

Title	First-principles study on α -tetragonal boron
Author(s)	上村, 直樹
Citation	大阪大学, 2017, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/67102
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (上村直樹)

論文題名

First-principles study on α -tetragonal boron
(第一原理計算による α 正方晶ホウ素の研究)

論文内容の要旨

本論文は、 α 正方晶ホウ素とその関連物質である水素化物の結晶構造と電子状態の理論的研究である。ホウ素は、相図が決まっていない最後の単体元素結晶である。それを阻んでいる現在一番の問題が正方晶相の結晶構造とその存在についてである。70年以上前に、純粋な α 正方晶ホウ素が発見されたが、実はそれは不純物を含んだものであることが判明し、最近まで純粋な α 正方晶ホウ素は存在しないものと考えられてきた。ところが最近新たな方法で純粋 α 正方晶の作成の報告が相次いでいる。過去の論争と違って、化学量論的組成比からのずれ及び部分占有サイト (POS) の同定が必要であり、より高い精度が求められる。本研究では、純粋な α 正方晶ホウ素の構造を第一原理計算から理論的に研究した。理論的に求めた純粋な α 正方晶ホウ素の安定構造は (1) 基底状態においては、化学量論的組成比 B_{52} で絶縁体である。実験で報告されている温度圧力条件下においては、組成は B_{32} からわずかにずれ、その原子数のずれ δ は +0.1 から +0.2 である。(2) B_{52} における格子間サイトのうち、主となる POS は $4c$ サイトである。 $8h$, $8i$ サイトは僅かである。(3) 不純物による格子定数の変化を分解した。一般的な半導体における欠陥状態は外的な影響によって生じるが、 α 正方晶ホウ素では、POS は結晶構造の安定性のため必要不可欠な性質である。上記 3 つの予測に照らし合わせると、報告された結晶の一つ (Ekimov の結晶) は純粋な α 正方晶ホウ素ではないことが示唆された。その後彼らの実験によって、それが正しいことが示された。

Ekimov らの α 正方晶ホウ素に関する興味深い発展は、結晶内に大量の水素を含んでいたことである。この水素化された α 正方晶ホウ素は、純粋な α 正方晶ホウ素の形成のための有益な見識を与えてくれる可能性がある。彼らのアニール実験では、アニール温度の上昇に伴い二段階の水素脱離反応が生じ、最終的には正方晶相から直方晶相のホウ素結晶に移った。我々の計算では結晶作成時の組成は $B_{51}H_7$ である。アニールの最初の転移では、組成が $B_{51}H_3$ に変化した。更なる温度上昇によって最終的に水素は完全に脱離した。この結果は Ekimov のアニール実験における二段階転移をよく再現しており、何故、硬い材料に高濃度の水素が存在するかを説明するものである。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (上村直樹)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	小口多美夫
	副 査	教授	川村光
	副 査	教授	黒木和彦
	副 査	教授	越野幹人
	副 査	准教授	白井光雲

論文審査の結果の要旨

本論文は、 α 正方晶ホウ素とその関連物質である水素化物の結晶構造と電子状態の理論的研究である。ホウ素は、単体元素結晶として相図が作成されていない最後の元素である。複雑な結晶多形が多くあるためであるが、その中でも正方晶相が最大の障害となっている。純粋な α 正方晶ホウ素 B_{50} は 70 年前に合成されたが、すぐに後に C や N が僅かに入った化合物であることが示され、一旦は純粋な α 正方晶ホウ素の存在は否定された。ところが近年の高圧物質合成技術の進展に伴い、純粋な α 正方晶ホウ素を合成したとの報告が相次いでなされた。そして理論も従来の組成 B_{50} ではなく B_{52} であれば安定という予測がなされた。しかし実験で得られた結晶の組成は 52 からずれていて、かつ得られたデータには報告者ごとに整合性がなく非常に混迷した状況が続いている。

一般にホウ素結晶では化学量論的組成比からずれた構造を取るが、それは通常の半導体で高温において格子欠陥・不純物が導入されるのと同じ外因的な理由によるもので、構造の安定性には関係ないと考えられてきた。ところが最近、それは $T=0$ で起きている結晶の内因的性質であることがわかってきた。本研究はこの機構に着目し、 α 正方晶ホウ素においても、化学量論的組成比からのずれが本質的に重要と捉え、純粋な α 正方晶ホウ素の真の構造を決定した。そのために、部分占有サイトの化学結合論的な役割を注意深く扱うこと、部分占有数を適切に扱うこと、そして基底状態エネルギーだけでなく統計力学的な考察が必要で、以上が先行研究では見られなかった本研究の特色である。その結果、 α 正方晶ホウ素の化学量論的組成比からのずれの特徴、部分占有サイトの種類、占有率を予測することに成功した。これは実験で得られたものが純粋な α 正方晶ホウ素かどうかの評価の指針となるものである。実際、この指針に照らし合わせ、Ekimov らが合成した結晶は純粋なものではないことが示唆され、その後の彼らの実験によって水素が含まれていることが証明された。当予測の有効性を示すものである。

さらにその発展として、Ekimov らの水素化 α 正方晶ホウ素の構造、性質に関しても興味深い成果を挙げる事ができた。試料をアニールすると、温度の上昇に伴い二回の水素脱離反応および相転移が生じた。これはできた水素化 α 正方晶ホウ素が水素とホウ素のランダム合金ではなく、2つの化学量論的組成比を持った化合物であることを明らかにし、かつその二段階相転移を第一原理計算と熱力学的考察を組み合わせることで説明することに成功した。このように本研究は、単にできた物質の性質を解明するだけでなく、そのプロセスの解明も行っており、物質開発を進める実験家にとって非常に有益な情報を提供するものであり、価値の高い研究となっている。

よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。