

# 論文審査の結果の要旨

氏名 佐藤 幸生

本論文で研究対象としている酸化亜鉛 (ZnO) は、粒界において非線形的な電流-電圧特性を発現し、その特性を用いたバリスタ素子として広く実用に供されている物質である。提出論文は、この ZnO の粒界原子構造および粒界静電ポテンシャル障壁の形成機構に関しとりまとめられている。

本論文は、七章から構成され、第一章では ZnO 結晶の諸物性、研究内容の背景および既報の関連研究などが概説されている。

第二章は、ZnO の粒界原子構造についての研究内容を取りまとめている。モデル粒界として整合性の高い  $[0001]\Sigma=7(12\bar{3}0)$  対称傾角粒界および整合性の低い  $[0001]\Sigma=49(35\bar{8}0)$  対称傾角粒界を選択し、その双結晶を作成するとともに、高分解能透過型電子顕微鏡法による原子構造観察、格子静力学計算による粒界構造モデルの構築、および、像シミュレーションから、粒界における安定原子位置の決定を行っている。その結果、 $\Sigma 7$  粒界は 5 もしくは 3 配位を有する配位多面体の組み合わせで構成されること、 $\Sigma 49$  粒界ではさらに粒内と同様な 4 配位の配位多面体とを組み合わせた原子構造となることを突き止めている。この研究により、これまで詳細な原子構造の議論がなされてこなかった低整合性粒界が、配位多面体の組み合わせで議論し得ることが明らかとなり、この結果は、ZnO 結晶の粒界構造研究に対して大きな進展を与えるものと考えられる。

第三章は、亜鉛空孔および酸素空孔の空孔形成エネルギー ( $\Delta E$ ) を格子静力学計算により見積もった内容についてまとめられている。粒界の各原子位置における  $\Delta E$  の多くは、粒内のものと比較して低下すること、また、5 配位サイトの隣接位置および 3 配位位置において顕著に低下することを突き止めている。この様な  $\Delta E$  の低下は、イオン間距離で整理できること、また、粒界での配位

数低下に起因すると結論づけている。

第四章は、実用材において重要な添加物であるプラセオジウム (Pr) の粒界安定位置を走査透過型電子顕微鏡 HAADF 法を用いて実験的に明らかにした内容についてまとめられている。詳細な HAADF 像解析から、偏析した Pr は配位多面体の特定位置に存在することを見だし、さらに格子静力学計算との整合性から、その配位位置はエネルギー的にも適することを見出している。この結果は、画一的な概念で議論されてきた粒界偏析という現象に対して、新たな概念を取り入れる結果であり、同分野における従来の解釈を大きく進展させるものと考えられる。

第五章は、無添加および Pr 添加 ZnO 単一粒界の電流－電圧特性について解析を行った結果をまとめている。まず、無添加 ZnO 粒界の電流－電圧特性、粒界原子・電子構造解析より、第二章で見出されたような粒界における配位数や原子間距離の変化が非線形電流－電圧特性の起源とはならないことを明らかにした。一方で、Pr 添加粒界では第四章において偏析挙動を確認した Pr 原子が粒界における亜鉛空孔の形成エネルギーを大きく低減させることを第一原理計算より明らかにし、この亜鉛空孔が非直線電流－電圧特性の起源であることを突き止めた。

第六章は、粒界の相対方位関係と Pr の粒界偏析量および粒界における非線形電流－電圧特性との相関性について調べた研究結果をとりまとめている。粒界の整合性が低いほど多量の Pr が偏析する傾向にあり、その偏析量が増加するに従い非線形指数が増加することを突き止めた。この結果をもとに粒界構造設計および粒界への Pr および Co の効率的添加を行い実用レベルである 20 以上の非線形指数を示す単一粒界素子の作製に成功している。この結果は、従来型の多結晶体ではなく単一粒界から構成される素子の実用材料への可能性を示すものであり、より一層の小型化への材料設計指針を明確に与えるものと判断できる。

第七章は本研究論文の総括についてとりまとめられている。

以上、これまで述べてきたように本論文は ZnO の粒界電気特性に関し、大き

な進展を与えうる研究内容が述べられており、同分野のより大きな発展に寄与するものと判断できる。なお、本論文第二章は、溝口照康博士、大場史康博士、山本剛久博士、幾原雄一博士、第三章は、溝口照康博士、柴田直哉博士、山本剛久博士、幾原雄一博士、第四章は、溝口照康博士、柴田直哉博士、James P. Buban 博士、山本剛久博士、幾原雄一博士、第五章は、溝口照康博士、大場史康博士、柴田直哉博士、James P. Buban 博士、淀川正忠氏、山本剛久博士、幾原雄一博士、第六章は、溝口照康博士、大場史康博士、柴田直哉博士、淀川正忠博士、山本剛久博士、幾原雄一博士との共同研究であるが、論文提出者が主体となって分析および検証を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であるものと判断する。従って、博士（科学）の学位を授与できると認める。