

氏名(本籍)	さか 坂	ぐち 口	いざお 勲	(鹿児島県)
学位の種類	博士(理学)			
学位記番号	博甲第1,233号			
学位授与年月日	平成6年3月25日			
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
審査研究科	地球科学研究科			
学位論文題目	Cation Diffusion in Single-Crystal MgO (MgO単結晶中の陽イオン拡散)			
主査	筑波大学教授	理学博士	末野重穂	
副査	筑波大学助教授	理学博士	栗田敬	
副査	筑波大学助教授	理学博士	中野孝教	
副査	筑波大学助教授	理学博士	宮野敬	

論文の要旨

本研究は二次オイン質量分析計(SIMS)という微小領域分析,微量元素分析,同位体分析,全元素分析が可能な優れた分析機器を応用した新しい実験手法により, MgO単結晶中への陽イオンの不純物拡散に関する精密測定研究を行い, それらのデータから元素拡散の法則性や, 拡散と母結晶の物性との関係を導きだすことを目的としている。

第I章では上記の目的のためには, 単純な結晶構造の母結晶に対し数多くの元素を拡散させる系統的研究が必要であることと, そのため MgO を取り上げた理由を述べている。

第II章では固体内拡散に関する基礎的な知識としての, 拡散方程式, 表面濃度一定の解や薄膜源の解の導出, 拡散係数の温度依存性や拡散メカニズムの記述などをまとめている。

第III章はこれまでに報告された MgO 単結晶中の格子拡散の表にまとめた。

第IV章は実験・測定法の記述である。MgO 拡散母体結晶の準備法や高温炉内加熱により目的元素を MgO 内へ拡散させる手法を述べている。SIMS による拡散元素の分析は, $^{16}\text{O}^-$ の1次イオンにより試料表面を掘削しつつ, そこから発生する2次イオンとして測定する。重要な点は, 核元素が $1\ \mu\text{m}$ の深さまで拡散したところで加熱を止める点で, この事により, 測定される拡散プロファイルが, 主要曲線部分とテイル直線部分に分離可能となり, それらは後述するように, それぞれ格子拡散と転位拡散に対応する。

第V章は本論文の中心的な章であり, 各セクションで結果と議論を示した。

V-1は, 拡散プロファイル中の直線のテイルの原因解明のための Ca 拡散実験を述べる。実験は機械研磨仕上げ, 化学研磨仕上げ, へきかい面の3種類の表面処理の異なった MgO 試料について行っ

た。化学研磨仕上げとへきかい面の試料からの Ca プロファイルは直線テール部分がなく、従って格子拡散でのみ拡散していることが明らかになった。一方、機械研磨仕上げの試料の拡散プロファイルは低濃度側には直線テール部分が存在し、これはこの試料表面に機械研磨により導入された高密度転位相があり、この領域では Ca が転位等の高速拡散路を拡散したためであると結論された。このような研磨試料を用いることにより、拡散プロファイル中に格子拡散と転位拡散の領域が区別されて、同時に且つ独立に測定することが可能となる。

V-2 と V-3 は、Li, Na, Si, P, Sr の 5 種類の拡散の結果を示したものである。この研究の拡散係数の大きさから元素を 2 種類に分類できることを明らかにした。この理由はイオン半径などの幾何学的特徴で説明した。

V-4 は、 ^{26}Mg 自己拡散についての報告である。決定された活性化エネルギーは空孔機構の活性化エネルギーに一致し、これにより自己拡散は空孔機構で起こっていると結論した。

V-5 は、遷移金属元素の拡散についてで、遷移金属元素は Mg と同様に単純酸化物を作り、ほぼ同じ格子定数である。このような元素の拡散を研究することで、イオンの結晶化学的特性と拡散の関係を議論できる。この研究結果から拡散係数と各元素の電子分極率との相関性が見いだされた。

V-6 は、5 種の 3 価のイオンについての報告であり、速い Al, Cr, Sc と、遅い Y と Tb に分けられ、得られた拡散の活性化エネルギーはイオン半径の増加にともなって減少している。

V-7 は、本研究のまとめで、16種類の元素の拡散と MgO 母結晶の物性との関係を示し、その温度依存性（振動項 (Do) と活性化エネルギー (H)) を決定した。本研究で測定された元素は、この関係で格子拡散と転位拡散の両方でイオン半径などの元素の結晶化学的条件に基づき 2 本の直線に分離した。各直線上での並びは、電子分極率の大きさとの相関が見られた。さらに各々の直線の勾配は、MgO の弾性定数の温度係数と融点から計算される理論値に一致した。

審 査 の 要 旨

物質中の原子の移動現象である元素拡散は、重要且つ基本的な物理定数であるため、その測定研究はこれまでも広く行われてきた。しかしながら、従来報告された拡散係数データは相互のばらつきがあまりにも大きく、拡散現象を論理的に整理するためのデータとして使用する事は難しい。本研究では、SIMS を利用することにより、従来不可能であった格子拡散と転位拡散を分離して精密に測定する新しい研究手法を開発した。その手法により、MgO 単結晶における 16 種の元素の格子拡散係数と転位拡散係数を精密に測定し、その温度依存性と活性化エネルギーを決定した。その結果、それらのデータを基礎としての解析により、各元素の拡散機構は主成分元素のイオン半径に関連して 2 種に分けられることや、係数の高低の順序には電子分極率との相関性があることを見出すなど拡散機構の理解に貢献する多くの新しい結果が得られ、この研究の意義は大きい。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。