

レーザー照射による遷移金属の窒化物形成能に関する電子論的基礎検討

大阪大学 大学院工学研究科

○高原 渉, 宮原 邦友, 南 二三吉

Application of electronic state calculation to
the transition metal nitrides productivity by laser irradiation

by Wataru Takahara, Kunitomo Miyahara and Fumiyoshi Minami

1. はじめに 遷移金属窒化物は, その耐食性, 耐熱性, 耐摩耗性から, 材料表面のコーティング材として, また, 絶縁特性, 半導体特性, 超伝導特性など幅広い電氣的性質を持つことから, 機能材料としても注目されている. 大出力のパルスレーザー光を窒素中で, 各種遷移金属に照射すると, その表面に窒化物薄膜を形成させることができる. しかし, その形成機構にはまだまだ未知の部分が多いのが実状である. 本研究では, レーザー照射による遷移金属窒化物形成における形成能と化学結合性との関連性について検討した.

2. 実験と結果 Nd ガラスレーザー光を用いて, Ti, V, Zr, Nb の各種遷移金属に, 波長: $1.05 \mu\text{m}$, パルス幅: 300ps , 照射強度: $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{12} \text{ W/cm}^2$, 雰囲気: 窒素ガス, で照射を行い, X 線回折, 電子線回折による表面相の同定を行った結果, 以下のようなことが明らかとなった¹⁾. (1) 照射強度が弱い場合: Ti と Zr では, B 1 型の TiN, ZrN が形成される. Ti_2N , Zr_2N は検出されない. Nb と V では, Nb_2N , V_2N は形成されるが, B 1 型の NbN, VN はあまり検出されない. (2) 照射強度が強い場合: Ti と Zr では, あまり照射強度を上げると B 1 型 TiN, ZrN の X 線回折ピークはかえって弱くなってしまう. Nb と V では, 照射強度を上げると, Nb_2N , V_2N よりも B 1 型の NbN, VN の回折ピークが顕著に認められるようになる.

このように, 照射強度と形成される窒化物との関係を金属種ごとでみると, 周期表で同じ族にある Ti と Zr, そして Nb と V で窒化物形成に類似性が認められる. 形成の傾向に周期表との対応がみられることから, 大出力パルスレーザー照射という極限的環境であっても, 窒化物形成は, 基本的には物質の電子状態と強く結びついた現象であると考えられる. そこで, レーザー照射による窒化物薄膜形成への電子論的アプローチとして, 以下の DV- $X\alpha$ 法を用いた電子状態の検討を行った.

3. 計算方法 電子状態計算は, DV- $X\alpha$ 法でプログラム SCAT を用いて行った²⁾. クラスターモデルとして, 今回は原子状金属と原子状窒素からなるクラスターを想定した. Fig. 1 に本解析で使用した金属-窒素クラスターモデルを示す. ここでは, 固体の B 1 型化合物クラスターを元に, 高密度状態での化学結合性の変化をみるため, 原子間距離を変えて計算を行った. その後, Mulliken の電子密度解析法を用いて, 金属種ごとの化学結合特性を調べた.

4. 計算結果と考察 Fig. 2 は, Ti_6 および Ti_6N クラスターにおける Ti-Ti 間, Ti-N 間の共有結合性をみるため, 有効共有結合電荷を原子間距離に対してプロットした図である. 金属中に窒素原子が侵入すると, 金属-窒素間に共有結合が生じるが, 金属-金属結合は弱くなる. この傾向は, 金属炭化物における傾向と基本的に同じである³⁾. 原子間距離が近くなると, 核間ポテンシャルが変化するため, 結合性は低下する. Fig. 3 は, M_6N クラスター (M: Ti, V, Zr, Nb) におけるイオン結合性が原子間隔によりどう変化するかを

みるため、金属と窒素の有効電荷の積を原子間距離に対してプロットした図である。これによると、同じ周期では、周期表で左側に位置する元素の方が、イオン結合性が大きい。また、原子間距離が短くなると、イオン結合性が強くなる。すなわち、原子間隔が短い高密度状態では、Ti, V, Zr, Nb 窒化物の共有結合性は小さくなり、イオン結合性は逆に大きくなる傾向が認められ、結果的にイオン結合の色彩が強くなる。Fig. 4は、 $M_{14}N_{13}$ クラスタ (M : Zr, Nb) での有効電荷の積と原子間距離との関係を示した図である。同じ周期でみれば、イオン結合性はNb よりも周期表で左側にあるZr でより強い。以上のことから、本実験のレーザー照射による遷移金属窒化物形成では、高密度状態でのイオン結合性の増大が、窒化物形成能に影響を与えていることが考えられる。

- 参考文献**
- 1) 高原渉, 馬越佑吉, 山根壽己: レーザー研シンポジウム'92 共同研究成果報告書 (1992) 125.
 - 2) H. Adachi, M. Tsukada and C. Satoko: J. Phys. Soc. Jpn., 45 (1978) 875.
 - 3) 足立裕彦, 森永正彦, 那須三郎: 金属材料の量子化学と量子合金設計, 三共出版 (1997) 第3章, 第4章.

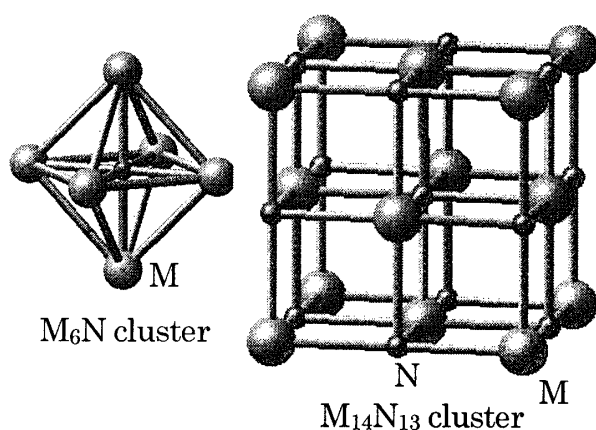


Fig.1 Model clusters of M_6N and $M_{14}N_{13}$.
($M = \text{Ti, V, Zr, Nb}$)

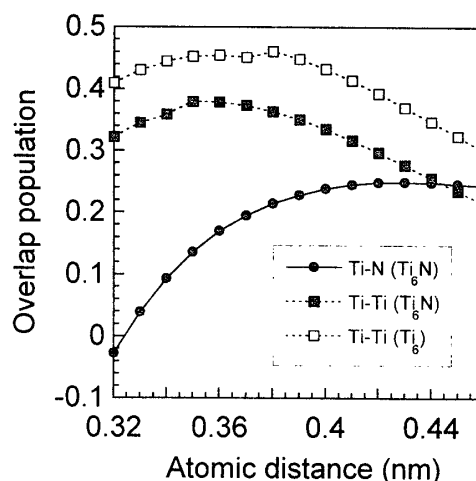


Fig.2 Overlap population for various atomic distance in Ti_6N clusters.

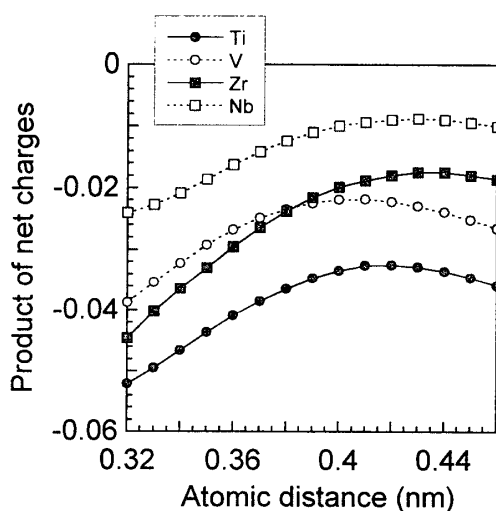


Fig.3 Product of net charges for various atomic distance in M_6N clusters.
($M = \text{Ti, V, Zr, Nb}$)

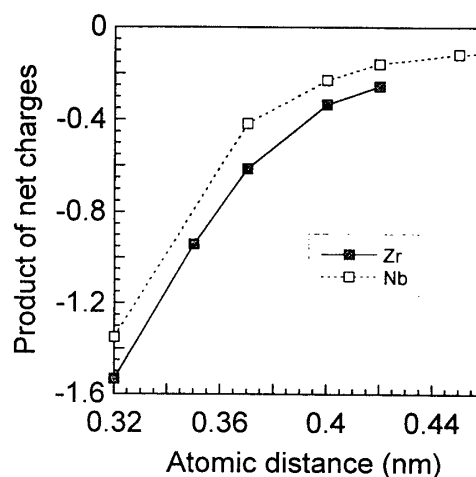


Fig.4 Product of net charges for various atomic distance in $M_{14}N_{13}$ clusters.
($M = \text{Zr, Nb}$)