

審査の結果の要旨

論文提出者氏名 三上 昌義

希土類系酸硫化物 M_2O_2S (M =希土類元素 Y) は、希土類発光中心 Eu^{+3} や Tb^{+3} 等のドーピングにより高効率発光体になることが知られている。この系は、発見から現在に至るまでの約 30 年の間、ブラウン管を始めとする様々な工業製品に利用されている。その複アニオン組成・異方的結晶構造という特徴を考えると、原子間結合におけるイオン性～共有性の多様性及び各種異方的物性が予見されるなど、大変興味深い物質群である。一方、良質かつ大粒径の単結晶の育成が困難であったため、その電子構造に関する基本的物性測定の報告例は乏しく、このため母体及び固有欠陥の電子構造については十分理解されているとはいえない。本論文では、第 1 原理電子構造理論の立場から、 Y_2O_2S およびその固有欠陥の物性を論じ、本系の結晶構造の対称性・異方性及び複アニオン組成が物性にどのような影響を与えているかを具体的に調べた。

第 1 章は序章で、本研究が対象としている系 Y_2O_2S の重要性、結晶構造、固有欠陥について、これまで得られている知見をまとめ、研究の目的を述べている。

第 2 章は理論的準備に当てられている。今日の第 1 原理電子構造理論の基礎となる密度汎関数理論、第 1 原理擬ポテンシャル法、に対する一般的な説明のあと、著者も開発に加わり、本研究でも用いられている密度汎関数摂動法について詳しく述べている。これにより、格子振動や、誘電関数、有効電荷、が精度よく求められる。さらに欠陥モデルに対する欠陥生成エネルギーを計算する方法が説明され、以降の実際の計算の準備に当てられている。

第 3 章では母体 Y_2O_2S の計算とその考察が行われている。計算では格子定数および原子位置も、エネルギー最小の条件の下に最適化され、凝集エネルギーを含めて、実験結果と大変よい一致を示している。また体積弾性率(142 GPa)が計算により初めて見積もられた。本系が間接ギャップ型であることが、初めて計算により示された。価電子帯の頂上は A 点であり、伝導帯の底は K 点である。A 点から Gamma 点の方向に平坦なバンドが存在するので、異方的な正孔伝導機構が示唆されている。このことに加えて、 Y_2O_2S が間接ギャップを有することを考えると、希土類発光中心の等電子トラップとしての役割がより強調されることになることが推測される。さらに価電子帯の波導関数の広がりや各原子軌道の寄与の大きさを詳細に調べている。計算結果では Y-S、O-S 間距離はそれらのイオン半径の和とほとんど等しいが、Y-O 原子間距離がイオン半径の和より短くなり、したがって Y-O 間の共有結合性が強いことを示している。また密度汎関数摂動法により、格子振動の動力学位行列をパラメーターなしで計算し、フォノン振動解析・有効電荷・誘電特性の計算も試み

ている。このような計算手法を用いることにより、この系の結晶構造の対称性・異方性及び複アニオン組成が物性にどのような影響を与えているかを具体的に調べている。格子振動計算の結果と実験（赤外吸収、ラマン散乱）結果とは大変よい一致を示している。

第4章は固有欠陥の議論に当てられている。固有欠陥(点空孔及び格子間原子)の電子構造の解析には聴講しモデルを用いその電子構造計算を行った。点空孔は対応する原子を抜き去ることでモデル化し、格子間原子はc軸方向に隣接するS原子の midpoint に配置することでモデル化し、欠陥を含む系の原子位置最適化も行っている。まず欠陥形成エネルギーの計算結果からは、アニオン由来の欠陥が多数派であることを見出し、したがって固有欠陥が誘起すると思われる諸物理現象は、アニオン由来の欠陥がその起源として有力であることを指摘した。更に一電子準位の結果からは、硫黄空孔、酸素空孔、格子間硫黄が深い準位を誘起するのに対し、格子間酸素が比較的浅い正孔トラップ的準位を誘起することが指摘された。

第5章では、以上の結果をもとに、固有欠陥に関係すると予想されている現象に対し微視的欠陥モデルを以下のように具体的に提案している。まず、浅い正孔トラップが引き起こすと考えられた光学的現象は、格子間酸素がその起源と考えられることが述べられた。

「Tbの正孔トラップと競合する未知の正孔トラップ」としては、格子間酸素がその起源である可能性を指摘している。深い準位との関連が議論された発光スペクトルについては、酸素空孔、硫黄空孔、格子間硫黄の関与を指摘している。また、酸素空孔及び格子間硫黄がいわゆる"negative-U"(負の電子相関)の傾向があり、実際にこれらの欠陥では荷電状態の変動により原子間距離が大きく変化すること(大きな格子緩和)が計算により示された。これらの結果は、硫黄空孔や格子間酸素の場合とは性質を異にしており、このような酸素空孔(または格子間硫黄)が出来ることにより新たに生じたY-Y結合(またはY-S結合)が"共有性"を帯びることから説明されている。

第6章は全体のまとめに当てられている。

以上を要するに、 Y_2O_2S の母体及び固有欠陥の電子構造に関して、第一原理に基づくバンド計算により初めて具体的に論じ、既知の実験結果と計算結果が直接比較出来る場合はこれを行い、特に大きな矛盾点はないことを確認したこと、また欠陥由来と想定されている現象に対し具体的な欠陥の微視的モデルを提案し、具体的な議論を与えたことなど、様々な実験的事実を統一的に説明出来るような理論的考察に基づく微視的モデルを構築した。これは、今後のこの系の物質開発に対する基礎を確立し、重要な寄与であると認められる。これらにより、本研究は材料物理学および物理工学に寄与するところが大きい。

よって本論文は博士(工学)の学位請求論文として合格と認める。