

分子動力学法を用いた結晶性材料の粒界構造とエネルギー評価

池田, 賢一
九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門

<https://doi.org/10.15017/1467683>

出版情報 : 九州大学情報基盤センター広報 : 全国共同利用版. 6 (3), pp.167-173, 2007-03. Computing and Communications Center Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

分子動力学法を用いた結晶性材料の粒界構造とエネルギー評価

池田 賢一*

1. はじめに

一般に金属、半導体、セラミックスなどの構造材料や機能材料のほとんどは、多くの結晶粒によって構成される多結晶材料である。多結晶材料中に存在する個々の結晶粒は単結晶だが、隣り合う結晶粒の向きが異なるため、界面が形成される。以前は、多結晶材料中に含まれる粒界の性質は全て同一であると考えられていたが、1960年代から粒界に関する基礎的な研究が行われた結果、粒界には個性があり、力学的特性や電気的特性などの諸特性が粒界の性格に強く依存することが知られるようになった。材料の諸特性に影響を与える粒界性格とは、粒界を挟む二つの結晶の相対方位関係で表わされる。粒界は、構成する二つの結晶の共通回転軸方位と回転角により、完全に方位関係が一致する。一般にこの共通回転軸、回転角および粒界面方位をパラメータとして、粒界性格を記述する。したがって、材料を構成する粒界の性格を制御することができれば、特性のよい材料を設計することができるため、個々の粒界の情報を得ることは重要である。特に粒界性格は相対方位関係で決定するため、粒界を構成する原子構造の知見は必要不可欠である。そこで本研究では、分子動力学(Molecular Dynamics; MD)法を用いて種々の結晶性材料の粒界原子構造とエネルギーを評価し、透過型電子顕微鏡法(TEM)による実験結果等との関係について明らかにすることを目的とした。本報告では、モリブデンと銅を用いた研究結果について示す。

2. モリブデンの粒界構造、粒界エネルギーおよび粒界破壊強度⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾

b.c.c.金属であるモリブデン(Mo)は、室温付近に延性-脆性遷移温度があり、遷移温度以下では著しい粒界破壊を示すことが知られている。しかし、全ての粒界が破壊するのではなく、個々の粒界に破壊強度の違いが生じることがこれまでの研究により明らかにされた。そこで本研究では、粒界を一つだけ含んだ双結晶試料を数種類作製し、その粒界破壊強度の粒界性格依存性について検討した。また、各試料の粒界原子構造を高分解能TEMにより解析し、MD法を用いて得た原子構造との比較を行った。粒界エネルギーの評価については、作製した双結晶試料を熱処理し、得られた粒界溝からThermal Grooving法により実験的に算出した結果とMD法により得られた計算結果との比較を行った。用いた双結晶は粒界面に平行な共通回転軸として<001>を有し、粒界面を挟む二つの結晶粒が鏡面对称になる<001>対称傾角粒界において回転角(傾角)を変化させたものである。これらの双結晶試料において、粒界が中心に入るように曲げ試験片を作製し、液体窒素中で4点曲げ試験によりその破壊強度を測定した。図1は破壊強度の傾角依存性を示したものである。破壊強度は傾角に強く依存し、傾角が0°と90°になる単結晶に近くなるにつれて、その強度が大きくなることが明らかになった。

*九州大学大学院総合理工学研究院融合創造理工学部門 E-mail: ikeda@mm.kyushu-u.ac.jp

†同一結晶構造を有する結晶粒の界面を結晶粒界(粒界)、異なる結晶構造を有する結晶粒の界面を異相界面と区別するが、本報告では、粒界についての研究事例を紹介する。

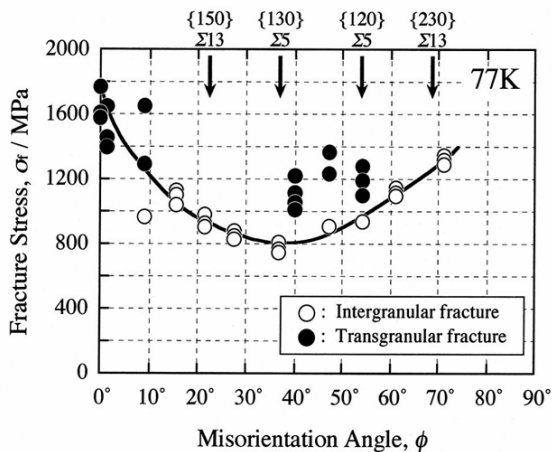


図 1 Mo<001>対称傾角粒界の粒界破壊強度の傾角依存性

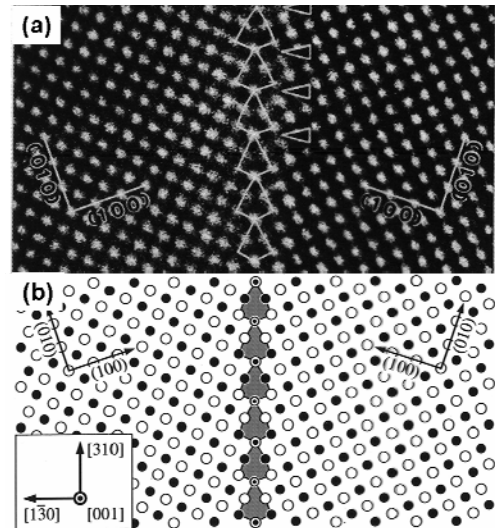


図 2 Mo<001>{130}Σ5 対称傾角粒界の高分解能電子顕微鏡像と MD 法によって得られた原子構造

図 2 は、作製した結晶粒界の高分解能 TEM 像とその方位関係にある MD 法による最安定構造である。本研究で用いた MD 法では、原子間ポテンシャルとして Finnis-Sinclair 型の多体間ポテンシャルを用いた。一種類の粒界に対して、数種類の幾何学的に作製した初期構造を準備し、内部エネルギーをもとに計算した粒界エネルギーが最も低くなる構造をその粒界の構造とした。また、{130}Σ5 対称傾角粒界とは、粒界面が{130}面で粒界を挟む二つの結晶粒の方位関係が対応格子理論に基づくΣ値が 5 であることを示している。Σ値とは、粒界を挟む二つの結晶粒の原子を重ね合わせたときに 5 個に 1 個の割合で重なりあう方位関係を示している。したがって、Σ値が小さい粒界ほど、整合性のよい粒界ということになる。実験結果 (図 2(a)) と計算結果 (図 2(b)) を比較すると、非常によく一致していることが分かる。その他の<001>対称傾角粒界についても MD 法による計算結果と実験結果はよく一致した。

図 3 は、本研究で作製した種々の対称傾角粒界を不活性ガス中の熱処理により溝を形成させ、繰返し反射干渉計を用いた粒界溝の角度測定から粒界エネルギーと表面エネルギーの相対値の傾角依存性を示している。粒界エネルギーにおいても傾角依存性があることが明らかになった。中でも、上述したΣ値が低いΣ5 対称傾角粒界において相対値が減少することが分かった。

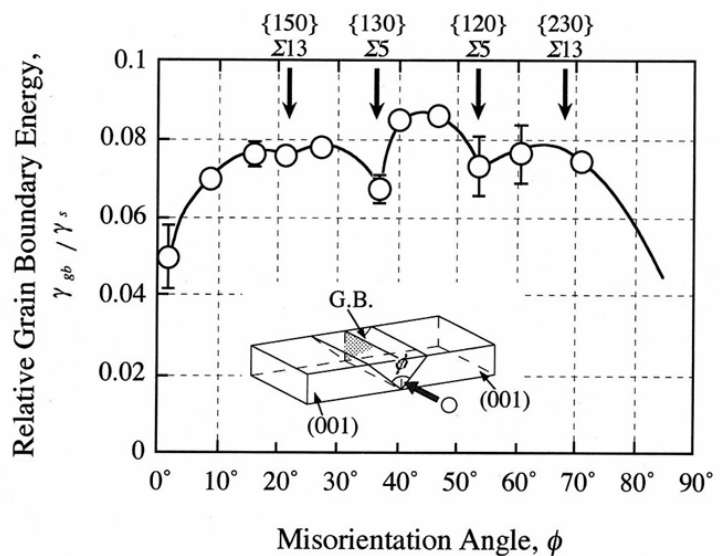


図 3 Mo<001>対称傾角粒界の粒界エネルギーと表面エネルギーの相対値の傾角依存性

図4はMD法によって得られた粒界エネルギーと各粒界の原子構造を示している。粒界エネルギーは図3の実験結果の傾向とよく一致している。また、粒界近傍の最近接原子を結ぶことによって形成される周期構造の組み合わせで構成されていることが分かった。この周期構造を構造ユニットと言い、モリブデンの<001>対称傾角粒界は、{130}Σ5対称傾角粒界の構造ユニットと単結晶の構造ユニットにより、全ての粒界が記述できる、いわゆる構造ユニットモデルが成り立つことが明らかになった。

このように、MD法を用いることで粒界原子構造を予測できることができ、材料設計に関する基礎データを得ることができる。

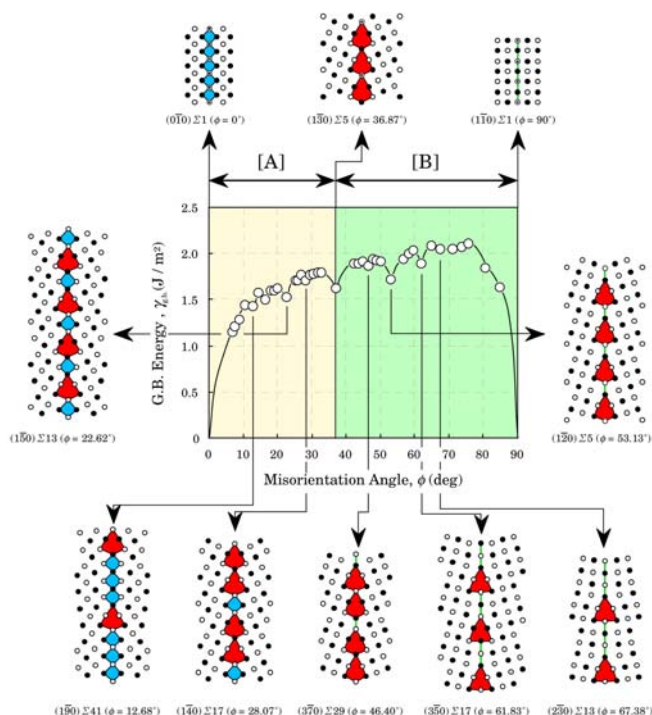


図4 Mo<001>対称傾角粒界の粒界エネルギーとその原子構造の傾角依存性

3. 純銅の<110>対称傾角粒界の粒界エネルギーとその原子構造⁽⁵⁾

近年、大規模集積回路の配線材料に電解めっきによって成膜された純銅が一部実用化されている。銅薄膜における信頼性の問題の一つとして、成膜プロセス時の加熱冷却によりボイドが形成し、断線を引き起こすことが挙げられる。このボイドは双晶境界近傍で起こることから、双晶や粒界の分布状態を制御することが、デバイスの信頼性向上のためには必要となっている。双晶をはじめとする結晶粒界の特性は、モリブデンの結果からも明らかのように力学特性や電気特性などの諸特性と密接な関係があり、その特性を決定する要因としては、純物質の場合は、粒界近傍の原子構造や粒界エネルギーである。したがって、粒界の原子構造とエネルギーを明らかにすることは、銅薄膜だけでなく、様々な用途における材料設計の指針となりうる。

純銅のような積層欠陥エネルギーの低い材料は、再結晶熱処理中に焼鈍双晶を形成するため、<110>共通回転軸を有するΣ3、Σ9対応粒界などが再結晶集合組織形成に大きな影響を及ぼす。すなわち、成膜プロセスにおいても熱処理過程の双晶形成が起こりうることから、これらの粒界についての知見が材料の組織制御の観点からも重要である。そこで、本研究では、双晶境界を含む純銅の<110>対称傾角粒界のエネルギーと原子構造をMD法により求め、これらの傾角依存性を求めた。

MD法による計算には、純銅に適用可能な二体間ポテンシャルである Morse ポテンシャルと多体間ポテンシャルである Long Range Finnis-Sinclair ポテンシャルを用いた。計算条件は、温度 0K、圧力 0.1MPa に制御し三次元周期境界条件を適用した。粒界エネルギーの計算には、完全結晶の内部エネルギーと粒界を導入することによる内部エネルギーの増分を粒界面積で除すること

により求めた. 一つの粒界に対して数種類の初期構造を作成し, 粒界エネルギーが最も低くなる構造をその粒界の原子構造に決定した.

図 5 は, 本研究で得られた純銅の <110>対称傾角粒界の粒界エネルギーの傾角依存性である. 図に示すように, 粒界エネルギーは傾角に強く依存していることがわかった. 特に{111}Σ3 と {113}Σ11 対称傾角粒界において, 大きなエネルギーカuspが認められた. このような傾角依存性は, 異なるポテンシャルを用いても同様であった. {111}Σ3 と

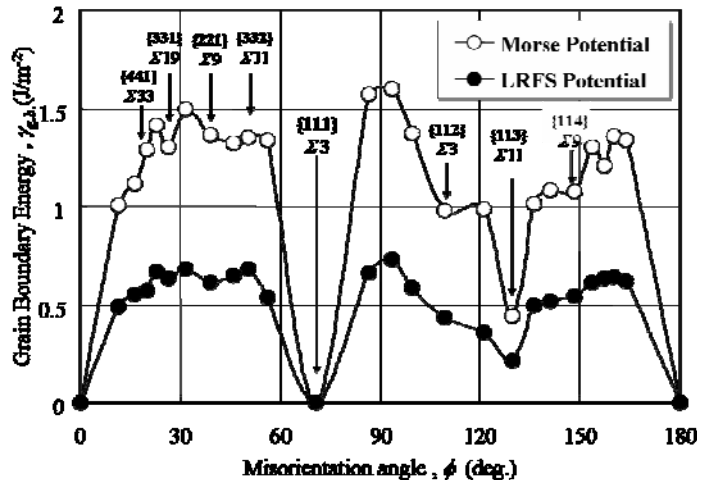


図 5 純銅<110>対称傾角粒界の粒界エネルギーの傾角依存性

{113}Σ11 対称傾角粒界の大きなエネルギーカuspは, これらの粒界が特殊な構造を有していることに起因していると考えられる. 特に{111}Σ3 対称傾角粒界は, 整合双晶境界の方位関係に対応することから, 非常に低いエネルギーを有することが, 容易に理解できる.

そこで, MD 法で得られた全粒界の原子構造を比較した結果, 大きなエネルギーカuspを有する{111}Σ3 と {113}Σ11 対称傾角粒界において, その原子構造が単一の構造ユニットにより構成されることがわかったが, 比較的粒界エネルギーが高い{331}Σ19 対称傾角粒界においても単一の構造ユニットで構成されるという特徴的な結果が得られた. 同じ f.c.c.構造を有する金の{331}Σ19 対称傾角粒界の観察結果⁶⁾と良い一致を示していることから, MD 法で得られた原子構造は妥当であると考えられる. したがって, 単一の構造ユニットで構成される粒界が必ずしも低エネルギーであるとは限らないということが, 純銅の研究より明らかになった. これらの 3 種類の単一

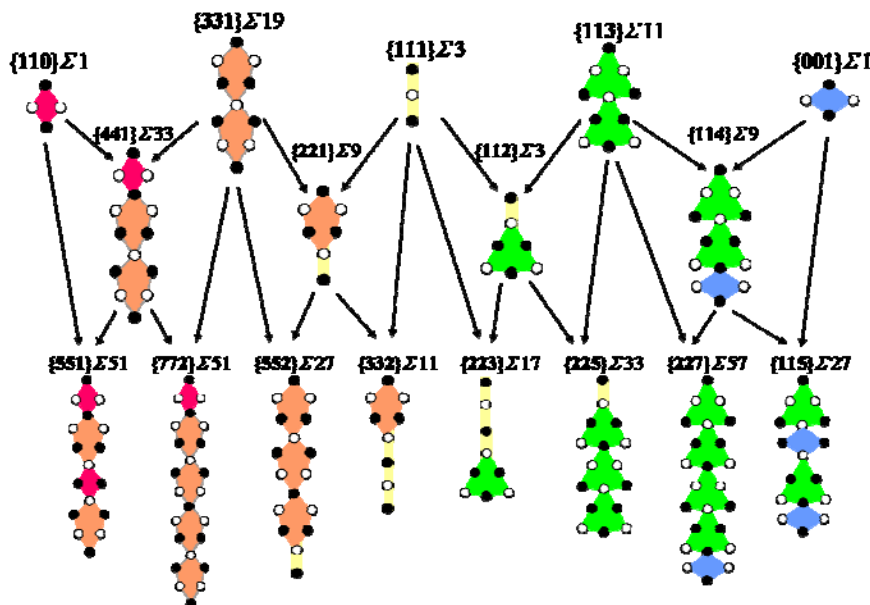


図 6 純銅<110>対称傾角粒界の粒界原子構造の構造ユニットモデルを示す階層図

構造ユニットを有する粒界と, 2 種類の単結晶ユニットにより, 純銅においても全ての粒界が記述できる構造ユニットモデルが成り立つことが明らかになった. 図 6 にその階層図を示す. これらより, すべての純銅の<110>対称傾角粒界は, 5 種類の構造ユニットによって記述できることが明らかになった.

4. おわりに

本報告では、粒界を挟む二つの結晶粒の相対方位関係が原子構造やエネルギーを決定し、粒界の力学的特性などの諸特性に影響を与えることを示した。著者が所属する研究グループでは、モリブデンや銅の他にも、 α -鉄⁽⁷⁾、マグネシウム^{(8), (9)}およびパラジウム^{(10), (11)}などについても粒界構造と粒界エネルギーの傾角依存性を求めている。多くの構造材料や機能材料は、多結晶材で作製されているので、粒界の特性を生かした材料設計を行えば、より高機能な材料を開発することが可能である。その基礎的データとして、粒界原子構造と粒界エネルギーを求めることは重要であり、MD法はこのデータを蓄積するために有効な手法である。

5. 参考文献

- (1) K. Morita and H. Nakashima: Mater. Sci. Eng., **A234-236**(1997) 1053-1056.
- (2) 森田孝治, 中島英治: 九州大学大学院総合理工学研究科報告, **19**(1997) 1-8.
- (3) 森田孝治, 上原雅人, 連川貞弘, 中島英治: 日本金属学会誌, **61**(1997) 251-260.
- (4) 池田賢一, 森田孝治, 中島英治, 阿部弘: 日本金属学会誌, **63**(1999) 179-186.
- (5) 高田尚記, 池田賢一, 吉田冬樹, 中島英治, 阿部弘: 日本金属学会誌, **68**(2004) 240-246.
- (6) W. Krakow, J. T. Wetzel and D. A. Smith: Philos. Mag., **A53**(1986) 739-754.
- (7) 中島英治, 竹内宗孝: 鉄と鋼, **86**(2000) 357-362.
- (8) 周致霆, 黒木康洋, 池田賢一, 吉田冬樹, 中島英治, 阿部弘: 九州大学大学院総合理工学報告, **26**(2004) 333-336.
- (9) 周致霆, 池田賢一, 中島英治: 日本金属学会誌, **69**(2005) 303-307.
- (10) N. Takata, T. Mizuguchi, K. Ikeda, H. Nakashima: Meter. Trans., **45**(2004) 2099-2105.
- (11) 水口隆, 高田尚記, 池田賢一, 中島英治: 日本金属学会誌, **69**(2005) 1010-1015.

謝辞

本研究は、中島英治 教授（九州大学大学院総合理工学研究院）、阿部弘 元教授、吉田冬樹 博士（九州大学大学院総合理工学研究院（現・中山製鋼所））森田孝治 博士（独立行政法人 物質・材料研究機構）、高田尚記 博士（九州大学大学院生（現・大阪大学））のご指導、ご協力により行われた結果である。ここに特記して感謝の意を示す。