

α -Al₂O₃ Σ31 粒界における Hf 拡散の動的 STEM 観察および理論計算

二塚 俊洋¹, 中野 夢右希²

¹ 東京大学, マテリアル工学専攻

² 名古屋大学, 物質科学専攻

著者紹介

二塚俊洋は、走査透過電子顕微鏡(STEM)観察に基づく粒界の理論計算を専門とする。STEM像の解析およびニューラルネットワークポテンシャルに基づく分子動力学計算を担当した。中野夢右希は、酸化物系のニューラルネットワークポテンシャルの開発を専門とする。人工ニューラルネットワークポテンシャルの開発を担当した。

1 序論

2つの結晶粒の界面は粒界と呼ばれ、多結晶材料の機械的・電気的特性に大きな影響を与える¹。多結晶に添加元素を導入すると、粒界に沿って優先的に偏析・拡散する傾向がある。このような粒界拡散は、結晶粒成長や高温強度などの材料特性に影響を与える^{2,3}。したがって、多結晶材料の特性制御には、粒界拡散の機構の理解が重要である。粒界拡散に関する実験的・理論的研究は数多く行われているが、その原子レベルの機構は明らかではない。従来、粒界はアモルファスの薄膜としてモデル化されてきた⁴。この仮定に基づき、粒界に沿った濃度測定と拡散モデルを組み合わせ、粒界拡散係数が決定されてきた⁵⁻⁷。しかし、電子顕微鏡による原子分解能観察により、粒界はアモルファス層ではなく、規則正しい構造単位の周期的配列からなることが示された²。この観察結果は、これまでのモデルとは異なっており、新たな理論が必要である。

粒界における拡散機構を原子レベルで理解するために、分子動力学(MD)計算が行われてきた。計算より、粒界コアに空孔や格子間原子などの点欠陥が形成されやすく、粒界の拡散が促進されることが示されている⁸。さらに、リング機構および原子の集団運動は、母相中では見られない機構だが、粒界拡散において重要な役割を果たすことが示唆されている。しかし、これまでの計算の問題点として、(i)粒界拡散の直接観測ができず、粒界で実際に何が起きているのか不明である点、および(ii)シミュレーションに用いる原子間ポテンシャルの精度が低い点が挙げられる。後者について、従来の原子間ポテンシャルでは、表面や粒界のような乱れた構造のエネルギーを再現することが困難であり、計算結果の信頼性は低い。

本研究では、走査透過電子顕微鏡(STEM)を用い、Hfが添加された α -Al₂O₃Σ31粒界におけるHf拡散を直接観察した。STEMで同一領域から連続的に像を取得することで、添

加元素の軌跡の追跡が可能となる⁹。STEM 観察の結果を MD で解析するために、Al-O-Hf 系の人工ニューラルネットワーク (ANN) ポテンシャルを開発した。ANN ポテンシャルは、密度汎関数理論 (DFT) 計算によって計算された構造とエネルギーの関係を学習することで作成され、DFT と同程度の計算精度と高い計算速度を併せ持つ。ANN ポテンシャルを用いて粒界構造を再現し、Hf 遷移のエネルギーを評価した。

2. 手法

Hf を表面に蒸着した 2 つの単結晶を接合し、Hf 添加 $\Sigma 31(47\bar{1}\bar{1}0)/[0001]$ α -Al₂O₃ 粒界の双結晶試料を作製した。接合は大気中 1773K で 10 時間行った。接合後、機械研磨と Ar イオンミリングにより試料を薄片化した。東京大学の JEM-ARM300F (日本電子) を用いて原子分解能 STEM 観察を行った。加速電圧は 300kV、ADF の収束半角は 64-200mrad とした。ANN の構成は、156-78-78-1 とした。ここで 156 は対称関数の数、78 は 2 つの隠れ層のノード数である。学習データとして、VASP¹⁰ に実装されている PAW (projector augmented wave) 法で計算した種々の構造のエネルギーと力を用いた。Hf 添加 α -Al₂O₃ の母相および [0001] 軸周りの対象傾角粒界について合計 39600 個の構造を作成した。ANN の構築は名古屋大学で行った。

3. 結果

3.1 Hf 添加 $\Sigma 31 \alpha$ -Al₂O₃ 粒界の STEM 観察

STEM 観察の結果、Hf 添加 α -Al₂O₃ 粒界は、規則的な構造ユニットが周期的に配列した構造を取ることがわかった²。一方、母相領域ではほとんど移動は見られなかった。観察中、粒界のフレーム構造は変化しなかった。これより、Hf の粒界拡散は主に空孔交換機構を介して起こると考えられる。

3.2 ANN ポテンシャルによる粒界構造の構築

α -Al₂O₃ の母相中の Hf 拡散について、DFT と ANN のエネルギーの計算結果を比較した。ここで用いた構造は学習データには含まれていない。図 1 は、DFT と ANN のエネルギーがよく一致していることを示す。原子あたりのエネルギーに対する二乗平均平方根誤差 (RMSE) は 4.20meV となった。この結果は、作成した ANN ポテンシャルが Hf 遷移の活性化エネルギーを評価できる十分な精度を有することを示している。ANN ポテンシャルを用いて、観察された粒界構造を構築した。まず、2 つの単結晶の剛体平行移動を網羅的に作成し、構造緩和を行って粒界の作成を試みたが、観察構造は再現できなかった。これは、 $\Sigma 31$ 粒界が複雑な構造をとるため、多くの局所最小値を持ち、系が準安定構造にトラップされたためだと考えられる。そこで、系を高温から冷却する Simulated Annealing 法¹¹を用いた。これにより、原子は活性化障壁を乗り越え、局所最小領域から脱出できる。異なる構造から始

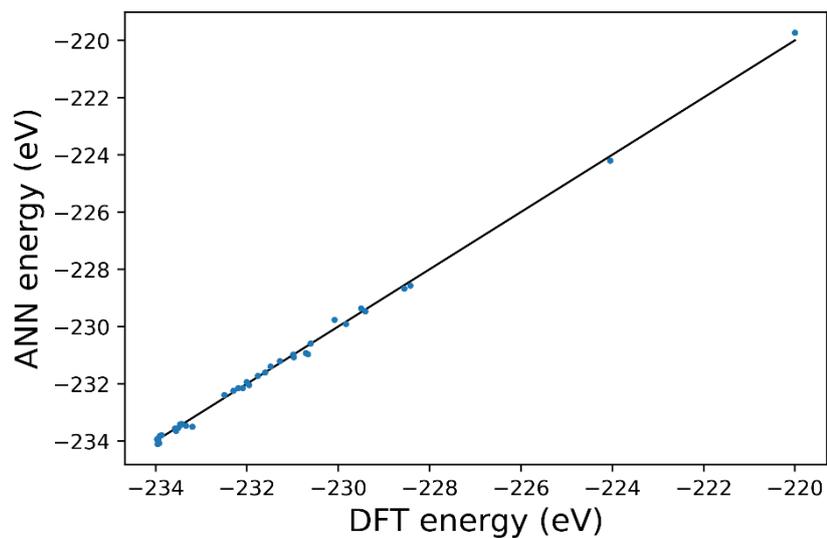


図 1 DFT および ANN で求めたエネルギーの関係。実線はデータを線形回帰したものである。

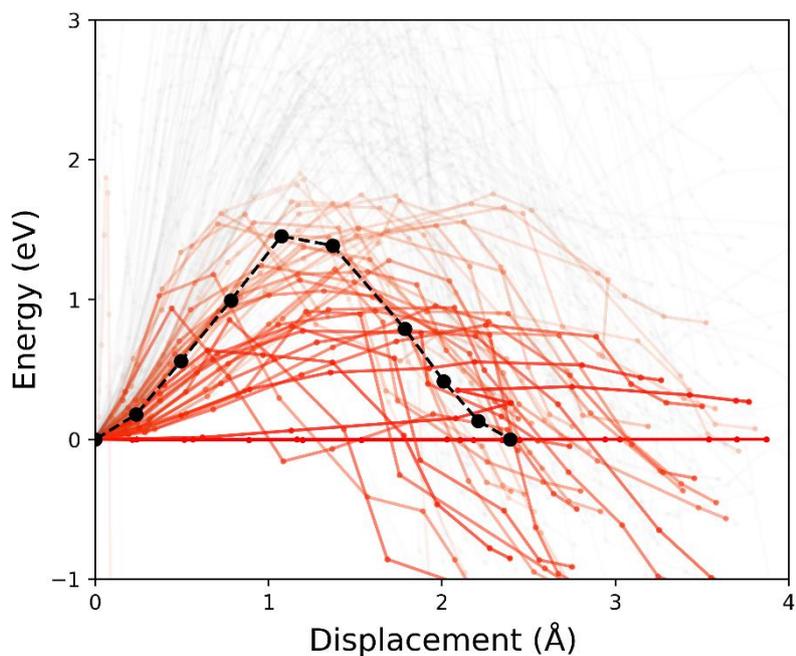


図 2 $\Sigma 31$ 粒界における空孔交換機構による遷移の、Hf 変位と活性化エネルギーの関係。実線は母相の活性化エネルギー。

め、合計 200 回の独立なアニーリング計算を行い、最安定構造を決定した。作成した粒界構造は、実験結果と精度よく一致した。

3.3 $\Sigma 31$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒界における Hf 遷移の NEB 計算

作成した粒界構造に基づき、粒界拡散の活性化エネルギーを計算した。ここでは、Hf の遷移は $\text{Hf}_{\text{Al}}^{1+}$ と $\text{V}_{\text{Al}}^{3-}$ 間の空孔交換機構によって起こると仮定した。活性化エネルギーの計算には Nudged elastic band (NEB) 法を用いた。NEB 法は、一連の構造(image)の総エネルギーとその間のばねのエネルギーを最小化することで、最小エネルギー経路を求める手法である。空孔交換の最初と最後の image を線形補間して初期 image を作成した。図 2 は NEB 計算から得られた活性化エネルギーである。破線は、活性化エネルギー 1.60eV の母相での空孔交換のエネルギーを示す。実線は、隣接する粒界サイト間の遷移の活性化エネルギーを示す。活性化エネルギーは粒界サイトによって大きく異なり、一部の粒界サイトでは母相の活性化エネルギーよりも低い。この活性化エネルギーの低下が、粒界拡散の促進の起源だと考えられる。

4. 結論

本研究では、 $\Sigma 31(47\bar{1}10)/[0001]$ 粒界における Hf の粒界拡散を STEM 観察と ANN 計算を組み合わせて解析した。STEM 観察の結果、Hf は粒界の骨格を変形することなく粒界に沿って拡散していることがわかった。ANN ポテンシャルを用いた Simulated Annealing 計算により粒界構造を構築し、Hf 遷移の活性化エネルギーを評価した。その結果、空孔機構による Hf 遷移は母相中の遷移よりもエネルギーが低いことがわかった。この活性化エネルギーの減少が、粒界拡散を促進する原因だと考えられる。

謝辞

本研究を受け入れサポートしていただきました、幾原雄一教授、柴田直哉教授、松永克志教授に感謝いたします。STEM 観察においては石川亮特任准教授、ANN ポテンシャルの構築においては横井達也講師に多大なご協力をいただきました。二塚は、本研究の機会を与えてくださった指導教員の幾原雄一教授、副指導教員の渡邊聡教授、そして MERIT プログラムに感謝いたします。計算の一部は東京大学情報基盤センターのコンピュータを用いました。

参考文献

1. Mishin, Y., Asta, M. & Li, J. Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties. *Acta Mater.* 58, 1117–1151 (2010).
2. Buban, J. P. *et al.* Grain Boundary Strengthening in Alumina by Rare Earth Impurities. *Science* 311, 212–216 (2006).
3. Sato, Y. *et al.* Role of Pr segregation in acceptor-state formation at ZnO grain boundaries. *Phys. Rev. Lett.* 97, 106802 (2006).
4. Fisher, J. C. Calculation of diffusion penetration curves for surface and grain boundary diffusion. *J. Appl. Phys.* 22, 74–77 (1951).
5. Nakagawa, T. *et al.* Grain boundary character dependence of oxygen grain boundary diffusion in α -Al₂O₃ bicrystals. *Scr. Mater.* 65, 544–547 (2011).

6. Takahashi, N. *et al.* Cr diffusion in alpha-Al₂O₃: Secondary ion mass spectroscopy and first-principles study. *Phys. Rev. B* 82, 174302 (2010).
7. Heuer, A. H. *et al.* On the growth of Al₂O₃ scales. *Acta Mater.* 61, 6670–6683 (2013).
8. Sørensen, M. R., Mishin, Y. & Voter, A. F. Diffusion mechanisms in grain boundaries. *Phys. Rev. B* 62, 3658–3673 (2000).
9. Ishikawa, R. *et al.* Direct Observation of Dopant Atom Diffusion in a Bulk Semiconductor Crystal Enhanced by a Large Size Mismatch. *Phys. Rev. Lett.* 113, 155501 (2014).
10. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* 54, 11169 (1996).
11. Guhl, H. *et al.* Structural and electronic properties of $\Sigma 7$ grain boundaries in α -Al₂O₃. *Acta Mater.* 99, 16–28 (2015).