

バンドパラメーターによる材料の設計



研究ノート

巻野 勇喜雄*

Materials Design based on Band Parameters

Key Words : Band Parameters, Pseudopotential Radius, Bond Orbital Model

コンピュータの発展によって、様々な分野で数多くの予測がなされている。予測といえば、天気予報がすぐに思いだされる。筆者は天気予報については全くの素人ですが、地球表面の大気の乱流理論が大切だと伺ったことがある。現在の天気予報の当る確率は80%強だそうです。(ただし、何日後であるかが問題ですが。)

さて、本題の材料の設計論に入りますが、周知のように我々を取り巻いている物質は生物、無生物に関係無く、数多くの原子から成り立っている。これらの原子の集合体はある一定の規則にしたがって配列している。この原子配列状態は、分子と結晶に分類される。ここでは筆者の関連する結晶性材料に関する設計法について述べたいと思う。

一般に、原子の集合体のエネルギー状態を記述するには、多電子系のエネルギーを、量子力学を用いて計算しなければならない。物質は数多くの原子から成り立っているのので、この原子数の数倍の電子数を取り扱う必要がある。この数はアボガドロ数(6×10^{23} 個)以上となるので、まともに取り扱うことが出来ない。なぜならば、

このような多電子系のシュレーディンガー方程式を計算しようとする、アボガドロ数程度の行と列をもつ行列式を解かなければならないからである。したがって、ふつう100個程度までの原子集団に対して計算されている。

実験に携わる研究者にとっては、難しい計算は必要ではなく、これらの量子力学的な方法を基礎として得られたパラメーターによって簡便にできる材料設計法が望まれる。そこで、筆者らは、量子力学的計算から得られている外殻電子に対する擬ポテンシャル半径と結合軌道モデルを組合せてバンドパラメーターを構築し、これらのパラメーターによる材料設計の可能性を提案している。さらに、2, 3の材料創製においては、バンドパラメーターによる材料設計から予測される結果を実験的にも検証しているので、これらの結果と併せて簡単に紹介する。

バンドパラメーターは混成関数(H)とバンドギャップ減少パラメーター(S)から成り、これらのパラメーターによって異種原子間の結合状態が表現される。異種原子A-B間の模式的な電子エネルギー準位を図1に示す。この図に示されるように、粗く言ってHは結合軌道と反結合軌道のエネルギー差に対応し、Sはバンド幅に対応する。これらのパラメーターの具体的な数値は、結合軌道モデルによるバンドギャップを表わす公式を簡略化して、先験的に擬ポテンシャル半径で表現する。例えば、結合電子がs電子とp電子の場合には次のように表わされる。

$$\begin{aligned} (\alpha_s/n_{av})^{1/2} + (\alpha_p/n_{av})^{1/2} &= H_{sp} \\ [\{S_{sp}(A) + S_{sp}(B)\}/n_{av}]^{1/2} &= S_{sp} \end{aligned} \quad (1)$$

*Yukio MAKINO
1946年10月4日生
大阪大学大学院工学研究科 冶金学専攻 修士課程修了
現在、大阪大学接合科学研究所、加工システム部門、エネルギー変換機構学分野、助教授、工学博士、材料物性化学
TEL 06-879-8651
FAX 06-879-8689
E-Mail makino@jwri.osaka-u.ac.jp



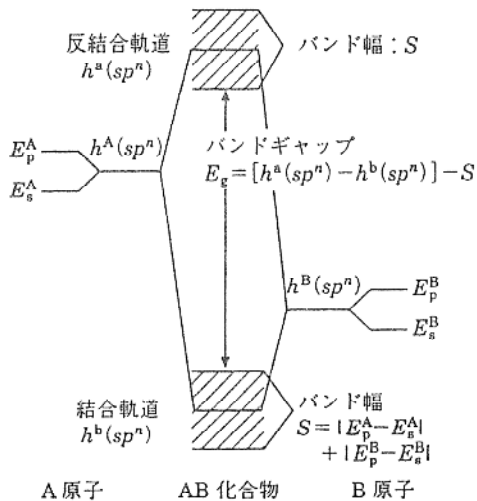


図1 結合軌道モデルに基づいて簡略化したsp結合性AB化合物の電子エネルギー準位(E_s^A , E_p^A などはA原子とB原子に属するs電子とp電子のエネルギー準位を示す。また, $h^A(sp^n)$, $h^B(sp^n)$ などは混成軌道エネルギーを示す。

ここで, $\alpha_s = |(Z/r_s)_A^{1/2} - (Z/r_s)_B^{1/2}|$ および $\alpha_p = |(Z/r_p)_A^{1/2} - (Z/r_p)_B^{1/2}|$ で与えられ, r_s と r_p はs電子とp電子の擬ポテンシャル半径である。また, $(Z/r_s)^{1/2}$ および $(Z/r_p)^{1/2}$ は軌道電気陰性度に対応する。70元素の最外殻電子に対する擬ポテンシャル半径はズンガーによって与えられている。式(1)で与えられる定式化は(H-S)値と種々の化合物のバンドギャップの間に線形関係が成立することによって経験的に実証される。HとSの物理的な意味は図1から理解されるが, 化学的な観点から見ると, それぞれイオン性と共有性に関係する。いま, イオン度 F_i を $F_i = H^2/(H^2 + 4S^2)$ と定義すると, フィリップスによるイオン度とはほぼ一致する。

つぎに, HとSに組成関数 $f_{inv} (= 4N_A N_B x_A x_B / (N_A x_B + N_B x_A)^2$; N_A, N_B : A原子およびB原子の価電子数, x_A, x_B : A原子およびB原子のモル分率。) を乗じた $f_{inv}H$ と $f_{inv}S$ を座標軸にとって基本的な結晶構造をもつAB型化合物に対するマップを描くと図2が得られる。擬ポテンシャル半径を用いて作成されたズンガーによる結晶構造マップでは数多くの化合物が2次元的に整理されるが, 金属間化合物におけるB2型とL1₀型を分離できない。これに対して, バンドパラメーターを構造座標とした結晶構造マップでは, 金属間化合物におけるB2型とL1₀型を分離し

てマッピングでき, また, D8_b(α 相)も分離できる。しかも, バンドパラメーターを座標に選択することによって, 異なる結晶構造の領域の境界がH/S比に, すなわちイオン度に直接関係することが認められる。しかしながら, バンドパラメーターによる結晶構造マッピングには, d電子の効果が正確に与えられていない(50%sd混成を仮定してS値が与えられている。)ので, 数多くの結晶構造に適用するには未だ多くの問題がある。

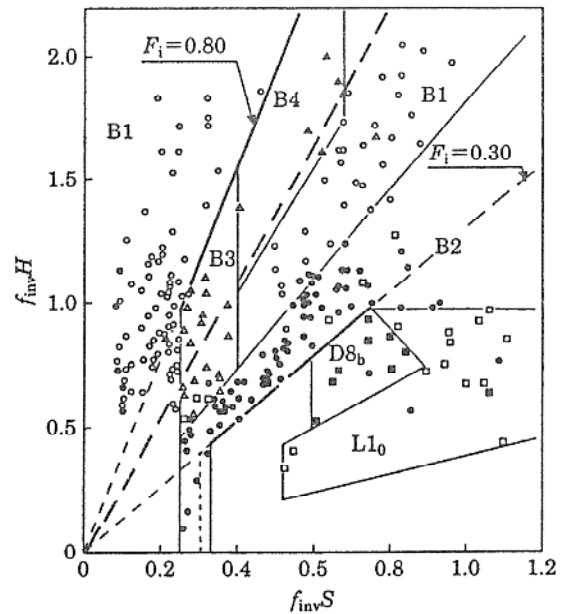


図2 バンドパラメーターと組成関数により構築される6種類の基本的な結晶構造をもつAB化合物の結晶構造マップ(バンドパラメーターと組成関数の定義などについては本文と文献(1)を参照のこと。)

続いて, バンドパラメーターから得られた結晶構造マップは不完全ながら様々な材料設計に応用できることを示す。例えば, H/S比を座標軸に選んで金属間化合物における第三添加元素の優先占有位置を予測することができる。また, 合金の非晶質形成能, 酸化物プロトン導電体の設計などに応用できる。本稿では, 非平衡の擬二元系窒化物(M-Al-N; M: 遷移金属元素)薄膜におけるAlNの最大固溶濃度の予測とその実証について紹介し, バンドパラメーターによる材料設計の面白さを示すことにする。

TiNは硬質被膜として多用されているが, 耐酸化性等の性質が不十分なため, AlNを強制的

に固溶させた $Ti_{1-x}Al_xN$ 非平衡相の合成が盛んに試みられている。このような硬質被膜では AlN の固溶量が耐酸化性の向上など被膜の特性に対して重要な因子である。このような擬 2 元系窒化物における AlN の最大固溶量は図 2 における右側の B1 型構造領域と B4 型構造領域の境界線とそれぞれの窒化物のプロットを結んで得られる直線の交点から決定できる。図 2 の結晶構造マップでは GaN が d 電子の効果を考慮してプロットされているので、B1 型/B4 型境界線は H/S 比が一定の直線で与えられない。いま簡単のために GaN の d 電子の効果を無視すると、図内に引かれた破線のように境界線を取ることができる。このように決定した境界線を用いると、B1 型窒化物に固溶する AlN 濃度は表 1 のように求めることができる。TiN-AlN 擬 2 元系では約 65 mol% AlN となり、CrN-AlN 擬 2 元系では 77 mol% AlN と予測され、この値は遷移金属窒化物の中で最も高い AlN 固溶濃度である。

表 1 B1 (NaCl) 型遷移金属窒化物に対する AlN の最大固溶度 (mol%)

溶媒窒化物	最大固溶度	溶媒窒化物	最大固溶度
TiN	65.3	NbN	52.9
VN	72.4	HfN	21.2
CrN	77.2	WN	53.9
ZrN	33.4	—	—

最後に、これらの予測値を実証する結果について紹介する。筆者らは TiN-AlN 擬 2 元系薄膜に代わって CrN-AlN 擬 2 元系が優れた特性を有すると予測している。筆者らは 2 種類の異なる PVD 法により CrN-AlN 擬 2 元系薄膜を系統的に研究した。得られた薄膜の X 線回折測定から得られた格子定数と AlN 濃度の関係を図 3 に示した。67 mol%~75 mol% で結晶構造が B1 型から B4 型へ変化していることが示され、基板温度の影響や組成分析の誤差等を考慮すると、この臨界値は予測値とかなり良い一

致を示している。紙面の都合上割愛するが、TiN-AlN 擬 2 元系薄膜においても同様に良い一致が示されている。

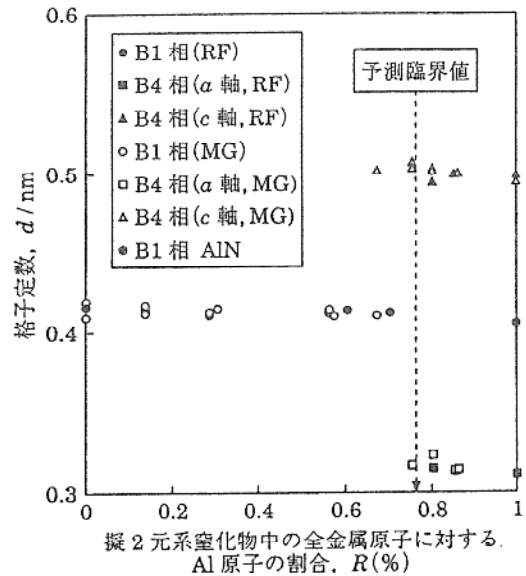


図 3 2 種類の PVD により合成した擬 2 元系 Cr-Al-N 膜の格子定数と全金属原子中の Al 原子の割合 (ほぼ AlN 濃度) の関係。(MG: 平行平板型マグネトロンスパッタリング法による結果, RF: RF プラズマ支援マグネトロンスパッタリング法による結果, 図中にはバンドパラメーターによる臨界濃度 (AlN 最大固溶量) も示されている.)

以上に示したように、擬ポテンシャル半径と結合軌道モデルから構築したバンドパラメーターは、実験屋の材料設計法として使用できそうである。d 電子の効果の割合など、解明しなければならない様々な問題があるが、少なくとも、擬ポテンシャル半径は材料設計に有用なパラメーターであると考えられるので、実験研究者の方々はこのパラメーターを用いて独自の設計法を試みられることをおすすめする。

文 献

- (1) 巻野勇喜雄: までりあ, 第 36 巻 (1997) 996.
- (2) A. Zunger: Phys. Rev., B22 (1980) 5839.
- (3) J. C. Phillips: Rev. Mod. Phys., 42 (1970) 317.