

氏 名	とう 東 　　ご 後 　　あつ 篤 　　し 史
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2717 号
学位授与の日付	平 成 18 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	Point defects and lattice dynamics of tin oxides and lead oxides (酸化スズおよび酸化鉛における点欠陥と格子振動状態)
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 功 教 授 田 村 剛 三 郎 教 授 酒 井 明

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、酸化スズおよび酸化鉛に関する点欠陥およびフォノン状態、高圧相転移を第一原理計算に基づいて定量的に調査したものであり、主たる成果は7章からなっている。

第2章では、酸化スズ(II) (SnO) 中の点欠陥における第一原理計算について述べている。 SnO は点欠陥が起因となる p 型伝導特性を持つことが知られているが、その原因欠陥種は不明であった。本研究では、点欠陥 (スズ空孔、格子間スズ、酸素空孔、格子間酸素)、およびスズ空孔と格子間酸素の複合欠陥に関する欠陥形成エネルギーを第一原理計算により定量的に調べ、比較している。

欠陥形成エネルギーは SnO のスーパーセルモデル中に点欠陥を導入し全エネルギー計算から求めている。このようにして求められた欠陥形成エネルギーは電子の化学ポテンシャル、すなわちフェルミレベルに依存する。各欠陥の欠陥形成エネルギーとバルクの電子状態密度から各温度における欠陥濃度および電子濃度、ホール濃度を計算した結果、スズ空孔が最も正孔形成に対して支配的であることがわかった。また、格子間酸素も 1000K 程度の高温度域においてスズ空孔と同程度の欠陥濃度に達するが、キャリア形成に寄与しないことがわかった。これらの結果を総合し、スズ空孔が SnO の p 型伝導の主因となる欠陥種であることを結論している。

さらに欠陥周辺の電子状態を第一原理計算から調べている。スズ空孔の周辺の原子構造はほとんど緩和しておらず、欠陥形成におけるエネルギー損失を最小限にとどめるように電子状態が変化することがわかった。これは酸化物結晶での欠陥形成では特異な例である。また、格子間酸素が最隣接 Sn の電子を吸収することにより安定化することが状態密度の計算から示された。このとき再隣接 Sn は2価から4価へと、その電子状態を大きく変化させることによって原子構造の変化に対応していることがわかった。

第3章では、酸化鉛(II) (PbO) 中の点欠陥における第一原理計算について述べている。 PbO に関する研究は現在までほとんど行われておらず、とくに PbO_x が不定比酸化物となりやすい原因として点欠陥の生成の容易さが指摘されていたにもかかわらず、点欠陥に関する研究もあまり行われていない。本研究では、 PbO の点欠陥 (鉛空孔、格子間鉛、酸素空孔、格子間酸素) の形成について第一原理計算を用いて定量的に予測し、欠陥形成エネルギーの計算から、 PbO 中では格子間酸素が他の点欠陥種に比べて圧倒的に高い濃度を持つと結論している。

第4章では、 SnO の p 型伝導性を強化するためのドーパントの探索を第一原理計算によって行っている。さまざまなドーパントをスーパーセルモデル中で Sn と置換させて、ドーパントの形成エネルギーとイオン化エネルギーを計算している。その結果、とくにインジウムが有望なドーパントとなることを提案している。ガリウムも同様に有望であるが、形成エネルギーがやや高い。また、インジウムやガリウムと同じ IIIA 族に属するアルミニウムは結晶中で原子構造を大きく緩和させて、 n 型のドーパントとして働くことと結論している。

第5章では、酸化スズ(IV) (SnO_2) および酸化鉛(IV) (PbO_2) における高圧相の相転移圧および、格子振動状態を第一

原理計算により調べている。 SnO_2 と PbO_2 は高压下で同様の連続した構造相転移を起こす。これらの構造相転移はルチル型から CaCl_2 型への 2 次の相転移を除いてすべて 1 次の相転移であり、エンタルピーを比較することによって相転移圧を評価している。また、2 次の相転移においては格子振動状態の解析から、ルチル型相における B_{1g} モードと CaCl_2 型相の基準振動の、圧力に関する振動数の一次微分が不連続に繋がることから、この不連続点を相転移圧として決定することに成功している。これらの結果は SnO_2 において、実験およびランダウのソフトモード理論からの予測と非常に良い一致を示した。

第 6 章においては、 Pb_3O_4 の電子状態と格子振動状態について第一原理計算を用いて調べている。 Pb_3O_4 は 2 価と 4 価の Pb が共存すると考えられている興味深い物質であるが、その研究はほとんどなされていなかった。本研究では、計算により求められた電荷密度分布および電子状態密度から、2 価と 4 価の Pb を 2 価の Pb の特徴である孤立電子対を観察することによって比較した。その結果、2 価の Pb サイト近傍に存在する大きな原子構造の空隙は、孤立電子対に因るものであると理解された。また、結晶中に 2 種類存在する酸素サイトは電子状態においては違いがほとんど見当たらないが、格子振動の状態密度を調べた結果、これら 2 つのサイト上の酸素原子は異なる振動数を持つことが指摘された。

第 1 章と第 7 章は本論文全体に関する序論と総括である。

論文審査の結果の要旨

本論文は、酸化スズと酸化鉛の点欠陥の電子状態および格子振動状態に関連した物性を第一原理計算から定量的に評価したものであり、主たる成果は次のとおりである。

SnO において実験的に報告された p 型伝導性については、その起源は知られていなかった。本研究において、第一原理計算を用いて様々な点欠陥の形成エネルギーを評価し、欠陥濃度を定量的に算出することにより、 p 型伝導性の原因がスズ空孔にあることを突き止めた。また格子間サイトに存在する酸素原子の濃度は高温域においてスズ空孔濃度に匹敵するが、イオン化しないためにキャリア形成に寄与しないことがわかった。さらに、点欠陥周辺の電子状態に関して検討し、欠陥形成における SnO の特異性を議論した。

SnO_2 における高压相は、地球科学における重要物質である SiO_2 の高压相と同様の圧力相転移を、比較的低压で実現できる典型的な物質である。この物質において、ルチル型相から CaCl_2 型相への相転移は 2 次の強弾性相転移であり、 B_{1g} ラマン活性モードと音響モードが同時にソフト化することにより進行する。本研究では第一原理計算に基づいた格子振動の計算を行うことにより、実験結果を高精度に再現した。また、ランダウのソフトモード理論から B_{1g} モードの振動数の二乗が圧力に比例することが現象論的に予測されていたが、この予測を第一原理計算によって定量的に検証することに成功した。本研究は第一原理法による格子振動計算が定量的に信頼できるものであり、同様の強弾性相転移において、相転移圧および、その挙動を予測する強力な手段となり得ることを示している。

上述の研究のほかに、 PbO の点欠陥、 SnO の p 型ドーパントの探索、 PbO_2 の高压相、 Pb_3O_4 の電子状態および格子振動状態について第一原理計算を用いた研究を行い、重要な知見を得ている。

以上、本論文は点欠陥および高压相転移に対する第一原理計算の有効性を示すのみならず、得られた知見は酸化物結晶の欠陥、相転移における一般的指針を与える有用なものであり、その成果は学術上、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18年8月28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。