

NRIM NEWS



科学技術庁 金属材料技術研究所

National Research Institute for Metals



特集 “計算材料研究部”

- 点欠陥を含む高温超伝導磁束状態
- 水素が制御する表面反応 エピタキシャル成長
- 鉄の水素脆性破壊に対する
ミクロな視点からのアプローチ
- 金属間化合物は水素を入れると
なぜアモルファスになるのか？
—副格子不安定化の重要性を発見—

- 第9回 日独化学情報ワークショップ報告
(情報の国際ネットワーク化を目指して)



8

2000 AUGUST

計算材料研究部

点欠陥を含む
高温超伝導磁束状態計算材料研究部
野々村 禎彦

強い磁場中で超伝導体に磁束が侵入した磁束状態は、超伝導磁石などの応用に密接に関わるため、幅広く研究されてきました。特に高温超伝導体は熱ゆらぎが大きいため、磁束格子融解や磁束液体状態など、新現象の宝庫として一層注目されています。不純物を含む高温超伝導体では、磁束が乱れを含んで凍結する2種類の相が現れます。すなわち、強磁場領域で磁束がランダムに凍結した磁束ガラス相と、弱磁場領域で磁束がほぼ格子を組んだブラッグガラス相です。模式的な相図（酸素欠損の少ないY-Ba-CuO系超伝導体に相当）は図1のようになります。

しかし、この相図に関しては、まだ議論が続いています。各相の境界における振舞（相転移は1次か2次か、あるいはクロスオーバーか）については実験も理論もまだ統一見解には達しておらず、酸素欠損の量を変えると相図の構造が定性的に変わるという報告もあります。磁束ガラス相の存在自体を疑問視する意見すらあります。

大規模数値シミュレーションは、このような錯綜した状況で特に威力を発揮します。最初のモデル設定以外には近似を含まないので、解析計算よりも結果に曖昧さがありませんし、系の異方性や

不純物のピン止め力の強さなど、実験では制御が困難なパラメータも自由に変えて、物理現象の本質を最も良く示す理想的な物質を計算機内で作って「数値実験」が行えるからです。

我々は、点欠陥を不純物として含むモデルの大規模モンテカルロ計算を行いました。不純物の影響で緩和時間は非常に長くなり、当研究所のスーパーコンピュータをフルに使った計算（相境界の近傍では温度1点あたり数千万ステップ、従来行われてきた計算量の数十倍）で、この系の相境界近傍の振舞を初めて明らかにしました。系が平衡状態に達するにはこの計算量が必要で、大規模計算には本質的な意味があります。異方性があまり強くなく、点欠陥の濃度も高くない、酸素欠損の少ないY-Ba-CuO系超伝導体に対応する領域では図1の相図が再現されました。例えば、磁束液体-ブラッグガラス相境界を温度スイープで観測すると、転移温度で比熱が鋭く増大するとともに超流動密度が零から有限値に不連続に跳び、転移温度以下で三角格子が現れ（図2）、明らかに1次の磁束格子融解転移が見えています。

我々は、さまざまな条件に対応する数値計算を行い、多様な実験結果や理論を統一的に理解することを目指しています。

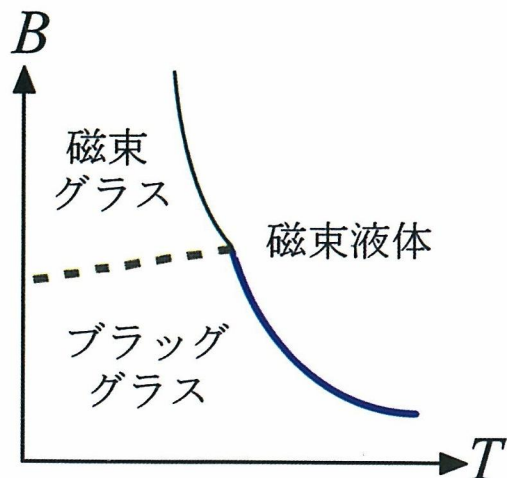


図1 高温超伝導磁束状態の模式的温度-磁場相図

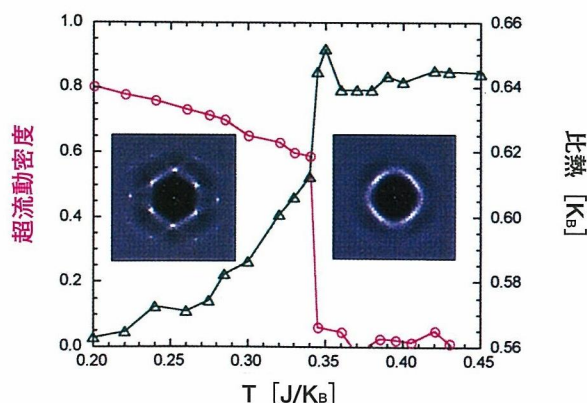


図2 超流動密度(○)と比熱(△)の温度依存性(融解温度の上下での構造因子も示した)

計算材料研究部

水素が制御する表面反応 エピタキシャル成長



計算材料研究部
奈良 純

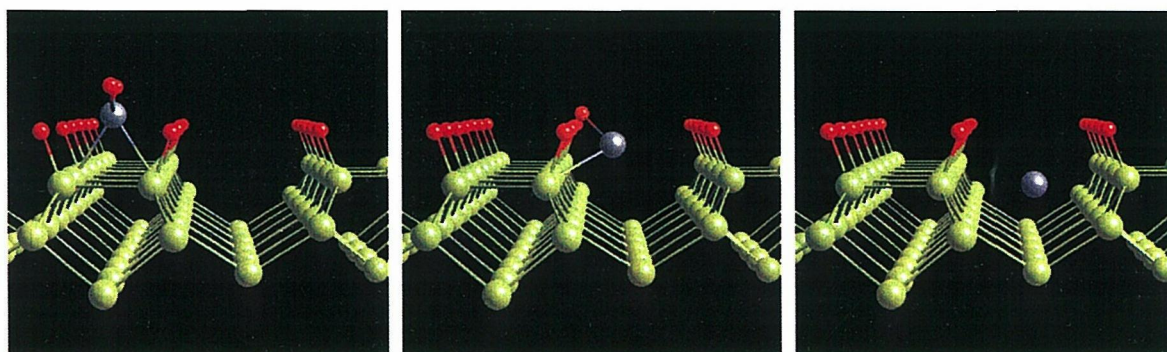
近年、物質表面の性質を変えるために異種原子で表面を被覆することがよく行われています。表面被覆は原子・分子の吸着、拡散などの表面ダイナミクスに影響を及ぼし、その結果、エピタキシャル成長などの成長様式を著しく変化させ、制御する手段になると期待されているからです。最も重要な半導体の一つであるSiに対する表面被覆物質として水素原子がよく使われています。この水素終端表面での結晶成長はCVD（化学蒸着法）やGSMBE（ガスソース分子線エピタキシー）によるエピタキシャル成長にも関連が深いので広く研究が進められています。さらに近年のデバイスの微細化に伴って、このような結晶成長時の表面反応を原子レベルで理解し、制御することが非常に重要になってきました。しかしながら実験的手法により個々の原子の振る舞いを知ることは容易ではありません。原子レベルでの観察が可能なSTMなどの手法を用いても、その動的過程を追うのは困難です。このような実験的に観察しにくい系に対しては理論的な解析が重要な役割を果たします。

本研究では水素終端Si表面でのSi原子の吸着・拡散について第一原理手法を用いて理論的に調べ、水素終端の効果について考察しました。水素終端Si表面にふらせたSi原子は水素原子を表面から引き抜いてSiHとして表面に吸着します。この吸着SiHはさらに他の表面Si原子から水素を引き抜いて、エネルギー的に最も安定な

吸着SiH₂を形成します（図、左）。従来、水素終端処理によりSi原子吸着が阻害されると考えられてきましたが、そのような効果はないことがわかりました。

吸着SiH₂の表面拡散は、水素原子を媒介にした非常に複雑な過程を経ることがわかりました。ダイマー列上では吸着Si原子はSiH₂を形成しています（図、左）。この構造から隣のダイマー列に拡散するときに水素原子を表面に戻していきます。ダイマー列の横では水素原子が一つ減ったSiHになっています（図、中）。列の間の谷を通るときには、さらにH原子を減らして裸のSi原子になります（図、右）。さらに進んでダイマー列上を通るときにはH原子を二つ引き抜いて再びSiH₂を形成します。Si原子の拡散のエネルギー障壁は我々の計算から1.2eVであることがわかりました。この値は清浄Si表面での0.6eVという値と比べると非常に大きく、水素終端によりSi原子の拡散が極めて抑制されていることがわかりました。近年、実験的に水素終端処理を施すことによってSiのエピタキシャル成長が阻害されることが報告されていますが、それは吸着の阻害によるのではなく、拡散の抑制のためだと考えられます。

現在、島形成に対する水素終端の効果についての研究を進めています。これらの研究を通して得られた知見は表面構造制御などへの応用が期待されます。



計算材料研究部

鉄の水素脆性破壊に対する
ミクロな視点からのアプローチ計算材料研究部
館山 佳尚

水素の固溶により材料が著しく脆くなる現象を水素脆性といいます。鉄を中心とした構造材料の水素脆性は安全上重要な問題であり、古くから多くの研究が行われてきました。しかしながら、鉄の水素固溶度が非常に小さいため固溶水素を観測することが大変難しく、内部の水素状態はまだ解明されていません。従って水素脆性メカニズムもまだ決着がついていないのが現状です。

このような実験観測が困難な微視的現象の解明に、計算機シミュレーションは大きな威力を発揮します。最近我々は鉄中の格子間水素や原子空孔内水素をターゲットに研究を行いました。これらの状態は水素と鉄の電子軌道の混成、鉄の磁性や格子歪みに対する水素の影響などに大きく左右されるため、手法としてはそれらを高精度で記述できる第一原理電子状態計算手法を用いました。この手法は計算量が非常に多いのですが、金材技研のスーパーコンピュータを用いれば（ブン回せば）短期間で様々な知見を得ることができます。

ここでは特に原子空孔内水素に関する結果を紹介します。単原子空孔の常圧下の安定性を見ると水素が2つトラップされた状態が最安定であるという結果を得ました（図1,2）。一般に鉄

中の単原子空孔には6つの水素トラップサイトがあり（図2）、水素はそれらを全て占有すると考えられていましたが、今回はそれを覆す新しい結果となりました。

更にこの結果は空孔の集合体形成に対しても従来とは異なる可能性を示唆しています。6つトラップされる従来の説では、空孔の結合がトラップサイト数の減少とそれに伴う空孔内水素のエネルギーの高い格子間サイトへの飛び出しを引き起こすため、エネルギー的に起こりにくいと考えられていました。それが2つの場合、水素が空孔から飛び出す必要がなくなり、空孔結合が容易であることが示唆されます。これについても第一原理計算とその結果から導き出される空孔結合のエネルギーモデルにより、空孔がより大きな集合体になることが十分可能であることを確認しました。

空孔集合体が容易にできるようになると、当然鉄の強度が低下するでしょう。詳細な解析はこれからですが、このプロセスが鉄の水素脆性破壊メカニズムの一端を担っている可能性は十分あると考えられます。

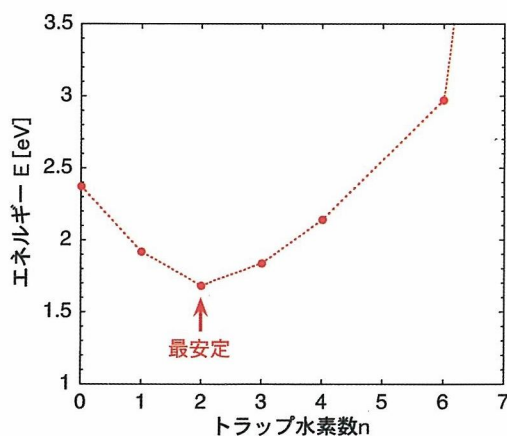


図1 単原子空孔-水素複合体(VacHn)のエネルギー。

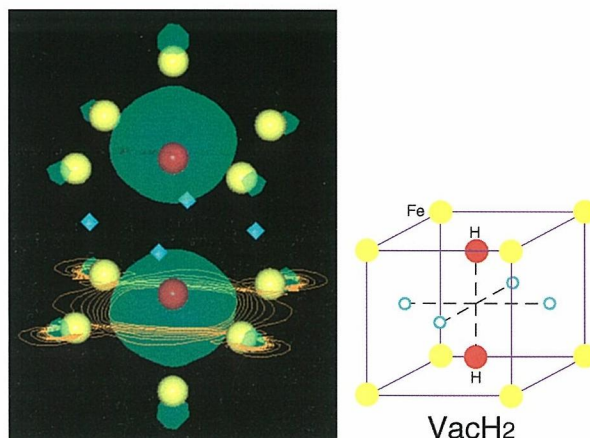


図2 最安定単原子空孔-水素複合体(VacH2)の構造と電子状態。青が非占有トラップ可能サイトを表す。また緑等高面及び橙等高線は鉄と水素の混成結合軌道の一部を表す。

計算材料研究部

金属間化合物は水素を入れると
なぜアモルファスになるのか？

—副格子不安定化の重要性を発見—



計算材料研究部

片桐 昌彦

特定の金属間化合物に水素を入れると、原子が規則的に並んだ結晶構造が壊れ、液体のように無秩序なアモルファスになります。こうした特性を利用し、アモルファス合金の新しい作製法を確立することが注目されています。水素は金属中に迅速に入り、しかも放出後痕跡を残さない、という利点があります。また金属材料の特性向上のために、組織をより細かい結晶の集まりにすることが重要です。アモルファスから結晶を作ると、このような微細組織が得られます。本研究の目的は、原子運動を追跡できる分子動力学法を用い、水素導入によるアモルファス化の発現機構を原子レベルで解明することです。

2種類のA,B原子が規則的に並ぶC15ラーベス相構造の AB_2 化合物では、それらの原子半径比 R_A / R_B が1.37以上の場合、水素を入れるとアモルファス化が起き、それ以下では起きません。まず、水素が入っていない結晶をコンピュータ上で作製し、等方的に引っ張りました。半径比が1.37以下の場合、結晶が割れました（図1参照）。一方、半径比が1.37以上の場合、アモルファス化が起きました（図2参照）。結晶の安定性を、結晶格子全体でなく、A,B原子それぞれから成る副格子の安定性で評価する新しい考え方に基づいて解析を行いました。その結果、半径比

が1.37以下では、AとBの副格子が同じように不安定化し、全体が割れる一方、半径比1.37以上では、まずBの副格子が不安定化し、これによりアモルファス化が起きることがわかりました。

次に引っ張る代わりに水素を入れました。水素が侵入すると体積が膨張し、これが原因で半径比によらず、引っ張った場合と同様な格子の不安定化が起きました。さらに半径比が1.37以上では、原子座標緩和や圧力の熱揺らぎの効果で不安定化が促進され、引っ張った場合よりはるかに小さな体積でアモルファス化が起きることを見出しました。この不安定化は、特にBの副格子に現れ、これが引き金となり、アモルファス化が起きることを突きとめました。即ち、半径比が1.37以上では、水素が入らなくともB原子には負の応力（引っ張る力）が働いているため、その副格子は水素の侵入によりますます壊れやすくなるのです。原子サイズは、副格子の弾性論的不安定性を促進する重要な支配因子であることがわかりました。

得られた知見は、アモルファス化が容易な合金設計や探索の指針を与えるもので、材料開発への応用が期待されます。

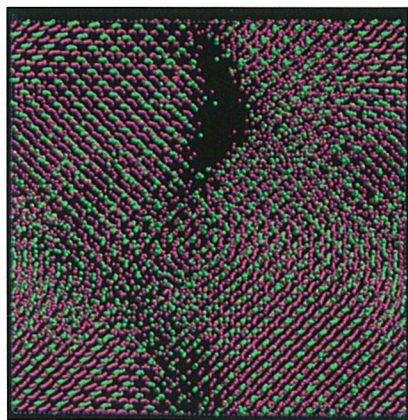


図1 原子半径比が1.37以下の結晶(YAl_2)を等方的に引っ張り、割れた時のスナップショット

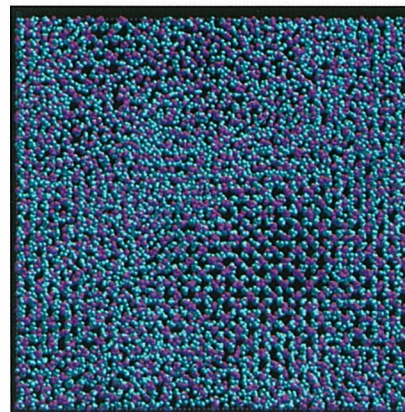


図2 原子半径比が1.37以上の結晶($CeNi_2$)を等方的に引っ張り、アモルファス化が起きた時のスナップショット

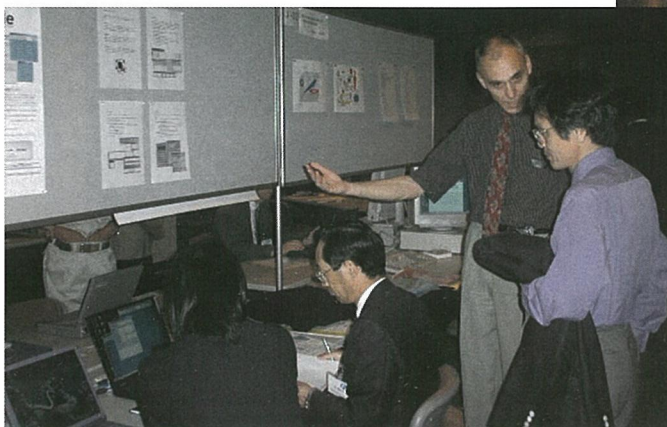
精密励起場ステーション
野田 哲二

第9回日独化学情報ワークショップ報告 (情報の国際ネットワーク化を目指して)

本年5月25日～26日、当研究所第1会議室において金材技研主催の「化学情報に関する日独ワークショップ」が開かれました。独側14名、日本側52名の参加者を得ました。合計70件の発表のうち、当研究所からの発表件数は3分の1近くの21件を占めました。

この会議は、日独科学技術協定に基づくもので、化学情報に関する日独双方の協力の状況、新しい協力分野の探索などを議論し、その結果を政府間レベルでの協議（情報ドキュメンテーションパネル）へ報告することを目的としています。1988年以来1年半ごとに日独双方で開催し、今回は第1回以来の12年ぶりの金材技研でのワークショップとなりました。当初はNMRなどのスペクトルデータベースが主テーマでしたが、1997年の奈良での会議から、データの対象が金属、無機材料に広がり、さらに情報技術にも力を入れるようになりました。インターネットの普及と機器の発達がめざましい現在、このワークショップでの話題もインターネット利用と電子化技術が中心でした。したがって、一般

の発表形式だけでは十分に説明仕切れない面もあるため、34件の講演の他に、36台のパソコンをそろえたポスター兼デモンストレーションセッションのブースを設けました。すべてのマシンはインターネットに接続され、独のホームページにアクセスできるようにしました。両日の会議とも朝8時半から夕方5時半までの強行軍でしたが、熱心に意見交換がなされました。セッションは、従来の化学設計、スペクトルデータベース、材料データベース、X線ソフトウェアデータベースに加えて、ネットワークにおける新技術、データの表記方法、インターネット応用などのコンピュータ技術に関するもの、電子ジャーナル、さらには生物化学、遺伝子情報に関するものまで幅広く、2日間では十分には議論しきれないほど盛りだくさんでした。今回の発表のなかで印象に残った一つとして、独側からのインターネットによる化学教育プロジェクトの報告がありました。独の13の大学から16名の教授が中心となって、種々の物性、特性データベースを基に化学の基礎から専門的内容に至る



デモンストレーション発表の様子



会議の風景



会議の参加者

までのシミュレーションソフトを作製し、電子プラットホームに載せて国内の各連邦に提供しています。内容によって対象が学部生、大学院生、企業の研究者等の段階に分けられ、それぞれのレベルにあった化学教育の能率的な普及が図られています。

これまでのワークショップでは多くのデータベースが紹介されていますが、この会議では、相互のデータベース利用のために、表記法をXML(Extended Markup Languageの略)などに統一化しようとの提案がなされ、そのための協力を行うことで意見の一致を見ました。また、これまで行われて来たデータベース、ソフトウェアなどの共同研究、情報交換については引き続き各研究機関同士で進めることとなりました。なお、このワークショップのまとめは、直ちに翌週の5月29～30日、東京で開かれた政府間レベルの日独I&Dパネルに報告されました。

過密なスケジュールの中で唯一ゆったりできたのは、初日の夕方のバンケットと、会議後の笠間へのバスツアーでした。バンケットでは、第1回以来ずっと独側のコーディネーターを務めて来られたFIZカールスルーエのベーレンス

博士が、今回をもって定年退職されるとのことで、12年間の労をねぎらい、花束で感謝の意を表しました。また、ワークショップに参加されたI&Dパネルの独側代表団長の独情報処理研究所(GMD)のクラウス氏から、金材技研の会議運営に対しての御礼の言葉をいただきました。会議の翌日のツアーでは、参加者は10名程度でしたが、日独両国、和気あいあいと陶芸工房、笠間稲荷など新緑の笠間を楽しみ、親睦を深めました。

情報の分野のワークショップでは、コンピュータ等の機器設備が不可欠であり、今回、多くの発表者がデモンストレーションに参加できたのは設備が整っている金材技研で開催したからこそともいえます。今後のワークショップもこのような環境で開催する必要があるように感じられました。最後にワークショップを当研究所とともに御支援していただいた科学技術庁、JSTをはじめとする皆様に御礼を申しあげるとともに、会議全体の構成ならびにデモンストレーションブース設置にご尽力いただいた藤田氏に感謝いたします。

特許速報

●登録（国内特許）

発明の名称：溶接方法

登録日：平成11年12月10日

登録番号：特許第3010211号

発明者氏名：太田昭彦、鈴木直之、前田芳夫

概要：本発明は、疲労強度の向上や溶接割れを防止して溶接するのに適した、構造物の補修溶接等としても有用な、新しいアーク溶接方法に関するものである。本発明により、高い引張残留応力を複雑な溶接プロセスを用いずに、溶接部の疲労強度向上、溶接割れの防止を可能とすることができる。また、溶接構造の信頼性が高まり、かつ、工程の簡略性で経済効果を発揮することにもなる。

発明の名称：表面が改質された真空材料とその表面改質方法

登録日：平成11年12月10日

登録番号：特許第3010214号

発明者氏名：土佐正弘、笠原章、吉原一紘

概要：本発明は、低いガス吸着性能をそのままに保持できる一方、真空中における摩擦特性が改善され、トライボロジー特性の向上を図ることのできる、ステンレス鋼や銅などの真空材料とそのための表面改質方法に関するものである。本発明により、真空中で使用される真空機器の構造部材、摺動部材等の特性改善が見込まれる。

発明の名称：高プロトン伝導性アンチモン酸膜とその製造方法

登録日：平成11年12月17日

登録番号：特許第3012918号

発明者氏名：小澤清、目義雄、打越哲郎、天野宗幸

概要：本発明は、高性能な湿度センサー、水素ガスセンサーまたは水素燃料電池等として有用な高プロトン伝導性アンチモン酸膜の製造方法に関するものである。本発明により、優れた伝導度と湿度に対する高い応答性を持つアンチモン酸膜が提供され、高性能な湿度センサーを提供することが可能となる。アンチモン酸それ自体が化学的耐久性に優れているため、酸あるいはアルカリ性雰囲気中での使用も可能である。

表紙説明

第9回日独化学情報ワークショップの風景。

■編集後記

今月は、当研究所における計算材料化学研究の最新の成果を掲載しました。最近、新聞やテレビでIT（情報技術）革命の話題がとりあげられることが多いですが、コンピュータの技術は材料研究でも大活躍しています。今後、ますます進展が期待されている分野です。

発行所 科学技術庁金属材料技術研究所
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1
TEL.(0298)59-2045 FAX.(0298)59-2049
ホームページ <http://www.nrim.go.jp>

通巻 第501号 平成12年8月発行
編集兼発行人 佐藤真輔
印刷所 前田印刷株式会社