

学位論文審査報告書

氏名： 山本洋佑

学位論文題目： 固体材料の積層欠陥と溶質原子の第一原理計算

論文審査委員 主査：教授 西谷 滋人

副査：教授 岡村 隆

副査：教授 小笠原 一禎

固体材料の機械的、機能的物性は、材料中の格子欠陥に大きく左右される。実用材料開発においては、格子欠陥を制御する事が、材料特性の制御に直結する。しかし、その影響を実験的に直接測定することが困難なため、分子動力学や第一原理計算によるモデル計算が活用されている。格子欠陥の中でも転位は、作製プロセス中で容易に結晶中に導入され、しかも物性に致命的な影響を与えるため、その振舞いを予測する努力がなされてきた。しかし、理論的に転位を扱うことは、原理的に難しくいまだに有効な手法が確立していない。

本論文はこのような困難を克服するため、線欠陥である転位を直接扱うのではなく、転位に付随する面欠陥である積層欠陥に着目している。この積層欠陥と溶質原子の相互作用を第一原理計算で求め、次世代パワー半導体基板材料の SiC の相安定性、半導体基板材料の Si の溶質原子の積層欠陥部での挙動、および航空機用次世代軽量材料の Mg 基合金の組織形成に適用した結果が述べられている。

論文内容の要旨

本論文は計 6 章で構成されており、各章の内容は以下の通りである。

第 1 章では、材料の諸物性を議論するにあたり、転位と溶質原子の相互作用の重要性を述べている。本論文は題目の通り、積層欠陥と溶質原子に的を絞った第一原理計算による研究報告であり、その研究テーマの重要性について論述し、研究目的と共に、次章以降の論文の課題と構成を紹介している。

第 2 章では本論文中で用いた第一原理計算手法であり、全電子法の精度およ

び信頼性と、擬ポテンシャル法的高速性を併せ持つ PAW(Projector Augmented Wave)法について詳述している。ここではその PAW 法の数式と模式図をもって詳解し、またその限界について重い電子系の一つである Gd を例に、論述している。また次章以降で計算対象となる Mg と SiC を例に、PAW 法におけるカットオフエネルギーの影響について述べている。

第 3 章から第 5 章までの各章は、各実用材料への適用結果の報告である。第 3 章は SiC 結晶多形における相安定性に対する第一原理計算による報告である。4H-SiC 単結晶を生成する新奇の成長手法 MSE(Metastable Solvent Epitaxy)における駆動力から、実験温度である 1800°Cにおいては、4H-SiC が最安定、3C-SiC が準安定という相安定性を示すと考えられた。これまでに報告されている状態図や第一原理計算による結果は、その相平衡を支持するものではない。そこで Phonon-DOS 法を用いて、各多形における振動自由エネルギーの計算から得られた相安定性を議論している。

第 4 章では、Si 結晶中におけるドーパントの偏析挙動に対する第一原理計算結果を報告する。これまでドーパントの偏析の是非は、そのドーパントタイプによって区分され、そのメカニズムは不純物準位の変化によるとされてきた。しかし直近の実験結果では n 型、p 型によらず、ドーパントが偏析すると報告された。そこでそのドーパントの偏析挙動を、各ドーパントの溶解エネルギー変化によって調べた。またその時の電子構造変化を調べ、偏析メカニズムを検討した。加えて、Si 結晶の積層欠陥部と完全結晶部の格子歪みも調べている。

第 5 章は、長周期積層構造(Long Period Stacking Order, LPSO)型 Mg 合金の生成機構に対する第一原理的アプローチの報告である。LPSO 構造は積層欠陥が中距離規則化し、その積層欠陥部で溶質原子が濃化するという構造的特徴を有する。本章では、その生成機構に対し、2つの生成シナリオを仮定した。そして結晶中の溶質原子の拡散挙動、溶質原子と積層欠陥の相互作用を調べることで、そのシナリオの是非を調べた。しかし、上記の計算からは LPSO 構造の特徴である積層欠陥の中距離規則化の機構は見られなかったため、結晶中におけるクラスターの安定性、ならびにクラスターと溶質原子の相互作用も計算し、新たな生成シナリオを提案している。

第 6 章では各章で得られた結論を総括している。

論文審査結果の要旨

固体材料中に含まれる線欠陥である転位は、材料の降伏現象というマクロレベルの挙動から、半導体のリーク電流などの電子レベルでの挙動までに影響を与える重要な欠陥である。ところが、転位を扱う場合には、長距離の弾性場のエネルギーが存在するため、相当大きな系での計算が必要となる。本論文においては、著者は転位を直接扱うのではなく、転位に付随する積層欠陥に注目して、それを第一原理計算によって扱っている。積層欠陥はスラブモデルを用いることで、比較的小さな系で、十分な精度のエネルギー値が得られる。これを実用材料として注目されている先端材料の組織形成に適用している。

まず、次世代パワー半導体基板材料の SiC に対しては、3C および 4H 構造の相安定性について、振動効果を取り入れた有限温度の自由エネルギーから求めている。その結果、有限温度においてもそのエネルギー差は極めて小さく、相安定性が不純物に支配されている事が示唆された。また、半導体基板材料の Si の積層欠陥と不純物元素の相互作用では、ドナー、アクセプターの不純物準位の単純な挙動だけでは説明がつかず、価電子帯トップの変化に着目している。これによってごく最近実験的に確かめられた p 型ドーパントの Ga が積層欠陥部に集積する原理を示した。これは、30 年来半導体の面欠陥に対する溶質原子の挙動として広く受け入れられてきたモデルを書き換える新たな発見である。

さらに、航空機用次世代軽量材料として Mg 合金においてあらたに発見された長周期積層 (Long Period Stacking Order, LPSO) 構造の生成機構の解明にもその手法を適用している。積層欠陥、溶質原子、ならびに溶質原子が集積したクラスター構造の相互作用エネルギーを第一原理計算によって詳しく調べた。それらの結果から、i)積層欠陥の導入、ii)クラスターの生成、iii)溶質原子の掃き出し、iv)濃化部での積層欠陥の導入という順序で組織形成が進行する新たな LPSO 構造の生成シナリオを提案している。

本論文の内容の一部は、申請者を筆頭著者として、専門誌である *Materials Transaction* および *Japanese Journal of Applied Physics* に掲載されている。また、レビューなどその他 3 報の論文にまとめられている。また本論文の一部の研究発表に対して、国際会議 CALPHAD において Larry Kaufman Scholarship が授与されている。

審査委員は本論文の内容を中心に査問会を開き、また公開の論文発表会を行い、申請者が論文内容および関連する分野について十分な理解と学識を有して

いること，さらに，将来の研究遂行について十分な能力を有している事を確認した．よって審査委員会は，本論文提出者である山本洋佑氏が博士(工学)の学位を授与されるに足る十分な資格を有するものと判定する．

2014年7月9日