327

# 第一原理計算による炭化ケイ素対応粒界の強度評価 大阪工業技術研究所材料物理部 香山正憲

#### 1. 第一原理計算

第一原理計算は、理論のみに基づいて電子の動 きまで掘り下げて物質の構造や性質を高精度に計 算する方法である。多電子問題を扱う密度汎関数 法の確立[1]、LDA、GGAなど密度汎関数法の適用 法の進歩[2]、第一原理擬ポテンシャル法など高 精度パンド計算法の開発により高精度化し、Car-Parrinelloに始まる高速化アルゴリズムの進歩 [3,4]、ソフト擬ポテンシャル等[5,6]低負荷・高 効率のパンド計算法の開発により、飛躍的な高速 化が達成されてきた。結晶のみならず、表面や粒 界・界面など複雑な系を扱うことができる。最近 は、歪みや応力への応答の原子挙動など、材料の 機械的性質への適用が期待されている。結晶の変 形・破壊の計算[7]、転位やクラックの挙動の計 算[8]、粒界・界面、欠陥など微視的構造の強度 ・変形の計算[9]が行われ始めている。今回、SiC 粒界の引っ張り強度と破壊の第一原理計算(第一 原理引っ張り試験)[10]を報告する。平面波基底 第一原理擬ポテンシャル法(TM型ソフト擬ポテン シャル[5]、平面波打ち切りエネルギー60Ry)を共 役勾配法[4]で高速に解いて実行したものである。



Fig. 1 Atomic models of the  $\{122\}\Sigma=9$ boundary in SiC projected along the  $\langle 011\rangle$ axis. (a)N-type polar, (b)P-type polar and (c) non-polar interfaces. Open and closed circles are Si and C atoms, respectively.

### 2. SiC粒界の原子構造

SiC粒界の構造と性質の解明は、SiCセラミック スの特性を理解し設計するために不可欠である。 典型的な対応粒界である {122} Σ=9粒界の安定構 造を求めた (64原子セル、既約領域当たり2k点)。 極性の反転から一種の非極性界面と二種の極性界 面が構築できる(図1)。各界面は五員環、七員環 のzigzag配列で構成されdangling-bondを持たな い。非極性界面はC-CとSi-Siの同種原子ボンドを 持ち、極性界面はSi-Siボンドのみを持つP型とC-Cボンドのみを持つN型が存在する。いずれの界面 もボンド歪は比較的小さい。Si-Cボンド長・角歪 は非極性界面で-2.9%~+2.9%、-22.4°~+27.9°、 P型界面で-2.7%~+2.5%、-13.0°~+24.0°、N型 界面で-2.7%~+2.0%、-20.1°~+22.5°である。 C-C、Si-Siの同種原子ボンドのボンド長と電子密 度分布は、各々diamond、Siのボンドに似ている。 電子顕微鏡で非極性界面が観察され、原子配列は 計算結果と良く合致している[11]。

## 3. SiC粒界の第一原理引っ張り試験

方法 安定原子配列を求めた後、セルの 3.1 形を界面に垂直に少し伸ばし、原子位置を線形に 変えてから原子に働く力に従ってrelaxationを行 い、安定構造のエネルギーと応力[12]を計算する。 このサイクルを破壊するまで繰り返す(絶対零度 でゆっくり引っ張る過程に対応[9])。極性界面で は、幾何学的制約からN型、P型の二種を同一のセ ルに含まざるをえない。弱い方から破断する。 3.2 非極性界面 最大引っ張り応力約42GPa で破断した(図2)。これは完全結晶(111)方向の理 論強度[7]の約80%であり、界面ボンドの再構成に よりかなり強い。C-Cボンドの後ろのSi-Cボンド が最初に破断した(図3)。C-Cボンドがdiamondな みに強くて短く、backボンドに応力が集中するた めである。続いて界面のSi-Cボンドが破断した。 Si-Cボンドの破断には臨界ボンド伸びがあり、ボ ンド伸びが約20%を越えると一気に弱化し、約30% を越えるとボンド電荷がほとんど失われる。



Fig. 2 Stress-strain curve in the ab initio tensile test of the non-polar interface of the  $\Sigma=9$  boundary in SiC.

3.3 極性界面 最大応力約48GPaでP型界面が 破断した(図4)。引っ張り強度は、非極性界面(約 42GPa) < P型極性界面(約48GPa) < N型極性界面の 順である。P型界面のSi-Siボンドは長く容易に伸 びるため、周囲のSi-Cボンドに応力が集中し、そ このボンド伸びが約20%を越えると一気に破断す る(図5)。破壊の条件は、局所的にSi-Cボンド伸

びが約20%を越えるものが生じることである。



Fig. 3 Configuration and valence charge density of the non-polar interface at the strain of 12% in the tensile test. The back Si-C bond of the C-C bond just before breaking is indicated by an arrow.



Fig. 4 Stress-strain curve in the ab initio tensile test of the polar interfaces of the  $\Sigma=9$  boundary in SiC.

3.4 考察 最大応力値は各界面のintrinsic な引っ張り強度である。界面ボンドの再構成によ り、パルク結晶なみの強度を持つ。しかし、SiC セラミックスの引っ張り強度の実験値は二桁近く 小さい。実際のセラミックスでは小さなマクロ応 力下でもクラック先端で応力集中が起きて破壊す るためである。界面の理論強度や結晶の理論強度 は、クラックが進展するためのクラック先端の局 所的な臨界応力値に対応すると言える。界面ボン ドの再構成した安定な対応粒界は、クラック源や クラックの優先進路にはなりにくいと言える。

極性界面は対称性が高く、破壊するには界面の 一周期当たり二カ所のSi-Cボンドが伸びる(20%伸 びの破壊条件に達する)必要があるので、強度は 高い。それらが一斉に破断するのでcatastrophic な破壊になる(図4)。非極性界面はC-CとSi-Siの 両方を持ち、一周期当たり一カ所のC-Cのbackボ ンドに局所的な応力集中が生じ、このボンドから 順々に破断が広がる。従って、強度は比較的低く、 catastrophicな破壊にはならない。このように強 度や破壊の様子は同種原子ボンドの分布に伴う微 視的構造の均一性が大きく影響すると言える。



Fig. 5 Configuration and valence charge density of the P-type polar interface at the strain of 14% in the tensile test. The interfacial Si-C bonds just before breaking are indicated by arrows.

### 参考文献

[1]P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964)B864; W. Kohn and L. J. Sham, *ibid.* 140 (1965)A1133.

[2] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B23 (1981) 5048.

[3]R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 2471.

[4] M. C. Payne *et al.*, Rev. Mod. Phys. 64(1992) 1045.

[5]N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B43 (1991)1993.

[6]D. Vanderbilt, Phys. Rev. B41 (1990) 7892.

[7] W. Li and T. Wang, Phys. Rev. B59 (1999) 3993.
[8] R. Perez and P. Gumbsch, Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 5347.

[9]V.B. Deyirmenjian *et al*, Phys. Rev. B52 (1995)15191; C. Molteni *et al.*, Phys. Rev.

Lett. 76 (1996) 1284; 79 (1997) 869.

[10] M. Kohyama, Phli. Mag. Lett. 79 (1999) 659.

[11]K. Tanaka and M. Kohyama, Ceramic

Transactions 118(2000)231.

[12]0. H. Nielsen and R. M. Martin, Phys. Rev. B32 (1985) 3780.