属さないものである。この回折斑点を使って結像させた暗視野像を（c）に示す。（a）で比較的暗いコントラストを示している部分でBragg条件を満足していることがわかる。

図6.3（a），（b）は，薄膜試料をさらに空気中で500℃，長時間（約20時間）加熱した場合の電子顕微鏡像と電子回折像である。（b）はnet patternを示し，$BaTiO_3$の（211）を成長面とする単結晶状薄膜が成長していることがわかる。また，（b）中の矢印で示した回折斑点は0.47 nmの面間隔に対応し，$BaTiO_3$の（111）面間隔の約2倍に一致すると解釈できる。

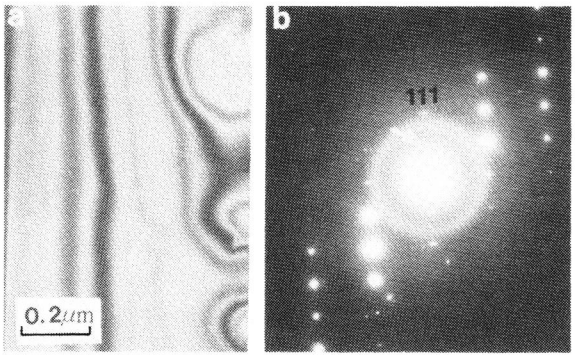


図6.3　a ；５００℃，２４時間空気中で加熱した場合の電子顕微鏡像，$BaTiO_3$の（２１１)cubic を成長面としている
b ；aの電子回折像。d＝0.47nmで$BaTiO_3$の(１１１)cubic格子面間隔の約２倍に対応する

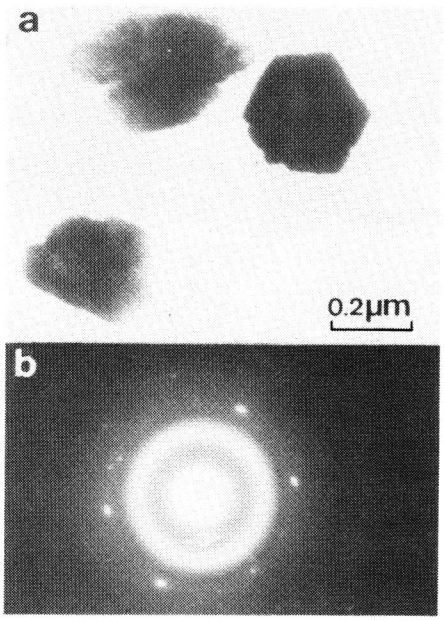


図6.4　a ；１００℃，１０時間空気中で加熱した場合の電子顕微鏡像
b ；a中の六角状の微結晶からの制限視野電子回折像
矢印の回折斑点はd＝0.47 nmの面間隔に対応

図6.4（a）は$BaTiO_3$のキュリー点（１２０℃）よりも低い１００℃で１０時間，空気中で加熱した場合の電子顕微鏡像を示す。（b）は（a）中の六角板状（直径約２００nm）に成長した結晶粒の制限視野電子回折像である。（b）中の矢印で示した

回折斑点は，0.48 nmの面間隔に対応し，後で述べる様にTiO_6八面体の2層分の間隔と一致する。以上の様に，図6.1，6.3及び6.4で得られた観察結果では,$BaTiO_3$のcubicあるいはtetragonal以外の結晶相が見い出されている。次にhexagonalの$BaTiO_3$の存在を確かめるため，図6.1と同じ試料を用いて高分解能電子顕微鏡による観察を試みた。

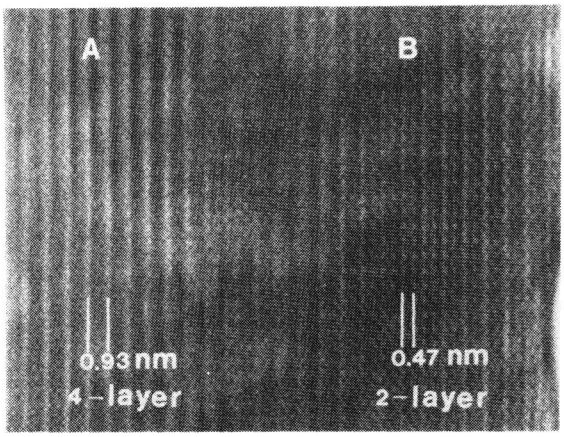


図6.5　図6.1と同じ試料の結晶格子像
A，Bは各々 hexagonal 構造の2層周期及び4層周期に対応する

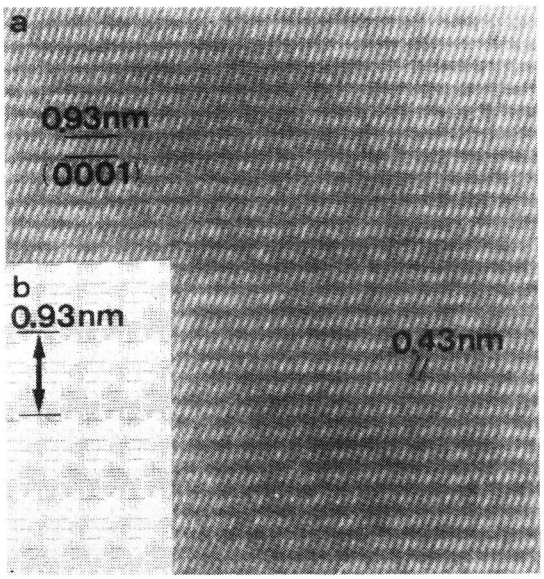


図6.6　4層周期構造の結晶格子像とmulti-slice法による計算像
電子線入射方向は〔$10\bar{1}0$〕で膜厚は約20 nm

図6.5の結晶格子像では，矢印A，Bに0.93nm及び0.47nmの周期構造がみられる。Aは〔111〕cubic 及び〔0001〕hex.の方向に沿ったTiO_6八面体の4層分，Bは同じく2層分に相当する周期である。電子線の入射方向は hexagonal の〔$11\bar{2}0$〕である。

図6.6（a），（b）は4層構造をもつ hexagonal の結晶格子像と計算像である。計算像の計算条件は，入射方向〔$10\bar{1}0$〕，膜厚20nm，C_S = 1.4 mm，C_C = 1.8 mm，Δf = 95nm under focus，加速電圧200kVである。（a）では（$10\bar{1}0$）に平行な0.43nmの fringe と（0001）に平行な0.93nmの周期が明瞭に観察できる。また4層構造をモデルとした計算像のコントラストともよく一致している。

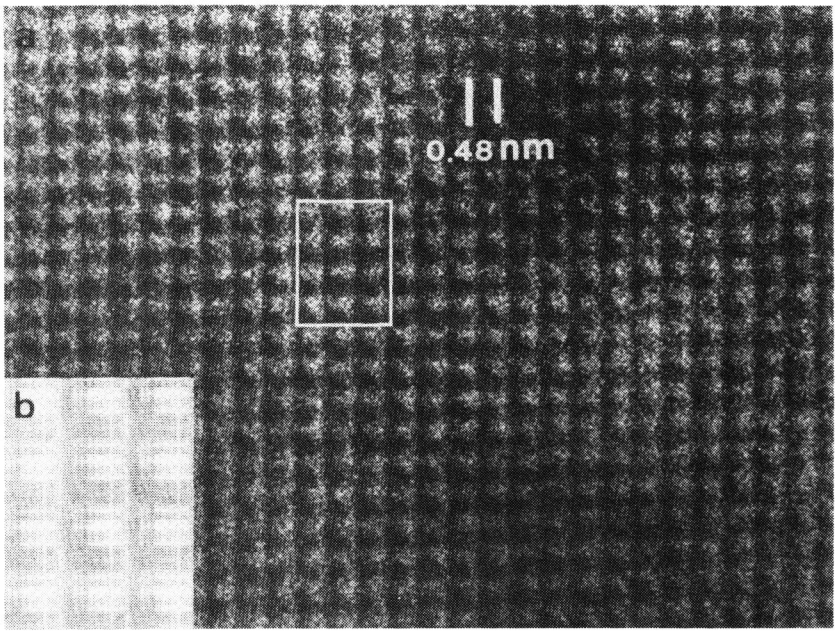


図6.7　2層周期構造を示す高分解能電子顕微鏡像と計算像

図6.7（a），（b）は2層構造をもつ hexagonal の結晶構造像と計算像である。2層構造のc軸に沿っての周期0.48nmがみられる。また（a）での白い斑点は，計算像（b）のコントラストとの比較より，Ba原子の位置を反映していることがわかる。

$BaTiO_3$のペロブスカイト構造は，図1.1（c）で既に示した様にTiO_6八面体が corner-sharing を保ちながら close-packed しており，3層構造をとっている。

また，最高温相（１４６０℃以上）は hexagonal に属し，最密充填した６層構造をとっている。この６層構造での packing の様式は図1.7（ｂ）に示す様に２つに分類される。すなわちface-sharingによるTi_2O_9グループと corner-sharing によるTiO_6グループである。実験結果より非晶質相から加熱によって得られた結晶質相は，面共有したTi_2O_9グループを含む hexagonal であり，ｃ軸方向に沿って２層及び４層の長周期構造をもつと考えられる。面共有したTi_2O_9グループの形成は，cubic においては（１１１）双晶構造の形成に対応し，Nakamura and Midorikawa(1969) による報告と一致する。ペロブスカイト構造を基本とする他の酸化物では，$BaMnO_{3-x}$系において電子線照射により６層及び１０層構造が形成されることはすでに第３章で述べた。

$BaTiO_3$薄膜の結晶化において２層及び４層構造をもつ多形(polytype)がキュリー点（１２０℃）よりも低い温度で形成されることにより，薄膜試料では強誘電性を示すtetragonal結晶相の出現が妨げられる。図1.3に$BaTiO_3$(tetragonal)におけるＴｉとＯの原子位置の変位の様子を示したが，これに起因する分極が（１１１）双晶構造の形成 — hexagonal stacking の増加 — により抑制されることになる。この事実が$BaTiO_3$薄膜において特有の現象であるとすれば，薄膜化により$BaTiO_3$の強誘電性（比誘電率）が減少することの実験的証明となる。

結　　言

本章では，真空蒸着法により作製した，$BaTiO_3$の非晶質薄膜の結晶化の過程を電子顕微鏡観察により調べた。その結果$BaTiO_3$のキュリー点（１２０℃）以下で，４層構造及び２層構造を持つ hexagonal の結晶相が観察された。６層構造のhexagonal は最高温相として安定に存在するが，これと結晶学的に類似の構造をもつ結晶相が常温において準安定的に存在することが確かめられた。原子変位型強誘電体である$BaTiO_3$では，このhexagonal stacking を含む結晶相の析出により，polarity が減少することは十分に考えられる。

今後の課題としては，不純物の影響，膜厚依存性に対する系統的な研究において，電気的特性と結晶構造の関係を明らかにすることである。特にスパッタリング法による薄膜の作成では，雰囲気ガス（例えばＡｒガス等）が薄膜形成の過程で結晶格子中

に侵入することが考えられる。この様な不純物イオンの侵入による結晶構造の変化を調べることは，薄膜物性の研究上非常に興味深い。

第7章　総　　括

本論文は，ペロブスカイト型複合酸化物及びその関連物質について，物理的分析方法である電子顕微鏡法（電子回折法と高分解能電子顕微鏡法を含む）及びX線法（けい光X線分析法と粉末X線回折法を含む）により，結晶学的立場から考察を行った基礎的研究の成果をまとめたものである。

第1章では，以下の章での説明に必要な事項（結晶構造及び分析原理）をまとめ，さらに従来の研究成果についても紹介した。第2章～第6章では筆者が行った研究の成果について述べた。

各章の内容を以下にまとめる。

第　1　章

1）本論文で主として対象としている$BaMnO_{3-x}$系複合酸化物の基礎構造であるペロブスカイト構造について概説した。

2）理想的なペロブスカイト構造を基礎として得られる種々の安定な結晶構造について述べ，さらにイオン半径と結晶構造の関係についても説明した。

3）ペロブスカイト構造と物性との関係について，強誘電性物質の代表である$BaTiO_3$を例に挙げて説明した。

4）本論文で最も関係の深い$BaMnO_{3-x}$系複合酸化物の結晶構造について，そのペロブスカイト構造からの導き方を述べ，この物質についての従来の研究成果も紹介した。

5）$BaMnO_{3-x}$系での相転移では，酸素欠損が非常に重要な働らきをしているので，特に不定比性について，その研究の歴史と定義を述べ，さらに高分解能電子顕微鏡による観察例も紹介した。

6）第2章以下で用いる物理分析法について，その原理・特徴，及び応用例について述べた。

7）高分解能電子顕微鏡法では，電子回折理論の発展と電子顕微鏡像の高分解能化について述べた。特にmulti-slice法による像強度の計算法と，コントラストに影響を与える諸因子について説明した。また材料研究への応用例も紹介した。

8）けい光X線分析法では定量補正法の一つであるfundamental parameter法について紹介した。さらに，この方法を用いる際，必要な理論けい光X線強度の算出方法について述べた。

9）粉末X線回折法では第2章のために，その分析原理と理論X線回折強度の算出方法について述べた。

第 2 章

1）けい光X線分析での定量補正法の一つであるfundamental parameter法の精度向上と迅速化を目的として，X線管球から放射されるX線スペクトル分布の新しい評価方法について提案した。

2）その結果，ターゲット物質内での吸収効果を補正することができ，Birksらの実測値とよく一致した。また特性X線強度の評価も試みた。

3）計算で得られたスペクトル分布の実用性を確かめるため，合金試料及び酸化物試料に対して定量分析を試みた。その結果，化学分析値と良い一致が得られた。また薄膜試料に対する組成と膜厚の同時分析法についても検討した。

4）次に，粉末X線回折法での理論X線強度を基にして，回折線の裾の広がりを考慮した回折プロフィールの作図方法を検討した。

5）$KTaO_3$多結晶体について解析を試み，計算及び実測による回折プロフィールを比較したところ良く一致した。

6）第3章以下で対象とした層状構造をもつ結晶の場合も回折プロフィールが得られる様に入力方法を工夫し，計算を容易にした。

第 3 章

1）$BaMnO_3$の2H相について，理論計算を併用した粉末X線回折法による同定と電

子顕微鏡観察を行い，その結果Hardyらの文献値と良い一致を得た。

2）さらに高温での熱分解反応により得られた生成物では，酸素欠損が生じhexagonalのc軸方向に沿ってのorderingに伴う長周期化が起っていることがわかった。

3）電子顕微鏡内での電子線照射による相変化を連続的に観察することにより，長周期構造の周期性及び形成機構についての知見を得た。

4）長周期構造の形成過程においては酸素欠損と，それに伴うMn原子の価数変化が重要な働らきをしていることがわかった。

5）電子線を弱く照射すると10層構造，強く照射すると6層構造が形成されることが観察された。いずれも酸素欠損により引き起こされたshearが原因で形成されたもので $\pm \frac{1}{3}[1\bar{1}0]$ のshear vectorを周期的に持っていることがわかった。

6）提案した構造モデルより10層構造では20％，6層構造では33％のcubic stackingを持っていることがわかった。

第 4 章

1）$BaMnO_3$（2H構造）のMn-siteにTaイオンあるいはZnイオンを固溶させた結晶相において，hexagonalのc軸方向に沿ってのorderingを観察した。

2）特にTaイオンを固溶させた場合，その固溶の程度により，10層構造及び12層構造の存在が確かめられた。

3）orderingに伴う長周期構造の形成過程では，TaイオンあるいはZnイオンの固溶により生じたMnO_6八面体間のrepulsionがshearの生成を促すという重要な働きをしていることがわかった。

第 5 章

1）$BaMnO_3$（2H構造)のBa-siteにSrイオンあるいはCaイオンを固溶させた結晶相において，hexagonalのc軸方向に沿ってのorderingを観察した。

2）Caイオンを固溶させた場合では，8層構造の形成とさらに$(104)_{8H}$を双晶面とする双晶構造も観察された。

3）Ｓｒイオンを固溶させると，４層構造が形成され，$SrMnO_3$ の結晶構造と同じ周期構造を持つことがわかった。

4） hexagonalのｃ軸に沿っての長周期構造の形成過程においては，BaO_3層へのＳｒイオンあるいは，Ｃａイオンの固溶による層間隔の縮小がshearの生成を引き起こしていることがわかった。

5）以上の長周期構造の形成機構は，MnO_6八面体間に生じる repulsion が直接関与している点で，第３章，第４章で提案した機構と本質的に同じであり，提案した機構を支持するものである。

第　6　章

1）真空蒸着法で作製した$BaTiO_3$ 非晶質薄膜を結晶化させた結果， hexagonal の２層構造と４層構造をもつ結晶相が観察された。

2）キュリー点（１２０℃）より低い温度領域で準安定相として，最高温相の６層構造 (hexagonal) と類似の構造が存在することが確かめられた。

3）常温における２層構造と４層構造の形成は，原子変位型強誘電体である$BaTiO_3$ のpolarityを減少させる結晶構造を有することがわかった。

4）$BaTiO_3$ の強誘電性が薄膜試料において著しく減少するという実験事実に対する結晶学的説明が得られた。

全章にわたる今後の課題として次の点が挙げられる。

1）$BaMnO_{3-x}$ 系複合酸化物の相転移機構では，酸素欠損が重要な働きをしているが，高分解能電子顕微鏡の撮影条件を厳密に設定し，この酸素原子が欠損して行く様子を連続的に観察する。

2）固溶原子の固溶位置をさらに精度良く，電子顕微鏡像より直接決定するための撮影条件を検討する。

3）特に薄膜試料の場合，電子顕微鏡内での真空蒸着により異種原子を極微量に固溶させ，その過程を追跡することは固溶の状態を原子オーダーで観察できる可能性が

あり大変興味深い。

4）結晶構造と構成元素の原子価との関係を対応づけるため，たとえば微小領域の分析可能なＥＳＣＡ(Electron Spectroscopy for Chemical Analysis)に相当する機能を持った分析方法が電子顕微鏡内で使用できれば，得られる情報は非常に正確なものとなる。

References

Allpress, J.G., Sanders, J.V. & Wadsley, A.D. (1969). Acta Cryst. B25, 1156

Amelinckx, S. & Landuyt, J.Van, (1970). "The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids", (North-Holland, Amsterdam) p.295

Anderson, J.S. & Hyde, B.G. (1967). J. Phys. Chem. Solids, **28**, 1393

Anderson, J.S. (1973). J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1107

Bethe, H.A. (1928). Ann. Phys. Lpz, **87**, 55

Birks, L.S. (1969). "X-ray Spectrochemical Analysis", 2nd Ed. p.121 (Interscience, New York)

Bursill, L.A. & Hyde, B.G. (1975). "Progress in Solid State Chemistry", Vol.7 (Permagon Press, New York)

Chamberland, B.L. Sleight, A.W. & Weiher, J.F. (1970). J. Solid State Chem. **1**, 506

Cowley, J.M. & Moodie, A.F. (1957). Acta Cryst. **10**, 609

Cowley, J.M. (1959). Acta Cryst. **12**, 367

Cowley, J.M. (1976). Ann. Rev. Materials Sci. **6**, 53

Criss, J.W. & Birks, L.S. (1968). Anal. Chem. **40**, 1080

Cullity, B.D. (1956). "Elements of X-ray Diffraction" (Addison-Wesley)

Darwin, C.G. (1914). Phil. Mag. **27**, 315 and 675

DeVries, R.C. (1959). J. Amer. Ceram. Soc. **42**, 547

Donohue, P.C., Katz, L. & Word, R. (1966). Inorg. Chem. **5**, No.3, 339

Doyle, P.A. & Turner, P.S. (1968). Acta Cryst. A24, 1390

Feldman, C. (1955). Rev. Sci. Instrum., **26**, 463

Frank, J. (1973). Optik. **38**, 519

Fukuhara, A., Komoda, T. & Tadano, B. (1966, 1967). Optik, **24**, 513

Galasso, F.S. (1970). "Structure and Properties of Inorganic

Solids" (Pergamon Press Inc.)
Gilfrich, J.V. & Birks, L.S. (1968). Anal. Chem. **40**, 1077
Goodenough, J.B. (1970). "Ladolt-Bornstin Numerical Date and Functional Relationships in Technology New Series" Vol. III/4a (Springer) p.131
Green, M. (1961). "X-ray Optics and X-ray Microanalysis" p.361 (Academic Press, New York)
Hanszen, K.J. & Trepte, L. (1971). Optik, **32**, 519
Hardy, A. (1962). Acta Cryst. **15**, 179
Hashimoto, H. & Naiki, T. (1959). J. Phys. Soc. Jpn. **13**, 764
Hashimoto, H. & Watanabe, H. (1960). Nature London **188**, 571
Hashimoto, H. Mannami, M. & Naiki, T. (1969). Proc. Roy. Soc. London **253**, 459
Hashimoto, H., Kamei, S. & Endoh, H. (1971). Memories Kyoto Tech. Univ. **20**, 1
Hashimoto, H., Kumao, A. Endoh, H. Nissen, H.U., Ono, A & Watanabe, E. (1975). Proc. EMAG Conf., (Bristol) p.245
Hashimoto, H. Endoh, H. Tanji, T. Ono, A. & Watanabe, E. (1977) J. Phys. Soc. Jpn **42**, 1073
Hashimoto, H. Endoh, H., Takai, Y., Tomioka, H. & Yokota, Y. (1978-79). Chemica Scripta. **14**, 23
Heinrich, K.F.J., "The Electron Microprobe" (1966). (John Wiley & Son Inc.)
Hippel, A. von. (1946). J. Ind. Eng. Chem. **28**, 1097
Hirotsu, Y. & Sato, H. (1980). Mat. Res. Bull, **15**, 41
Hirotsu, Y. Tsunashita, Y. & Nagakura, S. (1982). J. Solid State Chemistry **13**, 33
Howie, A. & Whelan, M.J. (1961). Proc. Roy. Soc. A263, 217
Hutchison, J.L. & Jacobson, A.J. (1975). Acta Cryst. B31, 1442
Hutchison, J.L. & Jacobson, A.L. (1977). J. Solid. State Chem. **20**, 417

Hutchison, J.L. (1978-1979). Chemica Scripta. **14**, 181
Ichinokawa, T. (1966). Japan Analyst **15**, 302
Iijima, S. (1971). J. Appl. Phys. **42**, 589
Iijima, S. (1973). Acta Cryst. A29, 18
Iijima, S. & Allpress, J.G. (1974). Acta Cryst. A30, 29
飯島義雄, (1984). 真空, **27**, 150
International Tables for X-ray Crystallography (1959). Kynoch Press, Bermingham Vol.III p.342
Ishida, Y. & Ichinose, H. (1977). Proc. 5th Int. Conf. HVEM (Kyoto) Vol.1, 603
Jacobson, A.J. & Hutchison, J.L. (1976). J. Chem. Soc. Chem. Commun. 116
掛川一幸, 山村 博, 白崎信一, (1978). "無機材質研究所報告書第16号 (科学技術庁)"
高良和武, 菊田惺志, (1979). "X線回折技術" (東京大学出版会)
Kramers, H.A. (1923). Phil. Mag. **46**, 836
Kay, H.F. & Vousden, P. (1949). Phil. Mag. **40**, 1019
Klug, H.P. & Alexander, L. (1954). "X-ray Diffraction Procedure" (John Wiley & Son Inc.)
Krivanek, O.L. Isoda, S. & Kobayashi, K. (1977). Phil. Mag. **36**, 931
Kyser, D.F. & Murata, K. (1974) IBM J. Res. and Devel, **18**, No.4 352
Longo, J.M. & Kafalas, J.A. (1968). Mater. Res. Bull. **3**, 687
Menter, J.W. (1956). Proc. Roy. Soc. A236, 119
三井利夫, 達崎 達, 中村英二, (1969). "強誘電体" (槇書店版)
水谷惟恭, 林 宏哉, 北沢章生, 加藤誠軌, (1971). 工業化学雑誌 Vol.74. 6, 1094
Muller, E.K., Nicholsen, J. & Turner, G.L. (1963). J. Electrochem. Soc. **110**, 969
Murata, M. & Shibahara, H. (1981). X-Ray Spectrometry, **10**, 41

中平光興, (1973). "結晶化学" (講談社)
Nakamura, T. & Midorikawa, M. (1969). J. Phys. Soc. Jpn **21**, 1453
Negas, T. & Roth, R.S. (1970). J. Solid State Chem. **1**, 409
Negas, T. & Roth, R.S. (1971). J. Solid State Chem. **3**, 323
O'Keefe, M.A. (1973). Acta Cryst. A29, 389
Quill, Z. (1962). Anorg. Chem. (ASTM Cards No.2-0822)
Tanaka, M. & Honjo, G. (1964). J. Phys. Soc. Jpn 19, 954
Roth, R.S. (1957). J. Res. Natio. Bure. Stand. **58**, 75
Rasberry, S.D. & Heinrich, K.F.J. (1974). Anal. Chem. **46**, 81
桜井敏雄, (1972). "X線結晶解析" (裳華房)
Scherzer, O. (1949). J. Appl. Phys. **20**, 20
Sherman, J. (1955). Spectrochim. Acta **7**, 283
Shibahara, H., Mushimoto, S. & Murata, M. (1979). Advances in X-ray Chemical Analysis, Japan **11**, 177 (in Japanese)
Shibahara, H. & Murata, M. (1980). Bunseki Kagaku **29**, No.2 843 (in Japanese)
Shibahara, H., Kayahara, H., Mushimoto, S. & Murata, M. (1981) X-ray Chemical Analysis, Japan **13**, 95 (in Japanese)
Shibahara, H. & Tasato, N. (1983a). Ann. Rep. of Res. in Sci. Educ. **13**, 11 (in Japanese)
Shibahara, H. & Hashimoto, H. (1983b). Proc. 7th Int. Conf. on Crystal Growth (Stuttgart), 2.81
Shibahara, H. & Hashimoto, H. (1983c). J. Crystal Growth **65**, 683
Shibahara, H. & Hashimoto, H. (1983d). Proc. 9th Inter. Vacuum Cong. and 5th Inter. Conf. on Solid Surfaces (Madrid) 151
Shibahara, H. & Hashimoto, H. (1984a). J. Crystal Growth **67**, 262
Shibahara, H. & Hashimoto, H. (1984b). to be submitted.
Shibahara, H. & Hashimoto, H. (1984c). Proc. 3rd Asia Pacific Conference on Electron Microscopy (Singapore)
Shiraiwa, T. & Fujino, N. (1966). Jpn. J. Appl. Phys. **5**, 886

Shirane, G., Jone, F. & Pepinsky, R. (1955). Proc. IRE. **43**, 1738

Springer, G. (1971). Neues Jahrb. Mineral. Abh. 106(3), 241

Syono, Y., Akimoto, S. & Kohn, K. (1969). J. Phys. Soc. Jpn **20**, 993

Tomashpoliski, Y.Y. (1974). Ferroelectrics **7**, 253

Uyeda, N., Kobayashi, T., Suito, E., Harada, Y. & Watanabe, M. (1972). J. Appl. Phys. **46**, 5181

山中高光, (1980). 日本結晶学会誌 **22**, 226

List of publication

(1) H. Shibahara and H. Hashimoto;
J. Crystal Growth **65** (1983) 683
"Electron Microscopic Study on New Phases of $BaMnO_{3-x}$ Formed by Electron Irradiation"

(2) H. Shibahara and H. Hashimoto;
J. Crystal Growth **67** (1984) 27
"Electron Microscope Study of the Crystallization from Amorphous Phase in $BaTiO_3$ Thin Films"

(3) H. Shibahara and H. Hashimoto;
J. Appl. Cryst. **13** (1980) 591
"Electron Microscopic Study of Small Particles of Tungsten Oxide Formed by the Evaporation of Tungsten Trioxide"

(4) H. Shibahara and H. Hashimoto;
Proc. 7th Int. Conf. on Crystal Growth (Stuttgart), 2.81 (1983)
"Electron Microscopic Study on New Phases of $BaMnO_{3-x}$ Formed by Electron Irradiation"

(5) H. Shibahara and H. Hashimoto;
Proc. 9th Inter. Vacuum Cong. and 5th Inter. Conf. on Solid Surfaces (Madrid), 151 (1983)
"Electron Microscopic Study of Crystallization of Amorphous Barium Titanate Thin Film"

(6) H. Shibahara and H. Hashimoto;
Proc. 3rd Asia-Pacific Conf. on Electron Microscopy (Singapore), 190 (1984)
"Electron Microscope Study on the Modification of $BaMnO_{3-x}$ Formed by Various Cation Substitution"

(7) H. Shibahara and M. Murata;
分析化学 **29**, No.12 (1980) 843
"Application of Monte Carlo Method for the fluorescence

X-ray analysis of thin films" (in Japanese)

(8) H. Shibahara, S. Mushimoto and M. Murata;
X線分析の進歩 **11** (1979) 177
"Estimation of the Spectral Distribution from X-ray Tubes for Quantitative X-ray Analysis" (in Japanese)

(9) H. Shibahara, H. Kayahara, S. Mushimoto and M. Murata;
X線分析の進歩 **13** (1981) 95
"Simultaneous Determination of Composition and Thickness of (PbLa)(ZrTi)O_3 Film by Fluorescence X-ray Analysis" (in Japanese)

(10) H. Shibahara, S. Mushimoto and M. Murata;
X線分析の進歩 **10** (1978) 21
"Advances in X-ray Microanalyzer to Determine the Arrangement in Multiple Thin Film Layers" (in Japanese)

(11) H. Shibahara and N. Tasato;
京都教育大学理科教育年報 **13** (1983) 11
"Computer Simulation of X-ray Powder Diffraction Method on Experiments in Teaching" (in Japanese)

(12) M. Murata and H. Shibahara;
X-Ray Spectrometry **10**, No.1 (1980) 41
"An Evaluation of X-Ray Tube Spectra for Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis"

(13) C. Kaito, K. Fujita, H. Shibahara and M. Shiojiri;
Jpn. J. Appl. Phys. **16**, No.5 (1977) 697
"Electron Microscopic Study of Metal Oxide Smoke Particles Prepared by Burning Metals in Ar-O_2 Gas"

(14) H. Shibahara and H. Hashimoto;
in submitting to Acta Cryst.

謝　　辞

本研究の遂行と論文作成にあたっては，多くの方々の御指導と御援助を頂いた。まず，大阪大学工学部応用物理学教室の橋本初次郎教授には，研究過程において懇切な御指導を頂き，また論文の作成については有益な御助言を賜りました。ここに深甚の謝意を表します。

橋本研究室の志水隆一助教授，上田一之助手には，終始暖かい励ましを頂きました。特に遠藤久満助手には，著者の大学時代から10数年間にわたり熱心な御指導と励ましを頂きました。また，電子顕微鏡像のコントラスト計算では有益な御助言も頂きました。ここに深く感謝致します。

応用物理学教室の三石明善教授，南　茂夫教授，輿地斐男教授，産業科学研究所の小泉光恵教授には，本論文作成にあたって詳しく検討して頂き，深く感謝致します。

応用物理学教室第三講座の諸兄には，一方ならぬ御支援を頂き，ここに謝意を表します。

また，著者がセラミックス材料に深い興味を持つようになった，株式会社村田製作所の勤務時代には，多くの方々に御世話になりました。ここに謝意を表します。

本研究を遂行する上で，終始励ましと御協力を頂いた，京都教育大学の前田繁男教授に心から御礼申し上げます。

著者が京都工芸繊維大学在学中の4回生時に，卒業論文生として物理学教室で橋本初次郎教授の御指導を受けることができ，それが電子顕微鏡との最初の出逢いとなりました。それ以来，10数年間，電子顕微鏡を通じて計り知れない多くの事を学びました。この様な機会を与えて下さった京都工芸繊維大学物理学教室の塩尻　詢教授，能尾章宏助教授，工業化学科の西川友三教授に厚く御礼申し上げます。