

氏名(本籍)	栗田貴宏(埼玉県)		
学位の種類	博士(理学)		
学位記番号	博乙第2441号		
学位授与年月日	平成21年4月30日		
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当		
審査研究科	数理物質科学研究科		
学位論文題目	Theoretical Investigation into Atomic and Electronic Structures of Sapphire Surfaces (サファイヤ結晶表面における原子・電子構造の理論的研究)		
主査	筑波大学教授	理学博士	白石賢二
副査	筑波大学教授	工学博士	初貝安弘
副査	筑波大学教授	工学博士	山部紀久夫
副査	筑波大学准教授	博士(理学)	岡田晋
副査	東京大学教授	理学博士	押山淳

論文の内容の要旨

サファイア Al_2O_3 は、遷移金属不純物を含有することによる可視光領域での光遷移により、古来から宝石として珍重されてきた。また、今日的には各種薄膜成長の基板として重用され、半導体テクノロジーにおける最も重要な材料のひとつである。さらには、炭素ナノチューブなどの選択的配向のための基板材料としても有望視されている。物質科学的には、構成元素であるアルミニウムと酸素の電子親和力の相違による強いイオン性を持つと同時に、 s 、 p 電子軌道が担う共有結合性をも有する興味深い化合物である。こうした基板材料としての工業的重要性、イオン性・共有結合性を兼ね備える物質科学的重要性にもかかわらず、サファイア表面についての、原子スケールでの構造同定と対応する電子状態に関する理論的および実験的研究は驚くほど少ない。こうした状況下で、各種ミラー指数をもつ代表的サファイア表面での化学量論的組成比(ストイキオメトリー)を決定し、そこでの原子・電子構造を明らかにすることは、科学的、工学的に重要な研究課題である。

サファイアはいくつかの結晶多型を持つ。常温、常圧での安定相は、六方晶系を有する α サファイアである。本論文の目的は、 α サファイアの代表的表面である C 面 [(0001) 面]、R 面 [(1 $\bar{1}$ 02) 面]、A 面 [(11 $\bar{2}$ 0) 面] について、未だ未解明な、その表面ストイキオメトリー、原子緩和、電子状態を量子力学の第一原理に立脚した理論的手法によって決定し、サファイア表面での内在する物理と化学、とくにイオン性と共有性の役割を明らかにするとともに、それにより、基板とくに選択的成長・堆積の基板材料としての基礎的知見を得ることにある。理論手法としては、密度汎関数法が用いられている。これは、電子同士の相互作用を量子論的効果である、交換相互作用および相関相互作用のレベルまで考慮することができる理論手法であり、実際の物質の構造的性質、安定性を精度よく求めることが可能である。本論文では密度汎関数法の一般化密度勾配近似が使われており、様々な数値計算上のパラメータの、注意深い検証がなされている。表面系は、十分な厚さの真空領域で隔てられた原子層スラブでシミュレートされ、スラブ表面近傍の原子緩和は、全エネ

ルギー・力の計算により求められている。得られた表面エネルギーは、 $10 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ の精度を有している。

本論文では、まず最も代表的なC面について、ストイキオメトリック表面（結晶中のストイキオメトリーである $\text{Al}:\text{O} = 2:3$ が表面原子層でも満たされている表面）、Al-rich 表面、O-rich 表面のそれぞれについて、原子構造を緩和させ安定表面構造を求め、それにより各表面での表面エネルギーを、酸素原子の化学ポテンシャルの関数として計算している。この際の酸素原子の化学ポテンシャルは、酸素リッチ雰囲気 (Al_2O_3 が酸素分子と平衡状態になっている状態) での値と、アルミニウムリッチ雰囲気 (Al_2O_3 がアルミニウム金属析出と平衡状態になっている状態) での値の範囲で、実験条件に応じて変化すると考えている。表面での原子緩和を考えない場合には、ストイキオメトリック表面は総じて安定であるが、アルミニウムリッチ雰囲気下では Al-rich 表面が安定となることを見出された。しかし実際は、表面原子緩和が起これ、酸素原子の化学ポテンシャルのあらゆる値に対して、ストイキオメトリック表面が最安定であり、その表面エネルギーは $103 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ であることが明らかとなった。これは表面原子緩和によるエネルギー利得が、Al-rich 表面では $2.3 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ であるのに対して、ストイキオメトリック表面では $124 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ という大きな値となっていることに起因している。ストイキオメトリック表面での原子緩和の特徴は Al 原子の表面垂直方向への大きな移動である。すなわち、原子緩和前に比べて、最外層 Al 原子は 0.7\AA 内側に、第4層 Al 原子は 0.2\AA 外側に、大きく移動していることが明らかとなった。これにより、結晶中に比べて配位数が減少した表面第2層の O 原子に、周囲の Al 原子が近づき、全エネルギーが低下している。

これに対応して電子状態も顕著な変化を示す。すなわち、原子緩和前では、表面酸素およびアルミニウムに起因する表面状態が、それぞれ占有および非占有レベルとして、エネルギーギャップ中に出現している。原子緩和後は、酸素起因の表面状態レベルは価電子帯中に埋もれ、アルミニウム起因のそれは伝導帯下端付近にまで上昇することが明らかにされた。表面原子緩和によるこの電子準位構造の変化は、原子緩和に伴う電子密度再分布により、静電的相互作用が変化したために生じたものであることが、詳細な解析により結論づけられている。また、表面状態の波動関数の空間分布の解析により、表面酸素原子間に共有結合性が生じていることが明らかにされている。

Al-rich 表面、O-rich 表面についても、表面原子緩和と対応する電子構造が明らかにされている。ストイキオメトリック表面に比べて原子緩和によるエネルギー利得はそれほど大きくないこと (Al-rich 表面では $2.3 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ 、O-rich 表面では $20.1 \text{ meV}/\text{\AA}^2$) が見出された。原子緩和のパターンは、Al-rich 表面では、最外層 Al 原子が面内で対を作るように緩和するのに対し、O-rich 表面では面内三角格子の歪が顕著になることを見出された。いずれの場合も、こうした原子緩和により、Al 同士、O 同士が共有結合的なボンドを形成してエネルギーの利得が生じていることが、電子密度分布の詳細な解析により示されている。

R 面については、ストイキオメトリック表面に加えて、それぞれ2種類の Al-rich 表面 [Al-rich(I) と Al-rich(II)] と O-rich 表面 [O-rich(I) と O-rich(II)] が考えられる。本論文ではその全ての可能性に対して、詳細な表面原子構造決定と電子構造の解明が成されている。酸素原子の化学ポテンシャルの考慮範囲では、ストイキオメトリック表面が最も安定であり、その表面エネルギーは $110 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ であることが明らかにされている。格子緩和の特徴は、表面酸素原子とアルミニウム原子の接近であり、それにより $34 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ の緩和エネルギーを得ている。また Al 原子はそれ同士で共有結合を形成することが、波動関数の解析から明らかにされている。O-rich(II) 表面では特徴的な原子緩和が生じることが見出された。すなわち表面酸素原子が面内方向に大きく緩和し、酸素分子状の形態をとっている。表面電子状態は、孤立酸素分子の電子準位構造と酷似していることも見出された。この特徴的な緩和により、酸素リッチ雰囲気中では、O-rich(II) 表面の表面エネルギーは、最安定ストイキオメトリック表面に比して、わずかに $22 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ だけ高いことを見出された。この擬似酸素分子は低スピン状態であり、高スピン状態に遷移すると、表面から解離していくことも明らかとなった。

A面では、表面の多様性はさらに増加する。ストイキオメトリック表面、2種類の Al-rich 表面 [Al-rich(I)、Al-rich(II)]、3種類の O-rich 表面 [O-rich(I)、O-rich(II)、O-rich(III)] が考えられる。本論文ではこの A 面についても、全ての可能性に対して、詳細な表面原子構造決定と電子構造の解明が成されている。酸素原子の化学ポテンシャルの考慮範囲では、ストイキオメトリック表面が最も安定であり、その表面エネルギーは R 面より $16 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ 、高いことが明らかにされている。O-rich(III) 表面では特徴的な原子緩和が生じている。R 面と同様に、表面酸素原子が面内方向に大きく緩和し、今度はオゾン O_3 分子状の形態をとっている。これにより、酸素リッチ雰囲気中では、O-rich(III) 表面の表面エネルギーは、最安定ストイキオメトリック表面と殆ど等しいことが見出された。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本研究は、物質科学と工学において極めて重要な、サファイア (Al_2O_3) 表面の原子構造、表面エネルギー、電子状態を、密度汎関数理論に立脚した、量子力学の第一原理に基づくシミュレーションにより、明らかにしたものである。実験条件に対応した雰囲気中での、各種表面のエナージェティクスを詳細な電子論に基づいて解明し、サファイア表面での、イオン性と共有結合性の役割を初めて理論的に明らかにしたことは、極めて重要な成果と評価できる。また実験的に測定可能な表面電子状態の詳細を提示したことは、今後の物質科学分野の学術的貢献に資するところ大であると判断される。また世界的にみても、高水準の研究といえる。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。