

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	薄膜試料への超高压印加手法の開発と物質変換
Title(English)	Development of a Method for Applying Ultrahigh-Pressure to Thin-Film Samples and Material Transformation
著者(和文)	笹原 悠輝
Author(English)	Yuki Sasahara
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11790号, 授与年月日:2022年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:一杉 太郎,大友 明,東 正樹,清水 亮太,松石 聡
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11790号, Conferred date:2022/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	要約
Type(English)	Outline

薄膜試料への超高圧印加手法の開発 と物質変換

東京工業大学 物質理工学院 応用化学系 応用化学コース
一杉太郎・清水亮太研究室 笹原 悠輝

本論文は、「薄膜試料への超高圧印加手法の開発と物質変換」と題し、準安定構造を有する新物質合成に向け、薄膜試料に対して超高圧処理を行うためのセルの開発とその効果について研究した内容であり、全6章で構成されている。

第1章「序論」では、研究の背景として、

- 新物質合成の意義と、準安定構造に着目する意義
- 超高圧力を活用した物質研究の特徴・利点・課題
- エピタキシャル薄膜技術を活用した準安定物質に関する研究の特徴・利点・課題
- 薄膜試料に対する超高圧印加で生じる現象と先行研究

の4点について記している。そして、研究背景を踏まえた上で、本研究の目的と研究を実施するための指針について記している。

第2章「実験手法」では、本研究で用いた超高圧合成（川井型マルチアンビル装置）、薄膜合成（パルスレーザー堆積装置）、結晶構造評価と相同定（X線回折装置とラマン分光装置）、断面観察（透過型電子顕微鏡、走査透過型電子顕微鏡、エネルギー分散型X線分光装置）と観察に向けた試料の加工（収束イオンビーム装置）、表面観察（走査型電子顕微鏡、原子間力顕微鏡、偏光顕微鏡）、光学特性評価（紫外-可視-近赤外分光光度計）、水素密度評価（二次イオン質量分析装置）に関する各装置と手法の原理について記している。

第3章「薄膜試料に対する超高圧印加技術の開発」では、本研究の核となる薄膜試料への超高圧印加技術の開発について議論している。従来のバルク体合成用のセルを、薄膜試料にそのまま適用した場合の課題を考察し、実験手法の提案と開発に取り組んだ結果を記載している。セルの形状や構造と、実験プロセスを最適化することにより、薄膜試料を破損させずに超高圧処理できることを示し

ている。さらにその技術を活用することにより、合計 13 材質・22 方位の基板に超高圧印加し、9 材質の基板について、超高圧実験が可能であることを見出している。

第 4 章「高圧相 α - PbO_2 型 TiO_2 エピタキシャル薄膜の合成」では、多くの多形を有する TiO_2 に着目し、様々な TiO_2 相 (rutile 型、anatase 型、非晶質) を前駆体として薄膜作製し、その薄膜に対する超高圧印加による物質変換について検討している。第 3 章で開発した手法により、 α - PbO_2 型 TiO_2 の単相エピタキシャル薄膜合成に初めて成功し、従来の「非平衡な合成プロセスにより高圧相薄膜を合成する」という手法に対して、「熱力学的に高圧相が安定化する領域で処理して高圧相薄膜を合成する」という本手法の有効性を示している。また、大型の単結晶育成が困難な α - PbO_2 型 TiO_2 の単相エピタキシャル薄膜を合成し、その光学特性を明らかにしている。さらに、結晶構造を精査し、超高圧印加に伴う相転移機構の議論を行い、同じ物質間の相転移においても使用する基板ごとに相転移機構が異なることを見出している。

第 5 章「大気圧下で不安定な高圧相ペロブスカイト型 CaSiO_3 の大気圧下回収の検討」では、大気圧下では非晶質化するとされるペロブスカイト型 CaSiO_3 に着目し、エピタキシャル安定化によりその大気圧下回収を試みた結果について述べている。ペロブスカイト構造を有する基板 ($\text{YAlO}_3(001)_o$) 上に堆積した CaSiO_3 薄膜に対する超高圧処理により、基板に拘束されたペロブスカイト構造を有する薄膜結晶の合成に成功している。得られた薄膜には、基板や圧媒体から元素拡散が生じていたが、加熱により非晶質化したことから全組成領域で準安定構造であることを確認している。また、格子定数が小さい (バルク体のペロブスカイト型 CaSiO_3 と同程度) 成分のみが 200°C 以下の低温で非晶質化することを見出し、 CaSiO_3 に近い組成の薄膜結晶の存在を示唆する結果を得ている。

第 6 章「結論」では、本論文の総括を行い、「先行研究と比較」、「本研究の限界とその対処」、「今後の展望」について示している。第 1 章から第 5 章の内容を総括した上で、先行研究から拡大された圧力範囲によって、新たに開拓できるようになった研究について議論している。続いて、そのような研究を行うにあたり、薄膜ならではの避けられない課題と、化学的な観点からその影響を最小限に抑えるための「研究対象物質」、「基板」、「圧媒体」の選択方法を示している。最後に、そのような課題を乗り越えた先に、開発した手法で展開可能な将来の研究について示している。