

博士論文

固体材料の積層欠陥と溶質原子の第一原理計算

関西学院大学 理工学研究科
情報科学専攻 博士課程後期課程
山本 洋佑

2014年5月
指導教員 西谷 滋人 教授

概要

現実的な結晶は、幾何学的な原子配列の乱れや不純物の有無、さらにはそれらの相互作用によって、機械的性質・電気的性質が大きく左右される。これらの研究は実験・第一原理計算に限らず様々な研究がなされているが、未だ議論は尽くされたとは言い難い。本論文では、欠陥の中でも現実的な計算コストで済む積層欠陥と溶質原子の相互作用に対する第一原理計算によるアプローチ、ならびに結果を紹介する。またその第一原理計算には、PAW(Projector Augmented Wave)法という全電子法の計算精度と、擬ポテンシャル法の計算速度を併せ持つ手法を採用しているが、論文中ではその計算法の限界と精度についても論じる。

本論文で紹介する研究、及び結果は、下記3項目である。

- SiC 結晶多形の相安定性について、周期的な積層欠陥とみなして、振動の自由エネルギーを含めた検討。
- Si 中の積層欠陥と溶質原子の相互作用を検討。
- Mg 合金中で新たに見いだされた Long period stacking order(LPSO) 構造の生成機構の検討。

SiC 結晶多形の相安定性に対する計算では、熱振動効果と熱膨張を取り入れると全温度域で 6H-SiC が安定となった。しかしその構造間の自由エネルギー差は 5meV/SiC pair と微小である。

Si 中の積層欠陥と溶質原子の相互作用では、これまでの n 型ドーパントは積層欠陥部に偏析し、p 型ドーパントは偏析しないという定説を覆す、Al, Ga, In(p 型ドーパント), P, As, Sb(n 型ドーパント) が積層欠陥部に偏析するという結果を得た。またこの偏析メカニズムは、結晶格子の歪みの効果ではなく、電子構造変化が支配的であるという知見を得た。

最後に、LPSO 構造の生成機構に対する計算では、不純物原子である Zn および Y と積層欠陥との相互作用を計算した。ここで得られた知見は、両不純物原子はペアで Mg 中を拡散し、積層欠陥部にトラップされる。また Zn と Y が濃化した完全結晶部は積層欠陥が入りやすい。そして Zn と Y はクラスタリングすることで、安定化し、孤立状態の両不純物原子はクラスターから掃き出されるように拡散するなどである。これらの結果は LPSO 構造の特徴である積層欠陥の中距離規則化の可能性を示す重要な知見である。

目次

第1章 序論	3
1.1 転位と溶質原子の相互作用の重要性	3
1.2 積層欠陥と溶質原子の相互作用を扱う理由	4
1.3 第一原理計算と経験的ポテンシャルとの違い	5
1.4 本論文の課題と構成	6
第2章 PAW (Projector Augmented Wave) 法	9
2.1 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)	9
2.2 PAW 法による波動関数の表現	9
2.3 Gd における PAW 法の限界	13
2.3.1 重元素 Gd の特徴	13
2.3.2 4f 電子の取り扱い方法	15
2.3.3 4f 電子の取り扱いの違いによる結果の差異	15
2.3.4 まとめ	22
2.4 PAW 法におけるカットオフエネルギーの設定	24
第3章 SiC 結晶多形の振動自由エネルギーの第一原理計算	28
3.1 緒言	28
3.1.1 SiC 単結晶の成長手法	28
3.1.2 MSE による結晶成長の駆動力	30
3.1.3 Si-C 二元系状態図と結晶多形の発生量	33
3.2 計算手法	36
3.2.1 スーパーセルと第一原理計算の設定	36
3.2.2 擬調和振動子近似	37
3.3 自由エネルギーのフィッティングとその有効数字	39
3.4 結果	39
3.4.1 基底状態における SiC 結晶多形の相安定性	39
3.4.2 SiC 結晶多形における Phonon 分散曲線と Phonon 状態密度 .	41
3.4.3 有限温度の SiC 結晶多形における自由エネルギー曲面の格子定数依存性	43
3.4.4 有限温度効果を考慮した SiC 結晶多形の相安定性	46
3.5 議論	46

3.6 結言	48
第4章 Siドーパントの第一原理計算	51
4.1 緒言	51
4.1.1 大野らの実験による積層欠陥とドーパントの相互作用の見 積もり	51
4.1.2 ドーパントと積層欠陥における相互作用の第一原理計算	54
4.2 計算手法	57
4.2.1 ドーパントの溶解エネルギーの算出法	57
4.2.2 Si純結晶の局所ひずみ	60
4.3 結果	60
4.3.1 Si結晶中におけるドーパントの溶解エネルギー	60
4.3.2 Si結晶中におけるドーパント周辺の歪み	61
4.3.3 Si結晶中におけるドーパントのエネルギー準位	63
4.3.4 不純物準位周辺の電子の積分状態密度(integrated DOS)	64
4.3.5 Si結晶中におけるひずみの効果	66
4.4 議論	67
4.5 結言	68
第5章 LPSO型Mg合金の生成機構の第一原理計算	71
5.1 緒言	71
5.1.1 LPSO構造型Mg合金	71
5.1.2 Mg結晶多形の相安定性	78
5.1.3 構造エネルギーのHexagonality依存性	78
5.2 計算手法	80
5.2.1 LPSO型Mg合金の生成シナリオ	81
5.2.2 クラスターのモデリング	81
5.2.3 クラスターの生成エネルギー	83
5.3 結果	84
5.3.1 基底状態におけるMg結晶多形の相安定性	84
5.3.2 Mg合金中におけるZn, Yの安定位置	84
5.3.3 2H-Mgの積層欠陥エネルギーにZnとYが及ぼす影響	92
5.3.4 Mg合金中の不純物クラスター	96
5.4 議論	101
5.5 結言	103
第6章 結言	106

第1章 序論

結晶中に含まれる一次欠陥である転位と不純物原子の相互作用は、結晶の機械的、電気的物性に大きな影響を与える。しかし、第一原理計算でこの2者の相互作用を研究するには計算機資源の制約から大きな困難を伴う。そこで現状の研究資源でも有益な情報が得られる、拡張した半転位に囲まれた領域に存在する積層欠陥と溶質原子の相互作用を本研究の対象としている。ここでは、なぜこの研究対象が重要であるかを概説し、本論文の構成を紹介する。

1.1 転位と溶質原子の相互作用の重要性

結晶は理想的な配列を示す完全結晶だけで形成されているわけではない。単一の元素で構成される純物質で、さらに一つの結晶からなる単結晶であっても、幾何学的に原子配列が乱れた格子欠陥が結晶中には存在する。この欠陥が結晶物性を大きく左右する。

例えば、機械的性質は、1次元の欠陥である転位に大きく支配される。破壊挙動の起点となる亀裂先端においては、結晶がずれるか切れるか、すなわち原子配列がずれる転位が活動するか、新たな表面を作るかのエネルギーの大小によって結晶が延性的か脆性的かが決定される^{1,2)}。

一方、電気的特性は、0次の格子欠陥となる溶質原子によって、制御されている。特に半導体材料などにおいては溶質原子をあえて固溶して不純物半導体とし、その電気的性質をコントロールする。高純度のSiに、III族元素（アクセプター）を固溶してp型に、V族元素（ドナー）を固溶してn型半導体として利用されるのはよく知られた通りである³⁾。

これまで転位の有無や拡張幅が与える機械的性質の変化、ならびに溶質原子の濃度による電気的特性は、それぞれを対象として数多くの研究がなされてきた。さらに、転位と溶質原子の相互作用による物性の変化も多くの研究報告がある。例えば、溶質原子の転位周辺への偏析は、転位の固着を促し、その材料の熱処理後に鋳造割れや圧延割れ、ならびに硬度のばらつきなど、機械的性質に影響を及ぼす。また特に半導体材料においては、不純物クラスタの形成によるリーク電流の増大や、バンド構造における不純物準位の変化など、電気的特性を大きく変化させるため、溶質原子と欠陥の相互作用が材料へ及ぼす影響に対する議論は未だ尽きない。

転位と溶質原子の相互作用はコットレル効果として知られる⁴⁾。一方、部分転位に囲まれた積層欠陥と溶質原子の相互作用は、これとは別に鈴木効果として知られている⁵⁾。「結晶欠陥の物理」で前田・竹内は

転位の部分は完全結晶の部分と構造が異なるために、固溶原子の化学ポテンシャルが異なる。化学的相互作用として有名なのは、ショックレーの部分転位に拡張した fcc 金属中の転位および hcp 金属中の底面転位に関するもので、この効果を最初に指摘した鈴木秀次の名に因んで鈴木効果 (Suzuki effect) とよばれている。鈴木効果は、fcc 結晶および hcp 結晶中のイントリンシック積層欠陥が、それぞれ 4 層の hcp および fcc 構造をもつことから、固溶原子の化学ポテンシャルが母結晶中と積層欠陥面上で異なるために、積層欠陥に偏析が生じる効果である。それによって積層欠陥エネルギーが減少して、転位が固着されることになる。

弾性的相互作用によっても固溶原子は転位の周辺に偏析するが、サイズ効果による偏析を研究者の名に因んでコットレル (Cottrell) 効果とよび、転位の周りに固溶原子が偏析した状態をコットレル霧囲気 (Cottrell atomosphere) という。

と説明している⁶⁾。転位芯に固溶原子を固着するコットレル効果はおもに結晶の弾性的相互作用によって、一方、鈴木効果は化学的相互作用によるとされる。この相互作用の起源の違いによって、相互作用が長距離的なのか短距離的かの違いを生むと考えられている。

1.2 積層欠陥と溶質原子の相互作用を扱う理由

転位と溶質原子の相互作用を考える上で、原理的に困難な課題が存在する。それは、弾性場の影響をどう考えるかである。

転位論において転位のエネルギー計算は、転位が周囲に作る弾性場のエネルギーの計算から始められた。弾性場が転位に与える影響によって原子配置が変わり、エネルギーに影響すると予測される。また、隣接する転位が作る弾性場も考慮しなければならない⁷⁾。

しかし、機械工学の分野で発展してきたマイクロメカニクスに基づいた eigen 歪みに基づくと、違った考えをとることができる⁸⁾。すなわち、弾性エネルギーはあくまでも歪みを生む原因を構造緩和によって解放した残りとなるというものである。この考え方に基づくと、緩和無しの格子が示すエネルギーは、弾性場が作るエネルギーの最大値として求まることを意味している。

第一原理計算で原子間の力を求めるには Pulay force と名付けられる力が理論的に加わるため、高い精度で計算するには直交系の平面波基底を用いる必要がある

⁹⁾. 平面波基底の計算には周期的境界条件が必須となる。従って、転位の計算をおこなう場合には、super cell の境界上で力がキャンセルしている必要がある。このため、転位を四重極子のように配置して力をキャンセルする手法が通常用いられる。したがって、転位芯付近の挙動を正確に見積もるには転位芯同士の相互作用を無視できる範囲に留めるために数千原子を超える系を必要とし、現実的な計算時間で実行することが難しい。

理論的には、格子グリーン関数をもちいて外場の影響を取り込むことが可能である。実際に Woodward らによってこのような境界条件の下で Al の刃状転位と外部応力場との相互作用が計算されている¹⁰⁾。しかし、この計算法は格子グリーン関数をセルフコンシスティントに解く、複雑なループが必要であり、まだ一般化したツールとして計算プログラムが確立したものではない。さらに、転位の溶質原子との相互作用を見積もることは極めて困難な課題ということがわかる。

1.3 第一原理計算と経験的ポテンシャルとの違い

一方で積層欠陥と溶質原子の相互作用を考えると、長距離の弾性場の相互作用を考える必要が低減する。積層欠陥は2次元的な欠陥であるため、配置をうまくすればキャンセルしていると見なすことができる。

積層欠陥と溶質原子との相互作用を計算するには、経験的原子間ポテンシャルを用いるか第一原理計算を用いるかの検討が必要である。これを計算速度と信頼性の問題として検討する。

信頼性が高い第一原理計算は、電子構造からエネルギーを求めるため、複雑なシュレディンガー方程式のセルフコンシスティント計算が必要となる。したがって必然的に計算時間がかかり、大きな系での計算や、静的な緩和計算、動的な原子移動の計算が困難となる。一方、経験的な原子間ポテンシャルでは、信頼性に問題がある。従来の経験的原子間ポテンシャルでは、2体間の相互作用しか取り入れていなかつたため、角度の依存性や、積層欠陥周辺の微妙な配置の変化を一切無視しているとされてきた。しかし近年、多体の相互作用を取り入れたポテンシャルがいくつも開発されている¹¹⁾。

なかでも頻繁に使われるのは、modified embedded atom method(MEAM)とTersoffポテンシャルである^{12,13)}。前者は、電子論的な2次モーメント近似に従って導かれたEAMあるいはglue modelを基礎としたポテンシャルである¹⁴⁻¹⁸⁾。金属系のhcpとfcc構造を区別するために、経験的な拡張を講じている。fccとhcpで中心の原子からみた結合の向きが上向きと下向きで異なる角度方向にねじれていることを利用してエネルギー差をとっている。しかし、これはあくまでも経験的な細工と理解されている。一方、Tersoffポテンシャルは電子構造の4次のモーメントまでを取り込むことによってZincblendeあるいはWurtzite構造に特有の112度の結合角を再現するように工夫されている¹⁹⁾。

これらの原子間ポテンシャルによって信頼性を向上させて、しかも計算速度を維持した原子レベルのシミュレーションが実行可能となってきた。しかし、それでも構造差エネルギーを広い範囲で再現することは原理的に難しい。すなわち、内挿は可能であるが、外挿があつて保証がないため、原子間ポテンシャルを用いた計算では第一原理計算による検証や、問題の適用範囲をつねに理解しておく必要がある。具体的には、MEAMでは、hcpとfccの単純なエネルギー差を再現するようにパラメータを決めたとしても、多数の積層欠陥が複雑に入り組んだ場合にはエネルギーの再現性が低下する。また、Tersoff potentialでは4配位の結合を再現しているが、結合のねじり関係となるZincblendeとWurtziteのエネルギー差を再現することはできない。さらに、積層欠陥中と完全結晶中の溶質原子の違いを再現するためには新たなパラメータフィッティング操作と再現性の検証が必要となる。

一方、第一原理計算ではこのような問題に対する信頼性が非常に高い。特にエネルギー差は計算が適切におこなわれている限り自動的にある程度の精度で保証される。また、積層欠陥に対しては2次元的なスーパーセルモデルが構築できるため、スラブモデルを用いて系のサイズを小さく抑えて計算実行が可能である。

1.4 本論文の課題と構成

以上のように、欠陥同士の相互作用の中でも、転位と溶質原子の相互作用を扱うことは非常な困難を伴う。一方で、積層欠陥と溶質原子の相互作用を第一原理計算で扱えば現実的な時間で、エネルギーの信頼度も高い計算が可能である。また、それぞれの章で示すごとく、積層欠陥自身および、溶質原子との相互作用はいくつもの現実的な材料において極めて重要な研究対象である。そこで、本論文では以下のような計算対象と結果を報告する。

第2章においては、本論文で使用する第一原理計算ソフトVASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)について概説する。特にVASPが提供するPAW (Projector AugmentedWave) ポテンシャルの計算精度についてGdを対象として検証を進める。構造エネルギーの体積依存性、およびその電子構造について再現性の検証をおこなう。次に、第3章においては、SiC多形の安定性について、周期的な積層欠陥とみなして、熱振動効果を取り入れた有限温度の自由エネルギーを検討する。第4章においては、Si中の積層欠陥と溶質原子の相互作用を検討する。第5章においてMg合金中で新たに見いだされたLong period stacking order (LPSO)構造についての検討を行う。この新奇な構造の生成機構を積層欠陥と溶質原子の相互作用から検討した結果について報告する。最後に第6章はこれらの結論をまとめ記す。

参考文献

- 1) S. F. Pugh, Phil. Mag. **45** (1954) 823.
- 2) J. R. Rice & R. Thomson, Phil. Mag. **29** (1974) 73.
- 3) 太田英二, 坂田亮, 半導体の電子物性工学, (裳華房 2005).
- 4) A. H. Cottrell, & B. A. Bilby, Proceedings of the Physical Society, Section A **62**(1) (1949) 49.
- 5) H. Suzuki, J. Phys. Soc. Japan **17** (1962) 322.
- 6) 前田康二, 竹内伸, 結晶欠陥の物理, (裳華房 2011) p. 140.
- 7) J. P. Hirth, & J. Lothe, Theory of Dislocations, (Krieger Pub. Co. 1992).
- 8) 村外志夫, 森勉, マイクロメカニクス-転位と介在物-, (培風館 1976).
- 9) P. Pulay, G. Fogarasi, F. Pang, & J. E. Boggs, J. Am. Chem. Soc. **101** (1979) 2550.
- 10) C. Woodward, D. R. Trinkle, L. G. Hector, Jr., & D. L. Olmsted, Phys. Rev. Lett., **100** (2008) 045507.
- 11) M. Finnis, Interatomic Forces in Condensed Matter (Oxford Series on Materials Modelling) (2003).
- 12) M. I. Baskes, Phys. Rev. B **46** (1992) 2727.
- 13) J. Tersoff, Phys. Rev. B **37** (1988) 6991.
- 14) M. S. Daw, M. I. Baskes, Phys. Rev. B **29** (1984) 6443.
- 15) S. M. Foiles, M. I. Baskes, & M. S. Daw, Phys. Rev. B **33** (1986) 7983.
- 16) M. W. Finnis & J. E. Sinclair, Phil. Mag. A **50** (1984) 45.
- 17) K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov, & M. J. Puska, Phys. Rev. B **35** (1987) 7423.
- 18) D. G. Pettifor, 分子・固体の結合と構造, 青木正人・西谷滋人訳, (技報堂出版 1997).

- 19) S. R. Nishitani, P. Alinaghian, C. Hausleitner, & D. G. Pettifor, Phil. Mag. Let. **69** (1994) 177.

第2章 PAW (Projector Augmented Wave) 法

本論文で紹介する全ての結果は、原子の種類、および構造から電子構造を求め、様々な物性を予測することのできる第一原理計算 (first principles calculations) を用いて導いた。第一原理計算には、汎用パッケージとして普及している VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いた。本章ではその VASP の特徴と、VASP で近年導入された PAW (Projector Augmented Wave) 法について詳述する。

2.1 VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package)

VASP は平面波・擬ポテンシャル法により、電子構造を求めるパッケージソフトであり、平面波の基底関数の重ね合わせで波動関数を表現し、密度汎関数理論に基づいて電子構造を計算する。平面波を使用する利点として、計算対象である系の原子にかかる力を正確かつ高速に計算できる。したがって VASP は、構造最適化や第一原理分子動力学計算のツールとして幅広く用いられている。

VASP は擬ポテンシャル法に従い、内殻電子を擬ポテンシャルに置き換えて取り扱うので、波動関数の表現に用いる平面波基底の数を大幅に減らし、計算コストを軽減する。擬ポテンシャルの模式図を Fig. 2.1 に示した¹⁾。青の破線が現実のポテンシャル、及び波動関数を示しており、赤の実線が擬ポテンシャル法によるそれらの振る舞いを示している。図から分かるとおり、内殻における波動関数は擬ポテンシャルによる擬波動関数を用いるため、内殻励起やコアレベルシフトをはじめとした内殻電子が物性に直接関与する系を対象とするには不適であるが、外殻における波動関数は擬ポテンシャルにおいても忠実に再現しており、多くの系では信頼性できる結果を期待できる。次節では、全電子法と擬ポテンシャル法を組み合わせたような PAW (Projector Augmented Wave method) 法について記す。

2.2 PAW 法による波動関数の表現

本論の計算結果は全て VASP を使用し、またその VASP に実装されているいくつかのポテンシャルの取り扱いの中でも PAW 法を用いた。そこで本節では Blöchl によって考案された PAW 法を、数式とそれに対応する模式図を使って紹介する²⁾。

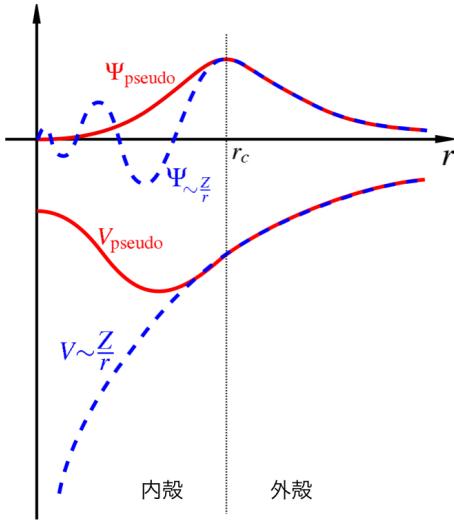


Fig. 2.1: 擬ポテンシャル法による擬ポテンシャルと擬波動関数の模式図¹⁾.

PAW 法はウルトラソフト擬ポテンシャル法を採用しながらも、内殻付近の挙動を比較的精度よく再現する全電子法の中でも新しい第一原理バンド計算手法である。強結合状態と原子核付近における波動関数の高速振動を再現するためには、多くの平面波を必要とし、実用的ではない。そこで、その平面波の増大を抑制するために凍結核近似 (frozen core approximation) を用いる。凍結核近似とは、内殻電子は物性に大きな影響を与えないという前提のもと、Fig. 2.1 に示したように原子核近傍の節 (node) を持つ波動関数を、滑らかな擬波動関数に近似する手法である¹⁾。これによって平面波の増大を抑制する。ここで全電子法での波動関数を擬波動関数によって以下のように表すことが出来る。

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{p}_i | \tilde{\Psi}_i \rangle \quad (2.1)$$

ここで Ψ_n は全電子における波動関数、 $\tilde{\Psi}_n$ はそれに対する擬波動関数を示す。また ϕ_i は全電子における部分波、 $\tilde{\phi}_i$ は擬波動関数における部分波を示す。全電子の波動関数とそれに対応する擬波動関数との差を右辺の第2項に押し込んでいる。この擬波動関数における部分波は内殻、外殻の境界を示す r_c^l より外殻側では、全電子における部分波 ϕ_i と等しい。なおこの r_c^l は通常、第一近接距離の半分を採用する。インデックス i は、原子サイト R 、方位量子数 $L = l, m$ 、そして参照エネルギー ϵ_{kl} の k を参照する付加的な示数すべてを含めて省略した表記である。 \tilde{p}_i は直交化関数であり、

$$\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_i \rangle = \delta_{ij} \quad (2.2)$$

を満たす。(2.1) 式を展開すると

$$|\Psi_n\rangle = |\tilde{\Psi}_n\rangle - \sum_i |\tilde{\phi}_i\rangle \langle \tilde{p}_n | \tilde{\Psi}_n \rangle + \sum_i |\phi_i\rangle \langle \tilde{p}_n | \tilde{\Psi}_n \rangle \quad (2.3)$$

となる。この(2.3)式と k 空間における波動関数の広がりを示す模式図、ならびに波動関数の原子核からの距離依存性を示す模式図を照らし合わせると Fig. 2.2 のように対応する。最上段は全電子法による波動関数とその模式図を各々示している。(a)の2行目以下は(2.3)式に示した右辺の各項を上から順を追って示している。(b)は(a)に示した式の赤字の各項が示す波動関数の k 空間への広がりを模式的に示しており、最上段の全電子法における模式図において灰色で示した丸が内殻部分を示しており、その丸の中心が原子核である。(c)は(a)の各数式に対する波動関数の原子核から距離依存性を示しており、各図の横軸の中心が原子核近傍である。これらの図からわかる通り、(2.3)式の右辺第一項は内殻から外殻にかけた全領域における擬波動関数を示している。次に右辺第二項は擬波動関数の内殻部分を示している。右辺第二項までをまとめると、全領域の擬波動関数から閉殻部分の擬波動関数を減算している。したがって Fig. 2.2 の3行目の(c)は内殻部分の波動関数が0になっている。最後に右辺第三項は内殻部分の全電子法による波動関数となっている。先ほどの右辺第二項までにその第三項部分を加算することによって、Fig. 2.2(c)の最下段に示した図のように、内殻部分の波動関数を表現している。

上記、波動関数の近似である(2.1)式から、PAW 法において全電子の電荷密度は

$$n(r) = \tilde{n}(r) + n^1(r) - \tilde{n}^1(r) \quad (2.4)$$

と表される。電荷密度も波動関数同様、全電子における全領域の波動関数を、全領域の擬電荷密度から、内殻領域の擬電荷密度を減算し、最後に全電子における内殻領域の電荷密度を加算する。 $\tilde{n}(r)$ はソフト擬電荷密度であり、平面波グリッド中の擬波動関数より、それぞれ

$$\tilde{n}(r) = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | r \rangle \langle r | \tilde{\Psi}_n \rangle \quad (2.5)$$

$$n^1(r) = \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \langle \phi_i | r \rangle \langle r | \phi_j \rangle \quad (2.6)$$

$$\tilde{n}^1(r) = \sum_{(i,j)} \rho_{ij} \langle \tilde{\phi}_i | r \rangle \langle r | \tilde{\phi}_j \rangle \quad (2.7)$$

で求められる。またここで ρ_{ij} は擬波動関数の直交化関数であり、

$$\rho_{ij} = \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle \quad (2.8)$$

で表される。

これらの波動関数、及び電荷密度が求まれば、一電子近似による一電子方程式を自己無頓着に解く問題へと帰着する。系のトータルエネルギーは

$$E = \sum_n f_n \langle \Psi_n | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \Psi_n \rangle + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(n+n^Z)(n+n^Z)}{|r-r'|} + \int dr n \epsilon_{xc}(n) \quad (2.9)$$

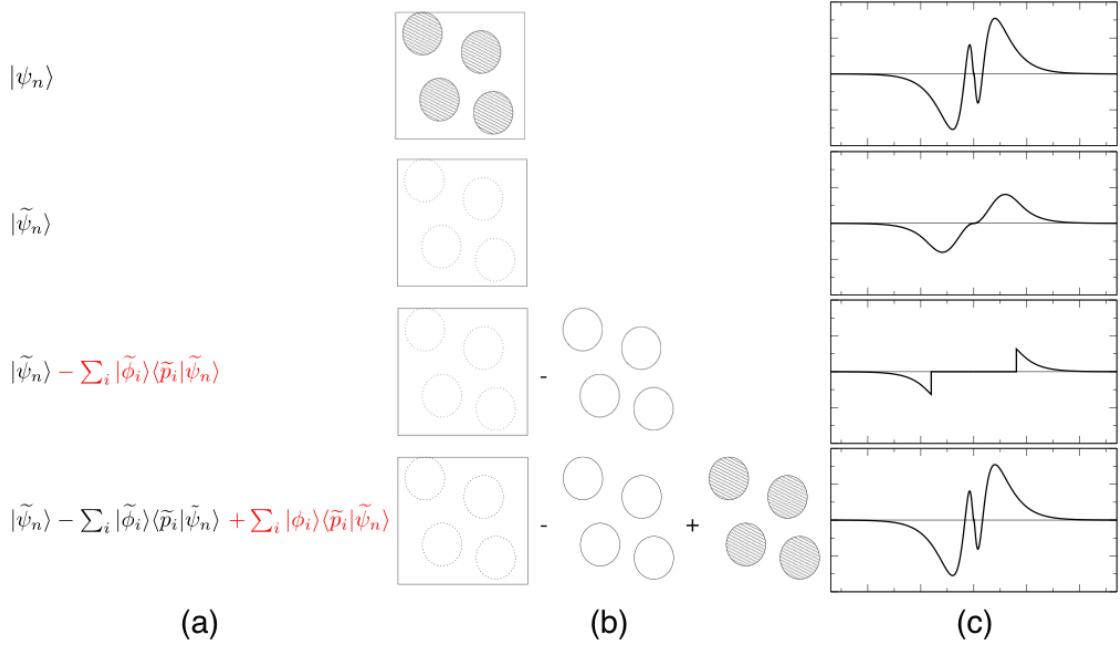


Fig. 2.2: PAW 法による波動関数の取り扱いとその模式図. (a) は波動関数の数式, (b) は実空間での領域, (c) は波動関数の概形を示している^{4,5)}.

で表され, ここで n^Z は内殻の電荷密度であり, ϵ_{xc} は交換相関相互作用エネルギーである. 最終的にこのトータルエネルギーを求めるが, こちらも波動関数, 電荷密度と同様に

$$E = \tilde{E} + E^1 - \tilde{E}^1 \quad (2.10)$$

のように, 全領域における擬ポテンシャルによって求められるエネルギー \tilde{E} , 内殻領域における全電子法によって求められるエネルギー E^1 , 内殻領域における擬ポテンシャルによって求められるエネルギー \tilde{E}^1 に分割できる. 最後にこれらの各項は

$$\begin{aligned} \tilde{E} &= \sum_n f_n \langle \tilde{\Psi}_n | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\Psi}_n \rangle + \frac{1}{2} \int df \int dr' \frac{(\tilde{n} + \hat{n})(\tilde{n} + \hat{n})}{|r - r'|} \\ &\quad + \int dr \tilde{n} \bar{v} + \int dr \tilde{n} \epsilon_{\text{xc}}(\tilde{n}) \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$\begin{aligned} E^1 &= \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle \\ &\quad + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(n^1 + n^Z)(n^1 + n^Z)}{|r - r'|} \\ &\quad + \int dr n^1 \epsilon_{\text{xc}}(n^1) \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned}
 \tilde{E}^1 = & \sum_{n,(i,j)} f_n \langle \tilde{\Psi}_n | \tilde{p}_i \rangle \langle \tilde{\phi}_i | - \frac{1}{2} \nabla^2 | \tilde{\phi}_j \rangle \langle \tilde{p}_j | \tilde{\Psi}_n \rangle \\
 & + \frac{1}{2} \int dr \int dr' \frac{(\tilde{n}^1 + \hat{n})(\tilde{n}^1 + \hat{n})}{|r - r'|} + \int dr \tilde{n}^1 \bar{v} \\
 & + \int dr \tilde{n}^1 \epsilon_{xc}(\tilde{n}^1)
 \end{aligned} \tag{2.13}$$

で求められる。

2.3 GdにおけるPAW法の限界

先述したとおり PAW 法は高速かつ精確な計算を実行できる第一原理計算手法の一つであるが、内殻電子の挙動を簡易化して取り扱うことから、内殻電子が物性に直接影響する系を対象とした場合、一抹の不安がある。本節では、内殻電子の影響が大きいとされる重い電子系の一つである Gd を対象として、PAW 法を適用した例を報告する。

2.3.1 重元素 Gd の特徴

Gd は原子番号 64 の希土類元素である。Gd の特異な電子配置を Table. 2.1 に示した。Gd の電子配置は、まず K, L, M 裂は閉殻となり、次に N 裂の 4s, 4p, 4d 軌道は占有軌道となり、4f 軌道は 7 つの電子が入る。そして O 裂には 5s, 5p 軌道が占有軌道となり、5d 軌道に 1 つの電子が入る。最後に P 裂の 6s 軌道に 2 つの電子が入る配置となる。外殻における軌道の安定性は、より内殻寄りの電子軌道に電子が入れば安定というわけでもなく、4f 軌道が閉殻になる前に、O 裂などの外殻軌道に電子が入る。Gd の持つ特異性は、局在性が高く、強い斥力を生む 4f 軌道の 7 電子に起因し、電子間における電子相関（電子間の斥力）から有効質量が増大することによって、重い電子系あるいは f 電子系と呼ばれている。この 4f 電子の特異な挙動から第一原理計算での取り扱いが難しい元素としても知られているが、強相関電子系の重要な研究対象の一つとして、現在も盛んに研究されている。

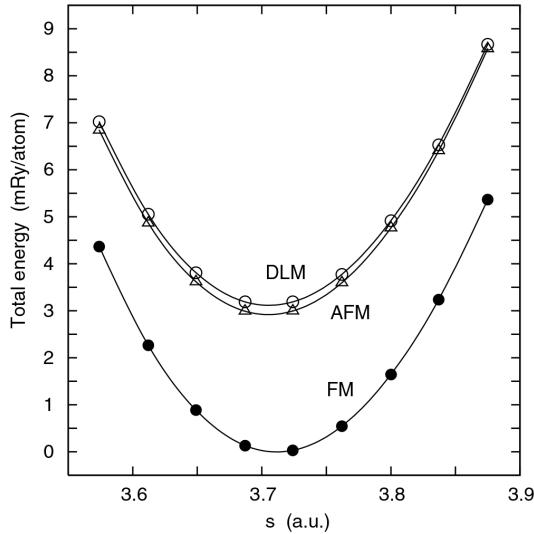
これまで実験的に報告されている Gd 結晶多形の構造、ならびにその発生環境を Table. 2.2 に示した⁶⁻¹⁰⁾。Gd は、常温以下の低温環境において hcp 構造を形成し、キュリー温度が 292 K である強磁性体として知られている¹¹⁾。Fig. 2.3 に Turek ら

Table. 2.1: 純 Gd 結晶多形の格子定数と析出する環境。

殻	K	L	M	N				O				P		
軌道	1s	2s, 2p	3s, 3p, 3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d
最大電子数	2	8	18	2	6	10	14	2	6	10	14	2	6	10
64Gd	2	8	18	2	6	10	7	2	6	1	-	2	-	-

Table. 2.2: 純 Gd 結晶多形の格子定数と発生する環境⁶⁻¹⁰⁾.

Environment	Structure	$a[\text{\AA}]$	$c[\text{\AA}]$	c/a
low temperature	hcp	3.63	5.79	1.60
low temperature & high pressure	fcc	5.40	5.40	1.00
high temperature & high pressure	bcc	4.05	4.05	1.00
		4.06	4.06	1.00

Fig. 2.3: Turek らの第一原理計算によって求められた hcp-Gd のエネルギー-体積曲線における磁性依存性¹²⁾.

の基底状態における第一原理計算によって求められた hcp-Gd のエネルギー-体積曲線における磁性依存性を示している¹²⁾. これによると強磁性体を示す構造が最も安定であることがわかる. またその構造における電子状態密度を Fig. 2.4 に示した. 実線が s, p, d 軌道の合計の電子状態密度を示し, 点線は 4f 電子の電子状態密度を示している. これによると交換分裂が見られ, またその交換分裂はマイナースピニにおけるフェルミ準位直上の 4f 電子のピークに起因していると考えられる. 次に Leung らによって求められた bcc-Gd における電子状態密度を Fig. 2.5 に示した. こちらも交換分裂が見られ, 強磁性体を示していることがわかる¹³⁾.

これらの結果から, Gd は, 基底状態において格子の構造に関わらず, 4f 電子の寄与によって交換分裂が起き, 強磁性を示すことがわかる. VASP は 4f 電子を凍結核として取り扱い, その挙動を簡略化するポテンシャルと, 4f 電子を遍歴電子として取り扱うポテンシャルの 2 つを実装している. 本研究では, Mg-Gd-Al 系合金の第一原理計算に先立って, VASP による Gd 純結晶ならびに, Mg 中における Gd の第一原理計算によって, 両ポテンシャルの是非を検討した.

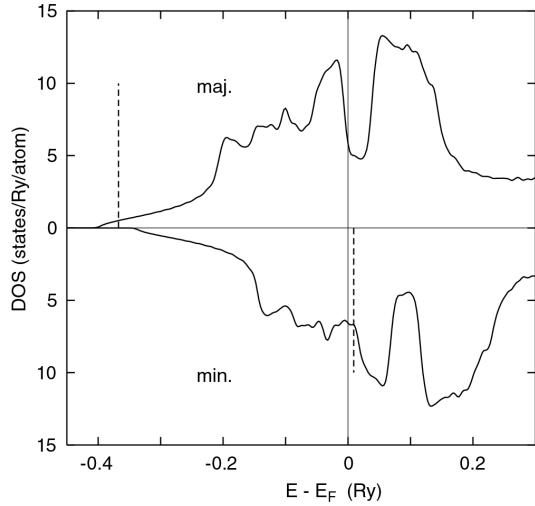


Fig. 2.4: Turek らの第一原理計算によって求められた強磁性の hcp-Gd における電子状態密度。実線は s, p, d 軌道の合計の電子状態密度を示し、点線は 4f 電子の電子状態密度を示している¹²⁾.

2.3.2 4f 電子の取り扱い方法

VASP では Gd のポテンシャルファイルが 2 種類用意されている。一つは Gd の特徴である 7 つの 4f 電子を外殻電子として取り扱い、最外殻電子が P 殼における 6s 軌道の 2 電子、つまり二価の原子として取り扱うポテンシャルファイルである。もう一方のポテンシャルファイルは、4f 電子を内殻電子と同様に凍結核とし、N 殼を閉殻とする。そして O 殼における 5d 軌道の 1 電子を P 殼における 6s 電子として取り扱い、最終的に 6s 軌道に 3 電子、つまり三価の原子として取り扱う簡便ポテンシャルである。本研究では、Mg 合金中の不純物挙動を調べるためにあたり、Gd の適当なポテンシャルファイルを調べるため、先述した両ポテンシャルファイルを用いて、純 Gd 結晶多形の相安定性、ならびに格子定数を調べ、さらに電子状態密度を調べた。また 2H-Mg 結晶中に Gd を置換し、その挙動を調べた。

2.3.3 4f 電子の取り扱いの違いによる結果の差異

二価のポテンシャル使用時の相安定性と電子状態密度

エネルギー-体積曲線 二価として取り扱うポテンシャルファイルを用いた際の基底状態における Gd 結晶多形のエネルギー-体積曲線を Fig. 2.6 に示した。赤が bcc、青が fcc、緑が hcp、茶色が 4H を示しており、各データ点は各々 VASP にて出力した計算点となり、EV 曲線はその計算点を基にフィッティングしている。Fig. 2.6 に hcp 構造の計算点が他の構造のそれ比べて少ないが、これは VASP の計算が収束しなかつたためである。また Table. 2.3 に各多形の最安定構造における格子定数

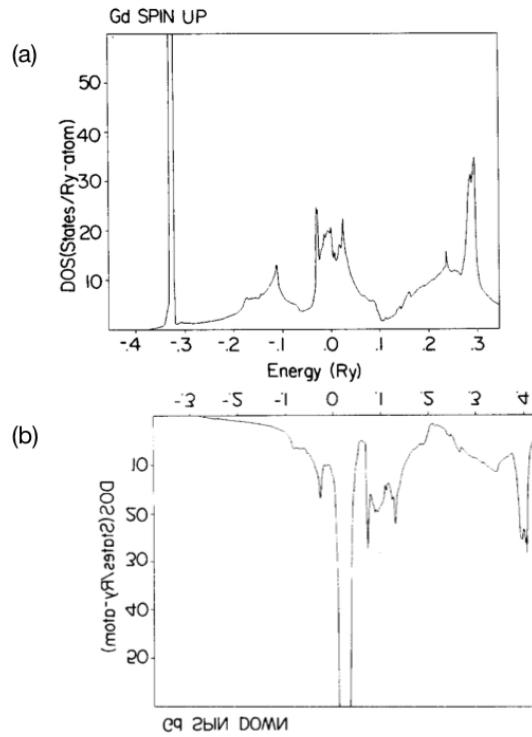


Fig. 2.5: Leung & Wang らの第一原理計算によって求められた bcc-Gd 純結晶の電子状態密度¹³⁾.

と EV カーブから得られた極小値である凝集エネルギーを示した。これによると基底状態においては hcp 構造が最安定構造という結果が得られ、これは Table. 2.2 に示した低温度域で hcp 構造が析出するという実験結果と整合する。また hcp 構造の格子定数に関しても我々の計算結果では $a:3.588$, $c:5.776$ に対して、実験結果の $a:3.634$, $c:5.785$ と近い値を示した。しかし hcp 構造において極小値近傍よりも体積を減少させたモデルでの計算では計算そのものが収束せず、結果を得ることができなかった。したがって VASP を用いて Gd を計算対象として取り扱う際、平衡格子定数近傍以外の計算ではやや信頼性にかける結果となった。

Table. 2.3: 二価のポテンシャルを使用した時の Gd 結晶多形における格子定数と凝集エネルギー。

Structure	$a[\text{\AA}]$	$c[\text{\AA}]$	c/a	$V[\text{\AA}^3/\text{atom}]$	Cohesive energy[eV/atom]
bcc	4.067	4.067	1.000	33.640	-13.985
fcc	5.096	5.096	1.000	33.085	-14.027
hcp	3.588	5.776	1.610	32.194	-14.090
4H	3.803	10.696	2.813	33.488	-13.984

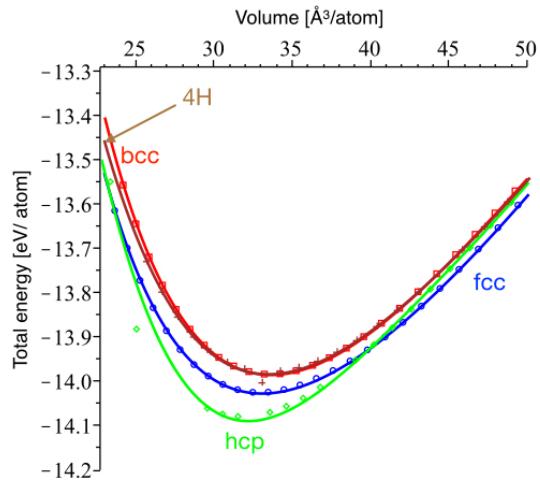


Fig. 2.6: 二価のポテンシャルを使用した時の Gd 結晶多形におけるエネルギー-体積曲線。

電子状態密度 次に二価のポテンシャルを用いて求めた Gd 結晶多形における電子状態密度とその Fermi 準位近傍の拡大図、各エネルギー帯における外殻電子の積分状態密度 (integrated DOS) を Fig. 2.7 に示した。1 行目から順に bcc, fcc, hcp, 4H 構造の結果を示し、1 列目から順にフェルミ準位を基準とした電子状態密度、電子状態密度における Fermi 準位付近の拡大図、各エネルギー帯における外殻電子の積分状態密度となる。これら各図は Gd1 原子における 4f, 5s, 5p, 5d, 6s 軌道上の計 18 電子の結果を示している。最右列の電子の積分状態密度は、電子状態密度と対応しており、電子状態密度においてピークを示すエネルギー値における電子数の上昇数が、各エネルギー帯に存在する電子の個数を示している。したがって、1 列目の bcc 構造の up-spin を例に取ってみると、電子状態密度のピークと照らしあわせて、-45eV 付近で 5s 軌道内の 1 電子、-20eV では 5p 軌道のうちの 4 電子、次に Fermi 準位近傍においては 4f 電子の 7 電子が分布すると考えられる。

電子状態密度図を見ると、どの多形においても、各軌道のピークが位置するエネルギー値がスピンの違いによってずれていることがわかる。これは交換分裂 (exchange splitting) が起こっていることを意味し、強磁性体を示していることがわかる。これは Turek, Leung & Wang らの第一原理計算結果と整合する。また電子状態密度と電子の積分状態密度に焦点を当てるとき、4f 電子が高いピークを持っているため、フェルミ準位付近で局在性が高いことがわかる。また up-spin、または down-spin どちらかの 4f 電子のピークがフェルミ準位の直上にあり、空準位となっている。この 4f 電子の局在性、およびスピンの違いによるピークが出るエネルギー帯のズレが、Gd が強磁性体たる所以である。

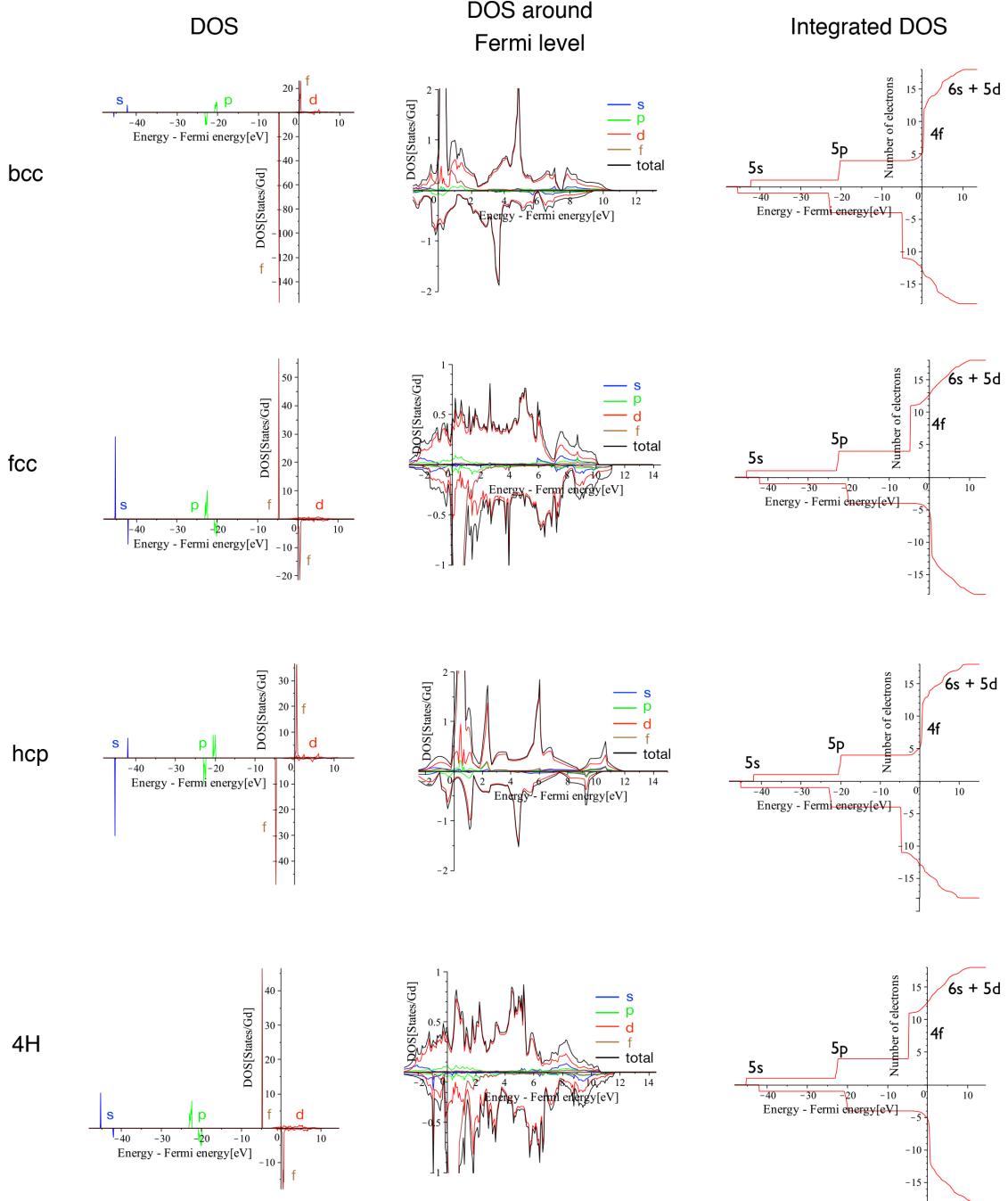


Fig. 2.7: 二価のGdポテンシャルを用いた際のbcc, fcc, hcp, 4H-Gdにおけるフェルミ準位を基準とした電子状態密度と各エネルギー帯における外殻電子の積分状態密度。1行目から順にbcc, fcc, hcp, 4H構造の結果を示し, 1列目から順にフェルミ準位を基準とした電子状態密度, 電子状態密度におけるFermi準位付近の拡大図, 各エネルギー帯における外殻電子の積分状態密度となる。

三価のポテンシャル使用時の相安定性と電子状態密度

エネルギー-体積曲線 次に Gd を三価として取り扱うポテンシャルファイルを用いた際の基底状態における Gd 結晶多形のエネルギー-体積曲線を Fig. 2.8 に示した。赤がbcc, 青がfcc, 緑がhcp, 茶色が4H を示しており、Table. 2.4 に各多形の最安定構造における格子定数と EV カーブから得られた極小値である凝集エネルギーを示した。こちらは二価の Gd の結果とはことなり、4f 電子を凍結核として取り扱っており、計算の収束性が高く、安定した結果を得られた。しかし結果は 4H 構造が最安定となり、低温で hcp が安定という実験結果と整合しなかった。

電子状態密度 三価のポテンシャルを用いて求めた Gd 結晶多形における電子状態密度とその Fermi 準位近傍の拡大図、各エネルギー帯における外殻電子の積分状態密度を Fig. 2.9 に示した。Fig. 2.7 と同様に、1 行目から順に bcc, fcc, hcp, 4H 構造の結果を示し、1 列目から順にフェルミ準位を基準とした電子状態密度、電子状態密度における Fermi 準位付近の拡大図、各エネルギー帯における外殻電子の積分状態密度となる。

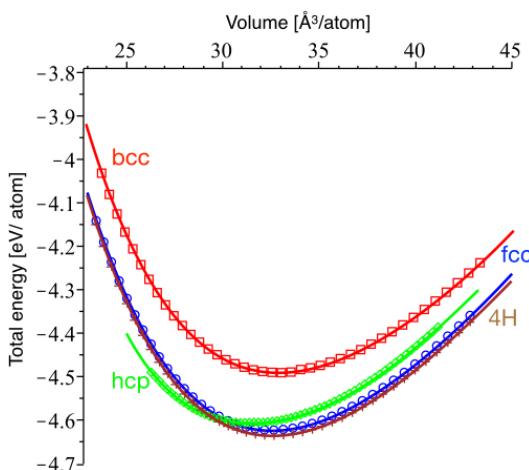


Fig. 2.8: 三価のポテンシャルを使用した時の Gd 結晶多形におけるエネルギー-体積曲線。

Table. 2.4: 三価のポテンシャルを使用した時の Gd 結晶多形における格子定数と凝集エネルギー。

Structure	a[Å]	c[Å]	c/a	V[Å³/atom]	Cohesive energy[eV/atom]
bcc	4.037	4.037	1.000	32.900	-4.493
fcc	5.072	5.072	1.000	32.616	-4.624
hcp	3.536	5.812	1.644	31.762	-4.643
4H	3.603	11.622	3.226	32.655	-4.632

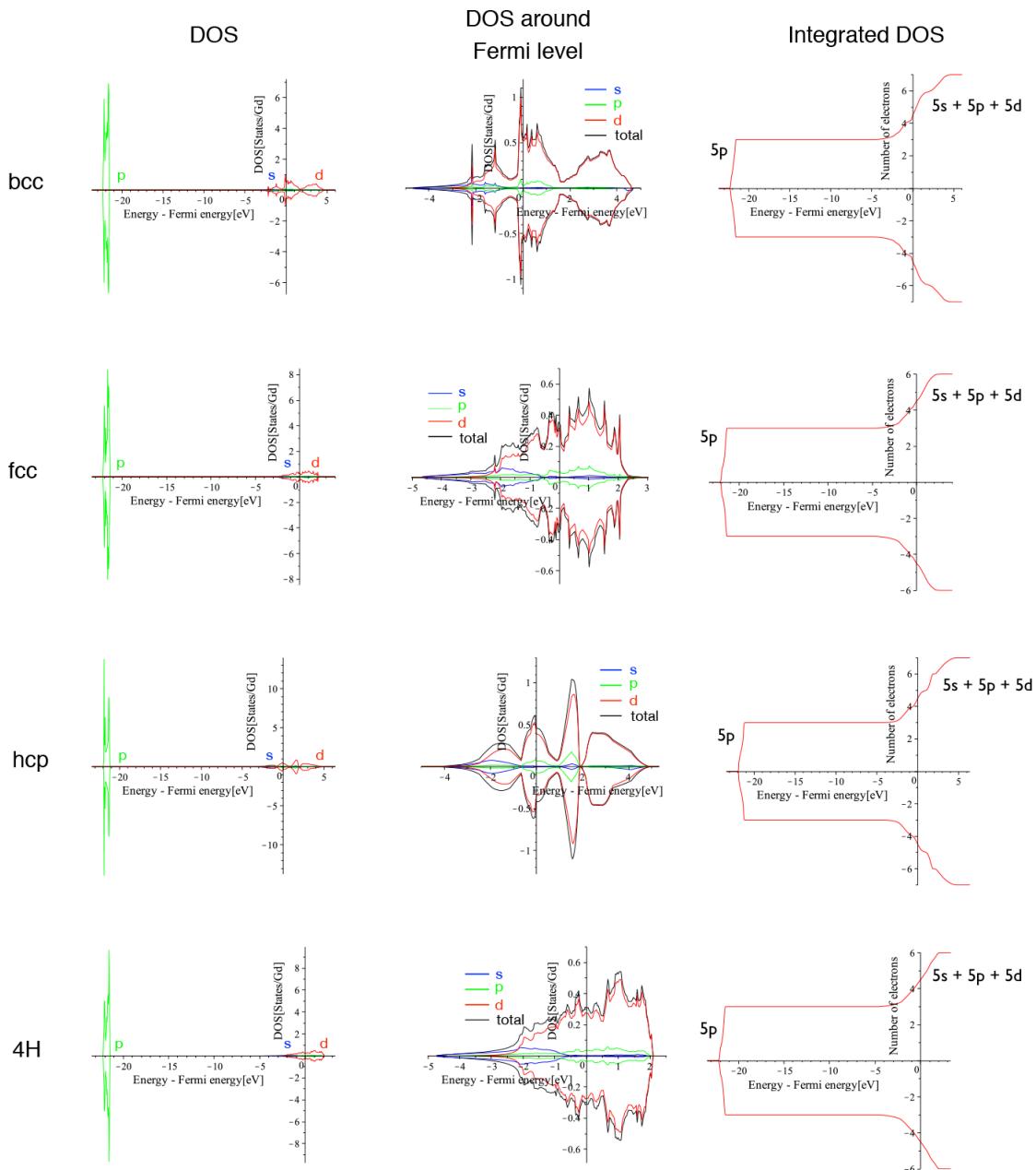


Fig. 2.9: 三価のGdポテンシャルを用いた際のbcc, fcc, hcp, 4H-Gdにおけるフェルミ準位を基準とした電子状態密度と各エネルギー帯における外殻電子の積分状態密度。1行目から順にbcc, fcc, hcp, 4H構造の結果を示し、1列目から順にフェルミ準位を基準とした電子状態密度、電子状態密度におけるFermi 準位付近の拡大図、各エネルギー帯における外殻電子の積分状態密度となる。

これら各図は Fig. 2.7 とは異なり、4f電子は遍歴電子ではなく、凍結核として扱っているため、電子状態図には表示されない。したがって外殻の5s, 5p, 5d電子の結果が表示されている。その結果、Fig. 2.7 とは異なり、全ての構造における電子状態密度においてピークを示すエネルギー帯の差異がスピンによって見られない。したがって交換分裂が見られず、常磁性体であることを示している。これはGdは強磁性を示すという実験結果、ならびにTurek, Leung & Wangらの第一原理計算結果と整合しない。

凝集エネルギーの磁気モーメント依存性

続いて、両ポテンシャルファイルを用いて、磁気モーメントを人為的に変化させ、bcc-Gdの構造最適化計算を行い、最も安定となる磁気モーメントを検証した。Fig. 2.10にbcc-Gdにおける凝集エネルギーの磁気モーメント依存性を示した。(a)は二価の4f電子を遍歴電子として取り扱うポテンシャル、(b)は三価の4f電子を凍結核とみなす簡便ポテンシャルを使用した時の結果である。(a)では、bcc構造中のGd₂原子分の計14個の4f電子が磁気モーメントを持つため、磁気モーメントが14付近で最安定となる。つまり先述した電子状態図で明らかだったように、強磁性体であることを示している。一方、(b)では磁気モーメントが0で最安定構造を示し、磁気モーメントが増加するにつれてエネルギーも単調増加する。したがって常磁性体を示している。これらの結果で実験結果と整合しているのは4f電子を遍歴電子として取り扱い強磁性体を示すポテンシャルを用いた結果であり、もう一方の4f電子を凍結核として取り扱うポテンシャルによる計算は正確性に欠けることが示唆された。

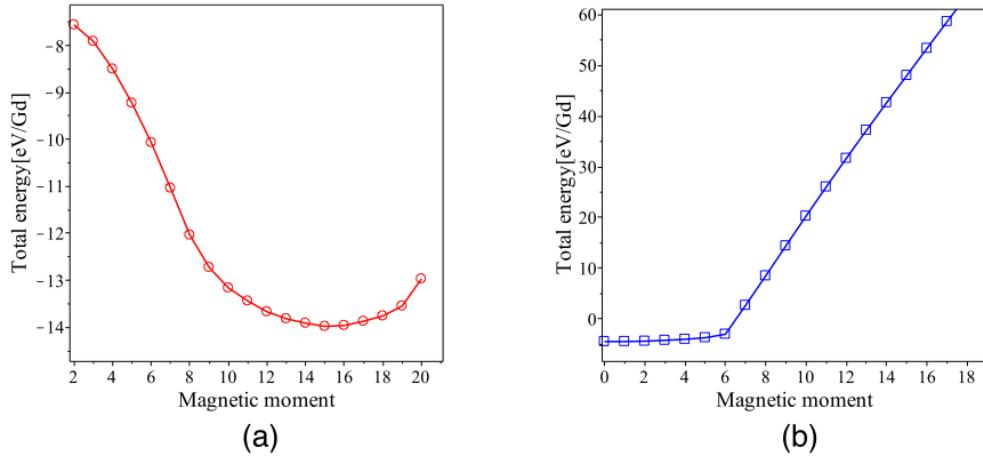


Fig. 2.10: bcc-Gdにおける凝集エネルギーの磁気モーメント依存性。(a)二価のポテンシャルを使用時、(b)三価の簡便ポテンシャルを使用時。

2H-Mg 中における Gd 不純物計算の非収束性

これまでの純Gd多結晶におけるGdポテンシャルの取り扱いの検証から、Gdの4f電子を凍結核としてみなす簡便ポテンシャルでは正しい結果を得られないことがわかった。そこで次にGd純結晶の物性を正しく求めることができる4f電子を遍歴電子として取り扱うポテンシャルを用いて、Gdを含む化合物を計算対象とし、その計算精度を検証した。計算対象とした化合物は第5章で詳述するMg合金を用いた。RE(Rare earth)とTM(Transition metal)がある一定の割合で添加したMg資料は、優れた機械的性質を持つLPSO(Long period stacking order)型Mg合金を形成する。そのLPSO構造を形成する添加元素の一つとして、REであるGdが知られている。本節ではMg-Gd合金の第一原理計算によって計算の収束性について述べる。

hcp-Mgを[0001]方向に18層積んだ計36原子のモデルを基に、Mg1原子をGdに置換し、1層中におけるGd濃度は100%としたモデル(Fig. 2.11)において、VASPによる計算の収束性を調べた。まず始めに系の構造最適化を行った。そして構造最適化後の格子定数を各々 a_0, c_0 とし、 $a/a_0, c/c_0$ を各々0.90-1.10まで0.025の刻み幅で変化させ、各々のモデルにおける系のエネルギーを求めた。

結果をFig. 2.12に示した。計算開始当初、 $\{a_0, c_0\}=\{1.00, 1.00\}$ 付近で極小値をもつエネルギー曲面が描かれることを期待したが、実際の計算においては a/a_0 小さい値になればなるほど、安定化するという奇妙な結果を得た。これはVASPでGdを含んだ合金の構造最適化の不確実性、ならびに計算の信頼性が十分でないことを示唆している。したがってGdを含む系を計算対象として取り扱う場合、PAW法による第一原理計算では正しい計算が行われない可能性が示唆された。

2.3.4 まとめ

Gdは重い電子系元素として知られており、元素としての特徴の由來たる4f電子の取り扱いは第一原理計算においても注意が必要である。第一原理計算ソフトVASPでは4f電子を遍歴電子として取り扱うポテンシャルと、凍結核として取り扱うポテンシャルの2種が用意されている。本研究ではVASPでGdを計算対象とするにあたり、両種のポテンシャルの是非を調べた。

基底状態において、Gdはhcp構造を形成し、強磁性を示すことが知られているが、前者のポテンシャルを用いた場合はその実験結果を再現する。しかし後者のポテンシャルを用いた場合、最安定構造は4H構造となり、また各多形においても常時性を示し、実験結果を再現しなかった。また両ポテンシャルにおいてbcc-Gdにおける凝集エネルギーの磁気モーメント依存性を調べたところ、前者のポテンシャルでは、4f電子が計14電子のため磁気モーメントが14付近で最安定となるのに対し、後者のポテンシャルでは磁気モーメントが0で最安定となった。したがって4f電子を遍歴電子として取り扱うポテンシャルを採用すべきとの結論を得た。

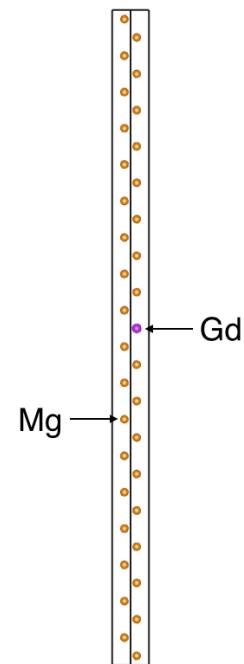


Fig. 2.11: 2H-Mg₃₅Gd₁ の格子モデル.

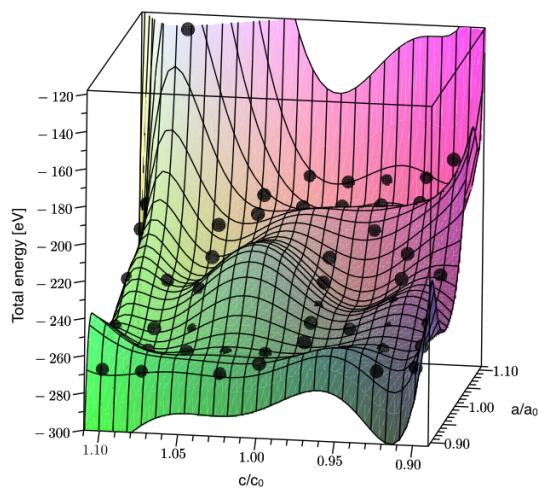


Fig. 2.12: 2H-Mg₃₅Gd₁ における系のエネルギーの格子定数依存性.

Gd は Mg-RE-Al 合金の溶質原子としても知られている。そこで 2H-Mg 中に Gd を置換し、構造最適化を行った。またその構造最適化後のモデルを基に c/a を変化させ、エネルギーの格子定数依存性を調べた。結果、 c/a の値によっては、セルフコンシスティントループそのものが収束せず、エネルギーの値を得ることが出来なかつた。また収束したエネルギーを基にしたエネルギー曲面においては、構造最適化後のモデルが最安定構造とならず、 c 軸の増加に伴い系のエネルギーは単調減少するという奇妙な結果を得た。これは Gd を添加した系の PAW 法による構造最適化が正確性に欠けることを示している。したがつて、内殻電子の影響が計算結果に如実に影響を及ぼす Gd を含んだ系を計算対象として取り扱う際、内殻電子の波動関数を擬ポテンシャルで近似する PAW 法では正確な計算がなされない可能性が示唆された。その一方で、内殻電子による物性への影響が顕著でない第2から第4周期に位置する Mg や Si, Zn や Y などに対する PAW 法による計算は信頼しうる結果となる。

2.4 PAW 法におけるカットオフエネルギーの設定

Mg や Si などの PAW 法による第一原理計算では信頼しうる結果を得られると先述したが、その精度を司る重要なパラメーターの一つにカットオフエネルギーが存在する。PAW ポテンシャルは原理的に、与えられたカットオフエネルギーに依存してその構造が決められている。VASP が提供する PAW のデフォルトから大きく離れたカットオフエネルギーで計算するとその信頼性が損なわれる。したがつて、研究者には、カットオフエネルギーを大きくする必要がある場合、PAW ポテンシャルを再構築することが要求される。

Mg 単体のトータルエネルギーのカットオフエネルギー依存性をプロットすると Fig. 2.13 のようになる。これからは 300eV 程度の以上においてトータルエネルギーが安定していることがわかる。しかし、収束した時と 200eV 程度でのトータルエネルギー差は 0.003eV 程度であり、本章で議論しようとしている 0.01eV オーダの時効時の熱エネルギーに比して無視は出来ないものの結果を左右する程ではない。したがつて、本章でも、VASP が提供しているデフォルト値をカットオフエネルギーとしてすべての計算を進める。

計算対象が SiC の場合、VASP が提供しているデフォルトで設定すべきカットオフエネルギーは 400eV である。しかし Fig. 2.14 に示した 3C, 4H, 6H-SiC では、一見するとトータルエネルギーの収束が始まる $E_{\text{cutoff}}=1000\text{eV}$ で計算を行わなければならぬよう見受けられる。しかし Fig. 2.15 に示したとおり 3 章で示す振動項を取り入れた有限温度自由エネルギーについて、4H 構造を規準に 3C 構造の温度依存性をとると、カットオフエネルギーは 400eV の結果は 1000eV の結果と一致している。むしろ、必要以上にカットオフエネルギーを高く設定し、600eV まで上げてしまうと、その計算結果は他の温度依存性とまったく違った挙動を示す。したがつて、VASP を用いた第一原理計算では、VASP にてデフォルトで設定されて

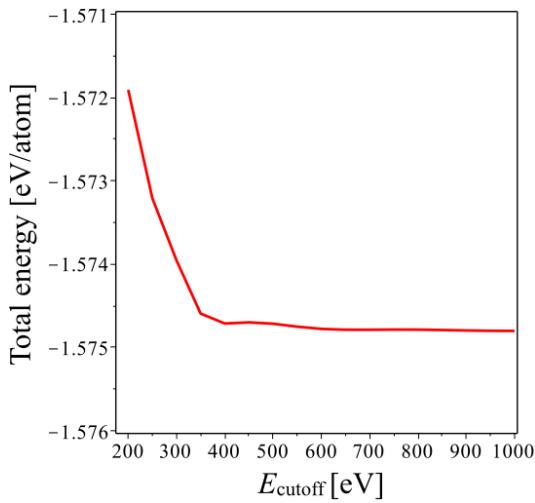


Fig. 2.13: hcp-Mg 純結晶におけるトータルエネルギーのカットオフエネルギー依存性。

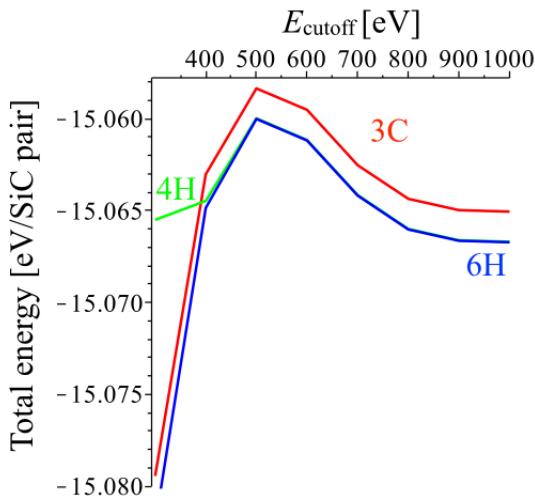


Fig. 2.14: 3C, 4H, 6H-SiC におけるトータルエネルギーのカットオフエネルギー依存性。

いるカットオフエネルギーを用いるとある程度信頼できる計算精度が得られ、必要以上に高いカットオフエネルギーを設定すべきではないことが示唆される。

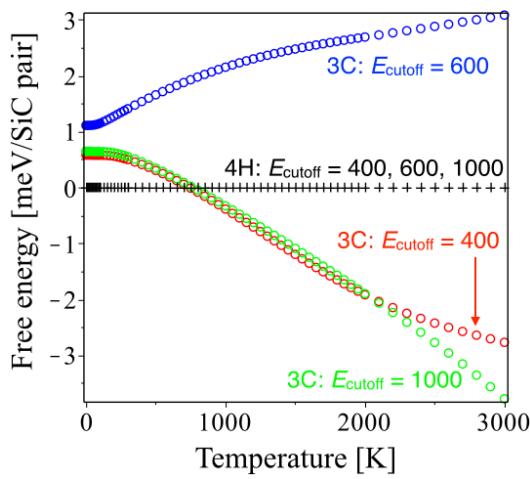


Fig. 2.15: 3C, 4H-SiC における有限温度における自由エネルギーのカットオフエネルギー依存性。 $E_{\text{cutoff}}=400, 600, 1000\text{eV}$ で求めた 4H-SiC の自由エネルギーを各々基準に、各カットオフエネルギー下における 3C-SiC の自由エネルギーを示している。

参考文献

- 1) M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, & J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64** (1992) 1045.
- 2) P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **50** (1994) 17953.
- 3) G. Kresse, & D. Joubert, Phys. Rev. B **59** (1999) 1758.
- 4) G. KRESSE, “Pseudopotentials (Part I),” <https://www.vasp.at/vasp-workshop/slides/pseudopp1.pdf> (accessed May 14, 2014).
- 5) G. KRESSE, “Pseudopotentials (Part II) and PAW,” <https://www.vasp.at/vasp-workshop/slides/pseudopp2.pdf> (accessed May 14, 2014).
- 6) I. Wakabayashi, H. Kobayashi, H. Nagasaki, & S. Minomura, J. Phys. Soc. Jpn. **25** (1968) 227.
- 7) M. Norman, I. R. Harris, & G. V. Raynor, J. Less Common Met. **11** (1966) 395.
- 8) F. H. Spedding, R. M. Valletta, & A. H. Daane, A. S. M. Transactions Quarterly **55** (1962) 483.
- 9) A. E. Curzon & H. G. Chlebek, J. Phys. F: Met. Phys. **3** (1973) 1.
- 10) A. E. Miller & A. H. Daane, Transactions of the Metallurgical Society of AIME **230** (1964) 568.
- 11) C. Kittel, Introduction to Solid State Physics. New York: Wiley. (1996) p. 449.
- 12) I. Turek, J. Kudrnovský, G. Bihlmayer, & S Blügel, J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) 2771.
- 13) T.C. Leung, X.W. Wang & B.N. Harmon, Physica B **149** (1988) 131.

第3章 SiC結晶多形の振動自由エネルギーの第一原理計算

3.1 緒言

シリコンカーバイド(SiC)はそのバンドギャップの広さによる絶縁破壊耐性に優れた次世代半導体材料として注目されている。SiC以外の多くの実用半導体材料ウェーハーは液相からの成長によって製造されているが、SiCではこのような低コストでの製造法が未だ確立していない。これは、SiC相を液相と同じ組成から直接に凝固で得られないからである。ここでは、金子らによって開発されたMSEを紹介し、その動作原理に対する西谷の提案を詳述する。その装置構成は、よく知られた“溶媒移動(Traveling Solvent)法”と似ているが、温度勾配が存在しない。溶媒移動の駆動力はSiCの多形である3C, 4H, 6H-SiCの化学ポテンシャルの差であるとしている。しかし、現在までに報告されている実験結果はこのような提案を支持するには不十分である。そこで本章においては、3C, 4H, 6H-SiCの有限温度の振動自由エネルギーを第一原理計算で求めた結果を報告する。

3.1.1 SiC単結晶の成長手法

シリコンカーバイド(SiC)は、現在主として半導体材料に利用されているSiに比べて約3倍のバンドギャップに加え、10倍の絶縁破壊電界強度と3倍の熱伝導率を持つ。この優れた物性的特徴からインバータやコンバータへの利用が見込める次世代パワー半導体材料として注目されている¹⁾。しかしこのSiC単結晶は未だ一般的な実用化に至っていない。この原因として高品質な単結晶育成が困難なことから製造コストを安価に抑えられないことが挙げられる。これは、SiCが非コングルエント反応でありSiC相を液相と同じ組成から直接に凝固で得られないからである²⁾。

SiC単結晶成長法の歴史は、1896年にAchesonによって初めて開発されたAcheson法に始まる³⁾。これは黒鉛るつぼに設置した珪石とコークスを電気炉内で1900°C以上に加熱する昇華法である。この時点では原料中の不純物により高純度化が難しく、また種々の欠陥が生じた結晶化しやすいという問題があった。そして現在、1978年にTairovとTsvetkovによって開発された昇華再結晶法であるレーリー法⁴⁾が、SiC単結晶成長法としてこれまで広く使われている。この手法では黒鉛坩堝内

に原料となる SiC 粉末と種結晶を各々、下部と上部に配置する。Fig. 3.1(a) の左側にレーリー法の構成、右側に黒鉛坩堝内の温度分布の模式図を示した。SiC 粉末を約 2400 °C で加熱し、昇華させ、種結晶側と温度勾配をつける。すると Si と C の蒸気が Ar 不活性ガスを通して輸送され、低温側である種結晶に吸着し、再結晶する。この手法の欠点として、結晶成長中にマイクロパイプ、ステップパンチング、転位や積層欠陥などの欠陥ができることが挙げられる。これらの欠陥を減らすためには、制御パラメータである温度と Ar ガスの供給量と圧力を、長時間絶えず厳密に制御しなければならない。したがってこの手法で成長させた SiC 単結晶は製造コストを下げることができない。

近年、関学大金子らによって新奇な SiC 単結晶成長法である準安定溶媒エピタキシー (MSE : Metastable Solvent Epitaxy) 法が開発された⁵⁾。その構造図を Fig. 3.2 に示した⁶⁾。MSE は、TaC 坩堝内に、原料板となる 2 枚の 3C-SiC 多結晶基板と、その間に溶媒となる 30-100 μm の薄い液体 Si をはさむサンドイッチ構造とする。Fig. 3.1(b) に試料周辺の構成図、及び温度分布の模式図を示した。その温度分布図に示したとおり、坩堝内の原料板-種結晶基板間に温度勾配はなく、一定温度に保たれている。

Fig. 3.2 のように 2 枚の 3C-SiC 多結晶基板の間に 4H-SiC 単結晶基板を設置し、

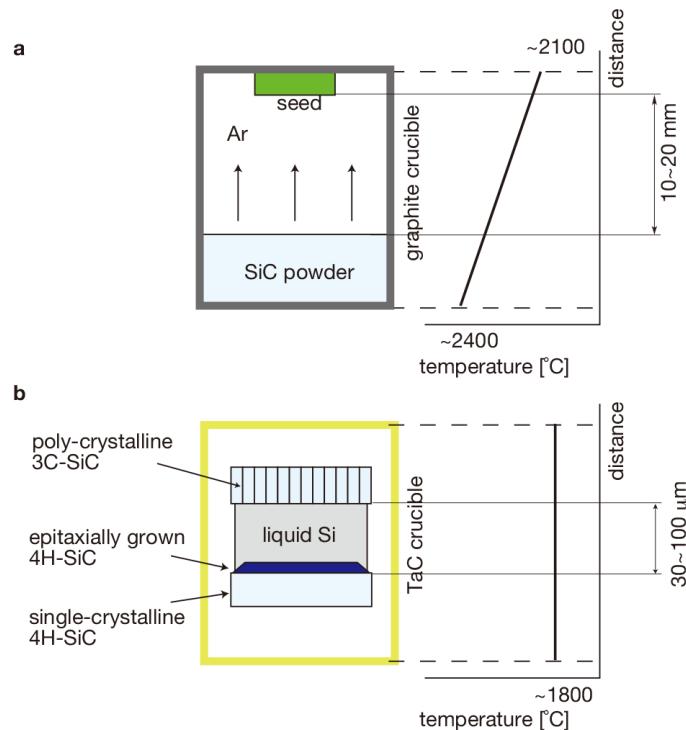
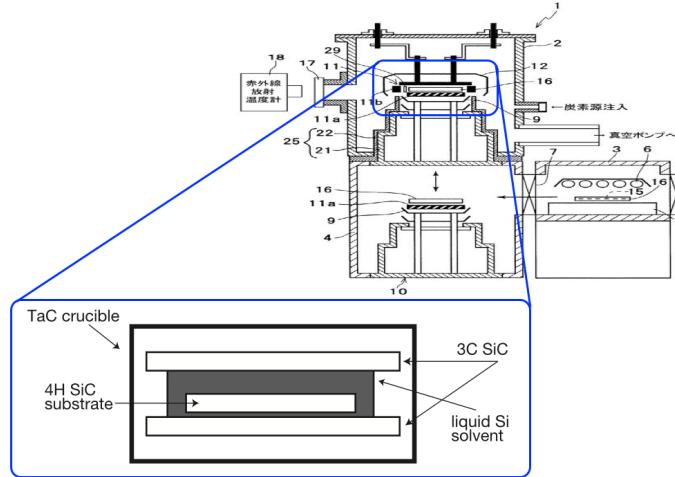


Fig. 3.1: (a) 従来の昇華再結晶法による SiC 単結晶育成法の模式図、(b) 新奇な MSE による SiC 単結晶育成法の模式図⁶⁾。


 Fig. 3.2: 準安定溶媒エピタキシーの試料周辺の構成図⁶⁾.

1800 °C一定で10分間結晶成長させると、3C-SiC多結晶基板が液体Siに溶け出し、溶けたSiはそのまま溶媒となり、また一方のCは液体Si中を拡散した後、4H-SiC単結晶基板へ輸送され、結晶化する。4H-SiC単結晶基板上に新しくエピタキシャル成長した4H-SiC単結晶層における走査型電子顕微鏡像による横断面図をFig. 3.3に示した。これから分かる通り、4H-SiC単結晶基板上に、新たに25μmほどの4H-SiC単結晶層が成長しているのがわかる。結晶成長中において、溶媒Si中のC濃度は一様に0%であり、3C-SiC基板から溶け出したCは、即座に4H-SiC単結晶基板に吸着、結晶化する。また4H-SiC基板を設置せず、1800 °Cで加熱しても、Fig. 3.4のように3C-SiC多結晶基板上に欠陥のない六角形の4H-SiC単結晶が成長する。そして、1800 °C以上の高温環境下で実験を行った場合、4H-SiCではなく6H-SiCが成長するとも報告されている。

3.1.2 MSEによる結晶成長の駆動力

一定温度環境下における3C-SiC多結晶の溶解と4H-SiC単結晶の成長といった事実から、窒素を筆頭とした不純物の混入などの外的要素を一切無視すると、MSEの駆動力は4H-SiC側と3C-SiC側の液体Si中におけるCの固溶限の違いであるとする仮説が提案されている⁶⁾。この仮説に基づいたSi-C二元系状態図をFig. 3.5(a)に示した。横軸がCの組成、縦軸が温度を示している。また実線、破線は各々4H、3C-SiCを示している。実験温度1800 °Cにおいて、3C-SiCと液体Si、4H-SiCと液体Si間でCの溶解度限に差が生じることによって、瞬間に液体Si中におけるC濃度に勾配が生じ、3C-SiC多結晶の溶解と4H-SiC単結晶の成長を促すと考えられる。またこの両多形におけるCの溶解度限の差は3C-SiCと4H-SiCの自由エネルギー差に起因すると考えられる。

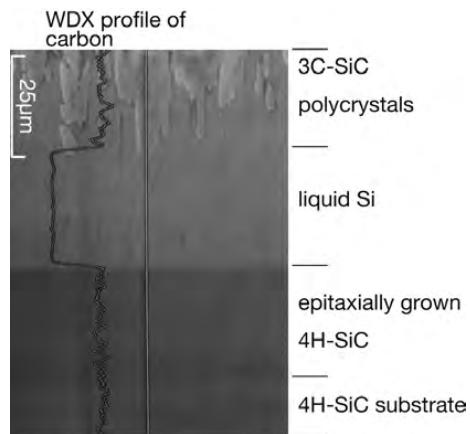


Fig. 3.3: MSE によって 4H-SiC 単結晶層が基板上にエピタキシャル成長した走査型電子顕微鏡像⁵⁾.

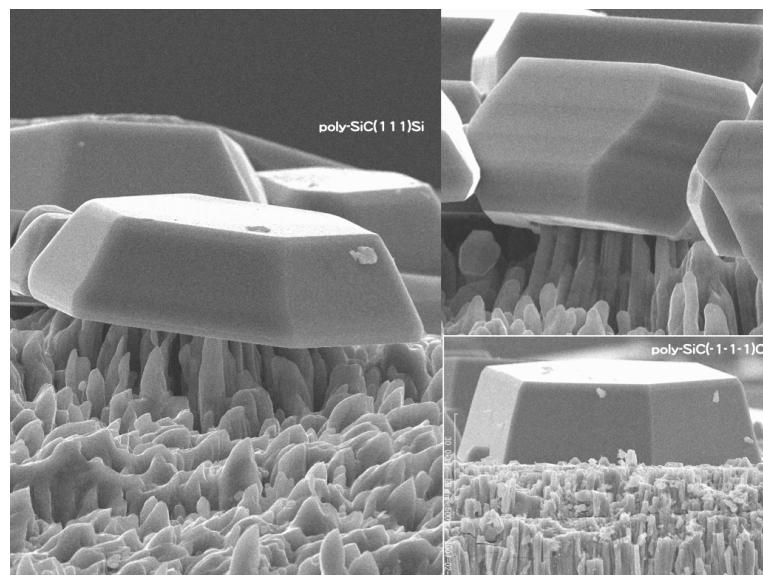


Fig. 3.4: MSE で 3C-SiC 多結晶基板上に成長した 4H-SiC 単結晶の走査型電子顕微鏡像.

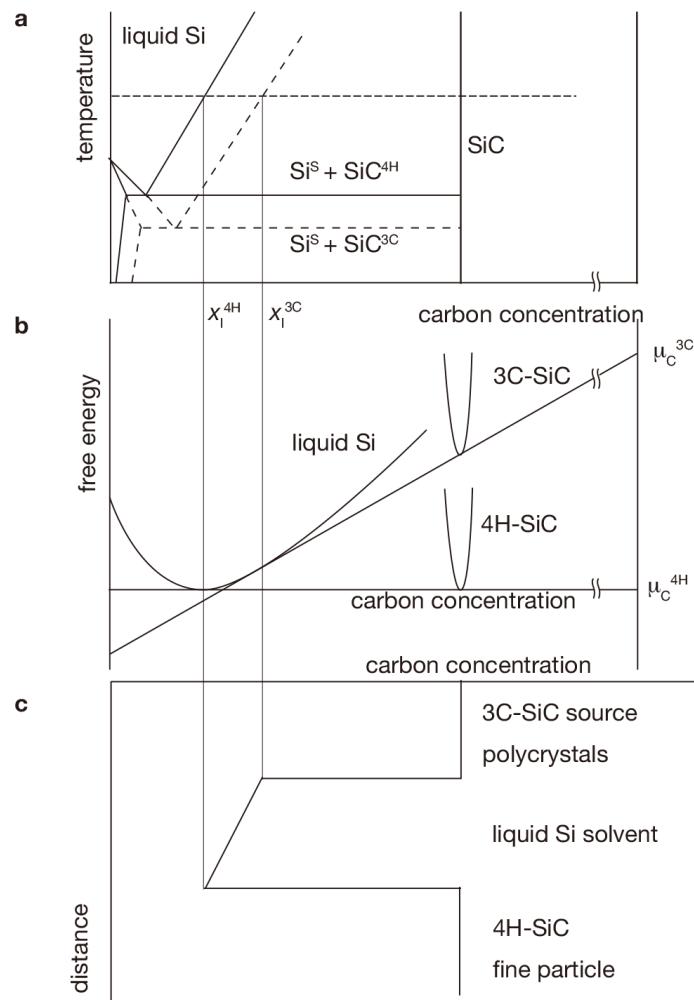


Fig. 3.5: (a) MSE から仮説される Si-C二元系状態図の模式図, (b) (a)における自由エネルギーの C 濃度依存性, (c) (a), (b)に対応する C の濃度プロファイル⁶⁾.

Fig. 3.5(b)に各相における自由エネルギーのC濃度依存性を示した。3C-SiCの液体Siに対する溶解度限は、液体Si中のCのケミカルポテンシャルと、3C-SiC中のCのケミカルポテンシャルが等しく、また両環境相におけるSiのケミカルポテンシャル同士も等しい状態によって示される。両相中の各々の原子のケミカルポテンシャルが等しいことから、各々の自由エネルギー曲線で共通接線を引き、液体Siと共に接線の接点が溶解度限に対応する。同様の原理により、4H-SiCと液体Siの各々の自由エネルギー曲線を引くと、Cの組成が低いところで溶解度限を示すため、4H-SiCの自由エネルギー曲線は3C-SiCの自由エネルギー曲線よりも、エネルギー的に低くなる。この3C-SiCと4H-SiCの自由エネルギーの上下関係が、両相の液体Siに対する溶解度源の差異を生み、その溶解度限の差がMSEにおける3C-SiC側と4H-SiC側の液体Si中におけるCの濃度勾配を生む。

Cの濃度プロファイルをFig. 3.5(c)に示した。横軸が同じくCの組成、縦軸がMSEの位置に対応する。溶解度が高い3C-SiC側で溶け出すため、供給側のC濃度が高くなる。そして液体Si中でC濃度が一様になろうとし、4H-SiC側で随時固着、結晶化する。このCの濃度勾配がMSEの駆動力であると考えられ、またその濃度勾配は3C-SiCと4H-SiCの自由エネルギー差に起因すると考えられる。

3.1.3 Si-C二元系状態図と結晶多形の発生量

先述したとおりMSEの駆動力がSiC結晶多形間における自由エネルギー差と仮定すると、各多形における相安定性は低温域で3C-SiC、中間温度域で4H-SiC、高温域では6H-SiCが最安定相であると予測できる。したがって、この予測とFig. 3.5に示した状態図を複合的に考えると、Fig. 3.6のようなSiC結晶多形の発生量の温度依存性が予測される^{7,8)}。

Fig. 3.6は猪俣らの加熱実験結果を受け、Izhevskyiらによってまとめられた。猪俣らの実験は、アルゴンガスを封入した黒鉛坩堝下部に高純度Si粉末と高純度黒鉛粉末を設置し、加熱することで、坩堝上部にSiC単結晶を生成する気相成長法である。そしてこの加熱温度、育成時間を変化させ、SiC結晶多形の発生量を観察

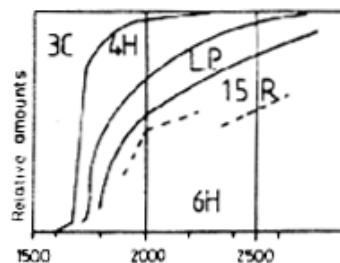


Fig. 3.6: 猪俣らの加熱実験結果を受け、Izhevskyi らによってまとめられたSiC結晶多形における発生量の温度依存性^{7,8)}。

した。低温域において、3C-SiC、また1800 °C付近においては4H-SiC、またそれ以上の高温域においては6H-SiC、または他の長周期構造が発生すると考えられ、低温域では3C-SiC、中間温度域では4H-SiC、高温域においては6H-SiCがエネルギー的に各々最安定であると推察される。

しかしFig. 3.6以外に報告されている実験的に求められた平衡状態図や、第一原理計算による相安定性は、Fig. 3.6 どころか、互いに整合せず、MSEの動作原理の仮説とも矛盾している。Fig. 3.7に示したKnippenberg らの実験によって報告されているSiC結晶多形の発生量では、低温度域で2H-SiCが発生し、1800 °C付近で4Hと6H-SiCが同程度発生する。そしてさらに高温になると6H-SiCの発生量が最も多いとされている⁹⁾。

またFig. 3.8に示したOlesinski らの状態図では、包晶温度が約2500 °Cとされており、その包晶温度以下の温度域では3C-SiCが発生すると報告されている¹⁰⁾。さらにFig. 3.9に示したFromm らの状態図では、2000 °Cまでは3C-SiCが観察されている¹¹⁾。また2000 °Cから包晶温度の2830 °Cまでは6H-SiCが観察されており、Olesinski ら状態図との整合性がない。

また状態図以外にも基底状態における第一原理計算計算からSiC結晶多形の相安定性は議論されてきた。各研究者の基底状態におけるSiC結晶多形の系のエネルギーをFig. 3.10に示した。赤が3C-SiC、緑が4H-SiC、青が6H-SiCの系のエネルギーを示している。彼らの計算では共通して3C-SiCが不安定であり、またCheng以外の研究者によると4H-SiCが基底状態においては最安定構造であることを示している¹²⁻¹⁹⁾。これは低温域で4H-SiCが最安定構造である可能性を示唆しており、これまでの状態図と矛盾する。そこで本章においては、3C、4H、6H-SiCの有限温度の振動自由エネルギーを第一原理計算で求めた結果を報告する。

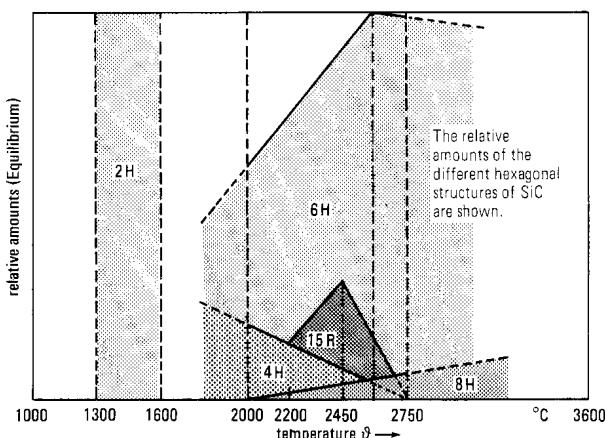


Fig. 3.7: Knippenberg らによって示されたSiC結晶多形発生量の温度依存性⁹⁾。

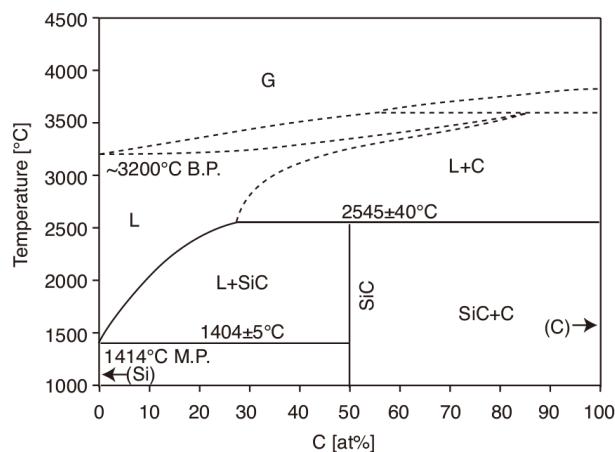


Fig. 3.8: Olesinski らによって示された Si-C二元系状態図¹⁰⁾.

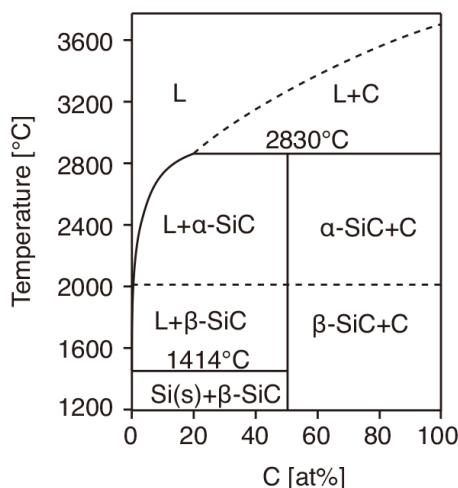


Fig. 3.9: Fromm らによって示された Si-C二元系状態図¹¹⁾.

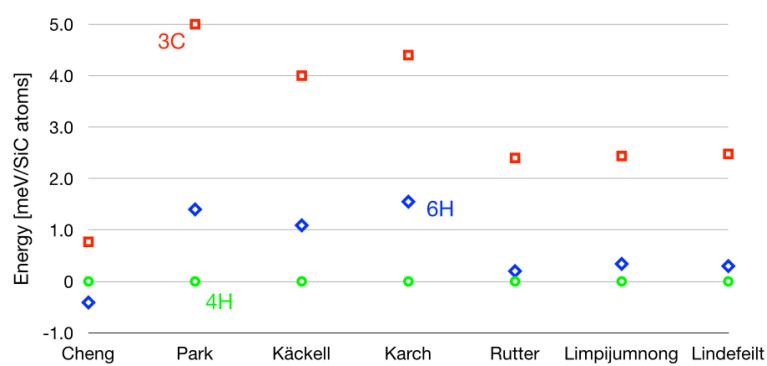


Fig. 3.10: 各研究者の第一原理計算による基底状態におけるSiC結晶多形の相安定性¹²⁻¹⁹⁾.

3.2 計算手法

3.2.1 スーパーセルと第一原理計算の設定

SiCはIV族原子同士の結合であるが、SiがCより電気陰性度が大きいことにより若干のイオン性を持つ共有結合型の結晶である。結晶学的には同一の組成でc軸方向に対して多用な積層構造をとることができ、100種類以上の結晶多形が存在するが、その多くの多形のなかでも緒言で述べた3C, 4H, 6H-SiCの結晶格子をFig. 3.11に示した。

Fig. 3.12は各結晶構造の単位格子における、(11 $\bar{2}$ 0)面への投影図を示している。SiCの全ての結晶多形において、SiとCの比は1対1で、1/4のC(1/4のSi)を四つの頂点に配し、中央にSi(C)配した正四面体を基本最小構造とする。この正四面体を頂点が重なるように配置すると、a, b, cの3種類の配置が考えられる。また正四面体は面内で180°回転した配置を取ることができ、このときの配置をa*, b*, c*とする。この3種類の配置にどの向きの正四面体を重ねていくかによってSiCの結晶多形が形成される。3C構造ではabc...の3周期、4H構造ではabc*b*...の4周期、6H構造ではabca*c*b*...の6周期といった積層周期を持つ。ここで3C構造は全正四面体の向きが一定のため、閃亜鉛鉱型(Zinc Blend)結晶構造をとるが、4Hや6H構造においては一部その正四面体の向きが反転する配置をとり、局所的にウルツ鉱型(Wurtzite)結晶構造をとる。これらの結晶構造をJagodzinski表記に従い各々cubic型、hexagonal型と模して“c”と“h”で表現すると3C構造はccc..., 4H構造はchch..., 6H構造はhcchcc...となる²⁰⁾。したがって各々積層周期比が異なり、そのHexagonalityは3C構造で0%，4H構造で50%，6H構造で33%となる。この積層周期比の差異が各構造のエネルギー差を生む。

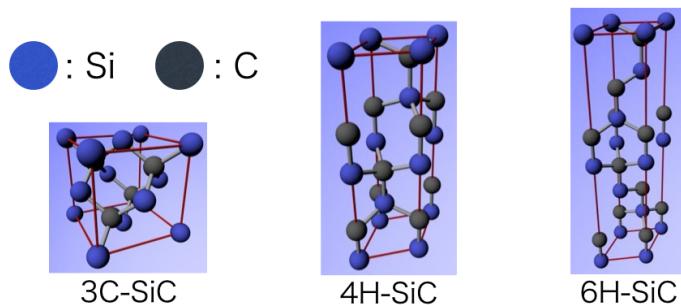


Fig. 3.11: SiC結晶多形の格子モデル。(a) 3C, (b) 4H, (c) 6H-SiC.

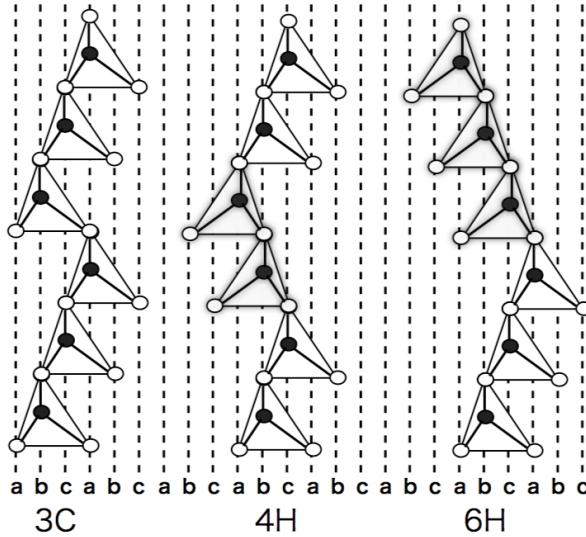


Fig. 3.12: SiC 結晶多形における積層順序.

3.2.2 擬調和振動子近似

有限温度効果を取り込んだ自由エネルギーは基底状態における系のトータルエネルギーと振動自由エネルギーの総和で表せられ,

$$F(a, T) = E(a) + k_B T \int_0^\infty n(\omega) \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar \omega}{2k_B T} \right) \right] d\omega \quad (3.1)$$

の式で求められる²¹⁾. 右辺第一項が基底状態における系のトータルエネルギー, 右辺第二項が振動自由エネルギーを表しており, $E(a)$ は基底状態における系のエネルギー, k_B はボルツマン定数, T は温度, ω は Phonon 分散曲線 (Phonon dispersion curve) における振動数, $n(\omega)$ は Phonon 状態密度 (Phonon-DOS), \hbar は Planck 定数を 2π で割った値である. したがってこの自由エネルギーの再現性は, 熱振動効果を上手く取り入れることに帰着し, またこの熱振動効果を正確に計算するには Phonon 状態密度を如何に現実に近い形で再現するかにかかっている.

熱振動効果を取り入れるにあたり, Phonon 状態密度を求める手法はこれまでにいくつか開発されている²²⁾. 擬調和振動子近似の元になる調和振動子近似では, 固体原子が平衡位置で調和振動する振動子として釘付けされているとする Fig. 3.13 のようなAINシュタイン格子である²³⁾. この純粹な調和振動子近似となるAINシュタインモデルにおいて, 热振動は, バネ定数を k , 原子量を M とする $\omega = \sqrt{k/M}$ で定まる 1 点の振動数で振動する单振動とみなしている. これは Fig. 3.14 に実線のカーブで示した現実の Phonon 状態密度を, 灰色直線で示した 1 点の振動数で近似することに対応しており, 热膨張や振動の異方性などを無視している.

実際に用いられている擬調和振動子近似は, AINシュタインモデルよりも精度よく格子振動の挙動を取り入れた手法である. もっとも単純な近似である Moruzzi

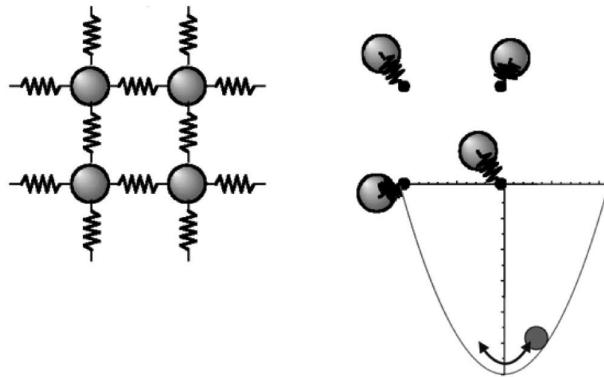


Fig. 3.13: 結晶格子におけるバネモデルとAINシュタインモデルの模式図²²⁾.

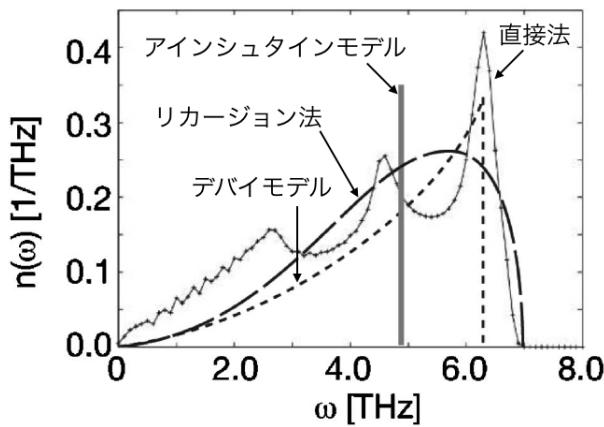


Fig. 3.14: 現実の格子モデル、AINシュタインモデル、リカージョン法、デバイモデル、直接法によって計算されたAlのPhonon状態密度の模式図.

らの取り扱いでは²⁴⁾、振動子の分散にデバイモデルを用い²⁵⁾、エネルギー-体積曲線から求まる硬さを目安にPhonon状態密度を近似する。

さらに高精度のモデルとして、Phonon状態密度を基底状態におけるPhonon分散曲線から求める手法が開発されており、これはPhonon-DOS法と呼ばれている。この手法では、1原子を微小距離だけ移動させた時のエネルギー変化から、原子間の力の定数を求め、Phonon分散曲線を描く。これは直接法と呼ばれています、Parlinskiらによって開発された²⁶⁾。

またSuttonらによって提案されているリカージョン法は²⁷⁾、着目している原子から始めて、徐々に外側の原子の力定数を連分数で取り入れる。最も簡単な近似では、最近接原子との力定数の対角項のみとなり、Fig. 3.14の破線で示したような単純な形をしたPhonon状態密度を仮定することになる²²⁾。

本研究では、これらの数ある擬調和振動子近似の中でもPhonon状態密度の再現性の高い直接法と第一原理計算を組み合わせて、SiC結晶多形の相安定性を計算

した。

3.3 自由エネルギーのフィッティングとその有効数字

上述した直接法によって、自由エネルギーを求める Parlinski らの Phonon package は、熱振動効果を取り入れることは出来るものの、一度の実行では熱膨張までを再現することは出来ず、一定体積における自由エネルギーの温度依存性を求めることがある²⁶⁾。そこでさらに熱膨張を取り入れるには、格子定数を人為的に変化させ、各温度において最安定構造の自由エネルギーを計算しなければならない。したがって一つの多形における自由エネルギーの温度依存性を求めるには、幾度も Phonon package を実行する必要がある。本節では複数回の Phonon package の実行によって、求められたエネルギー表面におけるフィッティングの精度について論じる。

Fig. 3.15 は 1500K における 4H-SiC の自由エネルギーの格子定数依存性を示している。VASP による構造最適化によって得られた格子定数 a, c を (a) は格子定数を 1.0–1.03 倍まで 0.05 刻み、(b) は 0.025 刻みで、各々得られた自由エネルギーをサンプリングしている。またそのサンプリングにより得られた自由エネルギーをもとに、(a) は有効数字 10 桁で、(b) は 15 桁でフィッティングして、自由エネルギー表面を描画している。また Fig. 3.16 は各温度において描いた自由エネルギー表面の最安定エネルギーをプロットしており、(a), (b) は各々 Fig. 3.15 に対応する。なお、Fig. 3.15(a), (b) の自由エネルギーの最安定エネルギーが、Fig. 3.16(a), (b) の 1500K における自由エネルギーである。

一見、Fig. 3.15(a) でもフィッティングの精度は十分なように見受けられるが、Fig. 3.16(a) を見ると不十分であることがわかる。通常、自由エネルギーは温度の上昇に連れてスムーズに変化するはずが、Fig. 3.16(a) では自由エネルギーの分布が meV/SiC pair 単位でまばらである。一方、Fig. 3.16(b) では自由エネルギーのフィッティングによるブレがほとんど見られない。したがって、本章で求める自由エネルギーの温度依存性は、格子定数変化によるサンプリングを 169 点、フィッティング時の有効数字を 15 桁に設定し、計算している。

3.4 結果

3.4.1 基底状態における SiC 結晶多形の相安定性

SiC 結晶多形の相安定性を調べるためにあたり、まず基底状態におけるエネルギー–体積曲線(EV 曲線)を計算した。Fig. 3.17 に 3C, 4H, 6H-SiC における EV 曲線を示した。縦軸が SiC1 ペア分のエネルギー、横軸が体積を示しており、赤が 3C、緑が 4H、青が 6H をそれぞれ示している。各多形のエネルギーの極小値が、各々の

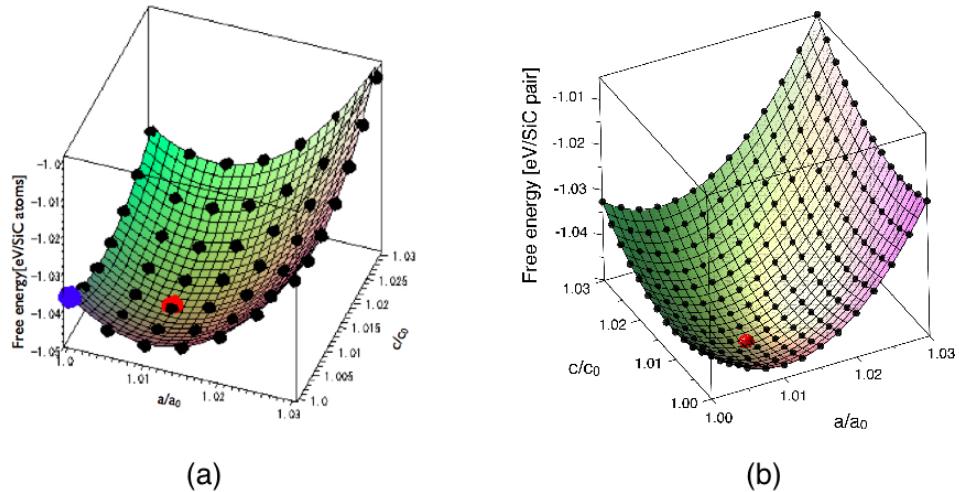


Fig. 3.15: 1500Kにおける4H-SiCの自由エネルギーの格子定数依存性。サンプリングした格子定数が a , c で各々7点とり、(a)は計 $7 \times 7 = 49$ 点のサンプリングでフィッティングの際に用いた有効数字は10桁。(b)は計 $13 \times 13 = 169$ 点のサンプリングでフィッティングの際に用いた有効数字は15桁である。

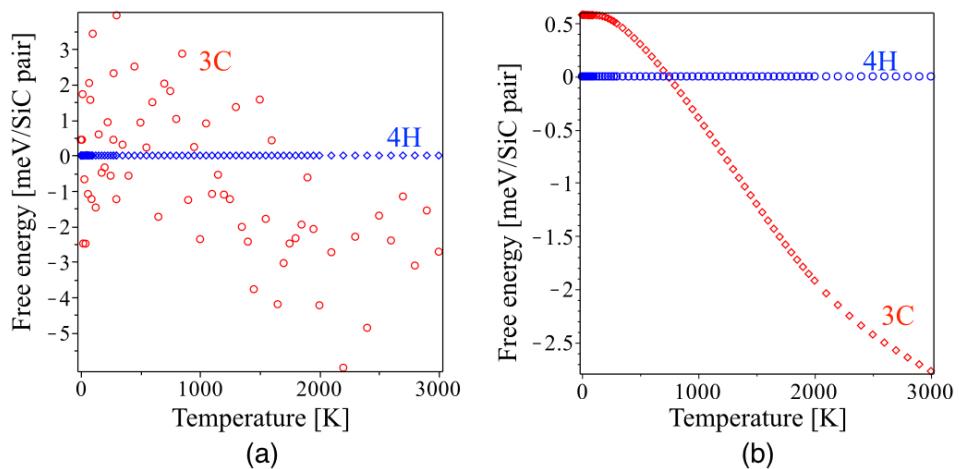


Fig. 3.16: 4H構造を規準にした時の、3Cとのエネルギー差の温度依存性。(a)は有効数字10桁、(b)は有効数字15桁で自由エネルギーのフィッティングを行っている。

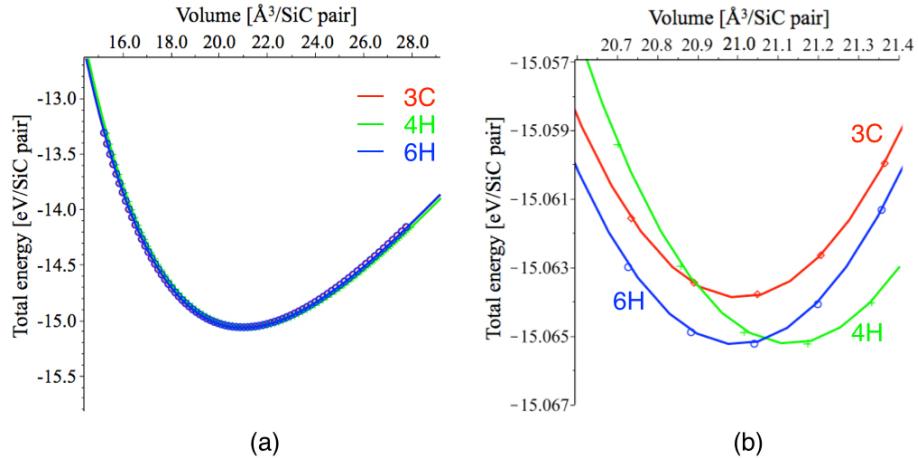


Fig. 3.17: (a) 基底状態における SiC 結晶多形における EV 曲線, (b) 極小値付近の拡大図。

基底状態におけるエネルギーとなり、凝集エネルギーを示すが、Fig. 3.17(a) から分かる通り、このスケールでは多形間のエネルギー差はほとんどなく、相安定性は微妙であることがわかる。

次に Fig. 3.17(b) に、Fig. 3.17(a) の極小値付近の拡大図を示した。これによると 4H, 6H-SiC における凝集エネルギーが約-15.065eV とほとんど同じ値を示し、それから 1.5meV ほどエネルギーの高い-15.064eV で 3C-SiC の凝集エネルギーが示された。つまりこれら 3 つの全ての結晶多形間のエネルギー差は 2meV の範囲内に収まっており、有限温度効果を考慮すると相安定性が容易に逆転すると考えられる。つまり基底状態においても結晶の硬度に依存する零点振動や熱膨張の影響を考慮しなければ、相安定性を議論する上で信頼性にかける可能性が示唆された。

3.4.2 SiC 結晶多形における Phonon 分散曲線と Phonon 状態密度

基底状態における EV 曲線から求めた平衡格子定数、及び原子配置を擬調和振動子近似に適用し、3C, 4H, 6H-SiC 結晶における Phonon 分散曲線と Phonon 状態密度を求めた。各々を Fig. 3.18 に示した。1 行目が 3C, 2 行目が 4H, 3 行目が 6H の結果を示し、1 列目が Phonon 分散曲線、2 列目が Phonon 状態密度を示している。Phonon 分散曲線に着目すると、外形が異なるように見えるが、これはユニットセル内の原子数の異なりに起因する。したがって、この Phonon 分散曲線を積分した Phonon 状態密度に着目すると、全て外形が似ていることがわかる。これはユニットセル内の局所的な原子配置が似ているからである。これらの Phonon 状態密度を用いて、SiC 結晶多形における有限温度の自由エネルギーを算出した。

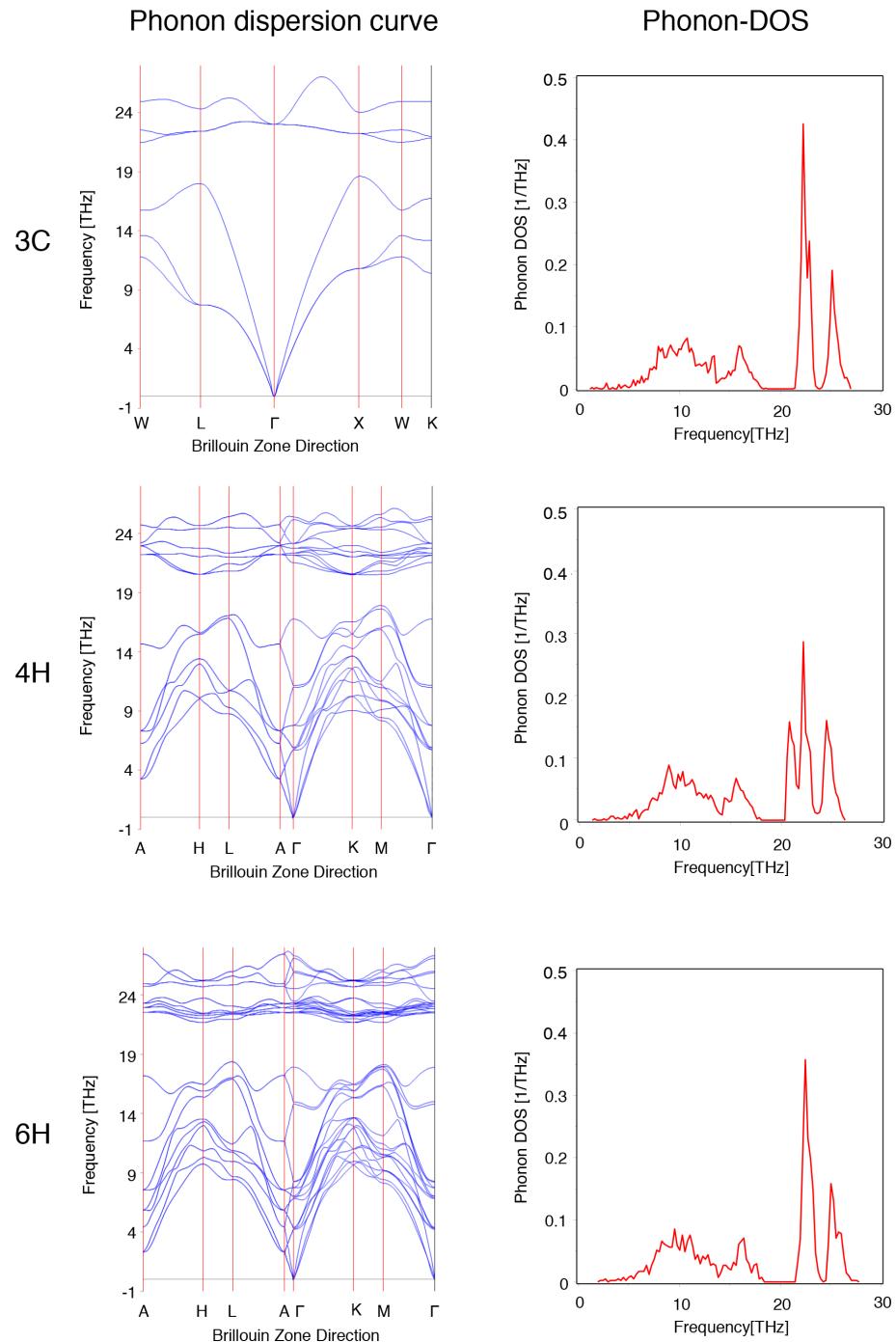


Fig. 3.18: 基底状態における SiC 結晶多形の Phonon 分散曲線と Phonon 状態密度.

3.4.3 有限温度のSiC結晶多形における自由エネルギー曲面の格子定数依存性

Phonon-DOS法による擬調和振動子近似でSiC結晶多形における自由エネルギーを求めた。擬調和振動子近似による自由エネルギー計算は、そのまま適用すれば熱膨張を考慮することができず、体積一定での自由エネルギーの温度依存性を求めることになる。そこで各多形において、意図的に格子定数を変化させ、熱膨張を考慮した自由エネルギーを求めた。まず基底状態における平衡格子定数をベースとし、立方体の3C-SiC結晶格子ならば0.99–1.03まで0.0025刻みで格子定数を変化させ、計17個のモデルで計算を行った。また六方晶の4H, 6H-SiC結晶格子ならば3C-SiC結晶格子とは異なり、 a 軸、 c 軸は温度を上げると独立に膨張する。したがって両格子定数を別々に変化させ、両軸とともに1.00–1.03まで0.0025刻みで格子定数を変化させ、両多形共に各々169個のモデルで計算を行い、熱膨張を取り入れた。

温度、0 K, 500 K, 1000 K, 1500 K, 2000 K, 3000 Kにおける3C-SiC結晶格子の自由エネルギーの格子定数依存性をFig. 3.19に示した。横軸が格子定数の倍率 a/a_0 を示しており、 a_0 は基底状態における平衡格子定数を示している。縦軸は自由エネルギーを示している。また図中の丸は各計算点、各曲線はその計算点とともにフィッティングを行った自由エネルギー曲線を示しており、赤いダイヤは自由エネルギー曲線の極小値を示している。この自由エネルギーの極小値が、熱膨張を考慮した時の各温度での結晶格子における自由エネルギーの値となる。また0 Kにおいて、自由エネルギーの極小値が $a/a_0 = 1$ からずれている原因は、零点振動を考慮した計算では、基底状態における格子よりも、微小ではあるが膨張していることを示唆している。温度の上昇とともに、極小値を示す格子定数も単調増加していることから、熱膨張を再現していることがわかる。

次に各温度における4H, 6H-SiC結晶格子の自由エネルギーの格子定数依存性をFig. 3.20, 3.21に示した。Fig. 3.19と同様に a/a_0 と c/c_0 は a 軸と c 軸の格子定数の倍率を示しており、 a_0 と c_0 は基底状態における平衡格子定数を各々示してい

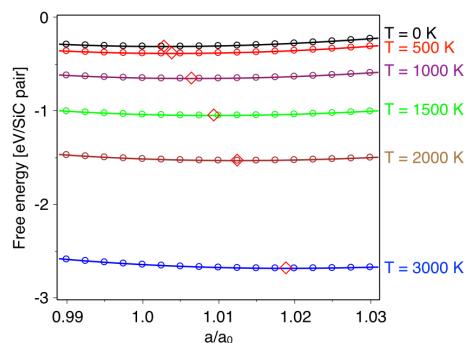


Fig. 3.19: 各温度における3C-SiCにおける自由エネルギーの格子定数依存性。

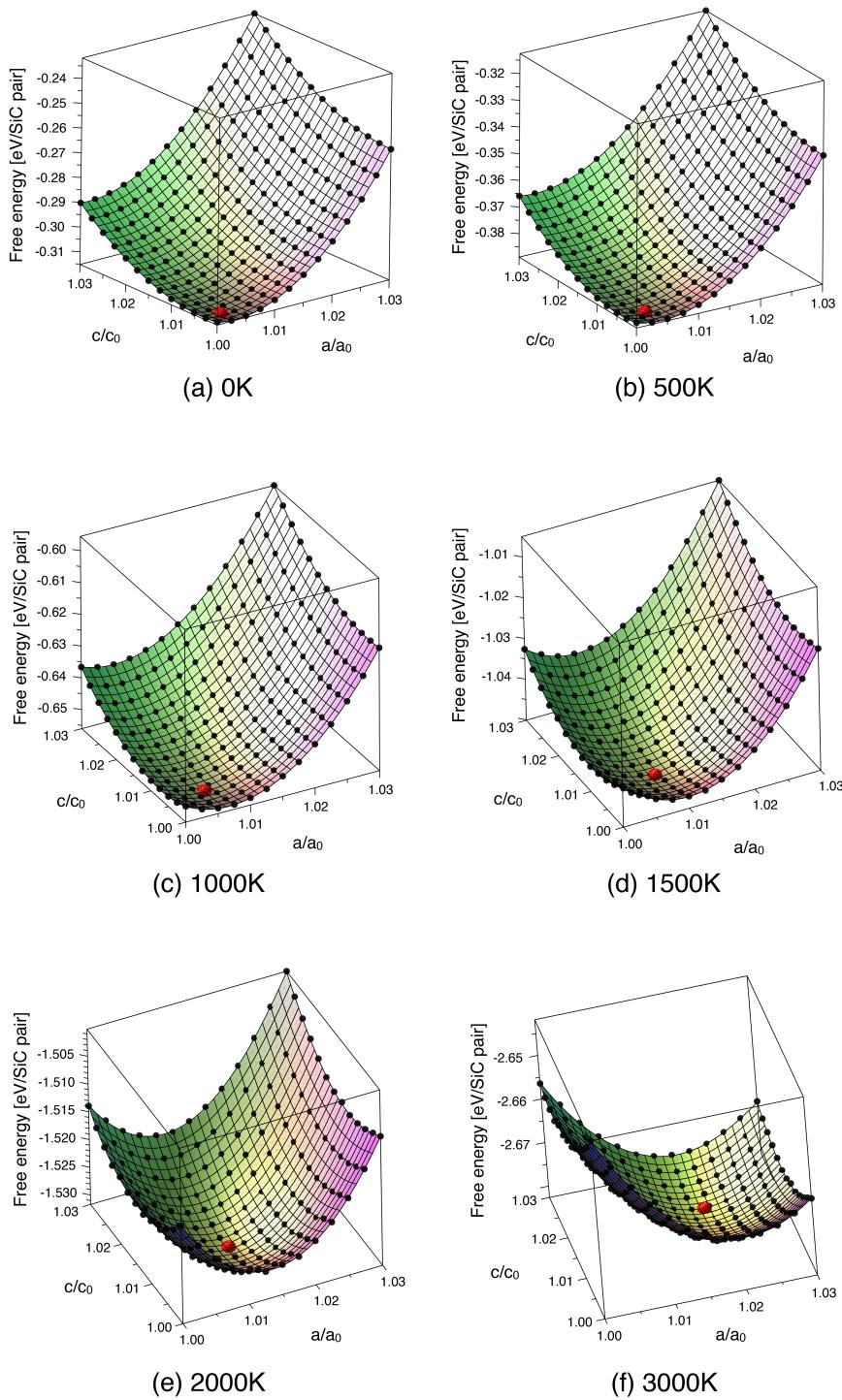


Fig. 3.20: 各温度における4H-SiCにおける自由エネルギーの格子定数依存性。

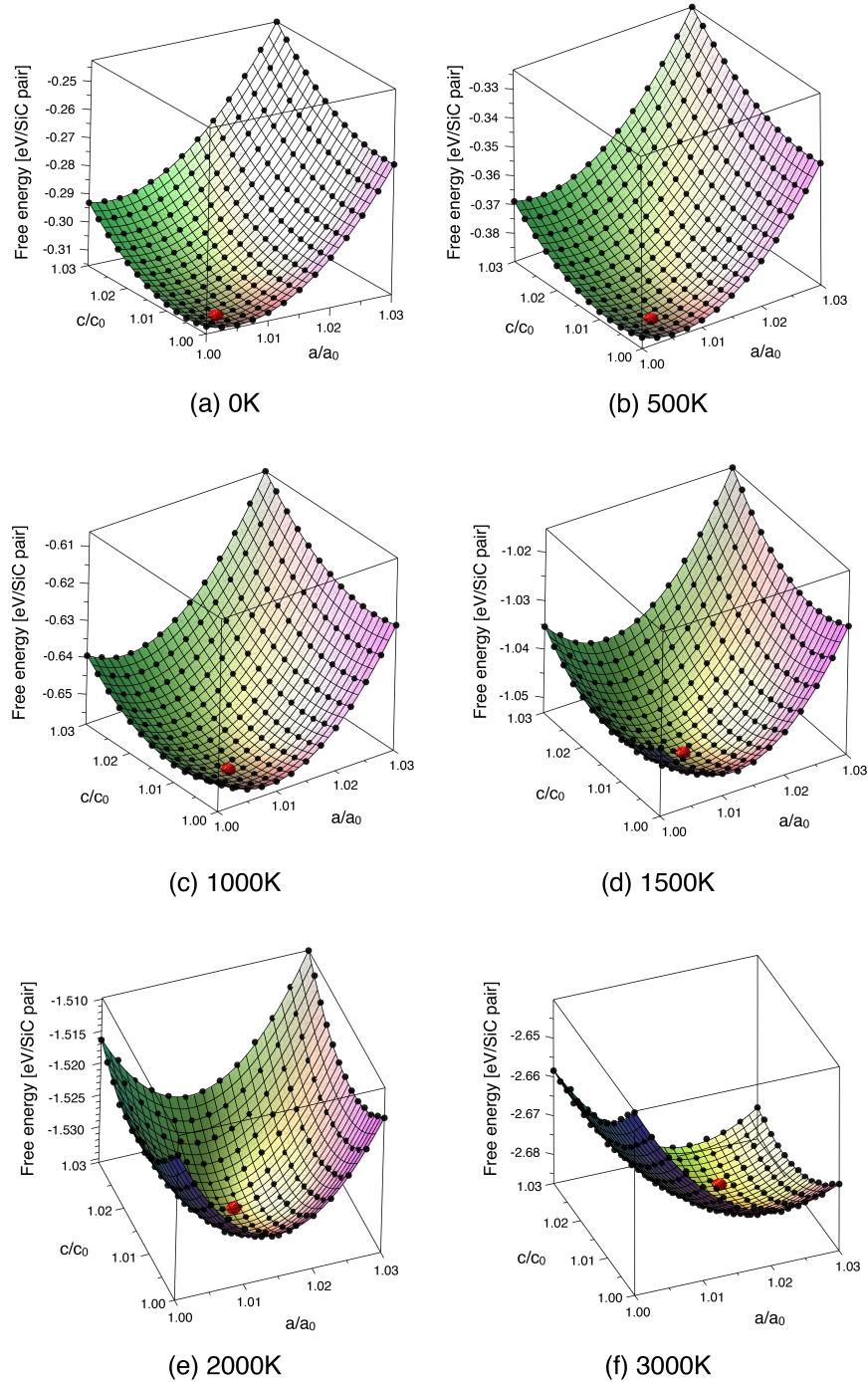


Fig. 3.21: 各温度における 6H-SiC における自由エネルギーの格子定数依存性。

る。両図共に黒い点は計算点を示しており、その計算点にしたがって、自由エネルギー曲面関数をフィッティングしている。また赤い点は自由エネルギー曲面の極小値を示している。これらの図でもFig. 3.19と同様に、温度の上昇とともに、極小値を示す格子定数も増加していることがわかり、熱膨張を再現している。

3.4.4 有限温度効果を考慮したSiC結晶多形の相安定性

各温度における3C-SiCの自由エネルギー曲線、および4H、6H-SiCにおける自由エネルギー曲面の各々の極小値から、平衡格子定数を求め、熱膨張率(Fig. 3.22)を求めた。Fig. 3.22(a)は3C-SiCにおける線膨張率を示しており、実線がZ. Liらの実験値、ダイヤのデータ点が我々の計算値を示している。Fig. 3.22(b), (c)は赤がa軸、青がc軸を示し、(a)と同様に実線がZ. Liらの実験値、ダイヤと丸のデータ点が我々の計算値を示している。これらを見ると計算結果が実験値をよく再現していることがわかる。

次に各多形における自由エネルギーの温度依存性をFig. 3.23(a)に示した。これから分かる通り、多形間のエネルギーにはほとんど差異は見られない。そこで4H-SiCの自由エネルギーを基準値に3C、6H-SiCの自由エネルギーをプロットしたのがFig. 3.23(b)である。これによると全温度域で6H-SiCが最安定となり、実験結果を再現することができなかった。温度の増加に伴う相安定性の変化傾向としては、高温になるにつれて、6H-SiCが他の多形よりも安定化していく。これは、高温になるにつれて6H-SiCの発生量が増加するという実験結果と整合する。

3.5 議論

MSEの駆動力はSiCの結晶多形の相安定性に基づくと西谷らは仮定しており、その実験温度である1800°Cにおいて4H-SiCが最安定、3C-SiC準安定相であると考えられている⁶⁾。そこでまず、基底状態におけるSiC結晶多形の相安定性を第一原理計算で計算した結果、4H-SiCと6H-SiCが全く同じエネルギーを示し、3C-SiCに比べて安定となった。しかし、これらの3つの多形間のエネルギー差は2meVの範囲内となった。これは、絶対零度においても格子振動である零点振動から生じる零点エネルギーを考慮すると、容易に相安定性の上下関係が逆転する可能性があるほどの微小なエネルギー差である。したがって、基底状態の相安定性を検証するにしても、熱振動効果を取り入れる手法である擬調和振動子近似が不可欠であると考えられる。

次に、擬調和振動子近似によって有限温度効果を考慮し、振動自由エネルギーを第一原理計算で求めた。その結果、0Kから3000Kの全温度域で6Hが最安定構造となった。また温度の上昇と共に6H-SiCが他の多形に比べてより安定化する。MSEにおいても1800°C以上の高温域においては、6H-SiCが成長するという報告

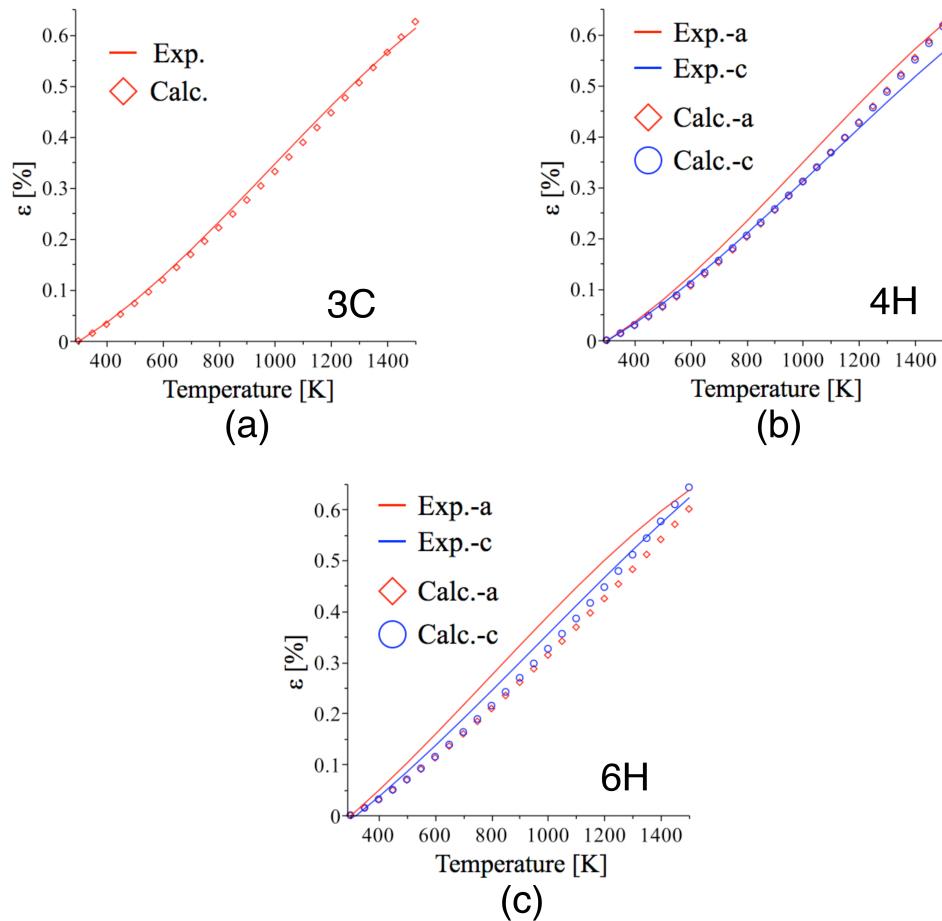


Fig. 3.22: 3C, 4H, 6H-SiCにおける熱膨張率²⁸⁻³⁰⁾.

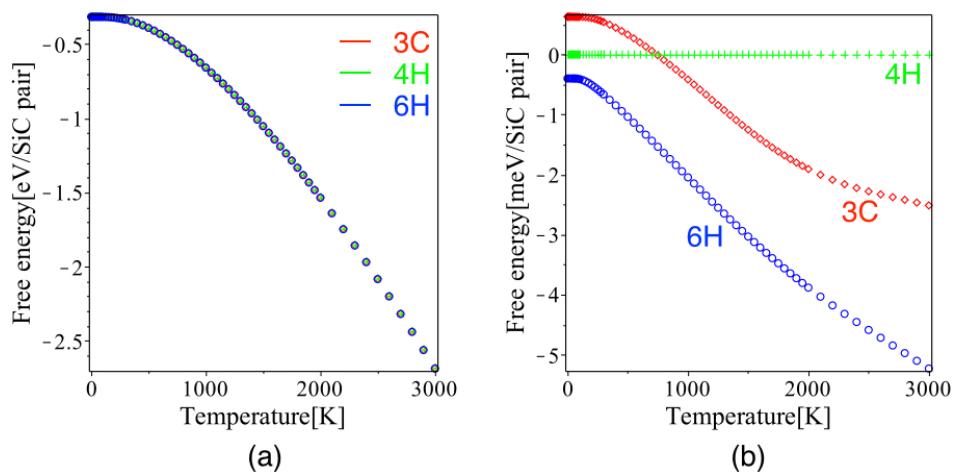


Fig. 3.23: (a)3C, 4H, 6H-SiCにおける自由エネルギーの温度依存性, (b)4H-SiCの自由エネルギーを基準値とした3C, 6H-SiCにおける自由エネルギー.

もあり、この点においては計算結果と整合する。しかし、こちらの多形間のエネルギー差も 5meV の範囲内と微小である。この微小なエネルギー差を比較する議論は、内殻電子のエネルギーを簡易的に見積もる PAW 法の計算精度の限界を超えている可能性がある。また擬調和振動子近似では Phonon-DOS の積分値に温度 T を乗算しているため、Phonon-DOS の見積もり時に生じた計算誤差は、温度の上昇と共に増大する。つまり、特に高温域における計算誤差は、低音域のそれよりも大きいと考えられ、高温域における計算の信頼性はより低下する。

したがって、より厳密に多形間の相安定性を検証するには、PAW 法に替わりフルポテンシャル法の採用、より厳密な Phonon-DOS の算出に向けた k 点サンプリングの微細化など、より高い計算精度の第一原理計算が必要であると考えられる。また擬調和振動子近似は非調和項を取り入れていないため、その非調和項、ならびに窒素などの不純物原子の混入など、本計算で無視した要因も考慮しなければならない可能性が示唆された。

3.6 結言

本章では熱膨張を考慮した SiC 結晶多形における第一原理計算によって各多形の自由エネルギーを求め、有限温度における SiC 結晶多形の相安定性を検証した。有限温度効果を考慮するにあたり、Phonon-DOS 法を用いた。

結果、全温度域で 6H-SiC が最安定構造となり、さらに高温になるにつれて 6H-SiC が他の多形に比べて安定化した。MSEにおいても 1800°C以上の高温域においては 6H-SiC が成長するという報告もされており、これは計算結果と整合する。しかし中間温度域で 4H-SiC が最安定構造であるという MSE の原理から考えられる仮説を再現するに至らなかった。しかし本研究で求められた各多形間の自由エネルギー差は最大でも 5 meV/SiC pair と非常に微小であり、擬調和振動子近似では再現性が不十分である可能性が出てきた。この多形間の自由エネルギー差が微小である原因是、各多形においても局所的な構造は酷似しており、Phonon 分散曲線、及び Phonon 状態密度にほとんど差が見られないことに起因する。したがって非調和項も計算に取り入れる必要性があることが示唆された。また本計算では窒素を代表とした不純物の混入などを一切無視している。したがって不純物が多形の相安定性に影響を及ぼしている可能性も考えられる⁶⁾。

参考文献

- 1) 鶴田和弘, デンソーテクニカルレビュー **16** (2011) pp. 90-95.
- 2) 西谷滋人, 金子忠昭, 計算工学講演会論文集 **12** (2007) pp. 435-438.
- 3) E. G. Acheson, Production of artificial crystalline carbonaceous materials, U.S. Patent Number 492767 (1896).
- 4) Yu. M. Tairov, V. F. Tsvetkov, J. Cryst. Growth **43** (1978) 208.
- 5) S. R. Nishitani, & T. Kaneko, J. Cryst. Growth **210** (2008) 1815-1818.
- 6) Shigeto R. Nishitani, Kensuke Togase, Yosuke Yamamoto, Hiroyasu Fujiwara, and Tadaaki Kaneko, "Silicon Carbide", edited by Moumita Mukherjee, (InTech 2011) ISBN 978-953-307-348-4, pp.53-68.
- 7) 猪俣吉三, 井上善三郎, 三友護, 鈴木弘茂, 窯業協会誌 **76** (1968) pp.313-319.
- 8) V. A. Izhevskyi, L. A. Genova, J. C. Bressiani, A. H. A. Bressiani, Cerâmica **46** (2000) 297.
- 9) W. F. Knippenberg, "Growthphenomenain silicon carbide," Philips Res. Rept. Vol. 18 (1963) pp. 161-274.
- 10) R. W. Olesinski, & G. J. Abbaschian, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed., (ASM International, Materials Park, Ohio, 1996) pp. 882-883.
- 11) E. Fromm, & E. Gebhardt, *Gase und Kohlenstoff in Metallen, II Daten*, (Spirnger-Verlag 1976), pp. 730-733.
- 12) C. Cheng , R. J. Needs & V. Heine, J. Phys. C: Solid State Phys. **21** (1988) 1049.
- 13) C. H. Park , B. H. Cheong, K. H. Lee & K. J. Chang, Phys.Rev.B **40** (1994) 494485.
- 14) P. Käckell, B. Wenzien & F. Bechstedt, Phys. Rev. B **50** (1994) 17037.
- 15) K. Karch, G. Wellenhofer, P. Pavone, U. Rössler, & D. Strauchin, Proc. 22nd Int. Conf. on the Physics of Semiconductors (Singapore: World Scientific 1995) p 401.

- 16) M. J. Rutter & V. Heine, *J. Phys.: Condens. Matter* **9** (1997) 8213.
- 17) S. Limpijumnong & W. R. L. Lambrecht, *Phys. Rev. B* **57** (1998) 12017.
- 18) U. Lindefeilt, H. Iwata, S. Öberg & P. R. Briddon, *Phys. Rev. B* **67** (2003) 155204.
- 19) L. Zhaoqing & N. Jun, *J. Phys.: Condens. Matter* **17** (2005) 5355.
- 20) H. Jagodzinski, *Acta Crystallogr.* **2**, (1949) 201.
- 21) 宇野良清, 津屋昇, 新関駒二郎, 森田章, 山下次郎, キッテル固体物理学入門 第8版 (2005) p.139.
- 22) 西谷滋人, 竹田諒平, 石井英樹, 山本洋佑, 金子忠昭, 日本金属学会誌 **73** (2009) 566.
- 23) A. Einstein, *Annalen der Physik* **22** (1907) 180.
- 24) V. L. Moruzzi, J. F. Janak & K. Schwarz, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 790.
- 25) P. Debye, *Ann. d. Physik* **39** (1912) 7890839.
- 26) K. Parlinski, Z. Q. Li, & Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* **78** (1997) 4063.
- 27) A. P. Sutton & R. W. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials*, (Oxford Univ. Press, Oxford, 1995) pp. 211-223.
- 28) Z. Li & R. C. Bradt, *J. Mater. Sci.* **21** (1986) 4366.
- 29) Z. Li & R. C. Bradt, *J. Appl. Phys.* **60** (1986) 612.
- 30) Z. Li & R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.* **69** (1986) 863.

第4章 Si ドーパントの第一原理計算

4.1 緒言

Si 結晶は、優れた生産性と変換効率により、発電コストを抑制できる点から、太陽電池などの主材料となっている。現在最もポピュラーな単結晶育成法の一つであり、広く用いられている Czochralski 法によって生成された Si 基板でも、積層欠陥や転位などの拡張転位が導入されている。これらの欠陥は点欠陥周辺に存在すると、その欠陥付近で原子の高速拡散パスの役目を果たす、原子構造の再構成を促すなど、結晶の機械的・電気的性質に影響を及ぼす。そしてそれら転位の運動は結晶中の不純物と強く相互作用することが知られており、この相互作用を理解することは Si 電子材料の発展に不可欠である¹⁾。

東北大・大野らは Si 結晶中における積層欠陥とドーパントの相互作用を実験的に見積もった。しかしこれまでに報告されている他の研究者による第一原理計算によって見積もられたドーパントと粒界、ドーパントと積層欠陥の相互作用では、一部大野らの実験と整合しない。そこで我々は第一原理計算によって積層欠陥とドーパントとの相互作用をドーパントの溶解エネルギーを計算することによって調べた。そしてドーパントの積層欠陥部への偏析挙動を、電子構造変化と積層欠陥部での歪みの効果から調べた。

本章では、まず大野らの実験と共に他の研究者の第一原理計算による見解を紹介し、実験結果と第一原理計算結果に相違があることを示す。またこれまでの定説であったドーパントの積層欠陥部への濃化メカニズムに加え、新たに得られた計算結果、及び知見を詳述する。

4.1.1 大野らの実験による積層欠陥とドーパントの相互作用の見積もり

近年、東北大の大野らは、太陽電池要 Si 多結晶で結晶粒界の大部分を占める積層欠陥を対象として、種々のドーパント原子を添加した Si 結晶中に意図的に導入して構造・組成を定量評価することで、ドーパント原子と欠陥の相互作用を調べた^{2,3)}。具体的には、P を濃度 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ (約 0.5%) でドープした Si 単結晶とドープしていない Si 純結晶を CZ(Czochralski) 法で育成し、転位付近の挙動を調べた。 $[12\bar{3}]$ 方向に圧力をかけると (111) の転位が観測された。アルゴンガス雰囲気中に

おいて、1173 Kで30分間圧力をかけた結果、 $10^8\text{-}10^9 \text{ cm}^{-2}$ の密度で転位が観測された。そして圧力をかけずに、ゆっくり冷却した後の試料を観察した。またアルゴンガス雰囲気中において冷却前に圧力をかけずに1173 Kで10時間アニーリング処理を行った試料もTransmission Electron Microscopy(TEM)で観察した。

結果、変形したSi純結晶試料中の転位のほとんどは、積層欠陥で構成されたバーガースベクトル $\mathbf{b}=a/2\langle 110 \rangle$ の部分転位であった。一方、Pを添加した試料では、1173 Kでのアニーリングによってバーガースベクトル $\mathbf{b}=a/2\langle 110 \rangle$ より拡張幅の広い転位が観測された。この分離した転位と収縮した転位のTEM画像をFig. 4.1に示した。Fig. 4.1(b)とFig. 4.1(c)に示されている2本の部分転位と、Fig. 4.1(d)に示された積層欠陥が別れて観測されているのがわかる。 SiO_2 クラスタやSiP析出物、また他の拡張転位は見られなかった。またその部分転位の拡張幅は、10時間に及ぶアニーリング処理の時間に応じて長くなった。一方、Fig. 4.1(f)に示したように、Si純結晶中における転位はアニーリング時間に応じて拡張しなかった。

またCZ法で生成したSiバルクに、n型ドーパントであるP、As、Sb、p型ドーパントであるB、Gaを含むSi単結晶をチョクラルスキー法(CZ法)で育成し、1173 Kで100時間のアニーリングの後、ドーパント原子と積層欠陥の相互作用を詳しく調べた。すると添加したドーパントによっては、ドーパントと積層欠陥の相互作用により、積層欠陥エネルギーが変化することが明らかとなった。

まず大野らは、転位のないSi単結晶にPを $3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ と $3\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、Asを $3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、Sbを $3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、Bを $3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ の濃度で各々添加した試料とドーパントを添加していないSi結晶の各々の試料でアニーリング処理を施し、その積層欠陥エネルギーのアニーリング処理時間依存性を調べた。各試料における積層欠陥エネルギーのヒストグラムをFig. 4.2に示した。(a)はPを $3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、(b)はPを $3\times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ 、(c)はAsを $3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、(d)はSbを $3\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 、(e)

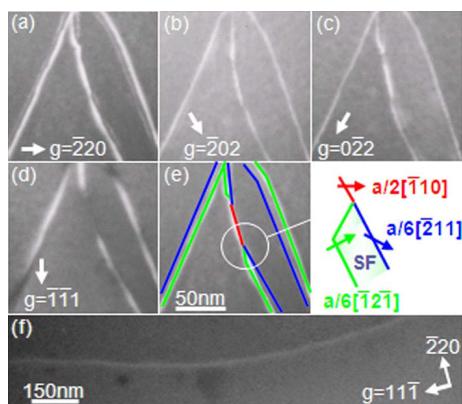


Fig. 4.1: PをドープしたSiに3時間のアニーリング処理を行ったTEM画像。(a)[$\bar{2}20$]面、(b)[$\bar{2}02$]面、(c)[$0\bar{2}2$]面、(d)[$1\bar{1}1$]、(e)(a)における転位の構造、(f)10時間のアニーリング処理後のSi純結晶のTEM画像²⁾。

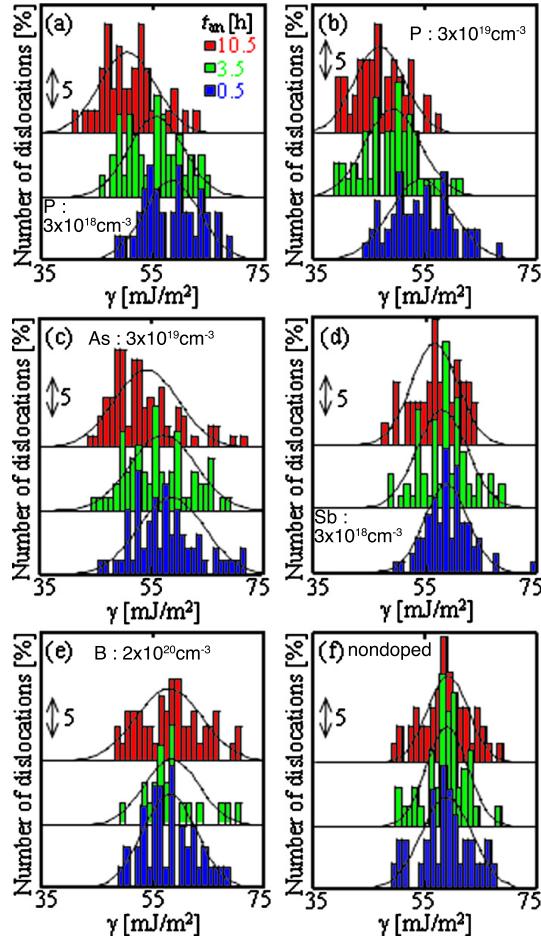


Fig. 4.2: Si 結晶中における積層欠陥エネルギー γ のヒストグラム. (a)P を $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 添加, (b)P を $3 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ 添加, (c)As を $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 添加, (d)Sb を $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 添加, (e)B を $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ 添加, (f) ドーパント原子を添加しない. t_{an} はアニーリング時間を示している³⁾.

は B を $3 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ で添加した試料における結果を示しており, (f) はドーパント原子を添加していない Si 純結晶の結果を示している. また図中の t_{an} はアニーリング時間を示している. これによると, P, As, Sb は低下の度合いが違えども, アニーリング処理時間が伸びるに連れて, 積層欠陥エネルギーが低下していることがわかる. 一方, B 添加試料および Si 純結晶の試料においては, 積層欠陥エネルギーはアニーリング処理時間に依存していないことがわかる.

アニーリング処理を行う前の積層欠陥エネルギーは, 試料中の積層欠陥の拡張幅から約 $50\text{-}70 \text{mJ/m}^2$ と見積もられた. Fig. 4.3 に示したように, n型ドーパント添加試料において, その積層欠陥エネルギーは転位線の単位長さに集積しうるドーパント原子数 N の関数として単調減少した. n型ドーパントの一つである P の添加試料においては, アニーリング処理時間の増加に伴い積層欠陥の拡張幅も増加

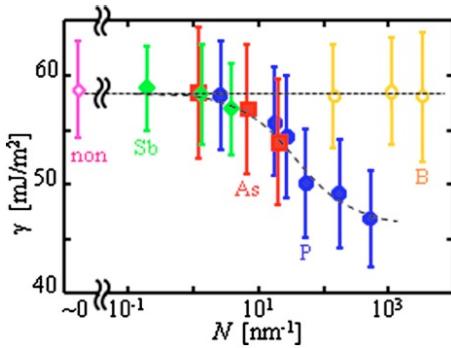


Fig. 4.3: 大野らによる積層欠陥エネルギーのドーパント依存性。縦軸は積層欠陥エネルギー、横軸はドーパント濃度 N を示し、 N が大きくなればドーパント濃度が上がる³⁾。

する傾向を見せ、積層欠陥エネルギーも $40\text{--}60 \text{ mJ/m}^2$ に減少した。積層欠陥エネルギーの低下率に違いは見られるが、他の n 型ドーパントである As, Sb においても同様の傾向が見られた。これは、P, As, Sb は Si 結晶中の積層欠陥部に偏析することを示している。一方、p 型ドーパントである B の添加試料においては、アニーリング後も積層欠陥エネルギーは減少せず、積層欠陥部に偏析しなかった。これは、Table. 4.1 に示したように、異なる原子半径の P, As, Sb といったドーパントでも同様に積層欠陥部に偏析することから、ひずみの効果とは考えにくい。このドーパントの欠陥部への偏析メカニズムについてこれまで第一原理計算によって議論されてきた。

4.1.2 ドーパントと積層欠陥における相互作用の第一原理計算

Arias と Joannopoulos らはこれまでに Ge 半導体中における粒界部のドーパントの偏析挙動を第一原理計算によって調べている^{5,6)}。彼らは粒界部と完全結晶部に n 型ドーパントの As, イオン化した As^+ , p 型ドーパントの Ga を各々完全結晶部の置換位置、完全結晶部の侵入位置、粒界部に添加し、それらの偏析エネルギーを求めた。またそれらの添加位置は Fig. 4.4 と記されている。

彼らはこれらのサイトに各不純物を添加し、系のエネルギーの変化傾向、なら

Table. 4.1: Si とドーパント原子の原子半径⁴⁾。

atom	Si	p-type				n-type			
		B	Al	Ga	In	N	P	As	
atomic radii [\AA]	1.17	0.88	1.26	1.26	1.44	0.77	1.17	1.22	1.36

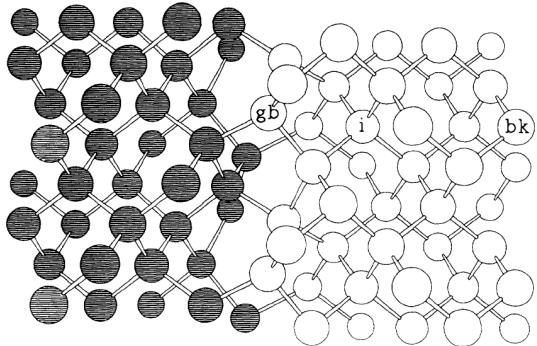


Fig. 4.4: Arias と Joannopoulos らの第一原理計算による不純物の添加位置。bk, i, gb は各々完全結晶部の置換位置、完全結晶部の侵入位置、ならびに粒界部とされている⁵⁾。

びに構造緩和の効果を調べた (Fig. 4.5)。Fig. 4.5 に示されている矢印の後端、前端は構造最適化前後のエネルギーを示しており、歪みによるエネルギーの利得である。構造最適化後のエネルギーに関して、As を完全結晶部に添加したモデルよりも粒界部に添加したモデルの方が約 100meV 安定である。またイオン化させた As^+ の添加時はそのエネルギー的利得が約半分の 50meV となる。また次に Ga の添加時にはエネルギー差がほとんどない。したがって彼らは As の粒界部の偏析を第一原理計算によって再現している。またこの理由として、As は粒界部に添加することで、伝導帯付近のドナーレベルが低下し、この電子挙動が系の安定化と不純物の偏析を引き起こすと説明している。

一方、Ga は粒界部に置換し、空準位であるアクセプターレベルが上下しようとも、系のエネルギー的利得にはならないため、偏析エネルギーは小さくなるとされている⁷⁾。また構造最適化による歪みの効果に関して、どのドーパントの添加時

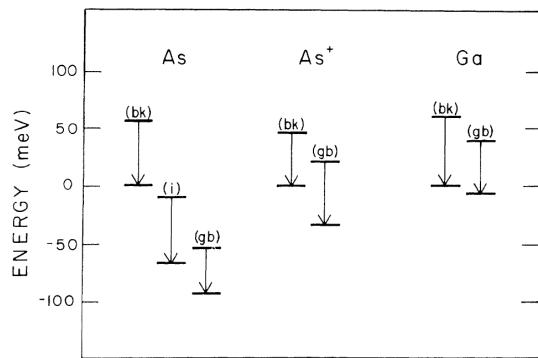


Fig. 4.5: Arias と Joannopoulos らによって求められた不純物添加 Si 結晶の構造緩和によるエネルギー変化の模式図。不純物の添加位置 (bk), (i), (gb) は Fig. 4.4 に準ずる^{5,6)}。

も総じて得られたエネルギーの低下は約 50meV と微小である。したがってドーパントの Ge 粒界部への偏析挙動に対して、歪みによるエネルギーの低下はあまり重要ではないとしている^{5,6,8)}。

一方、Justo らはノルム保存型擬ポテンシャル法による第一原理計算によって、Si 中の積層欠陥における不純物の挙動を調べた⁹⁾。彼らは n 型ドーパントである P, As, p 型ドーパントである Al をそれぞれを積層欠陥部に置換したモデルと、完全結晶部に置換したモデルで不純物の偏析エネルギーと不純物準位を求めた。積層欠陥を含む Si のモデルとドーパントの置換位置を示したモデルは Fig. 4.6 のように示されている。

彼らの不純物準位の模式図を Fig. 4.7 に示した。PC は完全結晶部、SF は積層欠陥部を示している。かれらの不純物準位モデルによると、n 型ドーパントである P, As は積層欠陥部に置換することで、ドナーレベルが低下し、系がより安定化する、つまり積層欠陥部に偏析するとされている。一方、p 型ドーパントである Al は積層欠陥部に置換しても、アクセプターレベルが上昇するだけで、系の安定化は見込めないとしている。

これらの第一原理計算による研究では、Si 半導体結晶中において n 型ドーパン

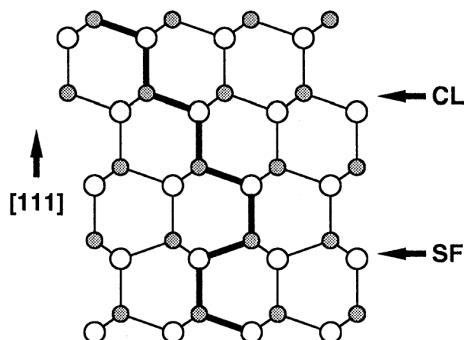


Fig. 4.6: Justo らによる Si 結晶中の P, As, Al の置換位置。 (PC), (SF) は各々完全結晶部と積層欠陥部を示している⁹⁾。

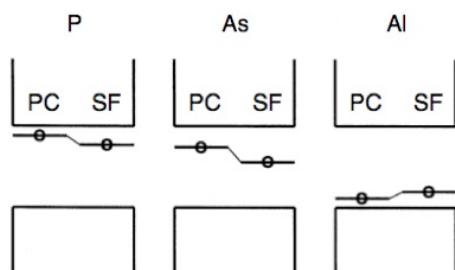


Fig. 4.7: Fig. 4.6 に示した Si 結晶中の完全結晶部と積層欠陥部に置換した P, As, Al のエネルギー準位モデル⁹⁾。

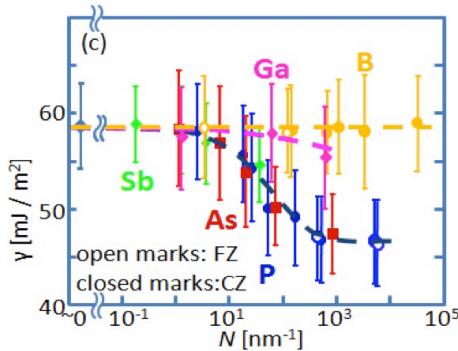


Fig. 4.8: 大野らの実験による積層欠陥エネルギーの Ga 濃度依存性¹⁰⁾.

トは積層欠陥部に偏析し, p 型ドーパントは積層欠陥部に偏析しないとされており, Fig. 4.3 に示した大野らの実験結果と整合する. しかし, 直近の大野らの実験では p 型ドーパントである Ga も積層欠陥部に偏析するという結果が報告された. 積層欠陥エネルギーの Ga 濃度依存性を Fig. 4.8 に示した¹⁰⁾. これによると Si 結晶中において Ga 濃度を上げると, n 型ドーパントである P, As, Sb に比べて小さいながらも, 積層欠陥エネルギーが低下している. これは Si 結晶中において Ga も積層欠陥部に偏析することを示唆しており, これまでの理論的アプローチと整合しない. 本研究では, これらドーパントの偏析挙動メカニズムを第一原理計算によって明らかにすることを目的とした.

4.2 計算手法

4.2.1 ドーパントの溶解エネルギーの算出法

Si 結晶中におけるドーパントの偏析挙動を明らかにするために, Si 結晶中における完全結晶部と積層欠陥部に置換した各ドーパント (p 型: B, Al, Ga, In, n 型: N, P, As, Sb) の溶解エネルギーを求めた. 溶解エネルギーは, 積層欠陥を含んだ Si スーパーセルにドーパントを置換したモデルと, ダイヤモンド Si スーパーセルにドーパントを置換したモデルのそれぞれのエネルギーから求めた.

ダイヤモンド Si スーパーセルにドーパントを置換したモデルを Fig. 4.9 に示した. これはダイヤモンド Si_8 ユニットセルを $2 \times 2 \times 2$ に拡張したモデルであり, その内の Si1 原子をドーパントに置換したモデルである. また各ドーパントを置換した際のダイヤモンド Si スーパーセルのトータルエネルギーを Fig. 4.10 に示した. このエネルギー値を各々のエネルギーの値を, ドーパントの溶解エネルギーを求める際に用いた.

次に積層欠陥を含んだ Si 結晶の格子モデルを Fig. 4.11 に示した. 周期的境界条件を考慮した際に積層欠陥同士の相互作用が働くかのように, [111] 方向に 16 層と

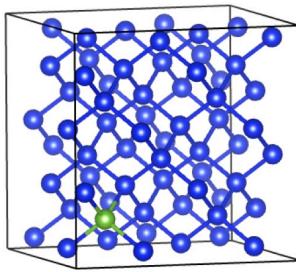


Fig. 4.9: $2 \times 2 \times 2$ に拡張し、ドーパントを 1 原子置換したダイヤモンド Si スーパーセル Si_{63}X_1 の格子モデル。

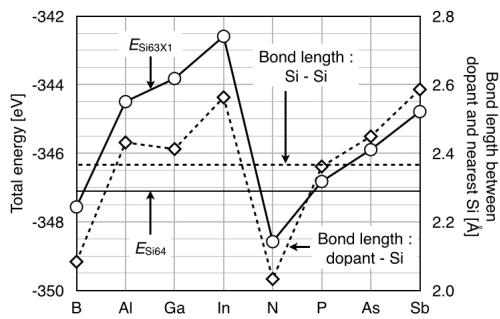


Fig. 4.10: ドーパントを 1 原子置換したダイヤモンド Si スーパーセル Si_{63}X_1 のトータルエネルギー。

り、10層と11層の間に積層欠陥を導入した。また実際の計算には、Fig. 4.12 に示した上面図のように Fig. 4.11 を 2×2 , 3×3 に拡張したモデルを用いた。各層にドーパントを 1 原子置換したモデルで各ドーパントの溶解エネルギーを比較した。また 2×2 のモデルにおける溶解エネルギーは、

$$E_{\text{solution}} = (E_{\text{Si}63\text{X}_1}^{\text{SF}} - E_{\text{Si}63\text{X}_1}^{\text{cubic}}) - (E_{\text{Si}64}^{\text{SF}} - E_{\text{Si}64}^{\text{cubic}}) \quad (4.1)$$

の計算式で求めた。 $E_{\text{Si}63\text{X}_1}^{\text{SF}}$ はドーパント ‘X’ を置換した積層欠陥を持つ Si スーパーセルのトータルエネルギー、 $E_{\text{Si}64}^{\text{SF}}$ は、積層欠陥を持つ Si スーパーセルのトータルエネルギー、 $E_{\text{Si}63\text{X}_1}^{\text{cubic}}$ はドーパント ‘X’ を置換したダイヤモンド Si スーパーセルのトータルエネルギー、 $E_{\text{Si}64}^{\text{cubic}}$ はピュアな Si スーパーセルのトータルエネルギーを各々示している。 Si_{63}X_1 のモデルを Fig. 4.9 に示した。eq. 4.1 の右辺第一項である $(E_{\text{Si}63\text{X}_1}^{\text{SF}} - E_{\text{Si}63\text{X}_1}^{\text{cubic}})$ はドーパントの溶解エネルギーに積層欠陥エネルギーを余分に含んだものを示しており、右辺第二項である $-(E_{\text{Si}64}^{\text{SF}} - E_{\text{Si}64}^{\text{cubic}})$ によって積層欠陥エネルギーをキャンセルしている。そうして積層欠陥を持つシリコン結晶中に置換したドーパントの溶解エネルギー E_{solution} を求めた。これと同様に 3×3 モデルでは

$$E_{\text{solution}} = \left(E_{\text{Si}143\text{X}_1}^{\text{SF}} - E_{\text{Si}63\text{X}_1}^{\text{cubic}} - \frac{80}{64} E_{\text{Si}64}^{\text{cubic}} \right) - \left(E_{\text{Si}144}^{\text{SF}} - E_{\text{Si}64}^{\text{cubic}} - \frac{80}{64} E_{\text{Si}64}^{\text{cubic}} \right) \quad (4.2)$$

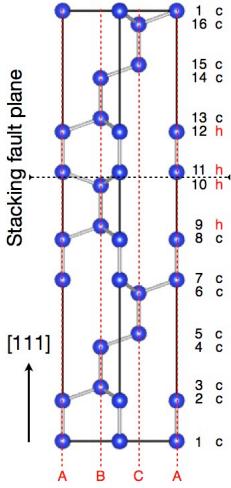
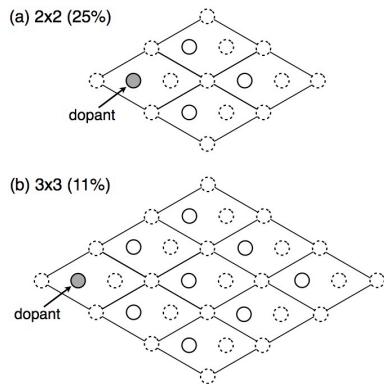


Fig. 4.11: 積層欠陥を含んだ Si 結晶モデル。


 Fig. 4.12: Fig. 4.11 に示した Si ユニットセルモデルを (a) 2×2 と (b) 3×3 に拡張したスーパーセルの上面図。

によって溶解エネルギーを求めた。積層欠陥を持つ Si_{144} に相当するダイヤモンド Si 結晶モデルを作成するのは不可能なため、 $E_{\text{Si}_{64}}^{\text{cubic}}$ のエネルギーを乗算した $\frac{80}{64} E_{\text{Si}_{64}}^{\text{cubic}}$ を用いることで、Si の原子数の帳尻を合わせた。またドーパントの偏析挙動を調べるためによく用いられる偏析エネルギーは完全結晶部に置換したドーパントの溶解エネルギーと、積層欠陥部に置換したドーパントのエネルギーとの差分となる。

2×2 , 3×3 モデルにおけるドーパントを置換した層の不純物濃度は各々 25%, 11% である。また k -mesh は $7 \times 7 \times 2$, $5 \times 5 \times 2$ を各々のモデルに用いた。また原子座標、および格子の体積変化は六方対称性を維持した上で、緩和した。

これらの溶解エネルギーを求める際に使用した $\text{Si}_{143}\text{X}_1$ のモデルにおいて、各ドーパント原子を 5-10 層に各々置換した際の Γ 点におけるエネルギー準位図を描画し、ドーパントの置換位置に対する不純物準位の変化を調べた。

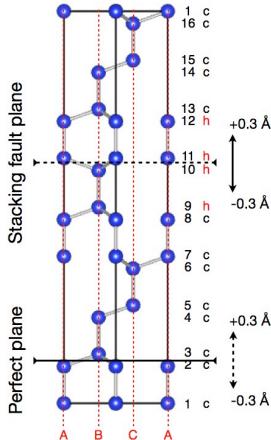


Fig. 4.13: 完全結晶部と積層欠陥部を境に伸縮させ、格子ひずみを調べるために用いた積層欠陥を含む Si 結晶のモデル。

4.2.2 Si 純結晶の局所ひずみ

Si とは異なる原子半径のドーパントを置換時に生じる格子ひずみの効果を調べた。Fig. 4.13 に格子ひずみを調べるために用いた計算モデルを示した。Fig. 4.11 と同様の Si 結晶モデルであり、完全結晶部である 2-3 層間と積層欠陥部である 10-11 層間を境として 2 ブロックに分け、両ブロックの間の距離を -0.3\AA から $+0.3\text{\AA}$ まで 0.05\AA 刻みで伸縮させ、系のエネルギー変化を調べた。また k-mesh は $15\times 15\times 2$ に設定し、構造緩和は行っていない。

4.3 結果

4.3.1 Si 結晶中におけるドーパントの溶解エネルギー

Fig. 4.14 に p 型 (B, Al, Ga, In), n 型 (N, P, As, Sb) ドーパントの溶解エネルギーを示した。上段が p 型、下段が n 型ドーパントのエネルギーを示しており、また各図中の実線と破線はそれぞれ 2×2 モデルと 3×3 モデルを示している。横軸は Fig. 4.11 に示した積層欠陥を持つ Si スーパーセルの置換層を示している。また積層欠陥は 10-11 層間に存在する。

Al, Ga, In を積層欠陥部に置換した時、溶解エネルギーはそれぞれ約 0.10, 0.09, 0.13 eV 完全結晶部に置換した時よりも下がる。したがってこれら 3 つの p 型ドーパント原子は積層部に偏析することを示している。一方、B を積層欠陥部に置換した場合、溶解エネルギーは他の p 型ドーパントとは異なったエネルギーの傾向を示す。B を積層欠陥部の外側に位置する 8, 13 層に置換したモデルが安定となり、完全結晶部に比べて 0.03 eV 低下する。 2×2 モデルと 3×3 モデルで、系のサイズが

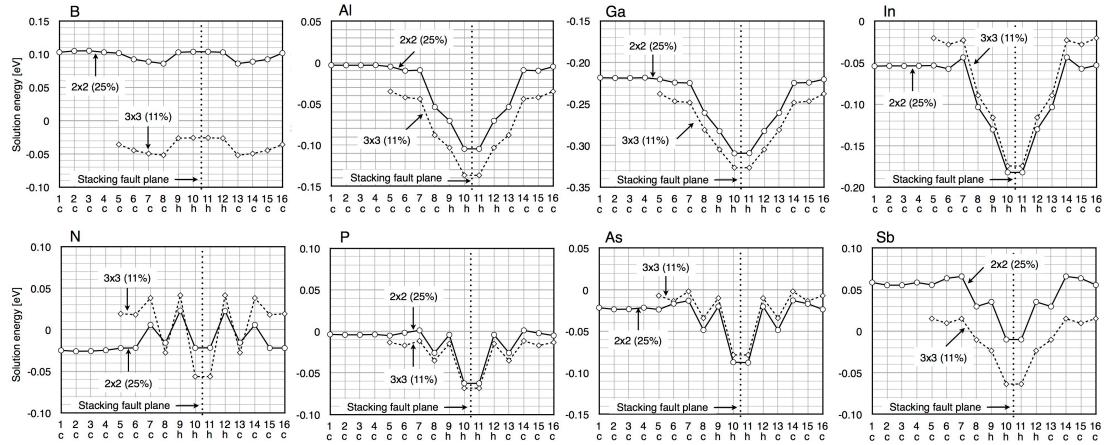


Fig. 4.14: 積層欠陥を持つ Si スーパーセル中におけるドーパント (p型: B, Al, Ga, In, n型: N, P, As, Sb) の溶解エネルギー. 実線は 2×2 モデル, 破線は 3×3 モデルを示している.

異なりエネルギー値に違いが見られるが, エネルギーの推移の傾向は同じである. これは B が積層欠陥部に偏析しないことを示している. またこれら p型 ドーパントの偏析挙動を示す結果は, Ga は積層欠陥部に偏析し, B は偏析しないという大野らの実験に整合する.

n型 ドーパントの一つである N を置換した場合, 2×2 モデルと 3×3 モデルで溶解エネルギー推移の傾向が異なった. 3×3 モデルにおいては積層欠陥部が安定となるが, 2×2 モデルにおいてはそうはならなかった. N は Si 結晶中において 5% 以下の濃度において置換型不純物原子として知られている¹¹⁾. したがって 2×2 , 3×3 モデルにおいて周期的境界条件を考えると, N 原子同士の距離が十分に長くなく, 相互作用が強すぎることが, 溶解エネルギーの振動を引き起こしている可能性がある.

また他の n型 ドーパントである P, As, Sb は積層欠陥部に置換することで, 完全結晶部に置換したモデルよりも, 各々 0.06, 0.07, 0.08 eV 安定化する. これはこれらの原子は Si 結晶中において積層欠陥部に偏析することを示唆しており, 大野らの実験結果と整合する.

4.3.2 Si 結晶中におけるドーパント周辺の歪み

3×3 に拡張した Fig. 4.11 の Si スーパーセルにおける完全結晶部 (Fig. 4.11 の 5 層), 積層欠陥部 (Fig. 4.11 の 10 層) にドーパントの置換した際のドーパントと第一近接 Si 原子とのボンド長を Fig. 4.15 に示した. なお, ダイヤモンド Si 結晶のボンド長である 2.37\AA を基準とし, 伸縮したボンド長の変化率を示している. Fig. 4.15 の 1 行目は p型 ドーパント, 2 行目は n型 ドーパントを置換時の歪み, 1 列目

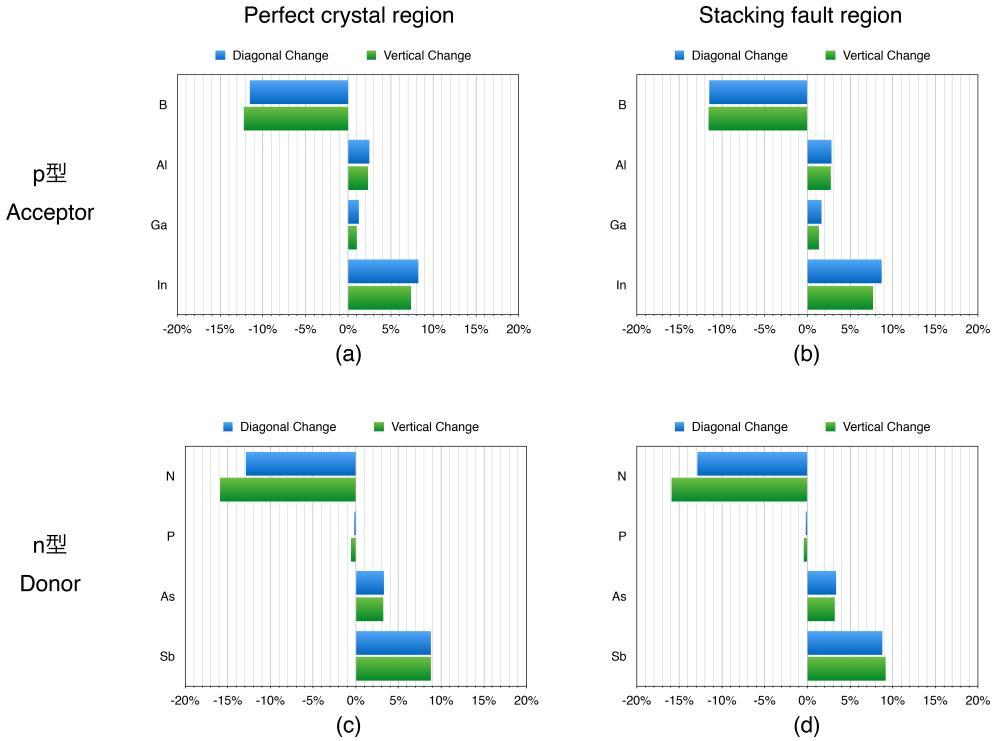


Fig. 4.15: 3×3 に拡張した Fig. 4.11 の Si スーパーセルにおける完全結晶部 (Fig. 4.11 中の 5 層), 積層欠陥部 (Fig. 4.11 中の 10 層) にドーパントを置換した際のドーパントと第一近接 Si 原子とのボンド長の変化率. ダイヤモンド Si 結晶のボンド長である 2.37 Å を基準としている.

はドーパントを完全結晶部, 2列めは積層欠陥部に置換した際の結果を各々示している. ここで Vertical change は [0001] 方向のボンドの変化率, Diagonal change はそれ以外の 3 本のボンドの変化率の平均である.

全てのドーパントにおいて, そのボンド長の変化は, 置換した層の違いによる大きな差異は認められない. Si に比べて極端に原子半径の小さい B と N の置換時は, 完全結晶部, 積層欠陥部に関係なく, ボンド長は 10% 以上収縮し, また原子半径の大きい In, Sb を置換した時は, どちらに置換しても 10% 弱ほど伸張する.

ここで Fig. 4.14 に示した溶解エネルギーとドーパント周辺の格子歪みとの相関を考えると, 原子半径の小さい B, N は完全結晶部に置換した方が安定化し, Si と同程度, あるいはそれ以上の原子半径を持つ Al, Ga, In, P, As, Sb は積層欠陥部に置換した方が安定化すると考えられる.

4.3.3 Si 結晶中におけるドーパントのエネルギー準位

積層欠陥部にドーパントを置換した際の溶解エネルギーの落ち込みを示す電子構造変化を調べるために、 3×3 に拡張し、ドーパントを置換した Si スーパーセルにおけるエネルギー準位図を調べた。Fig. 4.16 に各ドーパント (p型 : B, Al, Ga, In, n型 : N, P, As, Sb) を置換した Si 結晶の Γ 点におけるエネルギー準位図を示した。上段が p 型、下段が n 型ドーパントを置換した時のエネルギー準位図を示している。全てのドーパントに共通して、不純物準位がバンドギャップ内において深い準位となっている。現実的な系ではドーパントの摂動が弱く、波動関数がオーバーラップすることで、アクセプターレベルならば価電子帯、ドナーレベルならば伝導帯とほぼ同じ状態に見え、浅い準位となる。しかし厳密な定量的議論をするには 64000 原子ほどの巨大なスーパーセルと GW 近似が必要であり、第一原理計算を行うにあたり現実的ではない。本計算では 144 原子のモデルを用いており、定量的な議論は難しいが、そのエネルギーの傾向は実験的に求められた結合エネルギーと整合しているため、定性的な議論は可能である¹²⁾。

B を置換したモデルにおいて、置換層が完全結晶部の 5 層から積層欠陥部の 10 層に近づくにしたがって、アクセプターレベルは上昇していく。また系のエネルギーに影響する価電子帯は、溶解エネルギーとの明らかな相関を示さなかった。また Al, Ga, In のアクセプターレベルも特徴的な傾向を示さなかった。しかしこの不純物準位はフェルミ面よりエネルギーレベルが高く、空準位であるため、エネ

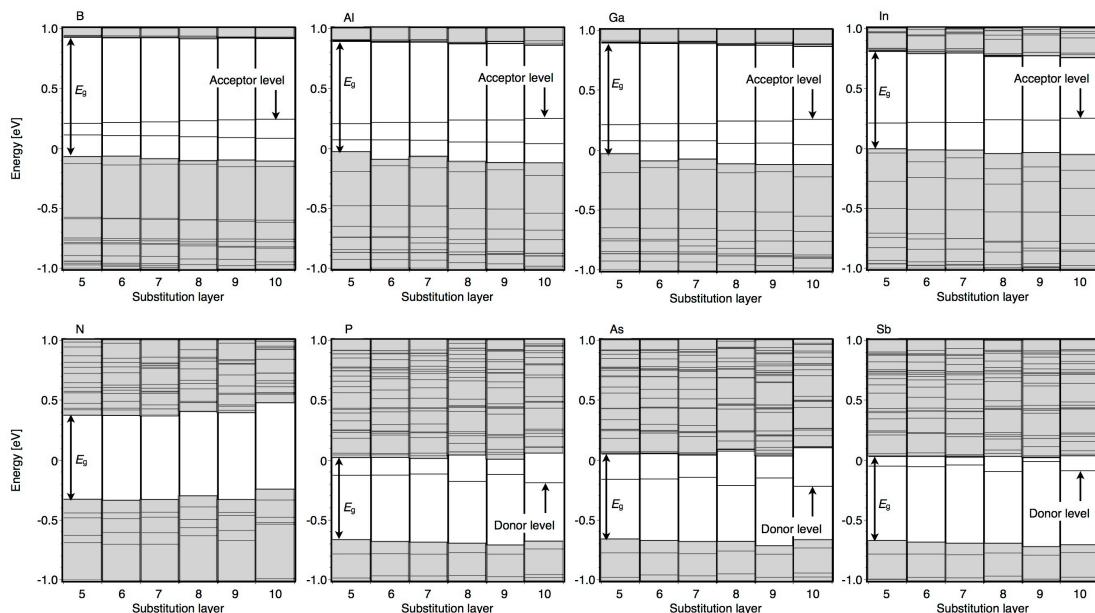


Fig. 4.16: 積層欠陥を持つ Si スーパーセル中におけるドーパント (p型 : B, Al, Ga, In, n型 : N, P, As, Sb) の Γ 点におけるエネルギー準位図。横軸は Fig. 4.11 に示したモデルの置換層を示している。

ルギー的な寄与はない。しかし一方、価電子帯に着目すると、完全結晶部から積層欠陥部になるにつれて、価電子帯そのものが低下する。これが系のエネルギーの低下に寄与していると考えられる。

次に N を置換した時、ドナーレベルがバンドギャップ内に見られなかつたが、他の n 型ドーパントである P, As, Sb を置換した時、p 型ドーパントを置換した時とは異なる傾向が見られた。これらの 3 種のドーパントを置換した場合はドナーレベルがバンドギャップ内に明確に現れた。これらのドナーレベルは、置換層が完全結晶部から積層欠陥部に移行するに連れて、溶解エネルギーの遷移に対応するように、上下に移動した。たとえば、P を置換した場合、8 層と 10 層は他の層よりもエネルギーが低く、ドナーレベルも他の層よりもエネルギーが低い位置に現れた。一方、溶解エネルギーが高くなる 7 層と 9 層においてはドナーレベルも高いエネルギーレベルとなって現れた。これらの異なる対称性を有する層は、非連続なドナーレベルの遷移を見せ、溶解エネルギーの遷移に対応している。これと同様の傾向が As と Sb の置換時にも見られた。

これらからわかるように、完全結晶部から積層欠陥部におけるドーパントの溶解エネルギーの遷移は電子構造の遷移に対応している。また置換する層によって、アクセプターレベルもドナーレベルも一定のエネルギー準位にとどまるのではなく、上下することがわかつた。

4.3.4 不純物準位周辺の電子の積分状態密度 (integrated DOS)

通常、スピンを考慮していない計算でなければ、1 原子のドナーを置換時には 1 つのドナーレベル、1 原子のアクセプターを置換時には 1 つのアクセプターレベルが現れることが知られている¹³⁾。Fig. 4.16 のドナーを置換したモデルのエネルギー準位図においても、ドナーレベルが 1 つのエネルギー準位として観察できる。しかし、アクセプターを置換したモデルにおいては、バンドギャップ中に 2 本のエネルギー準位が見られる。そこでギャップ中における電子の空位が 1 電子分であることを確認するため、不純物準位周辺の電子の積分状態密度を調べた。

3×3 に拡張した Fig. 4.11 の Si スーパーセルに III 族のアクセプターを置換した場合、そのモデルは 143 原子の Si と 1 原子のアクセプターから構成されることから、その価電子数は $143 \times 4 + 3 = 575$ となる。したがって、フェルミ準位まで計 575 電子が存在し、フェルミ準位から伝導帶の下端のエネルギー準位までの空位は、アクセプター 1 原子の置換によりもたらされるホールの数に相当する 1 電子分である。一方、V 族のドナーを置換した場合、価電子数は $143 \times 4 + 5 = 577$ となる。したがって、フェルミ準位までに存在する電子数は、その 577 電子、またそのドナー準位からフェルミ準位にかけてはただ 1 電子が存在するはずである。

そこで各ドーパントを 3×3 に拡張した Fig. 4.11 の Si スーパーセルにおける積層欠陥部 (Fig. 4.11 中の 10 層) に置換した際のエネルギー準位に対する電子の積分状態密度を調べ、Al と P を置換した際の結果を Fig. 4.17 に示した。1 行目は As,

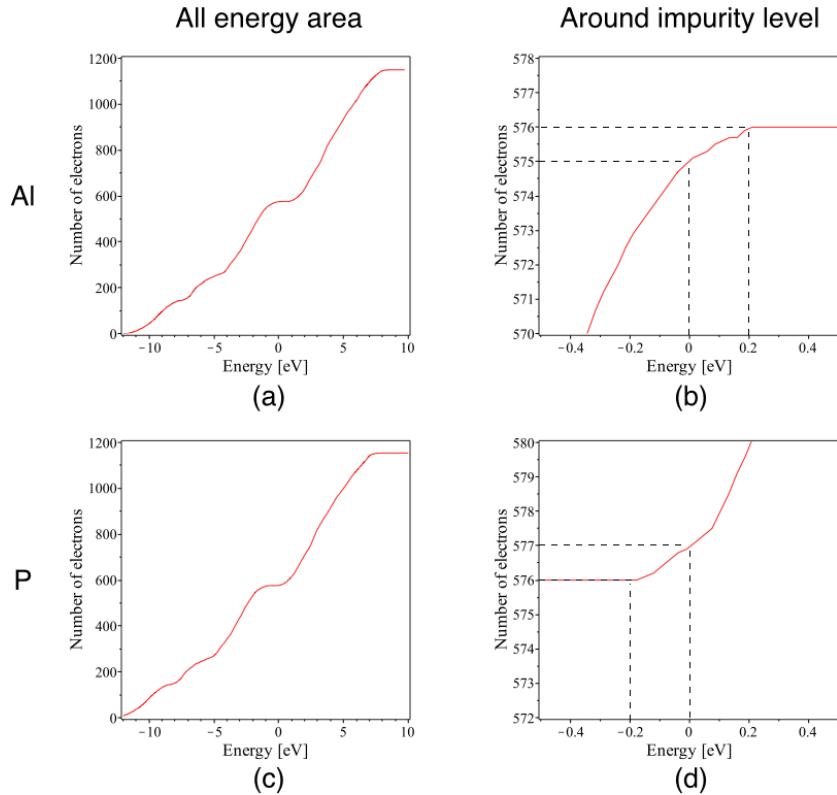


Fig. 4.17: As, P を 3×3 に拡張した Fig. 4.11 の Si スーパーセルにおける積層欠陥部 (Fig. 4.11 中の 10 層) に置換した際のエネルギー準位に対する電子の積分状態密度。1 行目は Al, 2 行目は P を置換したモデルの結果を示しており、1 列目は全エネルギー領域、2 列目は不純物準位付近を示している。

2 行目は P を置換したモデルにおける結果を示しており、1 列目は全エネルギー帯、2 列目は不純物準位付近の電子の積分状態密度を示している。

Fig. 4.17(a), (b) より、Al を置換したモデルにおいてフェルミ準位までに計 575 電子が存在することが確認される。またそのフェルミ準位から価電子帯の下端までの空位が 1 電子分であることも確認された。これは他の III 族のアクセプターである B, Ga, In でも同様の結果が確認された。したがって Fig. 4.16 の 1 行目であるアクセプターを置換時のバンドギャップ中に見られる 2 本のエネルギー準位は、2 電子分の空準位ではなく、ただ 1 電子分の空準位を持つことを意味しており、ホールの数と一致する。ここでバンドギャップ中に 2 本のエネルギー準位が現れる理由は、アクセプタにより導入されたホールが、バンド構造において縮退した価電子帶上端付近を優先的に占有しているためと考えられる¹⁴⁾。

対して、Fig. 4.17(c), (d) の P を置換したモデルにおいては、フェルミ準位までに計 577 電子が確認され、これはモデルにおける価電子数と一致する。またドナーレベルからフェルミ準位までの電子数も 1 つとなり、キャリアの数と一致する。こ

れは他のV族のドナーであるN, As, Sbでも同様の結果が確認された。したがつて、ドナーの置換時の結果はもとより、アクセプターの置換によって現れた2本の不純物準位は、第一原理計算による不具合ではないと考えられる。

4.3.5 Si 結晶中におけるひずみの効果

前述した通り、ドーパントの添加時における結晶の電子構造変化が、ドーパントの積層欠陥部への偏析挙動を促進させている一因であると考えられる。そこで次に結晶中の歪みの効果を調べた。Fig. 4.13に示した完全結晶部を伸縮させたモデルと積層欠陥部を伸縮させたモデルにおけるトータルエネルギーの層間距離依存性をFig. 4.18(a)に示した。縦軸は、Fig. 4.13に示したSi16原子分のモデルのトータルエネルギーを示しており、横軸は[111]方向の層間距離の伸縮長を示している。また丸は積層欠陥を伸縮させたモデル、ダイヤは完全結晶部を伸縮させたモデルを示している。

Fig. 4.18(b)は完全結晶部を伸縮させたモデルのトータルエネルギーを基準に、積層欠陥部を伸縮させたモデルのトータルエネルギーを示している。層間距離が長くなった場合、積層欠陥部を伸張させたモデルの方が、完全結晶部を伸張させたモデルよりも安定化した。一方、層間距離を収縮させた場合、積層欠陥部を収縮させたモデルの方が不安定となった。これらの結果は、積層欠陥部の方が[111]方向に伸張しやすく、また収縮しにくいことを示唆している。これは単純に積層欠陥部に原子半径の小さい原子が侵入しにくく、原子半径の大きい原子が侵入しやすい可能性を示している。例えばAsを置換した場合、置換した層は0.015Åほど伸張する。しかしその0.015Åほどの伸張で、積層欠陥部が伸張するモデルと完

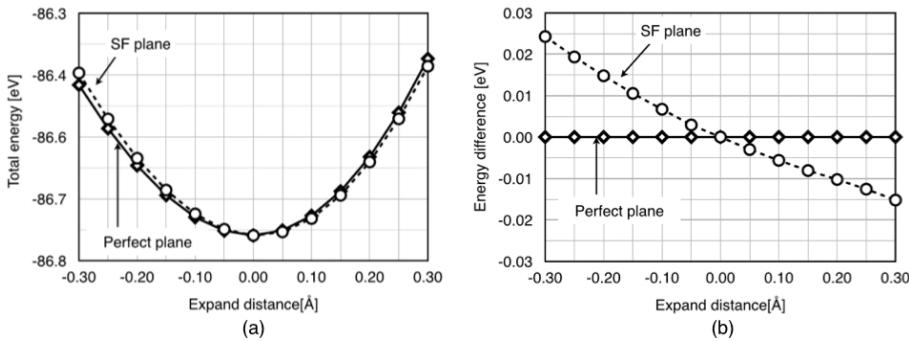


Fig. 4.18: (a) 積層欠陥を持つSi結晶のトータルエネルギーの層間距離依存性。(b) 積層欠陥を持つSi結晶の完全結晶部を伸縮させたモデルと積層欠陥部を伸縮させたモデルのエネルギー差。丸は積層欠陥部を伸縮させたモデルのトータルエネルギーを示しており、ダイヤは完全結晶部を伸縮させたモデルのトータルエネルギーを示している。

全結晶部が伸張するモデルとのエネルギー差は 0.001 eV ほどである。これは As を積層欠陥部に置換した際の偏析エネルギーが 0.1 eV ということを考えると 1/100 ほどと微小である。したがって、格子ひずみの効果によるドーパント原子の偏析への寄与は少ないことがわかった。これは Ge 半導体結晶中における不純物の粒界部への偏析に対し、構造最適化によるエネルギー的利得はさほど重要ではないとの Arias と Joannopoulos らの主張と整合する⁵⁾。

4.4 議論

積層欠陥部へのドーパント原子の偏析挙動を、第一原理計算によるエネルギー予測によって調べた結果、n 型ドーパントである P, As, Sb, p 型ドーパントである Al, Ga, In が積層欠陥部に偏析することで、積層欠陥エネルギーを低下させることができた。例えば As を積層欠陥部へ置換した際の偏析エネルギーは 0.1eV ほどにも及んだ。また B は、積層欠陥部に隣接する完全結晶部に置換時のモデルの方が、積層欠陥部に置換時のモデルよりも安定となった。これは大野らの P, As, Sb, Ga が積層欠陥部に偏析し、B は偏析しないという実験結果と整合する^{2,3)}。

このドーパントの積層欠陥部への偏析メカニズムについて、電子構造とドーパント置換による格子ひずみの 2 つの可能性を検証した。まず電子構造を解明するために、各ドーパントの不純物準位と価電子帯のエネルギー準位を調べた。n 型ドーパントが積層欠陥部に偏析した場合、ドナーレベルと共に系のトータルエネルギーも低下した。一方、p 型ドーパントが積層欠陥部に偏析した場合、空準位であるアクセプターレベルが上下しようとも系のトータルエネルギーに影響しない。しかしながら価電子帯が低いエネルギー準位に遷移し、エネルギーを低下させ系の安定化を促進させていることがわかった。

またドーパント置換による格子ひずみの効果は Si 純結晶の完全結晶部と積層欠陥部を各々別に伸縮させることで調べた。すると積層欠陥部は、完全結晶部と比較して、[111] 方向に伸張しやすく収縮しにくいという知見を得た。この結果は、Si よりも原子半径の大きいドーパントは積層欠陥部に偏析しやすいことを示唆していると、一見考えられる。しかしその完全結晶部と比べても積層欠陥部の伸縮によるエネルギー的利得は、電子構造変化から得られるエネルギー的利得の 1/100 程度と微小であった。したがってドーパントの積層欠陥部への偏析に歪みの効果はあまり重要ではないと考えられる。これは、Arias と Joannopoulos らの第一原理計算による Ge 半導体中の粒界部への不純物の偏析挙動に対し、不純物の歪みによるエネルギー的利得はあまり重要ではないとの主張と整合する^{5,6)}。

以上より、ドーパントの積層欠陥部への偏析メカニズムは、積層欠陥部の歪みの効果よりも電子構造変化が支配的であることが示唆された。

4.5 結言

実験的に調べられたドーパントの積層欠陥部への偏析メカニズムについて、電子構造とドーパント置換による格子ひずみの2つの可能性を第一原理計算によって検証した。まずそのドーパントの積層欠陥部への偏析挙動を調べるために、n型ドーパントであるN, P, As, Sb, p型ドーパントであるB, Al, Ga, InをSi結晶中の完全結晶部、または積層欠陥部に各々置換し、ドーパントの溶解エネルギー変化を比較した。それと同時に各モデルにおけるエネルギー準位図を描画し、電子構造変化を調べた。また格子ひずみの効果はSi純結晶の完全結晶部と積層欠陥部を別々に伸縮させたモデルのエネルギー変化を比較することで検証した。

得られた結果は、

- Si結晶中におけるドーパントの偏析挙動
 1. Al, Ga, In (p型ドーパント), P, As, Sb (n型ドーパント) は積層欠陥部に濃化することで溶解エネルギーが低下し、その偏析エネルギーは0.1eVにもなる。
 2. Bは積層欠陥部に隣接する完全結晶部に濃化するモデルが最安定。
 3. Nは不純物濃度によって挙動が変化し、濃化層が定まらなかった。
- ドーパント置換時の電子構造変化
 1. p型ドーパントのAl, Ga, Inを積層欠陥部に置換した時、完全結晶部へ置換した時に比べて価電子帯のエネルギーレベルが低下する。
 2. n型ドーパントのP, As, Sbを置換した場合、溶解エネルギーに対応するように不純物準位が上下し、積層欠陥部に置換した場合、完全結晶部に置換時に比べて不純物が低下する。
- Si純結晶中の格子歪みの効果
 1. 完全結晶部に比べて、積層欠陥部は{0001}方向に収縮しにくく、伸張しやすい。
 2. しかしそのエネルギー的利得は小さく、Asの置換による歪みから得られるエネルギーの低下は1meV程度。

の通りである。ドーパントの偏析挙動の予測は、大野らによるP, As, Sb, Gaは積層欠陥部に偏析し、Bは偏析しないという実験結果と整合する^{2,3)}。またドーパントの偏析に格子歪みの影響は少ないという予測もAriasとJoannopoulosのGe半導体中におけるドーパント偏析の第一原理計算による主張と同じである^{5,6)}。

これまで、Si結晶中において、n型ドーパントは積層欠陥部に偏析し、p型ドーパントは偏析しないとされており、ドーパントの偏析はドーパントタイプで区分

されてきた。それに対して上記結果は、ドーパントタイプによる区分はないことを示している。*n*型ドーパントの偏析は不純物準位の低下によるという点に関しては Arias & Joannopoulos と Justo らの主張と同じだが、*p*型ドーパントにおいても積層欠陥部への偏析によって、価電子帯そのものが下がり、安定化するという新しい知見を示した⁵⁻⁹⁾。

参考文献

- 1) I. Yonenaga, Mater. Sci. Eng. B **124-125** (2005) 293.
- 2) Y. Ohno, T. Shirakawa, T. Taishi, & I. Yonenaga, Appl. Phys. Lett. **95** (2009) 091915.
- 3) Y. Ohno, T. Taishi, Y. Tokumoto, & I. Yonenaga, J. Appl. Phys. **108** (2010) 073514.
- 4) J. C. Phillips, Bonds and Bands in Semiconductors 2nd Ed., (2009) p.21.
- 5) T. A. Arias, & J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 3330.
- 6) T. A. Arias, & J. D. Joannopoulos, Phys. Rev. B **49** (1994) 4525.
- 7) M. Kohyama, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **10** (2002) R31.
- 8) J.-L. Maurice, in *Polycrystalline Semiconductors II*, edited by J. H. Werner and H. P. Strunk, Springer Proceedings in Physics Vol. 54 (Springer, Berlin, 1991), p. 166.
- 9) J. F. Justo, T. M. Schmidt, A. Fazzio, A. & Antonelli, Physica B **302** (2001) 403.
- 10) Y. Ohno, *unpublished work*.
- 11) J. B. Mitchell, P. P. Pronko, J. Shewchun, D. A. Thompson, & J. A. Davies, J. Appl. Phys. **46** (1975) 332.
- 12) G. Zhang, A. Canning, N. Grønbech-Jensen, S. Derenzo, and L. W. Wang, Phys. Rev. Lett. **110** (2013) 166404.
- 13) 太田英二, 坂田亮, 半導体の電子物性工学, (裳華房 2005) pp.125-128.
- 14) F. Oba, A. Togo, I. Tanaka, Phys. Rev. B **77** (2008) 245202.

第5章 LPSO型Mg合金の生成機構の第一原理計算

5.1 緒言

マグネシウム (Mg) は実用金属材料の中で最も軽量であり、その振動吸収性を生かしてコンピュータや携帯電話の筐体として用途が広がった。さらに、今日のCO₂排出削減の抜本的な対策として、輸送機器等の軽量化への適用が精力的に進められている。さらに Mg は海水中のにがりの主成分として含まれており日本国内においても十分に自給可能な金属のため、特に日本での早期の実用化に向けた研究が強力に押し進められている。しかし、Mg は 550~600 °Cで発火する燃焼性と、軽量金属材料のアルミニウム (Al) 合金に比べて比強度で劣っていたため、実用化が進んでいないのがこれまでの実情であった。

2001 年、熊本大学の河村教授が長周期積層構造 (LPSO 構造) という新規な原子配列をもつ Mg 合金を開発した¹⁾。この合金は LPSO 型 Mg 合金と呼ばれており、これまでの既存 Mg 合金のみならず、高強度 Al 合金である超タジュラルミンを上回る比降伏強度を持ち、さらにこれまで問題視されていた低い発火温度をも克服する難燃性も併せ持つ重要な構造材料として注目されている。

そんな次世代超高強度軽量材料として注目されている LPSO 型 Mg 合金であるが、未だその新奇な組織の生成過程は明らかになっておらず、その生成機構を解き明かす試みが多くの研究グループによって急ピッチで進められている。本章では、初めに LPSO 構造の研究の現状を概説し、他の研究者らによる第一原理計算結果について報告する。そこで明らかとなった、生成過程の原子挙動を視覚化したシナリオを立て、第一原理計算によるエネルギー変化を詳しく検討し、シナリオの妥当性を検証する。

5.1.1 LPSO 構造型 Mg 合金

LPSO 構造は、単体 Mg の安定構造である hcp 構造において周期的に積層欠陥が導入された構造である。Fig. 5.1 に大野・安倍らによって撮影された Mg₉₇Zn₁Y₂ 合金における LPSO 構造の電子回折パターンと HAADF-STEM 像を示した。各図はそれぞれ (a)2H, (b)10H, (c)18R, (d)14H, (e)24R 構造を各々示しており、(b) は急冷凝固後の Mg₇₁Y₁ 合金を 573K で 1 時間、(c)-(d) は 673K で 48 時間のアニーリ

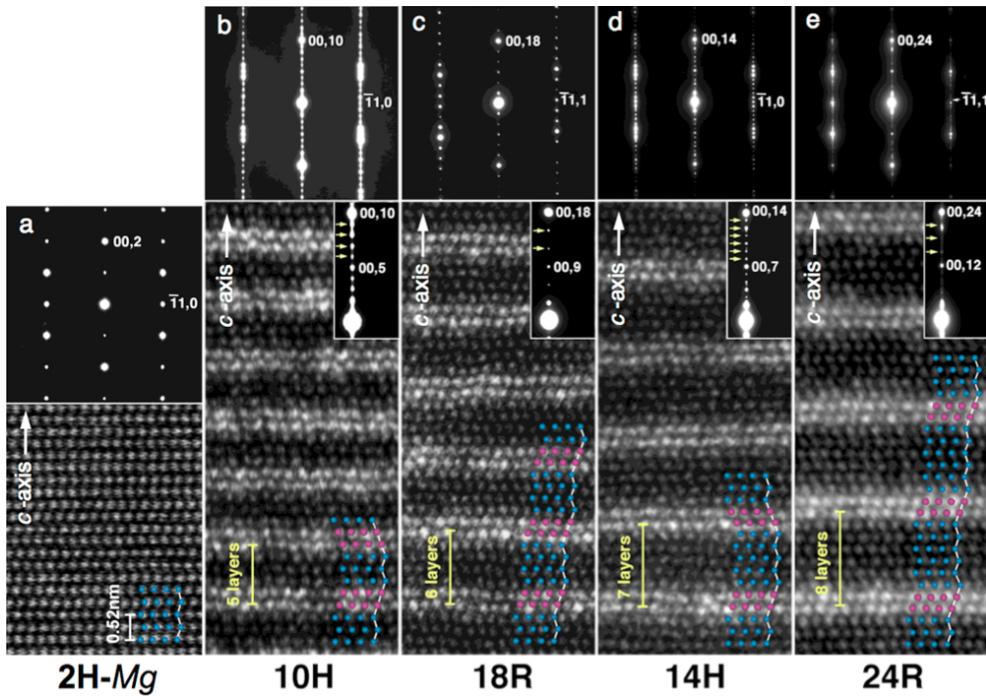


Fig. 5.1: 大野・安倍らの実験で撮影された 2H 構造型および種々の LPSO 構造型 $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金の HAADF-STEM 像. (a), (b), (c), (d), (e) はそれぞれ 2H 構造, 10H 構造, 18R 構造, 14H 構造, 24R 構造である. また (b) は急冷凝固した $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金を 573K で 1 時間, (c)-(d) は 673K で 48 時間のアニーリング処理の後に観察されている^{2,3)}.

ング処理の後に観察されている^{2,3)}. この図において、映しだされた原子をなぞつて書かれている青丸と赤丸はそれぞれ局所的に hcp 構造と fcc 構造を各々示している. 通常、Mg 合金は hcp 構造を形成するので、LPSO 構造中の hcp 構造部分は完全結晶部, fcc 構造部分は積層欠陥部となる. 10H, 18R, 14H, 24R において、fcc 構造が 5, 6, 7, 8 層ごとに周期的に積層している. つまり、どの LPSO 構造においても一定周期で積層欠陥が導入されていることがわかる. また、電子顕微鏡像の 1 種である HAADF-STEM 像は重い原子ほど明るく映しだす特徴を有している. したがって原子量の通り、Y, Zn, Mg の順で Fig. 5.1 では明るく写っており、より重い元素である Zn, Y の両不純物が積層欠陥部に偏析している.

また木口らも Mg 合金における HAADF-STEM 像とその強度プロファイル (Fig. 5.2) を報告している⁴⁾. Fig. 5.2(a) が Mg 合金中における HAADF-STEM 像であり、(b) が (a) 中の A-B 区間における強度プロファイルである. その強度プロファイル中のピーク部分の HAADF-STEM 像における拡大図が (c), (d) である. 木口らは

領域 A-B における強度プロファイル (b) から、A 側のコントラストの

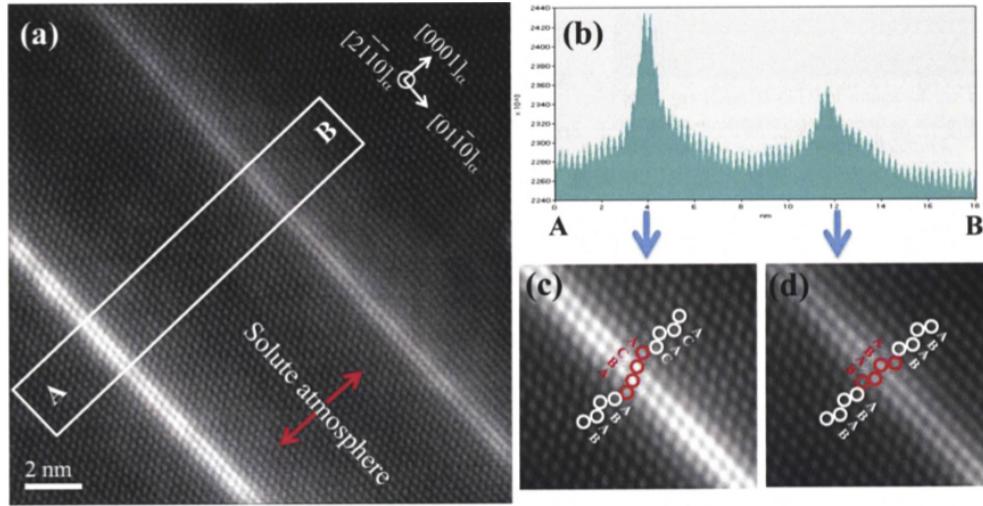


Fig. 5.2: Mg 合金における HAADF-STEM 像. (a) の拡大図が (c)(d) であり, (c) は溶質原子の濃化層に積層欠陥が入っており, 局所的に fcc 構造を示している. 一方, (d) は溶質原子の濃化層も他層と変わらず hcp 構造を保持している. (b) は (a) の A から B の範囲の強度プロファイルである⁴⁾.

強度ピークの方が B 側の方よりも高い. また, A 側のコントラストは中心の 2 層とサブピーク 2 層の計 4 層からなるのに対し, B 側では強度プロファイルが中心対象ではなく 1 層の最強ピークと 2 層のサブピークからなるよう観察された. この 2 つのピークにおけるそれぞれの拡大図 (c), (d) から, A 側, B 側の単一濃化層は, それぞれ fcc 型, hcp 型の積層周期であることが明らかになった. このように, 本研究結果は濃化層における濃化レベルが積層周期と関連があることを示唆している.

と説明しており, 完全結晶部においても溶質原子は {0001} 面上に偏析することを実験的に示している⁴⁾. また (c), (d) の明度のピーク箇所の拡大図を比べると, 明らかに (c) 図における明度の方が高い. これは (d) よりも (c) の箇所の方が不純物濃度が高いと考えられ, 溶質原子は積層欠陥部に, より偏析しやすいと考えられる.

また Fig. 5.3 は大野・安倍らによって撮影された LPSO 構造の多相域における HAADF-STEM 像を示しており, Mg₇₁Y₁ 合金を 673K で 48 時間アニール後に観察されている. (b)-(d) はその多相域で観察された LPSO 構造各種とそれに対応する強度プロファイルであり, (b) では 24R と 14H 構造, (c) では 24R と 18R 構造, (d) では 18R 構造と 10H 構造が各々観察されている. 各 LPSO 構造とそれに対応する強度プロファイルを照らし合わせると, 全ての LPSO 構造において積層欠陥部の明度が最も高いピークを持ち, 次いでその積層欠陥部に隣接する完全結晶層が hcp 構造に囲まれた完全結晶部よりも高い明度を持つ. したがって積層欠陥部の不純

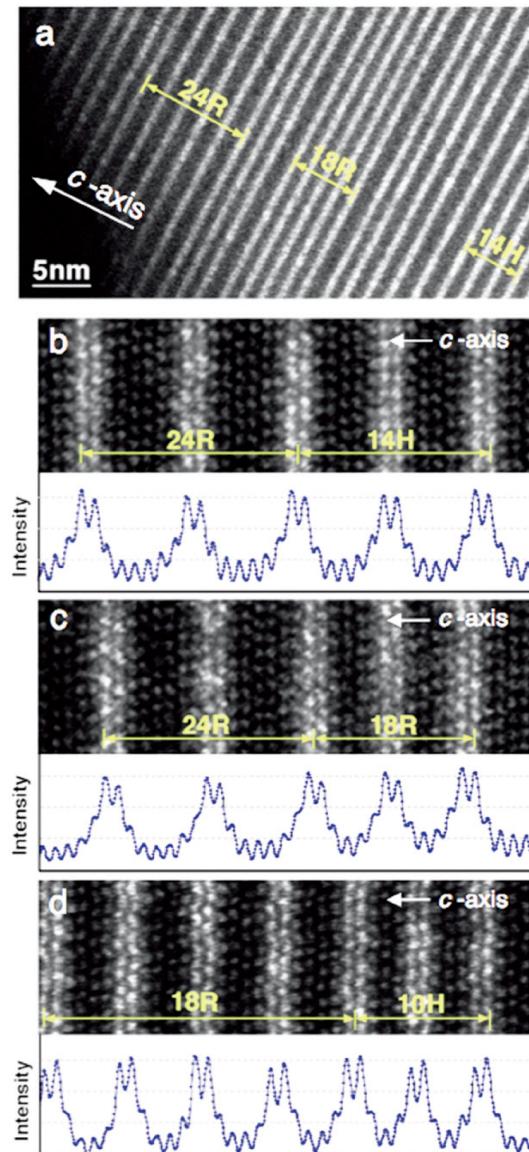


Fig. 5.3: (a) 大野・安倍ら実験による LPSO 構造の多相域における HAADF-STEM 像. Mg₇₁Y₁ 合金を 673K で 48 時間アニール後に観察されている. (b)-(d) はその多相域で観察された (b)24R と 14H 構造, (c)24R と 18R 構造, (d)18R 構造と 10H 構造における HAADF-STEM 像と各構造に対応する強度プロファイル^{2,3)}.

物濃度が最も高く、次にその積層欠陥部に隣接する完全結晶層の不純物濃度が高いということが彼らの実験によって明示されている。

それら積層欠陥部とそれに隣接する完全結晶層に溶質原子が濃化することで、その溶質原子がL₁₂型のクラスターを形成することが知られている。Mg-Zn-Y系と同様にLPSO構造を形成するMg-TM-RE(TM: Transition metal, RE: Rare earth)系では、明瞭なL₁₂クラスターのSTEM像が撮影されている。Fig. 5.4に横林らによつ

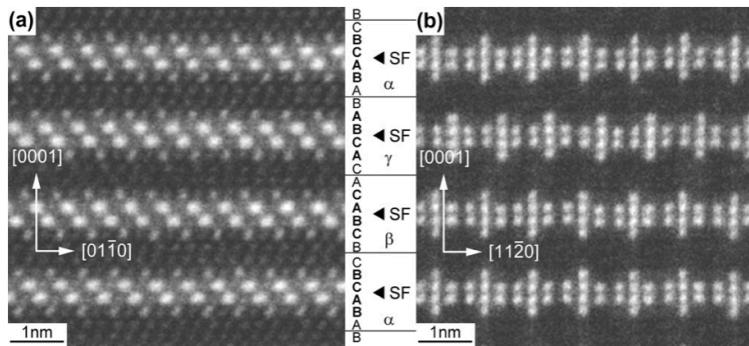


Fig. 5.4: 横林らによって撮影された Mg-Al-Gd 系の LPSO 型 Mg 合金における (a) $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 面と (b) $[1\bar{1}00]$ 面の HAADF-STEM 像⁵⁾.

て撮影された Mg-Al-Gd 系の LPSO 型 Mg 合金における (a) $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 面と (b) $[1\bar{1}00]$ 面の HAADF-STEM 像を示した⁵⁾. 先述した Mg-Zn-Y 系の HAADF-STEM 像と同様に, Mg, Al より重い Gd が, 高明度で鮮明に写し出されている. これらの HAADF-STEM 像でも, 不純物原子である Gd は合金中の積層欠陥部に濃化していることがわかる.

Fig. 5.4(b) の模式図が Fig. 5.5 である. この図では白丸が Mg, 灰色の丸が Al, 黒丸が Gd を各々示している. 積層欠陥部を中心とした 4 層で Al_6Gd_8 の $\text{L}1_2$ クラスターが形成される. これを $\{0001\}$ 面で分解した模式図が Fig. 5.6 である. クラスターを形成する 4 層と, その直近の純 Mg 層の計 6 層 ($\{0001\}$ 面) の模式図. (a)-(f) の積層順序はそれぞれ ABACBC の順であり, (a), (f) は純 Mg 層, (b), (e) は Mg_{11}Gd , (c), (d) は $\text{Mg}_{11}\text{Al}_3\text{Gd}_3$ の構成である. 彼らの報告では $\text{L}1_2$ クラスターを形成した層は, 純 Mg 完全結晶層に比べて, $[0001]$ 方向に収縮する. また Al は, Gd の濃度が高い $\text{L}1_2$ クラスターの中心の積層欠陥部にのみ濃化していることがわかる. この実験結果に対し, 横林らは「原子半径の大きい Gd (0.180 nm) の周辺に Al (0.125 nm) が Mg (0.150 nm) に取って代わり, 格子の歪みをキャンセルすることで, クラスターが Mg 合金中で安定化する.」と説明している⁵⁾.

Mg 結晶中における $\text{L}1_2$ クラスターの構造は, 第一原理計算によつても検証されている. Fig. 5.7 に江草・阿部らが示した $\text{L}1_2$ 型溶質原子クラスターの模式図を示した⁶⁾. Fig. 5.7(a)-(c) は $\text{L}1_2$ 型溶質原子クラスターの初期状態を模式的に表しており, (d)-(f) は彼らの第一原理計算による構造最適化後の配置を示している. 彼らの計算では, 横林らによって示された Fig. 5.5 同様, 構造最適化によって, クラスターが Mg 純結晶に比べて収縮すると報告されている.

以上をまとめると, LPSO 構造型 Mg-Zn-Y 合金は hcp 構造を基本とし, そこに積層欠陥が中距離に配列する構造をとる. またその積層欠陥部には溶質原子が偏析し, $\text{L}1_2$ 型クラスターを形成する. しかしながらその積層欠陥の中距離規則化, 及び溶質原子の局所的偏析, ならびに溶質原子のクラスタリングのメカニズムと

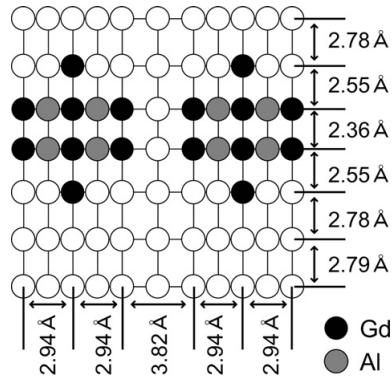


Fig. 5.5: Fig. 5.4(b) に示した Mg-Al-Gd 系の LPSO 型 Mg 合金における [1100] 面の HAADF-STEM 像の模式図⁵⁾.

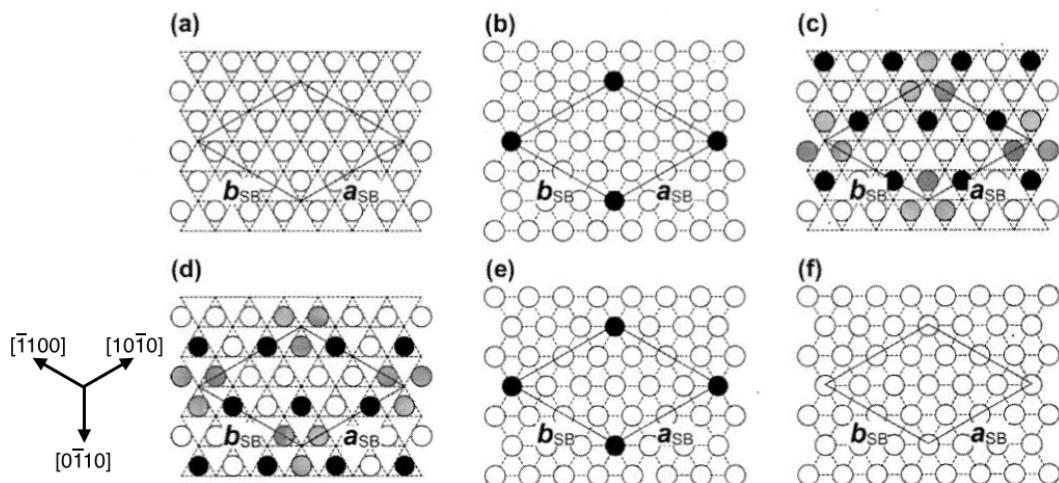


Fig. 5.6: Al₆Gd₈ の L1₂ クラスターを形成する 4 層と、その直近の純 Mg 層の計 6 層 ($\{0001\}$ 面) の模式図。 (a)-(f) の積層順序はそれぞれ ABACBC の順である。白丸、グレーの丸、黒丸はそれぞれ Mg, Al, Gd であり、(a), (f) は純 Mg 層、(b), (e) は Mg₁₁Gd、(c), (d) は Mg₁₁Al₃Gd₃ の構成である⁵⁾.

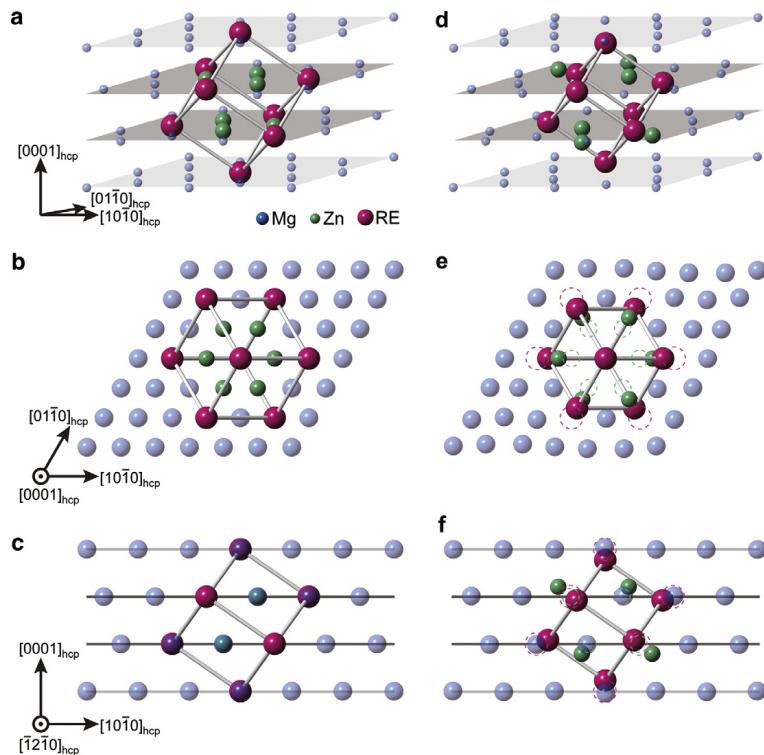


Fig. 5.7: 江草・阿部らが示したLPSO構造Mg合金中の積層欠陥部で形成されるL₁₂型Zn₆RE₈クラスターの模式図。(a)-(c)は初期状態、(d)-(f)は第一原理計算による構造最適化後の配置を示している。(b), (e)は[0001]方向からの上面図、(c), (f)は[12-10]方向からの側面図となっている⁶⁾.

生成過程は未だ明らかとなっておらず、LPSO構造制御によるMg合金の構造材料たる機械的性質の制御を主目的として、これを解明することは急務となっている。

5.1.2 Mg結晶多形の相安定性

Mg合金がLPSO構造を形成する上で、その結晶構造そのものを相と捉え、不純物の添加を除いてもLPSO構造そのものがアニーリング温度において最も安定な多形であるとの仮説が提唱されている。飯久保らは振動自由エネルギーをえた第一原理計算によってMg結晶多形の相安定性(Fig. 5.8)を調べた⁷⁾。それによると低温度域においては2H構造が最安定構造であるが、約500Kで相変態が起こり、それ以上の温度においては18Rが最安定、14Hが準安定構造であると報告されている。これは673Kでアニーリングの後にLPSO構造が観察される実験結果と整合している。しかし10H構造が2H構造よりも不安定な点など一部整合しない点も認められる。また多形間のエネルギー差は最大でも5meV/atom以内と微小であり、溶質原子や積層欠陥の相互作用などによっては容易に逆転する可能性がある。したがってMg結晶中における溶質原子同士の相互作用、また溶質原子と積層欠陥の相互作用が及ぼす系のエネルギー変化を見積もり、結晶中における溶質原子の偏析挙動、並びに偏析後のクラスターの安定性を調べる必要がある。

5.1.3 構造エネルギーのHexagonality依存性

前節で論じた結晶多形の相安定性を左右する重要なパラメータの一つにHexagonalityがある。Hexagonalityはユニットセル中におけるh層の比率であり、例えばFig. 5.9に示した[0001]方向にc層が連続する3C構造においては、Hexagonality=0%，またh層が連続する2H構造においてはHexagonality=100%となる。次いでhchchc...とh層とc層が1:1の比率で交互に積層する4H構造においてはHexagonality=50%となる。

これまでに、fcc構造とhcp構造とのエネルギー差と積層欠陥エネルギーとの相関に対する第一原理計算による研究が報告されている。その一つとして、戸賀瀬らによる各構造間のエネルギー差と積層欠陥エネルギーとの相関に対する検証結果を紹介する。その研究では常温でfcc構造を形成するCu、およびAlを計算対象とし、Fig. 5.9に示した3つ構造に6H、8H構造を加えた計5つの結晶多形で、各々のエネルギーを計算し、構造エネルギー差とHexagonality、ならびに双晶界面エネルギーとの相関が報告されている。

Fig. 5.10に戸賀瀬らの結果を示した。Fig. 5.10(a)はCu、(b)はAlの結果を示しており、両図とも横軸にHexagonality、第一縦軸に各構造での1原子あたりのエネルギー、第二縦軸に双晶界面エネルギーを示している。Cuの結果において、4H、6H、8Hのエネルギーは3Cと2Hを結んだ直線上にほぼ並んでいる。したがって、Cuの結晶多形における構造エネルギーはHexagonalityによって線形近似できるこ

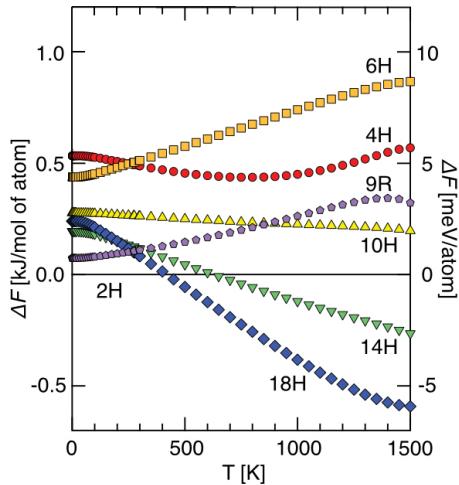


Fig. 5.8: 飯久保らによる有限温度効果を考慮した第一原理計算によって求められたMg結晶多形における相安定性⁷⁾.

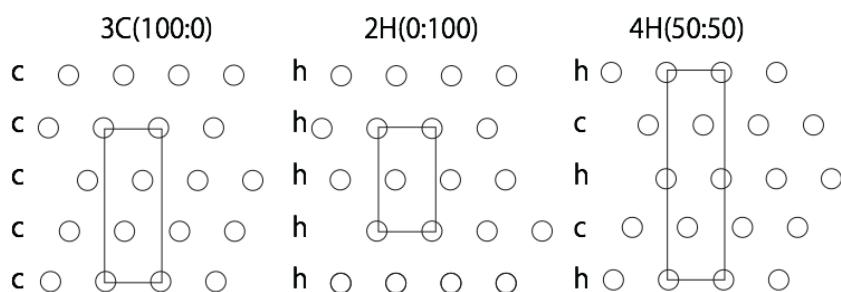


Fig. 5.9: 3C, 2H, 4H構造の積層モデル. 各構造において, c層とh層の比率が100:0, 0:100, 50:50となり, そのHexagonalityは3Cでは100%, 2Hでは0%, 4Hでは50%となる⁸⁾.

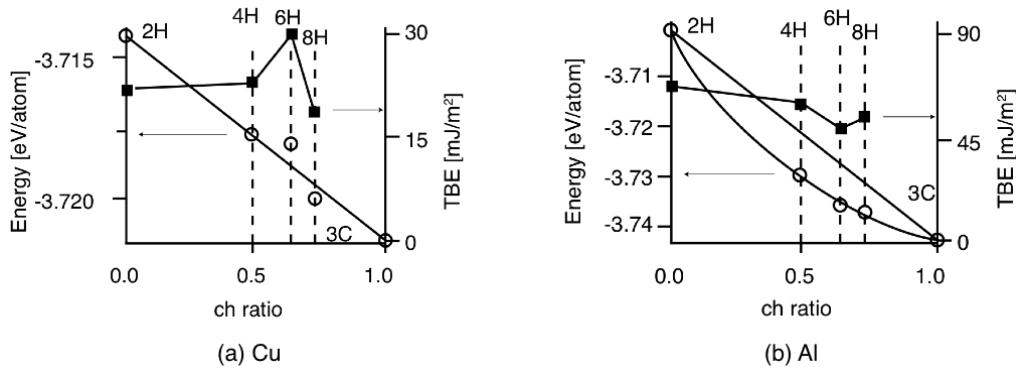


Fig. 5.10: (a) Cu と (b) Al における多形のエネルギーとその値から見積もった双晶界面エネルギー(TBE)⁸⁾.

とを意味する。加えて双晶界面エネルギーは 22mJ/m^2 とほぼ一定の値を示している。通常の fcc 完全結晶格子に積層欠陥が入ると、その積層欠陥面に隣接する 2 層は h 層となる。したがってその双晶界面エネルギーは 2 倍の 44mJ/m^2 となり、これは実験値である 45mJ/m^2 とほぼ一致するため、この第一原理計算結果は信頼できる結果であると考えられる⁹⁾。

対して Al の結果においては、4H, 6H, 8H のエネルギーは 2H と 3C とのエネルギーを直線で結んだ線形近似から相当離れた値となっていることがわかる。それにもかかわらず、この結果から得られる双晶界面エネルギーは $60 \times 2 = 120\text{mJ/m}^2$ と、実験値である 200mJ/m^2 とそれほど大きく外れてはいない⁹⁾。双晶界面エネルギーは実験値と整合するのに対し、各構造のエネルギーが、2H, 3C と線形近似から得られるエネルギーと大きく外れる要因に対し、戸賀瀬らは「正しくは、3C に近い領域での接線から見積もるべきである。また化合物によって層間の相互作用のおよび範囲に違いがあることを示唆している。」と説明している⁸⁾。これは、化合物によっては、その構造のエネルギーは単純に 2H, 3C 構造のエネルギーと Hexagonality による線形近似から求めることが困難であり、層間の相互作用を正しく見積もる必要があることを示唆している。したがって、Mg 結晶の相安定性に対しても、積層欠陥同士の相互作用を正しく見積もる必要があると考えられる。

5.2 計算手法

本章では、LPSO 構造型 Mg 合金中における溶質原子の偏析挙動、積層欠陥の導入メカニズム、加えて溶質原子の偏析からのクラスタリングによる系の安定化に対する第一原理計算による調査を詳述する。それに先立って LPSO 構造の生成過程について 2 つのシナリオを構築した。本節ではそのしなりをを詳解し、そのシナリオを第一原理計算によって検証するための計算の指針について概説する。

本章で検討する計算モデルは非常に多岐にわたり、その分、計算結果も多い。そこで読者の混乱をさけるべく、本節ですべてのモデルを紹介するのではなく、次節の計算結果を記した各節にて、計算対象とした格子モデルを同時に記した。

5.2.1 LPSO型Mg合金の生成シナリオ

LPSO型Mg合金の生成過程について考えると、中距離的に規則化した積層欠陥部に溶質原子が濃化しクラスタリングしていることから、その積層欠陥部への溶質原子の濃化のどちらかが生成過程に対する律速過程であると考えられる。そこで下記に詳細を記した積層欠陥の導入・規則化が先行のシナリオと溶質原子の濃化が先行する2つのシナリオが構築できる。

積層欠陥の導入が律速 Mgのhcp構造において、中周期的に積層欠陥が導入される。その後、拡散した溶質原子が積層欠陥部に捕まることでLPSO構造が生成される。

溶質原子の濃化が律速 Mg合金中にある1つの積層欠陥に拡散した溶質原子が捕まる。その後、捕まった溶質原子から4層ほど離れた層に溶質原子が集まる。そして、その集まった溶質原子が積層欠陥の導入を誘導する。

またこれらのシナリオをFig. 5.11に模式的に示した。(a)に積層欠陥が先行するシナリオを示し、(b)に溶質原子の濃化が先行するシナリオを示した。また図中の白丸はhcp構造のMg原子、黒丸は積層欠陥部であるfcc構造のMg、アスタリスクは溶質原子を表している。

積層欠陥の導入を律速過程とするシナリオが是であるならば、溶質原子の有無にかかわらずアニーリング時にLPSO構造が形成されることになる。したがってすでに飯久保らが示した有限温度下における多形間の自由エネルギー差(Fig. 5.8)によってこのシナリオが正しい可能性は示唆されている。しかしアニーリング温度における多形間の自由エネルギー差が5meV/atomと微小であるために、溶質原子同士の相互作用や溶質原子と積層欠陥の相互作用によって、その相安定性が容易に逆転する可能性がある。したがって、第一原理計算によるこれらの相互作用の精確な見積もりは必須である。そこで2H-Mg合金中における溶質原子同士の相互作用エネルギー、ならびに溶質原子と積層欠陥の相互作用エネルギーを第一原理計算によって求めた。

5.2.2 クラスターのモデリング

一方、溶質原子の濃化を律速過程とするシナリオは、積層欠陥部に溶質原子が濃化し、クラスタリングする。そして例えばLPSO構造の中でも現在最もポピュラーな18R構造ならば、そこから4層離れた完全結晶部に溶質原子が濃化する。そし

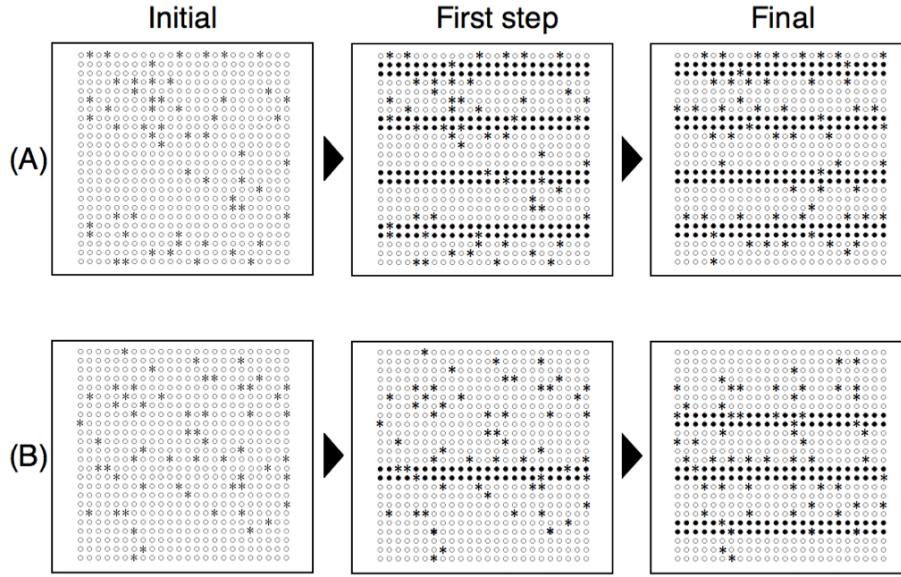


Fig. 5.11: LPSO 型 Mg 合金生成のシナリオの模式図. (a) 積層欠陥の導入を律速過程とするシナリオ, (b) 溶質原子の濃化を律速過程とするシナリオ. 白丸は hcp の Mg, 黒丸は積層欠陥である fcc の Mg, アスタリスクは溶質原子を表している.

てその完全結晶部に積層欠陥が誘導される. このシナリオを検証するために, 先述した合金中の欠陥の相互作用に加えて, Mg 合金中の溶質原子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を求めた.

クラスターのモデリングにあたり, 基本的には, Fig. 5.7 の江草・阿部らが示したクラスターを含む Mg 結晶モデルを作成したのだが, 通常の 2H-Mg 格子モデルに積層欠陥を導入し, L1₂ クラスターを入れると原子数が多数にも及び, 計算コストがかかる. そこで, 結晶格子の原子数を極力減らし, 計算コストを抑えるため, モデリングに少しコツが必要である. ここでは結果に先立って, そのモデリングについて紹介する.

まず L1₂ クラスターを含む Mg 格子モデルを作成するには, 周期的境界条件を考慮すると [0001] 方向にクラスターが隣接する最も原子数の少ないモデルでも最低 4 層必要である. そしてその周期的境界条件を考えた時に [0001] 方向のクラスター同士の相互作用が極力少ないよう純 Mg 層を 2 層積層させる. よって [0001] 方向に 6 層である. 1 × 1 × 6 に拡張した純 2H-Mg を 6 層積層させた格子モデルの [0001] 方向から見た上面図を Fig. 5.12(a) に示した. そしてクラスターをその格子内に配置するには Fig. 5.12(b) に示したように (a) の格子をさらに 3 × 3 × 1 に拡張させなければならない. しかしこのままでは周期的境界条件の適用によってクラスター同士が隣接する構造になってしまう. したがってクラスターとクラスターが隣接しないよう拡張すると (a) の格子を最低 4 × 4 × 1 に拡張させなければならない. この時点で, すでに最低でも 96 原子の格子が必要となる.

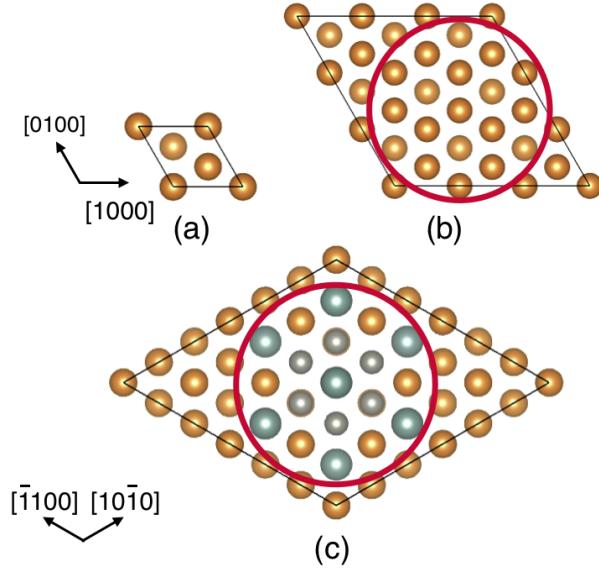


Fig. 5.12: (a) 積層欠陥を含む [0001] 方向に 6 層積層させた 2H-Mg の格子モデル, (b)(a) を $3 \times 3 \times 1$ に拡張した格子モデル, (c)L₁₂ クラスターを含む 2H-Mg の格子モデル. 各モデルは [0001] 方向から見た上面図である.

そこで $1 \times 1 \times 6$ に拡張した 2H-Mg を [0001] 方向と直交方向に 30° 回転させて モデリングする. そうすると Fig. 5.12(c) に示したように 1 層あたりの原子数が 12 原子となり, [0001] 方向に 6 層積層させると合計 72 原子でモデリングが可能である. なお, 図中の灰色は Zn, 青みがかった原子は Y を示している.

5.2.3 クラスターの生成エネルギー

またそのクラスターの生成エネルギーは,

$$E_{\text{Cluster}} = E_{\text{Total}} - E_{\text{Sum}} \quad (5.1)$$

$$\begin{aligned} E_{\text{sum}} &= E_{\text{Mg}}^{\text{hcp}} \cdot N_{\text{Mg}}^{\text{hcp}} + E_{\text{Mg}}^{\text{fcc}} \cdot N_{\text{Mg}}^{\text{fcc}} \\ &\quad + E_{\text{Zn}}^{\text{hcp}} \cdot N_{\text{Zn}}^{\text{hcp}} + E_{\text{Zn}}^{\text{fcc}} \cdot N_{\text{Zn}}^{\text{fcc}} \\ &\quad + E_{\text{Y}}^{\text{hcp}} \cdot N_{\text{Y}}^{\text{hcp}} + E_{\text{Y}}^{\text{fcc}} \cdot N_{\text{Y}}^{\text{fcc}} \end{aligned} \quad (5.2)$$

の計算式で求めた. 基底状態における E_{Total} は, 計算モデルであるクラスターを含んだ Mg 合金のトータルエネルギーである. $E_{\text{Mg}}^{\text{hcp}}$ は hcp-Mg1 原子あたりのエネルギー, $N_{\text{Mg}}^{\text{hcp}}$ は計算モデル内に存在する hcp-Mg の個数であり, $E_{\text{Mg}}^{\text{fcc}}$, $N_{\text{Mg}}^{\text{fcc}}$ も同様に fcc-Mg1 原子あたりのエネルギーと, 計算モデル内に存在する fcc-Mg の個数である. また, $E_{\text{Zn}}^{\text{hcp}}$ は hcp-Mg 内の孤立状態の Zn のエネルギー, $N_{\text{Zn}}^{\text{hcp}}$ はモデル内に存在する hcp-Zn の個数であり, $E_{\text{Zn}}^{\text{fcc}}$, $N_{\text{Zn}}^{\text{fcc}}$, $E_{\text{Y}}^{\text{hcp}}$, $N_{\text{Y}}^{\text{hcp}}$, $E_{\text{Y}}^{\text{fcc}}$, $N_{\text{Y}}^{\text{fcc}}$ も同様である.

5.3 結果

5.3.1 基底状態におけるMg結晶多形の相安定性

先立って、2H-Mgが低温で最安定構造であることを確認するため、Fig. 5.13に示したMg結晶多形の基底状態における相安定性を調べた。結果をFig. 5.14に示した。横軸は六方性の違いによるMgのエネルギー変化を表しており、Hexagonality=0%においてはfcc構造、Hexagonality=100%においてはhcp構造におけるMgのエネルギーを表している。この計算ではHexagonality=66.7%となる18R構造よりもhcp構造の方が安定となった。これは基底状態において、Mg結晶はhcp構造を形成することを示しており、18R構造を形成するには、熱振動効果や不純物の混入などの外部的要因が必要であることが示唆された。

5.3.2 Mg合金中におけるZn, Yの安定位置

18R-Mg中におけるZn, Yの安定位置

次に18R-Mg中における溶質原子の挙動を調べるため、18R-MgにZnかYを置換したモデルで第一原理計算を行った。計算対象のモデルとして用いた18R-Mgの模

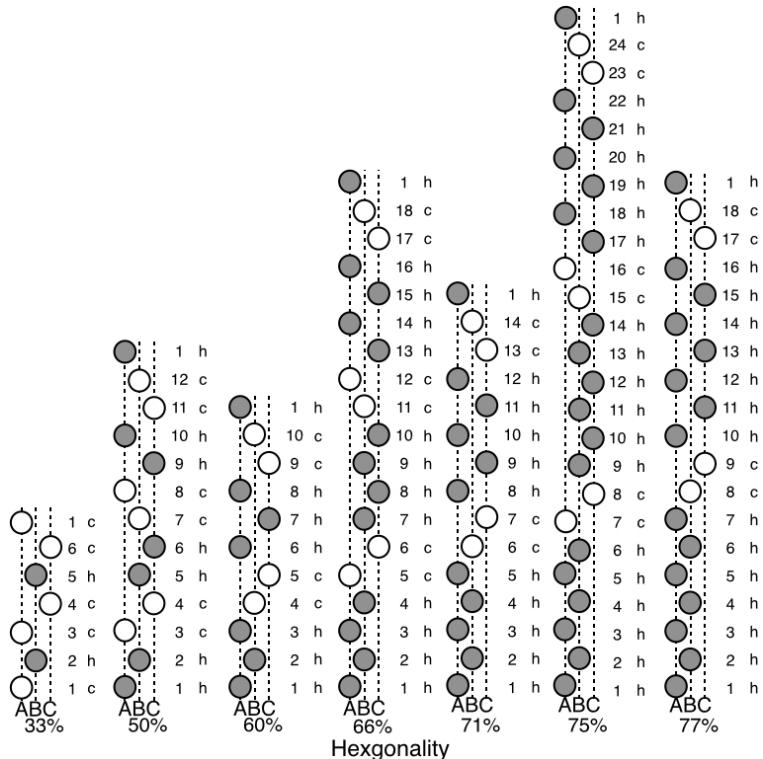


Fig. 5.13: 様々な積層周期比におけるMg結晶多形。

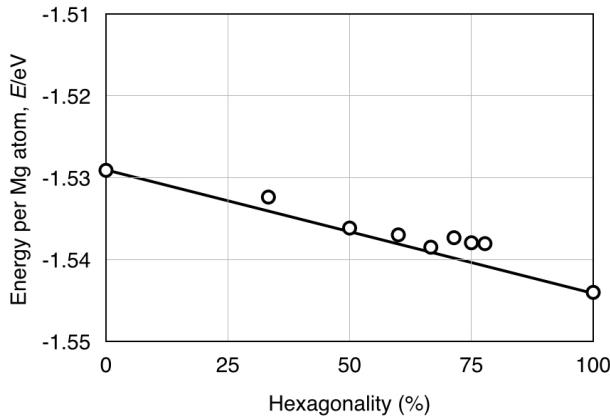


Fig. 5.14: 基底状態における Mg 結晶多形の相安定性.

式図を Fig. 5.15 に示した. 各列の指標である ABC はそれぞれポリタイプ構造の単位胞における菱形の平面上の $(0,0)$, $(1/3,1/3)$, $(2/3,2/3)$ の位置に対応し, Jagodzinski 記法にしたがって ‘h’ と ‘c’ はそれぞれ hexagonal 構造と cubic 構造を示している. hexagonal 構造の原子を黒丸, cubic 構造の原子を白丸で示しており, 積層欠陥面は cubic 構造の原子同士の間に位置する. 本節では, Fig. 5.15 の各層に Zn と Y を各々 1 原子ずつ置換し, 系のエネルギーを計算することで, 18R-Mg 中における Zn と Y の安定位置を探ると共に, 積層欠陥と不純物 1 原子の相互作用を求めた. 実際の計算には横方向に 2×2 に拡張モデルを採用しており, 不純物層における不純物濃度は 25% である.

Fig. 5.16(a) に 18R-Mg の各層に Zn を置換した際のエネルギー変化を示した. 横軸は Fig. 5.15 に示した 18R-Mg の模式図における置換層を表し, 縦軸は 18R-Mg₇₁Zn₁ の系のエネルギーを表している. Zn を積層欠陥部に置換した場合と完全結晶部に置換した場合とでは, 系のエネルギーが変化することが見て取れる. 積層欠陥部に置換したモデルは完全結晶部に置換したモデルに比べて不安定となることから, Zn は完全結晶部に濃化しやすいと考えられるが, そのエネルギー差は 0.005eV ほどと微小となった.

また同様に Y を置換した際のエネルギー変化を Fig. 5.16(b) に示した. 横軸は Fig. 5.15 に示した 18R-Mg の模式図における置換層を表し, 縦軸は 18R-Mg₇₁Y₁ の系のエネルギーを表している. Zn の置換時とは異なり, 積層欠陥部に置換したモデルは完全結晶部に置換したモデルに比べて安定となり, 積層欠陥部に偏析しやすいことを示唆している. 加えてそのエネルギーの落ち込みは 0.07eV ほどと, Zn を置換時のエネルギー変化である 0.005eV に比べて 10 倍以上と大きい値となった.

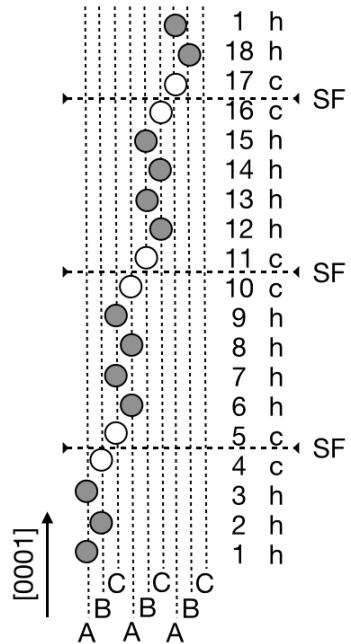


Fig. 5.15: LPSO型18R構造Mgの模式図。ABCはそれぞれポリタイプ構造の単位胞における菱形の平面上の(0,0), (1/3,1/3), (2/3,2/3)の位置に対応する。'h'と'c'はそれぞれhexagonal構造とcubic構造を示している（Jagodzinski記法）。

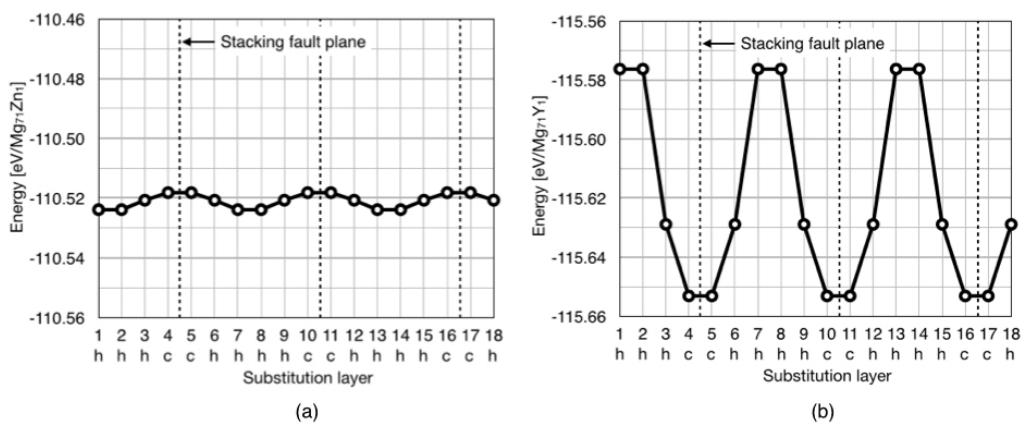


Fig. 5.16: Fig. 5.15に示した18R-Mgの各層に(a)Zn、(b)Yを置換した時のエネルギー変化。

2H-Mg中におけるZnとYの相互作用エネルギー

2H構造中における局所的なZnとYの配置を調べるために、ZnとYの相互作用を求めた。計算には2Hを $2\times 2\times 3$ に拡張したMg₂₂Zn₁Y₁を用いた。不純物の構成をFig.5.17に示した。1列目は2H構造の{0001}方向から見た平面図を示した。実線で示した丸がその面上の原子を表しており、破線で示した丸が隣接する層上にある第一近接原子を示し、各々Aサイト、Bサイトとなる。また黒丸、白丸は各々Zn、Yを示している。2列目以降は側面図を示しており、ヘッダーはZnを置換した層とYを置換した層の距離を表している。same layerはZnとYが同層上に置換したモデルとなる。AとBは同じhcpユニットセル上に、A'、B'はA、Bとは異なるhcpユニットセル上に配置されている。

各モデルの系のエネルギーをFig. 5.18に示した。これによると1st farの配置を除き、2H-Mg中においてはZnとYは近づくほど、安定となることがわかる。異層に離れた配置に比べて、ZnとYが同層上にきた場合、エネルギー的に約0.2eV落ち込む。前節で述べた通り、Zn単体では完全結晶部に偏析しやすいが、そのエネルギー的利得は微小である一方、Y単体では積層欠陥部に偏析しやすく、エネルギー的利得は0.7eVとZnの置換位置の変化によるエネルギー変化に比べて極端に大きい。これらを統合的に考えると、2H-Mg結晶中において、Znは孤立状態におらず、Yとペアで存在することがわかった。また2H-Mg中に積層欠陥が挿入すると、Yがその領域に濃化しやすいことから、ZnもYにつられて積層欠陥部に拡散する可能性が示唆された。

2H-Mg中における積層欠陥とZn-Yペアの相互作用

Mg結晶中において、ZnとYがペアで拡散すると予想されることから、Zn-Yペアと積層欠陥との相互作用を調べた。積層欠陥を含む2H-MgにZn-Yペアを各々1原子ずつ置換し、Zn-Yペアを積層欠陥に置換したモデルから、1層ずつ完全結

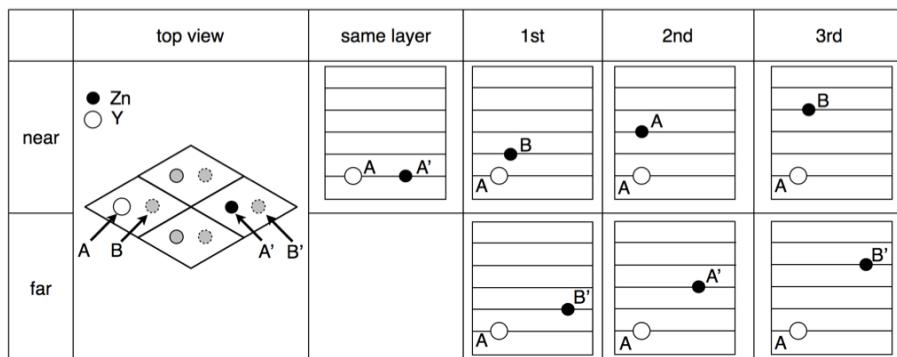


Fig. 5.17: 2H-Mg中におけるZnとYの置換位置の模式図。

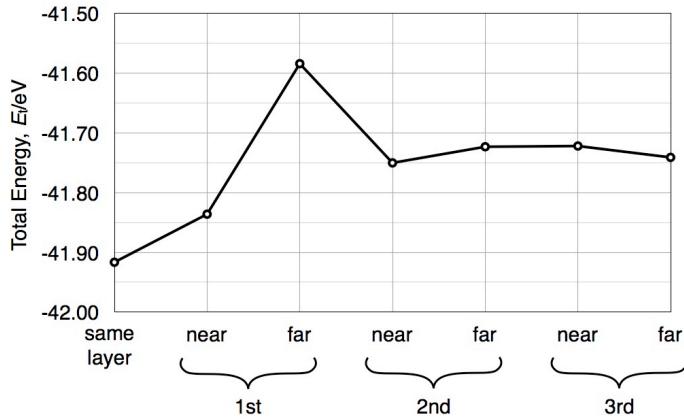


Fig. 5.18: 2H-Mg 中における Zn と Y の相互作用エネルギー

晶部に Zn-Y ペアをシフトさせ、系のエネルギーを比較した。Fig. 5.19 に計算対象としたモデルを示した。周期的境界条件を考慮した時、積層欠陥と積層欠陥を相互作用させないために [0001] 方向に 18 層積んだ。なお、積層欠陥同士の間には 8 層の完全結晶層があり、9, 10 層が積層欠陥部となる。

Fig. 5.19 の 1 行目は、その 2H-Mg 中において Zn と Y が同一 {0001} 面上に置換したモデル、2, 3 行目 Zn と Y が第一近接関係となる隣接した層に置換したモデルで各々計算を行った。2 行目は [0001] 方向に Zn-Y の並び、3 行目は Y-Zn の並びの構成となっている。1 行目の Zn と Y が同一平面上のモデルにおいて、1 列目は積層欠陥部、2 列目は積層欠陥部に隣接する完全結晶層、3, 4 列目は積層欠陥部から 1, 2 層各々離れた完全結晶層に各々置換している。2, 3 行目のモデルにおいては、1 列目は両不純物原子が積層欠陥部に置換したモデル、2 列目は片方の不純物原子が積層欠陥部、もう一方の不純物原子がその積層欠陥部に隣接する完全結晶層に置換したモデルとなり、3, 4 列目となるにつれて不純物原子が積層欠陥から離れた構成となっている。

Fig. 5.20 に各構成における系のエネルギーを示した。青は Zn と Y を同一 [0001] 面上に置換した Fig. 5.19 の 1 行目のモデルにおけるエネルギーを示しており、緑と赤は [0001̄] 方向からみて、Zn-Y, Y-Zn の並びに置換した Fig. 5.19 における 2 行目、3 行目のモデルにおけるエネルギーを各々示している。

緑と赤のモデルにおいて、両不純物原子が積層欠陥部である 9, 10 層に置換したモデルが最も安定となり、積層欠陥から離れるにしたがってエネルギー的に不安定になる。したがって、両不純物原子は積層欠陥部に濃化しやすいことがわかった。また [0001̄] 方向からみて、赤の Y-Zn の並びよりも、緑の Zn-Y の方が安定なことから、Zn が Y を引き連れて拡散するよりも、Zn が Y に引き連れられる形で積層欠陥部に拡散しやすいことがわかった。

次に青で示した同一面上に置換したモデルの方に関して、総じて異層に置換したモデルよりも相対的にエネルギーが低くなつた。また Zn と Y を積層欠陥から離

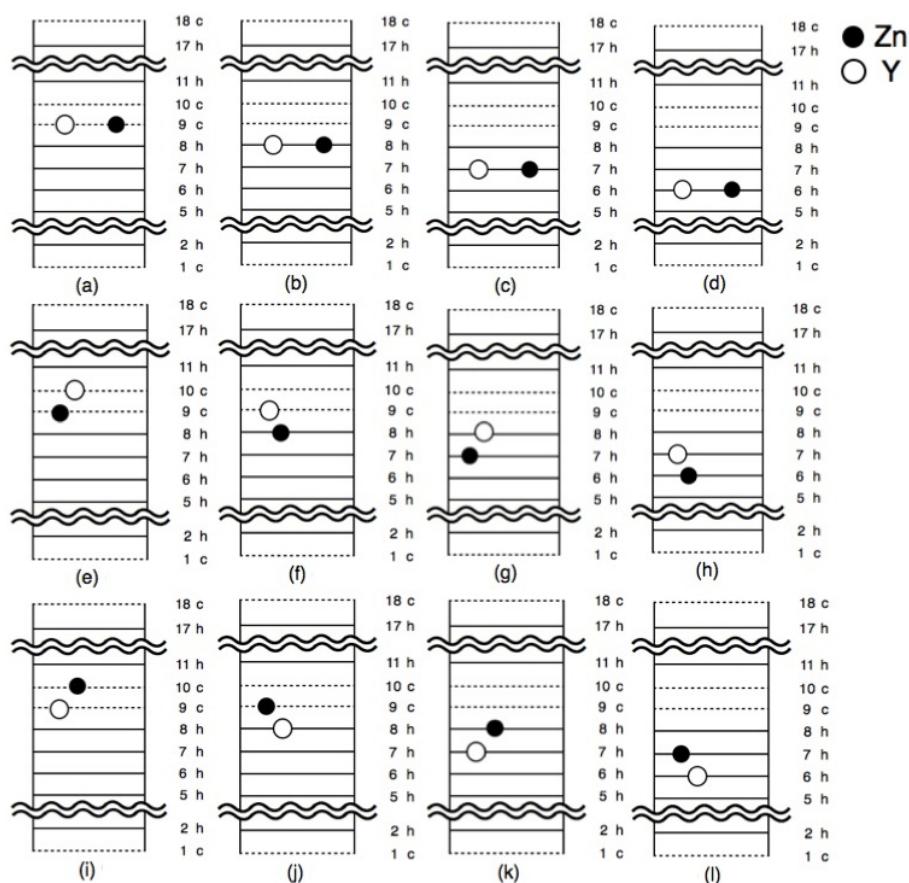


Fig. 5.19: 積層欠陥を含む2H-Mg中におけるZn-Yペアの構成を示す模式図。黒丸、白丸は各々Zn, Yを表しており、破線は積層欠陥部を示している。

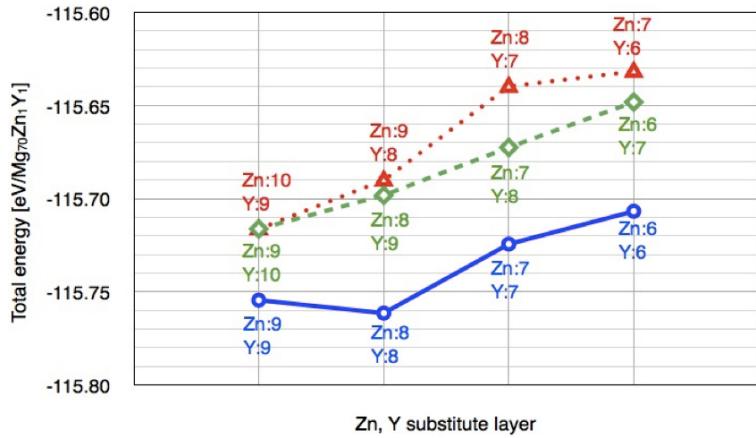


Fig. 5.20: Fig. 5.19 で示した各モデルにおける系のエネルギー。縦軸はエネルギーを示し、横軸は Zn, Y の置換位置を示している。青は Zn と Y が同一 [0001] 面上に配置し、緑と赤は [0001] 方向から見て、Zn-Y, Y-Zn の並びとなる。

れた 6 層、または 7 層に置換したモデルよりも、積層欠陥部である 9 層、さらには積層欠陥部に隣接する完全結晶層である 8 層に置換したモデルの方が安定となつた。以上よりこれらを統合的に考えると、Zn と Y が積層欠陥を含んだ 2H-Mg 中を拡散する場合、原子空孔を絡めて、Zn:6-Y:6 → Zn:6-Y:7 → Zn:7-Y:7 → Zn:7-Y:8 → Zn:8-Y:8 というように Y が積層欠陥に引き寄せられ、それに Zn が追隨する形で、両不純物原子は積層欠陥周辺に濃化することが示唆された。

積層欠陥を含んだ 2H-Mg 中における Zn-Y ペア間の相互作用

Zn と Y が異層かつ第一近接関係となる構成 ZnY ペアと積層欠陥の相互作用を考えた場合、その不純物ペアは 2H-Mg 結晶中で拡散を経て積層欠陥部に濃化することがわかった。そこで 1 つの不純物ペアを積層欠陥部にトラップさせ、もう一方の不純物ペアの挙動を調べた。その計算モデルを Fig. 5.21 に示した。阿部らの STEM 像では積層欠陥部に Y が濃化し、そこに隣接する層に Zn が濃化していると予測できる。そこで片方の ZnY ペアにおける Y を積層欠陥部である 16 層、Zn をそれに隣接し、Y と第一近接となる 17 層に置換し、もう一方の ZnY ペアとの相互作用を計算した。

Fig. 5.21 に示したモデルの 1 行目は [0001] 方向から見て、YZn-YZn の並びとなり、2 行目は YZn-ZnY の並びとなっている。また 1 列目は不純物ペア間に純 Mg 層を挟まず、2 列目、3 列目は各々 1 層、2 層の純 Mg 層を不純物ペア間に挟む構成となっている。実際の計算には、これら 6 つのモデル以外にも不純物ペアの両並びにおいて、不純物ペア間の層を 3, 4, 5, 6, 7 層とったモデルも用いた。また積層欠陥部にトラップさせていない ZnY ペアと 30 層に示した不純物がない積層欠

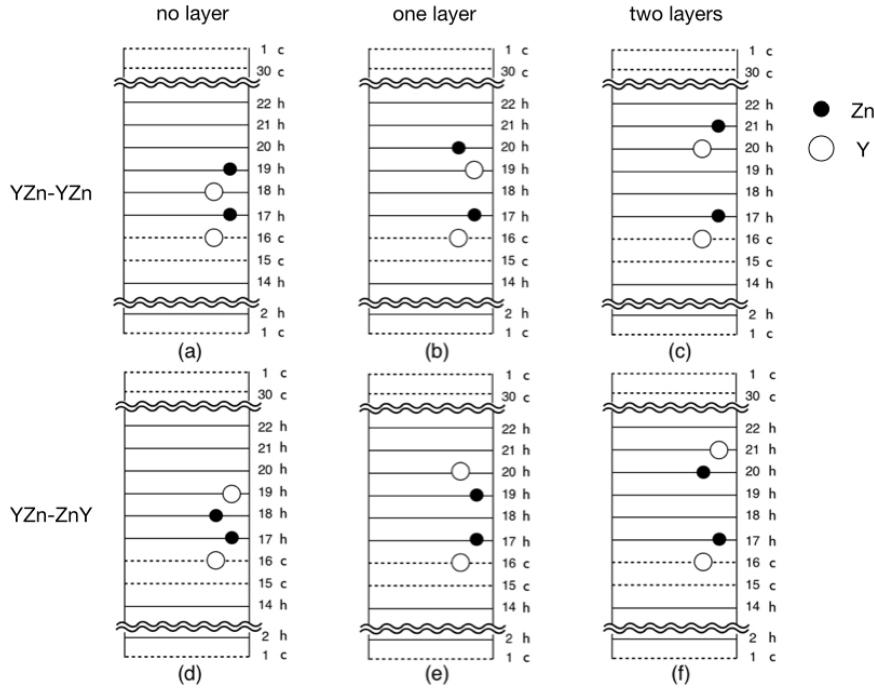


Fig. 5.21: 積層欠陥を含む 2H-Mg 中における Zn-Y₂ ペアの構成を示す模式図。黒丸、白丸は各々 Zn、Y を表しており、破線は積層欠陥部を示している。

陥との相互作用をキャンセルするため、[0001] 方向に 22 層の 2H-Mg モデルを使用した。

各モデルの系のエネルギーを Fig. 5.22 に示した。縦軸は Mg₁₁₆Zn₂Y₂ における系のトータルエネルギー、横軸は不純物ペア間の層数を表しており、層数が 0, 1, 2 のモデルは Fig. 5.21 の 1 列目、2 列目、3 列目に各々対応する。また実線は 1 行目の YZn-YZn、破線は 2 行目の YZn-ZnY のモデルのエネルギーを示している。

YZn-ZnY の並びで不純物ペア間が 1 層のモデルが最安定、YZn-YZn の並びで不純物ペア間が 2 層のモデルが準安定となり、次に YZn-ZnY の並びで不純物ペア間が 3 層のモデルが安定となり、不純物ペア間の距離が遠くなれば、不安定なる傾向を示した。このことから ZnY ペアが積層欠陥部にトラップされている場合、もう一方の ZnY ペアを引き寄せ、積層欠陥付近の不純物濃度が高くなる可能性が示唆された。2H-Mg 結晶中において Zn と Y は、原子空孔と共に拡散することで、互いに配置を交換できると考えられる。最安定、準安定、またそれについて安定なモデルの不純物配置から考えると、完全結晶層中を拡散する ZnY ペアは互いに位置を交換しながら、積層欠陥へと拡散することがわかった。

Zn と Y が同層となる構成 次に 5.3.2 節において、最安定となった Zn と Y が同層上に配置する構成において、ZnY ペア間の相互作用を計算した。各計算モデル

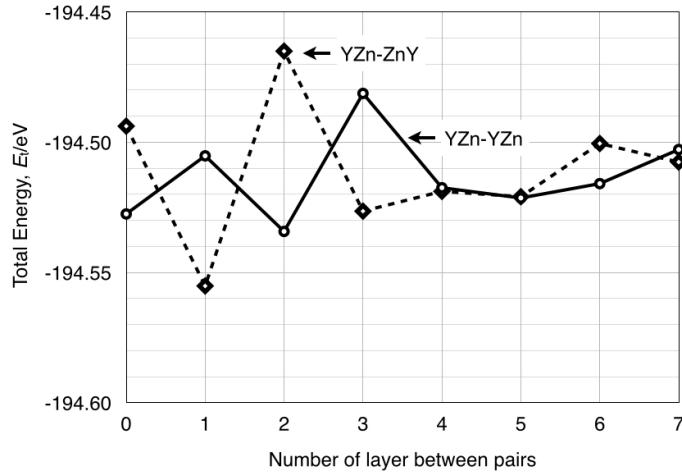


Fig. 5.22: Zn と Y が異層かつ第一近接関係にある構成での ZnY ペア間の相互作用の距離依存性。

を Fig. 5.23 に示した。 $2 \times 2 \times 11$ に拡張した 2H-Mg を基本とし、Zn と Y のペアを 2つ置換した。片方の ZnY ペアを 5.3.2 節で安定位置となった積層欠陥部に隣接する完全結晶部である 0 層にトラップし、もう一方の ZnY ペアを各々 -4 層から 4 層まで動かし、計算を行った。Fig. 5.23(a) のモデルは固定していないペアを -1 層に置換し、ZnY ペア間に Mg 層を挟まない。(b) は両ペアを 0 層上に置換した。またこの時の 0 層の不純物濃度は 100% である。(c) は固定していない ZnY ペアを積層欠陥部である 1 層に配置した。(d) はもう一方の積層欠陥部である 2 層に配置したモデルであり、トラップさせた ZnY ペアとの間に c 層を 1 層挟んだ構成である。

計算結果を Fig. 5.24 に示した。縦軸は Mg₈₄Zn₂Y₂ の系のトータルエネルギーを示し、横軸は積層欠陥部にトラップさせていない ZnY ペアの置換位置を示しており、Fig. 5.23 で示した層と対応している。本計算では積層欠陥部付近に Zn, Y が配置されている Fig. 5.23(c) のモデルが最安定となった。これは本結果でも Zn と Y は積層欠陥部付近に集中的に濃化することを示唆している。しかし、積層欠陥部に隣接する完全結晶層である 0 層上の原子が全て Zn と Y に置き換わる (b) のモデルは、一転して不安定となる。これは唯一、[0001] 面の不純物濃度が 100% となるモデルであり、1 層だけに集中して濃化するわけではないことを示している。

5.3.3 2H-Mg の積層欠陥エネルギーに Zn と Y が及ぼす影響

これまでの結果から 2H-Mg 結晶中において、積層欠陥部に不純物原子である Zn と Y が濃化しやすいことがわかった。そこでその積層欠陥挿入のメカニズムを明らかにするため、2H-Mg 結晶中における完全結晶部を [1-100] 方向にすべらせるこによって、積層欠陥の入りやすさを調べた。2H-Mg 純結晶のモデルとすべり

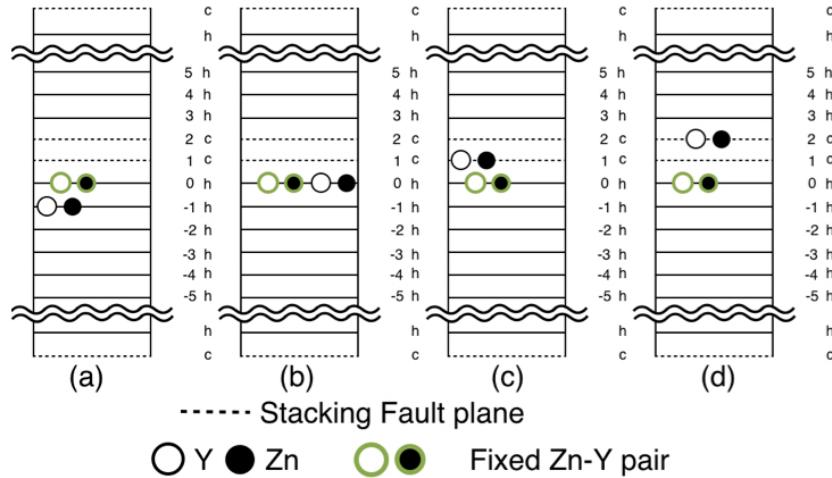


Fig. 5.23: $2 \times 2 \times 11$ に拡張した 2H-Mg を基本とし、Zn, Y ペアを 2 つ置換した $\text{Mg}_{84}\text{Zn}_2\text{Y}_2$ の模式図。

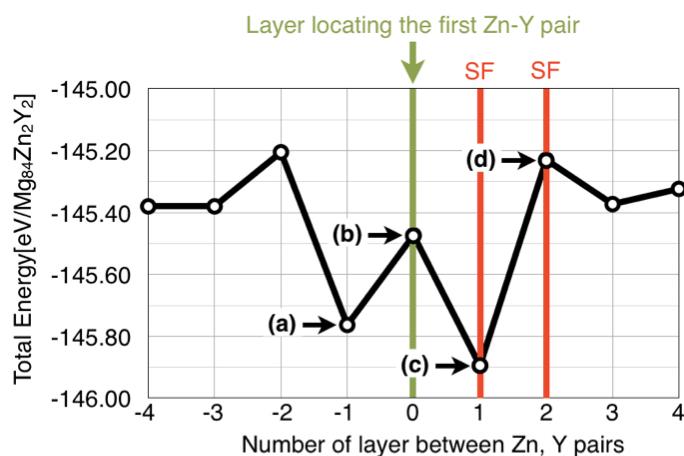


Fig. 5.24: Zn と Y が同層かつ第二近接関係にある構成での ZnY ペア間の相互作用の距離依存性。

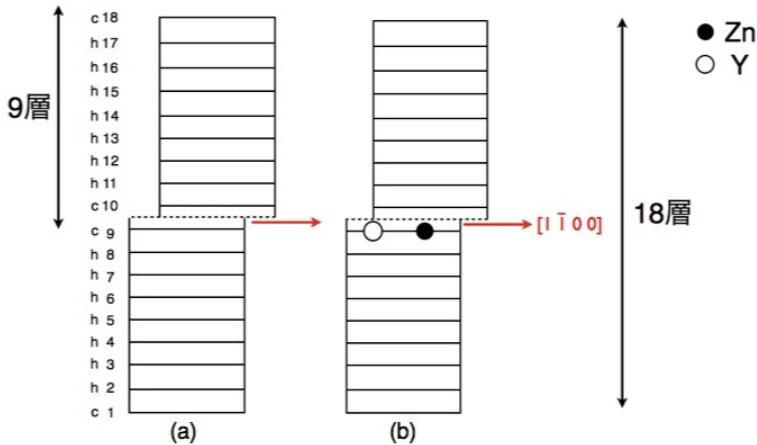


Fig. 5.25: 積層欠陥を含んだ 2H-Mg 結晶の側面図。9 層と 10 層の間がすべり面である。(a) 不純物を含んでいない純 Mg 結晶モデル, (b) すべり面に隣接する片側の c 層に Zn と Y を置換した Mg 結晶モデル。

面に隣接する層に不純物原子である Zn と Y を置換したモデルを各々用いて、積層欠陥エネルギーとそのエネルギーバリアを比較した。実際に用いた計算モデルの側面図を Fig. 5.25 に示した。Fig. 5.25 の (a) は不純物を含まない 2H-Mg 純結晶を $2 \times 2 \times 9$ に拡張したモデルの側面図を示しており、(b) は (a) のモデルのすべり面付近に Zn と Y を置換したモデルを示している。また Fig. 5.26 に Fig. 5.25(b) のすべり面における平面図を示した。欠陥のない 2H 構造から、すべり面がすべりきって 3C 構造になるまでの [1-100] 方向のすべり距離を 10 等分し、各々のすべり距離において、積層欠陥エネルギーを求めた。また本計算には構造緩和は行っていない。

計算結果を Fig. 5.27 に示した。縦軸は積層欠陥エネルギーを表しており、横軸はすべり距離を表している。またすべり距離が 0.0 の計算は欠陥がない 2H 構造の結果なっており、その時の積層欠陥エネルギーは $0.0 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ となる。すべり距離が 1.0 の計算は [1-100] 方向のすべり面がすべりきった構造であり、積層欠陥付近は局所的な 3C 構造を形成する。またその時の積層欠陥エネルギーは Mg 純結晶において $2.37 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ 、積層欠陥に Zn と Y を置換したモデルにおいては $0.60 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ となった。

2H 構造から 3C 構造へとすべり面がすべる際、エネルギーの山を超える必要がある。そのエネルギーの山となる、積層欠陥エネルギーのピークは Mg 純結晶が $5.83 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ 、Zn と Y を置換したモデルにおいては $2.09 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ となった。不純物濃度 0% の Mg 層よりも、Zn と Y が濃化した [0001] 面の方が活性化エネルギーが低いことから、積層欠陥が入りやすいことを示唆している。またこれまでの計算結果と共に考えると、Zn と Y が濃化した層は積層欠陥が入りやすく、またその積層欠陥へ Zn と Y が拡散していくことがわかった。

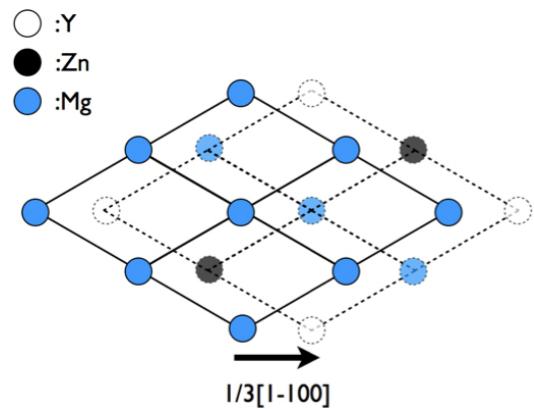


Fig. 5.26: Fig. 5.25(b)におけるすべり面の平面図.

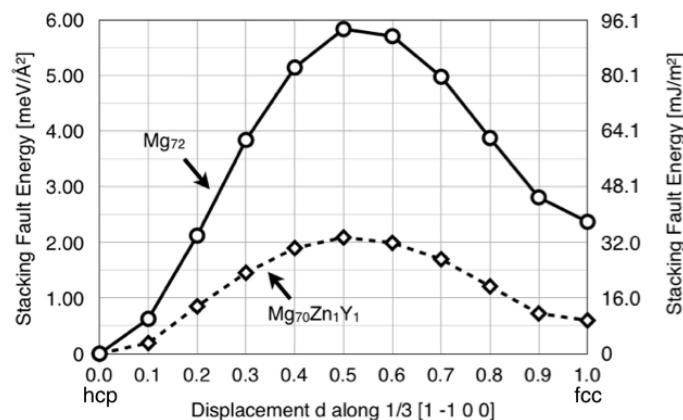


Fig. 5.27: Mg結晶中における積層欠陥エネルギーのすべり面の移動距離依存性。実線が純Mg結晶、破線がZn、Yを含んだMg結晶の積層欠陥エネルギーを示している。

5.3.4 Mg合金中の不純物クラスター

前節ではMg合金中における溶質原子と溶質原子の相互作用、ならびに溶質原子と積層欠陥の相互作用についての計算結果を紹介した。それらの結果からは、溶質原子であるZnとYはペアでMg結晶中を拡散し、積層欠陥部にトラップされることが示唆された。また完全結晶部の{0001}同層上にZnとYが濃化すると、そこに積層欠陥が導入されやすいこともわかった。しかし、溶質原子濃化の中距離規則化の傾向は認められなかった。したがって積層欠陥の中距離規則化を促す機構も示されていない。

本節では、Mg合金中における不純物クラスターの安定性に始まり、不純物クラスターと不純物クラスター同士の相互作用、さらにクラスターと溶質原子の相互作用の結果を報告することから、一旦クラスターが形成されると、他の溶質原子がそのクラスターとの相互作用からMg結晶中でどのように振る舞うのか議論する。

不純物クラスターの安定性

まずMg合金中におけるL₁₂クラスターの安定性について論じるにあたり、計72原子のMg₅₈Zn₆Y₈と、クラスター同士で相互作用しないよう[0001]方向に8層積層させたMg₂₀₂Zn₆Y₈のモデルでクラスターの生成エネルギーを計算した。なお、クラスターのモデル、及びクラスターエネルギーの計算法は、各々Fig. 5.12とEq. 5.2に準ずる。したがって、仮にクラスターエネルギーが0であれば、ZnとYが各々Mg合金中で孤立状態である結晶に対して、エネルギー的利得がないことを示す。

両モデルにおけるクラスターエネルギーをTable 5.1に示した。両モデルにおいてもZnとYが孤立状態に比べて、4eVほども安定化することがわかった。また両モデルにおけるクラスターエネルギーにほとんど差がないことから、[0001]方向でクラスターが隣接していても、ほとんど相互作用しないと考えられる。

本計算による構造最適化前、構造最適化後のL₁₂クラスターの形状をFig. 5.28(a), (b)に各々示した。破線はL₁₂クラスターにおける[0001]方向への高さを示すが、構造最適化後では縮んでいることがわかる。またこの形状が、江草・阿部らによつて示されたFig. 5.7の構造最適化のモデルと酷似しているため、信頼出来る結果を得られたと考えられる。

Table. 5.1: Fig. 5.12(c)の[0001]方向に純Mg層を2層積層させたMg₅₈Zn₆Y₈と8層積層させたMg₂₀₂Zn₆Y₈中のL₁₂クラスターにおけるクラスターエネルギー。

	Mg ₅₈ Zn ₆ Y ₈	Mg ₂₀₂ Zn ₆ Y ₈
E_{Cluster} [eV]	-4.043	-4.046

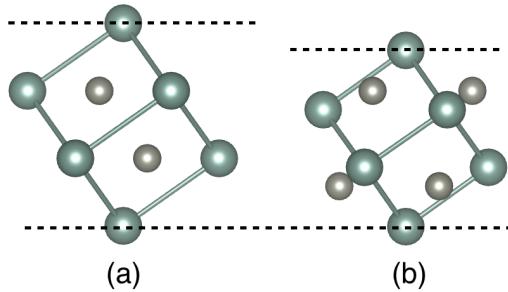


Fig. 5.28: Mg 合金中における (a) 構造最適化前, (b) 構造最適化後の L1₂ クラスターの形状.

不純物クラスター同士の相互作用

次に同一 {0001} 平面上に複数のクラスターが形成された際のクラスター間の相互作用を調べた。本計算では Fig. 5.29 に示したように、Fig. 5.12(c) を 2×2 に拡張したモデルを作成した。クラスターの配置方法は Table 5.2 に示した通りである。

各モデルにおけるクラスター1つ分のエネルギーをTable 5.3に示した。それをお比較するとクラスターエネルギーの差は最大でも0.034eVと小さい値を示した。したがって、前節では[0001]方向でのクラスター間の相互作用はほとんど見られなかつたのと同様に、同一層上にクラスターが並列して配置したとしてもほとんど相互作用しないことが示唆された。

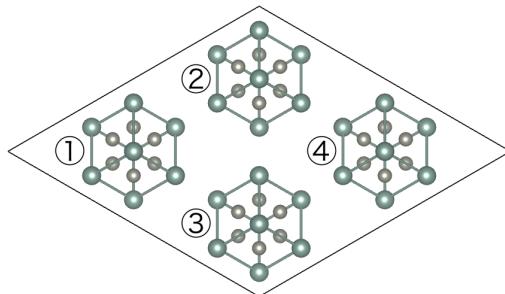


Fig. 5.29: 同一 {0001} 平面上に 4 つのクラスターを含む Mg 合金の格子モデル。溶質原子のみを書き出し、Mg 原子は省略している。

Table. 5.2: クラスターを 1-4 つ配置する際の配置方法。

配置したクラスターの数	1	2	3	4
クラスターの配置場所	1	1, 2	1, 2, 3	1, 2, 3, 4

Table. 5.3: 同一 [0001] 平面上にクラスターを複数配置した際のクラスターエネルギー。配置したクラスターの数とモデルの形状は Table. 5.2 と Fig. 5.29 に対応する。

配置したクラスターの数	1	2	3	4
E_{Cluster} [eV]	-4.059	-4.080	-4.067	-4.046

クラスターの安定位置

LPSO構造の生成過程において、これまでの結果から、ZnとYが濃化した層は積層欠陥が導入しやすいことが示唆された。したがって、hcp-Mg中で両溶質原子が濃化し、L₁₂クラスターもどきを形成し、そこに積層欠陥が入ると仮定できる。以降、L₁₂クラスターを hcp クラスターと呼ぶ。すると hcp-Mg 中の hcp クラスターは fcc-Mg 中の L₁₂ クラスターよりも不安定であると考えられる。そこで両モデル、加えて 6H 構造、14H 構造中のクラスターにおけるクラスターエネルギーを計算し、安定性を比較した。

実際に用いた hcp-Mg 中の hcp クラスターの図を Fig. 5.30 に示した。もちろん hcp 構造中には、局所的に cubic 構造を示す層がないため、立方構造である L₁₂ クラスターをそのまま導入することができない。そこで、Fig. 5.30 で示したように、上段で示した L₁₂ クラスターにおける赤枠中の Zn, Y をそれぞれ hcp-Cluster(a), (b) のように強引に配置し、hcp 構造内にクラスターを作成した。

結果を Table 5.4 に示した。計算前の予想に反して、Fig. 5.30 における hcp-

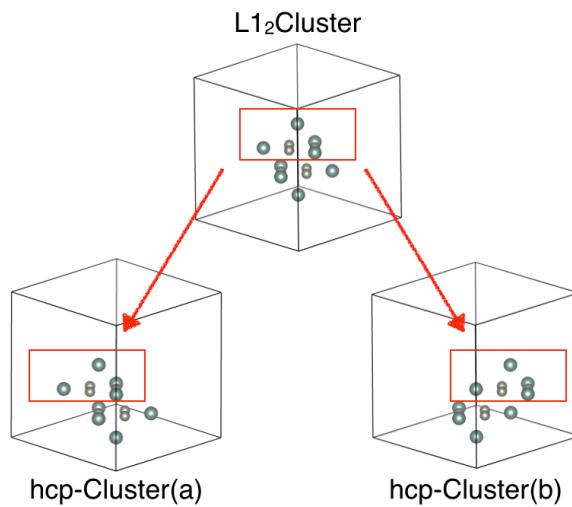


Fig. 5.30: fcc 構造（上段）および hcp 構造（下段）に溶質クラスターを入れたモデルの格子モデル。溶質原子のみを書き出し、Mg 原子は省略している。

Table. 5.4: hcp構造, fcc構造, 6H構造, 14H構造のモデルにZn-Yクラスターを導入した際のクラスターエネルギー.

	hcp(a)	hcp(b)	fcc	6H	14H
E_{Cluster} [eV]	-3.040	-4.418	-3.796	-4.043	-4.046

Cluster(b)で示したクラスターを hcp 構造に導入したモデルが最安定となり、準安定である 14H 構造中のクラスターと比較しても、hcp-Cluster(b)の方が約 0.4eV も低い。この結果から考察するに、溶質原子が濃化した hcp 構造中において、クラスターを形成する前に積層欠陥が入り、そこにさらに溶質原子が濃化することで L1_2 クラスターが形成されると考えられる。

また、最安定となった hcp 構造内におけるクラスターの初期配置と構造最適化後の原子配置を Fig. 5.31(a), (b) に各々示した。

(a) の初期配置においては、緑の白線に囲まれた原子がある程度固まってクラスターを形成しているように見受けられる一方、(b) の構造最適化後の配置では、青と赤の枠線に囲まれた原子がそれぞれのクラスターを形成しているように見える。したがって本計算は、hcp-Mg 中において溶質原子が一箇所に濃化した場合、LPSO 構造で観察される L1_2 クラスターではなく、それを分断したような小さなクラスターが形成されることを示唆している。

クラスターと Zn, Y の相互作用

上述した通り、LPSO 構造は積層欠陥が中距離規則化し、その積層欠陥部に溶質原子が濃化し、 L1_2 クラスターを形成している。またこれまでの結果で Zn と Y が同一層に配置された場合、そこに積層欠陥が入りやすいことがわかっている。そこで hcp 構造中に積層欠陥を入れ、そこ L1_2 クラスターを形成したモデルを作成

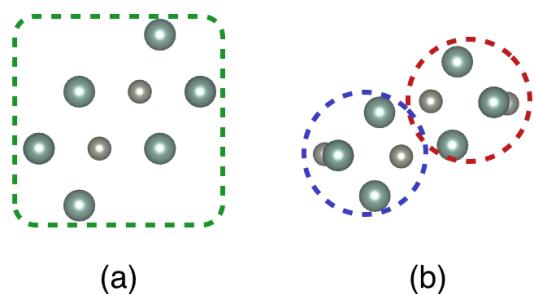


Fig. 5.31: hcp構造に入れた溶質原子の(a)初期配置と(b)構造最適化後の原子配置¹⁰⁾.

し、そこに孤立状態のZn, Yを各々添加し、クラスターと溶質原子の相互作用を調べ、積層欠陥の中距離規則化メカニズムを調べた。

まず[0001]方向に14層のhcpモデルを用意した。そこに積層欠陥を導入するため、2層をfcc構造に替えて、さらにL1₂クラスターを形成した。実際に計算に用いたモデルをFig. 5.32に記した。赤枠の丸で示したように、クラスターから1-6層離れた層にZn, Yを新たに配置した。また、同層内においてもZn, Yを配置する場所を考える必要がある。クラスターの含まれた層より[0001]方向の1-6層離れた層にはA層とC層の2種類の層がある。それぞれの層において3もしくは4種類の配置場所があり、その様子をFig. 5.33に示した。Fig. 5.33は以上より、このモデルではクラスターから1, 3, 5層離れた層はC層、2, 4, 6層離れた層はA層となっており、それに3もしくは4種類の配置場所がある。そのためZn, Yごとに計21モデルで計算を行った。

Zn, またはYを追加したモデルの計算結果をそれぞれFig. 5.34の(a), (b)に示した。両図における赤、青、緑、黄はそれぞれFig. 5.33に対応しており、クラスターの中心から第0-3近接に溶質原子を配置した際の系全体のエネルギーを表している。まずFig. 5.34(a)のZnを追加したモデルの計算結果を確認すると、系全体のエネルギーの差が最大約0.02eVほどである。したがって、Znはクラスターから見てどの位置に配置してもあまり相互作用せず、排除されるわけでも引き寄せられるわけでもないと考えられる。一方、Fig. 5.34(b)のYを追加したモデルの計算結果を確認すると、エネルギー差が最大約0.2eVもある。このエネルギー差はZnを追加した場合に比べ約10倍という大きな差であり、Yはクラスターと大きく相

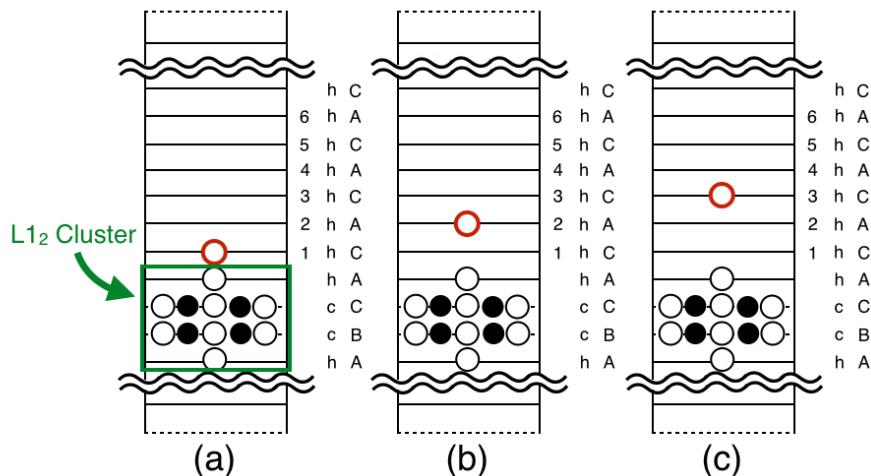


Fig. 5.32: クラスターを導入したモデルに不純物を加えたモデルの模式図。白丸、黒丸は各々Zn, Yを表しており、赤枠の丸は本計算で新たに追加したZn, Yである。緑の太線で囲まれたZn, Yがクラスターを構成している。(a)-(c)はクラスターから追加したZn, Yがそれぞれ1-3層離れたモデルである。

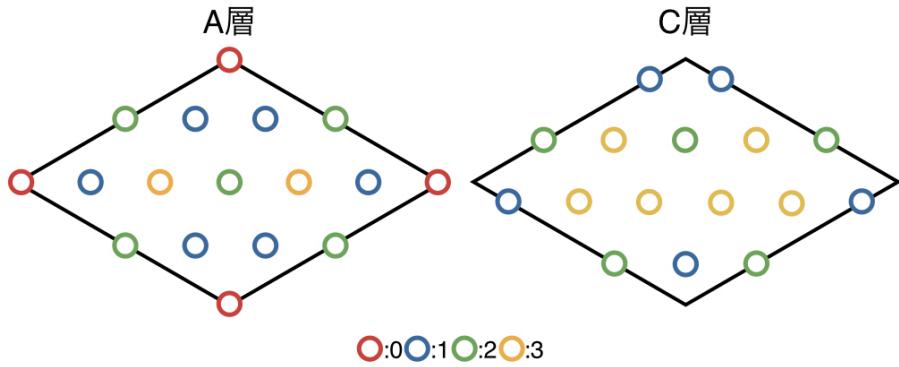


Fig. 5.33: Fig. 5.32 で示したモデルの (0001) 面である A 層と C 層の模式図。赤、青、緑、黄枠の丸はそれぞれクラスターからの第 0-3 近接の原子を表している。

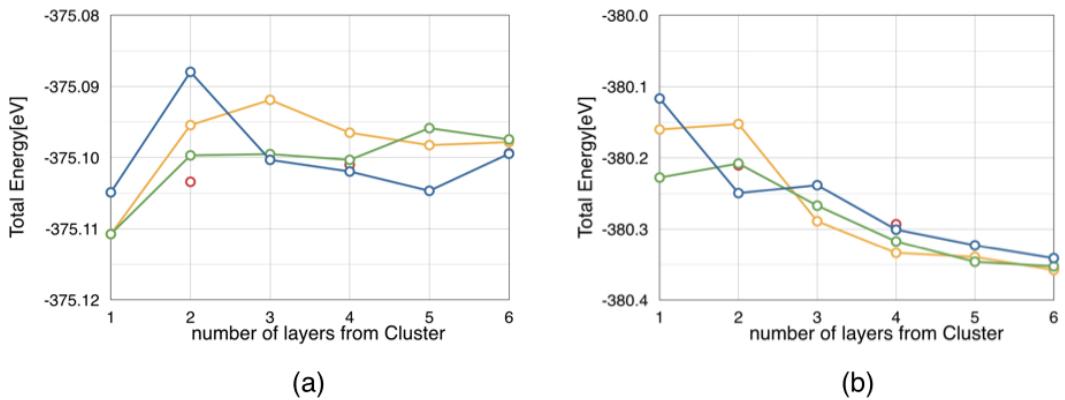


Fig. 5.34: Fig. 5.32, 5.32 で示したモデルに (a)Zn, (b)Y を追加配置したモデルにおける系のトータルエネルギー。

互作用すると考えられる。また、Y はクラスターから遠ざかるほどエネルギー的に安定となっている。加えて、Zn は Y と近い位置関係を取ることでエネルギー的に安定となることから、Zn と Y はペアで拡散し、クラスターからある程度距離をおいた位置に落ち着くと考えられる。したがって、例えば L1₂ クラスターを形成した層に挟まれた Zn と Y はペアで拡散し、その L1₂ クラスターの層の中間で溶質原子の濃化が始まると考えられる。

5.4 議論

Mg 合金の LPSO 構造形成において、積層欠陥の導入が律速するシナリオでは Mg 結晶において積層欠陥の導入、及び中距離規則化が先行し、後に溶質原子が積層欠陥部に濃化する。このシナリオが成立するには純 Mg がアニーリング温度にお

いて18R、あるいは14HなどのLPSO構造が最安定構造とならなければならない。そしてこれを支持する結果が、飯久保らの熱振動効果を取り入れたMg結晶多形における相安定性の第一原理計算によって報告されている。彼らの結果では、アニーリング温度において18R構造が最安定構造とされている。しかし2H-18R構造間の自由エネルギー差は5meVと微小であり、本章で紹介した2H-Mg中のZnとYの配置の違いによるエネルギーの振れ幅は約0.2eVと、構造エネルギー差に比べて20倍もの開きがある。

またZnとYはその相互作用から、ZnがYに追随する形でMg結晶中を拡散することがわかった。そして2H-Mg中においては、両原子が異なる{0001}面に配置されている場合は、最近接に位置する構成が最も安定となる。さらに同一{0001}面に配置されるとより安定化した。さらにZnとYが濃化した面は、不純物が濃化していない層に比べて、積層欠陥エネルギーが2eV以上も低く、積層欠陥が入りやすい。そしてその積層欠陥にさらに溶質原子濃化が促進される機構が示唆された。

次に、Zn、Yの溶質原子は積層欠陥部でクラスタリングすることで、両不純物が孤立した状態に比べて約4eVも安定化した。したがって、積層欠陥部へ溶質原子が濃化すると、即座にクラスタリングすると考えられる。またこのL1₂クラスターは他のL1₂クラスターとほとんど相互作用しないことがわかった。

完全結晶部においてもZnとYが濃化することが木口らの実験によって報告されているが、その溶質原子濃化層において形成されるであろうhcpクラスターはL1₂クラスターに比べて、さらに0.4eVも安定となった。したがってLPSO層の形成過程においては、完全結晶層の溶質原子濃度がある程度まで高まれば、クラスタリングする前に積層欠陥が入り、局所的にfcc構造を形成した後にL1₂クラスターを形成すると考えられる。

またMg結晶中のL1₂クラスターと溶質原子の相互作用について、ZnはL1₂クラスターとの距離に関わらずエネルギー的な変化はほとんどないが、Yはクラスターから離れれば離れるほど安定化することがわかった。これはZnとYはペアで拡散するという結果と複合的に考えると、クラスター付近に存在するZn-Yペアはクラスターから離れるように拡散することがわかった。

仮にhcp-Mg合金中の2箇所の完全結晶部で溶質原子が濃化し、積層欠陥が入つて、さらなる溶質原子濃化からL1₂クラスター層が形成されたと仮定する。するとその2箇所のL1₂クラスターとの相互作用から、両クラスター層に囲まれた孤立状態のZn-Yペアは、クラスターから掃き出されるようにならう。そしてその中間付近では溶質原子濃化により再び積層欠陥が入りやすくなる。このプロセスの繰り返しによってMg結晶における積層欠陥が中距離規則化する可能性が示唆された。

5.5 結言

本章ではMg合金におけるLPSO構造の生成機構について、その構造の積層欠陥の中距離規則化に焦点を当て、「積層欠陥の導入が律速過程である」としたシナリオと「溶質原子の濃化が律速過程である」としたシナリオの2つのシナリオにおける素過程を第一原理計算によって調べた結果を報告した。両シナリオの素過程は以下の通りである。

- 積層欠陥の導入が律速過程

1. 2H-Mg合金中で積層欠陥が周期的に発生する。
2. 拡散した溶質原子が積層欠陥部に濃化し、クラスタリングする。

- 溶質原子の濃化が律速過程

1. 2H-Mg合金中で溶質原子が濃化する。
2. 溶質原子の濃化層で積層欠陥が入る。
3. 溶質原子が濃化した積層欠陥部でクラスタリングする。
4. クラスター層から4層ほど離れた層で、再び溶質原子濃化が始まる。
5. さらにその溶質原子濃化層で積層欠陥が入る。

積層欠陥の導入が律速過程としたシナリオに関して、LPSO型Mg合金が観察されるアニーリング温度においては、通常の2H構造よりもLPSO構造の一つである18R構造が最安定構造であると飯久保らの第一原理計算では示されており、積層欠陥の導入と中距離規則化が溶質原子の濃化よりも律速過程であると主張されているが、構造エネルギー差は5meV以内と微小である。

そこで、次に溶質原子の濃化が律速過程としたシナリオを検討した。このシナリオの是非を調べるためにあたり、Mg中における溶質原子同士、また溶質原子と積層欠陥との相互作用を計算し、結晶中における不純物の拡散挙動を調べた。加えて、Mg結晶中の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た。

これらの計算から得られた結果は以下の通りである。

- Mg結晶中におけるZnとYの挙動

1. Znは積層欠陥と相互作用しないが、一方のYは積層欠陥に強く引き寄せられる。
2. ZnはYに追随する形で結晶中を拡散する。
3. ZnとYが濃化した{0001}面は積層欠陥が入りやすい。

- Mg結晶中におけるL1₂クラスターの安定性と溶質原子との相互作用

1. ZnとYはクラスタリングすることで孤立状態に比べて4eVも安定化する.
2. クラスター同士で相互作用しない.
3. L₁₂ クラスターよりも hcp クラスターの方が 0.4eV も安定する.
4. hcp クラスターは L₁₂ クラスターを 2つに分断したような形状を示す.
5. L₁₂ クラスターと Zn はほとんど相互作用しないが, Y はクラスターと離れるほど安定化する.

以上の結果より, LPSO 構造の生成シナリオは

1. hcp-Mg 結晶中で Zn と Y の不純物濃化が高い完全結晶部で積層欠陥が入る.
2. その積層欠陥部でさらに不純物濃化が加速し, L₁₂ クラスターが形成される.
3. 1-2で形成された 2つの L₁₂ クラスター層に挟まれた Zn と Y は, 両端の L₁₂ クラスターから掃き出されるようにして, その中間層に濃化する.
4. 1-3 を繰り返す.

と考えられる. このプロセスの繰り返しによって Mg 結晶中における積層欠陥が中距離規則化する可能性が示唆された.

ただし, Mg 合金中におけるクラスターの安定性に対する議論では, hcp クラスターが L₁₂ クラスターよりもさらに安定化する. したがって上記の提案したシナリオの実現には, 完全結晶部でクラスターを生成する前に積層欠陥が入る必要があり, この機構は明らかになっていない. しかし本章で詳述した LPSO 型 Mg 合金の生成機構の第一原理計算によって得られた結果は, 今なお明らかになっていない LPSO 構造の生成機構に対し, 積層欠陥の中距離規則化の可能性を示す重要な知見である.

参考文献

- 1) Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, & T. Masumoto, Mater. Trans. **42** (2001) 1172.
- 2) E. Abe, A. Ono, T. Itoi, M. Yamasaki, & Y. Kawamura, Phil. Mag. Lett. **91** (2011) 690.
- 3) A. Ono, E. Abe, T. Itoi, M. Hirohashi, M. Yamasaki, & Y. Kawamura, Mater. Trans. **49** (2008) 990.
- 4) 木口賢紀, 科学研究費補助金・新学術領域研究 シンクロ型 LPSO 構造の材料科学-次世代軽量構造材料への変革的展開- 平成 24 年度研究成果報告書 (2013) pp.82-88.
- 5) H. Yokobayashi, K. kishida, H. Inui, M. Yamasaki, & Y. Kawamura, Acta Mater. **59** (2011) 7287.
- 6) D. Egusa & E. Abe, Acta Mater. **60** (2012) 166.
- 7) S. Iikubo, K. Matsuda and H. Ohtani, Phys. Rev. B **86** (2012) 054105.
- 8) 戸賀瀬健介, 山下裕二郎, 正木 佳宏, 山本洋佑, 西谷滋人, 「鉄鋼材料の加工硬化特性への新たな要求と基礎研究」 材料の組織と特性部会, 加工硬化特性と組織研究会, 日本鉄鋼協会 (2011) pp. 37-43.
- 9) 高村仁一, 「材料強度の基礎」, 京都大学 (1999) p. 102.
- 10) 西谷滋人, 科学研究費補助金・新学術領域研究 シンクロ型 LPSO 構造の材料科学-次世代軽量構造材料への変革的展開- 平成 25 年度研究成果報告書 (2014) pp.96-98.

第6章 結言

本論文では、積層欠陥と溶質原子の相互作用を第一原理計算によって見積もった結果を報告した。またその検討内容は、SiCの熱振動効果を取り入れた自由エネルギー、Si結晶中のドーパントにおける溶解エネルギー、ならびにLPSO型Mg-Zn-Y合金の生成機構の三つである。本章ではこれらの研究で得られた知見を順にまとめた。

SiC結晶多形の振動自由エネルギーの第一原理計算

SiC単結晶を安価に生成する新奇の液相成長法であるMSEの駆動力は、実験温度における3C-SiCの準安定性であると西谷らによつて考えられてきた。そこで熱振動効果と熱膨張を取り入れた第一原理計算から、SiC結晶多形の有限温度の相安定性を検討したところ、

1. 基底状態においては4H、6H-SiCが3C-SiCよりも安定。
2. 热振動効果と热膨張を取り入れると全温度域で6H-SiCが安定。
3. 構造間の自由エネルギー差は最大でも5meV/SiC pair程度。

以上の結果を得た。MSEでは1800°C以上の高温度域においては6H-SiCが成長するという報告もされており、これは我々の計算結果と整合する。しかし1800°Cで4H-SiCが最安定構造であるというMSEの原理と考えられている仮説を再現できなかつた。しかし本計算は窒素などの不純物の混入を一切無視し、また計算原理の特性上、非調和項も取り入れていない。したがつて得られた構造間の自由エネルギー差が非常に微小であることから、それらの影響を踏まえて計算すると、相安定性は容易に逆転する可能性がある。したがつて、窒素不純物を取り入れた自由エネルギー計算や、非調和項を取り入れたモンテカルロ・シミュレーションなどによって相安定性を再検討する必要がある。

Siドーパントの第一原理計算

実験的に調べられたドーパントの積層欠陥部への偏析メカニズムについて、電子構造とドーパント置換による格子ひずみの2つの可能性を第一原理計算によって検証した。まずそのドーパントの積層欠陥部への偏析挙動を調べるため、n型ド

パントである N, P, As, Sb, p型ドーパントである B, Al, Ga, In を Si 結晶中の完全結晶部、または積層欠陥部に各々置換し、ドーパントの溶解エネルギー変化を比較した。それと同時に各モデルにおけるエネルギー準位図を描画し、電子構造変化を調べた。また格子ひずみの効果は Si 純結晶の完全結晶部と積層欠陥部を別々に伸縮させたモデルのエネルギー変化を比較することで検証した。

得られた結果は、

- Si 結晶中におけるドーパントの偏析挙動

1. Al, Ga, In (p型ドーパント), P, As, Sb (n型ドーパント) は積層欠陥部に濃化することで溶解エネルギーが低下し、その偏析エネルギーは 0.1eV にもなる。
2. B は積層欠陥部に隣接する完全結晶部に濃化するモデルが最安定。
3. N は不純物濃度によって挙動が変化し、濃化層が定まらなかった。

- ドーパント置換時の電子構造変化

1. p型ドーパントの Al, Ga, In を積層欠陥部に置換した時、完全結晶部へ置換した時に比べて価電子帯のエネルギーレベルが低下する。
2. n型ドーパントの P, As, Sb を置換した場合、溶解エネルギーに対応するように不純物準位が上下し、積層欠陥部に置換した場合、完全結晶部に置換時に比べて不純物が低下する。

- Si 純結晶中の格子歪みの効果

1. 完全結晶部に比べて、積層欠陥部は {0001} 方向に収縮しにくく、伸張しやすい。
2. しかしそのエネルギー的利得は小さく、As を置換時で得られるエネルギーの低下は 1meV 程度。

の通りである。ドーパントの偏析挙動の予測は、大野らによる P, As, Sb, Ga は積層欠陥部に偏析し、B は偏析しないという実験結果と整合する。またドーパントの偏析に格子歪みの影響は少ないという予測も、Arias と Joannopoulos らの Ge 半導体中におけるドーパント偏析の第一原理計算による主張と同じであり、信頼できる結果であると考えられる。また、これまでドーパント偏析の是非は n型、p型で区分されると考えられてきたが、本結果はその予測を否定し、ドーパントタイプに区分されないことを示した。n型ドーパントの偏析は不純物準位の低下によるという点に関してはこれまでの定説と同じだが、p型ドーパントにおいても積層欠陥部への偏析によって、価電子帯そのものが下がり、安定化するという全く新しい知見を示した。

LPSO型Mg合金の生成機構の第一原理計算

Mg合金におけるLPSO構造は積層欠陥の中距離規則化に伴い、その積層欠陥部にZn, Yが濃化し $L1_2$ クラスターを形成するという特徴を有する。そのLPSO構造の生成機構について、その構造の積層欠陥の中距離規則化に焦点を当て、「積層欠陥の導入が律速過程である」としたシナリオと「溶質原子の濃化が律速過程である」としたシナリオの2つのシナリオにおける素過程を第一原理計算によって検討した。両シナリオの素過程は以下の通りである。

- 積層欠陥の導入が律速過程
 1. 2H-Mg合金中で積層欠陥が周期的に発生する。
 2. 拡散した溶質原子が積層欠陥部に濃化し、クラスタリングする。
- 溶質原子の濃化が律速過程
 1. 2H-Mg合金中で溶質原子が濃化する。
 2. 溶質原子の濃化層で積層欠陥が入る。
 3. 溶質原子が濃化した積層欠陥部でクラスタリングする。
 4. クラスター層から4層ほど離れた層で、再び溶質原子濃化が始まる。
 5. さらにその溶質原子濃化層で積層欠陥が入る。

積層欠陥の導入を律速過程としたシナリオに関して、LPSO型Mg合金が観察されるアニーリング温度においては、通常の2H構造よりもLPSO構造の一つである18R構造が最安定構造であると飯久保らの第一原理計算では示されており、この結果はこのシナリオを支持するものである。しかしその構造間の自由エネルギー差は5meV以内と微小である。

そこで、次に溶質原子の濃化が律速過程としたシナリオを検討した。このシナリオの是非を調べるためにあたり、Mg中における溶質原子同士、また溶質原子と積層欠陥との相互作用を計算し、結晶中における不純物の拡散挙動を調べた。加えて、Mg結晶中の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た。

これらの計算から得られた結果は以下の通りである。

- Mg結晶中におけるZnとYの挙動
 1. Znは積層欠陥と相互作用しないが、一方のYは積層欠陥に強く引き寄せられる。
 2. ZnはYに追随する形で結晶中を拡散する。
 3. ZnとYが濃化した{0001}面は積層欠陥が入りやすい。

- Mg 結晶中における L1₂ クラスターの安定性と溶質原子との相互作用

1. Zn と Y はクラスタリングすることで孤立状態に比べて 4eV も安定化する.
2. クラスター同士で相互作用しない.
3. L1₂ クラスターよりも hcp クラスターの方が 0.4eV も安定する.
4. hcp クラスターは L1₂ クラスターを 2 つに分断したような形状を示す.
5. L1₂ クラスターと Zn はほとんど相互作用しないが, Y はクラスターと離れるほど安定化する.

以上の結果より, LPSO 構造の生成シナリオは

1. hcp-Mg 結晶中で Zn と Y の不純物濃化が高い完全結晶部で積層欠陥が入る.
2. その積層欠陥部でさらに不純物濃化が加速し, L1₂ クラスターが形成される.
3. 1-2 で形成された 2 つの L1₂ クラスター層に挟まれた Zn と Y は, 両端の L1₂ クラスターから掃き出されるようにして, その中間層に濃化する.
4. 1-3 を繰り返す.

と考えられる. このプロセスの繰り返しによって Mg 結晶中における積層欠陥が中距離規則化する可能性が示唆された.

ただし, Mg 合金中におけるクラスターの安定性に対する議論では, hcp クラスターが L1₂ クラスターよりもさらに安定化する. したがって上記の提案したシナリオの実現には, 完全結晶部でクラスターを生成する前に積層欠陥が入る必要があり, この機構は明らかになっていない. しかし本章で詳述した LPSO 型 Mg 合金の生成機構の第一原理計算によって得られた結果は, 今なお明らかになっていない LPSO 構造の生成機構に対し, 積層欠陥の中距離規則化の可能性を示す重要な知見である.

謝辞

本研究を進めるにあたり、多くの方々にお世話になりました。私が研究室に所属させて頂きました期間は約7年間にも及び、関西学院大学理工学部の西谷滋人教授には、終始、丁寧かつ熱心なご指導をして頂きました。また渡蘭という大変貴重な機会も与えて頂きました。深謝の限りで、御礼の言葉もございません。本当にありがとうございました。

渡蘭時に TU Delft でお世話になりました Mercel H. F. Sluiter 准教授にも感謝を申し上げます。3ヶ月間と短いオランダでの生活でしたが、そこでの手厚いサポート、ならびに私の研究に対するご助言は非常にありがとうございました。研究活動に従事することが出来ました。その短期間で構築したコード、および計算結果が計 100GB にも及び、そのデータを西谷研究室に転送するのに苦労したのは良き思い出です。ここに深く感謝の意を表します

また私の大学・大学院に進学する機会を与えて下さり、あらゆる面で私を支えてくれた家族にも深く御礼申し上げます。途中、癌を患い、入院するというアクシデントもございましたが、家族の存在が僕の支えとなり、なんとか博士課程を修了する運びとなりました。感謝の念に堪えません。

最後になりましたが、関西学院大学理工学部西谷研究室にて関わった全ての方々に深く御礼申し上げます。また今後の西谷研究室の益々のご発展、ご多幸を心よりお祈り申し上げます。本当にありがとうございました。

発表論文

1. 西谷滋人, 竹田諒平, 石井英樹, 山本洋佑, 金子忠昭, “擬調和振動子近似による振動自由エネルギーの第一原理計算”, 日本金属学会誌 **73**, 特集「計算材料科学・工学の最前線 (1)」(2009/5) pp. 566-570.
2. 戸賀瀬健介, 山下裕二郎, 正木佳宏, 山本洋佑, 西谷滋人, 「鉄鋼材料の加工硬化特性への新たな要求と基礎研究」材料の組織と特性部会, 加工硬化特性と組織研究会, (2011/3, 日本鉄鋼協会) pp. 37-43.
3. S. R. Nishitani, K. Togase, Y. Yamamoto, H. Fujiwara, & T. Kaneko, "Silicon Carbide", edited by Moumita Mukherjee, (InTech 2011) ISBN 978-953-307-348-4, pp. 53-68.
4. Y. Yamamoto, Y. Sakamoto, Y. Masaki, & S. R. Nishitani, "First Principles Calculations of Solute Ordering in Mg-Zn-Y Alloys", Mat. Trans. **54** (2013) 656.
5. Y. Yamamoto, K. Togase, Y. Ohno, I. Yonenaga, & S. R. Nishitani, "First principles calculations of solution energies of dopants around stacking faults in Si crystal", Jpn. J. App. Phys. **53** (2014) 061302.