

論文審査の結果の要旨

氏名 北原 功一

本論文は、Al 基正 20 面体準結晶の近似結晶において、第一原理バンド計算と実験により、半導体形成の可能性を検討したものである。Al-遷移金属系近似結晶において半金属的なバンド構造を見出し、元素置換により半導体バンド構造を見つけている。元素置換の実験では、固溶限が、計算で半導体化が起こる濃度の半分以下であるため半導体には至らなかったが、熱電物性を評価し、半導体化した場合の熱電性能指数まで予測した。また、Al 近似結晶と幾つかの 13 族元素-遷移金属元素の結晶において、最局在ワニエ関数を用いた解析により、価電子帯のバンドをクラスターに基づいた軌道で理解できることを明らかにした。さらに、最も単純な結晶に対しては、伝導帯の低エネルギー部分についても、金属クラスターモデルとの類推で理解できることを示した。これらの成果は、半導体近似結晶や半導体準結晶の実現に向けた道を切り開くものである。

本論文は 5 章からなる。第 1 章は序章であり、準結晶、近似結晶とその熱電特性について、研究の現状を概観し、本研究の目的、本論文の構成について述べている。準結晶は、結晶、アモルファスと並ぶ固体構造の概念として確立したが、原子スケールの準周期を持つ半導体や絶縁体は見つかっておらず、これらが存在するかどうかは、固体物理学の基本的な問題の一つになっている。また、Al 基正 20 面体準結晶は比較的良い熱電性能を持っているが、代表的な実用材料と比べると、電気伝導率と熱伝導率は同程度であるが、ゼーベック係数が約半分と小さい。ゼーベック係数が小さい理由は、フェルミエネルギーが電子状態密度の擬ギャップに位置しているためであり、真ギャップを持った半導体になれば、熱電性能が向上するとしている。以上のことから、本研究の目的は、実在する近似結晶に基づいたモデルにおいて第一原理計算により半導体を探索すること、見出した候補物質を実験的に検証すること、そのバンドギャップ形成機構を解明すること、の三つとしている。

第 2 章では、一つ目の目的に対する研究成果として、半金属的バンド構造を持つ一連の Al 基正 20 面体近似結晶と、Al の一部を Si で置換することにより半導体を発見している。Al-遷移金属系で数多く発見されている C₂ 相 (1/0 立方晶近似結晶) において、実験的に決められた構造モデルから出発して、密度汎関数法を用いた第一原理バンド計算により、幾つかの半金属的バンド構造を持つ元素の組み合わせと、価電子バンド数に関する規則を見出している。その中で、Al₃₉Cu₈Ir₁₅ をモデル物質として選び、価電子バンドを完全に埋める数の電子をドーピングできる量、Al を Si に置換することで、真ギャップを持つ半導体を見つけることに成功した。さらに、この構造の生成エネルギーを計算し、他に競合する相が無ければ、実現可能であることを確かめている。

第3章では、二つ目の目的に対する研究成果として、Al-Cu-Ir および Al の一部を Si 置換した C₂相の単相試料を作製し、熱電物性を評価し、理想的に Si 置換できた場合の無次元熱電性能指数の最大値が実用化の目安である 1 に迫ることを示している。C₂相の単相域を調べたが、Si の固溶限が半導体になる置換量の半分程度であり、熱電性能の向上は見られなかった。ただし、熱電物性の実験値から、電子の平均自由行程、格子熱伝導率を見積り、半導体のバンド構造が実現した場合に、無次元性能指数が 1 に近い値を得られる可能性があることを明らかにした。

第4章では、三つめの目的に対する研究成果として、C₂相と他の 13 族元素と遷移金属からなる金属間化合物の電子状態を統一的に記述できる枠組みを見出すことに成功している。C₂相、AlIr、RuAl₂、RuGa₃、の価電子帯の形成機構をクラスターと関連付けて説明するモデルを見出し、価電子バンド数に関する規則を見つけた。さらに、AlIr に対しては、伝導帯の低エネルギー部分を含む様に拡張することに成功している。これにより、バンドギャップ形成機構を明らかにするための基礎が完成された。

第5章は結論である。

なお、本論文第2、3、4章は、高際良樹、木村薫との共同研究であるが、論文提出者が主体となって計算、実験、解析を行ったもので、論文提出者の寄与が十分であると判断する。

以上、本論文は Al 基正 20 面体準結晶の近似結晶のモデル物質において、半金属的バンドと半導体バンドを見出し、その実現可能性と期待できる熱電特性を実験と計算により明らかにし、バンドギャップ形成機構を明らかにするためのクラスターに基づいた描像を構築した。これは固体物理学の基本的な問題になっており、熱電性能の向上も見込まれる半導体準結晶の創製に繋がる成果であり、物質科学の発展に寄与するところが大きく、よって博士（科学）の学位を授与できると認める。

以上 1,998 字