

氏 名	せ 古 あつ と 世 古 敦 人
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学位記番号	工 博 第 2750 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 材 料 工 学 専 攻
学位論文題目	Phase stability and structure of oxides from first principles (第一原理に基づいた酸化物の相安定性と構造)
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 功 教 授 乾 晴 行 教 授 酒 井 明

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、酸化物の状態図および相安定性に関して、第一原理計算と統計力学手法に基づいて定量的な熱力学計算を行ったものであり、8章からなっている。

第1章は序論であり、酸化物をはじめとする材料全般に対する状態図の重要性、および理論計算に基づいた状態図研究に関する背景について述べている。

第2章では、第一原理計算から状態図を計算するための統計力学的手法であるクラスター展開法、クラスター変分法、およびモンテカルロ法について具体的に説明している。

第3章では、ZnO および ZnO-MgO 擬二元系における構造相転移の圧力依存性に関する定量的計算を行っている。ZnO は約 9GPa の高圧下においてウルツ鉱型 (w) から岩塩型 (rs) に相転移することが知られている。一方で第一原理計算により、w-rs 転移圧は 8.5-14.5GPa と見積もられている。しかし、これらの計算においては格子振動の効果が考慮されておらず、高温における相転移挙動は十分に理解されていない。本研究では、ZnO における圧力誘起相転移の温度依存性を第一原理計算により評価している。さらに MgO の添加による転移圧の変化を調べている。格子振動の効果は擬調和近似によって取り入れ、ZnO-MgO 擬二元系での相互作用エネルギーの評価には、クラスター展開法を用い、エントロピーの算出にはクラスター変分法を用いた。その結果、w-rs 相転移圧の温度依存性は負の勾配を持ち、報告されている実験結果と一致した。これは rs 相における振動のエントロピーが w 相に較べて相対的に大きいことに起因する。また、MgO を添加した場合、ZnO の w-rs 転移圧が減少することを明らかにした。ZnO 中における MgO の固溶限以下においては、rs 相の MgO が w 相に較べて相対的に安定であるため転移圧は減少する。一方、固溶限以上では、w-rs 二相共存状態から rs 相への転移による配置のエントロピー変化が、転移圧を減少させる因子の中で最も支配的であることを解明した。

第4章から第6章では、第一原理計算によるスピネル酸化物における基底状態の構造と規則不規則転移に関する研究を行っている。規則不規則転移は、古くから合金や無機化合物、不定比化合物において広く実験的研究が行われている。近年になり、単純な構造を持つ合金においては、第一原理計算により規則不規則転移を予測する研究が行われ成功を収めていた。しかし複雑な構造を持つ複合酸化物や不定比化合物においては、ほとんど計算例がなかった。本研究では、第一原理計算により、複雑な構造を持つ複合酸化物における規則不規則転移を定量的に評価することを目的としている。モデル系として複合酸化物の一種であるスピネル酸化物を対象とし、規則不規則転移の予測を行った。スピネル酸化物は、 AB_2O_4 という組成式で表現され、A, B 原子が O 原子副格子 (fcc) の四面体位置と八面体位置を占有する構造を持つ。温度上昇により、A 原子と B 原子の置換に起因した陽イオンサイトにおける不規則化が起こることが実験的に報告されていた。本研究では、9種類のスピネル化合物について系統的な計算を行った。第一原理計算により四面体位置と八面体位置の陽イオンを置換した多数の規則構造のエネルギーを網羅的に計算し、クラスター展開を行った。そして温度上昇に伴う原子配置の不規則化をモンテカルロ法により定量化した。基底状態は、 $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $ZnGa_2O_4$, $ZnIn_2O_4$, $SiMg_2O_4$, $GeMg_2O_4$ が正スピネル、

MgGa₂O₄, MgIn₂O₄, SnMg₂O₄は逆スピネルであり、実験による基底状態の傾向と一致している。温度の上昇に伴い、四面体位置と八面体位置間の規則不規則転移が起こる。また、逆スピネルでは四面体位置と八面体位置間の規則不規則転移に加え、より低温において、八面体位置内のみでの規則不規則転移が起こることを明らかにしている。

第7章では、SnO-SnO₂系における不定比化合物の相安定性とその構造を調べている。Sn-O系ではSnO_xで表される不定比化合物が存在すると報告されている。しかしながら、その詳細な構造は明らかにされていない。また、これらの化合物は準安定であるとされていた。SnOの構造はSnO₂から酸素を取り除いた構造であり、不定比化合物SnO_xも同様の構造を持つ可能性が高い。そこで本研究では、SnO_xの構造がSnO₂中の酸素原子と酸素空孔の配置によって決まるものと仮定し、第一原理計算とクラスター展開法を用いて不定比化合物SnO_xの安定性と構造を予測することを目的とした。第一原理計算はSnO₂における酸素位置に、酸素および空孔を配置させた426種類の規則構造について行った。次にこれらのエネルギーを用い、クラスター展開を行った。クラスター展開により得られた有効ハミルトニアンを用い、SnO₂の基本格子を3つの結晶軸方向にそれぞれ2倍させた超格子内での酸素原子および空孔の全ての配置についてエネルギーを算出し、SnO_xにおける安定構造および準安定構造を決定した。その結果、Sn₂O₃は安定構造であり、状態図にあるSn₃O₄は準安定構造であることが分かった。これらの構造は、(101)面に原子空孔の層が規則的に並んでおり、SnO₂に近い配置とSnOに近い配置を組み合わせたものである。電子状態を調べた結果、これらの構造はSnOにおいて見られるものと同様の孤立電子対を持っていることを明らかにしている。

第8章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、酸化物系における状態図、相安定性を議論する一般的手法の確立を目指し、複合酸化物と不定比性酸化物において、第一原理計算により定量的な熱力学計算を行ったものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

材料を開発する際に温度と組成に依存した相平衡挙動を把握することは極めて重要であり、その際に平衡状態図が出発点となる。本研究では、ZnO-MgO系をモデル系として取り上げ、ZnOおよびZnO-MgOにおける圧力誘起相転移の温度依存性を第一原理計算により定量的に評価している。ZnOでは、振動のエントロピーの効果により、温度上昇と共に相転移圧が減少することを明らかにした。またMgO添加による配置のエントロピー増加に伴い、相転移圧が減少することを確認した。また酸化物は複雑な構造を持つことが多く、不定比性を持つものも多く存在する。本研究では、スピネル酸化物を複合酸化物のモデルとして、基底状態の構造、規則不規則転移を定量的に調べている。その結果、未知である基底状態の構造を明らかにした。さらに、逆スピネルにおいては四面体位置と八面体位置間の規則不規則転移に加え、より低温において、八面体位置内のみでの規則不規則転移が起こることを明らかにした。さらにSnO_xを不定比化合物のモデルとして、基底状態の構造、相安定性を調べている。その結果、Sn₂O₃は安定構造であり、状態図では安定とされているSn₃O₄は準安定構造であることを明らかにした。これらの構造は、(101)面に酸素空孔の層が規則的に並んでおり、SnO₂に近い配置とSnOに近い配置を組み合わせたものである。電子状態を解析し、これらの構造はSnOにおいて見られるものと同様の孤立電子対を持っていることを明らかにした。

本論文は、酸化物における状態図および構造、相安定性の予測に対する第一原理計算の有用性を示すのみならず、複合酸化物や不定比性酸化物の構造、規則不規則転移、状態図を明らかにする有用なものであり、学術上、実際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。

平成19年1月24日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。