

材料開発を支援する原子レベル計算材料科学の 表面・界面現象への応用

Atomistic-scale Computational Materials Science on Surface and Interface Phenomena for Materials Development

森 口 晃 治*
Koji MORIGUCHI

松 崎 洋 市
Yoichi MATSUZAKI

抄 録

材料の機能性は、局所的な不均一性とその発現に重要な役割を担う。このため表面、界面の現象は、バルクのような一様系とは本質的に異なる物性発現が期待される。計算材料科学の目的は、基本的な物理法則を利用して、新しい普遍法則や機能発現概念を創出することである。近年急速に進歩した原子レベルの計算材料科学を表面現象へ応用した新日鐵住金(株)の研究例として、メタルダスティング防食、有機インヒビター設計、LIB 炭素負極材料、SiC 結晶の表面拡散現象の解析について概説した。

Abstract

Functionalities of materials usually originate from the spatial inhomogeneity in the associated systems. The phenomena on the surface are, therefore, expected to induce essentially different physical properties from ones in bulk systems. One of the most important missions of the recent computational materials science is to create universal concepts on the functionalities of practical materials based on the basic physical science. In this article, we review our recent theoretical research activities on some surface and interface phenomena associated in the technologies of “protection against metal dusting”, “molecular design of organic corrosion inhibitors”, “graphite anodes for lithium-ion secondary batteries”, and “SiC single crystal growth”, using the atomistic-scale computational materials science.

1. はじめに

システムとしての材料の機能性は、母相中の“欠陥”、“表面”、“界面”や“ナノ構造”といった局所的な不均一性が、その発現に重要な役割を担うことが多い。空間的一様性が破れた表面、界面の科学現象を工学利用する場面は、材料工学、腐食防食工学、半導体工学、電気化学や触媒工学分野など多岐に渡る。このため、表面、界面の研究は、材料の持つ機能性を最大限に引き出すための、極めて学際色の強い分野となっている¹⁾。一方、原子レベル計算材料科学(atomistic-scale computational materials science)とは、ナノ領域現象を対象とする理論シミュレーション技術の総称で、ハード・ソフトウェアのめざましい進歩とともに、今日では様々な工学分野において必要不可欠な研究開発ツールとなった^{2,3)}。

鉄鋼材料のような遷移金属合金系では、フェルミレベル

近傍の電子状態が局在性の強い d バンドから成るため、構成原子間には“化学結合(ボンド)の形成”という概念が成立する。バルク状態では強い原子間結合を有した材料系でも、その表面ではボンドが途切れる原子(ダングリングボンド)が存在するため、局所的に内部エネルギーが高い状態が出現し化学的に活性となる。このため、表面、界面の興味ある現象の多くは、数原子層といったナノ領域の相互作用に左右される。また、表面、界面はその外部相と内部相とが接する境界場であり、粒子やエネルギーをやりとりする場を提供することとなる。このため、バルクのような一様系とは本質的に異なった物性発現が期待され、新しい機能性を材料に付加させる可能性も有している。

計算材料科学の大きな目的は、基本的な物理法則(原理原則)を利用して、現実の材料現象を計算機中で再現し、特定条件下での挙動を解析することにより、新しい普遍法則や機能発現概念を創出することである。本稿では、近年

* 先端技術研究所 数理科学研究部 上席主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

急速に進歩した原子レベルの計算材料科学を表面現象へ応用した新日鐵住金(株)の研究例を、実用材料系も含めて概説し、今後の様々な材料開発と計算材料科学の結びつきを、読者が俯瞰、展望される一助となるよう稿を進めたい。

2. 金属構造材料の表面現象への応用

本章では、遷移金属系のバルク凝集物性と表面物性の結びつきを“直感的に”見通すのに有用な Friedel モデル理論の概説からスタートし、主に金属構造材料の防食機能創出に貢献した電子状態計算に関する研究例を紹介する。

2.1 遷移金属系表面の電子状態に関する Friedel モデル理論

遷移金属の凝集力や原子間結合に関わる物性は、合金系も含め考察対象系の原子1個当たりのd電子数 (n_d) で整理できることが多い。この挙動に対するシンプルで明快な物理を与えたものが Friedel モデルとなる⁵⁾。Friedel モデルでは、遷移金属のdバンドに対して、図1(a)に示す矩形の電子状態密度 (Density of States : DOS) を大胆に仮定し、系の凝集機構を考察する。軌道エネルギーの基準を、孤立原子状態で縮退している5つのd軌道単位 ($E_d^{atom}=W/2$) にとれば、バルク系の全エネルギー (E_{tot}^{bulk}) は、簡単な計算の後、

$$E_{tot}^{bulk} = -\frac{W}{20} n_d (10 - n_d) = -E_{coh}^{bulk} \quad (1)$$

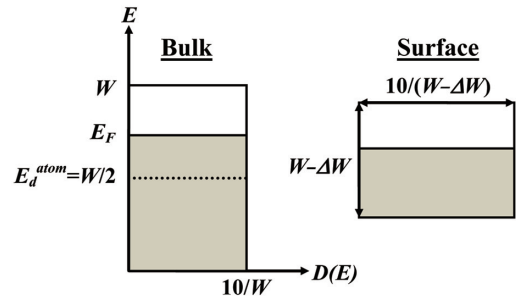
と表される⁵⁾。ここで、 W は矩形電子状態密度のバンド幅 (band width) であり、 E_{coh}^{bulk} はバルク系の凝集エネルギーとなる。

バルク系の Friedel モデルの重要な帰結は、“遷移金属合金系では凝集力や原子間結合に関わる物性は、dバンドへの電子占有数とバンド幅が本質的に決めてしまう”ということである。系の原子間結合は、 n_d が5個の場合に最も強く、さらにバンド幅 W が大きいほど凝集エネルギー E_{coh}^{bulk} の最大値が大きくなる。 $n_d < 5$ のdバンド状態が結合準位 (bonding state) に相当する電子バンドであり、この領域では電子占有に伴って原子間結合力が増大するが、 $n_d > 5$ では反結合準位 (anti-bonding state) への電子占有となるため結合力が減少すると電子論的には説明される⁵⁾。

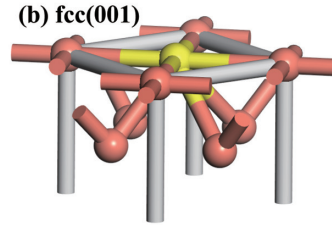
表面では結晶周期性が途絶えるため、表面を構成する原子ではその配位数が減少する (図1(b))。このため、原子間相互作用が弱まり、バンド幅 W が縮小することになる。このバンド縮小幅を ΔW とすると (図1(a))、表面系の全エネルギー (E_{tot}^{surf}) は、式(1)の導出過程からの類推で、

$$E_{tot}^{surf} = -\frac{W - \Delta W}{20} n_d (10 - n_d) \quad (2)$$

と書かれる。表面エネルギーとは、ボン드가切れることによる全エネルギーの損失分であるから、原子1個当たりの表面エネルギー (E_{surf}) は、



(a) DOS model in Friedel theory



(b) fcc(001)

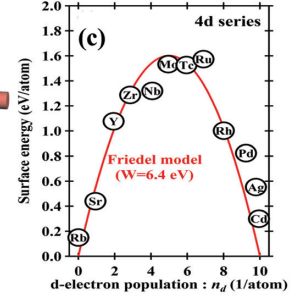


図1 遷移金属表面の Friedel モデル理論

Rectangular DOS in Friedel model for (a) the bulk and surface states. (b) Schematic illustration of coordination number reduction for the surface atoms on (001) in fcc structure. (c) Comparison of the surface energies for the 4d metals including Rb and Sr based on the first-principles⁷⁾ and Friedel model analyses.

$$E_{surf} \equiv E_{tot}^{surf} - E_{tot}^{bulk} = \frac{\Delta W}{20} n_d (10 - n_d) \quad (3)$$

と書けることとなる。

強結合近似 (tight-binding approximation) の枠組みでは、原子の配位数を N_c とすると、バンド幅 W は $\propto \sqrt{N_c}$ でスケールすることがよく知られている⁶⁾。したがって、バルク系と表面系のバンド幅比は、それぞれの系の原子の配位数を N_c^{bulk} 及び N_c^{surf} とすれば、

$$\frac{W - \Delta W}{W} = \sqrt{\frac{N_c^{surf}}{N_c^{bulk}}} \quad (4)$$

と書けるため、結局、表面系バンドの縮小幅 (ΔW) は、

$$\Delta W = \left(1 - \sqrt{\frac{N_c^{surf}}{N_c^{bulk}}}\right) W \quad (5)$$

となることが導かれる。原子配位数 N_c とバンド縮小幅 ΔW を結びつけるこの考え方は、しばしば bond-cutting モデルと呼ばれている⁶⁾。

図1(b)に例示した fcc の (001) 表面では単純幾何学的に $\frac{N_c^{surf}}{N_c^{bulk}} = \frac{8}{12}$ であるため、 $1 - \sqrt{\frac{N_c^{surf}}{N_c^{bulk}}} \sim 0.2$ 程度となり、式(3)の表面エネルギーは、

$$\begin{aligned} E_{surf} &= \frac{\Delta W}{20} n_d (10 - n_d) = \left(1 - \sqrt{\frac{N_c^{surf}}{N_c^{bulk}}}\right) E_{coh}^{bulk} \\ &\sim \frac{1}{5} E_{coh}^{bulk} = \frac{W}{100} n_d (10 - n_d) \end{aligned} \quad (6)$$

によっておおよそ評価できることとなる。式(6)が、バルク凝集物性と表面物性を関連付ける物理イメージであり、

遷移金属系の表面エネルギーは、バルク凝集エネルギーのおよそ1/5程度という物理感覚となっている。バルク状態で強い原子間結合を有する系では、その表面では、より高活性なダングリングボンドが存在するため、表面エネルギーが高くなるわけである。

上記で展開した表面系のFriedelモデルと、より精密な第一原理計算解析とを比較するため、Vitos等の4d遷移金属系の表面エネルギーの理論計算値⁷⁾とd電子数(n_d)との関係をプロットしたものを図1(c)に示した。遷移金属系では、(磁性に伴う3d系の例外はあるものの)周期律表の左側から基底状態の結晶構造がhcp→bcc→hcp→fcc→hcpと推移する⁹⁾。縦軸のプロットは、それぞれの元素の基底状態の結晶構造の最密表面の表面エネルギー理論値⁷⁾を利用した。横軸の n_d は、著者等のバルク系バンド計算⁹⁾によるMullikenの電子密度解析⁴⁾から得られたd電子占有数を利用している。

また、図1(c)には、上述のプロット点に対し、式(6)の最終項を利用してフィッティングをかけたFriedelモデル($W=6.4\text{eV}$)による表面エネルギーの推移も示した。結晶構造

が異なる遷移金属系でも、表面エネルギーの幅広い周期律表での推移がほぼ定量的にFriedelモデルによって再現できてしまうことが分かる。金属組織だけでなく結晶構造までも、ある意味で“野篋坊”にしてしまったようなFriedelモデルが、実用材料の開発コンセプトの創出にどのように活用できるかを、メタルダスティング防食技術を例に次節で述べる。

2.2 メタルダスティング防食技術

クリーン燃料等の製造プロセスにおける合成ガス製造装置では、浸炭性ガスに起因するメタルダスティング(MD)腐食が材料損傷の起因となる(図2(a)^{8,9)})。西山らは、この腐食現象に対し、新しい防食概念(図2(b)ハイブリッド防食手法)を利用して、耐MD合金NSSMCTM696の開発に成功している⁹⁾。この防食技術の開発コンセプトを、前節で展開したFriedelモデル理論をベースに概説する。MD腐食の初期素過程は、CO分子から解離した原子状Cが金属中に侵入(浸炭)する過程である。この過程が他の化学反応よりもMD腐食を律速する過程であるため⁹⁾、CO

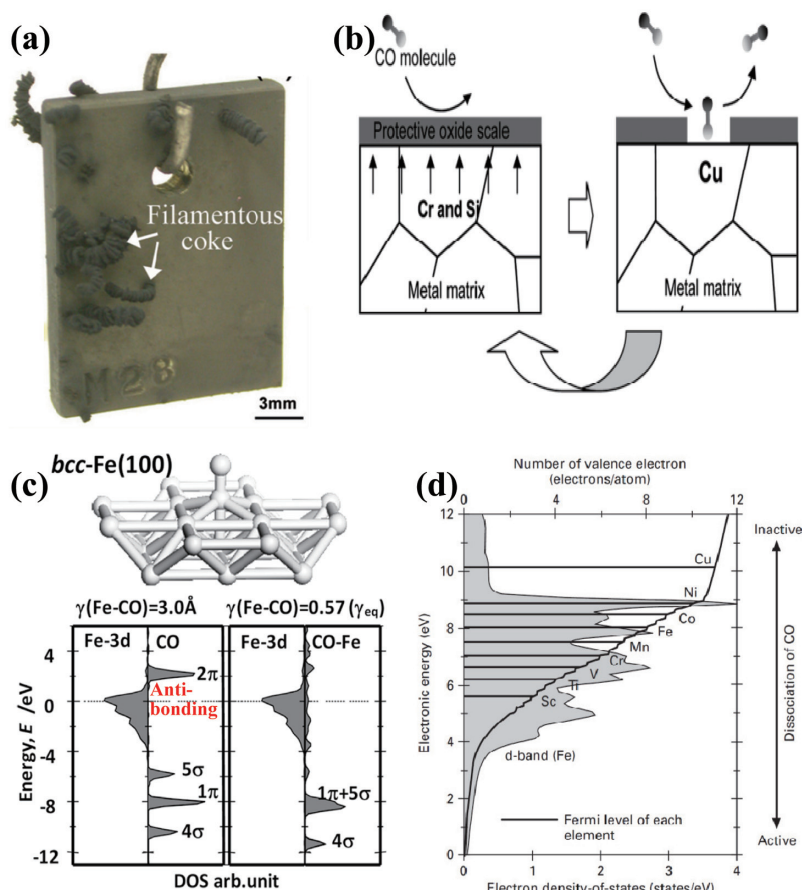


図2 メタルダスティング防食技術の解析^{8,9)}

(a) Example of MD corrosion on the alloy containing 23%Cr-60%Ni-1.5%Al⁸⁾. (b) Concept of preventing technique against metal dusting phenomena proposed for the alloy NSSMCTM696⁹⁾. (c) Electronic density of states (DOS) for the cluster model which mimics the adsorption of CO on bcc-Fe(100) surface⁹⁾ as a function of distances between CO and metal surfaces, calculated using the DV-Xα method. (d) Calculated Fermi level as a function of valence electrons in the 3d transition metals within the rigid band model using the DOS of non-magnetic fcc-Fe⁹⁾. Zero energy is set to the bottom of the s-state band, i.e. the Γ_1 eigenvalue.

分子の解離吸着反応を抑制する手段をここでは考える。

図2(c)に鉄表面にCO分子を近づけた場合の、電子状態密度(DOS)の変化を示した⁹⁾。CO分子の最低非占有軌道(LUMO: CO-2 π)は、C原子を主成分とする反結合軌道である。この軌道に電子が占有されると、CO分子の結合力が弱体化する。鉄表面近傍($r(\text{Fe-CO})=0.57\text{\AA}$)では、このCO-2 π 軌道がFe-3d軌道と混成を起し(図2(c))、CO分子には表面Fe元素からの電荷移行(back-donation)が促され、混成されたCO-2 π 反結合軌道に電子が分配されることによりCO分子が解離性を示す。この電子反応は、Blyholder機構と呼ばれる古くから知られた触媒作用である¹⁰⁾。一方、Cu表面の場合は、この触媒機構が働かないことが同様な計算解析から判明している⁹⁾。したがって、MD腐食を抑制することは、母相金属表面が本来有するCO分子のBlyholder機構に基づく触媒作用を如何に抑えるかに帰着する。

図2(d)に、非磁性のfcc-FeのDOSを利用して(リジッドバンドモデル)、3d遷移金属でのフェルミレベルの周期律表推移を示した⁹⁾。前節で述べたように、遷移金属系では周期律表の左側から右側に行くにつれdバンドへの電子占有数が単調に増加し、フェルミレベルが上方に推移する。このため、周期律表の右側の元素系ではCO分子のCO-2 π 軌道と表面dバンドとのエネルギー的な距離が遠くなり、両者の軌道混成が起こり難くなりBlyholder機構による触媒作用が抑制される。したがって、 $n_d>5$ の遷移金属系でMD防食作用を発現させるためには、表面dバンドへの電子供与が可能でフェルミレベルを上昇させる電子ドナー元素系の添加が有効そうである。

このようなドナー的振る舞いを示す元素はCuだけでなく、III・IV・V族元素系添加でも可能であり、実際に良好な耐MD防食作用を示すことが、我々の実験及び理論解析から見出されている¹¹⁾。また、銅やNi基合金のような合金系は、母相のd電子数が $n_d>5$ の合金系であるため、dバンドの電子占有数を増加させる電子ドナー元素(鉄鋼材料ではしばしば耐食性元素と称される)は、表面エネルギーを下げる元素ともなる(図1(c))。この表面エネルギーを下げる効果が局所駆動力として働き、これらの電子ドナー元素ではかなり強い表面偏析がしばしば観測される⁸⁾。

上述の表面電子反応機構を鑑み、西山らが実用材料系で提案したMD防食概念を図2(b)に示す。高温合成ガス環境では、CrやSiの酸化物からなる保護性スケールが形成されCOガスを遮断する。スケールに割れや剥離が生じると金属表面が露出するものの、当該表面では電子ドナー元素であるCuが強偏析し、COガスの解離吸着触媒作用を抑制する。この間に保護性酸化スケールが再生(修復)すればCOガスを遮断することができる。このサイクル過程を利用すれば、酸化スケールの割れや剥離を懸念することなく、永続的に耐MD性を維持することが可能となるわけ

である。この両者の現象(酸化膜形成と電子ドナー元素の強偏析)を利用して、MD防食性を発現させる概念は、ハイブリッド防食手法と呼ばれている⁸⁾。

2.3 有機インヒビターの防錆効果

本節では、鋼材表面近傍における界面現象に焦点をあてた理論研究を紹介する。ここでは、XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)やIR(Infrared Spectroscopy)測定等の間接型実験を通して、原子レベルの界面構造や皮膜状態の情報が、どのような理論解析過程を通して得られるかを概説したい。

塗装鋼板の端面赤錆対策として、塗膜中へのインヒビター添加が有効であることが知られる。新日鐵住金の検討では、タングステン酸ナトリウム等の無機物質の他、カルボン酸などの有機酸が、インヒビターとして有効であることを見出している¹²⁾。ただし、有機系インヒビターは、分子構造による性能差が大きく、構造-性能相関が非常に強い。例えば、酒石酸とこはく酸では(図3(a))、水酸基を有する酒石酸の方が防錆効果は遥かに優れている。本節では、表面分析と量子化学計算が連携して、酒石酸の防錆効果発現機構を解明し、その知見を高性能インヒビターの探索指針へ繋げた研究例を概説する。

冷間圧延鋼板における酒石酸の吸着状態を調べるために行ったXPS測定では酒石酸由来のO1sシグナルが検出され、酒石酸標準試薬より約1eV低エネルギー側へのケミカルシフトが見られた。酒石酸の状態変化として、鉄との結合、酒石酸同士の二量化を考え、図3(b)のモデルを用いてO1s単位の量子化学計算を行った。その結果、O1s単位の平均値は、(i)では0.10 eV、(ii)では0.32 eVの上昇が見られた。これはFeクラスターから酒石酸へ電子が移動するためである。一方、(iii)の二量体ではO1s単位は殆ど変化せず、僅か0.07 eVの低下が見られた。従って、観測されたXPSスペクトルは、酒石酸と鉄表面との化学結合を示唆していると帰属された。

酒石酸標準試薬及び酒石酸処理鋼板のIRスペクトル測定では、標準試薬と比較して、処理鋼板のIRスペクトルではカルボキシル基のC=O伸縮振動が71 cm⁻¹低波数シフトし、2922 cm⁻¹の相対強度の増加が観測された。図3(b)の(i)~(iii)モデルに対して、さらに理論IRスペクトルを計算した結果、上記のIRスペクトル特徴は、(iii)の二量体モデルでよく再現された。以上のXPS及びIRスペクトルの実験及び理論の融合解析から、“酒石酸は二量化してFe表面に吸着している”と推定される。Cu(110)表面においても、酒石酸は室温・高被覆率条件下で類似の吸着構造を取ることがSTM(Scanning Tunneling Microscope)等により観測されている¹³⁾。

酒石酸やこはく酸は、水中では一方のカルボキシル基がプロトン解離した状態であり、その様なアニオン状態は閉

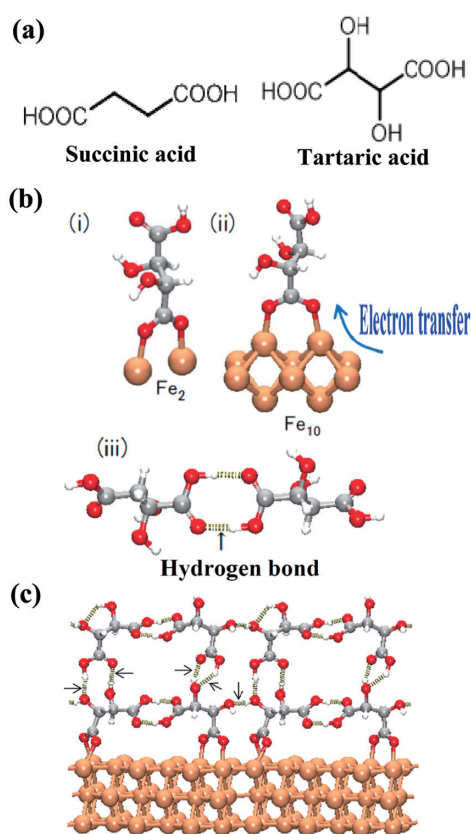


図3 量子化学計算に基づく有機インヒビター設計

(a) Molecular structures for succinic (left) and tartaric (right) acids. (b) Cluster models adopted for the molecular orbital calculations, which are used for the theoretical assignments in the experimental X-ray photoelectron (XPS) and infrared (IR) spectroscopies. (c) Final atomistic configuration theoretically predicted for the organic corrosion inhibitors based on the present quantum chemistry analyses.

殻電子構造をとるため、鉄との結合力はそれほど強くないと思われる。しかしながら、鉄側へ電子を放出してラジカル状態になると、鉄との強い結合が可能となる。このような吸着過程を鑑み、第一原理計算によって吸着エネルギー ($E_{ads} = -E_i + \phi + E_r$) を評価する。 E_i は有機酸アニオンの水中でのイオン化エネルギーであり、量子化学計算から純理論的に評価可能である。また、鉄の仕事関数 ϕ は、実験値の4.65eVを使う。 E_r は有機酸ラジカルのFe表面との結合エネルギーであり、これが第一原理計算による主要な理論評価対象となる。

被覆率の小さい単分子系の吸着力評価では、吸着エネルギー E_{ads} は、酒石酸の方が5.7kcal/mol小さく、単分子レベルではこはく酸に対する優位性は見られない。これは、酒石酸の水酸基は電子吸引性のため、電子を放出しにくい (E_i が大きい) ことが原因と考えられる。次に、上述の表面分析から示唆された二量体での吸着構造を検討したところ、酒石酸は2個の水酸基を持つため、二量体と二量体の間にも水素結合ができることが判明した。図3(c)は、本理論解析から推定された吸着構造の一例であり、水酸基が関

与する二量体間の水素結合が、表面に平行、垂直の両方向に広がっている。

つまり、酒石酸は鉄表面において、緻密で厚い保護皮膜を形成することが可能と推定された。これに対し、水酸基を持たないこはく酸は、同様の構造をとることができず、鉄表面の保護が不十分なため防錆効果が低いと解釈される。XPS 測定 of the half-quantitative values from the copper plate surface, the amount of adsorption of this acid is larger than that of tartaric acid, which is contradictory to the above. In this way, the hydroxyl group of tartaric acid is its electron-attracting property, which lowers the binding force of the carboxyl group, but the formation of hydrogen bonds leads to the densification and thickening of the film, which can be a good corrosion inhibitor as a function.

本章では、金属構造材料の表面現象への計算材料科学の応用例を実用系で紹介した。数値シミュレーションの意義は、必ずしも現実のデッドコピーを計算機内に作成することではなく、分からない現象を理解するに足るだけのデータ、情報を提供することが重要となる。シンプルな物理・化学描像からスタートした実験との融合解析から、“現象に対する本質的な事象を抽出”することが、計算材料科学においては、最も大切な研究過程であることをここでは強調しておきたい。

3. 電子機能材料の表面現象への応用

基本的な物理法則（原理原則）を底辺に据える計算材料科学は、考察可能な材料系が限定されないことが強みでもある。本章では、IV 族元素系の電子機能材料の表面現象への応用研究を紹介する。

3.1 リチウムイオン二次電池炭素負極材料

製鉄副産物であるタールは、様々な機能性カーボン材料の原料でもある。黒鉛系カーボン材料のリチウムイオン二次電池 (LIB) 負極材としての用途探索研究から、ナノスケールレベルの表面構造を制御した高性能黒鉛負極材料の開発に成功、事業化にすすんだ研究事例を概説する。

図4(a)及び図4(b)に、新日鐵住金が開発したグラファイト系負極材料の典型的な表面構造の電子顕微鏡写真を示す^{14,15)}。グラファイト端部がカーボンナノチューブ状に閉じた表面ネットワーク (Nano-Terminated Surface Structure: NTSS) を呈していることが分かる。Tersoff ポテンシャル¹⁶⁾を利用した分子動力学法による表面閉塞構造の形成過程 (図4(c)) の解析や電子構造計算を利用したリチウムイオンの侵入サイトの同定などから (図4(d))、この表面構造は、適当な表面処理によってナノスケールでの構造制御が行え、高特性化につながる可能性があることを予測、電気化学的な実験でも確認した¹⁴⁾。

NTSS を有する黒鉛材料はその表面が化学的に安定なため、充放電効率を劣化させる SEI 膜 (Solid Electrolyte

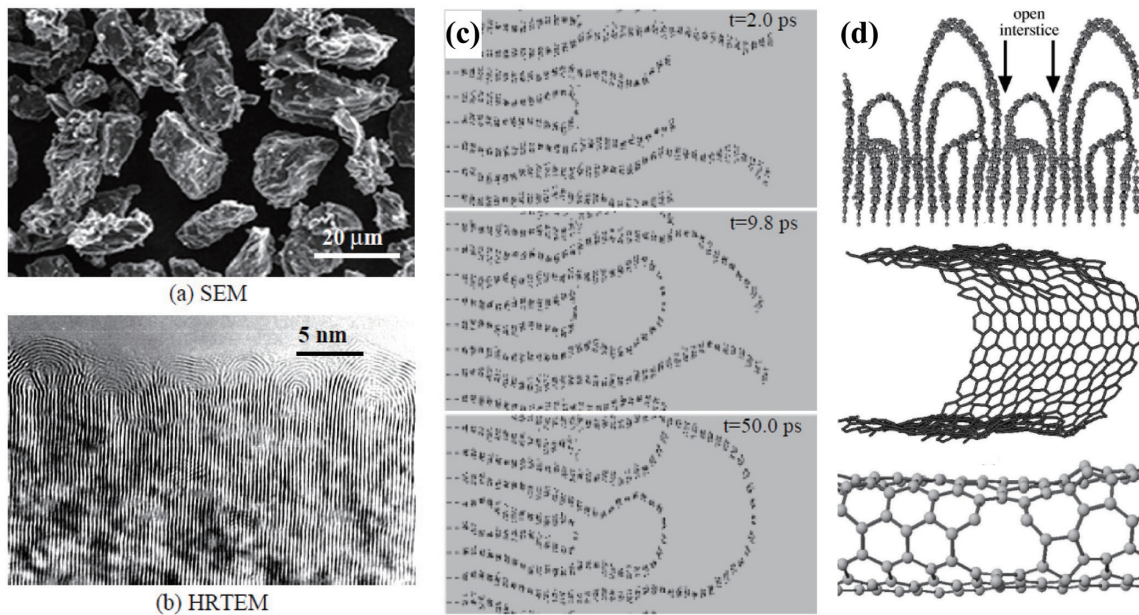


図4 リチウムイオン二次電池用グラファイト負極材料に関する解析^{14, 15)}

Typical (a) SEM and (b) HRTEM images of the graphite powder prepared. (c) MD snap shots for the nano-terminated surface structure (NTSS) in graphite anodes for lithium-ion secondary batteries. (d) Typical atomistic configurations in the NTSS. Arrows show the 'open-interstices' between two adjacent laminar NTSSs.

Interface) の形成が抑えられ、高効率負極材料として特に有望でユーザー要求性能とマッチングした。実用材料の差別化や機能向上に、原子レベルの計算材料科学の情報がうまく生かされた研究事例である。本計算解析では、グラファイト層の乗っ取り現象なども観測され、これはカーボンナノチューブの形成素過程としても興味深い¹⁴⁾。本負極材料で観測されたグラファイト表面の湾曲構造の形成はどうかや普遍的な現象のようで、その後2010年にノーベル物理学賞を受賞したGeim氏の研究グループによって、単一層からなるグラフェンにおいてもNTSSの類似構造がグラフェンエッジに見出されていることを付記しておきたい¹⁷⁾。

3.2 SiC 単結晶成長

電気エネルギーの高効率利用を目的として、情報通信、電力、自動車や家電機器など、幅広い分野で電力変換・制御を担うパワーエレクトロニクス素子の高性能化が要求されている。材料特性上の限界が見え始めたシリコン (Si) に代わる高性能パワーデバイス用材料として炭化珪素 (SiC) が注目されており、新日鐵住金では1990年代初期よりSiC単結晶の開発を行ってきた。SiCパワーデバイスが実現されれば、Siに比べ動作周波数は10倍、電力損失は1/100倍、動作可能温度は3倍になるものとの期待がある¹⁸⁾。

通常、SiC単結晶は気相法（昇華法）を利用して結晶成長が行われる。一方、溶液法は、Siを主成分とする溶液にC（炭素）を過飽和溶解させ、平衡状態図上の二相（SiCと液相）分離領域で、液相状態からSiC単結晶を引き上げ

る手法である。低温での成長が可能であること、熱平衡に近い条件下での成長であるため高品質な結晶が得られる可能性があることから、昇華法成長と相補的役割をなすSiC単結晶成長技術として近年注目度が高まっている^{19, 20)}。

SiC結晶では、積層多形（poly type）と呼ばれる1次元多形構造（polymorphous）が、温度換算 $\Delta T=2K$ 程度でエネルギー的に縮退しているため²¹⁾、単結晶成長中の相安定性制御が難しくさらに超高温下で単結晶成長されることも重なり、転位や積層欠陥の少ない良質な単結晶製造が極めて困難な材料系である^{18, 19)}。このため、より良質な単結晶成長技術の創出を目的とし、様々な物理側面からの検討がなされている。SiC結晶は一軸性の極性結晶でもあり、SiC {0001} 面には化学的性質の異なる(0001)Si面と(000-1)C面の二つの極性面が存在する。本節では、極性面を結晶軸に対して数度傾けた（オフ角という）オフ基板上で、4H-SiC溶液成長過程の表面ステップバンチングと結晶極性との相関を検討した実験、計算との融合研究例を紹介する²²⁾。

SiCの溶液成長は、TSSG（Top Seeded Solution Growth）法によって行っている²³⁾。Si溶媒、黒鉛坩堝を使用し成長温度は1650℃で、基板背面及び坩堝底部に設置した熱電対によりリアルタイムに溶液内縦方向温度勾配を測定しつつ成長実験を実施した。種結晶には4H-SiC(0001)のSi面及びC面の4°オフ基板を用い、約80μm成長後の表面形態を観察した。種結晶に(0001)オフ基板を使用する場合には、高密度のステップ構造が起因となり、ステップバンチングやステップ屈曲を引き起こし、結晶性の低下起因となることが知られる²³⁾。

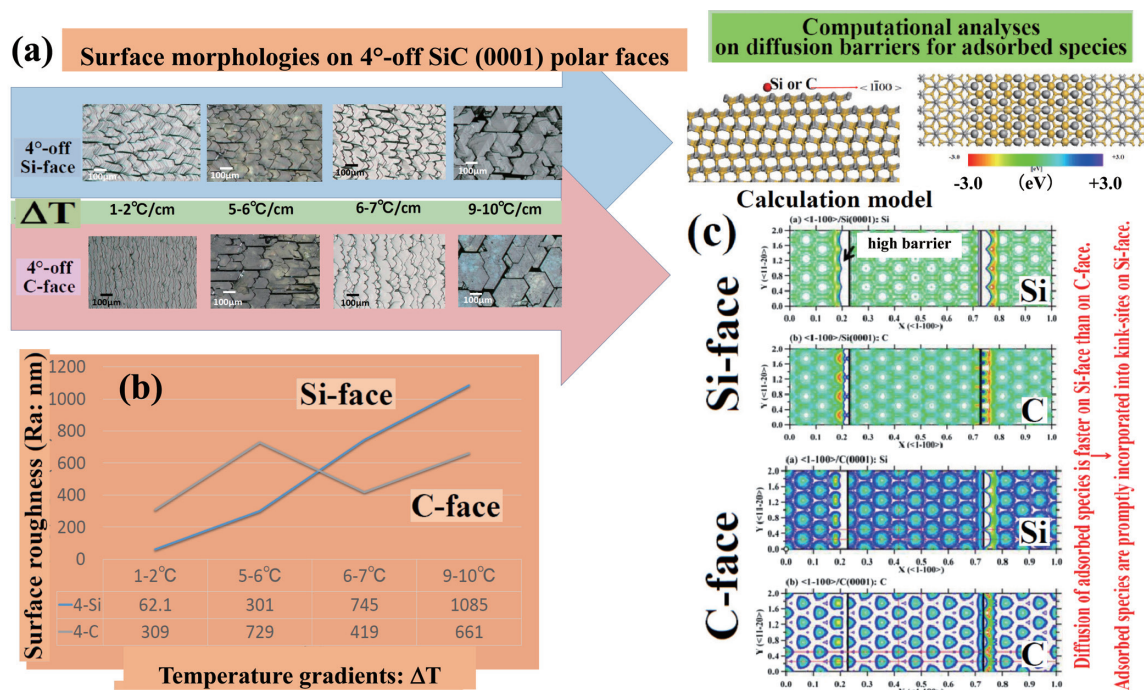


図5 SiC エピタキシャル成長中の表面ステップバンチング挙動の結晶極性依存性と吸着種拡散挙動の解析

(a) Surface morphologies on the 4°-off Si surface (upper) and on the 4°-off C surface (lower) as a function of temperature gradients. (b) Surface roughness (Ra, or average deviation) as a function of temperature gradients on each polar face of 4H-SiC (Si- and C-faces) deduced from the associated AFM images. (c) Computational analyses on the diffusion barriers for the adsorbed species of Si and C on each polar face based on the Tersoff's inter-atomic potential.

結晶成長中のこれらの表面形態が、表面極性（Si 面及び C 面）や温度勾配の影響でどのような変化をもたらすかを図5 (a)に示す。また、図5 (b)には、AFM (Atomic Force Microscope) 画像より表面の平均粗さをプロットしたグラフを示した。Si 面では温度勾配の増加に伴いバンチングが進みやすい傾向にあるが、C 面では温度勾配の影響はあまり見られない。また両極性面ともに、小さい温度勾配によって表面形態の安定化がはかられる様子が見てとれる。さらに、Si 面ではステップが直線化される傾向がある。これらの観察結果は、Si 面と C 面ではステップの移動挙動や吸着種の表面拡散挙動が異なることを示唆していると考えられる。

図5 (c)に、前節と同様の Tersoff ポテンシャル¹⁶⁾を利用した場合の、SiC{0001}面のそれぞれの極性面での吸着種の拡散バリアの解析を行った例を示す。下段のエネルギー等高線において、ステップ近傍に見られるオレンジ色部がキンクサイトで、結晶成長中に吸着種（Si 及び C）が取り込まれる原子位置に相当する。また、紫色部もしくは白色部が拡散バリアの高い部分となる。Si 面（上段2つ）と C 面（下段2つ）を比較すると、明らかにエネルギーバリアの濃淡が C 面の方が濃く、拡散経路が限定され、さらに拡散バリアが高いことが分かる。一方、Si 面はその濃淡がほとんど見られず、表面テラスでの拡散が速そうなことが示唆される。Si 面上の吸着種（Si 及び C）の拡散は、C 面上より速いため、吸着種は迅速にキンクサイトに組み込まれ

ステップが直線化される。このため、Si 面成長の方が、C 面成長よりバンチングが進みやすい傾向があるのではないかとというのが本計算解析から得られる観察実験の解釈となる。

4. おわりに

本稿では、近年急速に進歩した原子レベルの計算材料科学を主に表面現象へ応用した新日鐵住金の研究例を、実用材料系も含めて概説した。今後の様々な材料開発と計算材料科学の結びつきを読者が俯瞰、展望されるために、ここでは特に、実験との融合研究例を中心に紹介した。

材料の機能性は、局所的な不均一性とその発現に重要な役割を担うことが多いと思われるが、このような不均一性を普遍的な観点から考察する研究はまだまだ途についたばかりと思われる。添加元素の削減、省略や代替を図る指導原理の解明や元素機能の更なる発揮は、鉄鋼材料開発においても最重要課題となっている。現在の計算材料科学のアプローチ法は多岐に渡るが、なるべく適材適所に選択することで、“現象に対する本質的な事象を抽出する”という計算機シミュレーションの本来の意義を絶えず意識しながら、様々な材料・プロセス開発に貢献できる要素技術を構築していきたいと考えている。先端的な実験科学と計算科学の融合によって、今後も表面・界面現象の基礎的解明がますます進展することを期待しつつ本稿を終わる。

参考文献

- 1) 塚田捷：表面物理入門。東京，東京大学出版会，1989
- 2) Raabe, D.: Computational Materials Science: The Simulation of Materials, Microstructures and Properties. New York, Wiley-VCH, 1998
- 3) Deák, P., Frauenheim, T., Pederson, M.R.: Computer Simulation of Materials at Atomic Level. Berlin, Wiley-VCH, 2000
- 4) 里子允敏，大西梢平：密度汎関数法とその応用 分子・クラスターの電子状態。東京，講談社，1994
- 5) 森口晃治，五十嵐正晃：スマートプロセス学会誌。2 (3)，102 (2013)
- 6) Groß, A.: Theoretical Surface Science: A Microscopic Perspective. Berlin, Springer-Verlag, 2007
- 7) Vitos, L., Ruban, A.V., Skriver, H.L., Kollár, J.: Surf. Sci. 411 (1), 186 (1998)
- 8) 西山佳孝，森口晃治，岡田浩一，小薄孝裕，栗原伸之佑：新日鉄住金技報。(397)，65 (2013)
- 9) Nishiyama, Y., Moriguchi, K., Otsuka, N., Kudo, T.: Novel Approaches to Improving High Temperature Corrosion Resistance. Chapter 6. Edited by Schütze M., Quadakkers, W.J., Cambridge, Woodhead Pub. Lim., 2008
- 10) Blyholder, G.: J. Phys. Chem. 68, 2772 (1964)
- 11) Nishiyama, Y., Moriguchi, K., Otsuka, N.: J. Electrochem. Soc. 158 (12), C403 (2011)
- 12) 古川博康，植田浩平，森下敦司：再公表特許 2011/071171, 2011
- 13) Lorenzo, M.O., Haq, S., Bertrams, T., Murray, P., Raval, R., Baddeley, C.J.: J. Phys. Chem. B, 103, 10661 (1999)
- 14) Moriguchi, K., Munetoh, S., Abe, M., Yonemura, M., Kamei, K., Shintani, A., Maehara, Y., Omaru, A., Nagamine, M.: J. Appl. Phys. 88, 6369 (2000)
- 15) Moriguchi, K., Itoh, Y., Munetoh, S., Kamei, K., Abe, M., Omaru, A., Nagamine, M.: Physica B: Cond. Mat. 323 (1-4), 127 (2002)
- 16) Moriguchi, K., Shintani, A.: Jpn. J. Appl. Phys. 37, 414 (1998)
- 17) Gass, M.H., Bangert, U., Bleloch, A.L., Wang, P., Nair, R.R., Geim, A.K.: Nature Nanotechnology. 3, 676 (2008)
- 18) 大橋渡，坂本広明，田中將元，藤本辰雄，堂野前等，森田充：新日鉄技報。(391)，175 (2011)
- 19) 旦野克典：応用物理。83 (12)，993 (2014)
- 20) 楠一彦：溶液法 4H-SiC バルク結晶成長と伝導型制御に関する研究。博士論文（甲 10725），名古屋大学，2014
- 21) Moriguchi, K., Kamei, K., Kusunoki, K., Yashiro, N., Okada, N.: J. Mater. Res. 28 (1), 7 (2013)
- 22) 遠藤奨太，亀井一人，岸田豊，森口晃治：第 61 回応用物理学会春季学術講演会予稿集。17a-PG3-2，2014
- 23) Kamei, K., Kusunoki, K., Yashiro, N., Okada, N., Tanaka, T., Yauchi, A.: Journal of Crystal Growth. 311 (3), 855 (2009)



森口晃治 Koji MORIGUCHI
先端技術研究所 数理科学研究部
上席主幹研究員 博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



松崎洋市 Yoichi MATSUZAKI
先端技術研究所 数理科学研究部
主幹研究員 博士(工学)