

学位論文題名

面心立方格子および面心立方副格子をもつ相の相安定性

—立方格子から正方格子へのずれを考慮した解析—

学位論文内容の要旨

本論文は、理論的な立場から合金系の相安定性に注目したものである。その目的は、モデルの改良、拡張の積み重ねにより信頼し得る状態図や熱力学的性質の導出、さらに競合相における相関係や安定相の成因に対する本質的な理解を得ることにある。これまでの理論計算では原子間相関や原子間相互作用力の及ぶ範囲を広げることにより、より確かな結果が得られてきた。しかし、必ずしも全ての計算が実験結果を再現するとは限らず、その多くは定性的な議論の範疇である。さらに計算の対象も、限られた系の、限られた結晶構造間の相安定性である。このような原因の一つは格子モデルにおける種々の制約である。従来の理論計算では、格子点上での原子の置換によって得られる規則相や相分離相が対象であり、格子点からの原子のずれや格子の対称性の変化が考慮されていない。

本論文は、格子モデルの改良の一貫として、立方格子から正方格子へのずれを考慮した解析を行う。立方格子から正方格子へのずれの現象は単純なものから複雑なものまで種々ある。ここでは、fcc格子、あるいはfcc副格子をもつ結晶の立方格子から正方格子へのずれを対象とし、そのずれに付随する現象ができるだけ単純で明確な系に絞る。具体的にはCuAu, ZrO_2 , Pt_3Al およびIII-V族混晶半導体である。これらはそれぞれ原子の規則配列、原子の規則的変位、および外部拘束に伴って立方格子から正方格子へのずれを示す系である。以下にその概要を示す。

第2章では、 $L1_0$ 規則相をもつCuAuを取り上げた。ここでは原子の規則配列にともなって立方格子から正方格子へのずれが発生する。CuAuを含むCu-Au系の相安定性は古くから理論計算の対象とされてきた。しかし、 $L1_0$ 規則相もfcc不規則相と同じ立方格子を仮定してきた。本章では、従来の立方格子モデルをa軸とc軸の格子定数を独立変数とした正方体格子モデルに拡張した。この計算を通して、 $L1_0$ 規則相は正方歪によりさらに安定化され、 $L1_0$ 規則-不規則変態温度が従来の計算結果と比べ約200K高くなることを示した。この安定化は、正方歪という系の状態を表す自由度が増えたことに起因する。また正方歪を考慮したCuAuの熱力学的性質やCu-Au系の状態図の計算結果は従来の計算結果に比べ実験値に近づく傾向のあることを実証し、正方歪を考慮することの有用性を強調した。

第3章、第4章では、 ZrO_2 および Pt_3Al を取り上げた。これらはいずれも原子の規則的変位にともなって立方格子から正方格子へのずれが発生する。この問題の理論的な解析には格子変形だけでなく原子の変位を考慮した格子モデルが必要である。しかし、原子の変位の取扱いの複雑さに加え、格子変形を考慮した格子モデルの改良は现阶段では困難な状況にある。ここでは格子変形の原因となる原子の規則的変位のみ注目した格子モデルを構築した。この格子モデルは実際の現象を取り扱うための初期の段階に位置づけられ、最終的な格子モデルへの基礎を与えるものである。

第3章では、 ZrO_2 における酸素イオンの規則的変位に注目した。 ZrO_2 は高温ではfcc副格

子をもつ蛍石型結晶構造が安定であるが、温度が低くなると正方格子の結晶構造に相変態する。この立方格子からのずれは酸素イオンがc軸方向に規則的に変位することによって生じる。本章では、この酸素イオンのc軸方向への規則的変位を取り扱った格子モデルを提示した。この考え方はc軸方向への酸素イオンの変位をスピンと見なし、これをスピンモデルとして取り扱うことである。この計算を通して、酸素イオンの変位に関する規則-不規則変態を再現することができた。さらに酸素イオンの変位に対して長距離規則度を定義し、相変態の様子を明らかにした。

第4章では、Pt₃AlにおけるPt原子の規則的変位に注目した。Pt₃Alは高温では立方格子のL1₂相が安定であるが、温度が低くなると正方格子のD0_c相に相変態する。この立方格子からのずれは(002)面内のPt原子が回転するように規則的に変位(回転変位)することによって生じる。本章では、この平面内の回転変位を取り扱った格子モデルを提示した。この取扱いには、二次元正方格子を仮定し、その格子点上における原子の変位を連続体に拡張したクラスター変分法に適用した。さらに、Pt₃Alで見られるPt原子の回転変位の対称性を満足させる方法を提案した。ここで原子の回転変位は格子点付近の原子の存在確率分布をもって表現した。その結果、低温では回転変位した分布が安定であるが、温度が高くなるとあたかも熱振動が激しくなるようにその分布が広がり、変態温度で回転変位の分布が消失することを明らかにした。

前節までの自発的な立方格子からのずれと対照的に、第5章では、外部拘束による立方格子から正方格子へのずれを対象とした。ここではfcc副格子をもつ閃亜鉛鉱型構造のIII-V族混晶半導体を取り上げた。この材料はバルク状態では溶解度ギャップをもつ相分離型の相安定性を示す。しかし、基板上的薄膜(エピタキシャル層)は基板からの二次元的な弾性拘束を受け、立方格子の結晶が正方格子に変形している。このときバルク状態で相分離したものが単相の固溶体となったり、規則相が出現したりする。この相反する性格をもつIII-V族混晶半導体に対し、まず12種類に及ぶ系をもって、バルク状態における相安定性の包括的な解析を行った。相分離の起源と規則相形成の可能性を、弾性エネルギーと化学エネルギーを定義し、それに基づいて考察を加えた。相分離は系を構成する原子のサイズミスマッチに基づく弾性エネルギーの寄与によりもたらされていることを明らかにした。しかし、これらの系は潜在的に規則相形成の化学的駆動力を有している。もし相分離をもたらす弾性エネルギーの寄与が緩和されれば規則相の出現が可能であることを示した。一方、基板上的エピタキシャル層に対して、弾性論を用いて格子変形に要する歪エネルギーを求めた。この歪エネルギーを正則体近似に取り入れ、基板からの弾性拘束下における相安定性を解析した。その結果、エピタキシャル層の状態図はバルク状態と同様に溶解度ギャップをもつ相分離型を示した。しかし、相境界線はバルク状態と比べ低温側にシフトしている。これは歪エネルギーが固溶体の全エネルギーを負の方向に押し下げることに起因する。すなわち、基板からの弾性拘束は固溶体を安定化させる効果を持つ。以上のバルク状態およびエピタキシャル層における相安定性の知見は半導体の材料設計において有益な情報を与えるものである。

本論文は、原子置換型の相変態に重点を置いた従来の理論計算に対し、この分野でほとんど未開拓な領域の格子変形や原子の変位を取り入れた格子モデルを構築するための先駆的な成果である。さらに、半導体産業では無視できないエピタキシャル層の相安定性を基板からの弾性拘束による格子変形と言う立場から明らかにしてきた。以上の成果は相安定性の理論体系の構築にあたり有益な指針を与えるだけでなく、材料の相安定性に対する本質的な理解の糸口をも与えるものである。

学位論文審査の要旨

主査 教授 鈴木 朝夫
副査 教授 石井 邦宜
副査 教授 高橋 平七郎
副査 助教授 毛利 哲夫

学位論文題名

面心立方格子および面心立方副格子をもつ相の相安定性

—立方格子から正方格子へのずれを考慮した解析—

本論文は、面心立方格子及び面心立方副格子をもつ相の相安定性を、統計熱力学の手法であるクラスター変分法を用いて取り扱ったものである。クラスター変分法は、多粒子系の統計的性質を解析する手法として発展してきたが、合金系への適用においては、主として、高い対称性を有する立方格子系に限定されている。現実の合金結晶にみられるような正方格子歪の導入による立方格子系からのズレや、局所的な格子緩和による単位格子の対称性の低下は、陽には取り扱われていない。本論文ではこの問題点に対して、異なる正方格子歪の発現形態を示す4種類の合金相を対象に、クラスター変分法に基づく計算を試みその手法の拡張を図ったものであり、全6章より構成されている。

第1章では、クラスター変分法に基づくこれまでの理論計算を中心に本論文の背景を紹介し、対象とした4種類の系と正方格子歪との関連を論じている。

第2章では、正方格子歪を示す第一の系としてCu-Au系のCuAuL1₀規則相を取り上げている。この系は古くから規則-不規則変態の代表例として幾多の相安定性の計算の対象にされ、昨今では電子論によるエネルギー計算と組み合わせた第一原理計算が遂行されるまでに至っている。しかしL1₀規則相は、従来の計算では完全な立方晶として取り扱われ、現実の系における正方格子歪は無視されている。このような仮定から派生したと思われる平衡状態図のトポロジーや種々の熱力学量の実験値と理論値との矛盾が指摘されている。かかるこれらの点に言及した上で、正方格子歪を取り入れた簡単な現象論的計算を行い、平衡状態図の全体的な形状が正方格子歪の導入によって改善され得ることを示している。

第3章では、全原子が一様に変位する上記の例とは異なり、正方格子への転移に伴い単位胞内の各原子が規則的な変位を示す例としてZrO₂を取り上げている。

る。この相は高温で面心副立方格子をもつ蛍石型構造が安定であるが、低温になると、酸素イオンのc-軸方向への規則的変位を伴った正方格子へと変態するものである。ここでは酸素イオンの変位が規則性を示す状態を低温の正方格子、不規則になる状態を高温の立方格子と想定し、立方-正方格子変態を不規則-規則変態とみなしてクラスター変分法の適用を試みている。適切に選択した原子間相互作用エネルギーの下では、この変態の記述が可能であることを算出した規則度の温度依存性から示唆している。

第4章では、原子の規則的変位が正方格子への変態を発現する第二の例としてPt₃Alを取り上げている。この相は高温で安定な立方晶が温度の低下に伴い(002)面内のPt原子が規則的な回転的変位をすることによって、正方晶(D0₃相)へ変態するものである。ここでは(002)面内の回転変位のみに着目しこれを二次元の問題として取り扱い、昨今提案されているクラスター変分法の連続体への記述形式を応用している。計算結果は単純な原子間相互作用ポテンシャルの下でも、回転変位の発現とそれに伴う構造の安定化に相関のあることを示している。

第5章では、最後の例として(Ga, In)Asなどの面心立方副格子を持つ閃亜鉛鉱型構造のIII-V族混晶半導体を取り上げている。この材料は自由空間における拘束のない状態では相分離するが、基盤上にエピタキシャル成長させた場合には基盤から拘束をうけて正方格子へと変態し、さらには固溶体化もしくは規則化を生じることが報告されている。ここでは種々の仮想規則相やランダム固溶体の生成エネルギーを弾性エネルギー成分と化学エネルギーの成分に分離し、相分離及び規則化の微視的起源について考察を加えている。そして、多くのIII-V族混晶半導体に共通して、相分離がサイズミスマッチにともなう弾性エネルギーの寄与によるものであり、かつ規則化のための大きな化学的駆動力が内在していることを明らかにしている。さらに基盤上のエピタキシャル相を正方格子と想定し、正則溶体近似と弾性論を組み合わせた平衡状態図の計算から、基盤からの拘束が固溶体を安定化させることを示している。

第6章は、結論ならびに展望を述べている。

以上を要するに、本論文は正方格子歪を有する系の相安定性を理論計算に取り上げ、4種類の正方格子相に対してクラスター変分法を応用し、定式化を試みたものであり、これらの成果は合金相に頻出する正方晶歪の理論的取り扱いの可能性を示したものであり、材料工学上寄与するところ大である。よって著者は北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。