

京都大学	博士 (工学)	氏名	池田 裕治
論文題目	Theoretical Studies of Electronic Structures and Conductive Properties of Functional Materials (機能性材料の電子状態と導電物性に関する理論的研究)		
(論文内容の要旨)			
<p>本論文は、様々な機能性材料の電子状態と導電特性に関する理論的研究を行った研究成果をまとめたものであり、2部9章からなる。第1部(1~4章)では電気伝導状態に対応する電子構造の計算手法及びそれを利用した局所的な導電特性について、第2部(5~9章)では機能性材料の反応性及び結合性における、エネルギー密度を利用した解析について報告されている。</p> <p>第1章では、電気伝導状態に対応する電子構造を自己無道着場(SCF)の方法で求める手法の開発、及びそのアルミニウムナノワイヤへの適用が示された。本研究で開発された手法では、電子電流を量子状態として取り扱い、伝導電子と束縛電子とのクーロン及び交換相互作用が取り入れられた。また、電子電流によって生じる磁場の効果が、電子状態計算にベクトルポテンシャルを取り入れることによって調べられた。ベクトルポテンシャルと電子電流は互いに無矛盾となるようにSCFの方法を利用して求められた。本手法による電子構造計算を、長さを変えた2つのアルミニウムナノワイヤに対して行い、それを基に局所的な電流密度の計算が行われた。その結果、両モデルでの電流密度の分布様式が異なることが確認された。また、ベクトルポテンシャルの効果が電流密度に及ぼす影響についても調べられた。</p> <p>第2章では、電気伝導状態に対応する電子構造のHartree-Fockレベルの摂動法を利用した計算手法の開発が行われた。また、本手法を利用した局所電気伝導率の計算がシリコンナノワイヤに対して行われた。半導体ナノワイヤは次世代電界効果トランジスタ(FET)のチャンネル部の候補材料であり、電気伝導特性の解析が重要となる。しかし、一般に使用されるデバイス全体で平均化された電気伝導率は、不純物や界面の影響を理解するのに十分ではない。そこで、立花によるRigged Quantum ElectroDynamics (QED)において定義される局所的な電気伝導率テンソル$\hat{\sigma}$を用いた解析が行われた。$\hat{\sigma}$は外部電場に対して定義された$\hat{\sigma}_{ext}$と、内部電場に対しての$\hat{\sigma}_{int}$との2種類存在する。特に$\hat{\sigma}_{int}$は、実際にその点で生じている電場に対する電流密度の応答であり、微視的観点で初めて明らかとなる描像である。また、局所電気伝導率は一般に非対称テンソルとなり、その固有値が共役複素数となる場合、電流密度が外部電場に対して必ず方向を変える「回転的応答」をする。このような特性の局所的な解析も可能となる。本研究では、開発された手法を基にした局所電気伝導率の計算を、不純物のないシリコンナノワイヤモデル、及びシリコン原子の1つをゲルマニウム原子に置換した不純物モデルについて行った。その結果、$\hat{\sigma}$が負の固有値を持つ領域が明らかとなり、負性微分抵抗の起源を明らかにする可能性が示唆された。また、複素固有値を持つ領域が明らかとなった。$\hat{\sigma}_{int}$については、$\hat{\sigma}_{ext}$とは異なる空間依存性を示すことが明らかとなった。不純物モデルについては、ゲルマニウム原子周辺での局所電気伝導率の、置換前のシリコン原子周辺での値からの変化が見られた。</p> <p>第3章及び第4章ではそれぞれ窒化ガリウムナノワイヤ及びシリコンナノワイヤモデルに対して第1章の研究で開発されたプログラムを利用した$\hat{\sigma}_{ext}$の解析が行われた。結果、$\hat{\sigma}_{ext}$が大きな空間依存性を持つことが示された。また、その固有値が複素数となり、上述した回転的応答をする領域が本モデルに存在することが示された。</p> <p>第5章は、窒化ガリウム(GaN)の結晶成長に関する研究の報告である。GaNは広いバンドギャップを持ち、光電子工学の分野で注目を集めている。本研究ではより良いGaN結晶を得るため、その結晶成長における気相反応及び表面反応について、第一原理計算を利用して調べられた。まず、気相中のトリメチルガリウム(TMG)のメチル基がアンモニア(NH₃)に由来するアミノ基に置換される一連の反応、及びその過程で生じる分子に対し、NH₃との配位結合を生じる反応について、安定化エネルギー</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	池田 裕治
<p>ギーや活性化エネルギーが調べられた。その結果、NH_3 との配位結合を持つ分子が相対的に安定であり、気相中で存在する可能性が示唆された。次に気相中分子と GaN 結晶の Ga 層表面との反応において、Ga-Ga 結合が安定な結晶成長を妨げることを示した。また、気相中で生じる NH_3 分子との配位結合を持つ分子が Ga-Ga 結合を防ぐ役割をし、結晶成長を助ける働きをすることを示した。原子間の結合の有無の判定には Rigged QED における運動エネルギー密度を利用した。運動エネルギー密度のゼロ面は分子の境界と解釈することができ、これによって原子間の結合の有無が判定される。この性質を用いて、前述した Ga-Ga 結合が確認された。</p>			
<p>第 6 章及び第 7 章は、水素化アルミニウムクラスタの構造やその安定性、そして量子エネルギー密度を利用した化学結合性の解析の研究報告である。水素化アルミニウムクラスタは燃料電池における水素貯蔵材料の候補材料の 1 つである。本研究では正四面体構造を持つ Al_4 に対し解析を行い、水素貯蔵材料としての特性及びクラスタ中の結合の特徴を調べた。まず、水素原子を吸着させた構造を求め、それらの構造について、Rigged QED における結合次数や電子ストレステンソル密度を用いた解析が行われた。その結果、電子ストレステンソル密度について、その最大固有値が Al-Al 結合周辺で負であるのに対し、Al-H 結合では正の領域を持ち、結合の性質の違いが示された。</p>			
<p>第 8 章は、リチウム原子のカーボンナノチューブ (CNT) 表面への吸着についての研究報告である。CNT はリチウムイオン電池の陽極材料候補として考えられているが、実験では理論的に期待されるほどの容量増加を示さず、加えて大量の不可逆的なリチウム貯蔵が報告されている。このような特徴は、リチウムが CNT の内側に吸着し、利用できない形で貯蔵されることを示唆している。そこで本研究では、(12, 0) 単層 CNT モデルについて、リチウム原子の吸着について解析を行った。その結果、リチウム原子 1 つについては、CNT 内面への吸着が外面への吸着よりも安定化エネルギーが大きいことが示された。また、この原因について、電荷移動と領域化学ポテンシャルとの両面から調べられた。さらに、複数のリチウム原子吸着についても調べられた。</p>			
<p>第 9 章は酸化ハフニウム (HfO_2) の局所的な誘電特性についての研究報告である。FET のゲート絶縁膜材料である酸化シリコン (SiO_2) はリーク電流の問題により薄膜化の限界を迎えており、代替材料として高い誘電率を持つ HfO_2 が期待されている。ゲート絶縁膜の厚さは数ナノメートル程度となり、物理量の局所依存性が非常に重要となる。そこで本研究では、Rigged QED における局所分極率及び局所誘電率を用いて、HfO_2 の局所的な誘電特性を調べた。また、比較のために SiO_2 についても解析を行い、結合性の違いが誘電特性に与える影響が調べられた。本研究ではまず、結晶の性質をクラスタモデルで再現するために、その終端条件について調べた。次に、それらのモデルに対して局所分極率及び局所誘電率の計算を行った。その結果、シリコン原子周辺の分極率の固有値は、ハフニウム原子よりも著しく小さいことが示された。これは、シリコン原子周辺の電子が共有結合により強く束縛されていることが原因と考えられる。局所誘電率については、酸素原子周辺で固有値のいくつかが負となる領域が見られ、外部電場によって誘起された局所分極の大きさが外部電場の大きさを上回ることが示された。</p>			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、様々な機能性材料の電子状態と導電特性に関する理論的研究を行った成果をまとめたものであり、2部9章からなる。

第1, 2章では、電気伝導状態に対応する電子構造計算手法の開発の研究結果が示されている。開発された手法では、電子電流を量子状態として取り扱い、伝導電子と束縛電子とのクーロン及び交換相互作用が取り入れられており、理論上有意義なものである。また、第2章では、局所的に定義される電気伝導率テンソルの計算の解析が行われており、局所的な導電特性の重要性が示されている。特に、その固有値が複素数となる領域の存在が示され、そのような領域では電流が電場に対して回転的に応答することが導かれている。また、シリコンナノワイヤ中での負性微分抵抗の起源や不純物効果についても解析されており、局所電気伝導率の応用可能性も示されている。

第3, 4章では、第1章の手法を応用した局所電気伝導率テンソルの解析が、窒化ガリウムナノワイヤ及びシリコンナノワイヤに対してそれぞれ行われている。第2章と同様に、局所電気伝導率の固有値が複素数となる領域での回転的応答などの特徴的な性質が明らかとなり、このような応答が広く一般的に見られるものであることが示されている。

第5章では、GaN結晶成長における気相・表面における反応についての理論的研究成果が述べられている。まず、気相中でのトリメチルガリウムの反応について解析が行われ、 NH_3 と配位結合を作る分子の存在可能性が示されている。また、気相分子の表面吸着において、結晶成長を阻害するGa-Ga結合を明らかにし、配位結合を持つ分子がそれを防ぐ役割を果たすことが記されている。

第6, 7章では水素化アルミニウムクラスタの化学結合性について電子ストレステンソル密度を用いた解析結果が報告されている。Al-H結合については、電子ストレステンソル密度の最大固有値が正となり固有ベクトルが両原子を結ぶような、共有結合に見られる傾向を示すこと、一方Al-Al結合はそれとは異なる傾向を持つことが示され、両者の性質の違いが明らかにされている。

第8章ではCNTへのリチウム原子吸着の理論的研究成果が述べられている。CNT外面・内面への吸着が考えられ、内面への吸着がより大きな安定化エネルギーを持つことが示されている。また、そうなる理由が領域化学ポテンシャルにより理解されることが示されている。また、複数のリチウム原子の吸着についても調べられ、多数のリチウム原子間の反発が系を不安定にすることなども明らかにされている。

第9章では HfO_2 の局所的な誘電特性と結合性の関係性について記されている。解析には局所分極率及び局所誘電率が利用されている。特に、 SiO_2 との比較により、Si原子周辺の局所分極率の固有値がHf原子と比較して著しく小さいことが示され、イオン結合結晶と共有結合性結晶の誘電特性の違いが示唆されている。また、局所電気伝導率と同様に、局所分極率テンソルや局所誘電率テンソルも複素固有値を持つ領域が見られ、回転的誘電応答のような、局所的観点での特徴的な性質も明らかにされている。

以上、本論文は、様々な機能性材料の電子状態及び導電特性を理論的に解析する新手法の有用性を示したものであり、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25年1月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。