

氏名	おおばふみやす 大場史康
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	工博第1987号
学位授与の日付	平成12年9月25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	ELECTRONIC STATES OF LATTICE IMPERFECTIONS IN ZnO CERAMICS (酸化亜鉛セラミックスにおける格子欠陥の電子状態)
論文調査委員	(主査) 教授 足立裕彦 教授 村上正紀 教授 志賀正幸

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、酸化亜鉛セラミックスの示す各機能において中心的な役割を担う欠陥の電子状態についての理論的研究の成果をまとめたものであって、7章からなっている。

第1章は序論であり、酸化亜鉛の機能をより精緻に制御あるいは設計するため、機能発現メカニズムの解明が課題となっていることを紹介している。そのためには機能中心となっている欠陥の電子状態を調べることが必須であるとし、これを本論文における研究目的としている。

第2章では、酸化亜鉛の各機能を利用する上で最も基本的な知見となる内因性欠陥構造について議論している。酸化亜鉛は還元により高い $n$ 型伝導性を示すが、主要なドナーとなる欠陥種は不明である。そこで、ドナー型欠陥の形成エネルギーの計算を行い、 $n$ 型の酸化亜鉛においては酸素空孔が支配的な欠陥種であることを示している。また、その電子状態の計算結果から、酸素空孔はドナーとして働かないような伝導帯から深い欠陥準位を導入する一方、格子間亜鉛やアンチサイト亜鉛は酸化亜鉛の電気特性と対応するような電子状態を示すことを実証している。この結果を実験報告と照らし合わせて考察することにより、酸化亜鉛の $n$ 型伝導性の説明には複合欠陥の役割を考慮する必要があることを示している。

第3章以降においては、酸化亜鉛セラミックスの示す非直線電流—電圧特性(バリスター特性)の発現メカニズムについて理論計算から考察している。この特性は結晶粒界で形成されたアクセプタ型界面準位に起因することがわがっているが、界面準位の起源は不明である。その起源としては、界面における原子配列の乱れ、ストイキオメトリの乱れ、偏析した不純物が考えられる。特性の発現メカニズムを正確に把握するためにはこれらの効果をそれぞれ明確にする必要があるため、本論文では理論計算から各効果を順次調べている。

第3章、第4章では、原子配列の乱れによる界面電子状態について調べるため、ストイキオメトリックな界面について界面原子配列の構築と電子状態計算を行っている。まず、酸化亜鉛の $\Sigma 7$ 対称傾角粒界の原子配列の最適化を行い、結合欠損をもつ構造ともたない構造をほぼ等しい界面エネルギーをもつ安定構造として得ている。また、これらの構造の電子状態を調べることにより、ストイキオメトリックな界面で原子配列の乱れが生じて、バリスター特性に関係するような界面準位は形成されないことを示している。

第5章では、酸素過剰型の点欠陥に起因する電子状態を調べることにより、界面におけるストイキオメトリの乱れの効果について考察している。まず、点欠陥の形成エネルギーの計算を行うことにより、界面では特定のサイトにおいて形成エネルギーがバルクに比べ低下し、優先的に欠陥が導入されることを示している。また欠陥に起因する電子状態の計算を行い、界面における酸素過剰型の欠陥はアクセプタ型の欠陥準位を導入するが、このような準位のエネルギーは実験的に報告されている界面準位よりかなり低く、過剰な酸素のみでは酸化亜鉛バリスターにおける界面準位は説明できないことを示している。

第6章では、バリスター特性を飛躍的に向上させる $3d$ 遷移金属不純物の役割を過剰酸素と関係づけて調べるため、酸化

亜鉛表面における遷移金属不純物と吸着酸素の相互作用に起因する電子状態の計算を行っている。その結果、遷移金属を含む酸化亜鉛表面に酸素が吸着した場合、遷移金属不純物が酸化されることを示している。また、遷移金属不純物の酸化により共有結合が強化されるという結果から、遷移金属不純物が界面で過剰な酸素を安定化する働きを持つことを提案している。さらに、このような遷移金属不純物と過剰酸素との相互作用により得られる電子状態から、実験的に観測される界面電子状態を矛盾無く説明できることを示している。

第7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、酸化亜鉛セラミックスの示す各機能の発現中心となる欠陥の電子状態についての理論的研究の成果をまとめたものであって、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 酸化亜鉛中の内因性欠陥の形成エネルギーと電子状態を電気特性と関係づけて議論した結果、 $n$ 型の酸化亜鉛においては酸素空孔が支配的な欠陥種となるが、 $n$ 型伝導性を説明するためには格子間亜鉛やアンチサイト亜鉛、あるいは複合欠陥を考慮する必要があることを示している。
2. 酸化亜鉛セラミックスの示すバリスター特性の発現メカニズムについて理論計算から考察するため、特性の起源となる界面電子状態の各因子について個別に検討し、その詳細の解明を試みている。まず、原子配列の乱れによる界面電子状態について調べるため、界面原子配列の構築と電子状態計算を行い、結合欠損の有無に関わらずバリスター特性に関係するような界面電子状態は形成されないことを示している。次に、界面におけるストイキオメトリの乱れの効果について考察するため、界面に点欠陥を導入した計算を行い、その結果、界面における酸素過剰型の欠陥は特別な界面電子状態を形成するが、これは実験的に観測されている界面電子状態とは異なることを示している。
3. 酸化亜鉛バリスターにおいて代表的な添加物である3d遷移金属元素と過剰酸素の関係を調べることにより、遷移金属元素は界面で酸素吸着を促進する働きを持つことを示している。また、遷移金属元素と過剰酸素の相互作用により形成される電子状態から実験的に観測される界面電子状態を矛盾無く説明できることを示している。

本論文はこれまで不明であった酸化亜鉛中の欠陥電子構造を詳細に調べ、バリスター特性の発現機構を明らかにしたもので、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。また、平成12年7月25日、論文内容とそれに関連した試問を行った結果、合格と認めた。