

審査の結果の要旨

氏名 李 学星

本提出論文では、代表的な機能性酸化物のチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) 中に存在する結晶粒界に着目し、主に第一原理計算を用いることにより、粒界において形成される特異な原子配列および電子状態、また、それに起因して生じる粒界での過剰なエネルギーについて明らかにしている。本論文で研究の対象とした SrTiO_3 では、電気特性などの諸特性が結晶粒界に大きく影響を受けることが知られている。また、焼結体において形成される粒界の形態や特有の晶癖面等は焼結条件に大きく依存し、これに伴い原子レベルの構造や状態も様々に変化する。このような粒界における原子配列や電子状態は未だ十分には理解されておらず、本研究では特徴的な幾つかの SrTiO_3 粒界をとりあげ、その原子・電子構造と諸特性、焼結挙動との相関性について明らかにすることを目的としている。

本論文は、第1章の序論に始まり、第2章の具体的な計算手法および計算方法の説明、第3章から第7章では計算結果および実験結果を議論し、第8章で総括を行う8章の構成となっている。

第1章においては、本研究で対象とする SrTiO_3 に関する結晶構造、基本的な物性、応用等の背景、結晶粒界の幾何学的な記述方法、粒界における理論計算および実験的な観察手法等、本論文において必要とされる背景について記述されている。第2章では SrTiO_3 の粒界におけるモデリングの方法について、粒界面に対して対称な構造である対称粒界と、本研究の特色である非対称粒界とに分けて詳細に記述している。また、本研究の主要な方法である密度汎関数理論を用いた第一原理計算、粒界原子配列、電子状態、粒界エネルギー、点欠陥形成エネルギーの導出法、ならびに電子顕微鏡観察の手法について記述されている。

第3章では、 $[110]/(111)\Sigma 3$ 、 $[001]/(310)\Sigma 5$ 、 $[001]/(510)\Sigma 13$ の3種類の SrTiO_3 対称傾角粒界について、第一原理計算および電子顕微鏡観察を用いた原子構造解析について記述されている。また、得られた粒界原子配列から、結合欠損および局所的な歪みの分布状態の解析、粒界エネルギーとの相関性の探索を行っている。さらに粒界の各原子位置における空孔の形成エネルギーを評価し、各原子位置における配位環境や各原子の化学ポテンシャル依存性などを議論するとともに、実験的に得られた粒界における化学組成変化などについて考察している。これらの詳細な解析は、粒界の静的な原子配列の理解にとどまらず、試料作製時の温度・雰囲気条件に依存した構造・組成の変化等についての知見を

も与えている。

第4章では、 SrTiO_3 [001](100)/(430)非対称傾角粒界について、第一原理計算および高分解能電子顕微鏡観察を用いた、原子構造解析、エネルギーおよび電子状態についての検討が行われている。粒界における微視的な自由度の1つとなる終端面の組み合わせを詳細に考慮し、この非対称粒界がTi過剰組成の対称傾角粒界と同等のエネルギーを持つ安定構造を有することなどが明らかとされた。これまで非対称傾角粒界におけるエネルギーや原子配列・電子状態の解析は行われてこなかったが、今回の結果は、非対称傾角粒界がその諸特性や焼結挙動に及ぼす影響を理解する上で重要となることを示している。

第5章では、モデル試料を用いた実験を行い、観察された SrTiO_3 粒界の晶癖面およびその熱処理条件による変化について検討されている。還元雰囲気での熱処理を行った試料では、主に(100)/(430)の非対称成分で構成される粒界から(210)および(310)の対称成分で構成される粒界へと構造が変化する様子が観察された。このことは、上述の第3章および第4章において得られた粒界エネルギーにより理解できる。また、粒界モフォロジーについても、このような電子状態計算から得られる粒界エネルギーから理解できることは重要な知見である。

第6章では、数種類の SrTiO_3 [001]対称および非対称傾角粒界において形成される電子状態の考察が行われている。電子状態は粒界性格に依存し、幾つかの粒界では非占有準位が伝導帯下端近傍に形成されることが明らかとなった。この非占有準位はTiの3d軌道によるものであり、粒界近傍の特定のTiサイトに局在している。このような粒界に局在したエネルギー準位は、粒界を横断する方向の電流-電圧特性に影響を与える可能性があることについて議論されている。

第2章～第6章で対象とした安定な粒界原子配列、粒界モフォロジー、粒界エネルギーの探索は、第7章においてさらに SrTiO_3 [110]傾角粒界の解析へ適用されている。このような系の適用は、 SrTiO_3 粒界一般における構造安定化の理解に、ひいては粒界一般における構造安定化の理解につながることを期待できる。最後に第8章において論文全体が総括されている。

本論文は全体として良く構成されており、また、当該分野において十分に価値のある研究がなされているものと判断する。それぞれの理論計算、実験観察は注意深くかつ効果的に行われており、これより得られた結果についても詳細かつ合理的に議論されている。

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られる。