

博士論文審査報告書

氏名	杉本 隼之(スギモト トシユキ)
学位の種類	博士 (理学)
学位記番号	博理第 8 7 号
学位授与報告番号	甲第 2 5 7 号
学位授与年月日	平成 2 8 年 3 月 2 2 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
論文題目	典型元素リン及びテルルの超高压下の 構造相転移に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 赤浜 裕一 (副査) 教授 小林 寿夫 (副査) 教授 田中 義人 (副査) 教授 森 嘉久 (岡山理科大学理学部) (副査) 准教授 島 信幸

1. 論文内容の要旨

超高压下では、絶縁体-金属転移や超伝導の出現など、物質科学で扱う代表的な現象が起きる。物質の基本となる元素の結晶構造は、これらの現象を理解するための基礎となることから、高压下での構造変化に興味を持たれている。典型元素は、常圧下で分子性絶縁体や半導体さらに金属にいたる様々な電子状態を示す。同じ価電子数をもつ同族元素は、その物性に類似性を示し、圧力により誘起される相転移の構造シーケンスにも系統性がある。これらの構造シーケンスは、配位数の増加を伴いながらより密な構造の単原子金属へと相転移する傾向を持つ。13、14、17そして18族元素では、超高压下で最密充填構造である fcc または hcp 構造へと相転移することが知られている。しかし、15 と 16 族元素ではこれまで最密充填構造への相転移は報告されておらず、最高圧力相は 8 配位の bcc 構造と考えられていた。

申請者は、ダイヤモンドアンビルセル圧力発生装置(DAC)と放射光 X 線を組み合わせた超高压 X 線回折実験を 15 族元素のリン(P)では 340 GPa まで、16 族元素のテルル(Te)では 330 GPa まで行い、各元素で新たな高压相を発見した。リンは 262 GPa で bcc が歪んだ $2 \times 2 \times 2$ 超格子構造($cI16$ 構造: P-VI 相)へ相転移することを明らかにした。この構造の基本構造は bcc であり、15 族元素の最高圧相の構造は bcc と提案されてい

たことから、この提案を検証した。一方、テルルは、96 GPa で bcc 構造(Te-V 相)から fcc を基本とした超格子構造(Te-VI 相)を経て 255 GPa で完全な fcc 構造(Te-VII 相)へ相転移することを明らかにした。また、第 5 周期典型元素の最高圧相である単原子金属状態では、価電子数の増加と共にその原子体積が単調に増加することを提示した。

さらに、申請者は、これら高压構造の相安定性を確かめるため、密度汎関数理論に基づいた第一原理計算をおこない、各高压構造のエンタルピーの比較を行った。リンでは、およそ 260 GPa で単純六方晶構造から bcc 構造が、280 GPa で *c*/16 構造がエネルギー的に安定になることを確認した。テルルにおいても 100 GPa 程で bcc 構造と fcc 構造のエンタルピー値が逆転し、fcc 構造が安定化することから、Te-VI 相が fcc を基本とする構造であることを支持する結果を得た。

2. 論文審査結果

物質の基本となる元素の結晶構造は、物質科学の基礎となる重要な情報である。本論文は、DAC と放射光を組み合わせた超高压 X 線回折法を用い、典型元素である 15 族元素のリンと 16 族元素のテルルの精密構造解析を、それぞれこれまで未踏の超高压領域であった 340 GPa と 330 GPa まで行い、各元素で新たな高压相を見出した。リンは 262 GPa で *c*/16 構造へ相転移することを明らかにした。また、テルルは、96 GPa で bcc 構造から fcc 構造を基本とした超格子構造を経て、255 GPa で完全な fcc 構造へ相転移することを明らかにし、16 族元素の最高圧相は fcc 構造であることを提示した。さらに、第一原理計算により、リンの *c*/16 構造とテルルの fcc 構造への相転移を理論的に検証した。以上のように、本論文はリン及びテルルの超高压下の構造相転移に関して新しい知見を見出し、典型元素の高压下での構造相転移の系統性を実験及び理論的に実証した。この成果は高压下の物質科学の今後の発展に大いに貢献するものである。

よって本論文は博士（理学）の学位論文として価値のあるものと認める。

また、平成 28 年 1 月 25 日、論文内容およびこれに関連する事項について試問を行った結果、合格と判定した。