

氏 名	もり わけ ひろ き 森 分 博 紀
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 2084 号
学位授与の日付	平 成 13 年 7 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	スピネル型結晶構造酸化物 MgCr_2O_4 の電気的特性とその電子論的考察

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、高温サーミスタ材料として実用化されているスピネル型結晶構造を有する不定比性複合酸化物 MgCr_2O_4 について、その欠陥構造と電気的特性に関する実験的、理論的研究の成果をまとめたものであり、6章からなっている。

第1章は序論であり、高温サーミスタの製品背景および現在までの開発状況に言及し Cr^{3+} を含む酸化物が高温サーミスタとして非常に優れた特性（測定に適切な抵抗-温度特性、耐久性など）を有していることを紹介し、本研究の目的および位置付けを示している。

第2章では、 MgCr_2O_4 の高温下でのアニールによる Cr 空孔の形成とそれに伴う結晶構造の変化、電気特性の変化について実験し、考察している。その結果 Cr 空孔導入に伴う p 型半導体電気伝導を確認した。

また、 $\text{MgCr}_{2-x}\text{O}_4$ の Mg/Cr 比を仕込み組成にて変化させた試料を作成し、それに伴う結晶構造の変化、電気特性の変化を観測し考察している。その結果、不定比性に起因する、Cr 空孔の形成とそれに伴う p 型半導体電気伝導を確認し、Cr 空孔が p 型半導体伝導のキャリア源であることを実験的に証明した。

第3章では、 $\text{MgCr}_{2-x}\text{O}_4$ の抵抗率の酸素分圧依存性を測定し、質量作用の法則を用いて Cr 欠陥構造に起因する電気伝導を解析している。その結果、Cr 空孔濃度により抵抗率の酸素分圧依存性が異なり、電気伝導機構に違いがあることを見出した。Cr 空孔濃度の高い試料では、Cr 空孔をキャリア源とする p 型半導体伝導が支配的であり、抵抗率の酸素分圧依存性は Cr 空孔が -1価にイオン化しているとするモデルで説明できることを示し、p 型伝導が Cr 空孔によるものであるとする伝導機構を提唱した。しかしながら一方で、Cr 空孔濃度の低い定比組成に近い試料においては、抵抗率の酸素分圧依存性は p 型的挙動を示すものの、Cr 空孔をキャリア源とするモデルでは、十分に記述することができないことを見出し、Cr 空孔によらない内因性 p 型半導体伝導が支配的であることを考察している。

第4章では、 MgCr_2O_4 の電気伝導機構を支配している Cr 空孔について、第一原理分子軌道計算を DV-X α 法を用いて行った。また、同一の結晶構造を有し電気的特性の全く異なる MgAl_2O_4 との比較により、それらの空孔形成による、化学結合状態の変化について電子論的解析を行った。その結果、 MgCr_2O_4 中の Cr 空孔安定化の大きな要因が、1) Cr 空孔周囲の O-Cr 間の共有結合の強化、2) Cr 空孔第二近接の Cr イオンの有効電荷の増加によるイオン結合の強化であることを明らかにした。また、Cr あるいは Al 空孔導入に伴う、正孔の空間分布についても解析を行い、 MgAl_2O_4 の場合は Al 空孔周囲の 6 配位している第一近接の酸素イオンに局在しているが、 MgCr_2O_4 の場合はさらにその外側の第二近接 Cr イオンの軌道まで含めた広い空間に分布していることを明らかにした。

第5章では、第4章で解析したスピネル型酸化物について、中性の B サイトイオン空孔 (MgCr_2O_4 中の Cr 空孔、 MgAl_2O_4 中の Al 空孔) の形成エネルギーを平面波基底第一原理擬ポテンシャル法を用いて定量的に評価した。空孔の形成エネルギーは、化合物を構成している元素の化学ポテンシャルに依存するので、本研究においては、擬3成分系の状態図を仮定して、種々の化学環境下での空孔形成エネルギーの理論値を第一原理計算により算出した。

空孔形成エネルギーの計算のためには、空孔—空孔間の相互作用を取り除くために、できるだけ大きなスーパーセルを用いることが必要である。本研究においては、スピネル型結晶構造単位格子の4倍の56原子からなるスーパーセルを用いて計算した。無限希薄の空孔をモデル化するために、空孔を含むスーパーセルの格子定数は、完全結晶にて最適化した値に固定して計算した。また、空孔周囲の局所的な構造緩和の効果をとり入れるために、空孔近接第一、第二近接イオンの位置を残留する力が $0.1\text{eV}/\text{\AA}$ 以下になるまで構造緩和させて決定した。

計算した全ての化学環境下において、 MgAl_2O_4 中のAl空孔形成エネルギーは、 MgCr_2O_4 中のCr空孔の形成エネルギーと比較して非常に大きな値を示し、Al空孔が形成されやすい酸化側極限でのMgOまたは、 Al_2O_3 との平衡下においてさえも、それぞれ、 4.76 、 4.92eV と非常に大きな値となった。この結果は、 MgAl_2O_4 が、高温下においてさえもAl空孔が単独では形成されないとする実験事実を説明できる。一方、 MgCr_2O_4 中のCr空孔の形成エネルギーは、空孔が形成されやすい酸化側極限においては負の値を示し、高温下、空气中で大量のCr空孔が導入されるとする第2章での実験結果をよく説明できた。また、これらの形成エネルギーは、酸化雰囲気においては、Cr空孔を含有する構造が安定に存在しうることを示しており、 MgCr_2O_4 の高温におけるp型半導体としての耐久安定性の高さを反映している。

工学的には、これらの理論値をパラメータとして、理論計算による系統的な物質探索を実施することにより、材料開発の効率化、合成されていない物質の物性予測などが可能であると考えられる。

第6章は結論であり本研究で得られた成果を要約している。

論文審査の結果の要旨

本論文は高温サーミスタ材料として実用化されているスピネル型結晶構造を有する不定比性複合酸化物 MgCr_2O_4 について、その欠陥構造と電気的特性について実験的、理論的研究の成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次の通りである。

1. MgCr_2O_4 の電気伝導機構について実験的研究を行い、電気伝導がCr空孔によるp型半導体伝導が支配的であることを明確にしている。
2. MgCr_2O_4 の電気伝導機構を支配しているCr空孔について、第一原理分子軌道計算をDV- $X\alpha$ 法を用いて行い、空孔形成による、化学結合状態の変化について電子論的解析を行った。その結果、空孔導入時の共有結合の強化とCrイオンの有効電荷の増加が空孔形成エネルギーに寄与し、欠陥構造の安定化に大きな役割を果たしていることを明らかにしている。
3. MgCr_2O_4 中のCr空孔の形成エネルギーについて第一原理バンド計算を行った。その結果、 MgCr_2O_4 中のCr空孔の形成エネルギーは、空孔が形成されやすい酸化側極限においては負の値を示し、高温下空气中で大量のCr空孔が導入されるとする実験結果とよく対応することを示している。また、これらの形成エネルギーは酸化雰囲気においては、Cr空孔を含有する構造が安定に存在しうることを示しており、 MgCr_2O_4 の高温におけるp型半導体としての耐久安定性の高さを反映している。これらの第一原理計算によりサーミスタ材料の材料設計に有効な指針を与えることができることを示している。

本論文は、高温サーミスタ材料のスピネル型結晶構造 MgCr_2O_4 の電気伝導機構およびそれを支配している欠陥電子構造について実験と理論の両面から研究を行い解明したものであり、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のあるものと認める。また、平成13年6月27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。