



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	パラジウム<110>対称傾角粒界の原子構造と電子状態
Author(s)	水口, 隆; 高田, 尚記; 池田, 賢一 他
Citation	日本金属学会誌, 69(11), 1010-1015 https://doi.org/10.2320/jinstmet.69.1010
Issue Date	2005-11
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/75543
Type	journal article
File Information	J. Jpn Inst. Metal 69(11) 1010.pdf



パラジウム<110>対称傾角粒界の原子構造と電子状態^{*1}

水口 隆^{1,*2} 高田 尚記^{1,*2} 池田 賢一² 中島 英治²

¹九州大学大学院総合理工学府

²九州大学大学院総合理工学研究院

J. Japan Inst. Metals, Vol. 69, No. 11 (2005), pp. 1010–1015

© 2005 The Japan Institute of Metals

Atomic Structure and Electronic State of <110> Symmetric Tilt Boundaries in Palladium

Takashi Mizuguchi^{1,*2}, Naoki Takata^{1,*2}, Ken-ichi Ikeda² and Hideharu Nakashima²

¹Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka 816–8580

²Faculty of Engineering Sciences, Kyushu University, Fukuoka 816–8580

In this study, the energy and atomic structure of the <110> symmetric tilt boundaries in palladium were calculated using a molecular dynamics (MD) method and the electronic structures of hydrogen in the bulk and at the grain boundaries were calculated using discrete-variational $X\alpha$ (DV- $X\alpha$) molecular orbital cluster calculation by solving Hartree-Fock-Slater equation.

The result of MD simulation revealed that the energy of the <110> symmetric tilt boundary of palladium depended on the misorientation angle and that there were large energy cusps at the misorientation angles which correspond to the {111} Σ 3 and {113} Σ 11 symmetric tilt boundaries. The atomic structure of all <110> symmetric tilt boundaries could consist of the combination of the {331} Σ 19, {111} Σ 3 and {113} Σ 11 structural units and {110} Σ 1 and {001} Σ 1 single crystal units.

The result of DV- $X\alpha$ molecular orbital cluster calculation showed that the interstitial hydrogen atoms induced the palladium-hydrogen chemical bond which had a different energy level from the palladium-palladium bond. The component of the palladium-hydrogen bond at the grain boundaries was similar to those in the bulk palladium. It is clarified that electronic structure near the grain boundary is different from that in the perfect crystal.

(Received May 24, 2005; Accepted September 26, 2005)

Keywords: palladium, molecular dynamics, grain boundary energy, grain boundary structure, DV- $X\alpha$, cluster model, electronic structure, chemical bond

1. 緒 言

パラジウムは、半導体製造に必要な超高純度水素を得るための透過膜材料として用いられており、これまでに水素透過量を測定した研究¹⁻⁷⁾が数多くなされてきた。Uemiya ら⁷⁾によりパラジウム膜よりもパラジウム-銀合金膜の方が水素透過性が良いことが明らかにされており、現在はパラジウム-銀合金膜が主として用いられている。

一般的に、水素透過性には、原子空孔、転位および結晶粒界などの格子欠陥が大きな影響を及ぼすことが知られている⁸⁾。結晶粒界は、結晶粒内部より原子密度が低く、結合に乱れが生じている部分であり、粒界を挟んで隣り合う結晶粒の相対方位関係によって大きく性質が異なることが知られている。このため、水素透過性には、格子欠陥の中でも粒界が特に大きな影響を与えるものと考えられている。また、結晶粒界に水素などの異種原子が偏析すると、粒界における原子の結合状態が変化する。水素が粒界で安定な結合をすることで、粒界で水素が捕獲され、水素透過性は減少する。

このような化学結合状態の考察を行うためには、パラジウ

ム固有の粒界構造についての詳細を明らかにすることが必要である。これまで、パラジウムの分子動力学計算⁹⁻¹²⁾は多数行われてきた。粒界に関する計算としては、Kebinski ら⁹⁾によりパラジウム{310} Σ 5 と{123} Σ 7 対称傾角粒界のエネルギー評価が行われているが、系統的な評価はなされていない。また、バンド計算に関してはパラジウム系¹³⁻¹⁷⁾およびパラジウム-水素系¹⁸⁻²⁰⁾の計算が行われているが、著者らの知る限りでは粒界に関する化学結合状態を明らかにした報告例はない。

そこで本研究では、分子動力学法を用いて、パラジウム<110>対称傾角粒界の粒界エネルギーと原子構造を系統的に明らかにした。粒界構造を系統的に整理する際には、Sutton らによって提唱された、「粒界は完全結晶とは異なる周期的な原子配列で構成される」とする考えに基づく構造ユニットモデル²¹⁾を用いた。次に、Hartree-Fock-Slater 法を用いた DV- $X\alpha$ クラスター分子軌道計算 (DV- $X\alpha$ 計算)^{22,23)}を用いて水素原子の偏析した粒界の電子状態を明らかにした。

2. 計 算 方 法

2.1 分子動力学計算

Fig. 1 は分子動力学計算の際に用いる<110>対称傾角粒界

^{*1} Mater Trans. **45**(2004) 2099–2105 に一部掲載

^{*2} 九州大学大学院生 (Graduate Student, Kyushu University)

の初期配置の作成方法を示した図である．はじめに，パラジウム完全結晶の{110}投影面(Fig. 1(a))を，紙面に垂直な<110>回転軸を中心にある角度回転させる(Fig. 1(b))．<110>方向は2原子層の繰り返しで構成されており，原子が存在する面の違いを白と黒で区別した．Fig. 1(a)とFig. 1(b)を重ね合わせると，ある特定の方位関係で三次元周期構造を有する対応格子点が現れる．Fig. 1(c)中の2重丸が対応格子点である．本研究では，Fig. 1(d)に示すように，対応格子点²⁴⁾で囲まれた直方体を抜き出し，超格子を作成した．その後，粒界面を鏡映面とする鏡面对称なユニットセル(Fig. 1(d'))を作成し，双方を接合させることで対称傾角粒界を作成した．このような手順で，<110>回転軸にした回転角度を変化させることで様々な完全な鏡面对称な粒界の計算セルを作成することができる．Table 1は本研究で計算を行った粒界の粒界面指数， Σ 値および傾角である．傾角はそれぞれの結晶の{110}面同士のなす角度であり，{110} Σ 1の傾角は0°，{001} Σ 1の傾角は180°である．

以上のように作成した計算セルを用いて，分子動力学計算を行い，それぞれの計算セルの内部エネルギーの総和を求め，以下の式より粒界エネルギー $\gamma_{g.b.}$ を算出した．

$$\gamma_{g.b.} = \frac{U_{g.b.} - U_b}{2A}$$

ここで， $U_{g.b.}$ は粒界を導入した計算セルの内部エネルギー， U_b は粒界を導入した計算セルと同じ原子数の完全結晶の計算セルの内部エネルギー， A は粒界の面積である．上記の方法で粒界を作成すると，粒界近傍で原子が完全結晶の第1隣接原子間距離よりも近接する場合がある．その際には，近接している原子のどちらか片方の原子を取り除いた．また，残された原子については，粒界面上に移動させた場合と移動させない場合の2種類を計算した．このように，同一の粒界面で数種類の初期構造を作成して計算を行い，最も粒界エネルギーの低くなった構造を最安定な粒界構造と決定した．また，導入した粒界同士の相互作用を除外するため，計算セルの粒界間の距離を10 nm以上に設定した．

本研究で用いた分子動力学計算プログラムは富士通製

WinMASPHYC Proである．cut off 半径はパラジウムの格子定数の約 $\sqrt{3}$ 倍である 6.739 m^{-10} とした．これは，第5近接までの原子間の相互作用を考慮したためである．使用した原子間ポテンシャルはLong Range Finnis-Sinclair(LRFS)

Table 1 Grain boundary energy calculated by the molecular dynamics simulation.

Grain boundary plane	Σ value	Misorientation angle	Grain boundary energy $\gamma_{g.b.}/\text{Jm}^{-2}$	
			LRFS Potential	TB Potential
{771}	$\Sigma 99$	11.5°	0.91	0.91
{551}	$\Sigma 51$	16.1°	0.81	0.98
{441}	$\Sigma 33$	20.1°	0.89	1.0
{772}	$\Sigma 51$	22.8°	1.2	1.1
{331}	$\Sigma 19$	26.5°	0.93	0.93
{552}	$\Sigma 27$	31.6°	1.0	1.0
{221}	$\Sigma 9$	38.9°	0.53	0.92
{553}	$\Sigma 59$	46.0°	1.0	1.1
{332}	$\Sigma 11$	50.4°	1.3	1.4
{443}	$\Sigma 41$	55.9°	1.6	1.5
{554}	$\Sigma 33$	59.0°	1.3	1.2
{111}	$\Sigma 3$	70.5°	0.0	0.0
{334}	$\Sigma 17$	86.6°	1.4	1.2
{223}	$\Sigma 17$	93.4°	1.5	1.5
{335}	$\Sigma 43$	99.4°	1.2	1.3
{112}	$\Sigma 3$	109.5°	0.76	0.98
{225}	$\Sigma 33$	121.0°	0.86	1.2
{113}	$\Sigma 11$	129.5°	0.26	0.29
{227}	$\Sigma 57$	136.0°	0.87	1.2
{114}	$\Sigma 9$	141.1°	0.79	1.2
{115}	$\Sigma 27$	148.4°	0.80	0.89
{116}	$\Sigma 19$	153.5°	1.2	1.4
{117}	$\Sigma 51$	157.2°	1.1	1.1
{118}	$\Sigma 33$	160.0°	1.5	1.4
{1110}	$\Sigma 51$	163.9°	1.3	1.4

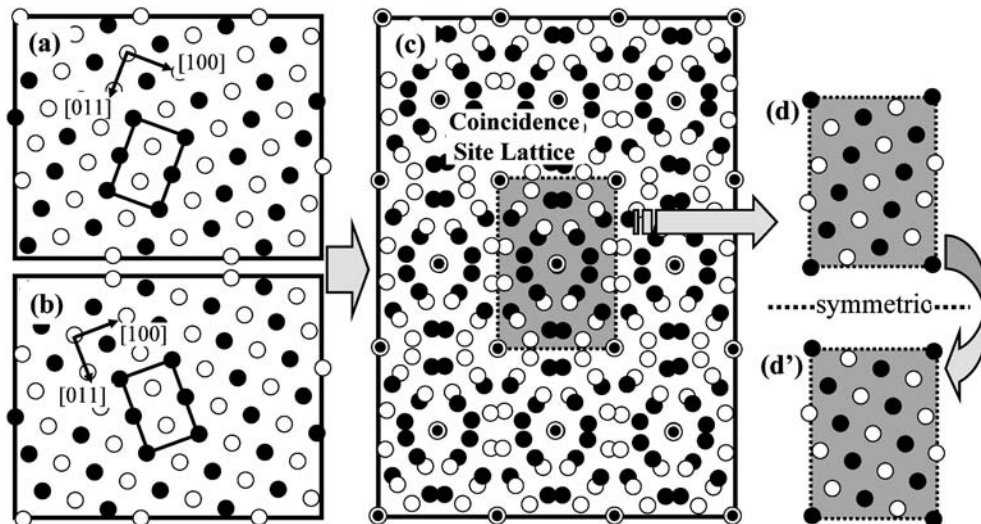


Fig. 1 Schematic illustrations of the preparation of the symmetric tilt boundaries.

ポテンシャル²⁵⁾と Tight Binding (TB)ポテンシャル²⁶⁾である。分子動力学計算では、温度 0 K、圧力 0.1 MPa 一定に設定し、NTP アンサンブルと 3 次元周期境界条件を適用させて行った。数値積分の時間ステップは 1 fs とした。温度制御には Nose の方法²⁷⁾、圧力制御の方法は Parrinello-Rahmann の方法²⁸⁾を用いた。計算セルの原子数の最小値は 2700 個、最大値は 10200 個である。計算の際に温度を 0 K 一定で行ったのは、原子の熱振動の影響を除外し、粒界固有のエネルギーを求めるためである。

2.2 Hartree-Fock-Slater 法を用いた DV- $X\alpha$ クラスタ分子軌道計算

本研究では、粒界における電子状態と化学結合状態を理論的に計算するための手法として、Adachi らによって開発された DV- $X\alpha$ 計算を用い、水素侵入による水素原子近傍の電子状態の変化を調べた。

本研究で計算対象としたのは、3 種類の粒界クラスター ($\{113\}\Sigma 11$, $\{111\}\Sigma 3$ および $\{331\}\Sigma 19$) と完全結晶クラスターの合計 4 種類である。完全結晶クラスターは $\{110\}\Sigma 1$ 粒界クラスターに対応する。

分子動力学計算によって得られた粒界構造からクラスターを作成し、それぞれのクラスターについて、パラジウムのみクラスターとパラジウム原子の間に水素原子を配置させたクラスターの 2 種類を作成した。本研究で計算を行ったクラスターを以下に示す。

〈粒界クラスター〉

- (a) $\{111\}\Sigma 3$: Pd₆ クラスタ
- (b) $\{111\}\Sigma 3 + \text{H}$: Pd₆H クラスタ
- (c) $\{331\}\Sigma 19$: Pd₁₂ クラスタ
- (d) $\{331\}\Sigma 19 + \text{H}$: Pd₁₂H クラスタ
- (e) $\{113\}\Sigma 11$: Pd₁₀ クラスタ
- (f) $\{113\}\Sigma 11 + \text{H}$: Pd₁₀ クラスタ

〈完全結晶クラスター〉

- (g) bulk: Pd₃₈ クラスタ
- (h) bulk + H: Pd₃₈H クラスタ

6 つの粒界クラスターについては、水素原子は、粒界面上にある 2 つのパラジウム原子の間に配置させた。完全結晶クラスターでは、格子定数は完全結晶についての LRFS ポテンシャルを用いた分子動力学計算から得られた 0.3892 nm を用い、水素原子を FCC 構造の八面体位置に配置した。DV- $X\alpha$ 計算の際には、対称軌道を用い、スピンを考慮した。

3. 結果および考察

3.1 〈110〉対称傾角粒界のエネルギーと原子構造

Fig. 2 は、分子動力学計算によって得られた〈110〉対称傾角粒界の粒界エネルギーの傾角依存性を示した図である。この図から、〈110〉対称傾角粒界の粒界エネルギーは、傾角に強く依存することが分かる。また、粒界エネルギーの傾角依存性の傾向は 2 種類のポテンシャルではほぼ一致しており、 $\Sigma 3$, $\Sigma 9$ および $\Sigma 11$ の低 Σ 値を示す粒界はエネルギーが極小になることが分かった。 $\Sigma 3$ と $\Sigma 11$ 粒界でエネルギーが極小

となる傾向はパラジウムと同じ FCC 構造のアルミニウム²⁹⁾や銅³⁰⁻³²⁾でも報告されている。

Fig. 3 は、LRFS ポテンシャルを用いて得られた低 Σ 値を示す主な粒界の粒界構造を示した図である。TB ポテンシャルを用いた場合の構造は LRFS ポテンシャルの場合と同じであったため、LRFS ポテンシャルのみを示す。Fig. 3(a)~(c)はそれぞれ 1 種類の構造ユニット(単一構造ユニット)で構成されていた $\{111\}\Sigma 3$ と $\{113\}\Sigma 11$ および $\{331\}\Sigma 19$ 粒界の粒界構造を示した図である。また、Fig. 3(d)~(f)はそれぞれ 2 種類の単一構造ユニットが 1:1 の割合で構成されている $\{221\}\Sigma 9$ と $\{112\}\Sigma 3$ および $\{114\}\Sigma 9$ 粒界の構造である。これらの粒界は $\Sigma 11$ 以下の原子対応度のよい粒界であり、これらの粒界ではエネルギーが極小となった。しかし、 $\{331\}\Sigma 19$ の場合、Fig. 3(c)に示すように単一構造ユニットで構成されているにもかかわらず、粒界エネルギーは極小値を示さないことが分かった。

また、本研究で計算を行った他の粒界の構造を解析した結果、 $\{331\}\Sigma 19$, $\{111\}\Sigma 3$ および $\{113\}\Sigma 11$ 粒界の単一構造ユニットと $\{110\}\Sigma 1$ と $\{001\}\Sigma 1$ の単結晶ユニットの 5 種類の構造ユニットで他の粒界の構造を記述することができる階層図が得られることが明らかとなった。Fig. 4 は本研究で得られた構造ユニットの階層図である。1 列目は上記の 5 種類の単結晶ユニットと単一構造ユニットで記述される粒界、2 列目は 1 列目のユニットが 1:1 の割合で構成されていることを表わしている。この階層図を用いることで、任意の〈110〉対称傾角粒界を記述することができる。FCC 構造の銅³²⁾、BCC 構造の α -鉄³³⁾ および HCP 構造のマグネシウム³⁴⁾ の場合も同様の階層図が成り立つことから、粒界構造は結晶構造によって決まる階層性で表現できるものと結論される。

3.2 水素原子による電子状態変化

Fig. 5 は、3 種類の粒界クラスターと $\{110\}\Sigma 1$ 単結晶ユニットに対応する完全結晶クラスターのエネルギー準位図である。図中の実線は電子によって占有されている軌道を、点線は占有されていない軌道を示す。また、電子の占有されている一番上の軌道を 0 eV とした。図から、水素を偏析させたクラスターでは、-8 eV 付近に新しいエネルギー準位が生

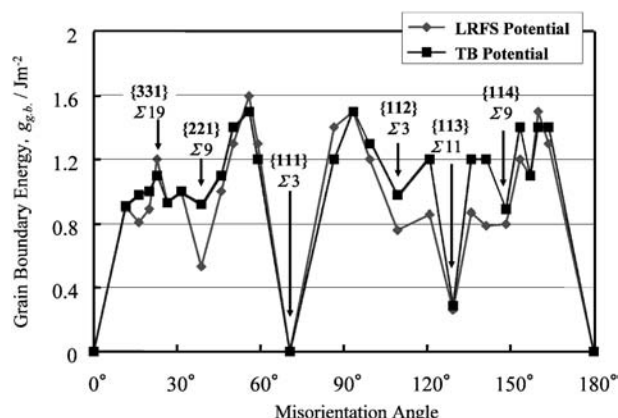


Fig. 2 Relation between grain boundary energy and misorientation angle of 〈110〉 symmetric tilt boundary in palladium.

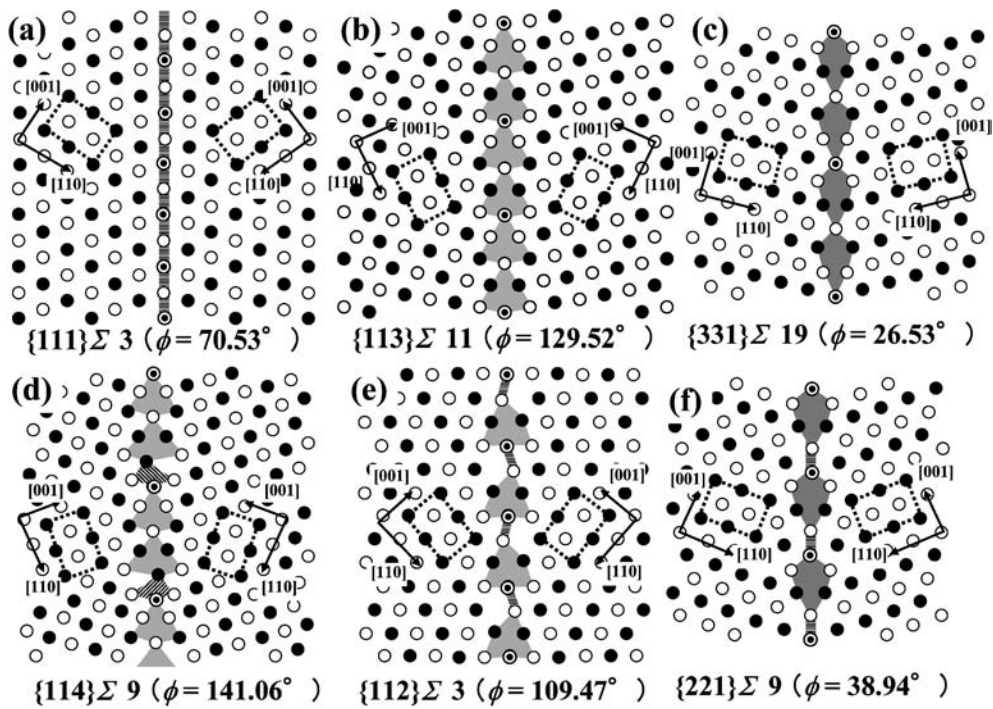
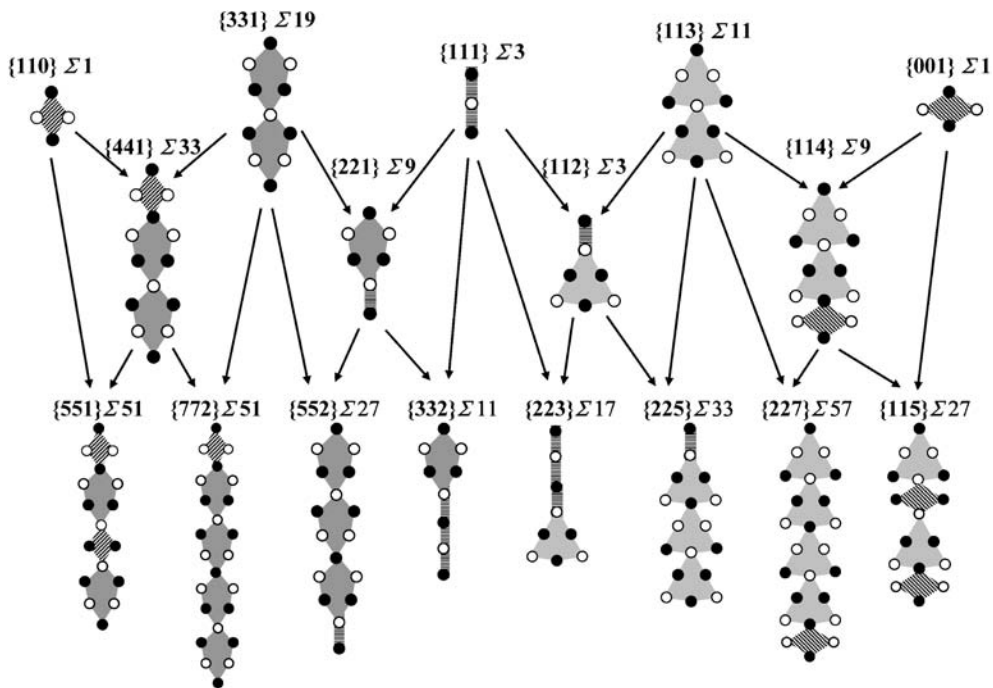


Fig. 3 Atomic structures of grain boundaries in palladium.

Fig. 4 Schematic illustration of atomic structure of $\langle 110 \rangle$ symmetric tilt boundaries in palladium.

じていることが分かる. これらのエネルギー準位はクラスターによって -7.0 eV から -8.4 eV まで変化していた. このエネルギー準位は, いずれも水素の $1s$ 軌道と最近接パラジウムの $4d$ 軌道と $5s$ 軌道が相互作用することで生じた軌道であることが分かった. Fig. 6 は, 粒界と完全結晶のクラスターの説明図および電荷密度図である. これらの図からも最近接パラジウム原子と水素原子との間で電子と共有し, 相互作用している様子が分かる.

Fig. 5 中に, 最近接パラジウム-水素原子の原子間距離を

併せて示した. 粒界クラスターについては, 水素原子と最近接パラジウム原子との原子間距離が長くなるほどパラジウム-水素のエネルギー準位は高く, また, パラジウム-水素のエネルギー準位と伝導帯下端とのエネルギーギャップは小さくなる傾向が見られた. しかし, 完全結晶クラスターにはその傾向は当てはまらない. このことから, 粒界では, 対称性の高い完全結晶状態とは異なる電子状態を形成しており, その電子状態は粒界構造に依存することが考えられる.

Miraglia ら¹⁷⁾は, full potential linearized augmented plane

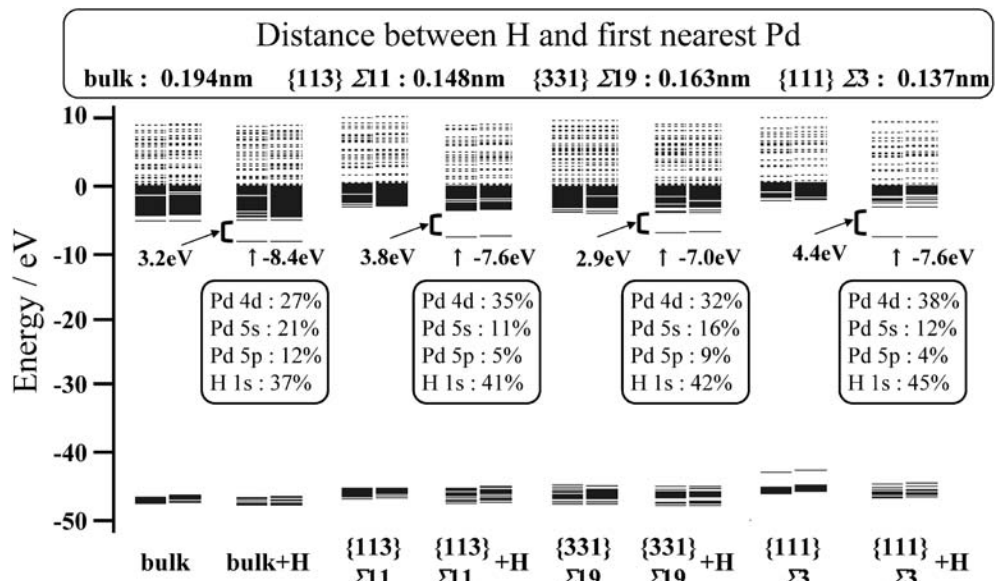


Fig. 5 Energy level diagrams of eight clusters.

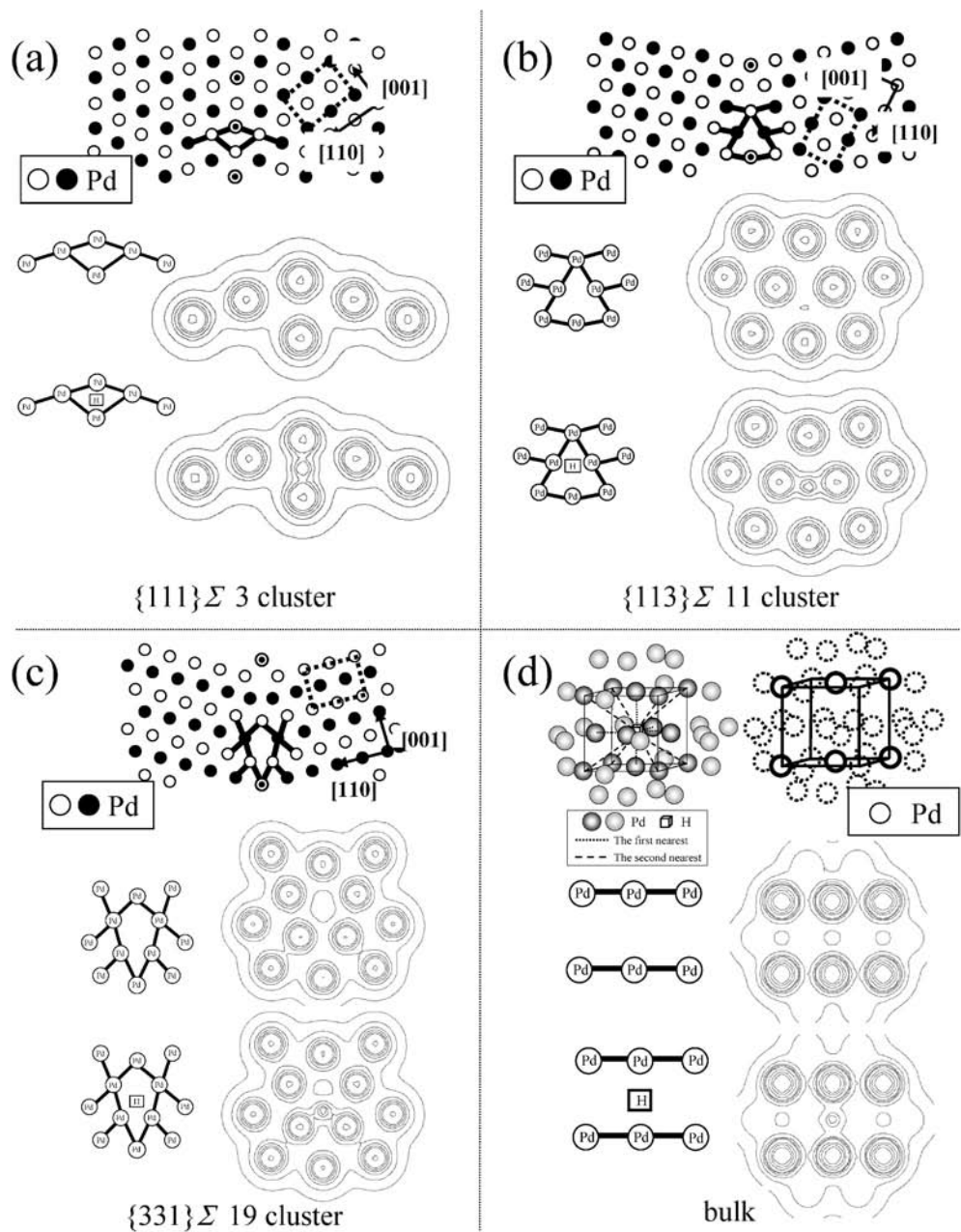


Fig. 6 Contour maps of electron density in (a) {111} Σ 3 , (b) {113} Σ 11, (c) {331} Σ 19 and (d) bulk clusters.

wave method を用いて Pd と PdH の理論計算を行い、その電子状態を比較した結果、PdH では、 -7.5 eV 付近に Pd 系には確認されなかった新しい軌道が形成されることを明らかにした。この新しく生成した軌道は Pd と H の相互作用によって形成されたものであると考えられ、新しく生成した軌道のエネルギー準位値は、本研究で得られた bulk Pd+H の -8.4 eV と約 1 eV 異なる値であった。これは、DV- $X\alpha$ 計算ではポテンシャルに slater の提案した近似式を用いているのに対し、full potential linearized augmented plane wave method では、非球対称効果を考慮した線形化ポテンシャルを使用していることに起因するものであると考えられる。

本論文では、水素偏析に起因するパラジウム原子の緩和は考慮できていない。さらに詳細な電子状態の解析を行うためには、これらの緩和を考慮した計算を行う必要があると考えられる。

4. 結 論

本研究では、分子動力学法を用いて、パラジウム<110>対称傾角粒界の粒界エネルギーと原子構造を系統的に明らかにし、Hartree-Fock-Slater 法を用いた DV- $X\alpha$ クラスター分子軌道計算を用いて完全結晶と粒界に水素原子を配置させたときの電子状態を計算した。以下に、得られた結果を要約する。

(1) <110>対称傾角粒界の粒界エネルギーは、傾角に強く依存することが分かった。また、粒界エネルギーの傾角依存性の傾向は計算に用いた 2 種類のポテンシャルではほぼ一致しており、 $\{111\}\Sigma 3$ 、 $\{112\}\Sigma 3$ 、 $\{221\}\Sigma 9$ 、 $\{114\}\Sigma 9$ および $\{113\}\Sigma 11$ の低 Σ 値をもつ粒界はエネルギーが極小になることが分かった。

(2) 水素を配置させた完全結晶と粒界クラスターでは、水素を配置させないクラスターと比較して、 -8 eV 付近に最近接パラジウムと水素が相互作用することで生じたエネルギー準位が生じていることが分かった。これらのエネルギー準位はクラスターによって -7.0 eV から -8.4 eV まで変化していた。このことから、粒界では、対称性の高い完全結晶状態とは異なる電子状態を形成しており、その電子状態は粒界構造に依存することが考えられる。

文 献

- 1) J. Park, T. Bennett, J. Schwarzmann and S. A. Cohen: J. Nucl. Mater. **220-222**(1995) 827-831.
- 2) H. Amandusson, L.-G. Ekedahl and H. Dannetun: J. Membr. Sci. **193**(2001) 35-47.
- 3) I. B. Elkina and J. H. Meldon: Desalination **147**(2002) 445-448.
- 4) B. D. Morreale, M. V. Ciocco, R. M. Enick, B. I. Morsi, B. H. Howard, A. V. Cugini and K. S. Rothenberger: J. Membr. Sci. **212**(2003) 87-97.
- 5) I. Nikitin, W. Dong, H. F. Busuengo and A. Salin: Surf. Sci. **547**(2003) 149-156.
- 6) S. Heinze, B. Vuillemin, J. Colson, P. Giroux and D. Leterg: Solid State Ionics **122**(1999) 51-57.
- 7) S. Uemiyama, T. Matsuda and E. Kikuchi: J. Membr. Sci. **56**(1991) 315-325.
- 8) D. S. Dos Santos, V. M. Azambuja, L. Pontonnier, S. Miraglia and D. Fruchart: J. Alloy. Compd. **356-357**(2003) 236-239.
- 9) P. Koblinski, D. Wolf, S. R. Phillpot and H. Gleiter: Philos. Mag. **A79**(1999) 2735-2761.
- 10) N. I. Papanicolaou and D. A. Papaconstantopoulos: Thin Solid Films **428**(2003) 40-46.
- 11) Y. Li and G. Wahnstrom: Phys. Rev. **B46**(1992) 14528-14542.
- 12) V. Yamakov, D. Wolf, S. Phillpot and H. Gleiter: Acta Mater. **50**(2002) 61-73.
- 13) E. Miyoshi, Y. Sakai and S. Mori: Chem. Phys. Lett. **113**(1985) 457-462.
- 14) H. N. Nazareno: Solid State Commun. **36**(1980) 301-303.
- 15) S. Tewari: Solid State Commun. **11**(1972) 1157-1160.
- 16) J. P. A. Charlesworth and W. Yeung: Physica **B210**(1995) 131-139.
- 17) S. Miraglia, D. Fruchart, E. K. Hlil, S. S. M. Tavares and D. Dos Santos: J. Alloy. Compd. **317-318**(2001) 77-82.
- 18) S. Tewari and R. M. Singru: Solid State Commun. **36**(1980) 725-728.
- 19) D. A. Papaconstantopoulos, B. M. Klein, E. N. Economou and L. L. Boyer: Phys. Rev. **B17**(1978) 141-150.
- 20) M. Gupta and A. J. Freeman: Phys. Rev. **B17**(1978) 3029-3039.
- 21) A. P. Sutton and R. W. Balluffi: *Interfaces in Crystalline Materials*, (Oxford, 1995) pp. 286-305.
- 22) H. Adachi: *Introduction to Quantum Materials Chemistry*, (Sanyo Press, Tokyo, 1987) pp. 8-49.
- 23) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: J. Phys. Soc. Japan **45**(1978) 875-883.
- 24) W. Bollmann: *Crystal Defect and Crystal Interfaces*, (Springer, Berlin, 1970) pp. 143-148.
- 25) A. P. Sutton and J. Chen: Philos. Mag. Lett. **61**(1990) 139-146.
- 26) F. Clerizio and V. Rosato: Phys. Rev. **B48**(1993) 22-33.
- 27) S. Nose: J. Chem. Phys. **81**(1984) 511-519.
- 28) M. Parrinello and A. Rahman: Phys. Rev. Lett. **45**(1980) 1196-1199.
- 29) G. Hasson, J.-Y. Boos, I. Herbeuval, M. Biscondi and C. Goux: Surf. Sci. **31**(1972) 115-137.
- 30) D. Wolf: Acta Metall. Mater. **38**(1990) 781-790.
- 31) H. Miura, X. Tong, M. Kato and T. Mori: J. Japan Inst. Metals **54**(1990) 1165-1170.
- 32) N. Takata, K. Ikeda, F. Yoshida, H. Nakashima and H. Abe: J. Japan Inst. Metals **68**(2004) 240-246.
- 33) H. Nakashima and M. Takeuchi: Tetsu-to-Hagane **86**(2000) 73-78.
- 34) J. T. Chou, K. Ikeda and H. Nakashima: J. Japan Inst. Metals **69**(2005) 303-307.