

金属とセラミックスの粒界構造と粒成長の関連に関する研究

池田, 賢一
Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

<https://doi.org/10.11501/3180463>

出版情報 : 九州大学, 2000, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

金属とセラミックスの粒界構造と
粒成長の相関に関する研究

池田賢一

①

金属とセラミックスの粒界構造と 粒成長の相関に関する研究

池田 賢 一

目 次

第 1 章	序論	1
1-1	研究の背景	1
1-2	本論文の構成	7
第 2 章	結晶方位と結晶粒界の解析法	9
2-1	Euler 角による結晶方位の記述法	9
2-2	EBSP の原理	10
2-3	対応格子理論	13
2-4	構造ユニットモデル	15
2-5	Euler 角を用いた粒界性格解析法	17
第 3 章	モリブデン対称傾角粒界の原子構造と電子構造	18
3-1	緒言	18
3-2	実験方法	20
3-2-1	分子動力学法	20
3-2-2	DV-X α 分子軌道法	23
3-3	結果および考察	26
3-3-1	粒界エネルギーの傾角依存性	26
3-3-2	構造ユニットモデルを用いた粒界構造の評価	29
3-3-3	DV-X α 分子軌道法による粒界の電子構造解析	35
3-4	結言	41
第 4 章	モリブデン対称傾角粒界の粒界破壊強度と粒界エネルギー ..	42
4-1	緒言	42
4-2	実験方法	43
4-2-1	双結晶試料の作製	43
4-2-2	純化处理	44
4-2-3	粒界エネルギーの評価	45
4-2-4	4 点曲げ試験	45

4-3	結果および考察.....	46
4-3-1	粒界エネルギーの傾角依存性.....	46
4-3-2	粒界破壊強度の傾角依存性.....	48
4-3-3	粒界破壊強度と粒界エネルギーの相関.....	49
4-3-4	不純物元素が及ぼす粒界破壊強度への影響.....	50
4-4	結言.....	51
第5章 モリブデン非対称傾角粒界の微細構造.....		52
5-1	緒言.....	52
5-2	実験方法.....	53
5-2-1	双結晶試料の作製.....	53
5-2-2	透過型電子顕微鏡(TEM)観察.....	55
5-3	結果および考察.....	55
5-3-1	純化材の粒界構造.....	56
(a)	$(3\bar{4}0)/(0\bar{1}0)\Sigma 5$ 対応粒界.....	56
(b)	$(1\bar{1}0)/(1\bar{7}0)\Sigma 5$ 対応粒界.....	60
(c)	$(9\bar{7}0)/(3\bar{1}10)\Sigma 5$ 対応粒界.....	62
5-3-2	未純化材の粒界構造.....	63
(a)	$(3\bar{4}0)/(0\bar{1}0)\Sigma 5$ 対応粒界.....	63
(b)	$(1\bar{1}0)/(1\bar{7}0)\Sigma 5$ 対応粒界.....	66
(c)	$(9\bar{7}0)/(3\bar{1}10)\Sigma 5$ 対応粒界.....	67
(d)	不純物元素が及ぼす粒界構造への影響.....	67
5-4	結言.....	69
第6章 高純度アルミニウム箔の立方体集合組織形成過程.....		70
6-1	緒言.....	70
6-2	実験方法.....	72
6-2-1	試料.....	72
6-2-2	EBSPを用いた結晶方位解析と粒界性格解析.....	73
6-3	結果および考察.....	74
6-3-1	立方体方位粒分布の変化.....	74
6-3-2	結晶粒内のひずみの評価.....	79
6-3-3	立方体方位粒の成長に及ぼす粒界性格の効果.....	81

6-4	結言	86
第7章 気相成長法で作製された炭化ケイ素の結晶成長過程		
7-1	緒言	87
7-2	実験方法	88
7-2-1	試料	88
7-2-2	結晶方位解析と粒界性格解析	89
7-3	結果および考察	89
7-3-1	微細粒試料の結晶方位分布	91
7-3-2	粗大粒試料の結晶方位分布	92
7-3-3	粒界性格分布	94
7-3-4	気相成長 SiC の結晶成長過程	96
7-4	結言	98
第8章 総括		
		99
謝辞		102
参考文献		104

第1章 序論

1-1 研究の背景

金属やセラミックスを用いた構造・機能材料は主に多結晶体であるため、材料中に含まれる結晶粒同士の界面、すなわち結晶粒界が多く存在する。結晶粒界は結晶欠陥の一種であり、構造材料、機能材料の諸特性に強く影響を与えることが知られている。また、これまでの研究によって全ての粒界が同じように材料の特性に影響を与えるわけではなく、各粒界の性格によって異なることが明らかにされてきた⁽¹⁾⁻⁽⁷⁾。したがって、結晶粒界の構造とその特性を明らかにすることは大変重要であり、組織制御を行う材料設計の基礎的な情報になると考えられる。

結晶粒界の構造は、粒界を挟む2つの結晶粒の相対方位差、粒界面方位などの結晶方位に関する内的な要因と不純物元素の偏析等の外的な要因によって大きく変化する。粒界構造の研究は小傾角粒界が刃状転位列で構成されるとする幾何学的な考察⁽⁸⁾から始まったが、これは方位差が 15° 以下の粒界についての理論であり、それ以上の粒界では方位差に依存しない構造を有する⁽⁹⁾と考えられていた。しかし、大傾角粒界の研究が進むにつれて方位差が 15° 以上の粒界構造にも周期構造があり、特定の方位差を有する粒界ではそのエネルギーが単結晶並に低くなることや、力学特性が方位差に強く依存すること⁽¹⁾⁻⁽³⁾が分かった。このように、粒界の原子構造、粒界エネルギーおよび力学的特性等の諸特性は、その相対方位差と粒界面方位で表される粒界性格によって大きく変化することが明らかにされてきた。

対応格子 (Coincidence Site Lattice: CSL) 理論⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾はこのような大傾角粒

界の構造を幾何学的に評価する理論であり、粒界における原子の対応度を示す Σ 値を定義することで粒界の性格が示される。 Σ 値は相対方位を表す 2 つの結晶の共通回転軸方位と回転角が決まれば、一義的に決まる値であるので、全ての結晶粒界について Σ 値を決定することができる。しかし、実際に有意性のある粒界は $\Sigma 29$ 以下の粒界と言われており⁽¹²⁾⁽¹³⁾、このような粒界のことを対応粒界 (Coincidence boundary)、それ以上の Σ 値を有する粒界はランダム粒界 (Random boundary) と定義するのが一般的である。

これまで、粒界構造の理論的な研究⁽¹⁴⁾⁻⁽²⁰⁾は、主に粒界面に対して 2 つの結晶が鏡面对称の関係にある対称傾角粒界が用いられてきた。このような研究では、幾何学的な構造を初期構造として、分子動力学法等によりシミュレーションを行い、粒界エネルギーとその構造を評価している。これにより、粒界エネルギーがその方位差によって系統的に評価⁽¹⁷⁾⁻⁽²⁰⁾されるようになり、幾何学構造から粒界近傍における原子構造を予測できるようになった。さらに、構造ユニットモデル⁽²¹⁾が粒界構造の予測に用いられるようになり、多くの材料の対称傾角粒界を理論的に評価できるようになった。一方、実際の結晶粒界の原子レベルの構造を直接観察する研究⁽²²⁾⁻⁽³⁰⁾も高分解能電子顕微鏡の登場とともに盛んに行われてきた。森田ら⁽³⁰⁾は、モリブデンの対称傾角粒界の双結晶を作製し、高分解能電子顕微鏡法による粒界の微細構造の観察を系統的に行った。その観察結果は、分子動力学法による粒界構造のシミュレーション結果と良い相関関係を有していた。また、不純物元素の挙動は粒界の性格によって変化することも明らかにした。

ところで近年、粒界構造に関して原子レベルの研究に加え、電子レベルの研究⁽³¹⁾⁻⁽³⁷⁾も盛んに行われるようになった。電子構造の計算は、結晶などの周期系を扱うバンド計算法と数～数百原子で構成されるクラスターを扱う分子軌道

法に大別される。また、それぞれの計算手法には、実験や厳密な計算から求めたパラメータを用いて計算を簡略化し、複雑な系や現象の本質を解明する半経験的方法と、計算は複雑だが高精度な情報を得ることができる第一原理的方法がある。香山ら⁽³⁸⁾⁻⁽⁴⁰⁾は、バンド計算法の第一原理分子動力学法を用いて、炭化ケイ素(SiC)やシリコン(Si)などの対称傾角粒界の原子構造と電子構造を求め、高分解能電子顕微鏡観察結果とよく一致した原子構造を計算のみで得ている。また、Ellis ら⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾は DV(discrete variational)-X α 法を開発し、分子軌道法による第一原理計算を容易に行えるようにした。これにより、結晶性材料の電子構造計算の研究⁽³²⁾⁻⁽³⁷⁾⁽⁴³⁾⁽⁴⁴⁾が多くなされるようになった。この DV-X α 法ではバルクや粒界の電子状態を数～数百単位の原子で構成されるクラスターを用いて計算ができるという利点がある。また、クラスター内の原子の位置と原子番号が分かれば、各原子の電子状態密度や、原子間の共有結合性の評価が可能になるので、異種原子で構成されるクラスターについても解析できるという長所もある。Hiratsuka ら⁽⁴⁵⁾はモリブデンと不純物元素間の結合力を両者を含むクラスターを用いて解析を行い、炭素とモリブデンの結合力が他の侵入型元素である窒素や酸素に比べて高いことを示した。Wang ら⁽³²⁾は Ni₃Al の対応粒界における硼素(B)添加の効果について検討を行い、B の添加によって Ni₃Al 粒界近傍の Ni 原子間の結合力が増し、全体的な強度上昇につながると結論づけた。また、セラミックス材料でも DV-X α 法による電子状態解析が行われている。渡辺ら⁽³⁵⁾はアルミナの $\Sigma 7$ 対応粒界、Oba ら⁽³⁷⁾は酸化亜鉛の $\Sigma 7$ 対応粒界の電子状態解析を行い、それぞれ粒界の原子構造観察結果との対応、バリスタ特性との関連について検討を行った。このように電子状態と粒界性格についても系統的に評価できれば、機能材料の材料設計に大いに役立つと考えられる。さらに、電子状態の計算は原子構造計算では困難であった不純物元素の効果につい

ても議論できる。したがって、不純物元素が及ぼす力学特性への影響について考察できると考えられる。

粒界構造の研究は、原子・電子レベルの評価まで進んできており、個々の粒界特性とその粒界構造の相関を検討することが実験と理論を用いて可能になってきた。これまで、双結晶試料を用いた粒界性格と力学特性の相関については多くの研究⁽¹⁾⁻⁽³⁾⁽⁴⁶⁾⁻⁽⁴⁸⁾がなされており、栗下ら⁽²⁾や田中ら⁽³⁾は方位制御を行ったモリブデンの<110>対称傾角粒界の破壊強度の傾角依存性と不純物元素の効果について検討を行った。その結果、破壊強度と粒界エネルギーには良い相関があり、不純物元素は破壊強度の傾角依存性を小さくする効果があること⁽⁴⁹⁾が明らかになった。しかし、この<110>対称傾角粒界では、電子顕微鏡の分解能の制限により原子レベルの直接観察を行うことが困難であるため、実際の構造と強度を比較することはなされていない。しかし、粒界構造シミュレーションは行うことができるので、粒界構造と粒界エネルギーを評価することは可能である。

また、このように双結晶試料を用いた粒界構造観察については対称傾角粒界を用いた研究⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾⁽²⁸⁾⁻⁽³⁰⁾⁽⁵⁰⁾がなされているが、対称傾角粒界よりも一般粒界に近い非対称傾角粒界について、方位制御を行った双結晶試料を用いた研究は少ない。非対称傾角粒界の原子構造観察は、Ichinose ら⁽²²⁾や Merkle ら⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾によって行われているが、彼らは NaCl 単結晶基板中にエピタキシャル成長させた金の柱状晶から試料を切り出し、非対称傾角粒界の構造観察を行っている。また、Duparc ら⁽⁵¹⁾は Ni の双結晶試料を作製し、粒界移動により非対称傾角粒界を作製して構造観察を行っている。このように f.c.c.金属に関しては非対称傾角粒界の構造が直接観察されているが、双結晶試料を用いた b.c.c.金属の観察はほとんど行われていない。

さて、粒界に関する基礎的研究に加え、実際に使用される多結晶材料への応用が重要であることは言うまでもない。一般に、組織制御による材料開発は粒成長現象を利用して行われる。金属材料では、集合組織形成による組織制御が一般的である。集合組織とは加工や熱処理を加えることによって、材料内のほぼ全ての結晶粒がある特定の結晶に揃った組織のことであり、強加工によって生じる変形集合組織、その後の熱処理によって生じる再結晶集合組織がある。特に再結晶は、結晶粒内に導入されたひずみエネルギーを駆動力とし大角粒界の移動によって成長する一次再結晶、その後の加熱によって生じる、ある特定の結晶粒が成長する二次再結晶に分けることができ、いずれの段階においても結晶粒界と集合組織形成過程に密接な関係があると考えられる。したがって、多結晶体の個々の結晶粒の結晶方位を測定し、粒界性格を求めることが材料特性の評価につながる。このような多結晶材料の粒界性格分布を調べることで多結晶材料の特性をつかめることが Watanabe⁽⁵²⁾によって報告されている。

ところで、これまでの研究では多結晶材料の結晶方位測定には、X線回折と透過型電子顕微鏡を利用する方法が多く用いられてきた。しかし、X線回折は空間分解能が数 mm 程度であるため、単結晶や分解能以上の粗大結晶粒の測定には有効であるが、個々の結晶方位を測定するような局所的な情報を得ることは困難である。また、透過型電子顕微鏡の場合、空間分解能は優れているものの、多数の結晶方位の情報を得るには多大な労力が必要となる。そこで、このような問題を解決するために走査型電子顕微鏡内で結晶方位解析を行う装置 SEM-EBSP が開発された。EBSP とは走査型電子顕微鏡内で発生する菊池線のこと、これにより個々の結晶粒の方位解析が可能になった。この SEM-EBSP の普及により、金属材料の組織解析⁽⁵³⁾⁻⁽⁵⁶⁾、半導体 IC 基板の信頼性評価⁽⁵⁷⁾、セラミックスの亀裂進展挙動と結晶方位の相関⁽⁵⁸⁾等、様々な研究が行わ

れるようになった。特に金属材料の集合組織の解析には有効で、電磁鋼板として用いられる Fe-Si 固溶体合金の Goss 集合組織の解析⁽⁵⁹⁾や、アルミニウム合金板の立方体集合組織形成過程の解析⁽⁵³⁾等が行われている。しかし、粒界が集合組織形成や結晶成長過程に関して重要であるにも関わらず、粒界性格に着目して解析を行った研究例は少ない。多結晶材料の方位解析が可能になったことで、多結晶体の粒界性格分布の情報と、これまで行われてきた双結晶を用いた研究結果を生かして材料設計を行うことが、これからの材料開発に有効になると考えられる。

以上のように材料中に含まれる結晶粒界は、構造材料・機能材料にとって重要な役割を果たすことが明らかになっている。しかし、個々の結晶粒界の電子状態や集合組織に及ぼす粒界性格の影響等、まだ検討すべき点は多く残っている。そこで本研究では、以下の点について検討を行った。

- (1) 対称傾角粒界の原子構造と電子構造
- (2) 対称傾角粒界の破壊強度とエネルギーの原子・電子構造との相関
- (3) 非対称傾角粒界の原子構造観察
- (4) 集合組織の優先成長粒成長過程とそれに及ぼす粒界性格の効果
- (5) 結晶成長過程における粒界性格の影響

1-2 本論文の構成

前節で述べた研究背景、目的に基づいて、本論文は以下の 8 章で構成されている。

第 1 章 序論

第 2 章 結晶方位と結晶粒界の解析法

第 3 章 モリブデン対称傾角粒界の原子構造と電子構造

第 4 章 モリブデン対称傾角粒界の粒界破壊強度と粒界エネルギー

第 5 章 モリブデン非対称傾角粒界の微細構造

第 6 章 高純度アルミニウム箔の立方体集合組織形成過程

第 7 章 気相成長法で作製された炭化ケイ素の結晶成長過程

第 8 章 総括

第 1 章では、本研究の背景と目的ならびに本論文の構成について述べた。

第 2 章では、結晶方位と結晶粒界の解析法として、Euler 角による結晶方位の記述法、新たな結晶方位解析法である EBSP 法の原理、粒界の幾何学理論の対応格子理論、構造ユニットモデルならびに Euler 角による粒界性格の解析法について述べる。

第 3 章では、モリブデンの $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界を用いて分子動力学法による原子構造の解析、DV- $X\alpha$ 法による電子状態の解析について検討を行った結果を述べる。なお、電子状態に関しては不純物元素の効果についても検討する。

第 4 章では、モリブデン $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界を作製し、4 点曲げ試験による粒界破壊強度の測定、Thermal Grooving 法による粒界エネルギーの評価を行

い、第3章で述べる原子構造、電子構造との相関について検討した結果を述べる。

第5章では、モリブデン $\langle 001 \rangle \Sigma 5$ と $\Sigma 13$ 非対称傾角粒界を作製し、高分解能電子顕微鏡法を用いて原子構造の観察と対称傾角粒界との比較を行った結果を述べる。

第6章では、電解コンデンサ用高純度アルミニウム箔の立方体集合組織形成過程を SEM-EBSP を用いて結晶方位の解析と粒界性格分布の評価を行った結果を述べる。

第7章では、気相成長法により作製された高純度多結晶炭化ケイ素の結晶成長過程を SEM-EBSP を用いて、結晶方位の解析と粒界性格の解析を行い、結晶成長過程について検討した結果を述べる。

第8章では、総括として本研究で得られた結果を要約する。

第2章 結晶方位と結晶粒界の解析法

2-1 Euler角による結晶方位の記述法⁽⁶⁰⁾

結晶方位を表す方法に Euler 角⁽⁶¹⁾がある。これは、基準となる結晶系の座標軸と表記したい材料系の座標軸の回転関係が 3 回の回転操作を行うことで一致する角度のことである。例えば、アルミニウム圧延板の場合、基準となる結晶系の座標を f.c.c. の [100]、[010] および [001] とし、表記したい材料の座標軸を圧延方向、板幅方向および板厚方向とすると、以下に示す方法で Euler 角によって材料系の各方向を結晶系の指数で表現することができる。図 2-1 に結晶系と材料系の座標軸と Euler 角の関係を示す。結晶系の座標軸を X_c, Y_c, Z_c とし、材料系の座標軸を X_s, Y_s, Z_s とする。3 回の回転操作は以下のように行われる。

[Z_s 軸を回転軸として ϕ_1 回転] \rightarrow [X'_s 軸を回転軸として ϕ 回転] \rightarrow
 [Z_c 軸を回転軸として ϕ_2 回転]

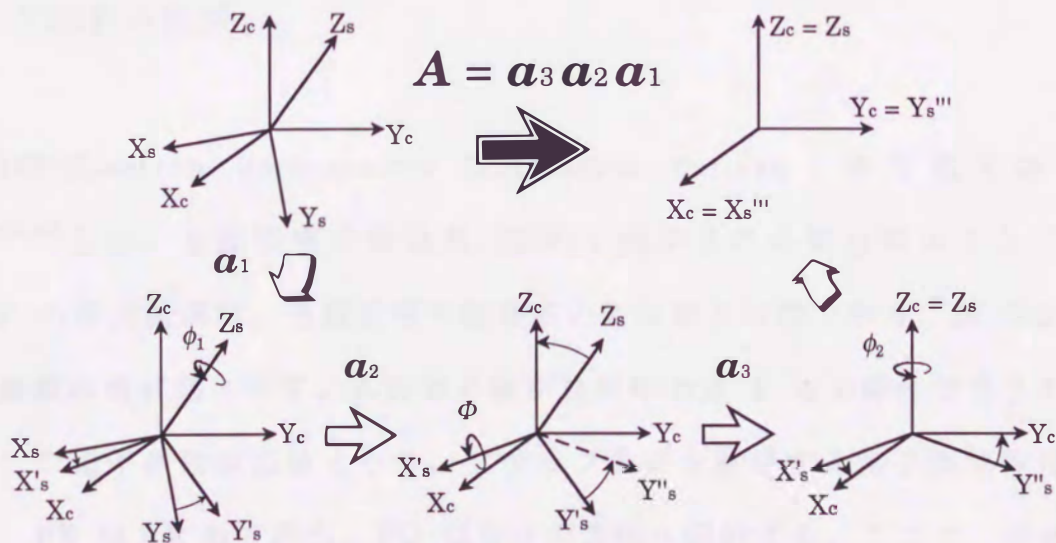


図 2-1 Euler 角の説明図

ここで、各回転後の材料系の座標軸は $X_S \rightarrow X'_S \rightarrow X''_S \rightarrow X_C$ 、 $Y_S \rightarrow Y'_S \rightarrow Y''_S \rightarrow Y_C$ および $Z_S \rightarrow Z'_S \rightarrow Z''_S \rightarrow Z_C$ と変化する(それぞれの矢印は図 2-1 の白矢印に対応する)。それぞれの回転マトリックスを \mathbf{a}_1 、 \mathbf{a}_2 および \mathbf{a}_3 とすると結晶系と材料系を一致させる変換マトリックス \mathbf{A} は、

$$\mathbf{A} = \mathbf{a}_3 \mathbf{a}_2 \mathbf{a}_1 \quad (2-1)$$

で与えられる。結晶系の基本軸を $X_C=[100]$ 、 $Y_C=[010]$ および $Z_C=[001]$ としたときの変換マトリックス \mathbf{A} は以下のようなになる。

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \cos \phi_1 \cos \phi_2 - \sin \phi_1 \sin \phi_2 \cos \Phi & \sin \phi_1 \cos \phi_2 + \cos \phi_1 \sin \phi_2 \cos \Phi & \sin \phi_2 \sin \Phi \\ -\cos \phi_1 \sin \phi_2 - \sin \phi_1 \cos \phi_2 \cos \Phi & -\sin \phi_1 \sin \phi_2 + \cos \phi_1 \cos \phi_2 \cos \Phi & \cos \phi_2 \sin \Phi \\ \sin \phi_1 \sin \Phi & -\cos \phi_1 \sin \Phi & \cos \Phi \end{pmatrix} \quad (2-2)$$

この \mathbf{A} は Euler 角が決まれば一義的に決まり、その各成分が材料系の軸を結晶系で表した方位となる。すなわち、 \mathbf{A} の方位行列をもつ結晶粒は $X_S=[a_{11}a_{21}a_{31}]$ 、 $Y_S=[a_{12}a_{22}a_{32}]$ および $Z_S=[a_{13}a_{23}a_{33}]$ の方位を有することになる。

2-2 EBSP の原理

EBSP(Electron Back-scatter Diffraction Pattern : 後方電子線回折図形)⁽⁶²⁾⁽⁶³⁾とは、走査型電子顕微鏡(SEM)で観察される菊池線のことである。EBSP の形成機構は、透過型電子顕微鏡の菊池線と同様である。図 2-2 にその形成機構の模式図を示す。入射電子線が材料中の点 P で非弾性散乱されるとする。この電子線は球面波となり、ブラッグ条件を満足する格子面で弾性散乱されて、PR は RR' の方向へ、PQ は QQ' の方向へ回折する。ここで、非弾性散乱された電子線の強度は、散乱角が小さいほど高くなるので、この場合、PQ の

方が PR より高くなる。したがって、バックグラウンド強度は PQ 方向(QQ")に沿って強く、PR 方向(RR")に沿って弱くなる(図 2-2(a)参照)。電子線強度の収支バランスを考えると、バックグラウンドが強く、弾性散乱された回折線強度が弱い QQ"(RR')方向は損をし、バックグラウンドが弱く、弾性散乱された回折線強度が強い RR"(QQ')方向は得をすることになる。このような現象は一組の回折結晶面に対して 3 次元的に生じるため、回折線の分布は図 2-2(b)に示すような強度の異なる 2 つの円錐状になる。バックグラウンドが弾性散乱による回折線によって強められる方をエクセスコーン、弱められる方をディフェクトコーンと呼ぶ。これらのコーンと蛍光板などの観察面との交線は、厳密には 2 つの双曲線になるが、実際にはブラッグ角 θ_B が小さいため、一对の明暗の平行な直線とみなすことができる。この直線が菊池線であり、実際には結晶内の反射を起こしうる全ての結晶面で形成されるため、多数の菊池線が形成され、菊池線図形を描く。したがって、この菊池線図形を解析することで 3 次元的な結晶方位の情報を得ることができる。

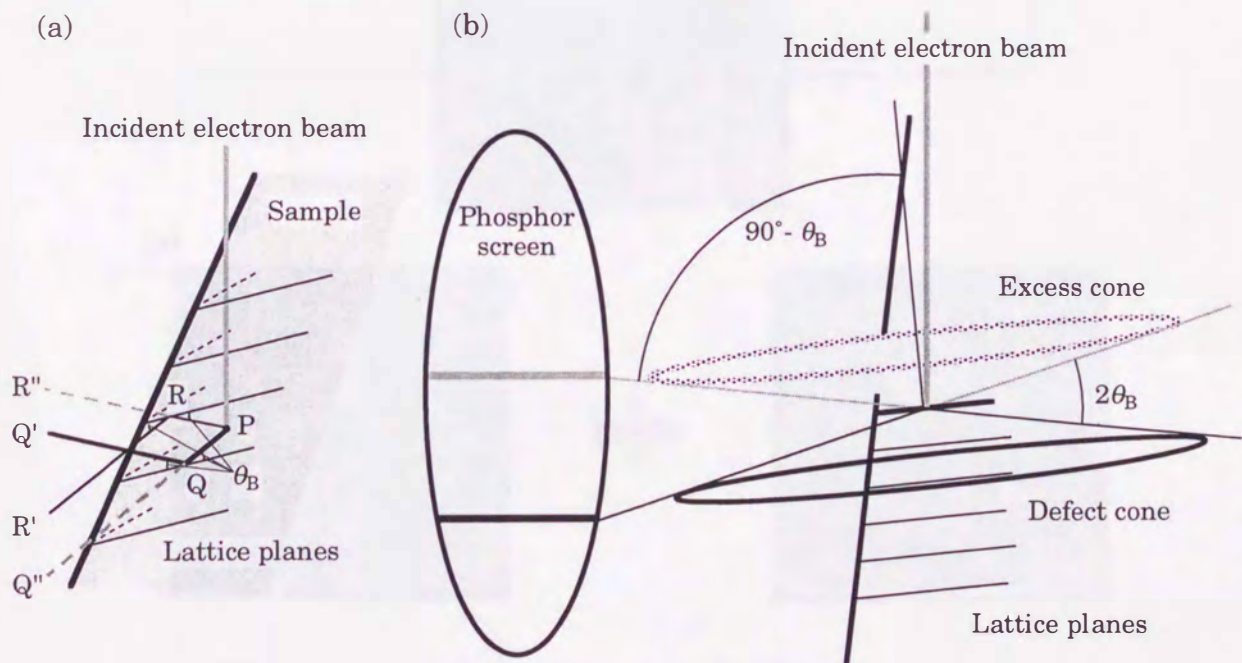


図 2-2 菊池線の形成機構

SEM-EBSP 法を利用した結晶方位解析装置の構成と得られる EBSP の例を 図 2-3 に示す。SEM 内に試料を約 70°傾けて電子線を入射すると、測定点の EBSP を得ることができる。その後、蛍光板上に映し出された EBSP を高感度カメラで取り込み、結晶方位解析を行う。得られた EBSP は Hough 変換法⁽⁶⁴⁾⁽⁶⁵⁾を用いて指数付けを行い、その結晶方位の情報は Euler 角で表される。したがって、前項で述べた方位解析法によって結晶方位が解析できる。

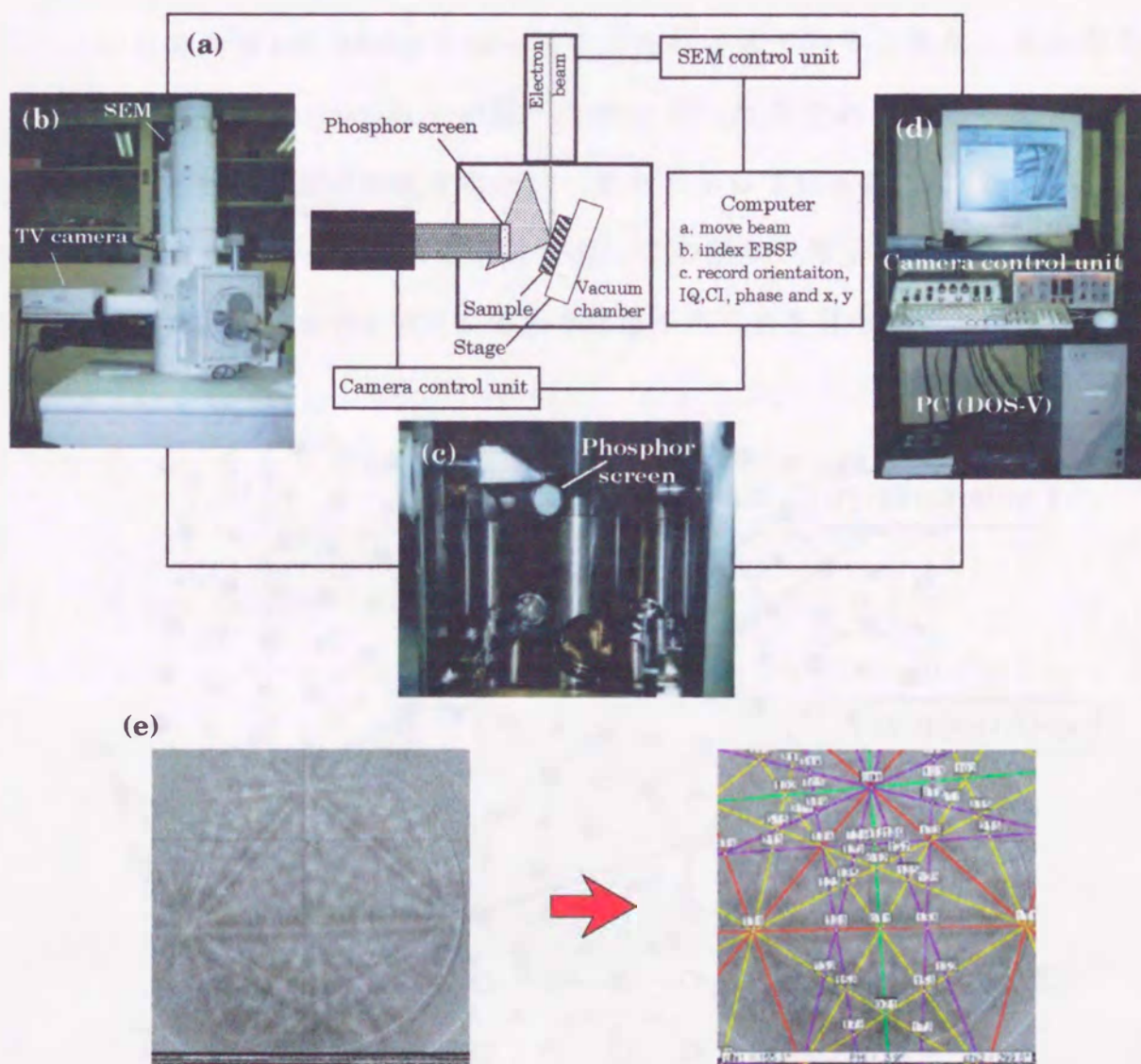


図 2-3 SEM-EBSP 装置の構成と得られる EBSP の例(モリブデン)

2-3 対応格子理論⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾

粒界の幾何学的解析法の一つに対応格子(Coincidence Site Lattice : CSL)理論⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾がある。実際の粒界の原子配列を理論的に明らかにするためには、複雑な原子間相互作用を考慮する必要があるが、対応格子理論はこのような煩雑さを避け、幾何学から生じる粒界の周期性のみを取り扱っている。

図 2-4 は bcc の(001)面の投影図であり、白丸と黒丸で表す 2 つの結晶の(010)面同士となす角度 ϕ が 36.87° となるように回転させている。また、大小の白丸と黒丸は各結晶粒の(002)面上の原子位置を示した点である。このようにある特定の軸である角度だけ回転すると、二重丸で示しているように 2 つの結晶格子点が重なる点が存在することが分かる。この重なり格子点のことを対応格子点と呼び、対応格子点で形成される新たな格子のことを対応格子という。図 2-

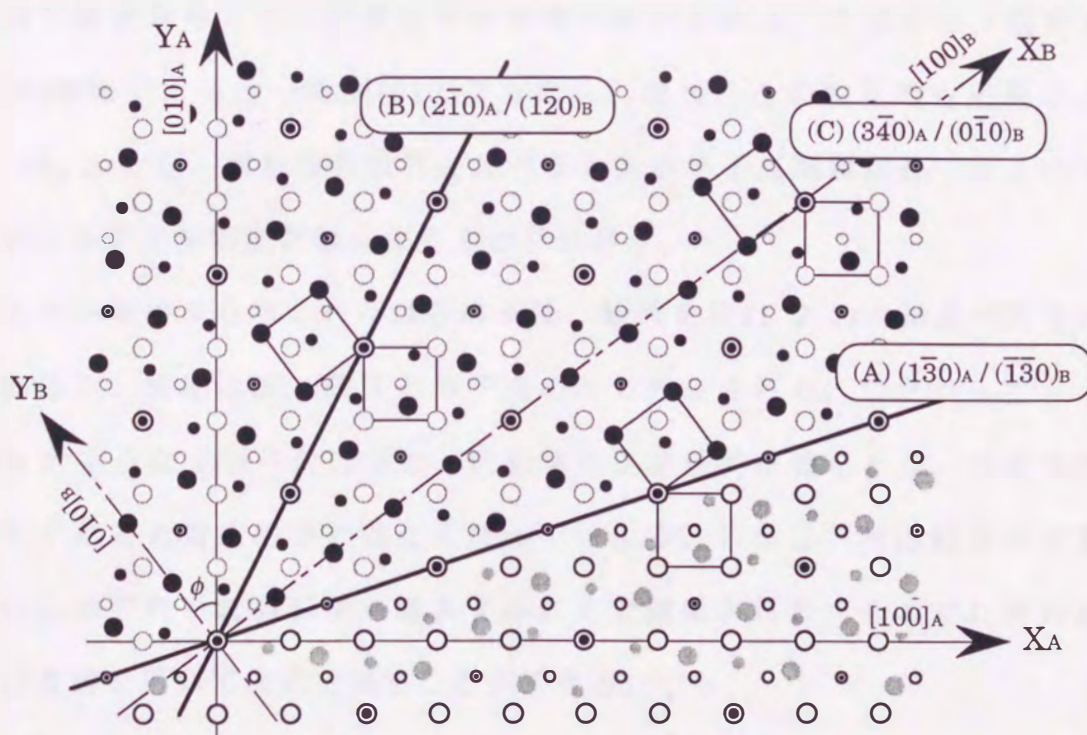


図 2-4 $\Sigma 5$ 対応格子図 (A), (B) 対称傾角粒界、(C) 非対称傾角粒界

4 の場合、各結晶格子点 5 個につき 1 個の割合で対応格子点が存在することが分かる。このような対応格子のことを結晶の対応度を表すパラメータである Σ 値を用いて $\Sigma 5$ 対応格子という。したがって、 Σ 値は対応格子点密度の逆数で表される値であり、 Σ 値が小さいほど 2 つの結晶の対応度が良くなる。また、この回転角度を 22.62° にすると $\Sigma 13$ 対応格子が形成される。つまり、2 つの結晶の共通回転軸と回転角が決まれば、 Σ 値は一義的に決まる。

ところで、同じ対応方位関係でも粒界面の入り方によって対応格子点の周期は異なる。図 2-4 の(A)の粒界のように粒界面が $\{130\}$ 面となる場合、対応格子点は $\sqrt{10}a_c / 2$ 間隔に周期的に並ぶが、(B)の粒界のように粒界面が $\{120\}$ 面となる場合は、 $\sqrt{5}a_c / 2$ 間隔に並ぶ。ここで、(A)と(B)の粒界は粒界面と共通回転軸が平行であり、粒界を挟む 2 つの結晶が鏡面对称の関係にあるので、対称傾角粒界と呼ぶ。一方、(C)の粒界のように $\Sigma 5$ の対応方位関係を持ちながらも、粒界面が鏡面对称でない粒界は非対称傾角粒界と呼ぶ。この場合、粒界面は片側が $\{340\}$ 面で、もう一方が $\{010\}$ 面となる。また、この粒界の対応格子点の周期は $5a_c$ となり、対称傾角粒界に比べると対応格子点間隔が長くなるので、粒界における原子対応度が悪くなることが分かる。

対応格子理論から導かれる対応格子は、粒界を挟む 2 つの結晶が特定の回転関係にあり、両結晶が一致する格子点のみで形成される。したがって、 Σ 値に $\Sigma < 29$ のような上限を付けると、回転角は不連続的な値をとり、その角度が僅かでもずれると対応格子ではなくなってしまふ。しかし、対応粒界は正確な回転角からのずれを粒界転位を導入することで補償される。そのずれ角の最大値 $\Delta\phi_c$ は Σ 値を用いて次式で表すことができる。

$$\Delta\phi_c = \frac{\phi_0}{\sqrt{\Sigma}} \quad (2-1)$$

ここで、 ϕ_0 は $\Sigma 1$ 小角粒界の臨界角(15°)である。このずれを緩和するために転位が粒界に導入される。この粒界転位のことを DSC(Displacement Shift Complete)転位と呼び、その間隔 D は次式で表される。

$$D = \frac{|b|}{2\sin\left(\frac{\Delta\phi}{2}\right)} \quad (2-2)$$

ここで、 $|b|$ は DSC 転位のバーガスベクトルの粒界面に垂直な成分の大きさ、 $\Delta\phi$ は対応方位からのずれ角である。また、DSC 転位が導入されることによっ
て対応格子点の位置は DSC 転位の並進ベクトル分だけ相対的に移動すること
になるので、粒界上に小さなステップが形成される⁽¹⁰⁾⁽¹¹⁾。

このように、対応格子理論は特定の方角関係を有する粒界構造についてその
周期性を記述している。この他、粒界の幾何学理論には、特定の方角関係に限
らずに粒界構造の周期性が記述できる O-格子理論⁽⁶⁶⁾がある。これらの幾何学
理論では粒界構造の周期性を 2 つの結晶のマクロな方位関係で記述しているが、
粒界の様々な物性を評価するためには、さらに微細な原子スケールでの周期性
も考慮しなくてはならない。この原子スケールでの周期性を取り扱うモデルと
して、後述する構造ユニットモデル⁽²¹⁾がある。

2-4 構造ユニットモデル⁽²¹⁾

構造ユニットモデル(structural unit model)は、粒界が特定の原子配列の集
団、いわゆる構造ユニットが周期的に配列することで構成されるという理論に
基づいている。図 2-5 に示すように基本となる構造ユニットは、粒界エネルギー
が極小値を示すような安定な粒界と考えられる。例えば、対称傾角粒界のよ
うに粒界エネルギーが傾角で整理でき、エネルギーが極小値を示す粒界 A、B

が単一のユニットで構成されるとする。これらの粒界の間の傾角を有する粒界 C、D および E は、この 2 つの基本ユニットの整数比の組み合わせで構成される。このとき、粒界 C は粒界 A と B の基本ユニットが 1 : 1 で構成されている粒界となる。このように基本ユニットの組み合わせは無限にあるので、粒界 A と B の間の傾角をもつ粒界は全て記述できることになる。

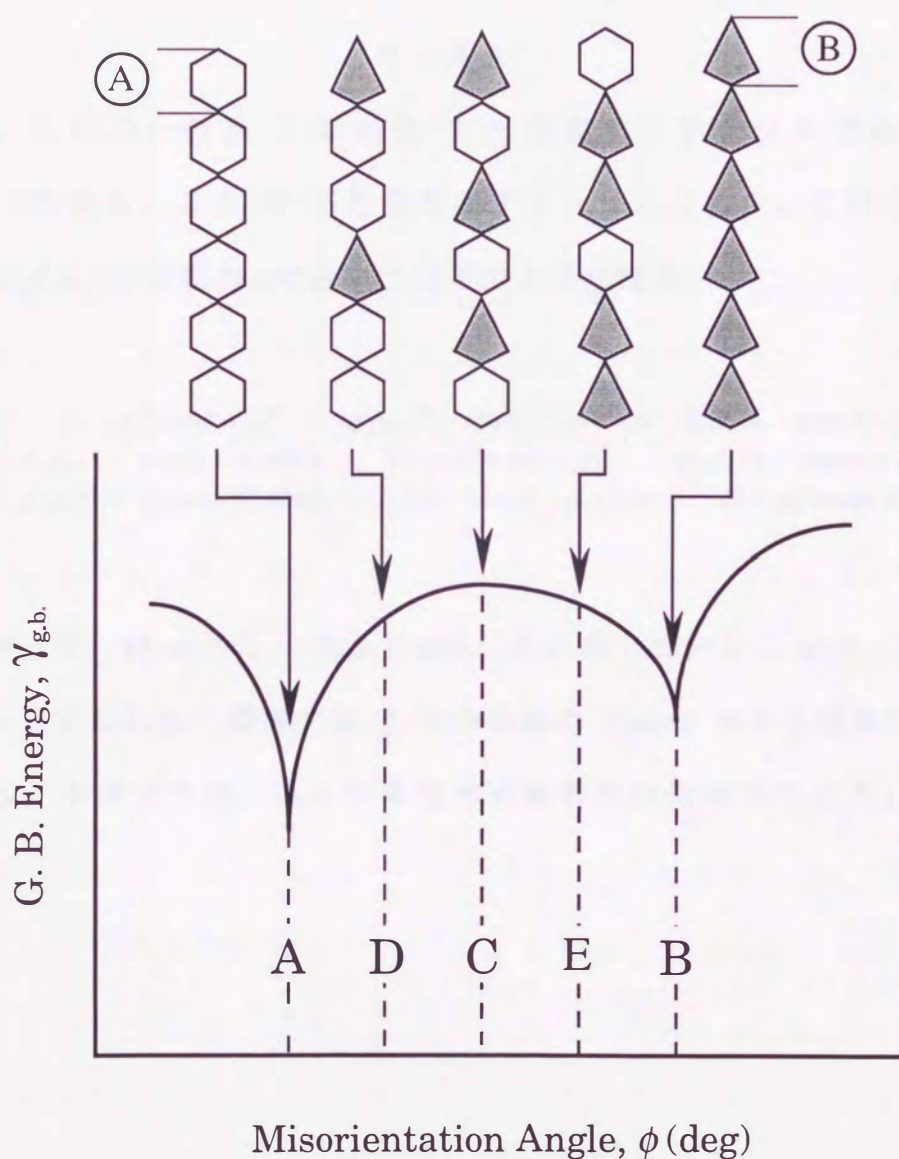


図 2-5 構造ユニットモデル

2-5 Euler 角を用いた粒界性格解析法⁽⁶⁰⁾⁽⁶⁷⁾

前節では、各結晶粒の結晶方位は Euler 角を用いて表すことができることを述べた。ここで隣接する 2 つの結晶粒の方位行列から、粒界性格すなわち共通回転軸と回転角を求める方法を説明する。今、同じ結晶系から求めた隣接する 2 つの結晶 1 と 2 の方位行列をそれぞれ A_1 、 A_2 とすると、

$$G = A_2 A_1^{-1} \quad (2-3)$$

となる。これは、結晶 1 を結晶 2 へ変換するテンソルである。ただし、 $\det A_1 \neq 0$ である。この G が粒界を表すテンソルであり、これらの成分を共通回転軸 $[d_1 d_2 d_3]$ と回転角 ω で表すと以下のようなになる。

$$G = \begin{pmatrix} (1 - d_1^2)\cos\omega + d_1^2 & d_1 d_2(1 - \cos\omega) + d_3 \sin\omega & d_1 d_3(1 - \cos\omega) - d_2 \sin\omega \\ d_1 d_2(1 - \cos\omega) - d_3 \sin\omega & (1 - d_2^2)\cos\omega + d_2^2 & d_2 d_3(1 - \cos\omega) + d_1 \sin\omega \\ d_1 d_3(1 - \cos\omega) + d_2 \sin\omega & d_2 d_3(1 - \cos\omega) - d_1 \sin\omega & (1 - d_3^2)\cos\omega + d_3^2 \end{pmatrix} \quad (2-4)$$

したがって、 G のトレースから ω を、その他の成分から $[d_1 d_2 d_3]$ を求めることができる。すなわち、隣接する 2 つの結晶の Euler 角から粒界性格を表すことができる。本研究では、この粒界性格の解析を自作のプログラムを用いて行った。

第3章 モリブデン対称傾角粒界の 原子構造と電子構造

3-1 緒言

多結晶材料の諸特性は、材料中の結晶粒界の性格に強く依存する。したがって、結晶粒界の原子構造を解明することは、材料の諸特性を理解する上で重要である。また、近年セラミックスを用いたデバイス材料の小型化が進み、単一粒界の特性を評価、制御して材料設計を行うことが必要となってきた⁽⁶⁸⁾。すなわち、構造材料だけでなく、機能材料についても粒界の特性評価を重要視するようになってきた。したがって、粒界の原子構造だけでなく、電子構造を評価することも材料設計において非常に重要である。

高分解能電子顕微鏡の発達によって粒界近傍の原子構造について多くの研究がなされてきた。特にアルミニウム(Al)やニッケル(Ni)のような f.c.c. 材料⁽⁵⁰⁾⁽⁵¹⁾やシリコン(Si)やゲルマニウム(Ge)等の半導体材料⁽⁶⁹⁾⁻⁽⁷¹⁾において、双結晶試料を用いた粒界近傍の原子構造観察が盛んに行われてきた。一方、b.c.c. 材料に関してはモリブデン(Mo)を用いた連川らの $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の研究⁽⁷²⁾⁽⁷³⁾や同じく Mo を用いた Penisson らの $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の研究⁽²⁴⁾⁽²⁵⁾が行われているだけであり、研究例は少ないのが現状であった。また、これらの研究で対象とした粒界は、ある特定の Σ 値を有する結晶粒界についてのみであり、系統的な評価はなされていなかった。そこで、森田ら⁽³⁰⁾は Mo の種々の傾角を有する $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界近傍の原子構造観察を行い、いずれの粒界も原子レベルで特定の周期構造を有することを明らかにした。このような観察結果をふまえて、幾何学構造から粒界近傍の原子構造を分子動力学法等によって解明す

る研究が行われ、観察結果に計算結果がよく一致する報告がなされるようになった。したがって、粒界近傍の原子構造は、シミュレーションによって予測可能であることが考えられる。しかし、系統的に粒界の原子構造を予測するためには、ある構造モデルを用いることが必要である。

これまでの研究では、粒界の原子構造を表す初期のモデルとして多面体ユニットモデル(polyhedral unit model)⁽⁷⁴⁾が考えられ、このような多面体ユニットに不純物元素が偏析するという報告⁽⁷⁵⁾がなされていた。しかし、この多面体ユニットモデルは粒界全体で構築されるものではなく、局所的な領域において適用されるため、系統的に粒界の原子構造を予測することには適していなかった。そこで、系統的に粒界の原子構造を表すものとして構造ユニットモデル(structural unit model)が用いられるようになった。これは 3 次元構造を有する粒界を 2 次元の投影図を利用して表すモデルであり、Bishop と Chalmers が提案⁽⁷⁶⁾し、Sutton と Vitek⁽⁷⁷⁾が拡張して、粒界エネルギーまで議論できるようになった。構造ユニットモデルの詳細については第 2 章で述べた。構造ユニットモデルと粒界エネルギーを系統的に評価した研究には Rittner と Seidman⁽¹⁹⁾の Al と銅(Cu)の<110>対称傾角粒界、中島と竹内⁽²⁰⁾の b.c.c.-鉄(Fe)の<110>対称傾角粒界、Wang ら⁽¹⁷⁾の Cu の<001>と<111>対称傾角粒界および森田ら⁽⁷⁸⁾の Mo の<001>対称傾角粒界の研究がある。本研究では、原子構造観察が系統的に行われている Mo の<001>対称傾角粒界と、これまであまりなされていない Mo の<110>対称傾角粒界の粒界構造と粒界エネルギーの相関について系統的な評価を行った。

結晶の電子構造の研究は Ellis ら⁽⁴¹⁾⁽⁴²⁾が開発した DV(discrete variational)-X α 法が普及するにつれて盛んに行われるようになった。この DV-X α 法は完全結晶だけでなく界面、表面および不純物元素が電子状態に及ぼす効果を評価す

ることができる方法である。DV-X α 法を用いた粒界に関する研究は、Ni⁽³³⁾等の金属や酸化亜鉛(ZnO)⁽³⁷⁾、アルミナ(Al₂O₃)⁽³⁵⁾等のセラミックス、Ni₃Al⁽³²⁾等の金属間化合物を用いて行われている。Moの電子状態に関しても Hiratsukaら⁽⁴⁵⁾が報告しているが、対応粒界の評価は行っていない。そこで本研究では、分子動力学法で得られた安定な原子配列を有する構造から対称傾角粒界の電子状態をDV-X α 法を用いて評価した。また、侵入型不純物元素の炭素(C)、窒素(N)および酸素(O)が粒界に及ぼす影響についても検討した。

3-2 実験方法

3-2-1 分子動力学法

分子動力学(Molecular Dynamics : MD)法⁽⁷⁹⁾は、物質を構成する原子を古典力学に従う質点とみなし、ニュートンの運動方程式を利用してその運動を追跡していく手法である。対象となる系の時間に依存した性質を調べることが可能という点で、モンテカルロ法や分子力学法等に比べて大きな利点を持った解析方法である。MD法では計算する元素によって最適な原子間ポテンシャルを用いなければならない。本研究では、Mo等の遷移金属のポテンシャルとして最適と考えられる、Finnis-Sinclair(F-S)型の多体間ポテンシャル⁽⁸⁰⁾を用いた。

F-S型の多体間ポテンシャル U_{Tot} は、原子間の反発力を表す二体間項 U_{P} と電子による凝集力を表す多体間項 U_{N} の和として式(3-1)のように表される。

$$U_{\text{Tot}} = U_{\text{P}} + U_{\text{N}} \quad (3-1)$$

ここで、二体間項 U_{P} は i 番目の原子と j 番目の原子の原子間距離 R_{ij} の関数として、

$$U_P = \frac{1}{2} \sum_{ij} V(R_{ij}) \quad (3-2)$$

と表される。ここで、 $V(R_{ij})$ は二体間ポテンシャルである。また、多体間項 U_N は i 番目の原子の周りの電子状態密度 ρ_i の関数として、

$$U_N = -A \sum_i f(\rho_i) \quad (3-3)$$

となる。ここで、 A は材料固有の定数、 $f(\rho_i)$ は原子挿入法 (Embedded Atom Method : EAM)⁽⁸¹⁾ に基づく関数である。この関数は電子状態密度 ρ_i 中に原子を埋め込むために必要なポテンシャルである。以上の式 (3-1) から式 (3-3) を用いると、 U_{Tot} は原子間距離 R_{ij} の関数として、

$$U_{Tot} = \frac{1}{2} \sum_{ij} V(R_{ij}) - A \sum_i f(\rho_i) \quad (3-4)$$

となる。図 3-1 に U_{Tot} と R_{ij} の関係を表した F-S 型擬ポテンシャル図を示す。

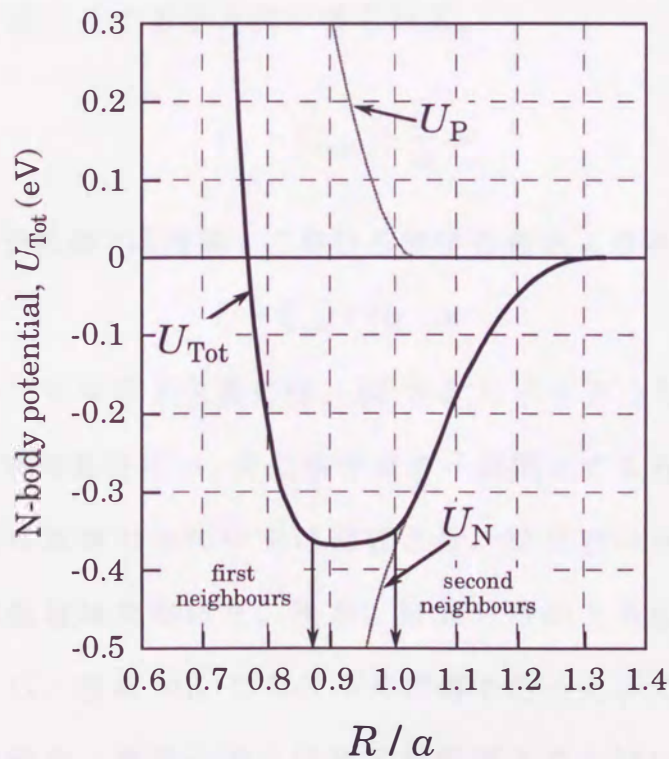


図 3-1 モリブデンの Finnis-Sinclair 型擬ポテンシャル図

ここで、原子間距離は Mo の格子定数($a=0.3147\text{nm}$)で規格化して示した。

この F-S 型の原子間ポテンシャルを用いた MD 法による粒界の原子構造の解析方法を以下に説明する。

i 番目の原子に働く力 $\vec{F}_i (= F_{xi}, F_{yi}, F_{zi})$ は、F-S 型の原子間ポテンシャル U_{Tot} の各方向の勾配として、

$$\vec{F}_i = -\nabla U_{\text{Tot}} \quad (3-5)$$

で与えられる。原子の質量を m とすると、ニュートンの運動方程式は、

$$\vec{F} = m\vec{a} = m \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} \quad (3-6)$$

となる。ここで、 \vec{a} は原子の加速度ベクトルであり、 t は時間である。微小時間変化による速度変化 $\Delta\vec{v}$ は、

$$\Delta\vec{v} = \frac{\vec{F}}{m} \Delta t \quad (3-7)$$

であるので、 $\Delta\vec{v}$ を差分化すると次式が得られる。

$$\vec{v}_{(t)} = \vec{v}_{(t-\Delta t)} + \frac{\vec{F}}{m} \Delta t \quad (3-8)$$

各時間における原子位置 \vec{r}_i は時間 t における原子の速度より次式で得られる。

$$\vec{r}_i = \vec{r}_{i-\Delta t} + \vec{v}_{(t)} \cdot \Delta t \quad (3-9)$$

数値計算に用いた初期原子位置には、図 3-2 に示すような対応格子理論により求められる幾何学構造を用い、対応格子点を一周期とする計算セルを用いた。このとき、粒界面は計算セルの中央に位置させ、粒界面の両側には少なくとも 10nm 程度の単結晶領域を設けた。また、計算セルの上下面と前後面には周期的境界条件を適用し、温度 0K の条件下で計算を行った。ここで、初期構造を幾何学構造とした場合、粒界近傍には原子間距離よりも短い距離に位置する原子対が存在する可能性がある。その場合はいずれかの原子を取り除いたり、両

方の原子を取り除いたりして数種類の初期構造から計算を行った。

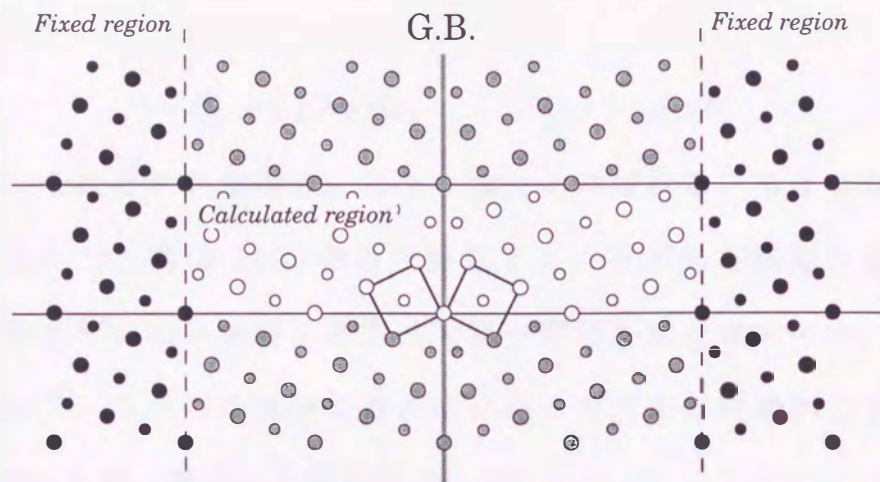


図 3-2 数値計算に用いた計算セルの模式図

粒界エネルギーの算出方法は、緩和を十分に行って得られた原子位置から原子のポテンシャルエネルギーを求め、完全結晶からのエネルギーの増加分を粒界の面積で割ることによって求めた。上述したように数種類の初期構造から計算を行い、最も粒界エネルギーの低いものをその粒界の原子構造とした。

3-2-2 DV-X α 分子軌道法⁽⁸²⁾

本研究では、Ellis らが 1976 年に発表した DV-X α 分子軌道法⁽⁴²⁾(以下、DV-X α 法と示す)を用いて種々の材料の電子構造の解析を行った。DV-X α 法は分子軌道論に基づいた解析方法である。分子軌道関数 ϕ_l を LCAO(Linear Combination of Atomic Orbitals: 原子軌道の線形結合)で、

$$\phi_l = \sum_i C_{il} \chi_i \quad (3-10)$$

のように表し(χ_i は原子軌道)、行列の形で表される永年方程式

$$(\tilde{H} - \tilde{\epsilon} \tilde{S}) \tilde{C} = 0 \quad (3-11)$$

を解くことによって、分子軌道のエネルギー ϵ とその分子軌道の波動関数の係

数 C が得られる。 \tilde{H} と \tilde{S} はそれぞれ H_{ij} と S_{ij} を要素とする行列を示しており、
これらは、

$$H_{ij} = \int \chi_i h \chi_j dv, \quad S_{ij} = \int \chi_i \chi_j dv \quad (3-12)$$

と与えられ、それぞれ共鳴積分、重なり積分と呼ばれる。分子軌道のエネルギー
一等を求める上で、式(3-12)の積分を計算することが最も煩雑な部分である。
これらの積分をそのまま実行する方法を第一原理計算と呼ぶ一方、実験データ
等を参考にして、これらの積分を近似的に扱う方法を半経験的分子軌道法と呼
ぶ。式(3-12)の h は一電子ハミルトニアンで、

$$h = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V \quad (3-13)$$

と表される。 V は電子に作用する有効一電子ポテンシャルで、

$$V(r_1) = -\sum_v \frac{Z_v}{r_{1v}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dv + V_{xc}(r_1) \quad (3-14)$$

と表すことができる。第一項は原子核からの引力、第二項は電子雲からの反発
による項、最後の項 V_{xc} は交換相関ポテンシャルである。これは、パウリの原
理を満足するように電子の位置の相関関係を考慮したポテンシャルであり、こ
の V_{xc} が最も計算時間を要する項である。DV-X α 法は第一原理計算法ではある
が、積分を効率よく行うために次のような工夫がなされている。

交換相関ポテンシャル V_{xc} を、Slater が提案したポテンシャル、

$$V_{xc}(r) = -3\alpha \left\{ \frac{3}{4\pi} \rho(r) \right\}^{1/3} \quad (3-15)$$

で近似する。この方法は Hartree-Fock-Slater 法あるいは X α 法と呼ばれる。

次に式(3-12)の計算を、

$$H_{ij} = \sum_{k=1}^N \omega(r_k) \chi_i(r_k) h \chi_j(r_k), \quad S_{ij} = \sum_{k=1}^N \omega(r_k) \chi_i(r_k) \chi_j(r_k) \quad (3-16)$$

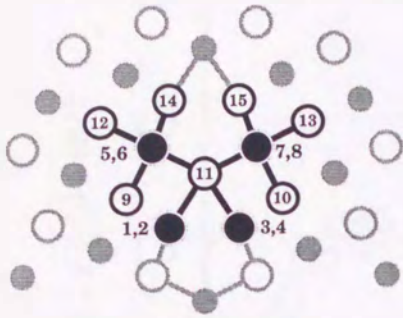
のように数値積分で行う。ここで r_k は三次元空間にランダムに置かれたサンプル

ル点、 N はサンプル点の和および $w(r_k)$ はその点の重みである。この数値積分を行うことが DV-X α 法の特徴であり、多中心積分が容易に実行できる。このため、例えば LCAO の基底関数に実際の数値的な原子軌道関数を用いることなど、正確な電子状態計算を簡便に行い、それを有効に利用するための様々な長所を引き出すことができる。

この DV-X α 法で、直接的な結果として分子軌道のエネルギーと波動関数が得られる。軌道エネルギーからは電子が占有しているレベル等が明らかになる。また波動関数を二乗してエネルギーの低い軌道から電子を詰めていくと、分子全体の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ が得られる。これを全空間で積分すると分子の全電子数になる。この全電子数から原子軌道同士の共有結合の強さの尺度である overlap population が求まる。

本研究では、分子動力学法によって求めた $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の原子位置から $(\bar{1}\bar{3}0)\Sigma 5$ 、 $(\bar{1}\bar{2}0)\Sigma 5$ 、 $(\bar{1}\bar{5}0)\Sigma 13$ および $(2\bar{3}0)\Sigma 13$ 対称傾角粒界近傍の約 20 個の原子で構成されるクラスターを用いた。これらのクラスターについて DV-X α 法のプログラム SCAT⁽⁸³⁾を用いて電子状態解析を行い、粒界を構成する個々の原子同士の bond overlap population (BOP) や電子の状態密度である density of states (DOS) を求め、その粒界の原子間結合力の強さを評価した。さらに、侵入型不純物元素となる炭素、酸素および窒素を粒界の空隙が大きな位置に配置してクラスターを作り、同様の計算を行った。図 3-3 に本研究で解析に用いた $(\bar{1}\bar{3}0)\Sigma 5$ 対称傾角粒界クラスターを示す。太線で示した白黒の丸がクラスターを構成する原子であり、(a)の $\langle 001 \rangle$ 投影図、(b)の立体図に示す位置に原子が配置される。

(a) $\langle 001 \rangle$ projection



(b) stereographic projection

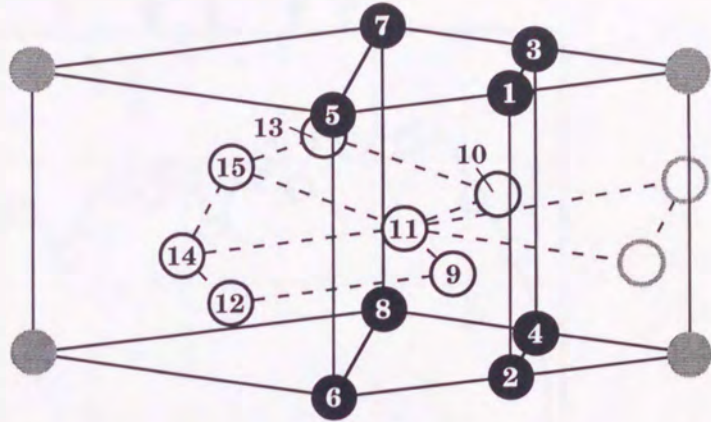


図 3-3 DV-X α 法で用いたクラスター(○, ●)

3-3 結果および考察

3-3-1 粒界エネルギーの傾角依存性

図 3-4 は、分子動力学法で求めた Mo の $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界エネルギー $\gamma_{g,b}$ を傾角 ϕ に対してプロットしたものである。傾角は粒界を挟む 2 つの結晶粒の (010) 面同士のなす角度と定義した。粒界エネルギーは全体的に見ると小傾角粒界ほど小さく、上に凸の傾角依存性を示していることが分かった。しかし、 $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の中で最も Σ 値の小さな $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ と $(1\bar{2}0)\Sigma 5$ 対称傾角粒界に大きなエネルギーカusp(エネルギーの極小)が、 $(1\bar{5}0)\Sigma 13$ と $(3\bar{5}0)\Sigma 17$ 対称傾角粒界に小さなエネルギーカuspがあることが確認された。これらの粒界でエネルギーカuspが現れた理由は、粒界構造に影響を受けているものと考えられ、次節で粒界構造との関連を述べる。

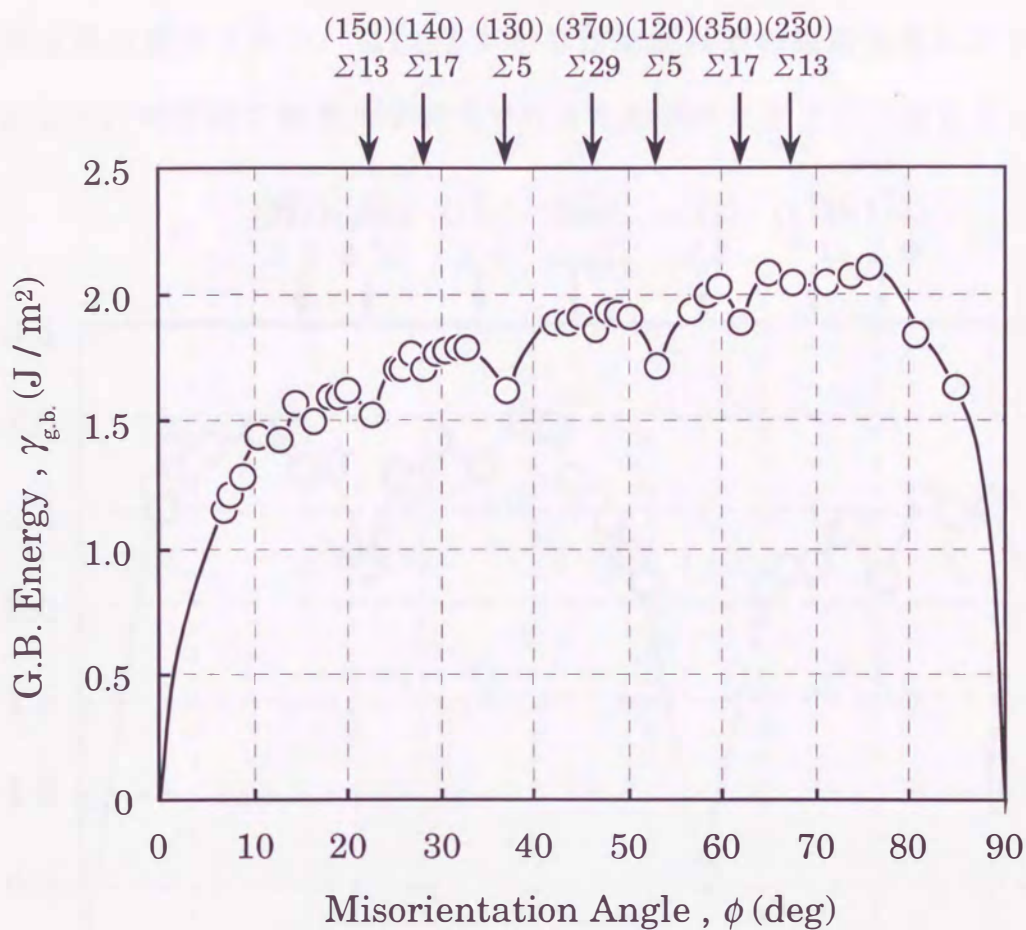


図 3-4 <001>対称傾角粒界の粒界エネルギーの傾角依存性

図 3-5 に分子動力学法で求めた Mo の<110>対称傾角粒界の粒界エネルギーの傾角依存性を示す。<110>対称傾角粒界の傾角は粒界を挟む 2 つの結晶粒の(1 $\bar{1}$ 0)面同士のなす角度で定義した。<110>対称傾角粒界のエネルギーは、<001>対称傾角粒界よりも傾角に強く依存していることが分かった。特に(1 $\bar{1}$ 2) Σ 3 対称傾角粒界では最も大きなエネルギーカスパが、(3 $\bar{3}$ 2) Σ 11 対称傾角粒界では、<001> Σ 5 対称傾角粒界と同程度のエネルギーカスパが見られた。(1 $\bar{1}$ 2) Σ 3 対称傾角粒界は、b.c.c.の整合双晶関係にある粒界であるため、エネルギーが単結晶並に低くなったと考えられる。この結果は Wolf が行った計算結果⁽¹⁴⁾とよく一致していた。また、栗下ら⁽²⁾は種々の Mo<110>対称傾角粒界を作製し、粒

界破壊強度の測定を行い、 $(\bar{1}\bar{1}2)\Sigma 3$ 粒界が単結晶並の破壊強度を示すことを明らかにした。いずれの結果も本研究で行った計算結果とよく一致している。

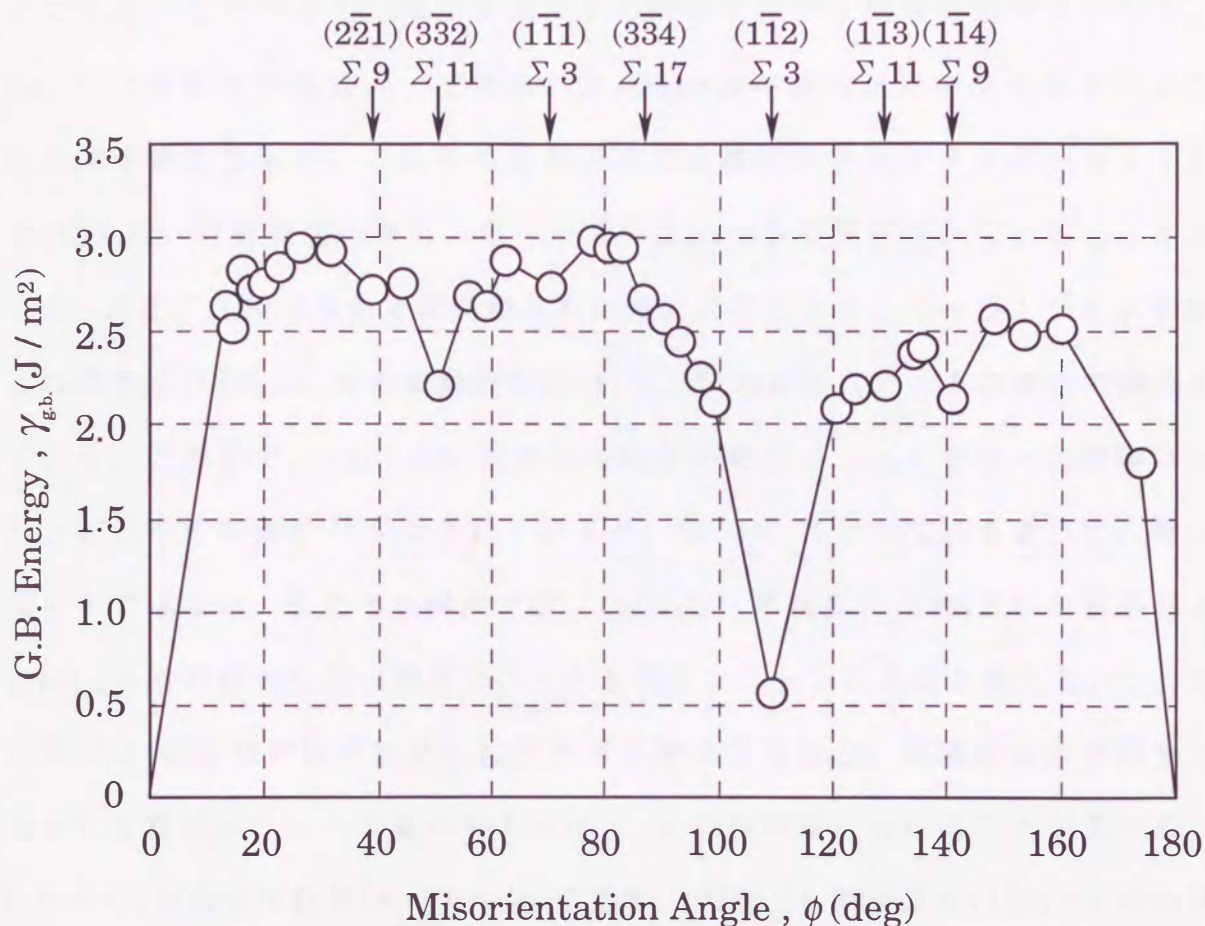


図 3-5 $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界エネルギーの傾角依存性

$\langle 001 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 軸の粒界エネルギーにおいてカスプのできる粒界は低 Σ 値の粒界であるといえるが、必ずしも低 Σ 値の粒界が安定ではない。特に $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界では、 $(\bar{1}\bar{1}2)\Sigma 3$ 対称傾角粒界はエネルギーが約 0.6 J/m^2 であるが、 $(\bar{1}\bar{1}1)\Sigma 3$ 対称傾角粒界では約 2.7 J/m^2 であり、同じ Σ 値でも粒界エネルギーは大きく異なっている。これは、粒界面方位によって粒界面上の対応格子点密度が変化することで、粒界を挟む原子間の整合性が異なるからである。

3-3-2 構造ユニットモデルを用いた粒界構造の評価

構造ユニットモデルは、基本ユニットの組み合わせで各粒界を記述することができる。したがって、基本ユニットの決定がモデル構築の出発点となる。図 3-6 に分子動力学法によって得られた $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界のエネルギーとその主な原子構造を示す。これらの粒界の中で比較的大きなエネルギーカスプを示す $(\bar{1}\bar{3}0)\Sigma 5$ 対称傾角粒界は、単一の構造ユニットで構成されていることが分かった。また、 $(\bar{1}\bar{2}0)\Sigma 5$ 対称傾角粒界も比較的大きなエネルギーカスプを示すが、この構造は $(\bar{1}\bar{3}0)\Sigma 5$ 対称傾角粒界と $(\bar{1}\bar{1}0)\Sigma 1$ 単結晶ユニットの複合で構成されている。これまで、 $(\bar{1}\bar{2}0)\Sigma 5$ 対称傾角粒界の構造ユニットを単一の基本ユニットとして考える報告⁽¹⁷⁾がなされているが、図 3-6 に示しているように、単一ユニットではない。そこで本研究では、 $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ 単結晶、 $(\bar{1}\bar{1}0)\Sigma 1$ 単結晶および $(\bar{1}\bar{3}0)\Sigma 5$ 対称傾角粒界の構造ユニットを基本ユニットにとると考える。そこで、 $(\bar{1}\bar{3}0)\Sigma 5$ 対称傾角粒界以外の粒界の原子構造を見ると、最隣接の原子同士で構成される構造ユニットの組み合わせから 2 つの領域に分けることができる。図 3-6 中の [A] 領域の粒界 ($\phi = 0 \sim 36.87^\circ$) は、 $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ 単結晶と $(\bar{1}\bar{3}0)\Sigma 5$ 対称傾角粒界の基本ユニットの組み合わせで、[B] 領域の粒界 ($\phi = 36.87 \sim 90^\circ$) は、 $(\bar{1}\bar{3}0)\Sigma 5$ 対称傾角粒界と $(\bar{1}\bar{1}0)\Sigma 1$ 単結晶の基本ユニットの組み合わせで構成されていた。このように分子動力学法で得られた結果は、構造ユニットモデルが成り立つことを支持する結果であった。また、これらの原子構造は、森田らの観察結果⁽³⁰⁾と非常によく一致していた。

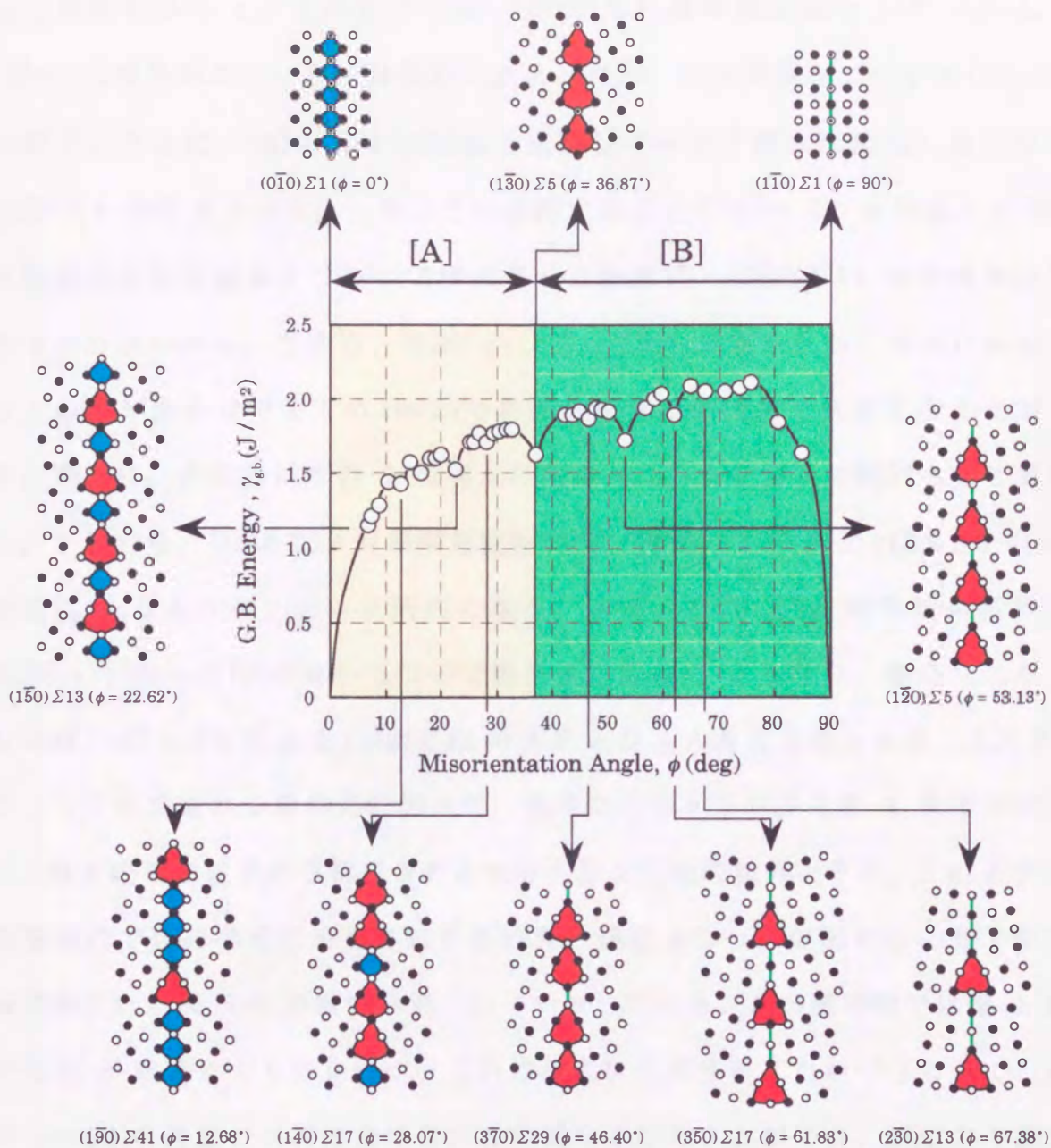


図 3-6 <001>対称傾角粒界の粒界エネルギーと原子構造

基本ユニットから全ての対称傾角粒界の原子構造を予測可能にするため、以下の解析を行った。図 3-7 は、3 つの基本ユニットから予測される<001>対称傾角粒界の構造ユニットの配列を示した樹形図である。ここで、2次元投影図

上で同型のユニットを単位として、 $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ 単結晶ユニットを A.A.A....、 $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 粒界のユニットを B.B.B....および $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 単結晶ユニットを C.C.C....と表す。さらに、 $(0\bar{1}0)$ 面は $(0\bar{2}0)$ 面と表記しても原子構造は変化しないので、 $(0\bar{2}0)\Sigma 1$ 単結晶と表す。このように表記することで $(0\bar{2}0)\Sigma 1$ 単結晶と $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対称傾角粒界の基本ユニットで構成される粒界は、 $(1\bar{5}0)\Sigma 13$ 対称傾角粒界であることがわかる。つまり、 $(0\bar{2}0) + (1\bar{3}0) = (1\bar{5}0)$ が成り立ち、容易に基本ユニットの組み合わせで全ての $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の面指数を決定することができる。さらに、各粒界はその 1 階層上の構造ユニットを交互に配列させて表記する。すなわち、 $(1\bar{5}0)\Sigma 13$ 対称傾角粒界では、 $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ の A と $(1\bar{3}0)\Sigma 5$ の B が交互に A.B.A.B.A....という配列になる。また、 $(1\bar{7}0)\Sigma 25$ 対称傾角粒界は、 $(0\bar{2}0) + (1\bar{5}0) = (1\bar{7}0)$ が成り立つので粒界面指数は $(1\bar{7}0)$ となり、構造ユニットの配列は、 $(0\bar{1}0)\Sigma 1$ の A.と $(1\bar{5}0)\Sigma 13$ の A.B.より A.A.B.A.A.B.A.A.B....となる。

こうして作成される樹形図において、基本ユニットの粒界を第 1 階層の粒界とし、第 1 階層の粒界から構成される粒界を第 2 階層の粒界とする。このように、階層構造で幾何学的に予想される各粒界の構造ユニットの配列は、分子動力学法で得られた図 3-6 の粒界構造とよく一致している。この樹形図では第 1 階層から第 4 階層までを示したが、これは無限に作成することができるので、傾角が $0\sim 90^\circ$ の任意の対称傾角粒界の粒界構造を得ることができ、構造の予測を行うことができる。

さて、第 2 階層を見ると、 $(1\bar{5}0)\Sigma 13$ 対称傾角粒界と $(2\bar{4}0)\Sigma 5$ 対称傾角粒界は、各基本ユニットが 1:1 の割合で複合されている。これらの粒界には図 3-4 と 3-6 で示したようにエネルギーカスプが見られた。しかし、第 3 階層以降の粒界では、構造ユニットの均一な配列が生じていない。したがって、粒界エネルギーが低下する原子構造は、構造ユニットが均一に配列することが必要で

あると考えられる。ところで、第 3 階層の $(3\bar{5}0)\Sigma 17$ 対称傾角粒界には、周りの粒界よりもエネルギーが低くなっていた。これは、大きなエネルギーの低下がある $(2\bar{4}0)\Sigma 5$ 対称傾角粒界と $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 単結晶が均一な配列をしていたためであろう。このように粒界エネルギーは、構造ユニットの配列の仕方に強く依存すると考えられる。

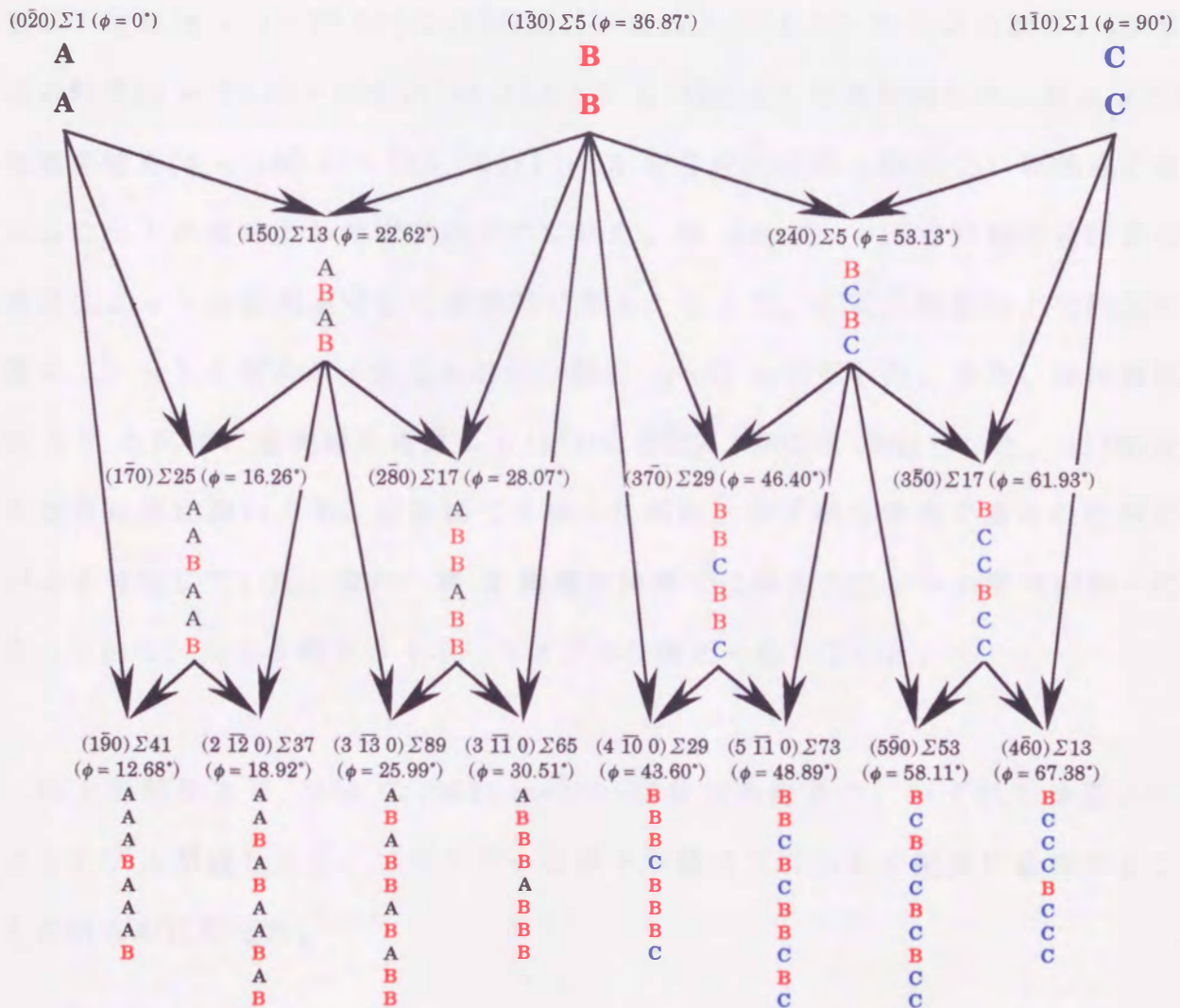


図 3-7 $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の構造ユニットの配列

次に、 $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の構造を同様の構造ユニットモデルを用いて考察する。図 3-8 に、分子動力学法によって得られた $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界エネルギーとその主な粒界の原子構造を示す。 $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界では、単一の構造ユニットで記述される $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 、 $(001)\Sigma 1$ 単結晶、 $(1\bar{1}1)\Sigma 3$ および $(1\bar{1}2)\Sigma 3$ 対称傾角粒界を基本ユニットとした。原子構造解析の結果、 $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の各粒界は、3つの領域に分けられることが明らかになった。図 3-8 中の[A]領域の粒界($\phi = 0 \sim 70.53^\circ$)は $(1\bar{1}0)\Sigma 1$ 単結晶と $(1\bar{1}1)\Sigma 3$ 対称傾角粒界、[B]領域の粒界($\phi = 70.53 \sim 109.47^\circ$)は $(1\bar{1}1)\Sigma 3$ と $(1\bar{1}2)\Sigma 3$ 対称傾角粒界、および[C]領域の粒界($\phi = 109.47 \sim 180^\circ$)は $(1\bar{1}2)\Sigma 3$ 対称傾角粒界と $(001)\Sigma 1$ 単結晶の基本ユニットの組み合わせで構成されていた。図 3-9 は、 $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の構造ユニットの配列を示した樹形図である。ここで、2次元投影図上で同型の基本ユニットを傾角が小さなものから順に A~D と表記した。また、面指数は図 3-7 と同様に面間隔を考慮して $(1\bar{1}1)$ を $(2\bar{2}2)$ 、 (001) を (002) とした。 $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界においても、樹形図で予測した構造と分子動力学法で得られた結果がよく対応していた。また、第 2 階層の粒界では構造ユニットの配列が均一になっており、図 3-5 のエネルギーカスプの位置と一致していた。

以上の結果より、Mo の $\langle 001 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界は、いずれも構造ユニットモデルが成り立ち、エネルギーの低下が構造ユニットの配列に依存することが明らかになった。

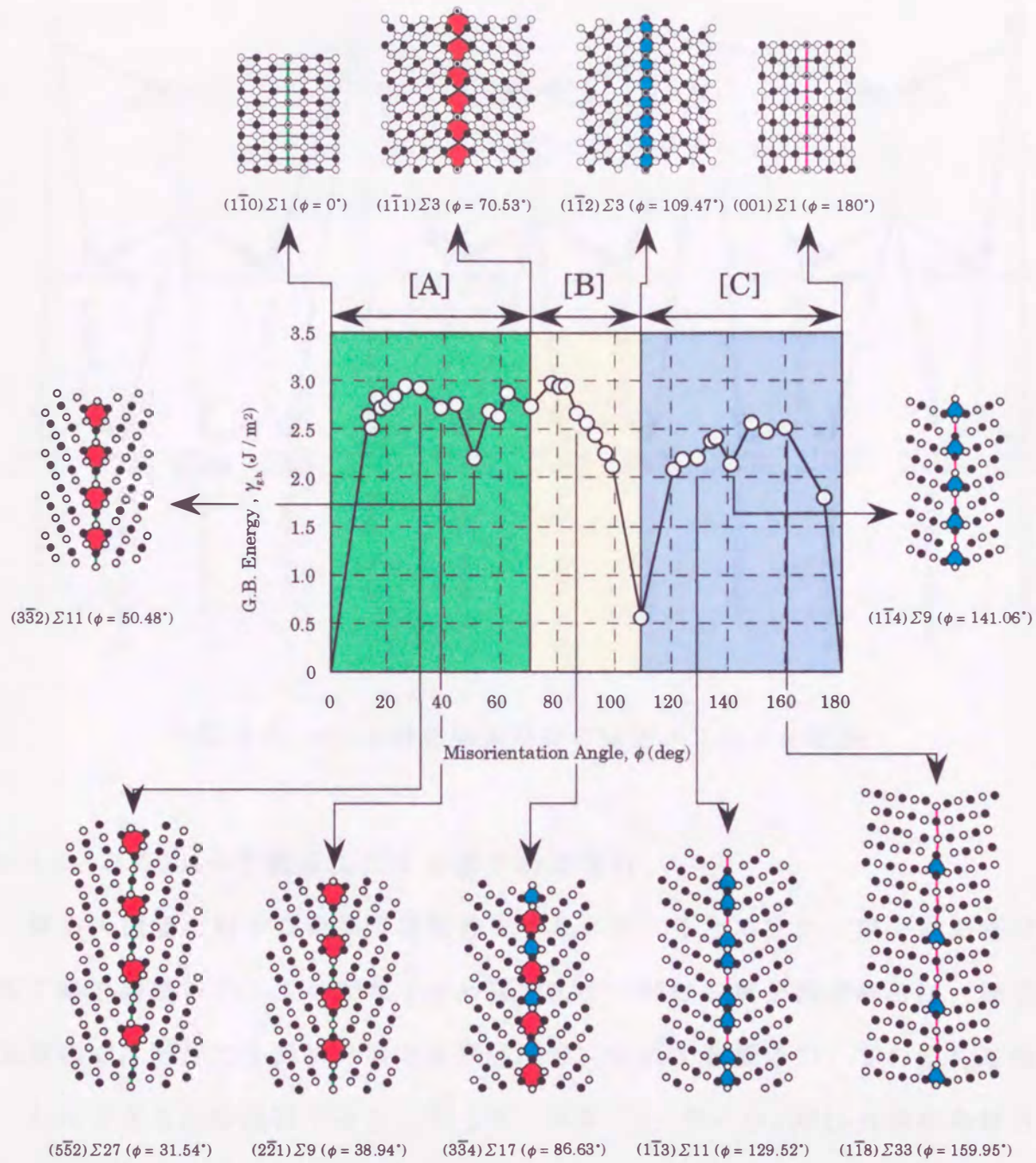


図 3-8 <110>対称傾角粒界の粒界エネルギーと原子構造

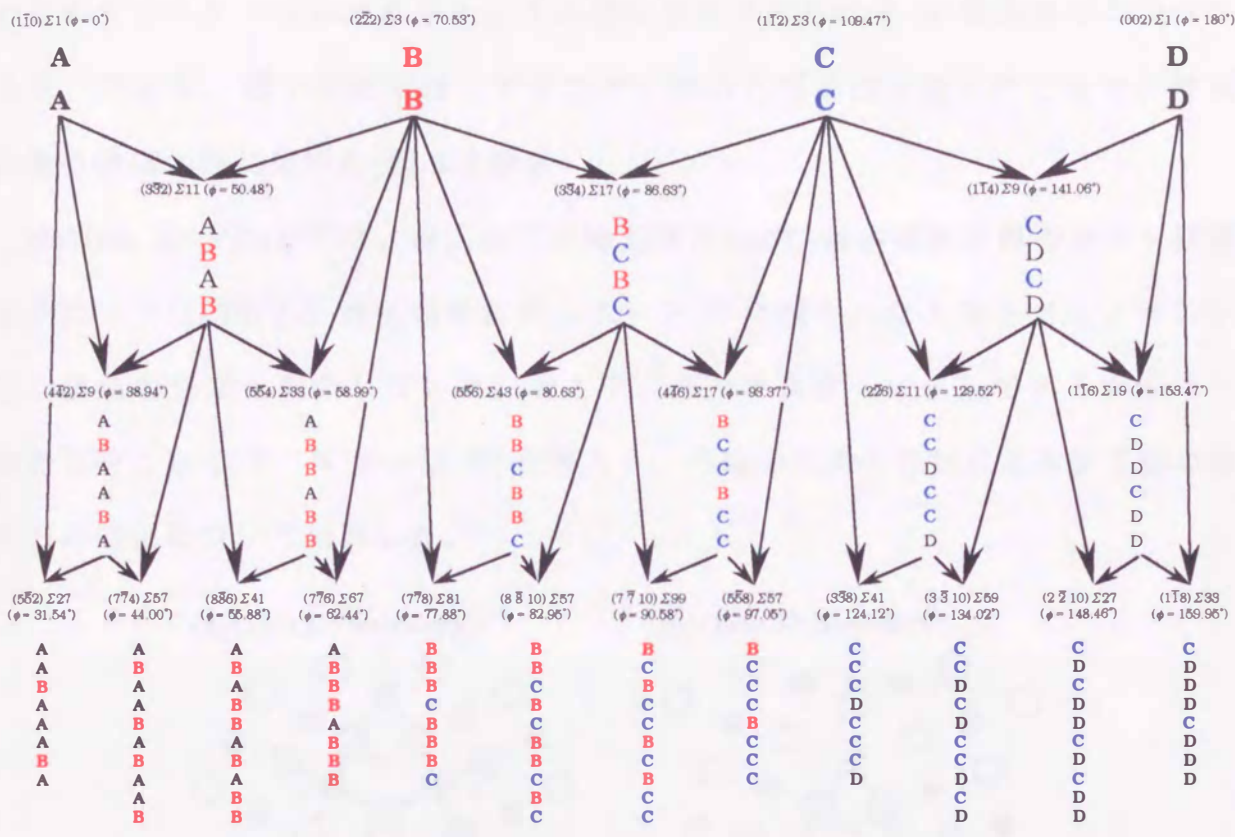


図 3-9 <110>対称傾角粒界の構造ユニットの配列

3-3-3 DV-X α 分子軌道法による電子構造解析

構造・機能材料中の粒界の諸特性を明らかにするためには、原子構造だけでなく電子構造についても理解する必要がある。特に、電子構造解析は、原子構造解析では困難な不純物元素が粒界強度等に及ぼす影響についての知見を得ることができるため重要である。そこで、本節では Mo の<001>対称傾角粒界の電子構造を、主に不純物元素の影響に着目して解析し、検討を行った。

図 3-10 に電子構造解析に用いた<001>対称傾角粒界の原子位置を示す。太線で示した原子集団をクラスターとして用いた。ここで、白丸原子は黒丸原子よりも $\pm \frac{a}{2}$ (a は格子定数)だけ紙面垂直方向に離れた距離にある原子であり、こ

これらのクラスターは白丸原子と上下の黒丸原子で作られる 3 層構造をもつクラスターである。図中の数字は、クラスター内の各原子に付けられており、解析結果の評価の際に用いた(図 3-3 参照)。

Sutton と Vitek⁽⁷⁵⁾は、侵入型不純物元素が $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界のカイト型構造ユニット($(1\bar{3}0)\Sigma 5$ 対称傾角粒界ユニット)のほぼ中心に入るときに、系の安定な構造を保つと報告している。そこで、各クラスターに示してある☆印に不純物元素として C、N および O を導入し、不純物元素の有無による原子間の結合力の変化について検討した。

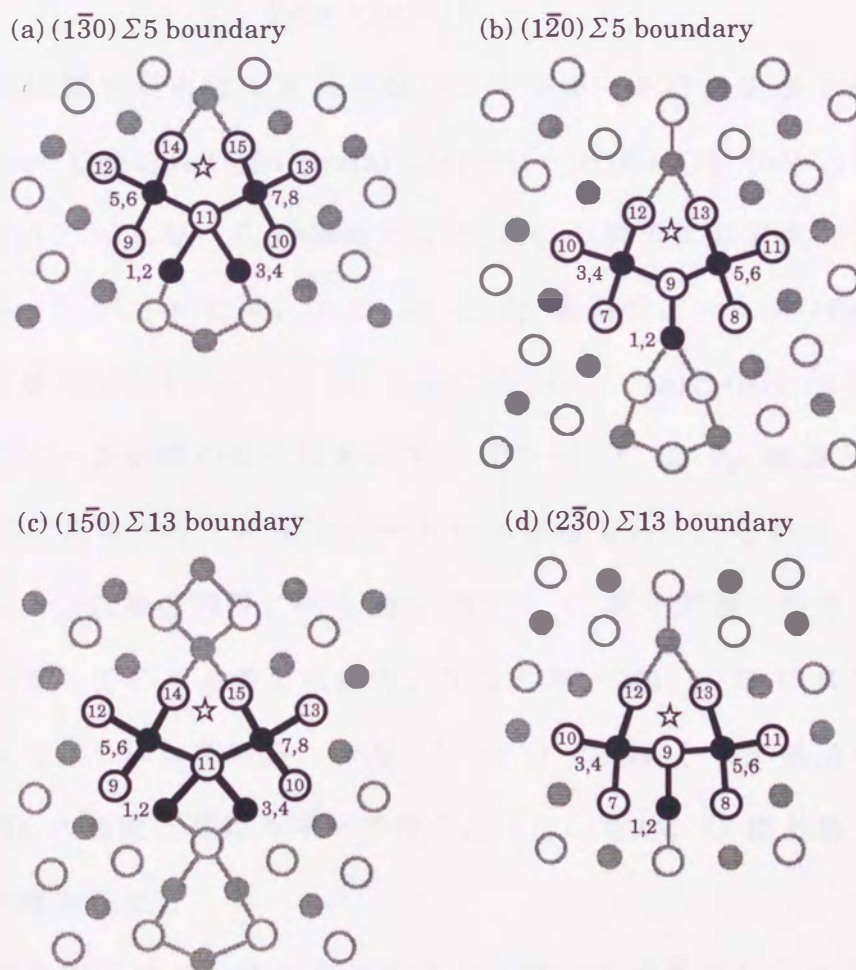


図 3-10 DV-X α 法に用いた各粒界のクラスター

(☆印は不純物元素の侵入位置を示す)

図 3-11 に $(\bar{1}30)\Sigma 5$ 対称傾角粒界の電子状態密度(density of states ; DOS)を示す。(a)は Mo 単体の、(b)は Mo に不純物元素として C を含む DOS である。ここでは、Mo の最外殻電子である 4d 軌道と 5s+5p 軌道、および C の 2s と 2p 軌道について示している。また、図 3-11 内の 1、3、4 および 6Mo と図 3-10 の原子の番号の対応は、以下のようなになる。

1Mo → 1~4

3Mo → 11

4Mo → 5~8

6Mo → 14~15

なお、この図は電子が占有する最も高いエネルギーを持つ軌道である、最高被占軌道(Highest Occupied Molecular Orbital ; HOMO)を 0eV となるようにした。図 3-11(a)と(b)より、C の添加による Mo の電子状態密度に大きな変化は確認されなかったが、(b)には、C の 2s と 2p 軌道のピークが -10eV と -8eV のエネルギー位置に存在していた。図 3-11(c)と(d)に、(a)と(b)に示した C の 2s と 2p 軌道のピーク近傍の拡大図を示す。(d)から、C の 2p 軌道と 6Mo の 4d 軌道がほぼ同じエネルギー位置でピークを形成していた。これは、(c)では現れていないため、最近接の関係にある Mo 原子と C 原子が混成軌道を形成しており、電子を共有していると考えられる。すなわち、Mo と C の共有結合性が強くなっていることを示している。一方、N と O の 2s と 2p 軌道のエネルギーは C ほど Mo の軌道とエネルギー準位が近くないため、C ほど強力な結合力がないことが示唆された。

電子状態密度図だけでは原子間の結合力に関して定性的にしか理解できない。侵入型不純物元素が及ぼす粒界を挟む原子間の結合力の変化を定量的に調べることは重要である。原子構造解析で用いた分子動力学法では、不純物元素の効

果を検討するには Mo と不純物元素の相互作用の効果が入った原子間ポテンシャルが必要であり、Mo に関してはそのようなポテンシャルは未だ報告されていない。一方、DV-X α 法では各原子の電子配置が分かればよいので不純物元素の効果を検討することができる。そこで、各粒界において不純物元素が入ることによる各原子間の共有結合性の変化を BOP (bond overlap population)を用いて定量的に検討を行った。

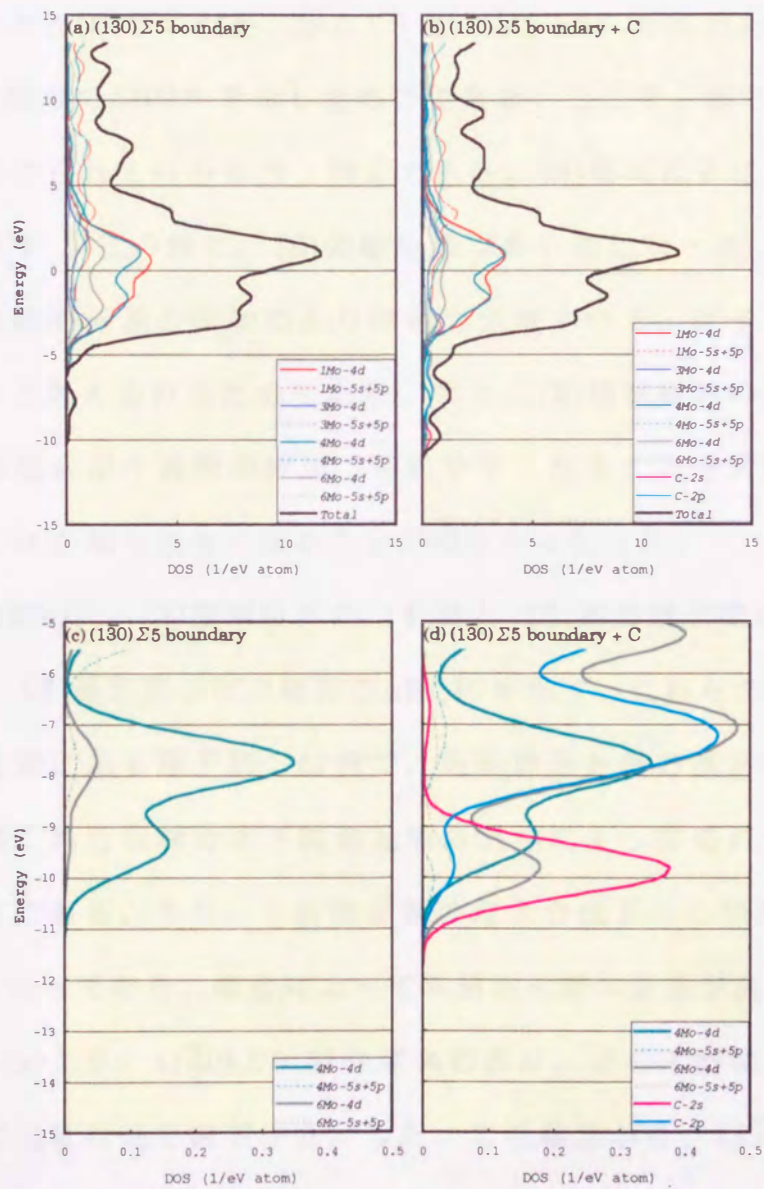


図 3-11 (130)Σ5 対称傾角粒界の電子状態密度 (DOS)

図 3-12 は、各粒界の不純物元素添加による BOP の変化を示したものである。ここで、縦軸には不純物元素添加の BOP から無添加の BOP の値を引いた変化量 ΔBOP を、横軸には添加した不純物元素を示した。また、解析に用いた原子間の結合は、各粒界に存在するカイト型構造ユニット内の 2 組の原子間のものでした。

図 3-12(a)は、[A]領域粒界 $\{(\bar{1}\bar{3}0)\Sigma 5$ と $(\bar{1}\bar{5}0)\Sigma 13$ 対称傾角粒界 $\}$ の 5 番と 11 番の原子間の結合と[B]領域粒界 $\{(1\bar{2}0)\Sigma 5$ と $(2\bar{3}0)\Sigma 13$ 対称傾角粒界 $\}$ の 3 番と 9 番の原子間の結合の ΔBOP を示したものである。ここで、数字は図 3-10 に示した各原子に付けられているものと同じである。[A]領域粒界は、C、N および O の添加で ΔBOP が正の値に、[B]領域粒界は負の値になった。これは、[A]領域粒界では、不純物元素の添加により結合が増すので、原子レベルでの粒界強度が上昇すると考えられるためである。また、[B]領域粒界の結果は、3 番と 9 番の原子間の結合が不純物の添加で切れやすくなることを示唆するものであり、その効果は O が最も大きくなることが明らかになった。

一方、図 3-12(b)に、[A]領域粒界の 14 番と 15 番の原子間の結合と[B]領域粒界の 12 番と 13 番の原子間の結合の ΔBOP を示す。これらの結合は不純物元素と最も近い位置にある原子間の結合で、各粒界とも負の値となった。すなわち、この結果はこれらの結合が不純物元素の添加によって切れやすくなることを示唆するものである。また、不純物元素の結合力低下への効果は、O \rightarrow N \rightarrow C の順序で大きくなっており、結合によって不純物元素の効果が異なっていた。

図 3-12(a)と(b)より、 $(\bar{1}\bar{3}0)\Sigma 5$ 対称傾角粒界は、どの不純物元素が添加されても BOP の変化量の絶対値が小さかった。この結果から、 $(\bar{1}\bar{3}0)\Sigma 5$ 対称傾角粒界は他の粒界に比べて不純物元素による粒界強度の変化が小さいことが示唆される。

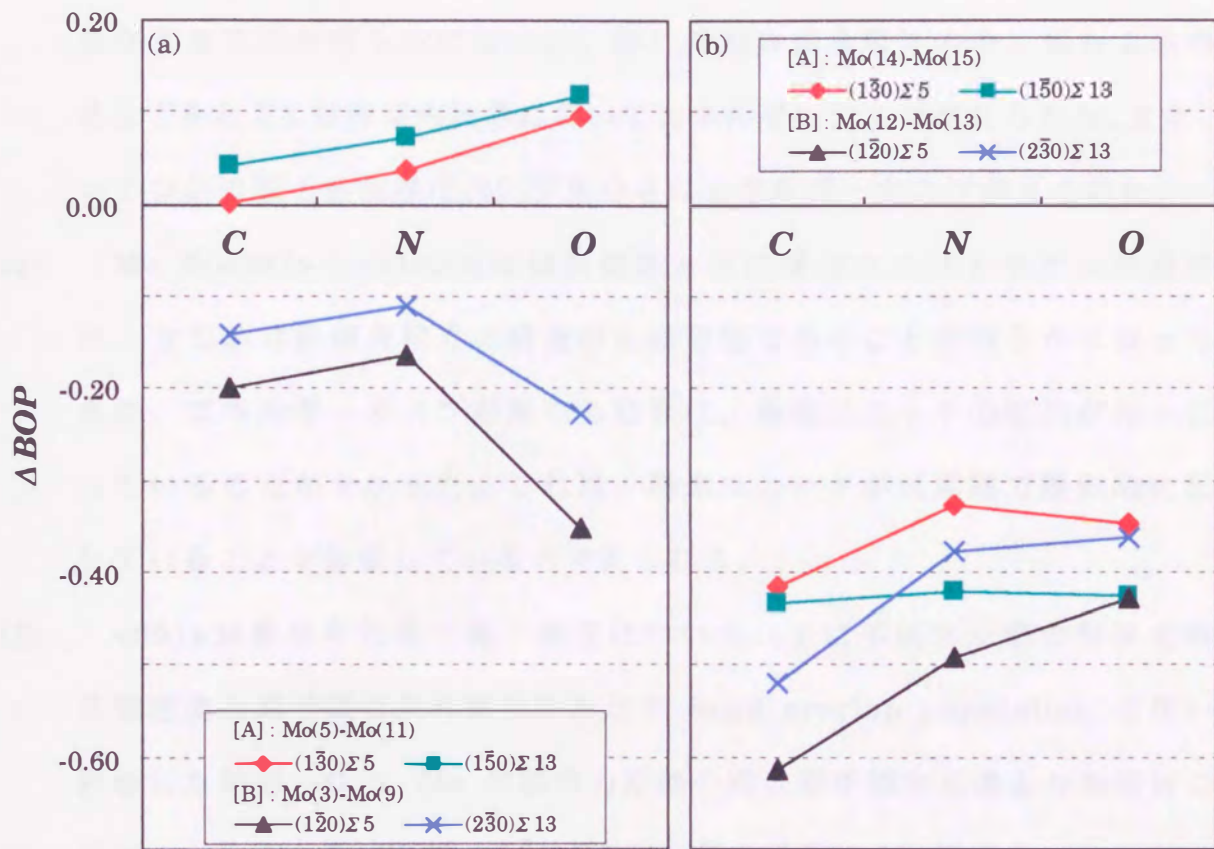


図 3-12 不純物元素による BOP の変化

3-4 結言

Mo の対称傾角粒界の原子構造と電子構造を評価するために、分子動力学法と DV-X α 法を用いて解析を行い、以下の結論を得た。

- (1) Mo の $\langle 001 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界ともに粒界エネルギーは傾角に強く依存することが明らかになった。特に両対称傾角粒界の中で最も Σ 値の小さな $\Sigma 5$ と $\Sigma 3$ 対称傾角粒界においてエネルギーカスプが見られた。また、いくつかの低 Σ 値粒界においても小さなエネルギーカスプが見られた。
- (2) Mo の $\langle 001 \rangle$ と $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界ともに構造ユニットモデルが適用でき、全ての対称傾角粒界の構造が記述可能であることが明らかになった。また、エネルギーカスプが現れる粒界は、構造ユニットの配列が均一になっていることが分かった。これは、構造ユニットが短周期で規則的に配列していることが影響していると考えられる。
- (3) $\langle 001 \rangle$ 対称傾角粒界の電子構造について、主に不純物元素の効果を電子状態密度と原子間の共有結合性を示す bond overlap population を用いて評価した結果、C と Mo の結合力が他の侵入型不純物元素よりも強いことが明らかとなった。また、 $(\bar{1}30)\Sigma 5$ 対称傾角粒界の Mo 原子間の結合力は、不純物元素の添加による変化が少ないため、これによる粒界強度の変化が小さいことが示唆された。