

(続紙 1)

京都大学	博士 (工学)	氏名	原田 俊太
論文題目	空孔規則配列を含むレニウムシリサイドの結晶構造と熱電変換特性		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は良好な熱電変換特性を示し更なる特性の向上が見込まれるレニウムシリサイドの空孔規則配列を含む複雑な結晶構造の解析と、異方性を有する特異な電気伝導特性の解明を行った結果をまとめたものであり、5章からなっている。</p> <p>第1章は序論であり、研究の背景、熱電変換に関する一般的な事項、レニウムシリサイドのこれまでの研究および本研究の目的について述べられている。</p> <p>第2章では球面収差補正のなされた走査型透過電子顕微鏡を用いて、レニウムシリサイド中のシリコン原子空孔の規則配列を直接観察し原子配列を明らかにした結果が示されている。レニウムシリサイドの結晶構造は単斜晶系の空間群 Cm に属し、単位格子中には16個のレニウム原子と28個のシリコン原子が含まれており、母格子の $C11_b$ 構造から4個のシリコン原子サイトが空孔となり規則配列をした超格子構造を有する事が示されている。レニウムシリサイドの単位格子中に含まれる28個のシリコン原子のうち、20個のシリコン原子は母格子である $C11_b$ 構造から予想される位置とほぼ同じであるが、規則配列をしたシリコン空孔近傍のシリコン原子は $C11_b$ 構造から予想される位置から大きくずれている事を明らかにしている。また、走査型透過電子顕微鏡像において、シリコン空孔近傍のシリコン原子は他のサイトのシリコン原子よりも非常に弱いコントラストとして結像されることが示されており、マルチスライス法を用いた走査型透過電子顕微鏡像シミュレーションと比較した結果、このようなコントラストの減少は原子空孔近傍のシリコン原子が他のシリコン原子よりも非常に大きな熱振動を行うため生じることを明らかにしている。</p> <p>第3章では放射光粉末 X 線回折法による結晶構造解析の結果と、単結晶中に観察されるドメイン構造の解析結果が示されている。走査型透過電子顕微鏡観察の結果から考えられる結晶構造モデルを初期値として Rietveld 法による結晶構造の精緻化を行った結果、レニウムシリサイドは $C11_b$ 構造を母格子とし複空孔が規則配列した結晶構造を有する事を明らかにしている。また、走査型透過電子顕微鏡法および高分解能電子顕微鏡法によるレニウムシリサイドの観察結果と、放射光粉末 X 線回折法によって決定した結晶構造パラメーターをもとにした透過電子顕微鏡像のシミュレーションを比較した結果、前章で予想された通り複空孔近傍のシリコン原子の原子変位は他のシリコン原子よりも大きいことを明らかにしている。単結晶レニウムシリサイド中には4つのドメインが観察され、このようなドメイン構造はレニウムシリサイドの高温相として $C11_b$ 構造の空孔不規則相を考えることによって結晶学的に矛盾なく説明されている。またシリコン空孔の規則 - 不規則変態の前後の歪の整合性を満たすようにドメイン境界が形成すると考えると1つのバリエーションは $(001)_{C11b}$ に平行なドメイン境界を有し、もう一つのバリエーションは決まった結晶面に沿わないことが予想され、観察結果とよく一致する事が示されている。</p>			

氏名	原田 俊太
----	-------

第4章では粉末 X 線回折法によって決定した結晶構造を用いて、複空孔規則配列を考慮に入れたレニウムシリサイドのバンド計算を行い、熱電特性の測定の結果と比較して、レニウムシリサイドの異方的な電気伝導の解析を行った結果が示されている。-100°Cから 800°Cまでの単結晶レニウムシリサイドの熱電特性の測定の結果から、レニウムシリサイドはバンドギャップが約 0.2eV の p 型縮退半導体であることを明らかにしている。また、複空孔規則配列を考慮に入れたレニウムシリサイドのバンド計算の結果、 $[100]_{\text{C11b}}$ および $[010]_{\text{C11b}}$ では正孔の有効質量よりも電子の有効質量が大きく、 $[001]_{\text{C11b}}$ では逆に電子の有効質量よりも正孔の有効質量が大きいという、異方的なバンド構造を有する事を明らかにしている。p 型の縮退半導体であるレニウムシリサイドのゼーベック係数は低温ではどちらの方向でも正の値を有するが、熱励起によって電子と正孔の両方が電気伝導に寄与するようになると異方的なバンド構造に起因してゼーベック係数は $[100]_{\text{C11b}}$ および $[010]_{\text{C11b}}$ では正の値、 $[001]_{\text{C11b}}$ では逆に負の値を有する事が論じられている。試料中に $[100]_{\text{C11b}}$ と $[010]_{\text{C11b}}$ が混在していない微小な試料の電気抵抗率を測定した結果、 $[010]_{\text{C11b}}$ の電気抵抗率が $[100]_{\text{C11b}}$ よりも大きく、空孔規則配列を考慮に入れたバンド計算の結果と一致することが示されている。バンド計算によって明らかとなった異方的なバンド構造から、Mo および Al で置換したレニウムシリサイドの熱電変換特性の変化を理解する事ができ、これらの試料で生じる熱電特性の向上はキャリア密度が増加したことが一つの原因であることを明らかにしている。また、 $\text{ReSi}_{1.75}$ の異方的なバンド構造を考慮すると、正孔および電子のキャリア密度を更に増加させることによって更なる熱電変換特性の向上が可能であることを提示している。

第5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、空孔規則配列を含むレニウムシリサイドの特異な結晶構造と異方的な熱電変換特性を解明する事を目的とした横断的な研究の成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 球面収差補正のなされた走査型透過電子顕微鏡によってこれまでは観察する事が不可能であった、レニウムシリサイド中の空孔規則配列を直接観察し、レニウムシリサイドの原子配列を決定する事に成功した。

2. 走査型透過電子顕微鏡像においてレニウムシリサイド中の規則配列した原子空孔近傍のシリコン原子は他のシリコン原子よりも非常に弱いコントラストを示すことが明らかとなった。マルチスライス法を用いた電子顕微鏡像シミュレーションと比較した結果、原子空孔近傍のシリコン原子は他のシリコン原子よりも大きな熱振動を行う事が明らかとなった。

3. 走査型透過電子顕微鏡像から考えられるいくつかの結晶構造モデルを初期パラメータとして粉末 X 線回折法によって結晶構造の精緻化を行った結果、レニウムシリサイドの結晶構造を決定する事に成功した。レニウムシリサイド中の規則配列した原子空孔は複空孔として結晶中に存在し、付近のシリコン原子は複空孔によって生じた空間を埋めるように大きくずれていることが明らかとなった。

4. 決定した結晶構造をもとに単結晶中で観察されているドメイン構造の解析を行った結果、高温相として原子空孔不規則相が存在すると考えれば結晶学的に矛盾なく説明がつくことが明らかとなった。また、観察されているドメイン境界面は、原子空孔の規則 - 不規則変態の前後における歪の整合性から予想される面と一致する事が明らかとなった。

5. 複空孔規則配列を考慮に入れて FP-LAPW 法によるバンド計算を行った結果と熱電特性の測定結果から、レニウムシリサイドは非常に狭いバンドギャップを有する p 型縮退半導体であり、そのバンド構造に大きな異方性を有するため方位によって高温領域でゼーベック係数の符号が異なるという特異な電気伝導を示すことが明らかとなった。また、このような結果からレニウムシリサイドの熱電変換特性向上のための指針も示されている。

以上の様に本論文はレニウムシリサイドの結晶構造を詳細に解析し、その特異な電気伝導特性を解明しており、学術上、實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。また、平成23年1月25日、論文内容とそれに関して事項について試問を行った結果、合格と認めた。