



Title	高分解能電子顕微鏡による銅の初期酸化の中間生成物の結晶構造解析に関する研究
Author(s)	関, 若男
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34751">https://hdl.handle.net/11094/34751</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	かん	じやく	なん
	関	若	男
学位の種類	工	学	博 士
学位記番号	第	6752	号
学位授与の日付	昭和60年3月4日		
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当		
学位論文題目	高分解能電子顕微鏡による銅の初期酸化の中間生成物の結晶構造解析に関する研究		
論文審査委員	(主査) 教授 橋本初次郎		
	教授 南 茂夫	教授 三石 明善	教授 興地 斐男
	教授 笠井 暢民	教授 小泉 光恵	

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、高分解能電子顕微鏡法（HREM）を用いて銅の初期酸化における中間生成物である  $\text{Cu}_4\text{O}$ 、 $\text{Cu}_8\text{O}$ 、 $\text{Cu}_{64}\text{O}$  について、原子配列の直接観察と、動力学的電子回折理論に基づく結像理論計算との対比によって、それらの結晶構造解析を行なった研究について述べたものであり、5章から成っている。

第1章では、本研究を進める上で基礎となる透過型電子顕微鏡の構造ならびに格子像のコントラストを解釈するための電子回折と電子顕微鏡による金属の酸化、特に銅の初期酸化についての研究現状について述べ、本研究の占める位置と意義を明らかにしている。

第2章では、最初に見出した初期酸化過程において形成される中間生成物を生成するための実験方法について述べ、観察された像コントラストとその電子回折像より、その中間生成物が  $\text{Cu}_4\text{O}$  という非化学量論的な酸化物であることを見出し考察を行っている。

第3章では、酸素の量がさらに少ない中間酸化物を3～4種類の実験方法により見出し、高分解能電子顕微鏡による実験とシミュレーション結果との比較検討を行い、実験で得られた全データから  $\text{Cu}_8\text{O}$  の構造モデルを決定するに至った過程ならびに結論について述べている。

第4章では、 $\text{Cu}_8\text{O}$  より酸素の量が著しく少ない中間生成物を発見し、この結晶の電子回折パターンと  $\text{Cu}_8\text{O}$  のそれとは相似であるので、 $\text{Cu}_8\text{O}$  に対して行なった構造解析法を適用した結果について述べ、これが  $\text{Cu}_{64}\text{O}$  であると推定している。又、特に格子像形成における問題について詳しい検討を加えている。

第5章においては、第1章から第4章までの内容を総括すると共に、今後の初期酸化の研究と高分解能電子顕微鏡法の応用についての展望について述べている。

## 論文の審査結果の要旨

高分解能電子顕微鏡の発達と電子回折理論および結像理論の発展により、固体の微小領域の原子構造研究が実施されているがその大部分はX線回折法等で得られた結晶構造をもとにしている。

本論文は銅の初期酸化過程に現われるX線回折法では解析できない微小な酸化物結晶について、電子顕微鏡像と電子回折像による実験観察と像コントラストの理論解釈によりそれらが未知の三種類の酸化物であることを見出しその構造を明らかにしたものである。

主な成果を要約すると次の通りである。

最初に見出した酸化物は加熱により銅表面に作られた約 $3000\text{Å}$ の大きさをもつ薄膜状 $\text{Cu}_4\text{O}$ でこれが斜方晶系に属することを明らかにし、その格子定数、原子位置、空間群を明らかにしている。又この結晶には二種類の長周期構造が存在することをみとめ、これが酸素原子の存在位置により生ずることを像コントラストの計算より明らかにしている。

又酸素量が更に少い $\text{Cu}_8\text{O}$ 、 $\text{Cu}_{64}\text{O}$ の微結晶が3種類の異なる酸化方法で銅表面に形成されることをみとめ、これらが底心斜方格子をもつことを明らかにし、その格子定数、原子位置、空間群を明らかにしている。

以上の研究成果は従来、銅の酸化物として知られていた $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ の他に新たな結晶構造をもつ中間生成物が存在することを高分解能電子顕微鏡法により指摘したものであり、この方法が微小領域の結晶構造解析に有用であることを裏付けるのみならず、この成果は金属の初期酸化過程について新しい知見を与えるものであり、材料科学および応用理学へ貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。