

## 審査の結果の要旨

氏名 高橋 伸彬

本提出論文では、代表的な構造材用途のセラミックスであるアルミナセラミックス ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) 中の輸送現象 (拡散) に注目し、粒内領域および二次元の格子欠陥である結晶粒界における拡散 (それぞれ体拡散、粒界拡散と呼ぶ) のメカニズムに関して、第一原理計算を主とした理論計算を用いた原子スケールで議論を行っている。本論文で研究の対象となっているアルミナでは、高温下におけるクリープ変形挙動などの諸特性が、粒界に沿って進行する高速の拡散に支配されており、結晶粒界の存在に大きく影響を受けることが知られている。一方、結晶材料中の拡散は、空孔や格子間原子といった点欠陥を介した原子ジャンプが連続的に起こることで進行すると考えられているが、この一回の原子ジャンプは非常に短時間の間に起こるため、実験的にその挙動を追従することはほぼ不可能である。このような観点から、本研究では、原子レベルの現象を定量的かつ精緻に解析できる計算機シミュレーションを用いることで、アルミナの粒内および粒界における点欠陥挙動の解析を行った。

本論文は、第 1 章の序論に始まり、第 2 章から第 4 章で研究手法、計算結果および実験結果を考察し、第 5 章で総括を行う計 5 章の構成となっている。

第 1 章においては、本研究で対象とするアルミナに関する結晶構造、基本的な物性、応用等の背景、結晶粒界の幾何学的な記述方法、理論計算および実験手法等、本論文において必要とされる背景について記述されている。またアルミナ中の拡散に関するこれまでの体拡散を中心とした実験報告をまとめ、それらの知見および不明点・課題に関しても詳細に記述しており、本研究の意義について明確にしている。

続く第 2 章の冒頭において、本研究全体を通じて主要な方法となる密度汎関数理論に基づく第一原理計算について説明されている。また、本手法による構造最適化計算および電子状態計算のより実践的な計算条件、かつ移動エネルギーの導出方法についても言及されている。本章ではアルミナ中の自己拡散に関する知見を得ることを主眼として、粒内中の酸素、Al および Cr の点欠陥を介したジャンプに関して、第一原理計算を用いた移動エネルギーの算出が行われている。得られた移動エネルギーから、各拡散種の支配的拡散メカニズムや拡散の方位依存性に関して議論している。さらにアルミナの原子構造および電子構造

を評価し、各原子ジャンプの移動障壁の差異の起源についての考察も行っている。また Cr をトレーサーとした二次イオン質量分析による各方位への拡散係数の算出も行われており、理論計算結果との比較が行われている。これらの詳細な解析は次章以降の粒界に関する議論の礎となるものであるが、アルミナでは実験的には抽出が困難であった不純物フリー環境における点欠陥のダイナミクスに関する重要な知見を得ている。第 3 章ではアルミナ $[1\bar{2}10](10\bar{1}4)\Sigma 13$  双晶粒界について、第一原理計算を用いた粒界近傍の酸素サイトの空孔形成エネルギーの評価を行い、各原子位置における配位環境との相関性などを議論している。粒界では粒内に比べ酸素空孔が形成されやすく、このことが粒界における拡散の高速化の主要因となることを明らかにした。また本章では、第一原理計算に加え古典分子動力学計算を併せて行うことで、粒界における酸素空孔についての有効拡散経路と移動エネルギーの理論予測を行っており、実験的に得られている粒界における拡散の活性化エネルギーと比較して議論されている。セラミック粒界においては従来、構造の複雑さから点欠陥の形成や運動、電子状態の詳細な解析はほとんど行われておらず、本研究のようなアプローチは、アルミナ粒界一般における特異な拡散現象の理解に、ひいては粒界一般における拡散現象の本質的な理解の一步となると期待される。

第 4 章では Y を固溶させた粒内および $[1\bar{2}10](10\bar{1}4)\Sigma 13$  粒界の原子構造を作製し、酸素空孔の形成エネルギー・移動エネルギーの算出を行い、無添加粒内および粒界に関する解析結果と詳細に比較検討を行っている。Y はその周辺の酸素空孔と強く会合し酸素空孔のモビリティを下げることによって、拡散を抑制することが示唆された。またこの Y の効果の起源に関して、電子状態の観点から考察を行っている。添加物による材料特性のコントロールは実材料においても最も一般的かつ重要な手法であり、今後アルミナに関するより合理的な材料設計指針を構築するためにも、本研究で得られたような添加元素の原子・電子レベルの効果に関する知見は工業的にも価値が高いと考えられる。

最後に第 5 章において論文全体が総括されている。

本論文は全体として良くまとめて構成されており、当該分野において十分に意義深い研究がなされている。また、本研究で示された理論計算手法は、アルミナの拡散現象を根本的に理解する有効な手法であり、これらの理論計算結果を基に得られた結論は材料科学的にも価値が高いと判断できる。

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。