

審査の結果の要旨

氏名 盧 智英

本論文は、酸化亜鉛 (ZnO) の粒界構造およびプラセオジウム(Pr)の粒界偏析挙動に関する研究をまとめたものである。酸化亜鉛は、エレクトロニクス、フォトニクスおよび光学などにおいて広く用いられているエレクトロセラミックス材料であるが、その機能特性はドーパントの種類と密接に関係している。特にプラセオジウムがドーパされた酸化亜鉛は、電圧量に応じて抵抗値が変化する特性を発現するため、回路保護デバイスのバリスター材料として一般的に用いられている。バリスター特性は、プラセオジウムの粒界への偏析状態に大きく影響されるものと考えられているが、原子レベルでのメカニズムについては不明な点が多い。これは、実際の多結晶体内には種々に粒界性格を有した多数の粒界が存在するため、その偏析状態を完全に理解することは不可能に近いことに起因している。このような問題を克服するために、本研究では、系統的に種々の粒界性格を有する粒界をバイクリスタル法で作製することによって、プラセオジウム添加の酸化亜鉛単一粒界をモデル材料とした研究を行った。得られたバイクリスタルについては、透過電子顕微鏡法と理論計算を併用することにより定量的な解析を行い、粒界原子構造と偏析サイトの相関性を明らかにした。本論文は、第1章の序論に始まり、第2章から第6章において、各項目の研究手法、計算結果および実験結果を記述し、第7章で総括を行い、全体で7章からなる構成となっている。

第1章では、本研究で対象とする酸化亜鉛の基本的な結晶構造、物性、応用等の背景を詳細に説明している。また、酸化亜鉛粒界の重要性、粒界構造を解析する手法、構造ユニットモデル、対応粒界などについて概説している。さらに、プラセオジウムの基本的な結晶構造、物性、またバリスター特性における役割についての説明をし、本論文で行う研究の意義やその必要性について述べるとともに、本研究の目的について記述している。

第2章では、本論文で用いた実験・計算手法である走査透過電子顕微鏡法と第一原理計算手法の詳細について述べている。走査透過電子顕微鏡法については、結像原理、検出角度、画像処理法の詳細について、また、計算手法については、候補の界面構造を選ぶための格子静力学を用いた計算 (Statics Lattice Calculation) と第一原理計算の詳細について述べている。さらに、バイクリスタ

ルの作製方法、プラセオジウムのドーピング方法などについても詳細な説明がなされている。

第3章と4章では、純粋な酸化亜鉛の $\Sigma 13$ 粒界とプラセオジウムをドーピングした $\Sigma 13$ 粒界について、走査透過型電子顕微鏡を用いた粒界原子構造の観察結果について記している。その際、過去に報告されている他の対応粒界との比較を行い、プラセオジウムが酸化亜鉛の粒界構造に与える影響についても記述されている。また、理論計算で得られた安定な粒界構造における原子間距離を計算することによって、プラセオジウムが選択的に偏析されている亜鉛のサイトはその周囲に比較的長い原子間距離を有していることが明らかになった。

第5章では、プラセオジウムをドーピングした $\Sigma 13$ 酸化亜鉛の粒界の全般的な原子構造について議論している。これまでの粒界研究は、代表的で安定な原子構造にのみ注目している場合が多いが、実際の粒界には、対応粒界の結晶方位から少しずれることによって、原子ステップや付加的な原子構造、あるいはファセットなどの欠陥が多数存在する。本章では、これらの点に着目して、広範囲にわたって粒界構造を観察し、対応粒界からずれた場合の界面欠陥の形成についての詳細な考察を行っている。

第6章では、 $\Sigma 13$ 対応粒界だけではなく、他の代表的な対応粒界についての原子構造観察と理論計算を行い、粒界性格とプラセオジウムの偏析サイトの相関性について詳細に調べた結果について記した。その結果、酸化亜鉛中の対応粒界は、アルファ、ベータ、ガンマの三種類の構造ユニットの組み合わせで説明できることが明らかとなった。また、構造ユニットは、粒界方位が変化することによって、その種類が段階的に変化することも明らかになった。例えば、粒界方位が30度以下の酸化亜鉛粒面は、アルファまたはベータユニットのモデルで記述できるのに対し、30度以上の酸化亜鉛の粒界は、ガンマ構造ユニットで記述でき、構造ユニットの粒界方位依存性が系統的に明らかにされた。また、ドーピングされたプラセオジウムは、各構造ユニットモデルのいずれかにおいて決められた亜鉛サイトに優先的に偏析することを見出した。さらに、対応粒界からずれた一般粒界の原子構造は、二つの隣接する対応粒界で形成される構造ユニットの組み合わせで記述できることも明らかとなった。

最後に、第7章において論文全体を総括している。

本論文では、酸化亜鉛の一般粒界の構造を包括的に理解するための基盤を与えた内容であり、当該分野において十分に意義深い研究がなされている。また、本研究で示された電子顕微鏡法と理論計算を融合したアプローチは、粒界を根本的に理解するための最も有効な手法の一つであり、これより得られた知見は、材料科学的に十分価値が高いと判断できる。

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。