

## 審査の結果の要旨

氏名 ヘムキ ジョシュア パトリック

本論文では、異種元素を添加した酸化亜鉛 ( $\text{ZnO}$ ) における微細組織と電気的および熱的性質との相関性が論じられている。特に  $\text{Mn-Al}$  および  $\text{Sn-Al}$  共添加  $\text{ZnO}$  において特徴的な反転ドメイン構造が形成されることを見出し、透過型電子顕微鏡法(TEM)および第一原理計算を用いた解析を通して、その原子・電子構造が詳細に議論されている。

$\text{ZnO}$  はバリスタ素子や透明導電体をはじめとする機能性セラミックスとして広く実用に供されている。 $\text{ZnO}$  の機能特性向上には異種元素の添加が有効であるが、添加元素と微細組織、各種機能特性との相関については未だ十分に理解されていないのが現状である。また、 $\text{ZnO}$  はウルツ鉱型構造を有しており  $c$  軸方向に極性を持つため、 $c$  軸に関する反転ドメイン構造が形成され得る。ある種の元素は  $\text{ZnO}$  の反転ドメイン構造を安定化し、材料特性に影響を与えることが知られている。従って、 $\text{ZnO}$  への異種元素添加効果を検討する上では、微細構造解析による反転ドメイン構造の評価が不可欠となる。このような点を踏まえ、本研究では  $\text{Mn-Al}$  および  $\text{Sn-Al}$  共添加  $\text{ZnO}$  を対象として、焼結体の合成、微細構造解析、原子・電子状態解析、熱電特性評価を系統的に行うことにより、 $\text{ZnO}$  における異種元素の共添加効果の総合的な理解がなされている。

本論文は、第一章にて序論が述べられ、第二章の試料の合成および解析方法、第三章の  $\text{Mn-Al}$  共添加  $\text{ZnO}$  の微細組織解析、第四章の  $\text{Sn-Al}$  共添加  $\text{ZnO}$  の微細組織解析、第五章の第一原理計算による理論構造および電子状態解析、第六章の熱電特性解析、そして第七章にて総括される計七章から構成されている。

第一章では、 $\text{ZnO}$  の諸特性に始まり、異種元素添加による微細組織および熱電特性について過去の研究報告がまとめられている。そして章末には本研究の目的が明確に示されている。

第二章では、試料の合成方法、構造解析手法、理論計算手法、特性評価手法について、その理論的背景および実際に用いられた各種実験・計算条件が詳述されている。

第三章では、 $\text{Mn-Al}$  共添加  $\text{ZnO}$  の構造解析結果が示されている。

$\text{Zn}_{0.99-x}\text{Mn}_x\text{Al}_{0.01}\text{O}$  多結晶において、 $x=0.01-0.05$  では Mn を含むスピネル相の析出が認められたが、 $x=0.1$  ではスピネル相は認められず、Mn は粒内および粒界に存在することが分かった。より詳細な組織解析により、粒内に(0001)面 (b-IDB) および{11-2}面 (p-IDB) を境界とする反転ドメインによるネットワーク構造の形成が認められた。さらに走査型 TEM(STEM)による b-IDB の原子構造解析から、b-IDB は Mn の偏析により安定化されていることが明らかとされている。

第四章では、Sn-Al 共添加 ZnO の構造解析結果が示されている。 $\text{Zn}_{0.98}\text{Sn}_{0.01}\text{Al}_{0.01}\text{O}$  多結晶において、反転ドメインによるネットワーク構造が形成されることが明らかとなっている。STEM による組成分析により、b-IDB には Sn、p-IDB には Al が選択的に偏析することが見出されている。また、Sn および Al の単元素添加 ZnO では反転ドメインによるネットワーク構造が形成されず、添加元素はスピネル相として析出することが示されている。本結果は、共添加される元素種の組み合わせが反転ドメインのネットワーク構造の形成と密接に関わっていることを示しており、反転ドメイン構造の制御の観点からも重要な知見を与えている。

第五章では、Mn-Al および Sn-Al 共添加 ZnO にて観察された b-IDB について第一原理計算を用いた理論的検証がなされている。計算に用いられた構造モデルは実験結果に基づいて構築されており、またその緩和構造は実験像とよく一致したことから、構造計算は妥当であるものと判断できる。この理論構造の解析より、Mn および Sn の偏析が b-IDB を安定化する機構が議論されている。

第六章では、本研究にて合成された一連の Mn-Al および Sn-Al 共添加 ZnO 焼結体について、電気伝導率、ゼーベック係数、熱伝導率の温度依存性の測定結果が示されている。さらに、微細組織の観察結果に基づいて、添加元素と各種特性との相関性が考察されている。本章での議論は ZnO における共添加と熱電特性との相関を理解するための基礎的知見として有用なものである。そして、第七章において本論文が総括されている。

本論文には、共添加系 ZnO における微細組織および熱電特性について実験および理論の面から総合的に解析、考察された結果がまとめられている。本研究にて用いられた合成、解析、測定手法は妥当なものであり、提示されている実験および解析結果は本論文の最終的な結論を支持するのに十分なものと判断できる。特に Mn-Al、Sn-Al の共添加により特異的な反転ドメイン構造が見出され、その原子・電子構造について精緻に解析がなされている。この点に対し極めて高い新規性が認められ、当該分野の学術的貢献に大きく寄与するものと評価できる。

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。