

博士論文公聴会の公示（物理学専攻）

学位申請者：上村 直樹

論文題目：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)

日時：2017年 7月 24日 (月) 10:30-12:30

場所：理学研究科H棟7階7階セミナー室 (H701号室)

主査：小口多美夫

副査：川村光、黒木和彦、越野幹人、白井光雲

論文要旨：

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_{52} 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。その後の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、アニーリング温度の上昇に伴い二段階の水素脱離反応が生じた。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。