

京都大学	博士（工学）	氏名	Lee Gyeongseo
論文題目	Hydrogen diffusion in α -Al ₂ O ₃ and α -Ga ₂ O ₃ by first principles calculation (α -Al ₂ O ₃ および α -Ga ₂ O ₃ 中の水素拡散についての第一原理計算)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、理論計算により α-Al₂O₃ と α-Ga₂O₃ のプロトン拡散を定量的に検討した結果をまとめたものである。具体的には、密度汎関数法に基づいた第一原理計算により α-Al₂O₃ と α-Ga₂O₃ 中の水素の電荷状態を評価し、最も安定な状態と考えられるプロトンについて、その拡散経路とエネルギー障壁を求めたうえで、拡散のマスター方程式に基づき、プロトンの拡散係数を評価している。本論文は4章から構成されている。</p> <p>第1章は序論であり、研究背景および研究目的を述べ、論文全体の構成を示している。酸化ガリウム Ga₂O₃ は、次世代パワーデバイスとして注目されているワイドバンドギャップ半導体で、数種の多形構造の存在が知られているが、そのなかで β-Ga₂O₃ が最も安定な相であることが、実験結果と第一原理計算の結果として知られている。半導体応用を目指した薄膜形成実験の多くは、この β-Ga₂O₃ を対象にしたものであったが、最近になり、コランダム構造を有する準安定相である α-Ga₂O₃ 薄膜を、ミスド CVD 法などにより成長させる実験結果が報告されている。α-Ga₂O₃ は β-Ga₂O₃ よりもバンドギャップが大きく、同じコランダム構造を有するアルミナ (α-Al₂O₃) 基板に薄膜成長させやすく、また α-Al₂O₃ と広い組成範囲で固溶体を作ることでバンドギャップ制御が容易であるという長所がある。しかし水系のミスドを利用して合成した場合、数 100ppm レベルの不純物水素が導入されることが知られている。α-Ga₂O₃ をパワーデバイスとして利用する際には、この不純物水素が電気的特性に影響を及ぼす可能性が高いが、未だ α-Ga₂O₃ 中での水素拡散に対する実験的な報告はない。本論文は、第一原理計算を用いて α-Al₂O₃ と α-Ga₂O₃ のプロトン拡散を評価することを目的としている。</p> <p>第2章では、拡散についての計算を行う前に、α-Al₂O₃ と α-Ga₂O₃ について3種の荷電状態での水素形成エネルギーを計算している。密度汎関数法における交換—電子相関エネルギー汎関数に対する近似として、広く用いられている一般化勾配近似と、精度が高いが長い計算時間を必要とする混成汎関数（ハイブリッド汎関数）近似の結果を比較している。計算の結果、+1の電荷状態、すなわちプロトン状態にある場合が、中性状態（0電荷）、あるいはヒドリド状態（-1電荷）の場合に比べて、フェルミエネルギーの広い範囲で最も形成エネルギーが低く、侵入型水素は主にプロトンの形で存在することを確認している。本論文での計算は、以下では一般化勾配近似に基づいて行われている。</p>			

京都大学	博士（工学）	氏名	Lee Gyeongseo
<p>第3章では、プロトンの拡散経路とエネルギー障壁を調べるために、結晶の非対称要素内にグリッドを切り、その位置にプロトン置いて第一原理計算を行い、求められたエネルギーをもとに結晶全体でのプロトンのポテンシャルエネルギー曲面を求めている。そして、その結果をもとに、ナッジド弾性バンド法を利用して、プロトンの拡散経路を定量的に評価している。その結果、$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ は同様の拡散挙動を示すことが見いだされている。プロトンの長距離拡散はコランダム構造の[100]方向のジャンプと [001]方向のジャンプの繰り返しで記述でき、拡散の律速過程になる[001]方向の障壁は $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ の方が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ より僅かに低いことを明らかにしている。このように得られたプロトンの拡散経路とエネルギー障壁の計算結果をもとに、拡散のマスター方程式に基づき、プロトンの拡散係数を導出している。$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ については、奥山らによる実験報告があり、本計算結果は、それによく一致している。拡散係数のアレニウスプロットから求められた活性化エネルギーは、実験の 0.82eV に対し、計算では 0.84eV であった。さらに、[001]方向と[100]方向の拡散係数の差は小さいことを明らかにしている。$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ についてのプロトン拡散の実験は、これまで報告例がないが、本論文での計算の結果、拡散係数は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ よりも少しだけ大きく、500 K で $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度であることを見いだしている。$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ についてのプロトン拡散の活性化エネルギーは、0.78eV であった。</p> <p>第4章は総括であり、本論文で得られた成果について要約している。本論文では、密度汎関数法による第一原理計算により、$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ 中の水素不純物の挙動について定量的に解明した。拡散係数は 500K 以下の温度では $10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ 以下と極めて小さいことを見いだしている。この情報は、$\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ をパワーデバイス等に応用する際に重要と考えられる。</p>			