

氏 名	よし おか さとる 吉 岡 聰
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2751 号
学位授与の日付	平 成 19 年 3 月 23 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	Structures and phase relations of $\text{ZnO} - \text{R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) pseudobinary systems (擬2元系 $\text{ZnO} - \text{R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) の構造と相関係)
論文調査委員	(主 査) 教 授 田 中 功 教 授 栗 倉 泰 弘 教 授 落 合 庄 治 郎

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、 $\text{ZnO} - \text{R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 系を対象として、放射光を利用した X 線吸収分光法をはじめとした実験と第一原理法による理論計算を手段として、原子配列や電子状態を定量的に解析することを目的に行った研究の成果をまとめたものであり、5 章から構成されている。

第1章は序論である。 $\text{ZnO} - \text{R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 系では、 R が同属元素でありながら、スピネル型構造の複合酸化物の生成の有無など、その相関係に相違点がある。このような文献情報を纏めた上で、今後の材料開発において必要と予測される原子・電子状態からの知見について論述している。

第2章では、 $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系についての研究結果を述べている。まずパルスレーザー成膜法を用いて、Al 濃度を広範囲に変化させた薄膜を作製している。X 線回折実験の結果、これらが Al 濃度 30at%程度までウルツ鉱型構造を有する過飽和固溶体を形成し、その格子定数 c が通常のウルツ鉱型 ZnO に比べて大きく膨張していることを報告している。これは Zn と Al のイオン半径差から予測される傾向とは逆であり、Al が単純な置換固溶状態とは異なる環境にあることを示唆している。第一原理計算による構造探索の結果、この過飽和固溶体では、 $\text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系では存在しないと考えられていたホモロガス構造と同様の Al の局所環境を持ち、Al は 5 および 6 配位状態にあることが予測された。これを実証するために、放射光を利用して Al- K 端での X 線吸収微細構造の実験を行い、得られた実験結果を第一原理計算に基づいた理論スペクトルと照合した結果、上記のモデルの妥当性が確認されている。

第3章では、酸化ガリウム (Ga_2O_3) 多形について理論計算により検討した結果を報告している。酸化ガリウムは、 α , β , γ , δ , ϵ 相などの多形の存在が古くから実験的に報告されているが、現在に至るまでその相対的な安定性や構造の詳細など不明な点が多かった。本研究では、まず ϵ 相について、これまで明確に決定されていない結晶構造を、第一原理計算に基づいて決定している。その上で、上記の 5 つの結晶相を対象に第一原理格子動力学計算を行い、フォノンの状態密度をもとに、擬調和近似の範囲内で、有限温度での物性値や熱力学諸量を計算している。これらの計算値を実験報告値のあるものについて比較し、良い一致を確認している。そして計算で求められた自由エネルギーをもとに各相の相対的な安定性を議論した結果、広い温度範囲で β 相が安定であることを見いだしたほか、1500K 以上の高温域で ϵ 相が β 相よりも安定化する可能性を指摘している。

第4章では、 $\text{ZnO} - \text{R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 系における層状化合物ホモロガス相 $\text{R}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ についての研究成果を論述している。ホモロガス相の形成は $\text{R} = \text{Ga}$ と In において実験的に確認されていたのに対し、 $\text{R} = \text{Al}$ の場合は、ウルツ鉱型構造の過飽和固溶体中でホモロガス相に類似した局所構造を形成することが、本論文の第2章で初めて報告された。ホモロガス相の構造はウルツ鉱型 ZnO の局所構造を内包するものと考えられており、 ZnO と同様に熱電変換材料をはじめとした機能性材料としての応用研究が進められている。しかし、その詳細な原子配列や電子構造について不明な点は多かった。本研究では、このホモロガス相について、第一原理計算により相安定性や原子配列、電子構造などを詳細に議論している。

計算の結果、 ZnO とスピネル型構造を持つ複合酸化物 ZnR_2O_4 を基準にした化合物の生成エネルギーは、 $\text{In} < \text{Ga} < \text{Al}$ の順で高くなることを見いだしている。これは、実験報告による相安定性と相容れるものである。さらに、 R 原子の占有サイトについての検討を行い、 $R = \text{Al}$ と Ga での系は、4 配位サイトに比べて 5 配位サイトが安定になるのに対し、 $R = \text{In}$ の系においては、両サイトでの形成エネルギー差が小さいことを見いだしている。そして $R = \text{In}$ の場合でのサイト占有の自由度の増大が、同系での高温でのホモログス相の相対的安定性に寄与している可能性を指摘している。

第 5 章では本論文で得られた成果について要約し、結論を導いている。

論文審査の結果の要旨

本論文は、 $\text{ZnO}-\text{R}_2\text{O}_3$ ($R = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 系を対象として、放射光を利用した X 線吸収分光法をはじめとした実験と第一原理法による理論計算を手段として、原子配列や電子状態および相安定性を定量的に解析することを目的に行った研究の成果をまとめたものであり、その概要は以下の通りである。

第一に、パルスレーザー成膜法で作製した Al 濃度を広範囲に変化させた過飽和固溶体薄膜を対象とし、 Al 原子の局所環境を実験と第一原理計算によって評価している。その結果、ウルツ鉱型を有する過飽和固溶体中では、 Al 原子は単純に ZnO 中の 4 配位 Zn サイトを置換するだけでなく、 $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ 系では存在しないと考えられていたホモログス構造と類似の Al の局所環境を持ち、 Al は 5 および 6 配位状態にあることが示された。

第二に、酸化ガリウム (Ga_2O_3) の 5 種類の多形について、第一原理格子動力学計算により求めたフォノンの状態密度をもとに、有限温度での物性値や熱力学諸量の温度依存性を定量的に議論している。これにより未知であった ε 相の構造を明らかにしているほか、広い温度範囲で β 相が安定であることを見だし、1500K 以上の高温域で ε 相が β 相よりも安定化する可能性を指摘している。

第三に、層状化合物ホモログス相 $\text{R}_2\text{O}_3(\text{ZnO})_m$ について、その原子配列や形成エネルギーを第一原理計算に基づいて議論している。その結果、化合物の生成エネルギーが $\text{In} < \text{Ga} < \text{Al}$ の順で高くなることや、 R 原子の占有サイトが $R = \text{Al}$ と Ga での系で 4 配位サイトに比べて 5 配位サイトが安定になるのに対し、 $R = \text{In}$ の系においては、両サイトでの形成エネルギー差が小さいことを見いだした。そして、これらの結果をもとに、相安定性について議論している。

以上、本論文は機能性材料として重要である $\text{ZnO}-\text{R}_2\text{O}_3$ ($R = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) 系について、実験と理論計算を併用して定量的に追究したものであり、学術上、実際に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19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った結果、合格と認めた。