

京都大学	博士 (工学)	氏名	福島 啓悟
論文題目	Theoretical Studies of Electronic Structures and Dielectric Properties of Functional Materials (機能性材料の電子状態と誘電物性に関する理論的研究)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、様々な機能性材料の電子状態と誘電物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、5章からなっている。第1及び2章では、H貯蔵材料としてのA1ナノワイヤー及びA1Bナノワイヤーの解析を行った。燃料電池の普及にはいくつかの課題があるが、高性能なH貯蔵材料の開発はその一つである。H貯蔵材料の貯蔵Hのwt%増加の為にはより軽量でH貯蔵量の大きい物質が求められている。ナノワイヤーは同体積の従来材料と比較して表面積が広いことから、その有力な候補の一つと考えられている。</p> <p>第1章では、A1Bナノワイヤーを対象とし、その安定構造、電子状態及びH原子吸着エネルギーの議論を行った。A1ナノワイヤーは金属的な結合を持ち、電気伝導性を持つと予測される一方で、量子力学的ストレステンソル密度の議論から、A1BナノワイヤーはB原子同士が共有結合を有しており、A1ナノワイヤーのような電気伝導性を示さないことが予測される。実際、バンド構造、状態密度及び電子密度を用いた議論により、A1ナノワイヤーは電気伝導性を持っているが、A1Bナノワイヤーの場合、フェルミ準位付近の電子はB原子の周辺に局在化しており、A1ナノワイヤーのような電気伝導特性を示さない事が確認された。さらに、H原子がA1Bナノワイヤーに吸着するとH-B間で共有結合を生じるが、A1ナノワイヤーに吸着する場合はH-A1間に典型的な共有結合性は見られない事が量子力学的ストレステンソル密度から明らかになった。このことはA1BナノワイヤーのH吸着エネルギーがA1ナノワイヤーと比較して大きいことを予言している。実際、半径1.31 Å、層間距離3.60 Å及び半径1.54 Å、層間距離3.35 ÅのA1BナノワイヤーのH原子吸着エネルギーはそれぞれ-5.5及び-5.6eVとなり、半径2.48Å、層間距離2.68 ÅのA1ナノワイヤーの場合(-3.59eV)と比べて増大しており、上記の予言が実証された。その結果、すべてのB原子にH原子が吸着した状態をモデル化すると、Hのwt%はそれぞれ5.9%及び6.2%となり、A1ナノワイヤーの場合の3.0%と比べて大幅に増加する事が明らかになった。これらの結果を別の角度からとらえると、A1ナノワイヤー表面においてH原子は、A1Bナノワイヤーの場合と比較して、容易に拡散していくという事が考えられる。</p> <p>そこで、第2章ではA1ナノワイヤーに吸着したH原子が拡散に要するエネルギーの研究を行った。A1ナノワイヤーとして、第1章と異なり、半径2.47Å、層間距離2.46Åのモデルを用いた。本モデルにおけるH原子の吸着エネルギーは-2.08eVであった。A1ナノワイヤー表面に吸着したH原子は、量子力学的運動エネルギー密度により求められた形状体積の表面上を動いていくと予測され、実際、ポテンシャルエネルギー曲面の計算によってこのことが実証された。このとき吸着H原子は、軸と垂直な平面内での移動には0.57eVの活性化エネルギーを必要とするが、軸方向への移動の活性化エネルギーは0.19eVとなり、軸方向へ容易に動くことが明らかになった。一方、H原子は質量が軽いために、ダイナミクスを考えるうえにおいては、その零点振動の影響が大きいことが知られており、本研究でもH原子の吸着エネルギーに対する零点振動の影響を考察した。H原子振動モードの基底状態は、ポテンシャルエネルギー曲面の最安定近傍に局在化しており、零点振動エネルギーは0.22eVであった。よって、零点振動を考慮した吸着エネルギーは-1.86eVであった。一方、いくつかのH原子振動モードの励起状態は、基底状態と異なる位置に確率密度の大きい領域があり、そのうちのひとつを選ぶと基底状態とのエネルギー差は0.09eVとなり、ポテンシャルエネルギー曲面を拡散していく場合の活性化エネルギーと比べて十分低いことが明らかになった。このため、拡散を考える際には振動モードの励起状態を介したH原子のトンネル効果も考慮する必要がある事が明らかになった。</p> <p>第3及び4章では、新しいゲート絶縁膜として期待されているHf酸化物の誘電特性に関する研究を行った。電界効果トランジスタは、近年急速な発展を遂げたが、それに伴う内部のSi酸化物絶縁膜の薄膜化により、リーク電流が増加し電力損失が大きくなるなどの問題が指摘されている。</p>			

氏名	福島啓悟
----	------

そこで、本論文では問題解決の為の代替材料の一つである Hf 酸化物に注目し研究を行った。本研究の大きな特徴は誘電特性を局所的に議論した点である。量子力学的局所誘電率及び量子力学的局所分極率は、欠陥、添加物等による誘電特性の変化を詳細に議論するのに適している。

酸化物内部における局所的な誘電応答は、原子核等の影響によって非対称的なものになり回転的応答を示すことが予言される。実際、第3章では、Hf 酸化物を対象とし、その局所的誘電応答のモデル化を試み、いくつかの領域では量子力学的局所分極率及び量子力学的局所誘電率の固有値が複素数になっているものがあり、偏角が 10° 程度の領域も見られた。これらの複素数固有値の存在は、その領域における誘電応答が回転的性質を有している事を示している。このことから、予言通り、Hf 酸化物内部の電氣的ポテンシャルが非対称的になり、電子の誘電応答が局所的に非等方的で非常に複雑になる領域が存在しうる事を明らかにした。

第4章では La 原子を添加した立方晶 Hf 酸化物に注目し、その誘電特性を議論した。Hf 酸化物は単斜晶構造が最も安定であるが、La 原子を添加することにより、立方晶型になることが報告されている。そこで本研究では、La 原子の添加が誘電特性にどのような影響を与えるかを量子力学的局所誘電率により明らかにすることを目的とした。また、La 原子と酸素原子の結合状態をよく表現する為に当研究室が過去の研究で開発した f 軌道の分極関数を用いた。Hf 酸化物及び La 酸化物では酸素原子近傍において大きな分極率が見られる事が分かった。これは、これら二つの結晶がイオンの性質を持っている為と考えられる。また、結合領域における誘電特性の違いを議論する為に結合軸を中心に平均をとると、 HfO_2 、 La_2O_3 及び HfLaO_x の Hf-O 間では一方向への分極率が著しく小さいが、 HfLaO_x の La-O 間ではその傾向が見られない。これは不純物によって誘電応答が複雑化している事を示している。また、 HfO_2 の量子力学的局所誘電率及び量子力学的局所分極率の回転的応答は原子核近傍しか見られないが、 HfLaO_x ではより広い領域で現れる。一方、誘電率の平均値をみると、 HfO_2 と HfLaO_x の違いは 5%程度であることが分かる。これらの結果から、不純物原子による巨視的な誘電物性への影響は小さくても、局所的な誘電応答は大きく変化している事が明らかになった。

第5章では、半導体製造に広く用いられている BCl_3 ガスとそのガス中に含まれるとされる Fe 不純物との反応過程に関する研究を行った。本研究は BCl_3 ガス中に Fe 不純物及び HCl が観測される実験事実から、Fe 不純物のモデルとして $\text{Fe}(\text{OH})_3$ を採用し、HCl 生成反応過程を明らかにした。ここで、反応過程における安定化の議論に量子力学的相互作用エネルギー密度を用いた。これにより、量子力学的ストレステンソル密度が分子間の相互作用により変化し、局所的エネルギーが安定化あるいは不安定化している領域を明らかにすることができる。その結果、反応の初期において B-O 間安定化し反応が進んでいることが予言され、実際の計算によりそのことが実証された。

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、Al 及び AlB ナノワイヤーの電気伝導特性ならびにその表面への H 原子吸着、 HfO_2 及び HfLaO_x の外部印加電場に対する誘電応答、及び BCl_3 ガスと Fe 不純物との反応経路に関する理論的研究を行い、これらの機能性材料の局所的電子状態ならびに局所的誘電物性に関する理論的予言と、量子力学的電子状態計算によるその実証とを第 1 章から第 5 章にわたってまとめたものであり、得られた成果は以下の通りである。

第 1 章及び第 2 章では Al 及び AlB ナノワイヤーを対象とする理論的研究成果が記されている。第 1 章では、量子力学的ストレステンソル密度を用いて、(1)B 原子同士が AlB ナノワイヤー中で共有結合を形成していること、並びに、(2)B-H 原子間では共有結合性が見られるが、Al-H 原子間では典型的な共有結合性が見られない事を見いだした。前者(1)から、AlB ナノワイヤーは Al ナノワイヤーとは異なる電気伝導特性を示すことを予測し、バンド構造及び電子密度の解析から、この予測が正しい事を示した。後者(2)から、AlB ナノワイヤーの方が Al ナノワイヤーより大きな H 原子吸着エネルギーをもつことを予測し、Al ナノワイヤーと AlB ナノワイヤーの H 吸着エネルギーの比較から、その予測を実証した。第 2 章では、量子力学的運動エネルギー密度によって定義される Al ナノワイヤーの形状体積を用いて吸着 H 原子の拡散経路を予測し、ポテンシャルエネルギー曲面の計算によってこの予測を実証した。さらに、Al ナノワイヤー表面上における吸着 H 原子の量子力学的振動エネルギーを計算し、吸着 H 原子の拡散に及ぼす H 原子振動モードの励起状態の寄与を示唆した。

第 3 章及び第 4 章では HfO_2 及び HfLaO_x の外部印加電場に対する誘電応答に関する理論的研究成果がまとめられている。量子力学的局所誘電率及び量子力学的局所分極率を用いて、原子が作るポテンシャルの局所的性質に基づき、半導体絶縁膜に回転的誘電応答が発生する可能性が予言される。実際、第 3 章では立方晶 HfO_2 の局所モデルを対象とし、量子力学的局所誘電率の固有値が複素数になる領域を見出し、この予言を実証した。さらに、第 4 章では、立方晶 HfO_2 に La 原子を添加した HfLaO_x の局所モデルの量子力学的局所誘電率を用いて、La 原子の添加により巨視的な誘電物性への影響が僅かであっても、添加された La 原子近傍では回転的誘電応答を示す領域が増加するなど、局所的には大きな誘電物性の変化がもたらされる事を明らかにした。

第 5 章では BCl_3 ガスと Fe 不純物との反応経路の理論的研究成果が述べられている。量子力学的相互作用エネルギー密度により、量子力学的ストレステンソル密度が分子間の相互作用により変化し、局所的エネルギーが安定化あるいは不安定化している領域を明らかにすることができる。そこで、量子力学的相互作用エネルギー密度を用いて、半導体製造過程に用いられる BCl_3 ガスとそのガス中に含まれるとされる Fe 不純物との化学反応生成物として HCl が発生する化学反応座標を予測し、実際、ポテンシャルエネルギー曲面の計算によって、それに沿う化学反応経路を見出した。

以上本論文は、種々の機能性材料の電子状態と誘電物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 23 年 1 月 26 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。