

論文内容の要旨

論文題目 大規模計算による無機材料設計に関する基礎的研究

氏名:大沼 敏治

「経済の発展」と「資源の確保」、「環境の保全」という人類の目標を達成することは容易ではなく全体を俯瞰しながら個別の分野でのブレークスルーが必要である。その分野の一つがエネルギー分野であり材料開発はそのための基盤である。エネルギー分野における材料研究の果たす役割としては、自然エネルギーにおける太陽光発電や系統連係における二次電池の開発、原子力発電における軽水炉の健全性の評価や高経年化の評価、省エネルギーにおける低損失パワーエレクトロニクスデバイスなどが挙げられる。これらのエネルギー関連材料研究における基礎的課題として、材料探索の効率化、材料の損傷と劣化の評価、化学反応機構のメカニズム解明などがある。本論文ではエネルギー関連材料研究における基礎基盤の確立への寄与を目的として、材料探索の効率化として新しい光学特性を持つ半導体超格子の設計、材料の損傷と劣化の評価として金属および金属酸化物の欠陥の評価と半導体絶縁膜界面の界面準位の評価、化学反応機構のメカニズム解明を対象として SiC 熱酸化膜の酸化過程のシミュレーションを行った。

新しい波長領域において発光する材料の設計を目指した半導体レーザー用の半導体超格子の設計において、歪みによる発光特性への影響を明らかにした。さらに半導体の組み合わせ、積み重ね層数、基板の種類などの多くの自由度を検討し、緑色領域で発光する材料として間接遷移型半導体の組み合わせである三元系 AlAs/AIP 超格子と四元系 AlAs/GaP 超

格子の設計を行った。それにより折り返し効果により発光材料に向かない間接遷移から発光材料に向いている直接遷移となる、成長させる基板、積み重ね層数を見出すことに成功した。さらに発光効率についても検討した結果、三元系 AlAs/AlP 超格子よりも四元系 AlAs/GaP 超格子の方が発光効率が高いことを示した。

第3章では軽水炉で用いられる構造材料であるフェライト鋼やオーステナイト鋼の経年変化に関連した研究としてフェライト鋼やオーステナイト鋼を模擬した bcc 鉄および fcc 鉄中における原子空孔と固溶原子の相互作用について第一原理計算により系統的な解析を行った。固溶原子の中で置換型原子よりも格子間型原子の方が原子空孔との結合エネルギーが大きいことを示した。さらに原子空孔と固溶原子の結合エネルギーの起源について、新しく歪み結合エネルギーと電子的結合エネルギーの観点から解析を行った。この知見は空孔の移動機構や固溶原子のクラスタ化などのメカニズム解明などに生かすことが出来る。

軽水炉の燃料として用いられる二酸化ウランについてはエネルギー関連材料として重要である。二酸化セリウムは二酸化ウランが実験において取扱が難しいことからから実験における模擬物質として用いられており、二酸化ウランおよび二酸化セリウムの欠陥構造の安定性を調べることは、二酸化ウランの燃焼における構造変化を知る上で重要である。第4章においては二酸化ウランおよび二酸化セリウムの欠陥の安定性についても第一原理計算により解析した。f 電子の局在性により LDA や GGA の電子相関では本来絶縁体である二酸化ウランが金属になってしまうため、GGA+U によりf電子に電子的クーロン相互作用を取り入れて扱った。二酸化セリウムにおいても欠陥の解析において、GGA+U が有用であることを示した。二酸化ウランにおいて酸素が過化学量論的にふるまうという計算結果が得られ、実験結果と一致した。二酸化セリウムにおいては、高速重イオン照射化における CeO_2 において XPS で観察された Ce^{3+} 状態の起源について、重イオン照射によりはじき出された格子間酸素原子が格子間サイトに

において準安定状態を取り、これにより Ce^{3+} 状態を取り得ること、さらに格子の酸素原子との間で O_2^{2-} ダイマーを生じること示した。これにより照射された CeO_2 の EXAFS と XPS の実験結果を説明することが出来た。二酸化ウランの模擬材としての二酸化セリウムの欠陥の性質としては、二酸化ウランでは格子間の酸素が生じやすいのに対して、二酸化セリウムでは出来にくいこと、ウランの格子間原子は生じにくいのに対してセリウムの格子間原子は生じやすいなどの違いがあり、これらを考慮に入れて実験を進める必要があることを示した。

第5章においては省エネルギーの分野の材料を対象としたパワーエレクトロニクスデバイスは省エネルギーの分野にとって重要な分野である。SiC のようなワイドギャップ半導体は低損失のパワエレデバイスとして期待されており、SiC は Si 同様熱酸化により絶縁膜を作製出来るため次世代の MOS(Metal Oxide Semiconductor)型パワーデバイスとして研究開発が進んでいる。SiC の MOSFET の界面準位の原因となるものを調べるため SiC 熱酸化膜の界面準位のシミュレーションを行った。SiC 熱酸化膜の様々な欠陥構造による界面準位を計算し、窒素アニーリングやアルミニウムのドーピングによる界面準位の影響などを明らかにした。

第6章においては大規模な第一原理計算により、これまで非常に困難とされてきた第一原理分子動力学法による酸化過程を含む化学反応のシミュレーションに成功し、SiC 熱酸化膜の酸化過程の動的シミュレーションを行った。SiO₂/4H-SiC(0001) 界面における酸化は、SiC 界面の Si 原子が徐々に酸化されていくことにより進んでいき、酸化の過程で SiC 半導体の特性低下の原因である C クラスタが形成されることが明らかになった。また、C 面における熱酸化では、界面における C 原子の拡散が Si 面よりも容易であることから、C 面において Si 面よりも酸化速度が10倍以上速い原因の一つであると考えられる。また C 面における熱酸化では Si 面酸化に比べて C クラスタの大きさが小さいことが明らかになった。また、C 面の熱酸化における温度を変えたシミュレーションにより、高温(2500K)では SiC が一層ずつ酸化するのに対

して、1500K では SiC と C が同時に酸化する二層酸化が起きていることがわかった。これにより温度による酸化メカニズムの違いが明らかになった。NO アニールングのシミュレーションでは、界面に N 原子が入っていく様子と、ある密度以上になると N 原子の密度が飽和し、窒素分子として拡散していくことが明らかになった。

第7章においては大規模計算による無機材料設計に関する現状と展望については、10万コアを越えるようなスーパーコンピュータにより第一原理計算による物質設計、物性予測シミュレーションがどのような発展が期待されるかについて述べた。

第8章においては本研究で得られ知見を纏めた。