

酸化物セラミックス粒界原子拡散の第一原理理論解析



研究ノート

藤平哲也*

First principles study of grain boundary atomic diffusion in oxide ceramics

Key Words : Grain boundary diffusion, Alumina, First principles calculation, MD simulation, STEM

はじめに

α - Al_2O_3 (アルミナ) は、優れた機械的強度、化学的安定性、絶縁性といった特長を有し、エピタキシャル薄膜成長用の基板や電子部品のパッケージ材、また高温構造用材料として広く用いられている。その高温挙動に関しては高い関心もたれ、特にクリープ変形に関しては数多くの研究が行われてきた。一般にセラミックスのクリープ変形は結晶粒界と密接に関係していることが知られている。アルミナの場合は粒界すべりが支配的な変形メカニズムであると考えられており、したがって、粒界すべりの素過程である粒界に沿った高速拡散現象の本質的な理解が極めて重要となる。これまでに、多結晶や双結晶を用いた実験によりアルミナ中の原子拡散に関して多くの研究がなされてきており、体積 (バルク) 拡散と比較して粒界拡散が速く進行することが示されている^{1, 2)}。しかしながら、実験的なアプローチのみにもとづいて拡散現象を原子スケールで理解することは非常に困難であり、原子レベルでの具体的な拡散パスやメカニズムについては不明な点が多く残されている。

一方、第一原理計算をはじめとする理論的手法の進展により、原子移動過程におけるエネルギー障壁を含む材料の微視的性質を高精度で評価することが可能になってきている³⁾。材料の微構造を原子スケ

ールで直接観測することができる高分解能電子顕微鏡法と連携した原子構造モデリングに基づき、複雑な構造を有する粒界における拡散現象の原子レベルメカニズムを理論的に議論することが可能となる。本稿では、セラミックスの機械的性質や焼結挙動を支配する粒界拡散に関して、粒界原子の移動エネルギーやその支配因子を原子レベルから理解することを目的とし、第一原理計算にもとづく解析を行った研究について紹介する⁴⁾。

粒界構造モデリング

本研究では、解析対象のモデル結晶粒界として、アルミナの $\Sigma 11$ 対称傾角粒界 (回転軸 $\langle 1\bar{2}10 \rangle$, 粒界面 $\{10\bar{1}1\}$) を選択した。この系は適度な粒界構造の複雑さ (完全結晶からの構造の逸脱が大きく一般粒界の性質に近い) と比較的短い粒界構造周期を有し (計算に必要なモデルのサイズを小さくできる)、計算負荷が大きな第一原理理論解析に適したモデル粒界となっている。安定粒界原子構造を求めるために、接合する二つの結晶の剛体変位 (rigid body translation) を考慮した計算を行った。この方法では、粒界面をはさんで二つの結晶を x, y, z 方向に相対的に変位させた多数の初期配置のモデルを構築し、最も低いエネルギーを有するモデルから安定剛体変位を求める。計算には 200 原子からなる粒界スーパーセルモデルを用い、剛体変位エネルギーの評価は格子静力学計算 (GULP コード) により行った。求められた安定剛体変位モデルに関して、第一原理電子状態計算を用いた精密構造最適化を行い、理論粒界原子構造を得た。第一原理構造最適化計算は、原子に働く力の精密な評価が行える平面波基底の PAW 法 (VASP コード) を用いて行った。

図 1(a) に、理論計算により得られた $\Sigma 11$ 粒界の安定原子構造モデルを示す。図 1(b) には球面収差



* Tetsuya TOHEI

1978年7月生
京都大学大学院 工学研究科 材料工学
専攻博士後期課程 (2006年)
現在、大阪大学大学院 基礎工学研究科
システム創成専攻 電子光科学領域
准教授 博士(工学) 材料設計工学
TEL : 06-6850-6301
FAX : 06-6850-6300
E-mail : tohei@ee.es.osaka-u.ac.jp

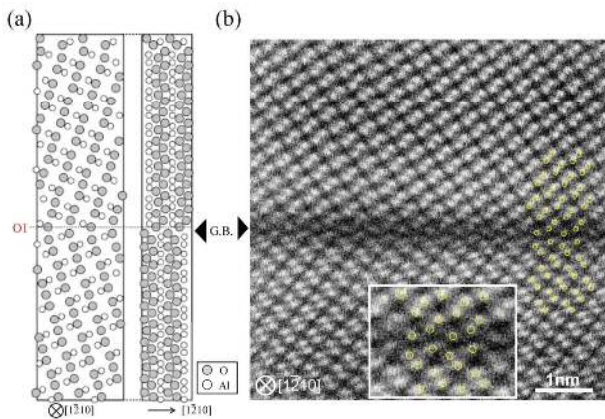


図1 アルミナ (10 $\bar{1}$ 1) Σ 11 粒界の理論構造モデル (a) と HAADF-STEM 観察像 (b).

補正走査透過型電子顕微鏡 (STEM) により観察された同粒界の高角度散乱環状暗視野 (HAADF) 像を示す。本観察は、二つの単結晶を所望の方位関係で熱拡散接合することにより作製した双結晶 (バイクリスタル) 試料を用いて行った。バイクリスタル法を用いると、粒界性格や添加ドーパント種を任意に制御したモデル粒界についての系統的な解析が可能となる。HAADF-STEM 像では原子番号のおおよそ二乗に比例するコントラスト強度が得られ、Zコントラスト観察法として知られている。本 STEM 像中では、アルミナ結晶中の Al 原子カラムの位置が明るいスポットとして観察されている。計算により第一原理的に求められた粒界構造モデルは、実験 STEM 像と良い一致を示していることがわかる (図 1(b) 挿入図)。この理論粒界原子構造モデルに基づき、粒界における原子拡散パスと原子移動エネルギー障壁の詳細な解析を行った。

粒界酸素拡散挙動の解析

本解析では、アルミナのクリープを律速する拡散種と考えられている酸素原子の空孔機構による拡散に着目し、粒界における支配的拡散パスと移動エネルギーの理論評価を行った。酸化物の結晶粒界は構造が複雑であるため、構造モデルだけを見て起こり得る拡散パスの見当をつけるのは困難である。そこで、まず古典分子動力学 (MD) シミュレーションを用いて、粒界における酸素原子 (空孔) の支配的な拡散パスの見積もりを行った。粒界を含む 3600 原子からなるスーパーセルを用い、酸素空孔形成エネルギーが小さい粒界直上の酸素サイト (図 1(a) 粒

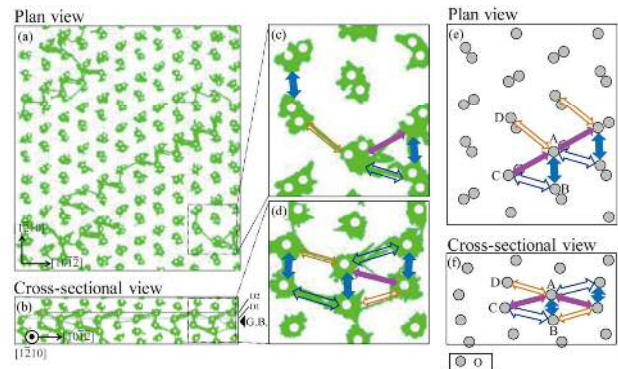


図2 MDシミュレーションによるアルミナ Σ 11粒界における酸素原子拡散の軌跡。

界モデル中の O1 で示したサイト) に空孔を導入し、酸素空孔の拡散シミュレーションを行った。原子間相互作用によるポテンシャル関数はバッキングム型の二体間ポテンシャルを使用し、パラメータは Grimes ら (1994) により報告されている値を用いた。

図 2 に MD シミュレーションの結果を示す。粒界を平面方向から見たものが図 2(a)、断面方向から見たものが図 2(b) である。緑の線が酸素原子の拡散の軌跡を示す。断面方向の図から、拡散は主として粒界に沿って生じていることが分かる。粒界拡散の軌跡は、粒界構造の周期性を考慮することにより、図 2(e), (f) の模式図のように 4 つの酸素サイトを A, B, C, D として、A-B, B-C, A-C, A-D の 4 つの要素拡散パスに分類することができる。特に支配的に (高頻度で) 見られるのはパス A-B および B-C におけるジャンプであり、これらが接続することによってジグザグ状に長距離の拡散が生じていることがわかる。

MD シミュレーションで見出された 4 つの要素粒界拡散パスの移動エネルギープロファイルと移動過程の原子配置を精密に評価するため、第一原理計算を用いた Nudged elastic band (NEB) 法⁵⁾に基づく計算を行った。この方法では、原子移動過程の始状態と終状態の間を仮想的なバネでつないで構造緩和を行うことにより、最小エネルギー移動経路や鞍点 (saddle point) におけるエネルギー障壁値を求めることができる (elastic band= ゴムバンド (輪ゴム) のこと。ポテンシャルエネルギー曲面にゴムひもが沿うようなイメージ)。これはもともと化学反応における最小エネルギー経路の計算に用いられた方法であるが (たとえば固体表面における分子の移動や、

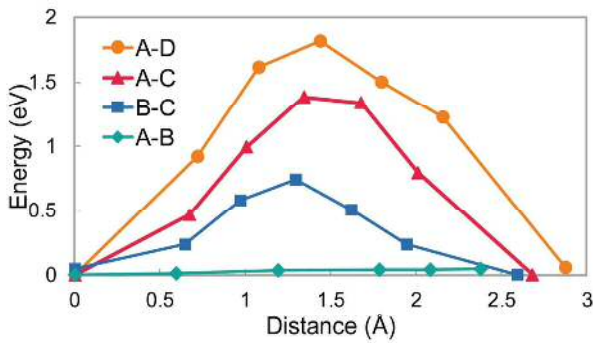


図3 第一原理計算による支配的な要素粒界拡散パスの移動エネルギープロファイル。

生成物と反応物の間の反応経路と遷移状態など)、近年固体中の原子移動や拡散にも応用され多くの研究がなされている。各要素拡散パスの酸素原子(空孔)の移動エネルギーを算出するために、400原子の粒界スーパーセルを用いて、4つの粒界酸素サイトにそれぞれ単独空孔を導入しNEB計算を行った。

図3に各要素拡散パスにおける酸素空孔の移動エネルギープロファイルの計算結果を示す。この結果からパスA-BおよびB-Cが他のパスよりも小さい酸素空孔の移動エネルギーを示すことが明らかとなった。粒界に沿って長距離の拡散が起こるためにはいくつかの要素拡散パスを接続する必要があるが、今の場合にはエネルギーの低い方からパスA-B-Cとつなぐことにより長距離の拡散が可能になる。したがって、本粒界における拡散エネルギー障壁の最小値は拡散パスB-Cの移動エネルギーに対応する0.74 eVとなる。この値は同様に計算したアルミナバルク結晶中の拡散エネルギー(1.74 eV)と比較して低い値になっており、粒界における高速な拡散と整合する。

これらの要素拡散パスにおける酸素空孔の移動エネルギーの大小を決定する要因を調べるために、移動原子の配位環境に関わる幾何学的な因子に着目し緩和構造の解析を行った。その結果を各要素パスの移動エネルギーと合わせて整理したものを表1に示す。この結果より、始状態と移動の中間状態(鞍点)における隣接原子との結合距離の変化 ΔL 、および移動過程において保たれる結合の数 n という2つの幾何学的パラメータと移動エネルギーの間に良い相関が見られることがわかる。具体的には、 ΔL が小さいまたは n が大きいほど移動エネルギーが小さくなる傾向にある。すなわち、できるだけ結合環境を

表1 要素粒界拡散パスの移動エネルギー E_m と幾何学的パラメータ。

Path	E_m (eV)	ΔL (nm)	# of bonds n
A-B	0.04	0.048	3
B-C	0.74	0.164	2
A-C	1.39	0.338	2
A-D	1.82	0.305	0

保ちつつ原子が移動する場合に移動エネルギーが小さい。一般に複雑な構造を有するセラミックスの粒界における移動エネルギーの精密な評価は困難な作業であるが、移動原子(空孔)周囲の原子の幾何学的配置を調べることで効果的に有効拡散パスを推測できる可能性が示された。

おわりに

本稿では、セラミックスの粒界原子拡散に関して高精度の第一原理計算を用いて理論解析を行った研究について紹介した。複雑な構造を有するアルミナの結晶粒界における原子移動エネルギーを定量的に評価し、移動エネルギーの大小を決定する因子について議論した。本成果は、未だ不明な点が多く残されているアルミナセラミックスの拡散現象における基礎的知見を与えるだけでなく、従来解析が困難だと考えられてきた複雑構造系における原子拡散メカニズムの研究の新たな可能性を示すものであると考える。

今後の展望としては、メモリスタ特性を示す酸化物における抵抗変化現象の微視的メカニズムである酸素空孔の電界下での移動・拡散ダイナミクスへ応用し、酸化物メモリスタ材料のその場(S)TEM観察とも連携した研究へと展開していく予定である。

本稿で紹介した研究を進めるにあたり、東京大学の幾原雄一先生、柴田直哉先生、大阪大学の酒井朗先生に多くのご指導とご助力をいただきました。ここに深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) A. Heuer, J. Eur. Ceram. Soc. 28, 1495 (2008).
- 2) T. Nakagawa *et al.*, Scripta Mater. 65, 544 (2011).
- 3) N. Takahashi *et al.*, Phys. Rev. B 82, 174302 (2010).

- 4) T. Tohei *et al.*, *Phil. Mag.* 95, 3985 (2015).
- 5) H. Jonsson *et al.*, “Nudged elastic band method for finding minimum energy paths for transitions”

in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* (1998).

