

金属結晶粒界における原子面对応

Plane-matching Across the Grain Boundary in Metals

石 山 洋 一*

Yoichi ISHIDA

金属結晶粒界の規則構造としては結晶格子点の一致関係に由来する周期構造（格子点对応粒界）がよく知られており、最近の理論的解析は Morse ポテンシャルを用いた粒界エネルギーの計算¹⁾²⁾ など、この種規則構造をもとにした解析が主である。透過電顕などで観察される粒界転位もこの周期構造の乱れとして取扱われてきた。ところが最近筆者は留学先で電界イオン顕微鏡による粒界構造解析に従事したが³⁾ この際、粒界はその多くが上記、結晶格子点对応方位関係をみたすものであること、しかしそうでない場合も存在し、後者、周期規則構造をもたない粒界では、同一種類の原子面が平行な場合に粒界で原子面が一致する傾向をもつことを見出した。このような原子面对応に関しては最近 Pumphrey⁴⁾ が論じており、Levy や Goux⁵⁾⁶⁾ のアルミ双結晶粒界の転位像を再解析して、これらは (111), (100), (110) の三種類の原子面のどれかが一致した粒界に生ずる乱れ構造であろうと結論した。

原子面对応関係は結晶格子点一致する位置関係にあるとき必然的に生ずるものではあるが、Morse ポテンシャル¹⁾²⁾ や泡模型⁷⁾ の解析から明らかのように、原子配列に周期性のある規則粒界は方位関係が結晶格子点对応のそれに一致しさえすればよく必ずしも対応位置関係を満足している必要はない。だから原子面の対応現象は特殊な場合を除き上記ポテンシャルや泡模型では説明できない。電界イオン顕微鏡では試料作成の事情で通常集合組織が存在し、タングステンでは [110] 軸のまわりの回転関係にある傾角粒界が生じ易い。結晶面は [110] 方向には ABAB 型の単純な重なりをしているから対称性のよい傾角粒界では Morse ポテンシャルのような二体間近似でも原子面一致を生ずる場合が考えられる。しかしこれは必然的でなく、原子面が対応しない場合も生じている⁸⁾。対称な傾角粒界すらそうであるから非対称なものや、ねじり成分を含む粒界ではこれが原因となって原子面对応が生ずるとは考えられない。周期性、対称性ともに乱れた粒界では様々な配列が生ずるため原子面が一致してもしなくても、二体間力近似の項にはそれほど差異が生じない。このため他の項がつよく影響して原子面对応をひきおこしているのではないかと考えられる。

もともと金属結晶の結合力は電子の波動関数から解くのが本筋で二体間力ポテンシャルはよい近似でない。金属結晶はそのフェルミ準位がブリルアン帯近くにくるよう構造が選ばれているとされており、ブリルアン帯の影響を無視できない。タングステン遷移金属でとり扱いが困難ゆえ、まずアルミの場合を考察する。この金属は自由電子的とり扱いができるので理解し易い。ブリルアン帯 ($k_n = \pi n/d$) 近くでは波動関数は定在波に近くなっており、近似的に次の二波にわかれている。

$$\left. \begin{aligned} \psi^-(x) &= V_0^{-1/2} \cos(k_n \cdot x) \\ \psi^+(x) &= i V_0^{-1/2} \sin(k_n \cdot x) \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここで V_0 は正規化因子、 x はこれから考察するブリルアン帯の法線方向にとる。 d は対応する原子面間隔である。定在波では電子密度分布はもはや均一でなく、このため両波動関数のエネルギーはちがっている、それぞれ、

$$\left. \begin{aligned} E^- &= \hbar^2 k_n^2 / 2m - v(k_n) \\ E^+ &= \hbar^2 k_n^2 / 2m + v(k_n) \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

これは電子密度の金属イオンに近いもの (ψ^-) ほど遠いもの (ψ^+) にくらべ低エネルギーになるために生ずる差である。このブリルアン帯でのエネルギー差は従って

$$\Delta E = E^+ - E^- = 2|v(k_n)| \quad (3)$$

ここで $v(k_n)$ は結晶のポテンシャルのフーリエ成分である。これが大きいほどエネルギー差が大きい。

以上は結晶の内部でのことであるが、ここでフェルミ準位が丁度このエネルギーギャップの中間にあるとして原子面对応があるときとないときで粒界近傍の波動関数がどのような影響をうけるか考察する。この差エネルギーに相当する分だけ粒界エネルギーが異っていると仮定するわけである。この状況は Fig. 1 に模式的に示したように原子面对応関係があるとき (a) には、 x 方向の平面波に対しては金属内部と同様な周期性が保たれる故、波動関数 ψ^- はほとんど乱されない。 ψ^+ はフェルミ準位より上だから存在しない。一方 (b) では $\Delta d = d/2$ ととったがこのとき ψ^- 関数は粒界の向う側では位相が $d/2$ だけずれるので ψ^+ 関数に相当するポテンシャル場を経験することになる。これはエネルギー的に ψ^- よりたかいから当然減衰して、結局 (b) に示されるように乱れた状態が粒界近傍で生ずる。この領域の幅を 2ζ とするとこの間ではエネルギーが E^- よりたかく粒界エネルギー増大の原因と

* 東京大学生産技術研究所 第 4 部

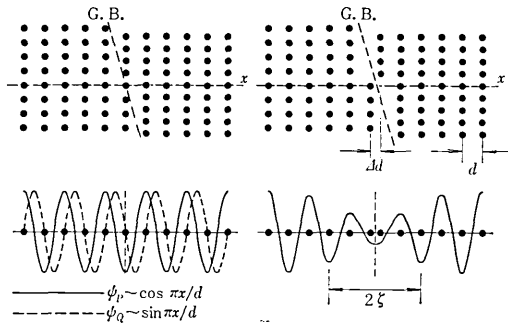


Fig. 1 Schematic diagrams of interacting wave functions across a grain boundary (G.B.).
(a) plane-matched,
(b) plane-dismatched.

なりうる。この値は粒界におけるポテンシャル障壁の厚さが原子の尺度でかつ高さもそれほど大きくないとすれば、第一近似としては粒界の両側で波動関数が $\psi_A(x)$ から $\psi_B(x + \Delta d)$ に変化したとして取扱うことができよう。

$$\begin{aligned} \psi^-(x + \Delta d) &= V_0^{-1/2} \cos\{k_n(x + \Delta d)\} \\ &= \psi^-(x) \cos(k_n \cdot \Delta d) - i \psi^+(x) \sin(k_n \cdot \Delta d) \end{aligned}$$

したがって

$$E = E^- + \Delta E \sin^2(k_n \cdot \Delta d)$$

これが 2ξ の幅にわたって存在するとき

$$\Delta E_{q_0} = 2\xi(E - \bar{E}) = 2\xi \Delta E \sin^2(k_n \cdot \Delta d) \quad (4)$$

この大きさがどのくらいかをアルミニウムの (220) ブリルアン帯を例にとって調べる。グリーン関数法で計算した Segall の結果⁸⁾を用い、 $\Delta E \approx 0.09$ Rydberg, $\Delta d = d/2$, $2\xi = 10\text{\AA}$ と仮定して計算すると $\Delta E_{q_0} \approx 27$ erg/cm² となる。アルミニウムの粒界エネルギーが 700 erg/cm² 程度であることから考えると上記の値は充分大きなエネルギーカスプに匹敵する値で、その他の項が無視できるとき、これが粒界面対応の原因となることは可能と思われる。

この粒界エネルギー低下現象が生ずるのは、フェルミ準位 (k_F) が近傍にあるようなブリルアン帯 (k_B) に対応する原子面が対応関係にある場合だけである。フェルミ準位にひっかからないような高エネルギー位置にあるブリルアン帯に対応する原子面は、反応すべき電子の波動関数がかもと存在しないから原子面対応の効果がない筈である。効果のあるのは、ブリルアン帯のために $E-k$ 相関曲線が放物線からづれてるところにフェルミ準位がある場合で、一番効果の大きいのは波動関数のエネルギー状態密度が最高な領域の上端あたりにフェルミ準位がくるときである。ブリルアン帯がフェルミ準位よりずっと下にあるとき効果は再び小さい。しかしゼロになるわけではない。対応原子面に由来するブリルアン帯は $k_F \geq k_B$ なるとき必ずフェルミ球を横切るからである。この考えに従えば、原子面対応粒界は銅では (111) 原子面だけ、アルミニウムでは (111), (100), (110) の三種類に限定される。鉄、タングステンなど体心立方晶では (110) はよいが (111) は考えられない。もっとも遷移金属は d

電子が関与してくるため他の項も考慮せねばならない。低エネルギー粒界として観察されているものが銅では主に [111]⁹⁾ のまわりの回転関係にある粒界で、[110] まわりのものは筆者の知るかぎり報告されていないこと。これに対してアルミ粒界では [111], [100], [110] のまわりの回転関係にある低エネルギー粒界が見出されている⁶⁾ ことは上述したフェルミ準位の位置を反映しているように思われる。双晶境界は低エネルギー粒界の一番よいもので、格子点对称粒界ではあるが、この場合には (111) 4 面は全て保存されている可能性がある。一方 (110) 6 面のうち 3 面、(100) 3 面は全て保存されていない。銅のフェルミ準位は (111) に対応するブリルアン帯としか干渉しないのであたかも双晶境界がないかのように振舞う場合が考えられるが、アルミは (200) や (220) 面ともフェルミ準位が干渉するので境界エネルギーが生ずる筈である。銅の双晶境界エネルギーと粒界エネルギーの比が 4.5% と小さいのにアルミのそれは 21% と大きいのはこのような対応原子面の保存状態が影響しているのではないかと思われる。

今後、もっとよい近似を用いて原子面対応粒界のエネルギーを計算し、他方、透過電顕と電界イオン顕微鏡で実験的に原子面対応の有無を調べてこれがフェルミ準位の影響によるとする本速報の考えの是非をたしかめてゆく予定である。

(1972 年 10 月 24 日受理)

参 考 文 献

- 1) G. C. Hasson, J. B. Guillot, B. Baroux, and C. Goux: Phys. Stat. Sol. (a) 2, 551 (1970)
- 2) M. J. Weins, H. Gleiter, and B. Chalmers: J. Appl. Phys. 42, 2639 (1971)
- 3) 石田, D. A. Smith: 日本金属学会昭和 47 年度秋期講演会, 電界イオン顕微鏡シンポジウム講演予稿
- 4) P. H. Pumphrey: Scripta Met. 6, 107 (1972)
- 5) J. Levy and C. Goux: Mém. Sci. Rev. Mét. LXIV, 663 (1967)
- 6) J. Levy: Phys. Stat. Sol. 31, 193 (1969)
- 7) Y. Ishida: J. Mat. Sci. 7, 72 (1972)
- 8) B. Segall: Phys. Rev. 124, 1797 (1961)
- 9) M. L. Kronberg and F. H. Wilson: Metals Trans. 185, 501 (1949)