

分子軌道法によるイオン注入材の電子状態の評価

1997年7月

動力炉・核燃料開発事業団
大洗工学センター

複製又はこの資料の入手については、下記にお問い合わせ下さい。

〒311-13 茨城県東茨城郡大洗町成田町4002

動力炉・核燃料開発事業団

大洗工学センター システム開発推進部・技術管理室

Enquires about copyright and reproduction should be addressed to: Technology
Management Section O-arai Engineering Center, Power Reactor and Nuclear Fuel
Development Corporation 4002 Narita-chō, O-arai-machi, Higashi-Ibaraki,
Ibaraki-Ken, 311-13, Japan

動力炉・核燃料開発事業団 (Power Reactor and Nuclear Fuel Development
Corporation) 1997

分子軌道法によるイオン注入材の電子状態の評価

齊藤 淳一*、加納 茂機*

要旨

セラミックスおよび金属材料のナトリウム耐食性に及ぼすイオン注入の効果を明らかにするために、分子軌道法の一つであるDV-X α クラスター法を用いてイオン注入材の電子状態を計算した。計算の対象とした材料はセラミックスが β -Si₃N₄, α -SiCおよび β -SiC、金属材料がf.c.c. Fe, b.c.c. Feおよびb.c.c. Nbである。セラミックスへの注入原子としてFe, MoおよびHf原子、金属材料への注入原子としてN原子をそれぞれ選択した。それらの金属元素はこれまでの実験から液体ナトリウム中で優れた耐食性を示すことが知られている。その結果の要約を下記に示す。

セラミックス材料では注入原子のエネルギーレベルはバンドギャップ中に現われた。電荷移行量を示すイオン性や原子間の結合力を表わす結合次数が基材や注入元素により変化した。 β -Si₃N₄は注入原子によりイオン性は小さくなり、イオン結合性が低下した。イオン性の減少量は注入原子に依存し、Hfイオンを注入したとき最も減少した。また、 β -Si₃N₄と α -SiCは注入原子により結合次数が減少した。 β -SiCの侵入サイトに注入原子が入った場合、イオン性が減少し結合次数が増加した。

金属材料にN原子を注入した場合、N原子のs,p電子の状態密度は低いエネルギーレベルに現われていた。周りの金属原子からN原子へ電荷移行が起きているため、N原子のイオン性は大きくなっていた。N原子の注入により、母金属同士の結合次数は減少した。特にb.c.c. Feとb.c.c. Nbで顕著であった。そのため、クラスター全体の結合次数はf.c.c. Feを除き大きく減少した。

以上の計算結果から、 β -Si₃N₄は注入原子によりイオン結合性が低下するため、耐食性の向上が期待できる。 α -SiCと β -SiCは注入原子が侵入サイトに入った場合にイオン結合性が低下するため、耐食性の改善する可能性がある。注入原子の中ではHf原子が最も効果のあることが明らかになった。f.c.c. FeでN注入によりFe原子とN原子間の共有結合が増加したため、f.c.c. Feのナトリウム耐食性の向上が期待できることがわかった。

*動燃事業団 大洗工学センター 基盤技術開発部 先進技術開発室

Evaluation of Electronic states of Implanted Materials by Molecular Orbital Calculation

Jun-ichi Saito*, Shigeki Kano*

Abstract

In order to understand the effect of implanted atom in ceramics and metals on the sodium corrosion, the electronic structures of un-implanted and implanted materials were calculated using DV-X α cluster method which was one of molecular orbital calculations. The calculated materials were β -Si₃N₄, α -SiC and β -SiC as ceramics, and f.c.c. Fe, b.c.c. Fe and b.c.c. Nb as metals. An Fe, Mo and Hf atom for ceramics, and N atom for metals were selected as implanted atoms. It is known that these metallic elements have exhibited the excellent corrosion resistance against liquid sodium in previous experiments. The summary of results is shown as follows.

Energy levels of implanted atom appeared in or near energy band gap in ceramics. The change of ionicities of each element which showed amount of transferred charges and bond order which showed the covalent bond strength between atoms depended on substrates and implanted atoms. The strength of ionic bonding between atoms reduced in β -Si₃N₄, as ionicities of constituent atom decreased by the implanted atom. The decreases of ionicity depended on implanted atoms and Hf implantation showed the largest decrease in implanted atoms. The bond order in β -Si₃N₄ and α -SiC decreased by the implantation. When the implanted atom occupied at substitutional site in β -SiC, the ionicities decreased but the bond order increased.

Electron state densities of s and p components of implanted N atom appeared lower energy level than that of d component of constituent Fe (or Nb) atoms. The charge transfer took place to N atom from surrounding Fe (or Nb) atoms. Thus the ionicity of N atom was larger than mother metal. The bond order between mother elements reduced by N implantation. In particularly, there were significant decreases of bond order in b.c.c. Fe and b.c.c. Nb. Hence, the bond order in whole cluster decreased largely except for f.c.c. Fe.

Consequently, it is expected that the corrosion resistance of β -Si₃N₄ is improved, because the ionic bonding reduced by the implantation. When the implanted atom is occupied at interstitial site in α -SiC and β -SiC, the ionic bonding reduced. Hence, there is a possibility to improve the corrosion resistance of α -SiC and β -SiC. It is clear that Hf is most effective element among implanted atoms in this study. As the covalent bond between N atom and surrounding Fe atoms increased largely in f.c.c. Fe by N implantation, it was expected that the corrosion resistance of f.c.c. Fe improved in liquid sodium.

* Frontier Technology Section, Advanced Technology Division, OEC, PNC

目 次

1. 緒論	1
2. 計算方法	2
2.1. 分子軌道法 (DV-X α クラスター法)	2
2.2. 計算から得られるパラメータ	4
2.2.1. エネルギーレベル構造と電子状態密度	4
2.2.2. 結合次数	4
2.2.3. イオン性	5
2.3. 計算に用いた原子軌道関数	5
3. セラミックスへのイオン注入	6
3.1. 注入原子が格子間に入った場合	6
3.1.1. クラスター モデル	6
3.1.2. β -Si ₃ N ₄	6
3.1.3. α -SiC	9
3.1.4. β -SiC	11
3.2. 注入原子が置換位置に入った場合	12
3.2.1. クラスター モデル	13
3.2.2. β -Si ₃ N ₄	13
3.2.3. α -SiC	15
3.2.4. β -SiC	17
3.3 考察	19
4. 金属へのイオン注入	21
4.1. クラスター モデル	21
4.2. 電子状態密度	22
4.2.1. 鉄 (f.c.c.) への窒素イオン注入	22
4.2.2. 鉄 (b.c.c.) への窒素イオン注入	22
4.2.3. ニオブ (b.c.c.) への窒素イオン注入	23
4.3. 結合次数	23
4.4. イオン性	24
4.5. 考察	25
5. 結論	26
謝辞	27
参考文献	28

Figures

Fig. 3-1-1 Crystal structure of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

Fig. 3-1-2 Crystal structure of $\alpha\text{-SiC}$.

Fig. 3-1-3 Crystal structure of $\beta\text{-SiC}$.

Fig. 3-1-4 Cluster, $\text{Si}_2\text{N}_9\text{M}$ used in the calculation.

Fig. 3-1-5 Cluster, $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{M}$ used in the calculation.

Fig. 3-1-6 Cluster, $\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{M}$ used in the calculation.

Fig. 3-1-7 Energy level structures for pure $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ and implanted $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Interstitial type).

Fig. 3-1-8 Ionicities of elements in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Interstitial type).

Fig. 3-1-9 Change in the bond order with implanted atoms in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Interstitial type).

Fig. 3-1-10 Energy level structures for pure $\alpha\text{-SiC}$ and implanted $\alpha\text{-SiC}$ (Interstitial type).

Fig. 3-1-11 Ionicities of elements in $\alpha\text{-SiC}$ (Interstitial type).

Fig. 3-1-12 Change in the bond order with implanted atoms in $\alpha\text{-SiC}$ (Interstitial type).

Fig. 3-1-13 Energy level structures for pure $\beta\text{-SiC}$ and implanted $\beta\text{-SiC}$ (Interstitial type).

Fig. 3-1-14 Ionicities of elements in $\beta\text{-SiC}$ (Interstitial type).

Fig. 3-1-15 Change in the bond order with implanted atoms in $\beta\text{-SiC}$ (Interstitial type).

Fig. 3-2-1 Cluster, $\text{Si}_2\text{N}_9\text{M}$ used in the calculation.

Fig. 3-2-2 Cluster, $\text{Si}_3\text{C}_{11}\text{M}$ used in the calculation.

Fig. 3-2-3 Cluster, $\text{Si}_{12}\text{C}_4\text{M}$ used in the calculation.

Fig. 3-2-4 Energy level structures for defective $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ and implanted $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Substitutional type).

Fig. 3-2-5 Ionicities of elements in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Substitutional type).

Fig. 3-2-6 Change in the bond order with implanted atoms in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Substitutional type).

Fig. 3-2-7 Energy level structures for defective $\alpha\text{-SiC}$ and implanted $\alpha\text{-SiC}$ (Substitutional type).

Fig. 3-2-8 Ionicities of elements in $\alpha\text{-SiC}$ (Substitutional type).

Fig. 3-2-9 Change in the bond order with implanted atoms in $\alpha\text{-SiC}$ (Substitutional type).

Fig. 3-2-10 Energy level structures for defective $\beta\text{-SiC}$ and implanted $\beta\text{-SiC}$ (Substitutional type).

Fig. 3-2-11 Ionicities of elements in $\beta\text{-SiC}$ (Substitutional type).

Fig. 3-2-12 Change in the bond order with implanted atoms in $\beta\text{-SiC}$ (Substitutional type).

Fig. 3-3-1 Schematic draw of liquid Na corrosion.

Fig. 3-3-2 Change of atomic bonding in implanted ceramics.

Fig. 4-1-1 Crystal structures of b.c.c. (a) and f.c.c. (b).

Fig. 4-1-2 Cluster model of f.c.c. Fe.

Fig. 4-1-3 Cluster model of b.c.c. Fe (or Nb).

Fig. 4-2-1 Density of states for f.c.c. Fe.

Fig. 4-2-2 Density of states for N implanted f.c.c. Fe.

Fig. 4-2-3 Density of states for b.c.c. Fe.

Fig. 4-2-4 Density of states for N implanted b.c.c. Fe.

Fig. 4-2-5 Density of states for b.c.c. Nb.

Fig. 4-2-6 Density of states for N implanted b.c.c. Nb.

Fig. 4-2-7 Change in the bond order with implanted N atom.

Fig. 4-2-8 Ionicities of mother metal $M^{(1)}$, $M^{(2)}$, $M^{(3)}$ and N atom.

1. 緒言

材料の表面特性は重要な特性の一つである。例えば、液体金属による腐食では材料の表面での液体金属との共存性が問題となる。核燃料と被覆管の両立性もそれぞれの材料（この場合はセラミックスと金属）表面での化学的な相互作用が重要となる。また、異種金属（または材料）の接合においてもそれらの材料界面の結合力が問題となる。このように、原子力分野のみならず、他のエネルギー産業等においても材料の表面特性は重要であり、これらが改善されれば飛躍的な技術革新が期待される。

高速炉や核燃料サイクル施設などで使用されている材料は、厳しい使用環境下（高温、ナトリウム、中性子照射など）に曝されている。高速炉や核燃料サイクル施設の高効率化のために、これまでより厳しい環境下で優れた特性を有する新しい材料の開発が望まれている。

厳しい原子力環境下で適用可能な新材料の創製には、材料表面を局所的に改善する表面改質技術が有効な手法の一つである。表面改質方法として浸炭や窒化など方法が古くから行われているが、最近の新しい表面改質方法としてイオン注入による方法が挙げられる¹⁾。イオン注入による材料表面の局所的な改質技術は、複雑な処理や材料の寸法変化を伴わないため優れた表面改質方法として注目されている。これらの技術は耐摩耗性材料などへ応用されている。

フロンティア材料研究では表面改質技術を用いて、ナトリウム耐食性や表面の機械的特性など、これまでよりも優れた特性を有する材料開発を実施し、表面改質材のナトリウム耐食性を実験により評価してきた。本研究ではイオン注入による電子状態の変化とそれによる腐食特性に及ぼす影響を理解するために、イオン注入による材料の局所的な電子状態の変化を調べることを目的とした。

分子軌道法（DV-X α クラスター法）は原子の集合体（クラスター）の電子状態を計算する一つの方法である²⁾。この方法は、密度汎関数法の一つで電子間の交換相互作用を電子密度の1/3乗で近似している。密度汎関数法は第一原理に基づいており、経験に頼らないで物質の電子状態を計算できる方法である。また、クラスターを仮定して計算しているため、注入原子の周りの電子状態の変化など局所的な電子構造を調べるのにも適している。この計算方法はこれまで、化学の分野だけでなく金属やセラミックスの材料計算にも使われており、材料評価や材料設計に有効な計算であることが知られている。

本研究ではイオン注入前後の材料の注入原子の周りの局所的な電子構造を計算し、原子間結合や電荷移行などの電子状態の変化を調べる。さらに、それらのミクロな電子状態の変化がマクロな腐食特性に及ぼす影響についても考察する。

2. 計算方法

固体の物理的、化学的特性の多くが電子の動きに起因していることは良く知られている。したがって、物質の電子状態を調べることは、その物質を理解するうえでも非常に重要である。

計算方法としては、現在までのところバンド計算が主流である。バンド計算は無限に拡がった周期的な場における電子の動きを見る方法である。最近では、計算機性能の向上により計算精度も上がり、電子系の全エネルギーから金属の結晶構造の安定性が議論できるまでに至っている。

一方、分子軌道法は従来化学の分野において、分子の電子構造を計算するのに用いられてきた。最近、この分野においても計算機の進歩に伴い著しい発展をみせている。本研究では電子状態の計算に分子軌道法を適用した。分子軌道法にも、近似の仕方によっていろいろな方法があるが、経験的なパラメータを含まない、できるだけ第1原理的な計算に近い方法がよい。その一つが本研究で適用したDV-X α クラスター法である。

2.1. 分子軌道法 (DV-X α クラスター法)

クラスター計算は数個から数十個程度の原子の集合体（クラスター）の電子状態を計算する方法である。本法は表面または結晶中の格子欠陥や結晶粒界などの局所的な電子状態の計算に適している。これまで、この方法を使った多くの計算が行われている。例えば、15個の原子を使ったbcc Feの計算で電子の状態密度はバンド計算の状態密度とほぼ一致している。このことから、小さなクラスター模型を使った場合でも結晶中の電子状態がうまく表現できるといえる。そのため、材料中の注入原子や結晶中の欠陥（空孔、格子間原子）の周りの局所的な電子状態の計算に十分適用できるといえる。

本計算方法については、説明図書や解説、論文^{3~5)}があるので、ここでは詳細な説明は省略するが、以下に簡単に特徴について述べる。

分子軌道法には大別して2つの方法があり、その一つにHartree-Fock-Slater (HFS) 法がある。この方法では交換相互(exchange-correlation)の相互作用を表わすポテンシャルを統計平均することにより電子密度の1/3乗に比例する局在した形で表わす。この簡単な近似により、計算時間は桁違いに短くなり、しかも正確さはほとんど失わない。このHFS法では分子のポテンシャルを以下のように表わす。

$$V(r) = V_N(r) + V_{el}(r) + V_{xc}(r) \quad (1)$$

ここで、(1)式の第一項は運動エネルギーと核の引力、第二項は電子雲の反発のポテンシャルを、また第三項は交換(exchange)相互作用を表わす。また、第二項は他の電子の相互作用だけでなく、考えている電子自身の相互作用(self-interaction)も含んでいるので、第三項はそれを差し引くための項でもある。それら各項を以下に示す。

$$V_N(r) = \sum(v)(-2Z_v/r_v) \quad (2)$$

$$V_{el}(r) = \sum_{\nu} (r) \left[(2/r_{\nu}) \int_0^{r_{\nu}} 4\pi r'^2 \rho_{\nu}(r') dr' + 2 \int_{r_{\nu}}^{\infty} 4\pi r'^2 (\rho_{\nu}(r')/r') dr' \right] \quad (3)$$

$$V_{xc}(r) = -3\alpha [(3/8\pi)\rho(r)]^{1/3} \quad (4)$$

第三項の交換ポテンシャルは、原子の場合は簡単に計算できるが、分子や固体の問題では非常に難しい。そこで、Slaterはこの計算を簡単にするため(4)式のように近似した。そこで、この方法をX α 法と呼んでいる。ここで、 α はこの方法の唯一のパラメータであるが、 $\alpha=0.7$ に固定することによってよい近似が得られ、計算時間も桁違いに短くなる。

分子に関するHFS方程式を近似的に解く方法として、Mutiple Scattering(MS)-X α とDiscrete Variatioanal(DV)-X α 法がある。後者の方法はEllisらによって開発された方法で、この方法では永年方程式

$$HC = \varepsilon SC \quad (5)$$

のハミルトニアンおよび重なり積分の行列要素 H_{ij}, S_{ij} は積分としてではなく、次式で示すように、空間にとられたサンプル点での値にその点の重みを掛けたものの和として計算される。

$$H_{ij} = \sum_k (k) \omega(\vec{r}_k) \phi_i^*(\vec{r}_k) H(\vec{r}_k) \phi_j(\vec{r}_k) \quad (6)$$

$$S_{ij} = \sum_k (k) \omega(\vec{r}_k) \phi_i^*(\vec{r}_k) \phi_j(\vec{r}_k) \quad (7)$$

ここで、 $\omega(r_k)$ はサンプル点の重みである。DV-X α 法では必ずしも(7)式のように和をとって積分値の近似とすることは要求されないが、 ω をサンプル点の密度の逆数（体積片）として点の数を増やしていくれば積分値に収束する。普通1原子あたり、200~300点とすれば、価電子のエネルギーレベルに関しては0.1eV以下の精度で計算できる。本計算では1原子あたり300点とっている。

この方法の使用法は非常に自由度に富み、バンド計算やMS-X α 法にも適用できるが、主にLCAO(linear combination of atomic orbitals)法に適用されている。

分子（クラスター）の分子軌道(MO)関数は原子関数 ϕ_i の一次結合

$$\Psi_i = \sum_i (i) C_{ii} \phi_i \quad (8)$$

と表わされる。変分法により(5)式の永年方程式が得られ、これを対角化することによりエネルギー固有値 ε と波動関数の係数 C （固有ベクトル）が求まる。DV-X α 法の特徴は行列要素が(7)式で計算されるので、波動関数やポテンシャルの選択の際に数学的な制約を受けることなく、どのような種類のものでも使用できる点にある。通常、波動関数にはSlater-type orbital(STO)やGaussian-type orbital(GTO)などの解析関数が用いられるが、DV-X α 法ではmuffin-tin(MT)ポテンシャルから完全なSCF(self-consistent field)ポテンシャルまで自由に選択できる。もちろん、正確なポテンシャルを用いて正確な答えを得たいのであるが、系が大きくなると計算時間の関係で簡単に計算できる近似的なポテンシャルを用いる必要が生じる。SCFポテンシャルでは分子軌道計算の結果、電子分布に変化が起こるので、それを考慮して次のポテンシャルを決めるという方法で、最終的に入力と出力のポテンシャルに差がなくなるまで計算を繰り返すことにより得られる。本計算では、このSCFポテンシャルを用いて

いる。DV-X α 法で用いられているポテンシャルでは、最初に電子分布を各原子を中心とする電子密度の重ね合せで近似される。この方法はMullikenのpopulation analysisをもちいて電子を各原子に振り分ける簡単な方法でself-consistent-charge(SCC)近似と呼ばれている。

以上のように、DV-X α クラスター法の特徴として3つの点を挙げた。すなわち、Slaterの提案したX α ポテンシャルを用い、分子軌道の波動関数を原子軌道の一次結合で表わす。次いで永年方程式を解くときに、空間にランダムに選んだサンプル点でハミルトニアンと重なり積分の行列要素を求めるという3点を挙げた。

2.2. 計算から得られるパラメータ⁶⁾

電子構造の計算結果から得られる情報は多くあり、その中から電子状態の変化を特徴づけるのに有効なパラメータを選択する必要がある。ここでは、それらいくつかのパラメータについて説明する。

2.2.1. エネルギーレベル構造と電子状態密度

分子のエネルギー固有値 ε_l からエネルギーレベル構造が求められる。また、これらから適当な半値幅(σ)を持つガウス関数を用いて、電子の局所状態密度も計算できる。セラミックスなどの軽原子で構成され、バンドギャップを示す半導体の電子状態は一般にエネルギーレベル構造で議論される場合が多い。それに対して、遷移金属のように多くの電子をもち、バンド構造を示すような金属については電子状態密度を用いて全体的な電子状態が議論される場合が多い。

2.2.2. 結合次数⁷⁾

原子間の結合の強さを表わすパラメータとして結合次数がある。結合次数(Bond Order)は次の n_{ij} を使って定義される。

$$n_{ij} = \sum_{l=1}^{occ} (l) C_{il}^* C_{jl} \int \phi_i^*(r) \phi_j(r) dr \quad (9)$$

n_{ij} は原子軌道 ϕ_i と ϕ_j との間の軌道の重なりの程度、すなわち両軌道の相互作用の大きさを表わすもので原子間の和をとれば結合次数となり、共有結合の大きさを表わすパラメータである。ただし、 $\sum_{l=1}^{occ} (l)$ は被占有軌道についての和を表わす。もし、対象としている原子が共に不対d電子を持つ遷移金属の場合は、d電子が最も結合に関与するためd軌道同士の重なり度合が特に重要となる。一般に金属の凝集エネルギーは共有結合(結合次数)に大きく依存しており、金属材料における原子間結合の議論は結合次数が有効である。直感的にはこの値が大きい程、原子間の共有結合力は強いと考えてよい。

2.2.3. イオン性⁸⁾

2つの異なった原子が結合するとき、両者の間で電気陰性度の大小から電荷の移行が生じる。つまり、電気陰性度の大きい原子の方へ電子の偏りが起きる。 n_i を次式のように

$$n_i = \sum (j) n_{ij} \quad (10)$$

と定義すれば、それぞれの原子軌道に入る電子の数が計算できる。次に各原子について、それらの和をとることによって、その原子に属する電子数がわかる。これらの値から原子のイオン性を求めることができる。ある原子のイオン性が負のときは、他の原子から電荷移行を受け電子数が中性原子のときよりも増加している。つまり、原子自体はマイナスに帯電していることを示す。逆にある原子のイオン性が正のときは他の原子へ電荷を移行（放出）しており、中性原子よりも電子数が少ないと示す。このようにイオン性は原子間の電荷の移行と関係があり、イオン結合の程度を表わすパラメータである。一般にセラミックスはイオン結晶であり、原子間の結合はイオン結合が支配的である。そのため、セラミックス材料などのイオン結合性材料の原子間結合にはイオン性が有効である。

2.3. 計算に用いた原子軌道関数

本計算の基底関数に用いた各原子の原子軌道関数を以下に示す。原子軌道関数を増やせば、分子軌道をより正確に表わせるが、計算時間や通常の考え方から各原子の原子軌道関数を以下のように選定した。

Si	1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d
C	1s, 2s, 2p
N	1s, 2s, 2p
Fe	1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p
Nb	1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 5s, 5p
Mo	1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 5s, 5p
Hf	1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, 4s, 4p, 4d, 4f, 5s, 5p, 5d, 6s, 6p

3. セラミックスへのイオン注入

セラミックスは高温での機械的特性に優れており、耐熱材料として有望な材料である。しかしながら、常温での脆性や液体アルカリ金属中の耐食性に問題があり、構造材料への実用化に大きな妨げとなっている。そこで、液体アルカリ金属に対する耐食性を向上させることは重要な課題である。ここでは、セラミックスへのイオン注入による電子状態の変化を調べた。

対象としたセラミックスは $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-SiC}$ および $\beta\text{-SiC}$ である。 SiAlON は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のSiの一部がAlで、Nの一部がOで置換したものである。そのため、 SiAlON の基本的特性は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ で調べることとした。注入イオン（原子）はナトリウムに対して耐食性の優れた特性を示すFe, MoおよびHfを選択した。

3.1. 注入原子が格子間に入った場合

材料表面に注入されたイオンは格子間または置換サイトに入る。ここでは、注入したイオン（原子）が格子間に入った場合を想定し、その電子状態の変化について調べた。

3.1.1. クラスター モデル

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の結晶構造はFig. 3-1-1に示すようなhexagonal phenacite-like構造を有する。格子定数は $a=0.7606\text{nm}$, $c=0.2909\text{nm}$ である⁹⁾。 $\alpha\text{-SiC}$ の結晶構造はFig. 3-1-2に示すウルツ型結晶構造であり、格子定数は $a=0.3076\text{nm}$, $c=0.5048\text{nm}$ である⁹⁾。また、 $\beta\text{-SiC}$ はFig. 3-1-3に示すようにセン亜鉛鉱型結晶構造を有し、格子定数は $a=0.4357\text{nm}$ である⁸⁾。さらに、計算に用いたクラスター モデルをFig. 3-1-4～Fig. 3-1-6に示す。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\alpha\text{-SiC}$ および $\beta\text{-SiC}$ にはそれぞれ、 $\text{Si}_3\text{N}_9\text{M}$, $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{M}$ および $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{M}$ のクラスターを用いた。ここで、Mは注入原子であるFe, MoおよびHfを示す。

セラミックスはイオン結晶のため、固体の状態で各原子はイオンとなっている。そのため、計算にもそのイオンの価数を導入する必要がある。イオン価数の初期値は $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のSiおよびNについてはそれぞれ+4および-3、 $\alpha\text{-SiC}$ と $\beta\text{-SiC}$ のSiおよびCについてはそれぞれ+4, -4とした。また、本計算では注入原子であるFe, MoおよびHfのイオン価数は0価（中性）の場合で計算した。ただし、Feについては+2価の場合も計算した。

3.1.2. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

(1) エネルギー レベル構造

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の計算結果であるエネルギー レベル構造をFig. 3-1-7(a)に示す。この図から、

価電子帯（16a'から24a''）は主にNの2sp原子軌道から成り、伝導帯（27a'から43a'）は主にSiの3sp原子軌道から成り、その間にエネルギーギャップがあることがわかる。最高被占有軌道（HOMO）は価電子帶上端にある。図中にはHOMOをEf（フェルミレベル）で示している。Nの2sp原子軌道とSiの3sp軌道に限定すると、Nの2sp原子軌道とSiの3sp軌道は価電子帯では結合軌道を形成しており、伝導帯では反結合軌道を形成している。価電子帯は全て電子で占有された被占有軌道で、伝導帯は電子が空の軌道であるため、共有結合の観点からは $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ は非常に安定な状態である。本計算結果をバンド計算の結果¹¹⁾と比較すると、本計算の方がややバンドギャップが大きくなっているが、ほぼ一致している。このことから、本計算のような小さなクラスターでも固体のセラミックスの電子状態を表わしているといえる。

中性のFe原子を $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ に注入した場合のエネルギーレベルの結果をFig. 3-1-7(b)に示す。この結果からFe 3d軌道を主成分とする分子軌道（44a', 27a'', 28a'', 45a', 46a'）のエネルギーレベルが全てバンドギャップ中にに入ることを示している。中性のFe 3d電子は8個であるため、エネルギーの低い4個のFe 3d軌道が全て電子で占有される。HOMOはFe 3d軌道のうち2番目にエネルギーの高い軌道である。Fe 3d軌道を主成分とする被占有軌道にSi 3spの軌道が混じるとFeからSiへ電荷移行が起こる。

2価のFeイオンを $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ に注入した場合のエネルギーレベルの結果をFig. 3-1-7(c)に示す。この図から5個のFe 3d軌道（44a', 45a', 27a'', 28a'', 46a'）のエネルギーレベルはバンドギャップ中にに入るが、中性のFeの場合よりもエネルギーは低下し、Nの2sp軌道から成る価電子帯に近くなる。2価のFeの3d電子は6個であるため、エネルギーの低い3個のFe 3d軌道が全て電子で占有される。HOMOはFe 3d軌道のうち3番目にエネルギーの高い軌道である。中性のFeより2価のFeの方がFe 3d軌道とN 2sp軌道とエネルギーレベルが近いため、Fe 3d軌道とN 2sp軌道との間に混合があり、FeとNの間で電荷移行が起こる。

Mo原子を $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ に注入した場合のエネルギーレベルの結果をFig. 3-1-7(d)に示す。この結果より5個のMo 4d軌道は全てFeの場合と同様にバンドギャップ中にに入るがMo 4d軌道（50a', 30a'', 31a'', 51a', 52a'）のエネルギーレベルはFeの3d軌道のエネルギーより高い。中性のMo 4d電子は6個であるため、エネルギーの低い3個のMo 4d軌道が全て電子で占有される。HOMOはMo 4d軌道のうち3番目にエネルギーの高い軌道である。Mo 4d軌道の最もエネルギーの高い軌道には、Feの場合よりSi 3sp軌道の混じりが多くなる。エネルギーレベル構造からは、MoとSiとの間の電荷移行はFeとSiとの間より多く、NやSiとの結合は弱められると予想される。

Hf原子を $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ に注入した場合のエネルギーレベルの結果をFig. 3-1-7(e)に示す。

この結果から、Hf 5dを主成分とする軌道（60a', 36a'', 37a'', 62a', 63a'）のエネルギーはMo 4dを主成分とする軌道のエネルギーより高いことがわかる。Hf 5d軌道のうち、エネルギーの低い2個の軌道はエネルギーギャップ中にあるが（但し、2個の軌道のうちエネルギーの高い方はSi 3sp軌道の混じりが多い）、他の軌道のエネルギーは伝導帯の底のエネルギーより高い。中性のHfの5d電子は4個であるため、エネルギーの低い2個のHfの5d軌道が全て電子で占有される。HOMOはHf 5d軌道のうち2番目にエネルギーの低い軌道である。Hf 5d軌道のエネルギーは、Mo 4d軌道のエネルギーよりSi 3sp軌道のエネルギーに近い。このため、HfとSiとの間の電荷移行はMoとSiとの間よりも多く、SiとNの結合は弱められると予想される。

(2)イオン性

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のイオン性の結果をFig.3-1-8に示す。図中の○はN原子のイオン性を示し負に、●はSi原子のイオン性を示し正にイオン化していることがわかる。このことから、SiからNへ電荷移行が起きていることがわかる。さらに、注入原子のイオン性も正になっており、注入原子からもN原子へ電荷移行が起きていることがわかる。注入原子が入ることにより、Siのイオン性は小さくなってしまい、Si-N間のイオン結合性は低下していると考えられる。その程度はHfが注入された場合が最も大きく、次いでMo原子、Fe原子の順になっている。

(3)結合次数

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の結合次数の計算結果をFig. 3-1-9に示す。この図で●は注入原子の周りに存在するSi原子とN原子間の結合、○は注入原子MとSi,N原子間の結合を表わし、△はそれらの和である。したがって、△は注入原子を含めた、その近傍の結合の大きさを表わしている。

この図から、注入原子が入ることにより、Si-N間の結合は大きく低下していることがわかる。また、注入原子MとSi, N原子との結合はほとんど零に近い値を示しており、注入原子と周囲のNおよびSi原子との相互作用は弱いことを示している。また、注入原子と周りのN, Si原子との結合次数の低下はHfを注入した場合が最も大きく、次いでMo原子、Fe原子の順であることがわかった。

(4)計算結果のまとめ

本クラスター計算をバンド計算と比較するとバンドギャップの幅がよく一致しており、本計算はほぼ $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の電子状態を表現している。

Feを注入した場合、その3d軌道成分は Si_3N_4 のバンドギャップ中に現われ、フェルミレベルはその中心に位置していた。Moを注入した場合はバンドギャップの上方にMo 4d軌道成分が現われていた。また、Hfを注入した場合はMoよりも高いエネルギー

レベルにHf 5d軌道成分が現われており、その上方の軌道はSi 3sp成分と混ざっていた。このように注入原子の軌道の現われる位置は周期表の族番号に従って系統的に変化していることがわかった。

注入原子により、Si原子のイオン性は小さくなり、Si-N間のイオン結合性は低下しているものと思われる。その程度はFe<Mo<Hfの順になっていた。また、原子間の共有結合の大きさを示す結合次数も注入原子が入ることにより、注入原子の周りの結合は大きく減少していた。特にHf注入による減少が最も大きかった。以上のことから、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の格子間に注入原子が入ることにより、原子間の結合はイオン結合、共有結合ともに弱められることが明らかになった。

3.1.3. $\alpha\text{-SiC}$

(1) エネルギーレベル構造

$\alpha\text{-SiC}$ の電子構造の計算結果であるエネルギーレベル構造をFig. 3-1-10(a)に示す。その図から、価電子帯(22a₁軌道以下のレベル)は主にC 2sp原子軌道から成り、伝導帯(24e軌道以下のレベル)は主にSi 3sp原子軌道から成り、その間にエネルギーギャップがあることを示している。HOMOは価電子帯の上端(22a₁軌道)にある。C 2sp原子軌道とSiの3sp原子軌道の限定するとC 2sp原子軌道とSi 3sp原子軌道は価電子帯では結合軌道を形成しており、伝導帯では反結合軌道を形成している。価電子帯は全て被占有軌道で伝導帯は空軌道であるため、共有結合の観点から $\alpha\text{-SiC}$ は非常に安定な状態である。

中性のFe原子を $\alpha\text{-SiC}$ に注入した場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-1-10(b)に示す。この図からFe 3d軌道を主成分とする軌道(28a₁, 26e, 27e)のエネルギーは全てバンドギャップ中にあることがわかる。中性のFeの3d電子は8個であるため、28a₁軌道と26e軌道は全て電子で占有され、HOMOは27e軌道である。Fe 3dの軌道を主成分とする被占有軌道にSi 3spの軌道が混じるとFeからSiへ電荷移行が起こると予想される。

2価のFeイオンを $\alpha\text{-SiC}$ に注入した場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-1-10(c)に示す。この図からFe 3d軌道(28a₁, 26e, 27e)のエネルギーは中性のFeよりも低下している。2価のFeの3d電子は6個であるため、28a₁軌道と26e軌道は全て電子で占有されている。HOMOは7a₁でC 2sp軌道を主成分としている。27e軌道はFe 3d軌道を主成分としており、28eはSi 3sp軌道を主成分としている。2価のFeの3d軌道は中性のFe 3d軌道と比較すると、2価のFeの3d軌道との混じりは少なくなると考えられる。

中性のMo原子を $\alpha\text{-SiC}$ に注入した場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-1-10(d)に示す。Mo 4d軌道(29e, 31a₁, 31e)のエネルギーはFe 3d軌道のエネルギーレベル

よりも高いことがわかる。中性のMoの4d電子は6個であるため、Moの4d軌道で生成される29e軌道および31a₁軌道は全て電子で占有される。30e軌道および32a₁軌道はSi 3sp軌道である。HOMOはMo 4d軌道のうち3番目にエネルギーの高い軌道である。エネルギーレベル構造からはMo 4d軌道とSi 3sp軌道との混じりは大きく、MoとSiとの間の電荷移行はFeとSiとの間より多く、Siのイオン性やSiとCの結合は弱められると思われる。

中性のHf原子をα-SiCに注入した場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-1-10(e)に示す。図中のHf 5d軌道は35a₁軌道と34e軌道および36e軌道である。ただし、36e軌道はSi 3sp軌道との結合軌道であり、この軌道にHf 5d成分はそれほど含まれていない。中性のHfは4個の5d電子を占有しており、HOMOは34e軌道である。36a₁, 35eおよび37a₁軌道はSi 3sp軌道を表わす。エネルギーの低い2個の軌道はエネルギーギャップ中にあるが、他の軌道のエネルギーは伝導帯の底のエネルギーよりも高い。エネルギーの低い2個のHfの5d軌道は全て電子で占有される。Hf 5dを主成分とする軌道エネルギーはMo 4dを主成分とする軌道のエネルギーよりも高い。

(2)イオン性

α -SiCのイオン性の計算結果をFig. 3-1-11に示す。この図から未注入および注入 α -SiC材ともSiが正、Cが負のイオン性を示している。したがって、Si原子からC原子へ電荷移行が起きていることがわかる。注入原子のイオン性は正の値であり、注入原子からC原子へ電荷移行が生じていることがわかる。特に注入原子がMoとHfの場合はSi原子よりも正の値が大きくなり、注入原子の方がより多くの電子をC原子に移行している。また、電子の一部をSi原子の方へ移行していると思われる。注入原子が入ることによって、Si原子のイオン性がFe, Mo, Hfの順に小さくなり、イオン結合性が弱くなると思われる。

(3)結合次数

α -SiCの原子間の共有結合の大きさを示す結合次数の計算結果をFig. 3-1-12に示す。図中の●はSi原子とC原子の結合次数を示す。○は注入原子とその周りのSi原子およびC原子の結合次数を示す。さらに、△はそれらを加え合わせた値であり、注入原子の周りの原子間の結合を示している。この図から、注入原子が入ることにより、Si-C間の結合は大きく低下することがわかった。さらに、M-Si, C間の結合はHfで正值になるが、ほとんど零である。このことから、Hf原子を除き注入原子とその周りのSi, C原子との結合はほとんどないといえる。以上のように、注入した原子が格子間にに入ることにより、注入前より原子間結合はFe, Mo, Hfの順に大きく減少することがわかった。

(4) 計算結果のまとめ

注入原子が入った場合の α -SiCのエネルギーレベル構造の変化は β -Si₃N₄のそれと相対的によく似ているが、 β -Si₃N₄の場合よりも注入原子のd軌道成分とSi 3sp軌道成分の混合がやや多くなっている。

Si原子のイオン性はFe, Mo, Hfの順に小さくなってしまっており、イオン結合性が弱くなる傾向にあるといえる。また、注入原子のイオン性は大きく変化していた。共有結合の大きさを示す結合次数は注入原子が入ることにより周りの結合は減少しており、全体としても原子間の結合力は低下している。以上のことから、 α -SiCの格子間に注入原子が入ることにより、イオン性、共有結合性とも低下していることがわかった。

3.1.4. β -SiC

(1) エネルギーレベル構造

β -SiCの電子構造の計算結果であるエネルギーレベル構造をFig. 3-1-13(a)に示す。この図から、価電子帯 ($6a_1$ から $13t_2$) は主にC 2sp原子軌道から成り、伝導帯 ($6e$ から $11a_1$) は主にSi 3sp軌道から成り、その間にエネルギーギャップがあることがわかる。HOMOは価電子帯の上端 ($13t_2$ 軌道) である。Cの2sp原子軌道とSiの3sp軌道に限定すると、C 2sp原子軌道とSi 3sp軌道は価電子帯では結合軌道を形成しており、伝導帯では反結合軌道を形成している。価電子帯は全て被占有軌道で伝導帯は空軌道であるため、共有結合の観点からは β -SiCも非常に安定な状態である。主にC 2sp軌道から成る価電子帯は被占有軌道であり、主にSi 3sp軌道から成る伝導帯は空軌道である。バンドギャップはバンド計算の結果¹²⁾に比べると少し幅が広いが、これはクラスターが小さいことによるクラスターの効果と考えられる。

中性のFe原子を注入した β -SiCのエネルギーレベル構造をFig. 3-1-13(b)に示す。図のようにFe 3d軌道を主成分とする軌道 ($6e, 16t_2$) のエネルギーレベルが全てバンドギャップ中にいることがわかる。中性のFeの3d電子は8個であるため、6e軌道は全て電子で占有され、HOMOは $16t_2$ 軌道である。Fe 3dの軌道を主成分とする被占有軌道にSi 3spの軌道が混じると、FeからSiへ電荷移行が起きると思われる。

2価のFeイオンを注入した β -SiCのエネルギーレベル構造をFig. 3-1-13(c)に示す。図のようにFe 3d軌道 ($6e, 16t_2$) のエネルギーは中性のFeの場合よりも低下する。2価のFeの3d電子は6個あるため、6e軌道は全て電子で占有され、 $16t_2$ 軌道がHOMOとなる。7e軌道はSi 3sp軌道を主成分としている。

Mo原子を注入した β -SiCのエネルギーレベル構造をFig. 3-1-13(d)に示す。図のようにMo 4d軌道 ($7e, 18t_2$) のエネルギーはFe 3d軌道のエネルギーよりも高い。中性のMoは4d電子は6個であるため、Moの4d軌道で生成される7e軌道は全て占有され、

$18t_2$ 軌道がHOMOとなる。 $5t_1$ 軌道はSi 3sp軌道を主な成分としている。エネルギーレベル構造からはMo 4d軌道とSi 3sp軌道との混じりは大きく、また、MoとSi間の電荷移行はFeとSiとの間より多く、Siのイオン性やSiとCの結合は弱められると考えられる。

Hf原子を注入した β -SiCのエネルギーレベル構造をFig. 3-1-13(e)に示す。図のようにHf 5d軌道を表わすのは $8e$ と $21t_2$ である。中性のHfは4個の5d電子を有しており、HOMOは $8e$ 軌道である。 $6t_1$ はSi 3sp軌道を主な成分としている。Hf 5d軌道のエネルギーはMo 4d軌道のエネルギーよりも高いことがわかった。

(2)イオン性

β -SiCのイオン性の計算結果をFig. 3-1-14に示す。この図から、 α -SiCに比べてC原子のイオン性が大きい（負に大きい）ことがわかる。このことから、Si原子からC原子への電荷移行は結晶構造に依存することが明らかになった。また、注入原子のイオン性は正であるため、注入原子からもC原子の方へ電荷移行が起きていることがわかる。Si原子のイオン性は注入原子により小さくなることがわかる。したがって、原子が注入されることにより、Si-C間のイオン結合性が低下すると考えられる。

(3)結合次数

β -SiCの原子間の共有結合の大きさを示す結合次数の計算結果をFig. 3-1-15に示す。図中の●はSi-C間の結合を示し、○は注入原子MとSi, C原子間の結合を示す。さらに、△はそれら2つの和を示す。この図から、Si原子とC原子間の結合、注入原子MとSi, C原子間の結合が正の値を示していることがわかる。 β -Si₃N₄と α -SiCでは零または負の値を示して、ほとんど相互作用がなかったが、 β -SiCでは正の値で相互作用が生じて、結合が強くなっていることがわかる。Si-C間の結合は若干低下しているものの、それらの和から注入原子により結合が明らかに増加していることがわかる。このように β -SiCではイオン注入により共有結合性が大きく改善すると考えられる。

(4)計算結果のまとめ

β -SiCに注入原子が入った場合のエネルギーレベル構造の変化は傾向としては、他の β -Si₃N₄と α -SiCとほぼ一致しているが、注入原子MとSi原子の相互作用が他に比べて大きいと思われる。そのため、結合次数もM-Si, C間で大きく、全体として注入原子により共有結合性が増加していると考えられる。また、Si原子のイオン性は注入原子により小さくなっていた。

3.2. 注入原子が置換位置に入った場合

材料表面に注入されたイオンは格子間または置換サイトに入る。ここでは、注入

したイオン（原子）が置換位置に入った場合を想定し、その電子状態の変化について調べた。注入した原子はSiサイトに置換して計算を行ったが、置換前の状態として、Si格子欠陥が形成された場合の電子状態も計算した。さらに、Siサイトに原子が置換した場合、格子が歪むことが考えられる。そこで、Fe原子が置換位置に入り格子が縮んだ場合と拡がった場合の計算を行った。

3.2.1. クラスター モデル

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 、 $\alpha\text{-SiC}$ および $\beta\text{-SiC}$ の結晶構造から本計算に用いたクラスター モデル ($\text{Si}_2\text{N}_9\text{M}$, $\text{Si}_3\text{C}_{11}\text{M}$, $\text{Si}_{12}\text{C}_4\text{M}$) をFig. 3-2-1～Fig.3-2-3に示す。計算の対象であるセラミックスの結晶構造は同一であるが、本計算はSi置換サイトを中心としているため、前節の計算とは違うクラスター モデルを用いた。注入原子 (Fe, MoおよびHf) および各構成原子の価電子数は同様とした。

3.2.2. $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

(1) エネルギーレベル構造

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中に格子欠陥が形成された場合のエネルギー レベル構造をFig. 3-2-4(a)に示す。この図から、12a'から36a'はSi 3sp原子軌道とN 2sp原子軌道を主成分とするエネルギー レベルである。12a'から32a'はN 2sp原子軌道を主成分とするエネルギー レベルである。33a'から36a'はSi 3sp原子軌道を主成分とするエネルギー レベルである。HOMOは32a'軌道である。このモデルではSiの格子欠陥の一つの例として、格子欠陥の周りのN原子がSi原子と結合していた部分に孤立電子対を形成した場合である。この場合、主にN原子の2sp軌道から成り安定な結合をしている価電子帯は電子で占有されている。一方、主にSiの3sp軌道から成り不安定な結合をしている伝導帯は電子で占有されていない。共有結合の観点からは、 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ に格子欠陥ができた場合の一つもモデルであるこの状態は非常に安定な状態といえる。Fig. 3-1-7(a)の $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のエネルギー レベル構造と比べると、格子欠陥が導入された場合、バンドギャップが明確に現われていないことから、電子状態も変化していると思われる。

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のSiサイトにFe原子が置換した場合のエネルギー レベル構造をFig. 3-2-4(b)に示す。図中の19a'から39a'はN 2sp原子軌道を主成分とするエネルギー レベルである。40a', 26a'', 27a'', 42a', 43a'はFe 3d原子軌道を主成分とするエネルギー レベルである。また、28a''軌道よりエネルギーの高いエネルギー レベルはSi 3sp原子軌道を主成分としている。HOMOは、27a''軌道である。Fe原子のレベルはバンドギャップ中の比較的高いエネルギー レベルに現われることがわかった。Fe 3d原子軌道がN 2sp原子軌道と相互作用し、N 2sp軌道がSi 3sp軌道と相互作用するとFe原子からN原子やSi原子へ電荷移行が起こると思われる。

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のSiサイトにFe原子が置換し格子が伸びた場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-2-4(c)に示す。19a'から39a'はN 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。40a', 26a'', 27a'', 42a', 43a'はFe 3d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。また、41a'より高いエネルギーをもつ軌道はSi 3sp原子軌道を主成分としている。HOMOは27a''軌道であり、Fe 3d軌道を主成分としている。

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のSiサイトにFe原子が置換し格子が縮んだ場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-2-4(d)に示す。19a'から25a''はN 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。40a', 26a'', 27a'', 42a', 43a'はFe 3d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。また、41a'よりも高いエネルギーをもつ軌道はSi 3sp原子軌道を主成分としている。HOMOは27a''軌道であり、Fe 3d軌道を主成分としている。

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のSiサイトに2価のFeイオンが置換した場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-2-4(e)に示す。図中の19a'から25a''はN 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。40a', 26a'', 41a', 27a'', 43a'はFe 3d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。また、42a'よりも高いエネルギーをもつ軌道はSi 3sp原子軌道を主成分としている。HOMOは41a'軌道である。

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のSiサイトにMo原子が置換した場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-2-4(f)に示す。25a'から45a'はN 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。29a'', 47a', 48a', 31a'', 49a'はMo 4d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。また、46a'より高いエネルギーをもつ軌道はSi 3sp原子軌道を主成分としている。HOMOは47a'軌道である。

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のSiサイトにHf原子が置換した場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-2-4(f)に示す。31a'から55a'はN 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。36a', 57a', 37a'', 58a', 60a'はHf 5d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。また、56a'よりも高いエネルギーをもつ軌道はSi 3sp原子軌道を主成分としている。HOMOは35a''軌道である。以上の結果から、格子間に注入原子が入った場合、注入原子のエネルギーレベルはバンドギャップ上方または伝導帯の下方に含まれる場合がある。

(2)イオン性

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ のイオン性の計算結果をFig. 3-2-5に示す。図中の●は第二近接Si原子のイオン性、○は第一近接N原子のイオン性を示す。また、△は注入原子Mのイオン性を示す。この図から、Si原子および注入原子Mのイオン性は正の値を示しており、N原子は負の値を示している。このことから、Si原子または注入原子からN原子へ電荷移行が起きていることがわかる。さらに、Fe, Mo, Hf原子が置換することにより、Si原子のイオン性は小さく（正の値が小さく）、N原子はイオン性が大きく（負の値

が大きく）なることがわかった。注入原子による大きな差はないが、注入原子のイオン性はFe<Mo<Hfの順に変化していた。

結晶格子の伸縮の効果は、格子が伸びることにより、各原子のイオン性が小さくなり、格子が縮まることにより、イオン性が大きくなることがわかった。

(3)結合次数

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の原子間の結合の大きさを示す結合次数の計算結果をFig. 3-2-6に示す。図中の●はSi-N間の結合次数、○は注入原子M-N間の結合次数を示す。さらに、△はそれら2つの和を示している。このため、この値は置換原子周りの結合について示している。ここで、Si-N間の結合次数は第一近接N原子と第二近接Si原子の間の結合を示す。図よりSi-N間の結合は注入原子が入ることにより、大きく減少していることがわかる。さらに、注入原子と第一近接N原子との結合次数はほとんど零で相互作用がないことを示している。原子間の結合力は注入原子によりFe>Mo>Hfの順に減少していることがわかった。

(4)計算結果のまとめ

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ の計算結果より、エネルギーレベル構造は欠陥ができることによりバンドギャップが小さくなつた。さらに、格子間位置より置換位置に注入原子が入つた方が、注入原子のエネルギーレベルはバンドギャップの上方または伝導帯の下方に大きくシフトしていた。また、原子間の結合はイオン性は若干低下し、共有結合性は大きく減少することが明らかになつた。

3.2.3. $\alpha\text{-SiC}$

(1)エネルギーレベル構造

$\alpha\text{-SiC}$ のSiサイトに格子欠陥が形成された場合の電子状態の計算結果であるエネルギーレベル構造をFig. 3-2-7(a)に示す。この図で9a₁から22eはC 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。23eから22a₁はSi 3sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。HOMOは22e軌道である。ここで計算したモデルはSiの格子欠陥の一例として、格子欠陥の周りのC原子がSi原子と結合していた部分に孤立電子対を形成した場合にあたる。価電子帯を形成しているのは主にC 2sp原子軌道であり、伝導帯を形成しているのは主にSi 3sp原子軌道である。価電子帯は全て電子で占有された占有軌道（安定軌道）であり、伝導帯は空軌道（不安定軌道）であり、 $\alpha\text{-SiC}$ も共有結合は強く材料は非常に安定な状態にある。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と同様に格子欠陥が導入されると、バンドギャップが狭くなることがわかった。

$\alpha\text{-SiC}$ のSiサイトにFe原子が置換した場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-2-7(b)に示す。この図で14a₁から24a₁はC 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルであ

る。 $25e, 27e, 25a_1$ はFe 3d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。また、 $26e$ よりエネルギーの高いレベルはSi 3sp原子軌道を主成分としている。HOMOは $26e$ 軌道でSi 3sp原子軌道を主成分としている。FeとCおよびCとSiとの相互作用でFeとCとSiとの間で電荷移行が起こると予想される。

α -SiCのSiサイトにFe原子が置換し格子が伸びた場合のエネルギーレベル構造をFig.3-2-7(c)に示す。この図で $14a_1$ から $24a_1$ はC 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。 $25e, 26e, 25a_1$ はFe 3d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。 $27e$ よりエネルギーの高いレベルはSi 3sp原子軌道を主な成分としている。HOMOは $26e$ 軌道でSi 3spを主成分としている。

α -SiCのSiサイトにFe原子が置換し格子が縮んだ場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-2-7(d)に示す。図中の $14a_1$ から $24a_1$ はC 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。 $25e, 27e, 25a_1$ はFe 3d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。また、 $26e$ よりエネルギーの高いレベルはSi 3sp原子軌道を主成分としている。HOMOは $26e$ 軌道でSi 3spが主成分である。

α -SiCのSiサイトに2価のFeイオンが置換した場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-2-7(e)に示す。この図で $14a_1$ から $24a_1$ はC 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。 $25e, 26e, 25a_1$ はFe 3d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。また、 $27e$ 軌道より高いエネルギーのレベルはSi 3sp原子軌道を主成分としている。HOMOは $26e$ 軌道でFe 3d原子軌道を主成分としている。 $27e$ 軌道や $28a_1$ 軌道はSi 3sp軌道を主成分としている。中性のFeの場合と比較すると、2価のFeの場合は電子が不足しているため、FeとCとの間やCとSiとの間で電荷移行が起こりやすいと思われる。

α -SiCのSiサイトにMo原子が置換した場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-2-7(f)に示す。この図で $18a_1$ から $27a_1$ はC 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。 $28e, 28a_1, 30e$ はMo 4d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。また、 $29e$ より高いエネルギーのレベルはSi 3sp原子軌道を主成分としている。HOMOは $29e$ 軌道でSi 3sp原子軌道が主成分である。

α -SiCのSiサイトにHf原子が置換した場合のエネルギーレベル構造をFig. に示す。この図で $19a_1$ から $32a_1$ はC 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。 $34e, 35e, 34a_1$ はHf 5d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。また、 $33e$ より高いエネルギーのレベルはSi 3sp原子軌道を主成分としている。HOMOは $33e$ 軌道でSi 3sp原子軌道を主成分としている。

(2)イオン性

α -SiCのイオン性の計算結果をFig. 3-2-8に示す。図中の●は第二近接Si原子のイオ

ン性、○は第一近接C原子のイオン性を示す。また、△は注入原子Mのイオン性を示す。この図から、Si原子およびのイオン性は正になっており、C原子のイオン性は負になっている。このことから、Si原子からC原子に電荷移行が起きていることがわかる。また、注入原子のイオン性はFe<Mo<Hfの順に大きくなっている、注入原子の原子からC原子およびSi原子へ電荷移行が起きているといえる。

(3)結合次数

α -SiCの結合次数の計算結果をFig. 3-2-9に示す。この図から●のSi-C間の結合は注入原子が入ることにより大きく減少することがわかる。さらに、○の注入原子MとC原子間の結合はC原子が第一近接に位置していても、Hf原子を除きほとんど零を示しており、相互作用がほとんどないことがわかる。そのため、注入原子とその周りの原子との結合はHf原子の場合を除き注入原子が入ることにより減少していることがわかった。

(4)計算結果のまとめ

α -SiCの置換位置に注入原子が入った場合のエネルギーレベル構造の変化は β -Si₃N₄の場合と同様で注入原子のエネルギーレベルはバンドギャップ上方に現われている。また、原子間の結合はイオン結合性には大きな変化がなく、結合次数が大きく減少したため、共有結合性は大きく低下した。

3.2.4. β -SiC

(1)エネルギーレベル構造

β -SiC中のSiサイトに格子欠陥が形成された場合の電子状態の計算結果であるエネルギーレベル構造をFig. 3-2-10(a)に示す。図中の6a₁から14t₂はC 2spを主成分とするエネルギーレベルである。15t₂から20t₂はSi 3spを主成分とするエネルギーレベルである。HOMOは14t₂軌道である。この計算で用いたモデルはSiの格子欠陥の一つの例で、Siの格子欠陥の周りのC原子がもとのSi原子と結合していた部分に孤立電子対を形成した場合である。価電子帯は安定な軌道から成り、伝導帯は不安定な軌道から成っている。価電子帯は全て電子で占有されている被占有軌道で、伝導帯は全て電子で占有されていない非占有軌道のため、 β -SiCは共有結合は強く非常に安定な状態である。

β -SiC中のSiサイトにFe原子が置換した場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-2-10(b)に示す。図中の9a₁から10a₁はC 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。7e, 16t₂はFe 3d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。また、8eより高いエネルギーのレベルの主成分はSi 3sp原子軌道である。HOMOは8e軌道で、Si 3sp原子軌道を主成分としている。FeとCおよびCとSiの相互作用の結果、FeとCおよ

びCとSiとの間で電荷移行が起こると考えられる。

β -SiC中のSiサイトにFe原子が置換し格子が伸びた場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-2-10(c)に示す。図中の $9a_1$ から $10a_1$ はC 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。 $7e, 16t_2$ はFe 3d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。また、8e軌道よりエネルギーの高いレベルの主成分はSi 3spである。HOMOは8e軌道でSi 3sp原子軌道が主成分である。

β -SiC中のSiサイトにFe原子が置換し格子が縮んだ場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-2-10(d)に示す。図中の $9a_1$ から $10a_1$ はC 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。 $7e, 16t_2$ はFe 3d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。また、 $11a_1$ よりも高いエネルギーを有するレベルはSi 3sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。HOMOは8e軌道でSi 3sp原子軌道を主成分としている。

β -SiC中のSiサイトに2価のFeイオンが置換した場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-2-10(e)に示す。この図から $9a_1$ から $10a_1$ はC 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。 $7e, 16t_2$ はFe 3d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。8e軌道より高いエネルギーのレベルはSi 3spを主成分としている。さらに、HOMOは8e軌道でSi 3spを主成分としている。

β -SiC中のSiサイトにMo原子が置換した場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-2-10(f)に示す。この図から $10a_1$ から $11a_1$ はC 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。 $9e, 20t_2$ はMo 4d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。また、8e軌道よりも高いエネルギーのレベルはSi 3spを主成分としている。HOMOは $12a_1$ 軌道である。

β -SiC中のSiサイトにHf原子が置換した場合のエネルギーレベル構造をFig. 3-2-10(g)に示す。この図から $12a_1$ から $13a_1$ はC 2sp原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。 $10e, 23t_2$ はHf 5d原子軌道を主成分とするエネルギーレベルである。9e軌道よりも高いエネルギーのレベルはSi 3sp原子軌道を主成分としている。HOMOは9e軌道でSi 3sp原子軌道を主成分としている。

(2)イオン性

β -SiC中のイオン性の計算結果をFig. 3-2-11に示す。図中の●はSi原子のイオン性、○はC原子のイオン性、また△は注入原子のイオン性を示す。この図から、Si原子のイオン性は正でC原子のイオン性は負を示していることから、Si原子からC原子へ電荷移行が起きていることがわかる。また、注入原子のイオン性は正であり、注入原子からC原子およびSi原子にも電荷移行が起きていることがわかる。それぞれの値は注入原子に依存せず、ほとんど一定であることがわかる。このことから、 β -SiCでは

注入原子が変わってもイオン結合性はほとんど変化しないといえる。

(3)結合次数

β -SiCの結合次数の計算結果をFig.3-2-12に示す。図中の●はSi-C間の結合、○は注入原子とC間の結合を示す。さらに、△はそれらの和である。 β -Si₃N₄、 α -SiCの結果と異なり、Si-C間の結合は注入原子により増加していることがわかる。また、注入原子-C間の結合次数は正の値を示しており、明らかに注入原子により結合が増加していることがわかる。その大きさはFe<Hf<Moの順に変化している。

(4)計算結果のまとめ

β -SiCに注入原子が入った場合のエネルギーレベル構造の変化は他の β -Si₃N₄や α -SiCと同様であるが、バンドギャップがかなり狭くなった。また、原子間の結合ではイオン性の変化があまりないため、イオン結合性はそれほど変化していないが、結合次数が大きく増加していることから、共有結合性は増加した。

3.3. 考察

ここでは電子構造の計算結果を基に、ナトリウム耐食性に及ぼすイオン注入および注入原子の効果についてクロマト分析から考察する。

Fig. 3-3-1(a)に示すようにセラミックスの構成原子はそれぞれマイナス・イオンとプラス・イオンにイオン化されている。ナトリウム中での腐食を考えると正電荷を持つ原子（イオン）（ここではシリコン）はナトリウム中に存在する酸素原子（イオン）と引き合い、腐食（アタック）を受けやすい。ナトリウム中に存在している酸素原子は、周りのナトリウム原子より電子を受け負イオンにイオン化している可能性があり、そのプラスとマイナスにより相互作用が生じる。ただし、ここで酸素原子の価数は必ずしも-2価ではなく、それよりも少ない価数かもしれない。このようにナトリウム中の酸素イオンにより材料中のシリコンはアタックを受けると考えられる。それに対して、負電荷を持つ原子（イオン）（ここではN原子またはC原子）は逆にナトリウムよりアタックを受けやすいと思われる。これらのことを考えると、イオン注入により注入原子が置換または侵入のいづれのサイトに入ったとしても、構成原子間の電子の授受を少なくするような注入原子は酸素やナトリウムからのアタックを妨げて、耐食性を向上されると考えられる。つまり、セラミックス中のイオン結合性を低下させる注入原子が耐食性向上に有効であると考えられる。

次に共有結合（ここでは結合次数）の観点から腐食について考える。一般にナトリウム中への単純溶解を想像するとFig. 3-3-1(b)に示すように、ナトリウム腐食により原子が表面から剥ぎ取られることが考えられる。ただし、ここで表面から剥ぎ取

られる過程は考慮しない。この場合、原子間の共有結合が強い方が原子が剥ぎ取られる可能性は低い。このことから、注入原子により構成原子間または注入原子と構成原子間の結合が増加した方が耐食性は向上すると思われる。つまり、注入原子により結合次数が増加した方がよいと考えられる。

セラミックスには多くの種類があるが、一般的にはイオン結合性が支配的な材料である。そのため、前述の議論のようにイオン結合性の低下が耐食性向上に関与すると思われる。セラミックスの凝集エネルギーに関する共有結合性の程度は小さいと考えられる。

Fig. 3-3-2には原子を注入したことによるセラミックス中の原子間の結合の変化を示す。この図で縦軸の共有結合性の(+), (-)は注入により共有結合性が強くなれば(+)、弱くなれば(-)を意味する。また、横軸も同様にイオン結合性について示している。ここで、イオン結合性が強くなるとは、注入による電荷移行量が増加したことを示す。この図は原点(0,0)（注入前の状態）からの注入したことによる結合がどの方向へ変化するかを示している。

この図から $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ は注入元素が侵入、置換サイトのいづれに入ってもイオン結合性が低下している。共有結合性も同時に低下している。前述のように、イオン結合性の低下は耐食性向上が期待できる。イオン結合性の低下の程度から、Fe原子よりもMo, Hf原子の方が効果があるといえる。 $\alpha\text{-SiC}$ では置換サイトに注入原子が入った場合、イオン結合性が大きくなり、共有結合性が減少するため、原子間結合の観点からは耐食性の向上は期待できない。また、侵入サイトに入った場合はイオン結合性、共有結合性ともに小さくなる。これらの結果から $\alpha\text{-SiC}$ ではイオン注入により耐食性が向上するかどうかの判断は難しいが、侵入サイトに入った場合、イオン結合性が低下していることから、若干の耐食性向上が期待できる。特にMo, Hf原子での効果があると思われる。さらに、 $\beta\text{-SiC}$ では注入原子が置換サイトに入った場合、イオン結合性、共有結合性ともに大きくなる。また、侵入サイトに入った場合、イオン結合性は低下し共有結合性は大きくなる。このことから、 $\beta\text{-SiC}$ へのイオン注入は耐食性の向上が期待される。注入原子では特にその効果が大きいMoやHfが有効であると思われる。

ここでは、セラミックスの耐食性に及ぼす注入原子の効果をミクロな原子間結合の変化から考察した。ナトリウム腐食に及ぼす要因として、他にも結晶粒界腐食や構成原子のナトリウム中への溶解度など、その他にもいくつかの要因が考えられる。したがって、化学結合の立場からのみ議論することは難しい点あるが、これまで計算した原子間の結合の変化も耐食性を左右する一つの因子であると考えられる。

4. 金属へのイオン注入

原子力分野のみならず金属材料は優れた高温特性と常温での延性を示すことから構造材料として最もよく使用されている。特に鉄基合金であるステンレス鋼(SUS316, SUS304および9Cr-1Mo鋼等)は高速炉用構造材料としてよく使用されている。イオン注入により表面改質された金属材料が原子力用材料として使われた例はこれまでになく、従来の材料よりも優れた特性を有する表面改質材は高速炉や核燃料サイクルの分野において高温化や高効率化への有力な材料として期待されている。ここでは、金属材料(鉄(Fe)およびニオブ(Nb))にイオン注入した場合の効果を知るために、イオン注入前後の電子構造を計算しその変化を調べた。具体的にはこれまで、ナトリウム中での耐食性の向上を目的として、SUS316鋼、9Cr-1Mo鋼およびNb-1Zr材に窒素(N)イオン注入を実施している。そのため、体心立方晶(b.c.c.)の鉄およびニオブ、面心立方晶(f.c.c.)の鉄に窒素を注入した場合の電子構造を計算し、注入前後での電子状態の変化を調べた。

4.1. クラスター モデル

Fig. 4-1-1には計算の対象としたb.c.c. Fe, b.c.c. Nbおよびf.c.c. Feの結晶構造を示す。図(a)のb.c.c.格子は7個の原子から、図(b)のf.c.c.格子は16個の原子から成る単位格子を有している。これらは金属の最も典型的な結晶構造である。Fig. 4-1-2には電子構造の計算に用いたf.c.c. Feのクラスター モデルを示す。図中の原子の数字は中心の原子からの近接位置を示す。クラスターの中心に注入した窒素原子が位置しており、第一近接にFe原子が6個、第二近接にFe原子が8個で計15個の原子から構成されている。格子定数は0.3666nmを用いた¹³⁾。一般に注入原子は単位格子中の最もすき間のあるところに入る。f.c.c.格子には図に示す八面体位置が最もすき間のある位置(サイト)であり、このサイトに注入原子は入りやすいと考えられる。本計算では、注入原子が八面体位置に入ったときの電子状態を計算した。Fig. 4-1-3にはb.c.c. Feおよびb.c.c. Nbの計算に用いたクラスター モデルを示す。図中の原子の数字は中心の原子からの近接位置を示す。クラスターの中心に注入原子が位置しており、その上下2個の第一近接原子、4個の第二近接原子、さらに8個の第三近接原子がある。格子定数はf.c.c. Feでは0.2866nm, b.c.c. Nbでは0.33066nmをそれぞれ用いた¹³⁾。b.c.c.格子中に注入原子が入るサイトとして図のような八面体位置と、それからはずれた四面体位置が考えられる。本計算では八面体位置に注入原子を置いた場合の計算を行った。いづれのクラスターにおいても窒素が入っていない場合(未注

入)と入った場合(注入)の両方の計算を行った。

4.2. 電子状態密度

4.2.1. 鉄(f.c.c.)への窒素イオン注入

Fig. 4-2-1にf.c.c. Feの計算結果である電子状態密度を示す。図の横軸はエネルギーを、縦軸はそのエネルギーにおける電子状態密度を示す。細かい破線はFe 4sp軌道、粗い破線はFe 3d軌道を太い実線はそれ以外の電子を含めたすべての電子についての密度を示す。Efはフェルミレベルを示し、このエネルギーレベルまでエネルギーの低い方から順に各軌道に電子がつまっていることを意味する。この図から、フェルミレベル近傍でF3 3d軌道がピークを有するように分布していることがわかる。さらに、Fe 4sp軌道は-5eV～5eV程度の広いエネルギーレベルにわたってほぼ均一に存在していることがわかる。これらのことからFeの結合には3d電子が大きく関与しているといえる。電子状態としてはフェルミレベルが3d成分のピークに位置しており、非常に不安定性であることがわかる。本来、常温での純鉄の結晶構造はb.c.c.である。そのため、f.c.c.格子の純鉄の電子状態は不安定であることがよくわかる。

Fig. 4-2-2にはf.c.c. Fe中にN原子を注入した場合の電子状態密度を示す。図中的一点鎖線はN原子の2sp成分を示す。N原子の2sp成分は-8～-7 eV付近に現われており、かなりエネルギーの低い位置に現われていることがわかる。そのため、Fe原子からN原子に電荷移行があり、N₂ spの空軌道が電子に占有されエネルギーレベルが下がったと予想される。また、Fe 4spおよび3d成分には大きな変化はない。

4.2.2. 鉄(b.c.c.)への窒素イオン注入

Fig. 4-2-3にb.c.c. Feの電子状態密度を示す。細かい破線はFe 4sp軌道、粗い破線はFe 3d軌道を太い実線はそれ以外の電子を含めたすべての電子についての密度を示す。EfはFe 3d成分(バンド)中のピークのところに位置しており、b.c.c. Feでも電子状態が不安定であることがわかる。これらの結果は、これまでの計算結果¹⁴⁾ともよく一致しており、本計算結果はb.c.c. Feの電子状態をよく表わしているといえる。

Fig. 4-2-4にはb.c.c. Fe中にN原子を注入した場合の電子状態密度を示す。図中的一点鎖線はN 2sp成分を示す。-8eV～-9eV近傍にN 2sp成分が存在していることがわかる。Fe原子からの電荷移行により、N 2spの空軌道に電子が入り、安定して低エネルギー側にシフトしたと考えられる。これらはかなりエネルギーの低いところに位置しているため、Fe原子の3dや4sp成分との相互作用は少ないと思われる。

4.2.3. ニオブ (b.c.c.) への窒素イオン注入

Fig. 4-2-5にはb.c.c. Nbの電子状態密度を示す。細かい破線はNb 5sp電子、粗い破線はNb 4d電子で太い実線はそれ以外の電子を含めたすべての電子の状態密度を示す。図中のEfはフェルミレベルである。この図からフェルミレベル近傍はNb 4d成分で構成されており、Nbの結合には4d電子が大きく関与していることがわかる。また、-5eV～5eVの広いエネルギー範囲にわたって、Nb 5sp成分が存在していることがわかる。これらの計算結果は以前にInoueら¹⁵⁾がNb原子15個で計算した結果やバンド計算の結果^{16～18)}とよく一致しており、b.c.c. Nbの電子状態がよく表現されているといえる。また、フェルミレベルはNb 4d成分（dバンド中）の谷の部分に位置しており、電子状態としては安定しているといえる。

Fig. 4-2-6にはb.c.c. Nb中にN原子を注入した場合の電子状態密度を示す。N 2p成分は一点鎖線で示す。N 2p成分は-7eV～-5eV付近に2つのピークを持つように存在しており、Fe中のN原子と同様にかなり低いレベルに位置することがわかる。N 2s成分は-10eV以下のところに存在しており、図には現われていない。Nb 4dおよびNb 5sp成分はFig. 4-2-5と比較して、それほど大きな変化がないことがわかる。N 2p成分はかなり低いエネルギーレベルにあるため、Nb 4d成分との相互作用も少ないと思われる。

4.3. 結合次数

Fig. 4-2-6には原子間の結合の大きさを示す結合次数の計算結果を示す。ここで示す結合次数はs,p,d電子すべてを含めた値である。図中の○は母金属同士（つまり、Fe原子-Fe原子またはNb原子-Nb原子同士）、●はN原子と母金属（つまり、N原子-Fe原子またはN原子-Nb原子間）、さらに△はそれらの和を示す。f.c.c. Feの場合、M-Mは第一近接Fe原子と第二近接Fe原子、N-Feは第一近接原子とN原子、第二近接原子とN原子の結合次数の和である。また、b.c.c. Feおよびb.c.c. Nbの場合、Fe-Fe、Nb-Nb結合は第一近接原子-第二近接原子、第二近接原子-第三近接原子、第三近接原子-第一近接原子の和を示す。N-Fe、N-Nb結合はN原子と第一近接、第二近接および第三近接原子間の結合次数の和を示す。

この図から、f.c.c. FeはN原子が注入されることにより、Fe-Fe間の結合次数はわずかに低下する。しかし、N-Fe間の結合が新たに生じるため、全体としての結合（和）は増加している。つまり、N注入によりN原子近傍の結合は増加するといえる。それに対して、b.c.c. Feおよびb.c.c. NbではN原子が注入されることにより、Fe-Fe、Nb-Nb間の結合は大きく減少していることがわかる。新たにN原子との間に

結合が生じるが、それらを加えた和（△）を比較しても、元の結合次数より減少している。つまり、N原子が注入されることにより、N原子の周りの結合は弱くなることがわかる。

以上の結果から、f.c.c. FeはN原子が注入されることにより、N原子と周りの原子との結合が強くなることがわかった。しかし、b.c.c. Feおよびb.c.c. NbではN原子が注入されることにより、周りの原子との原子間結合は低下することがわかった。

4.4. イオン性

Fig. 4-2-7には各原子のイオン性を示す。図中の○は第一近接原子、●は第二近接原子、◇は第三近接原子および△はN原子のイオン性を示す。f.c.c. Feでは第二近接原子のイオン性が正、第一近接原子のイオン性が負となっており、第二近接原子から第一近接原子に電荷移行が起きていることがわかる。クラスター中の原子は全て同じFe原子で原子半径や電気陰性度には差がないため、基本的には電荷移行は無いはずである。そのため、この純金属での電荷移行はクラスターの効果といえる。N原子の注入により、第二近接原子のイオン性は正に大きく、第一近接原子のイオン性は負の値が小さくなり、N原子の値は-0.45程度とかなり小さい。つまり、第一近接および第二近接原子からN原子へ電荷移行が起きているといえる。

b.c.c. FeではN原子が入ることにより、第一、第二および第三近接原子のイオン性は正を示し、N原子のイオン性は-0.55と大きな負のイオン性を示している。この結果より、N原子へ周りのFe原子から電荷移行が起きている。興味深いことには、N原子は注入されることにより、第二近接Fe原子のイオン性は第三近接Fe原子のそれよりも正の大きい値を示している。つまり、第三近接Fe原子より、第二近接Fe原子からの方が中心のN原子へ電荷移行量が多いことを意味する。

b.c.c. Nbの結果からN原子が注入されることにより、第一近接Nb原子の負のイオン性は小さくなり、第二および第三近接Nb原子の正のイオン性は大きくなる。このことから、第二および第三近接Nb原子から中心のN原子と第一近接Nb原子へ電荷移行が起きていると思われる。また、第二近接Nb原子のイオン性は第三近接Nb原子のそれよりも正に大きく、b.c.c. Feと同様に第二近接原子からN原子へ特に電荷移行量が多いことがわかる。

b.c.c. Feと比較すると第一近接Nb原子の負のイオン性はN原子の注入により小さくなるが、b.c.c. Feのように正のイオン性にはならない。それに伴って、N原子のイオン性は-0.5程度とb.c.c. Fe中のN原子のイオン性ほど負の値が大きくなない。このように同じb.c.c.格子の金属であるが構成金属により、電子状態に違いがあること

がわかる。原子半径や電気陰性度の古典的パラメータからこれらのことを考えると、Feの原子半径と電気陰制度はそれぞれ1.274、1.87で、Nbの原子半径と電気陰性度はそれぞれ1.468、1.50である。この2つのパラメータだけを比べると、Nb原子の方がN原子へ電荷の移行量が多いと考えられる。一般に原子半径の大きい方が、電子を他の原子へ放出（与える）しやすい。また、電気陰性度の大きい方が、他の原子から電子を受け取りやすい。しかしながら、本計算結果からFe原子の方がN原子へ多くの電子を与えており、これまでの考え方とは逆の結果が得られた。このような結果はこれまでの古典的なパラメータを用いては得られない結果であり、電子構造の計算から得られた新たな知見である。

以上のように、f.c.c. Fe, b.c.c. Feおよびb.c.c. Nb中にN原子を注入した場合のイオン性を調べた。その結果、N原子は大きな負のイオン性を示し、周りのFe原子、Nb原子から電荷移行が起きていることがわかった。さらに、電荷移行は第二近接原子から最も多く起きていることがわかった。

4.5. 考察

ここでは原子間結合の観点から、ナトリウム耐食性に及ぼすイオン注入の効果を考察する。金属材料の凝集エネルギーは原子間の共有結合に大きく依存しており、セラミックスのようなイオン結合性はほとんど寄与しない。そこで、ここでは共有結合（結合次数）の変化に注目する。N原子の注入により、その周辺の結合が増加するのは、前述のようにf.c.c. Feのみでb.c.c. Feおよびb.c.c. Nbは結合が減少する。共有結合が増加すれば、ナトリウム耐食性が向上するという立場からみれば、b.c.c. Feおよびb.c.c. NbへのN原子の注入はあまり効果が期待できない。それに対して、f.c.c. FeへのN原子の注入は効果が期待できる。しかしながら、本計算は単純にN原子を侵入サイトに入れて計算した結果であり、実際には原子が注入されたことによる格子ひずみや格子欠陥が存在するため、それによる原子間結合の変化も考慮する必要がある。そのため、イオン注入の効果をさらに理解するためには、他の注入サイトに入った場合、格子欠陥の場合や複数の原子が注入された場合の電子状態の計算が必要と思われる。

5. 結論

セラミックス材料および金属材料のナトリウム耐食性に及ぼすイオン注入の効果を理解するために、イオン注入前後での材料の電子構造の計算を行った。

セラミックス材料 ($\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, $\alpha\text{-SiC}$ および $\beta\text{-SiC}$) では注入原子のエネルギーレベルはバンドギャップ中に現わることがわかった。原子が注入されることにより、電荷移行量を示すイオン性や原子間の結合力を表わす結合次数が変化することがわかった。特に $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ と $\alpha\text{-SiC}$ は原子が注入されることにより、その周りの原子間結合は減少することがわかった。 $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ では置換、侵入のいずれのサイトに原子が入ってもイオン性は小さくなり、イオン結合性は低下していることがわかる。 $\beta\text{-SiC}$ の侵入サイトに注入原子が入った場合、イオン結合性を低下させ、共有結合性（結合次数）を増加させるため、ナトリウム耐食性が向上する可能性があると考えられる。

金属材料 (f.c.c. Fe, b.c.c. Fe および b.c.c. Nb) に N 原子を注入した場合、注入原子の s,p 電子の状態密度は低いエネルギーレベルに現われ、注入原子へ周りの原子から電荷移行が起きていることがわかった。さらに、N 原子のイオン性も負に大きく、このことからも電荷移行が起きていることがわかった。N 原子の注入により、母金属同士の共有結合（結合次数）は減少することがわかった。特に b.c.c. Fe および b.c.c. Nb ではその減少量が大きかった。f.c.c. Fe は N 原子注入により、周りの原子との共有結合性が増加するため、ナトリウム耐食性の向上が期待できる。

以上のように、イオン注入により材料中の電子状態（原子間結合や電荷移行など）は変化することがわかった。腐食挙動はミクロにみれば電子の授受により生じる現象である。そこで、材料表面の電子状態をイオン注入により改善することによりナトリウム耐食性を向上させることが可能であると思われる。今後、さらに電子構造の計算や系統的な実験を行うことで、電子構造と腐食との関係がさらに明らかになると思われる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、セラミックスの電子構造計算および解析については
(株)東芝 機械・エネルギー研究所 福島公親氏にご協力いただき、深く感謝致しま
す。

参考文献

- 1) 新無機膜研究会編、イオン・レーザによる表面改質・薄膜技術：(株)ティー・アイ・シー、大阪(1994).
- 2) 松原秀彰、近藤銳治、材料設計支援シミュレーションのソフトウェア：セラミックス、30(1995) 492.
- 3) H.Adachi, M.Tsukada and C.Satoko, Discrete Variational X α Cluster Calculations. I. Application to Metal Clusters : J. Phys. Soc. Jpn., 45 (1978) 875.
- 4) 足立裕彦、量子材料化学入門：三共出版、東京(1991).
- 5) 岩沢美佐子、足立裕彦：DV-X α 法による電子状態計算：三共出版、東京(1996).
- 6) 森永正彦、湯川夏夫、足立裕彦、クラスター理論による合金電子構造の計算とその応用：日本金属学会会報, 23 (1984) 911.
- 7) 森永正彦、湯川夏夫、足立裕彦、d電子合金設計理論：鉄と鋼, 71 (1985) 1441.
- 8) 足立裕彦、井本正介、クラスターモデルによる電子構造の研究：日本金属学会会報, 17 (1978) 490.
- 9) R.W.G.Wyckoff, Crystal Structures, Interscience, New York (1964).
- 10) 化学便覧、日本化学会編、丸善、東京(1975).
- 11) S.-Y.Ren and W.Y.Ching, Electronic Structures of β - and α - Silicon Nitride : Phy. Rev. B, 23 (1981) 5454.
- 12) B.H.Cheong, K.J.Change and M.L.Cohen, Pressure Dependences of Band Gaps and Optical-Phonon Frequency in Cubic SiC : Phys. Rev. B, 44 (1991) 1053.
- 13) P.Villars and L.D.Calvert, Pearson 's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases, Vol.2, ASM, Ohio (1985).
- 14) 森永正彦、湯川夏夫、足立裕彦、分子軌道理論に基づく合金設計：日本金属学会会報, 27 (1988) 165.
- 15) S.Inoue, J.Saito, M.Morinaga and S.Kano, Alloying effect on the electronic structures of Nb and Mo: J.Phys.: Condens. Matter., 6 (1994) 5081.
- 16) S.Ellalioglu, R.Zeller and P.H.Dedrichs, Magnetic 3d impurities in Nb and Mo: J.Phys. F: Met.Phys., 17 (1987) 409.
- 17) A.R.Jani, N.E.Brener and J.Callaway, Band structure and related properties of bcc niobium: Phys. Rev. B, 38 (1988) 9425.
- 18) A.R.Jani, G.S.Tripathi, N.E.Brener and J.Callaway, Band structure and related

properties of molybdenum: Phys. Rev. B, 40 (1989) 1593.

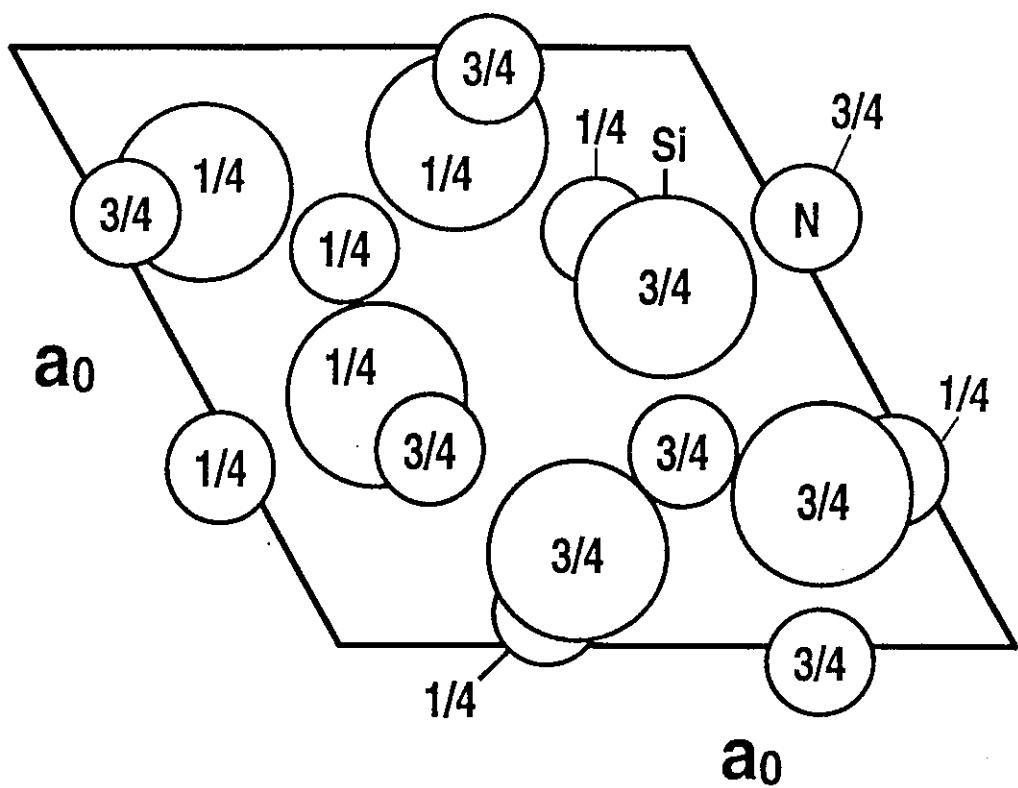


Fig. 3-1-1 Crystal structure of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.

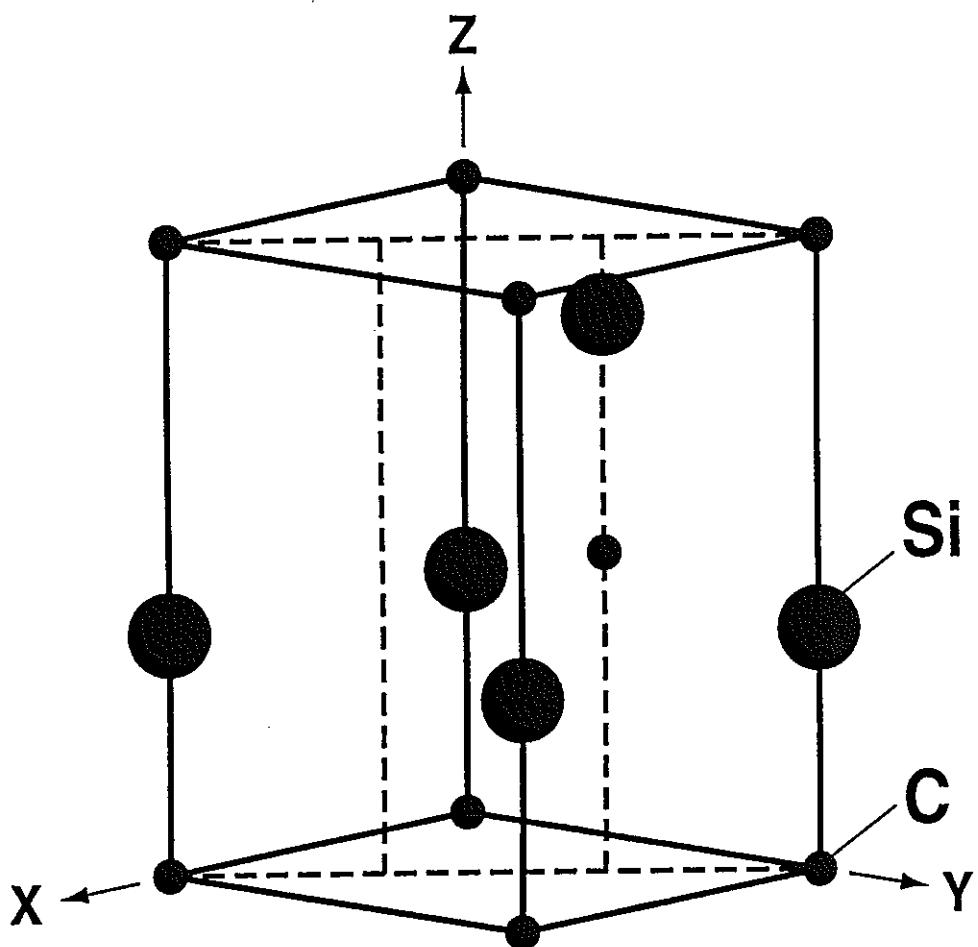


Fig. 3-1-2 Crystal structure of α -SiC.

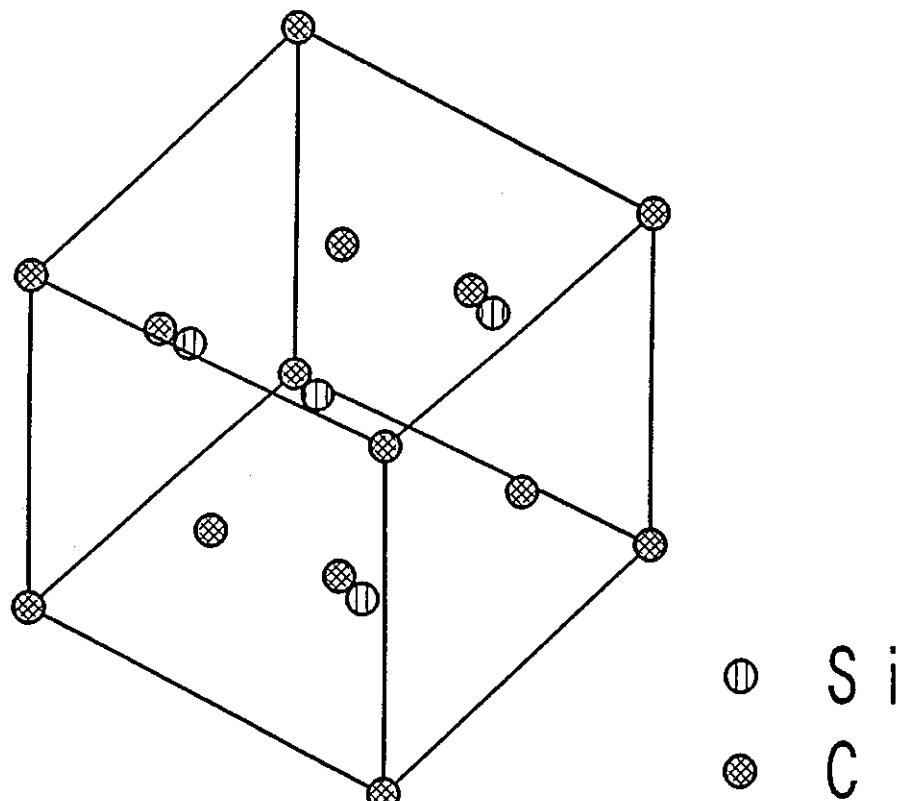


Fig. 3-1-3 Crystal structure of β -SiC.

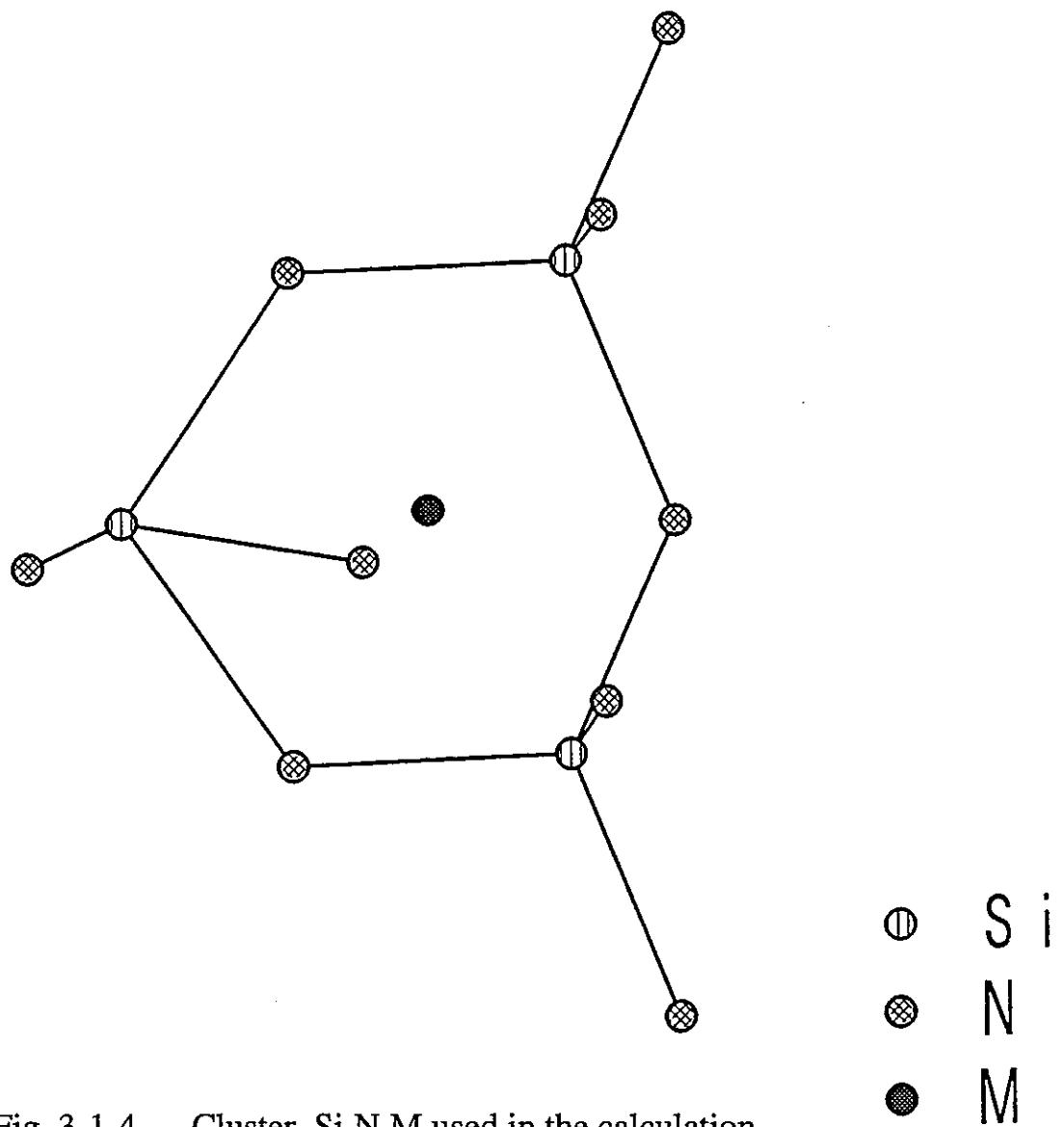


Fig. 3-1-4 Cluster, $\text{Si}_3\text{N}_9\text{M}$ used in the calculation.

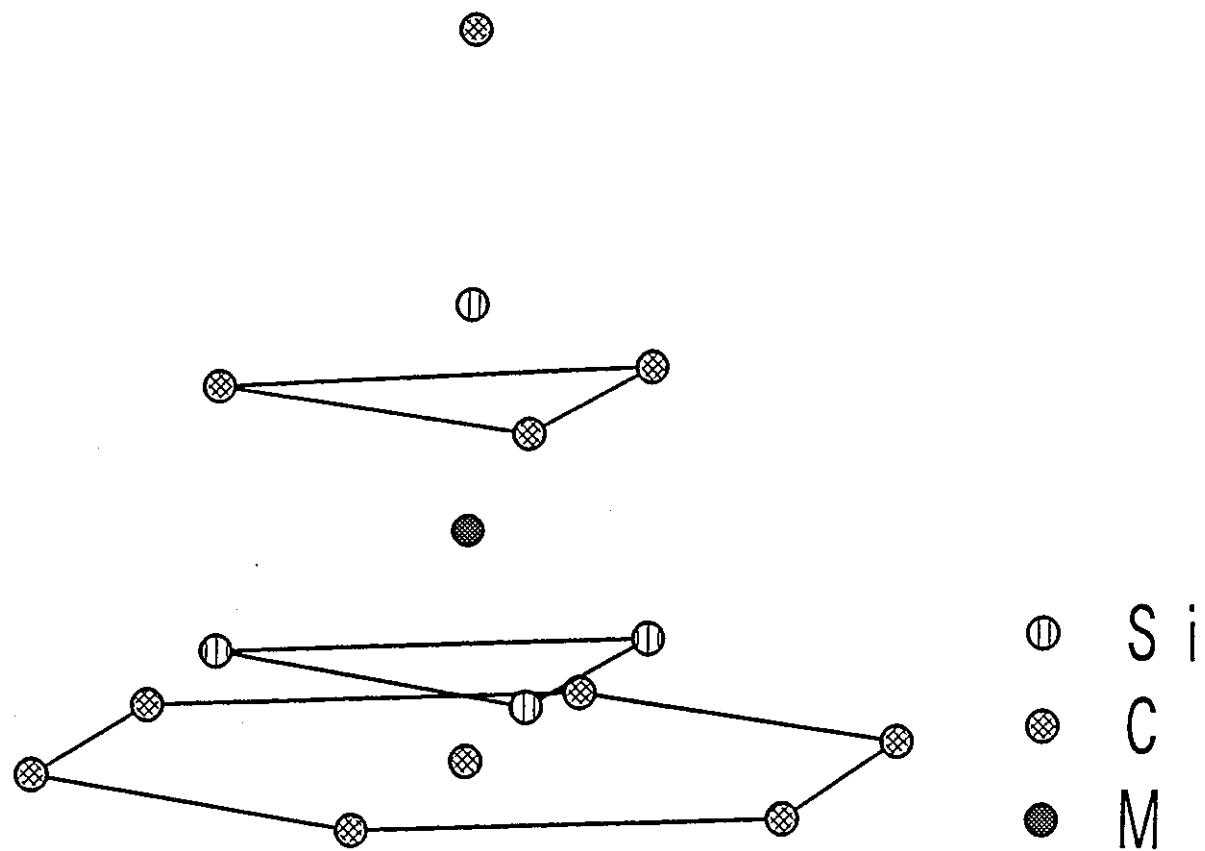


Fig. 3-1-5 Cluster, $\text{Si}_4\text{C}_{11}\text{M}$ used in the calculation.

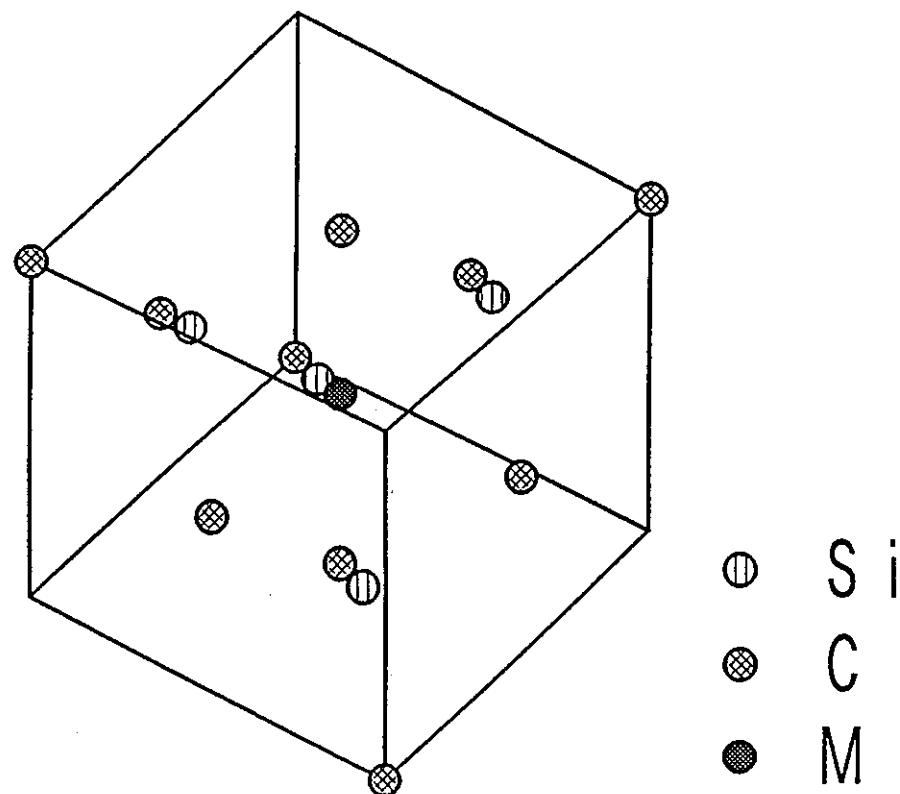


Fig. 3-1-6 Cluster, $\text{Si}_4\text{C}_{10}\text{M}$ used in the calculation.

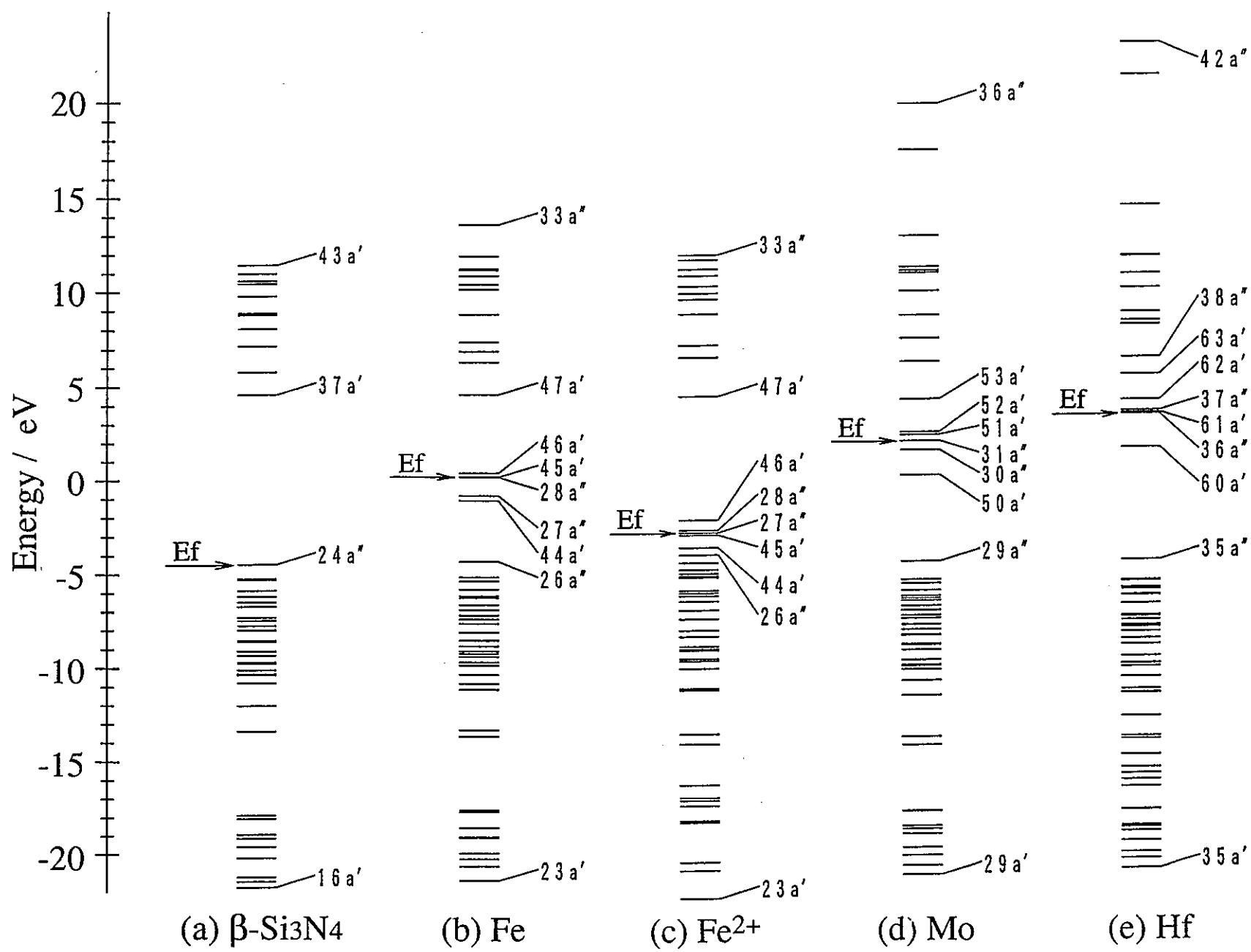


Fig. 3-1-7 Energy level structures for pure $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ and implanted $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Interstitial type).

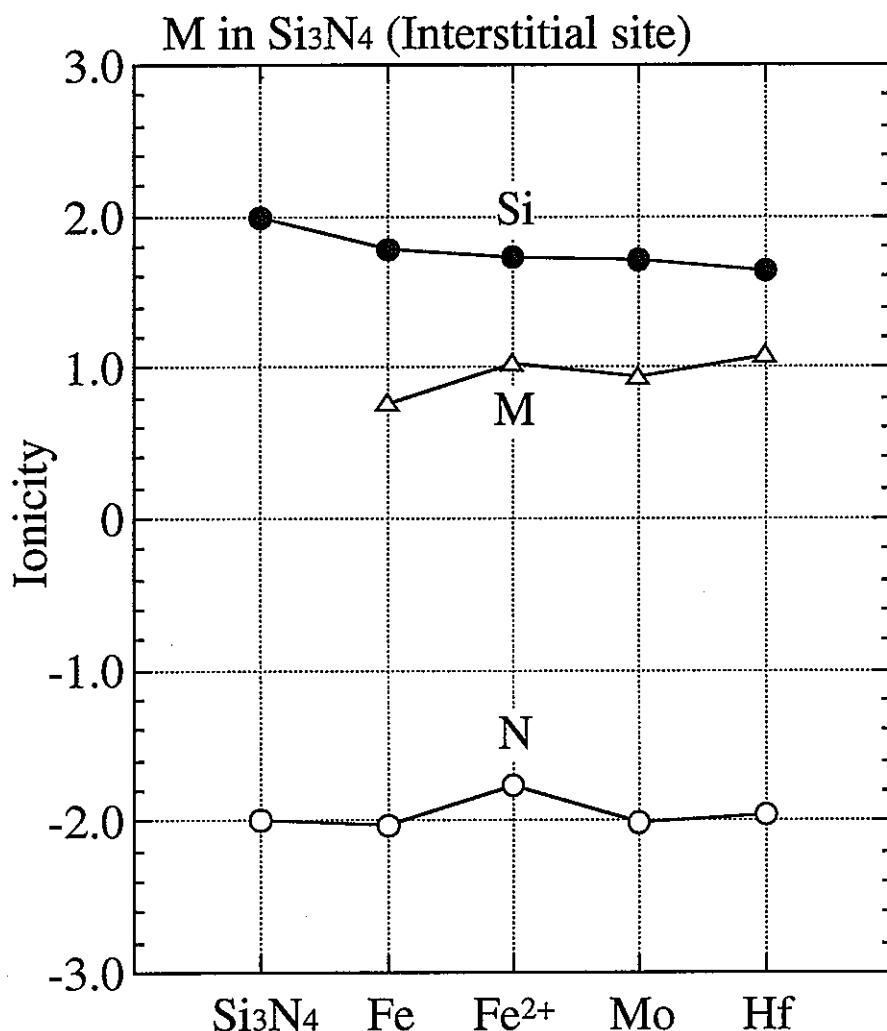


Fig. 3-1-8 Ionicities of elements in β - Si_3N_4 (Interstitial type).

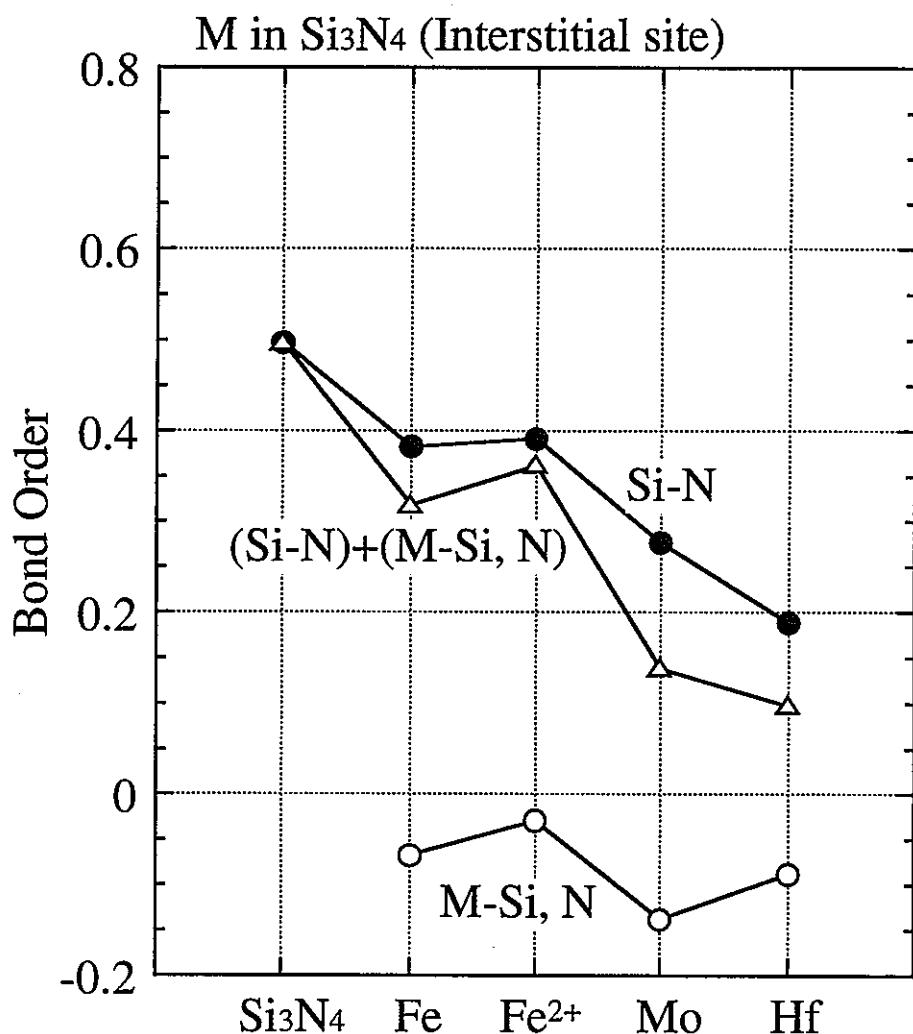


Fig. 3-1-9 Change in the bond order with implanted atoms in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Interstitial type).

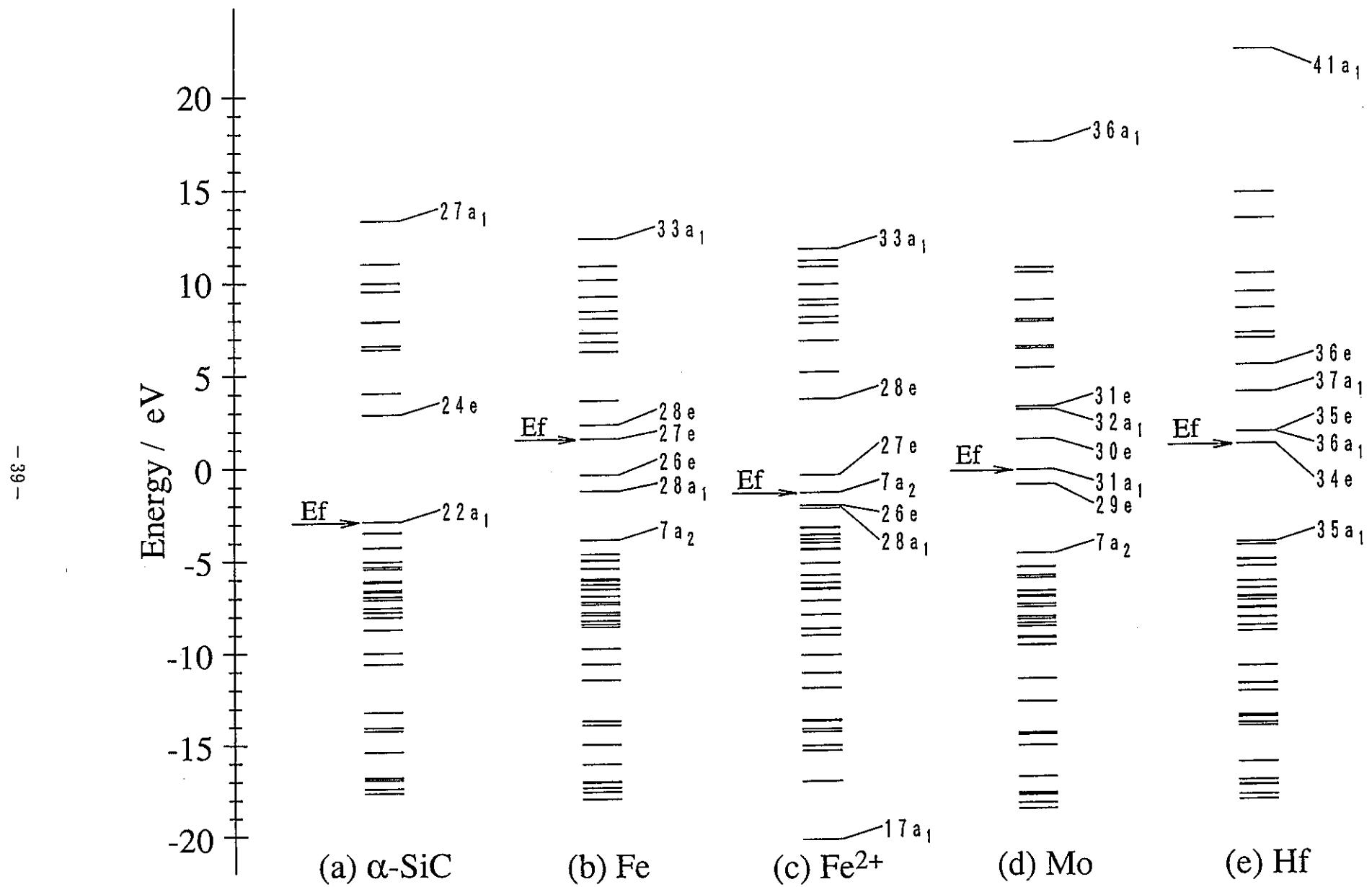


Fig. 3-1-10 Energy level structures for pure $\alpha\text{-SiC}$ and implanted $\alpha\text{-SiC}$ (Interstitial type).

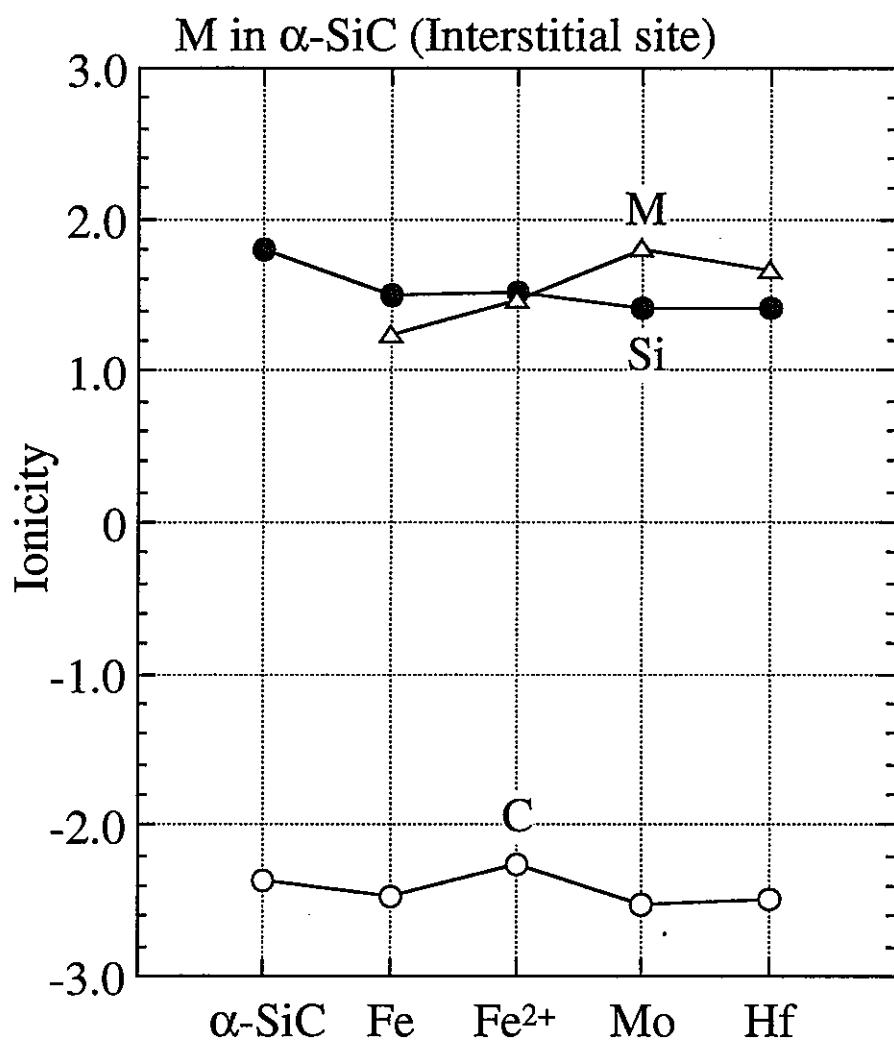


Fig. 3-1-11 Ionicities of elements in α -SiC
(Interstitial type).

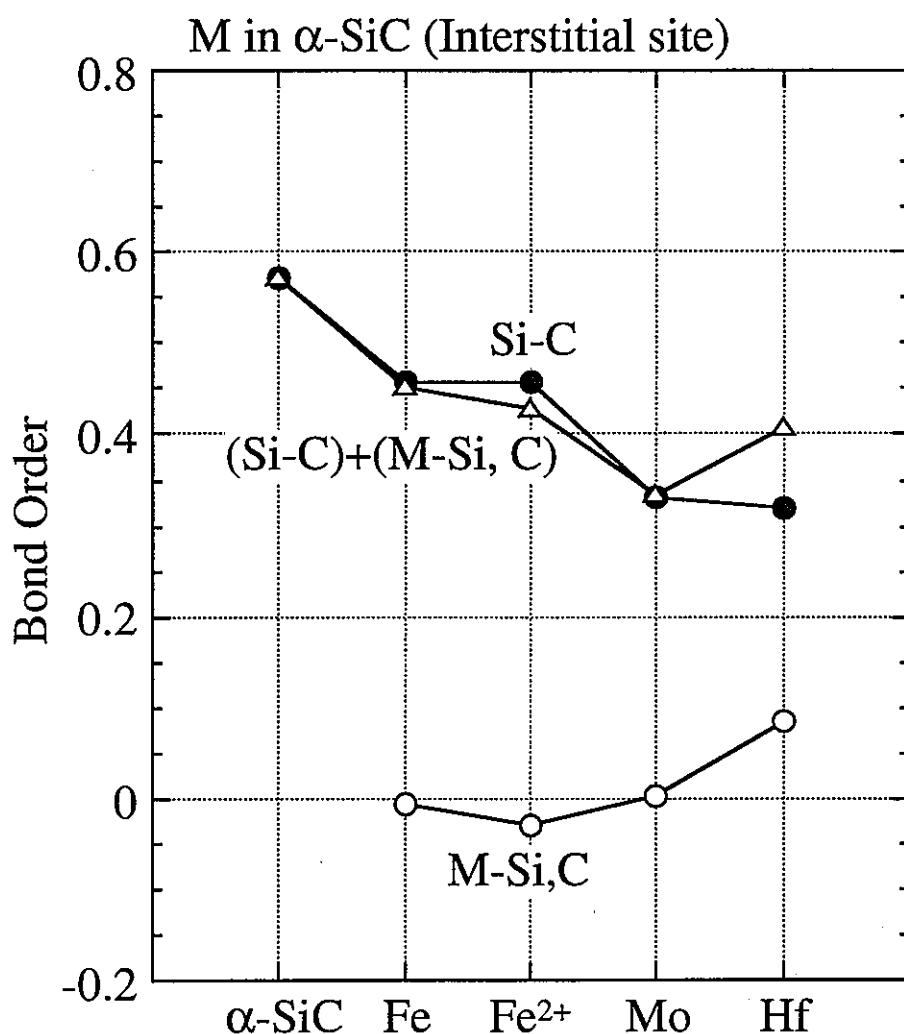


Fig. 3-1-12 Change in the bond order with implanted atoms in α -SiC (Interstitial type).

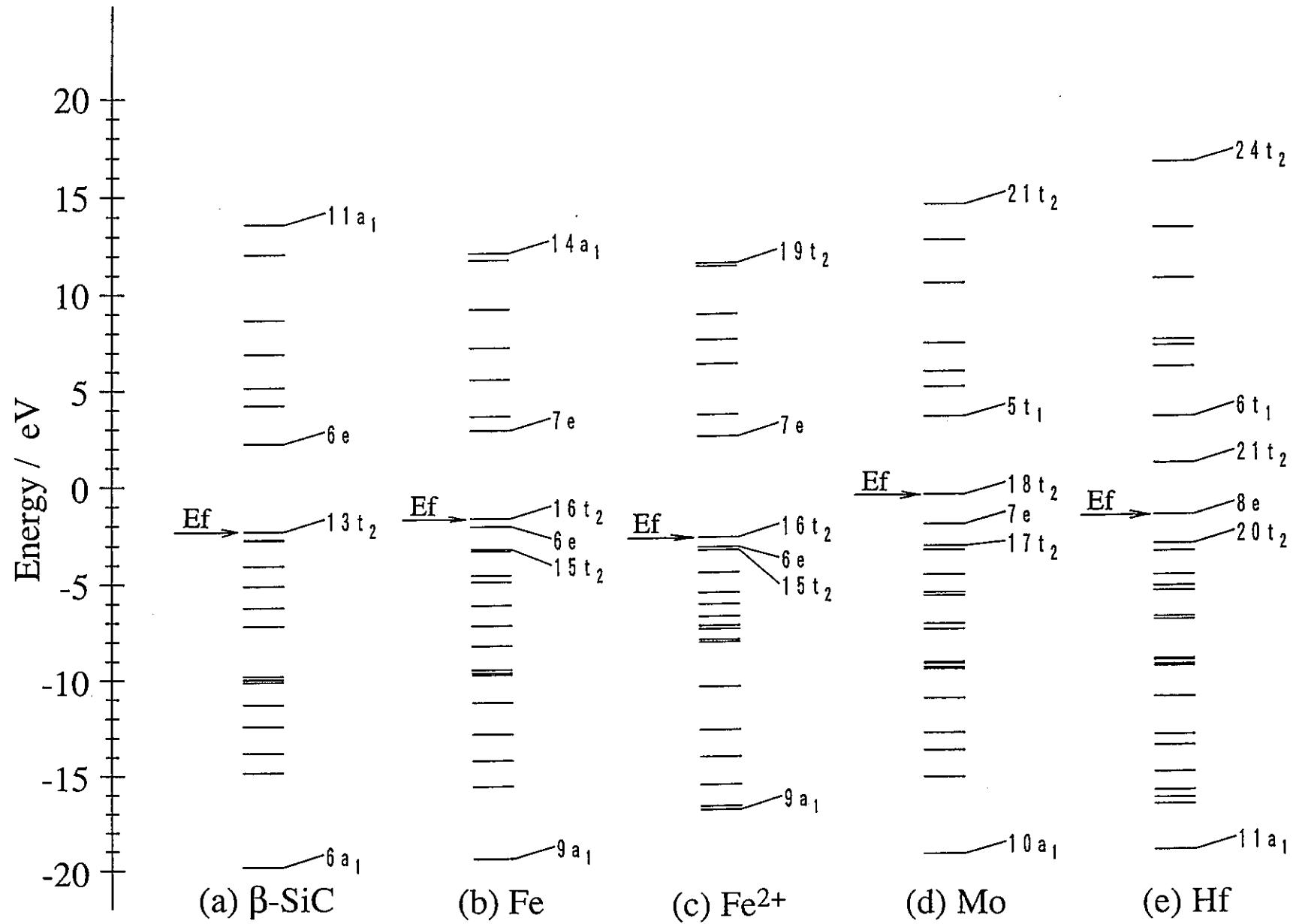


Fig. 3-1-13 Energy level structures for pure $\beta\text{-SiC}$ and implanted $\beta\text{-SiC}$ (Interstitial type).

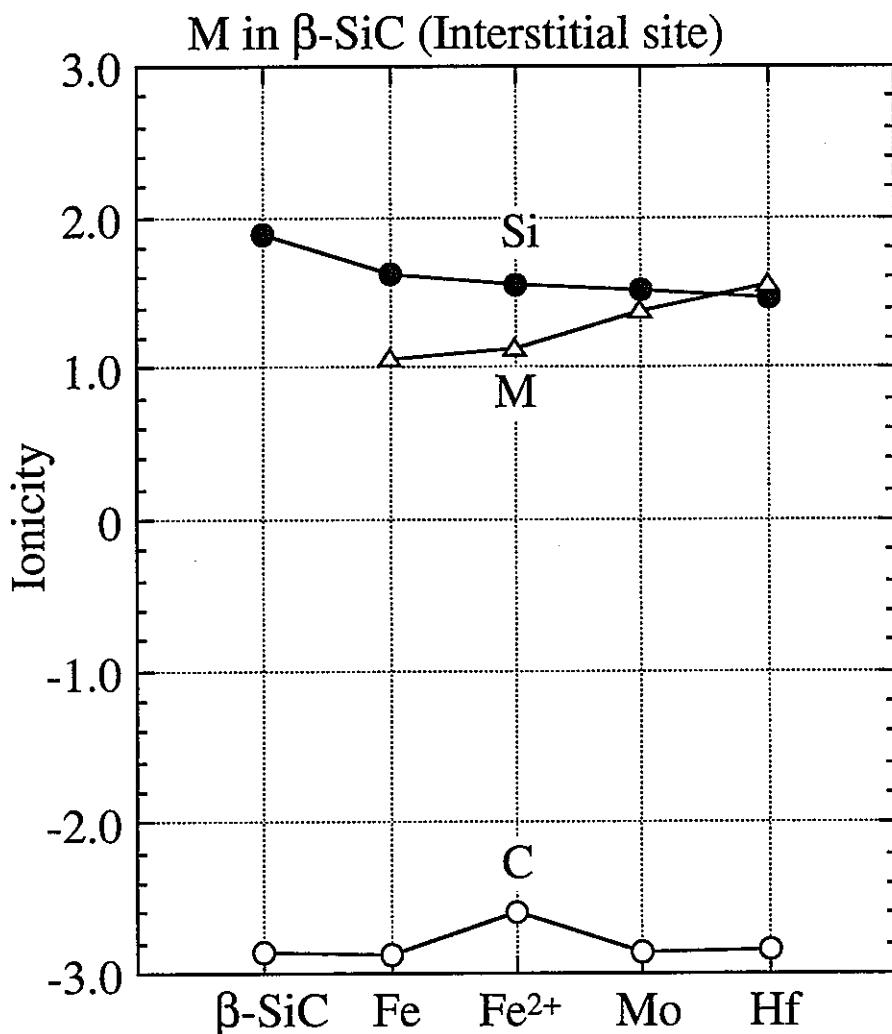


Fig. 3-1-14 Ionicities of elements in β -SiC
(Interstitial type).

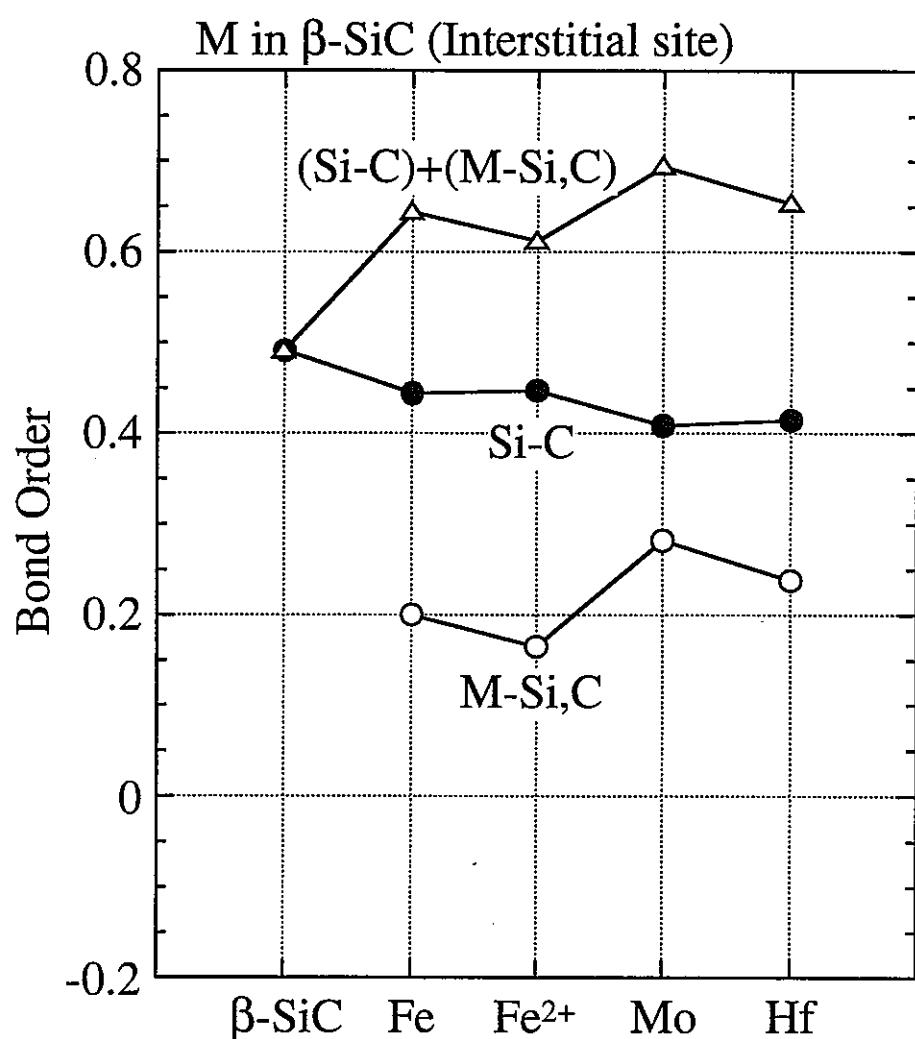


Fig. 3-1-15 Change in the bond order with implanted atoms in β -SiC (Interstitial type).

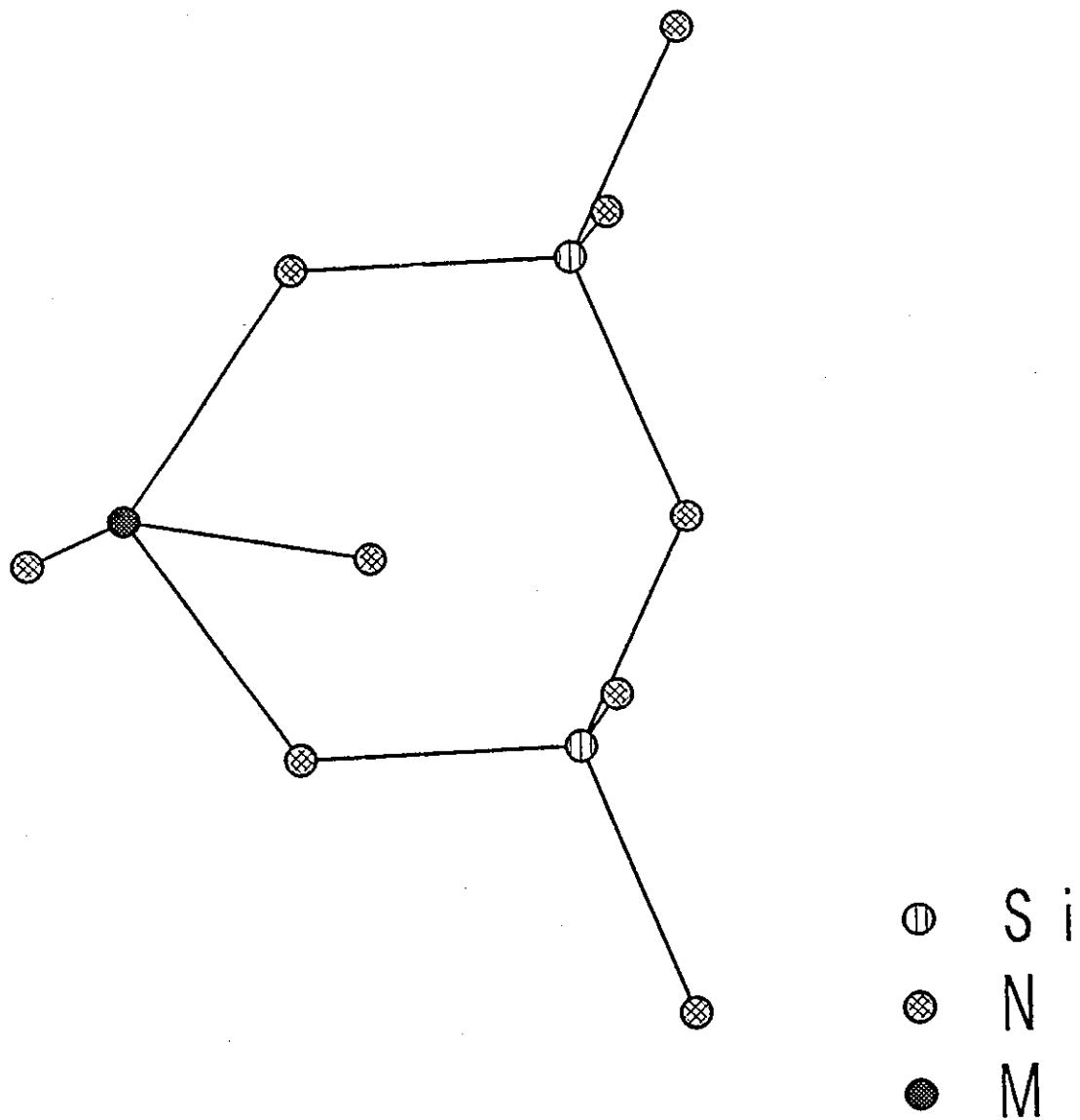


Fig. 3-2-1 Cluster, $\text{Si}_2\text{N}_9\text{M}$ used in the calculation.

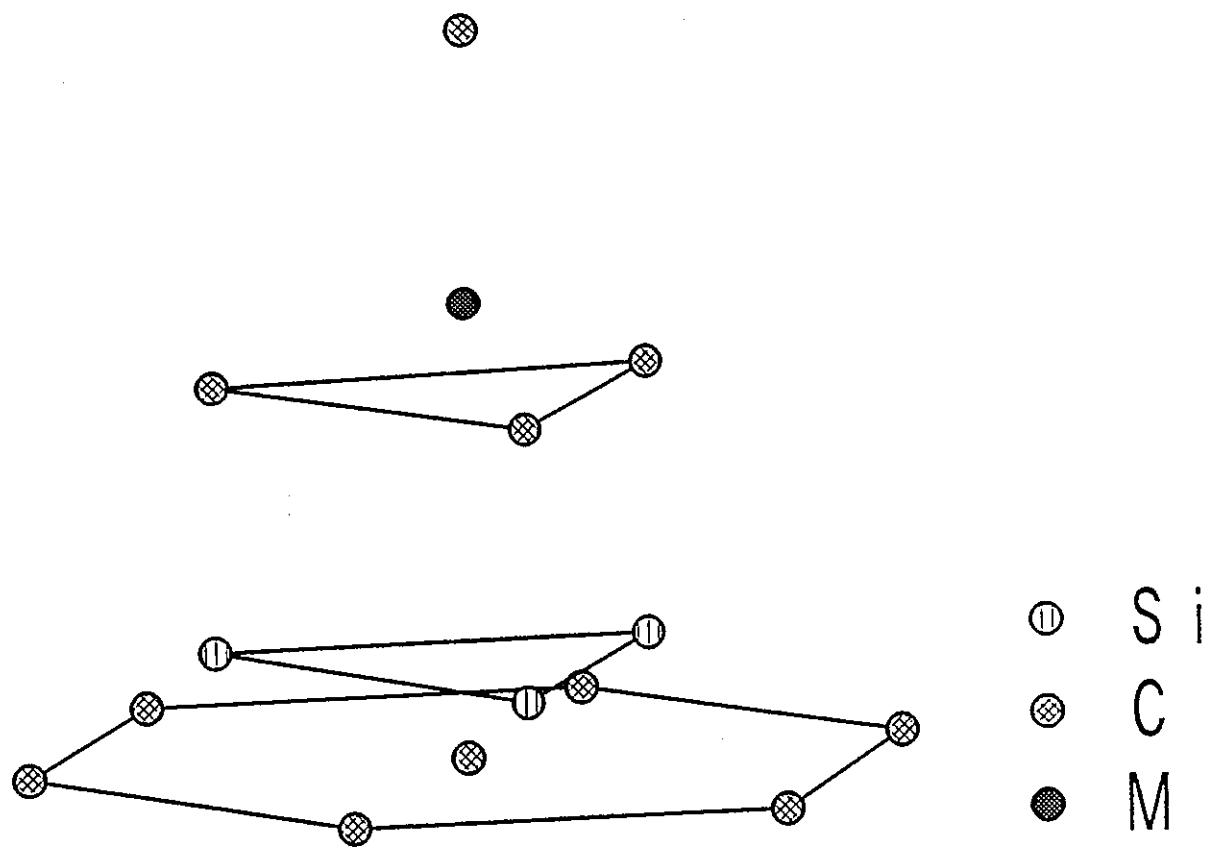
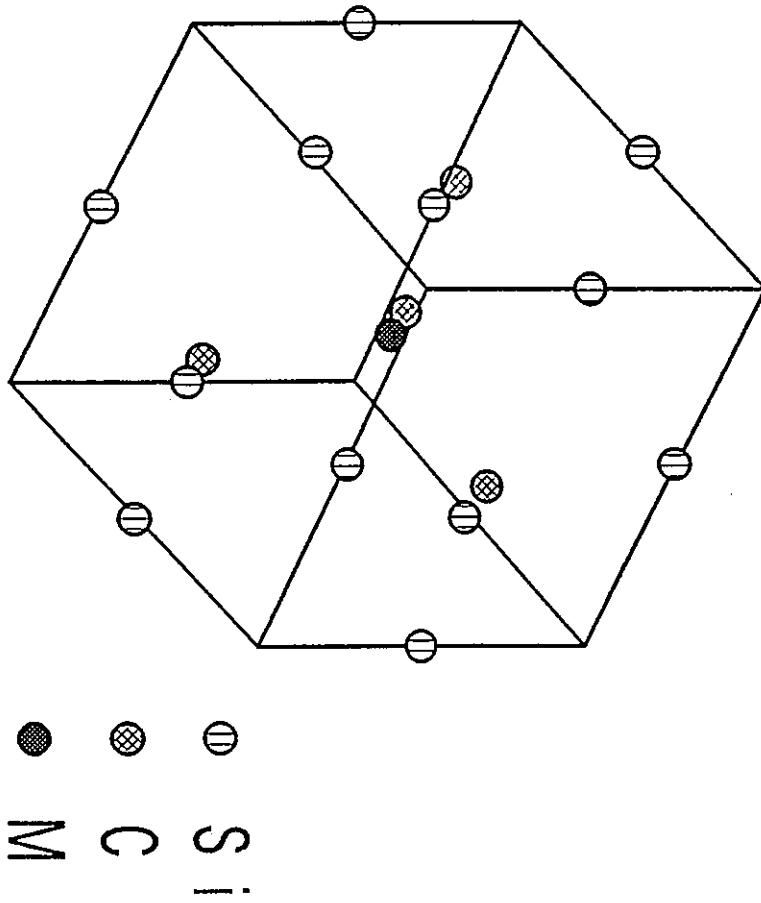


Fig. 3-2-2 Cluster, $\text{Si}_3\text{C}_{11}\text{M}$ used in the calculation.

Fig. 3-2-3 Cluster, $\text{Si}_{12}\text{C}_4\text{M}$ used in the calculation.



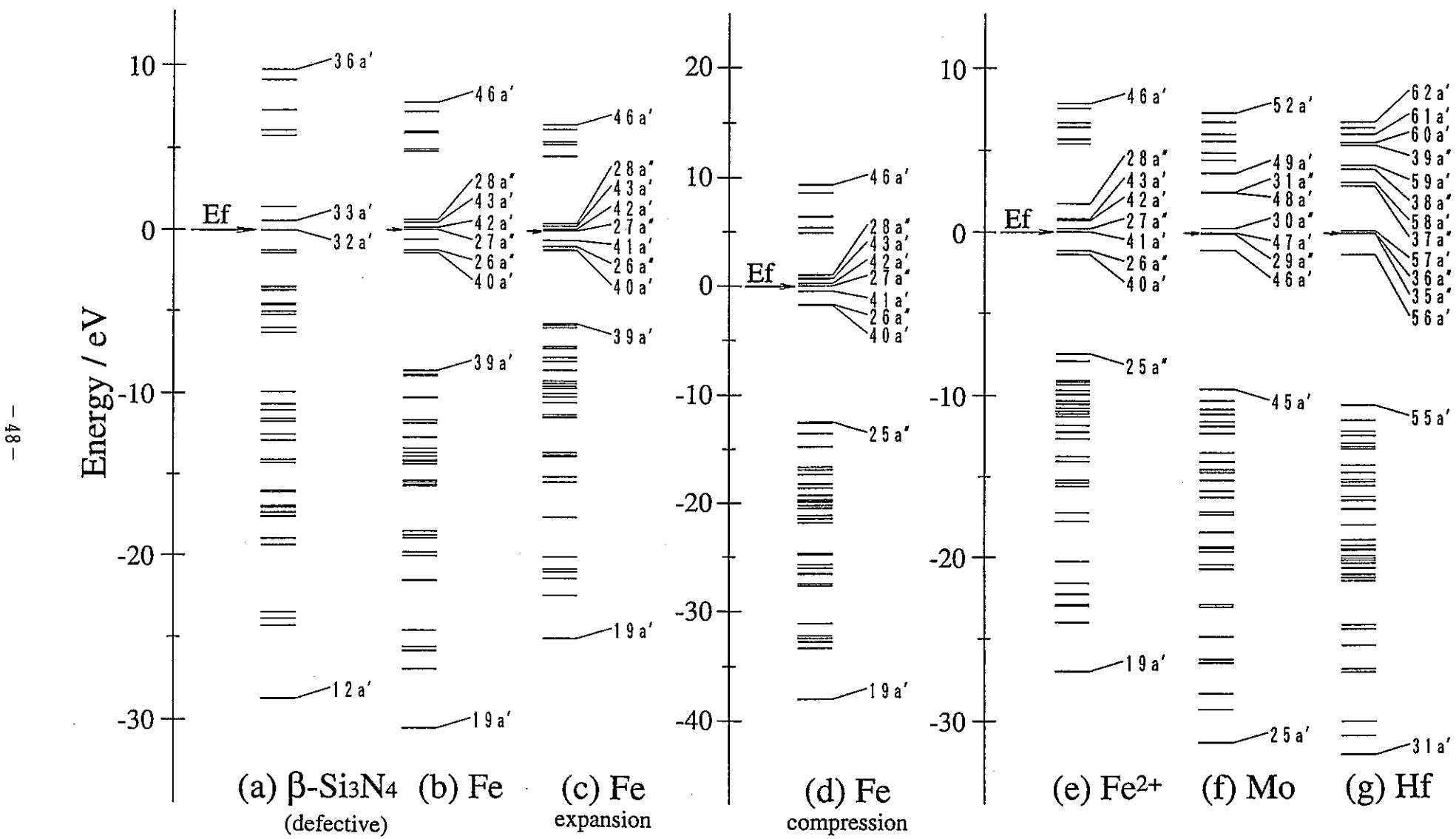


Fig. 3-2-4 Energy level structures for defective $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ and implanted $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Substitutional type).

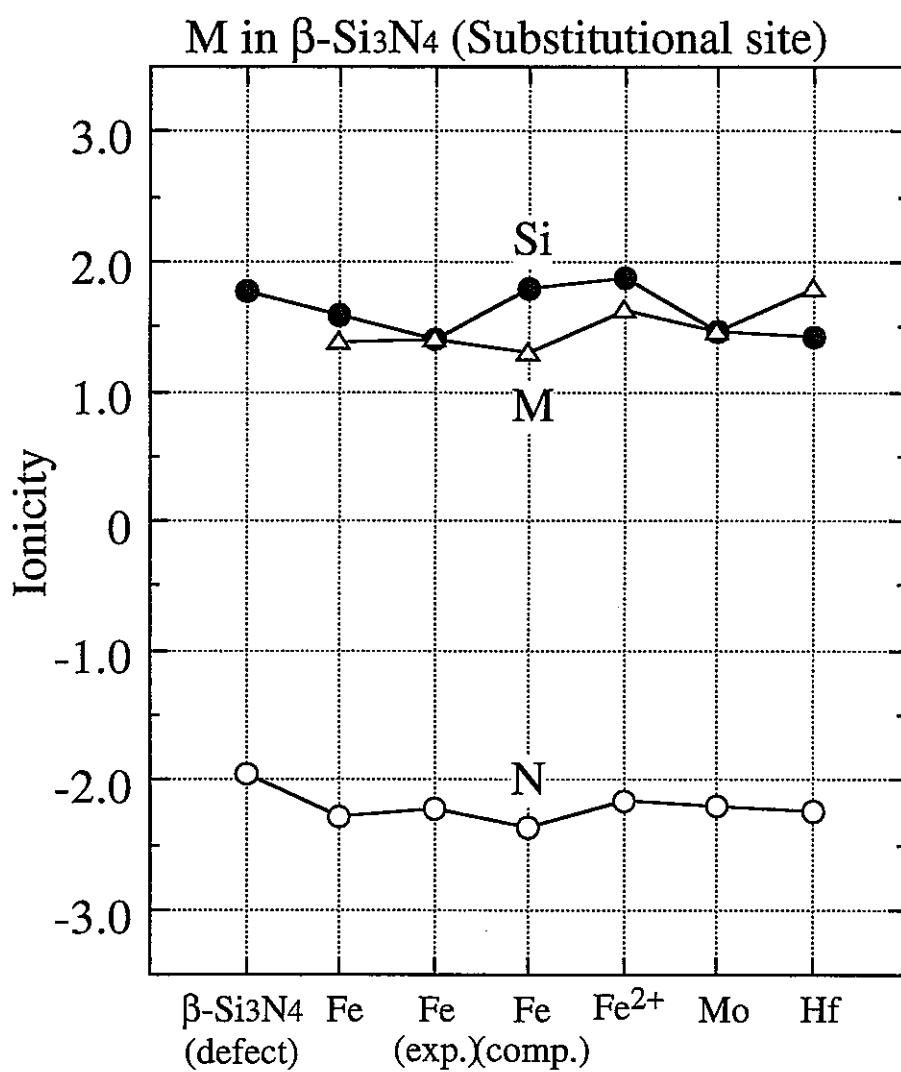


Fig. 3-2-5 Ionicities of elements in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Substitutional type).

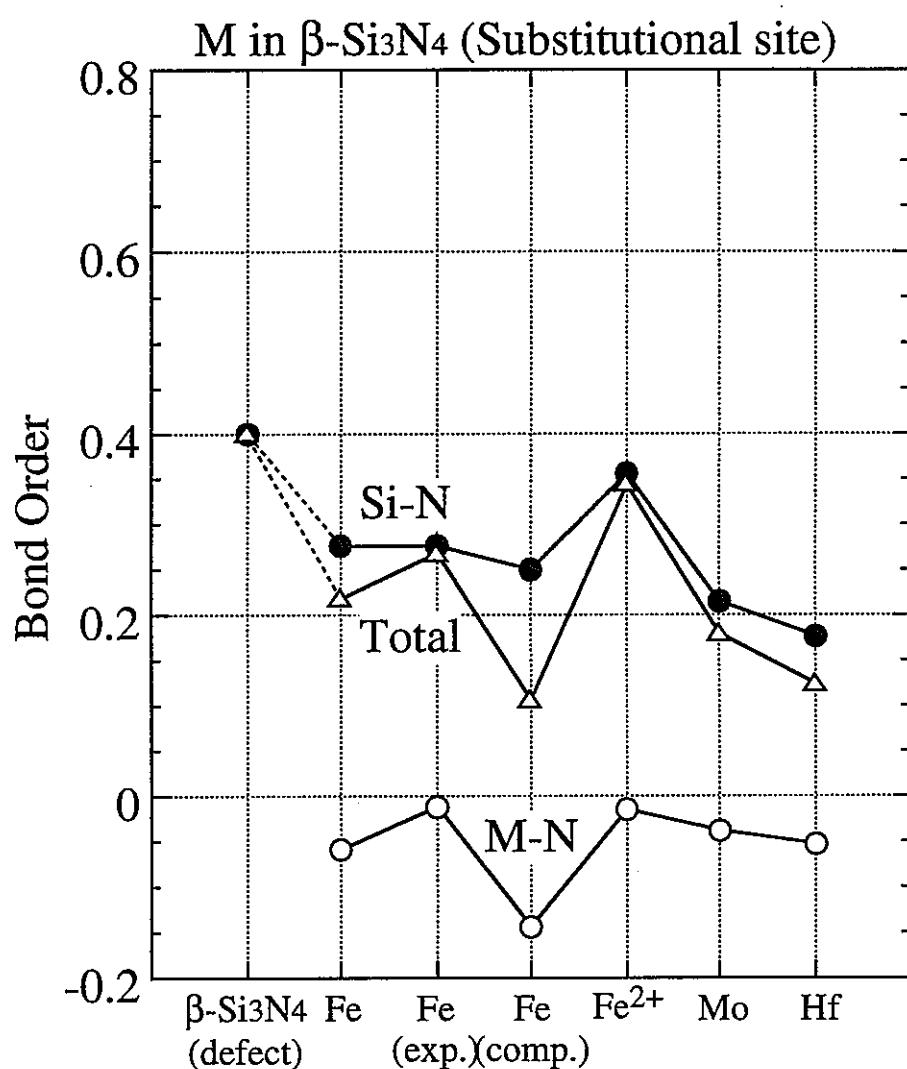


Fig. 3-2-6 Change in the bond order with implanted atoms in $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (Substitutional type).

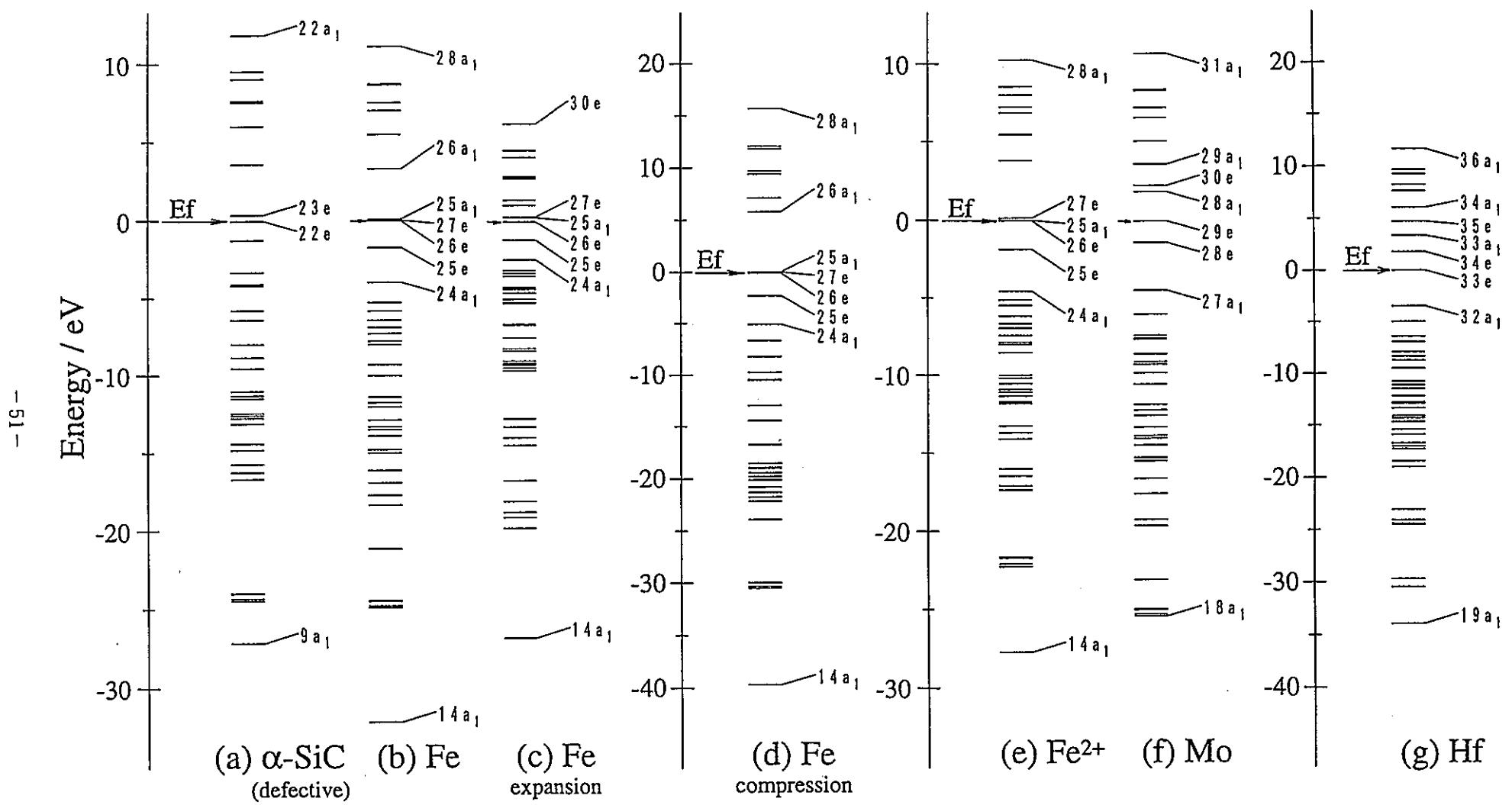


Fig. 3-2-7 Energy level structures for defective α -SiC and implanted α -SiC (Substitutional type).

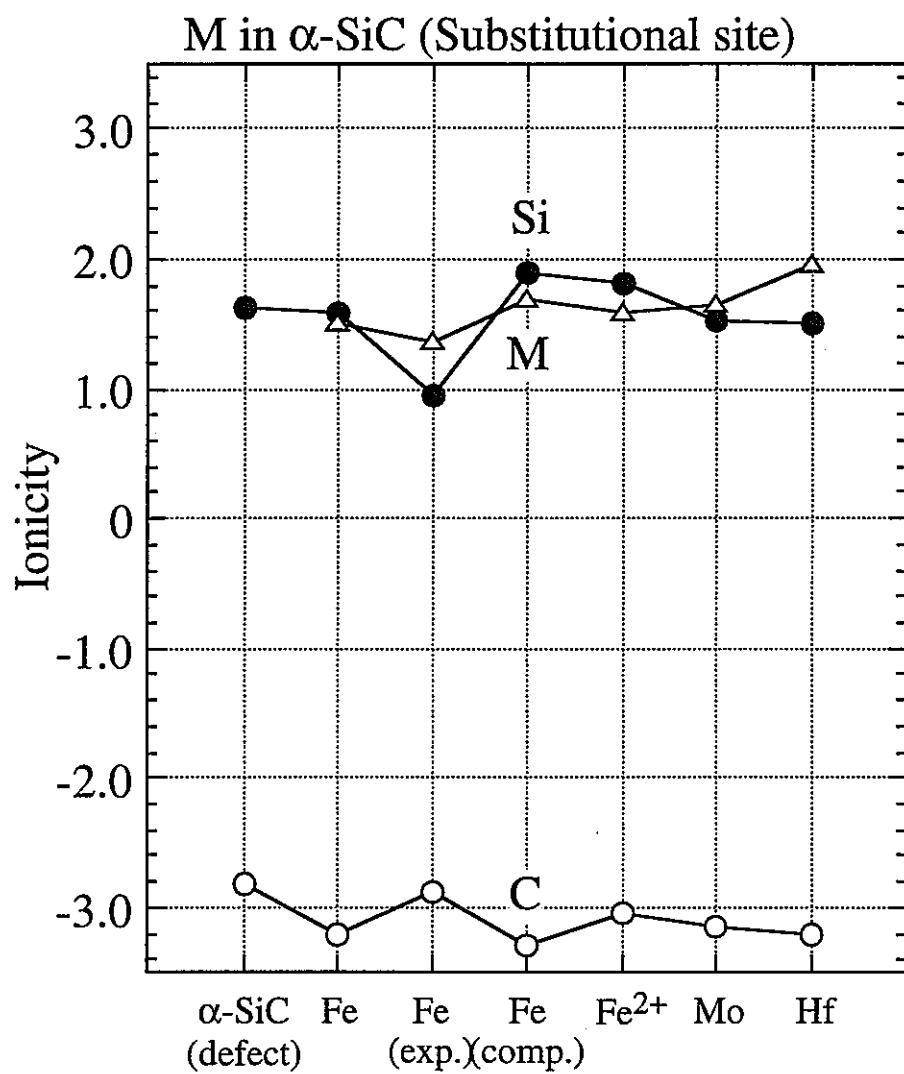


Fig. 3-2-8 Ionicities of elements in α -SiC (Substitutional type).

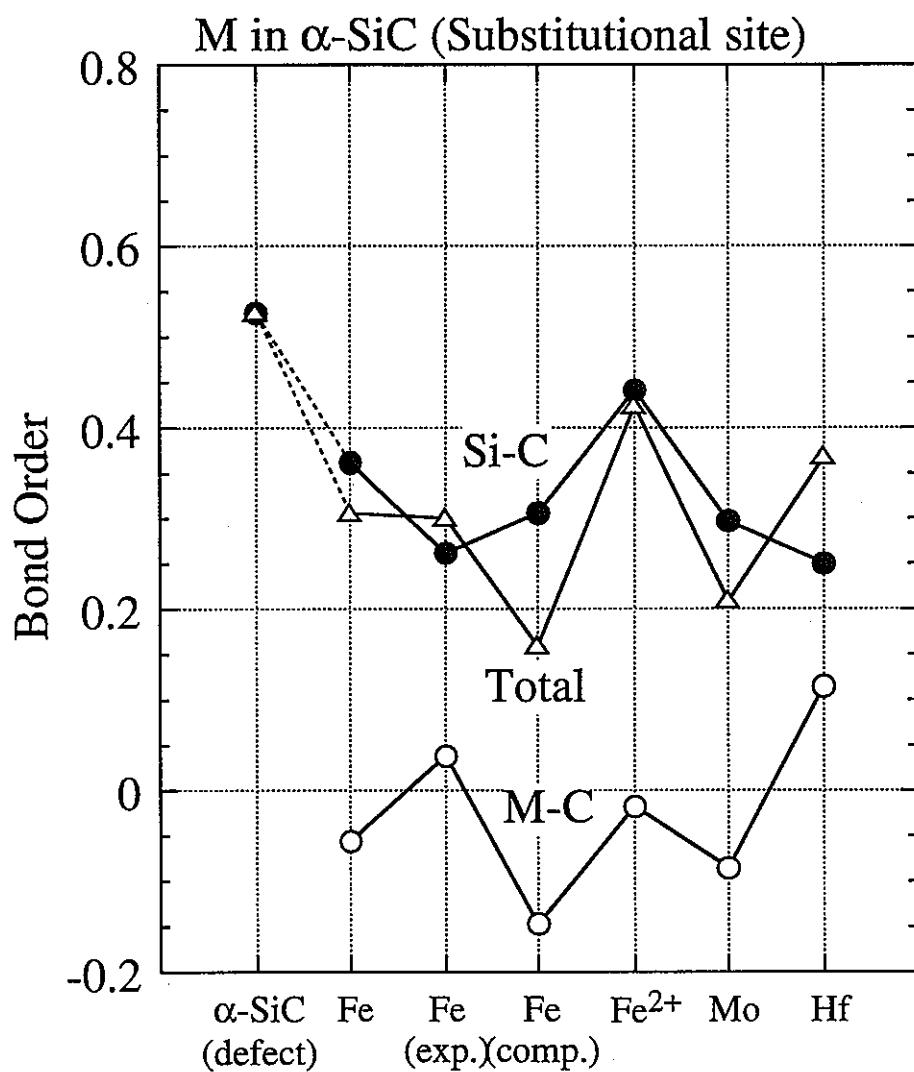


Fig. 3-2-9 Change in the bond order with implanted atoms in α -SiC (Substitutional type).

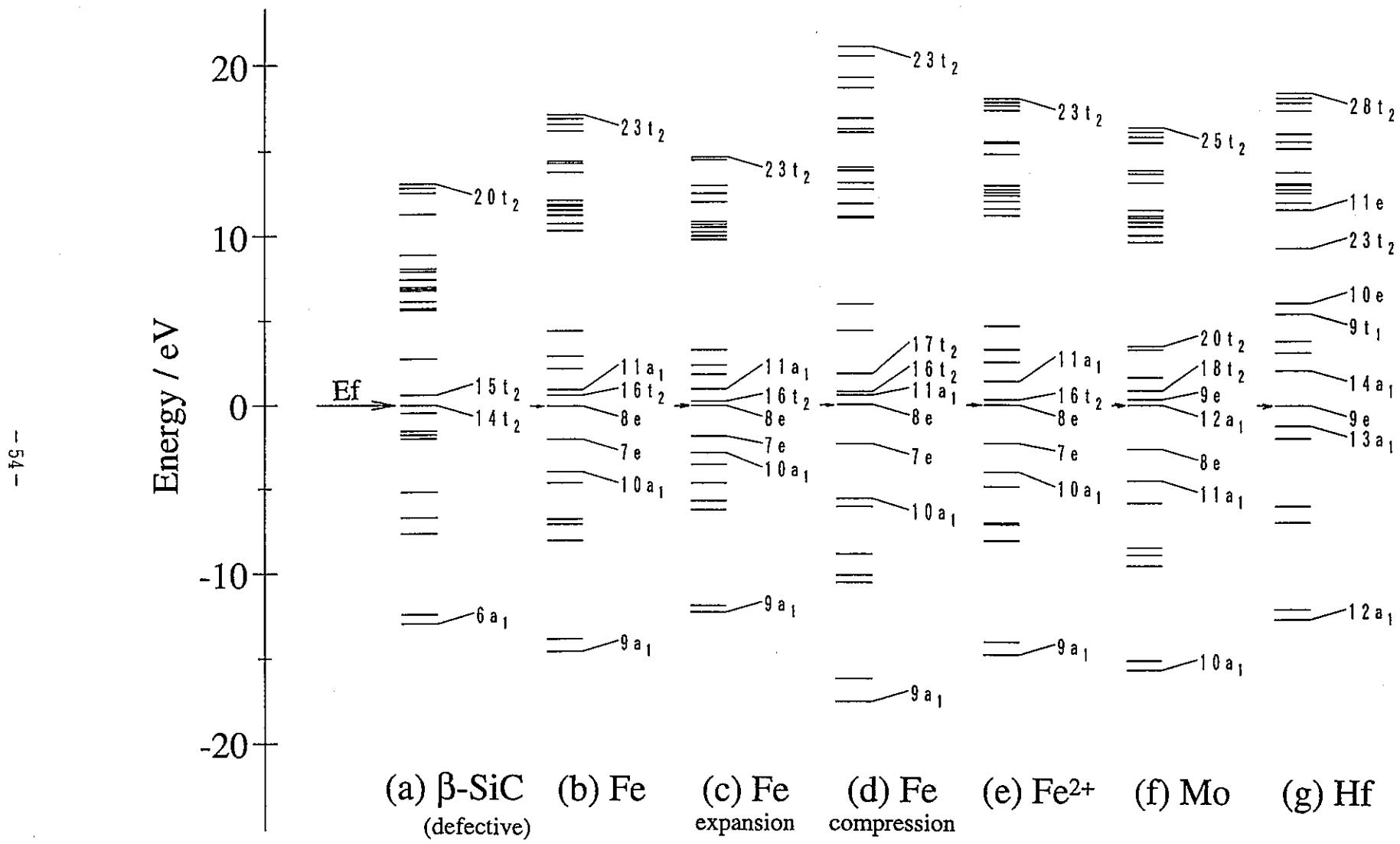


Fig. 3-2-10 Energy level structures for defective $\beta\text{-SiC}$ and implanted $\beta\text{-SiC}$ (Substitutional type).

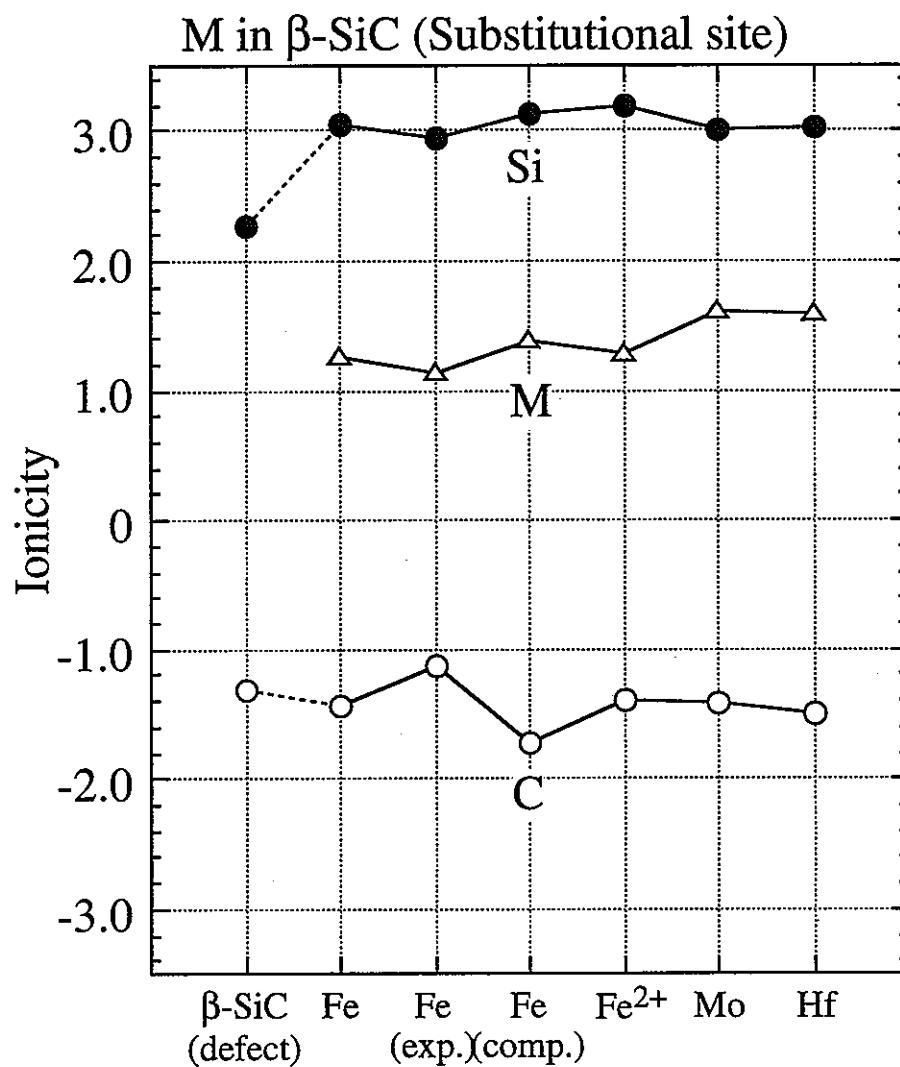


Fig. 3-2-11 Ionicities of elements in β -SiC (Substitutional type).

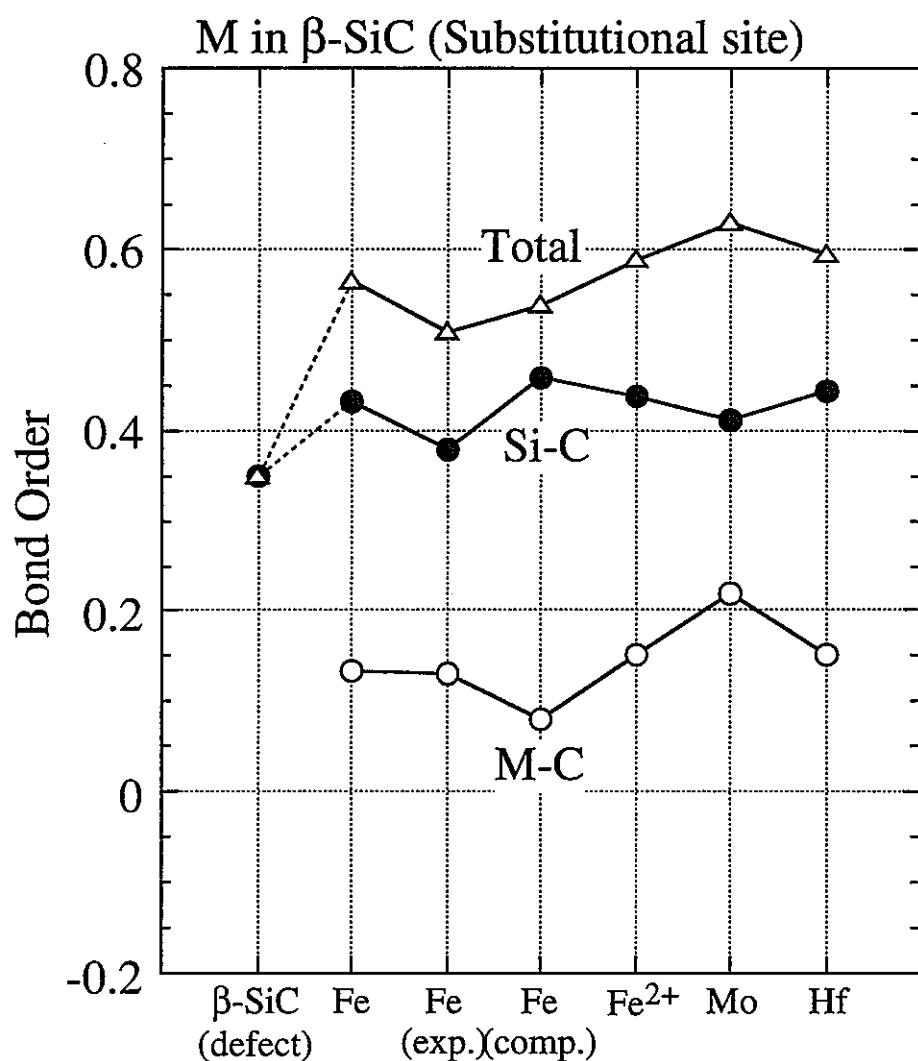


Fig. 3-2-12 Change in the bond order with implanted atoms in β -SiC (Substitutional type).

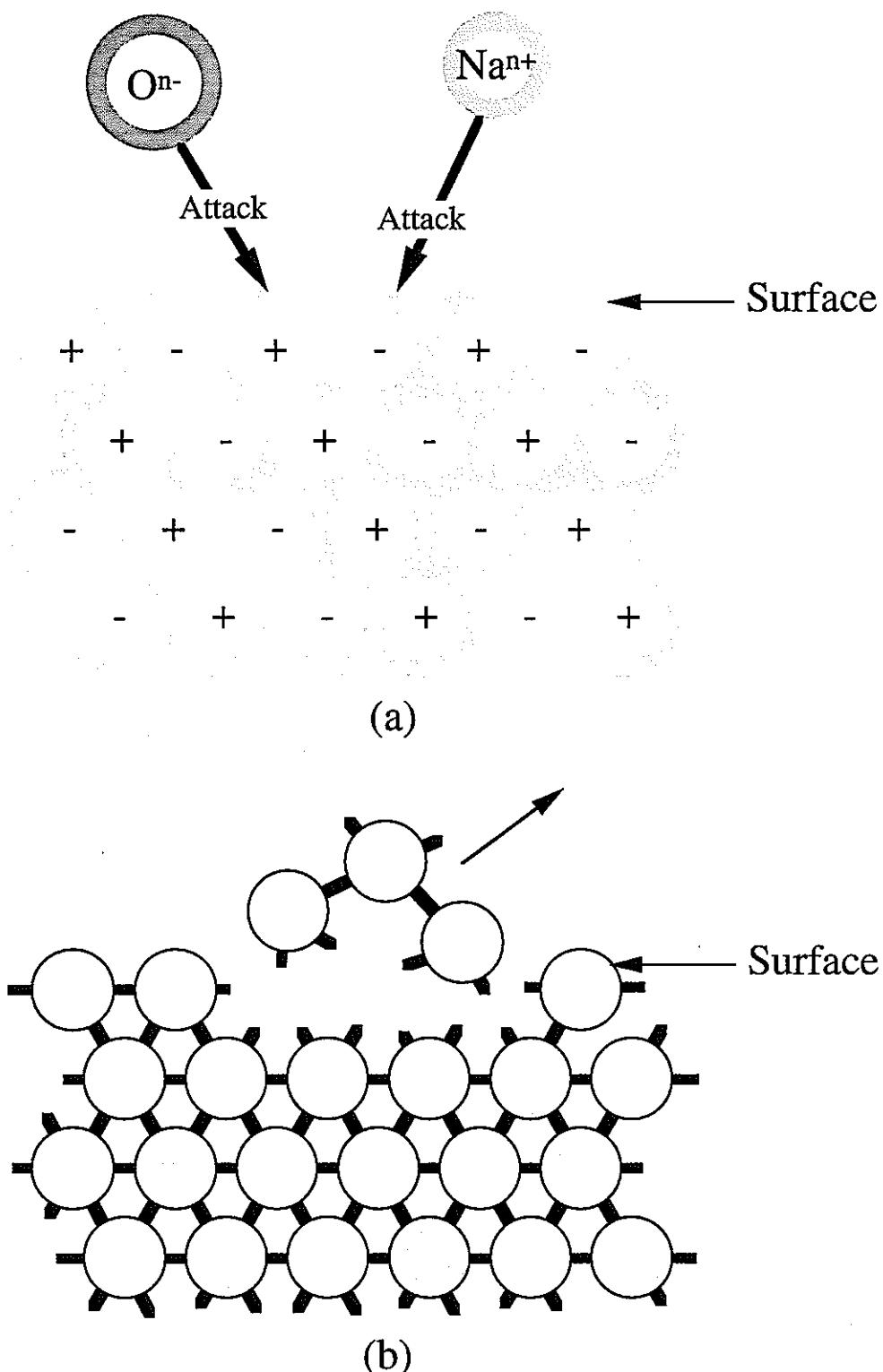


Fig. 3-3-1 Schematic draw of liquid Na corrosion.

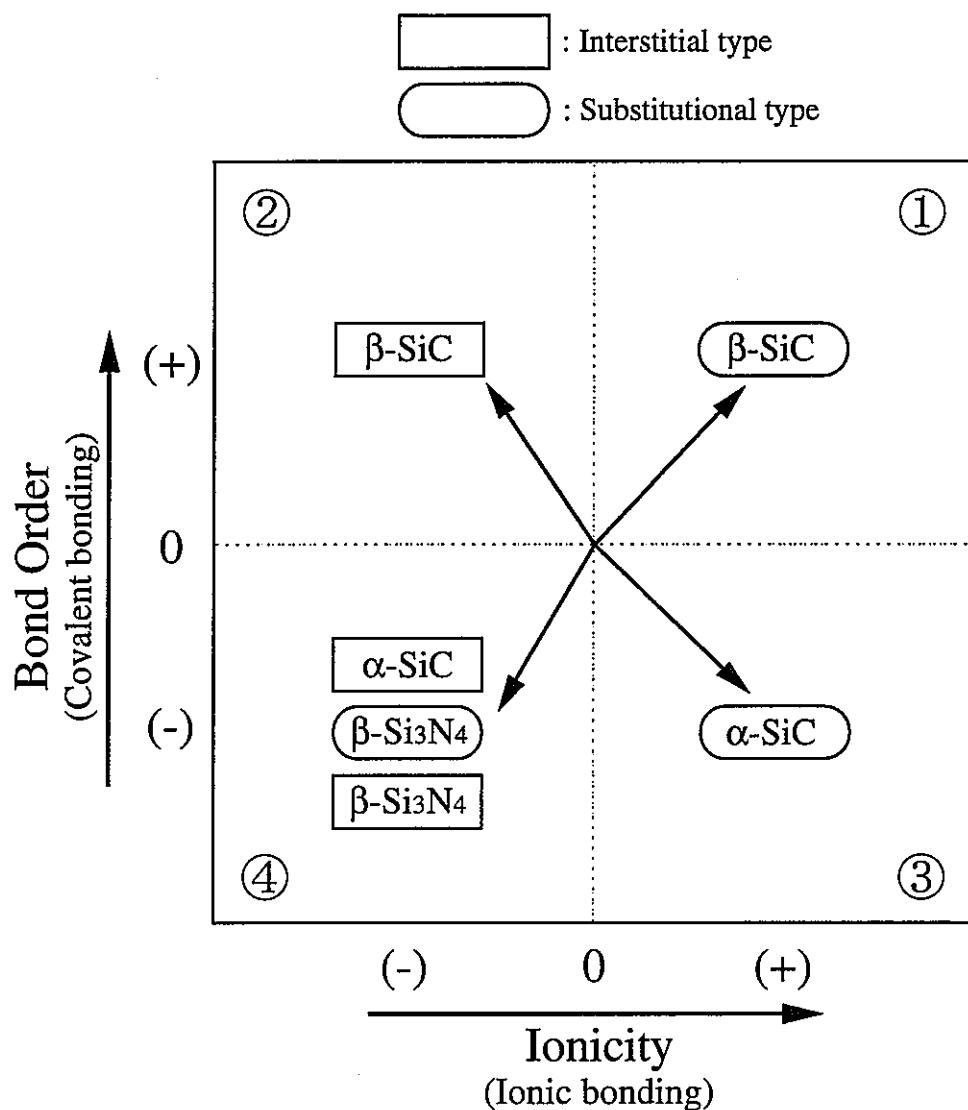
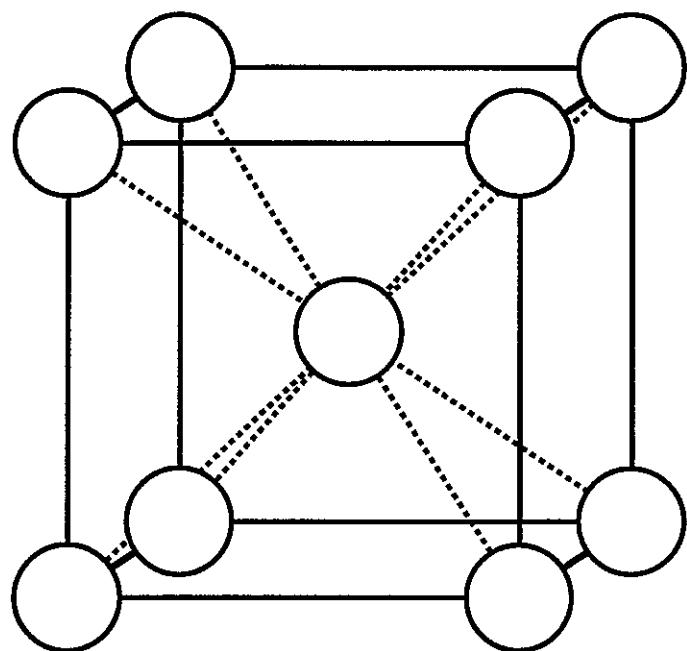
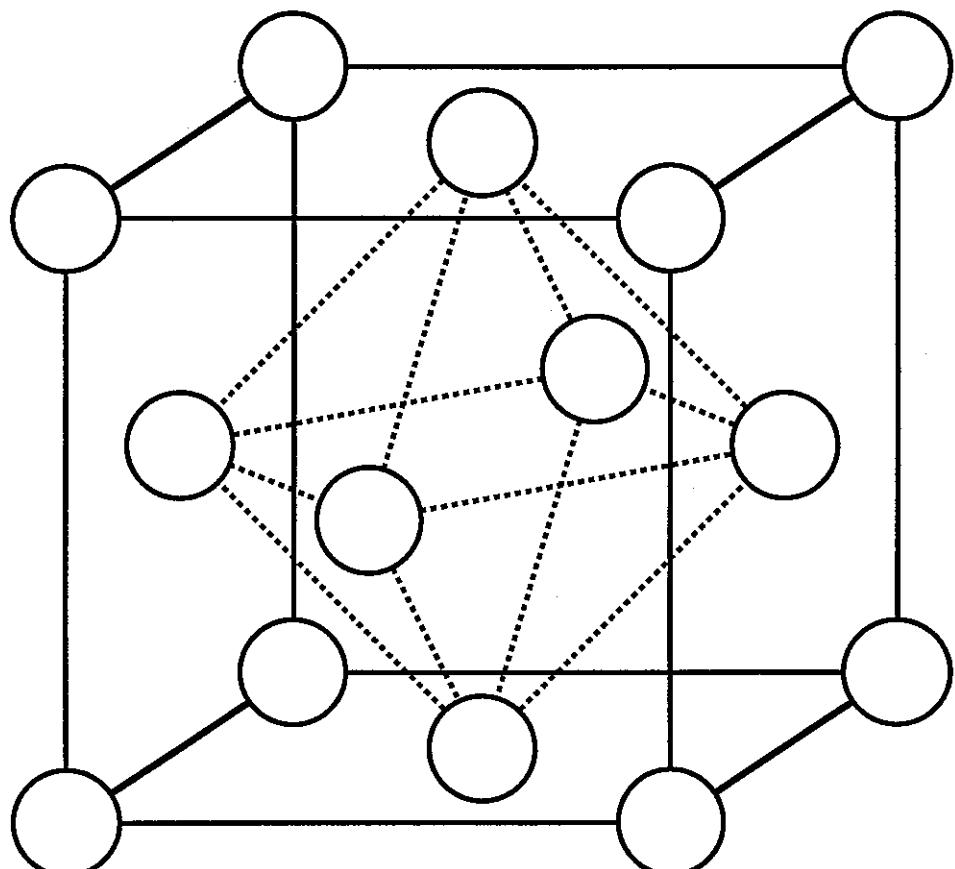


Fig. 3-3-2 Change of atomic bonding in implanted ceramics.



(a) b.c.c. lattice



(b) f.c.c. lattice

Fig. 4-1-1 Crystal structure of b.c.c. (a) and f.c.c. (b)

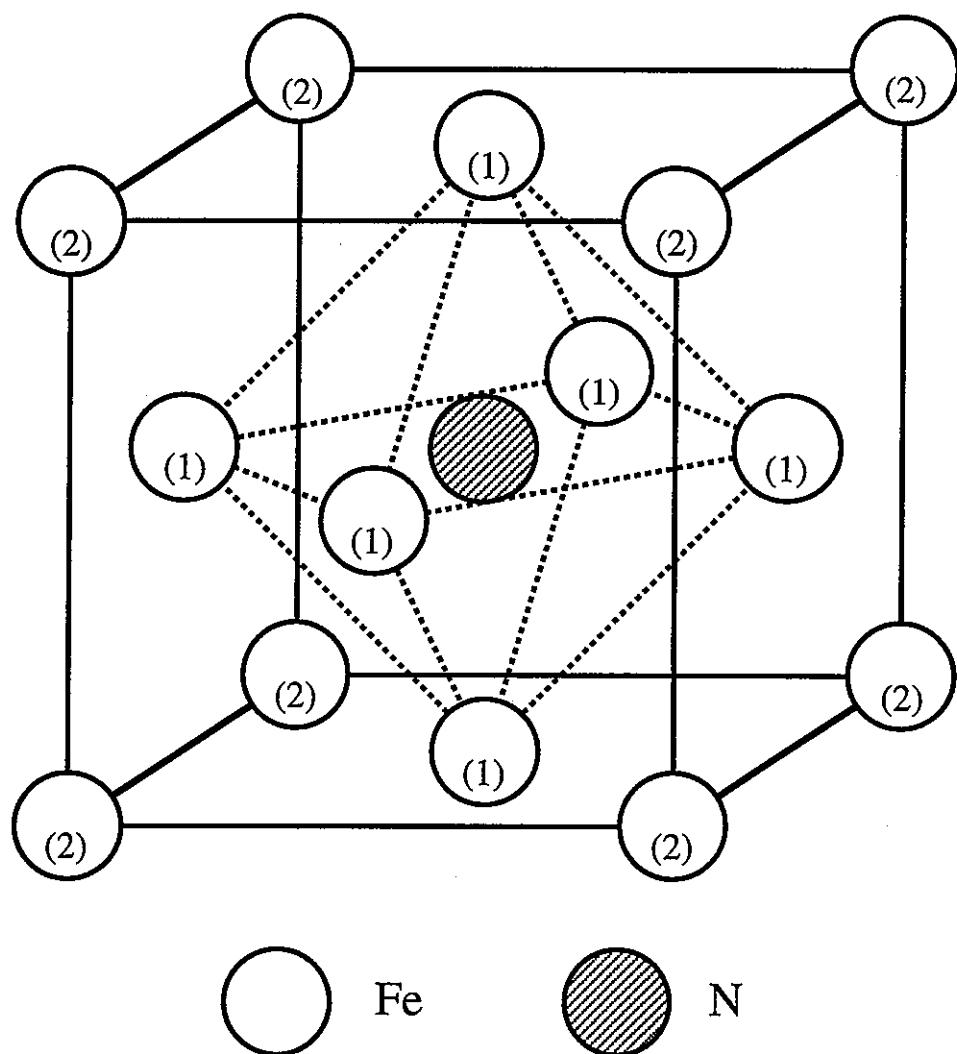


Fig. 4-1-2 Cluster model of f.c.c. Fe

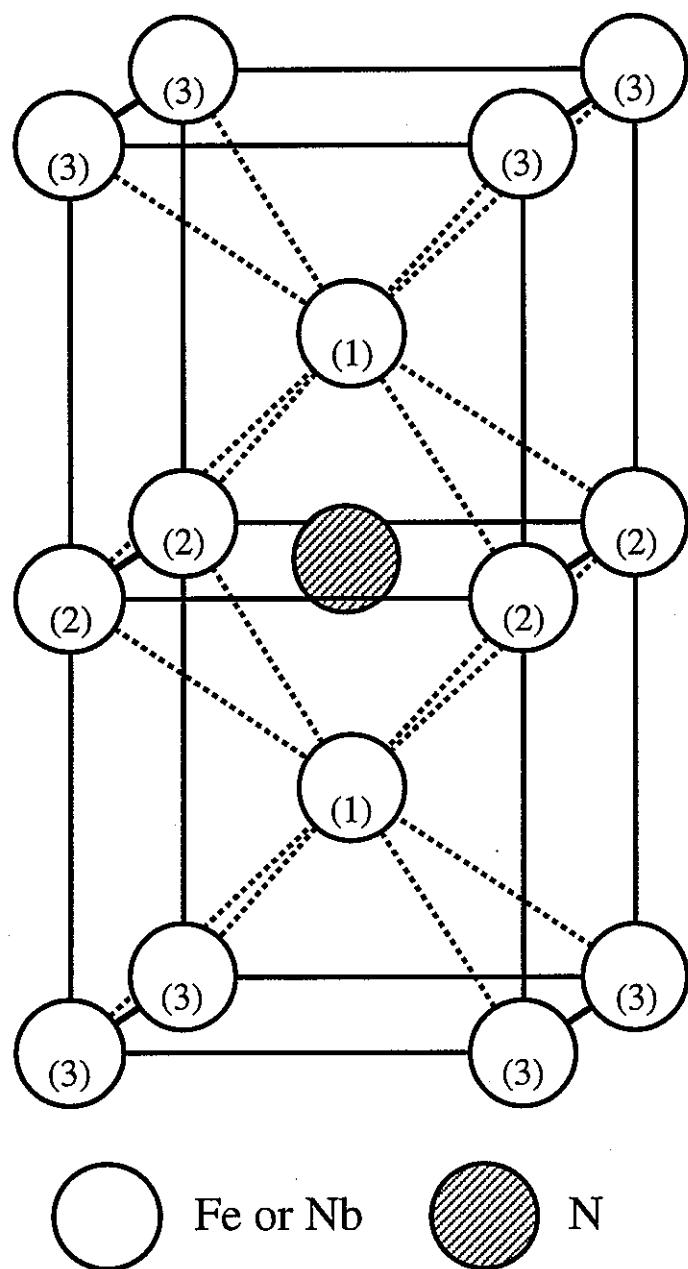


Fig. 4-1-3 Cluster model of b.c.c. Fe (or Nb)

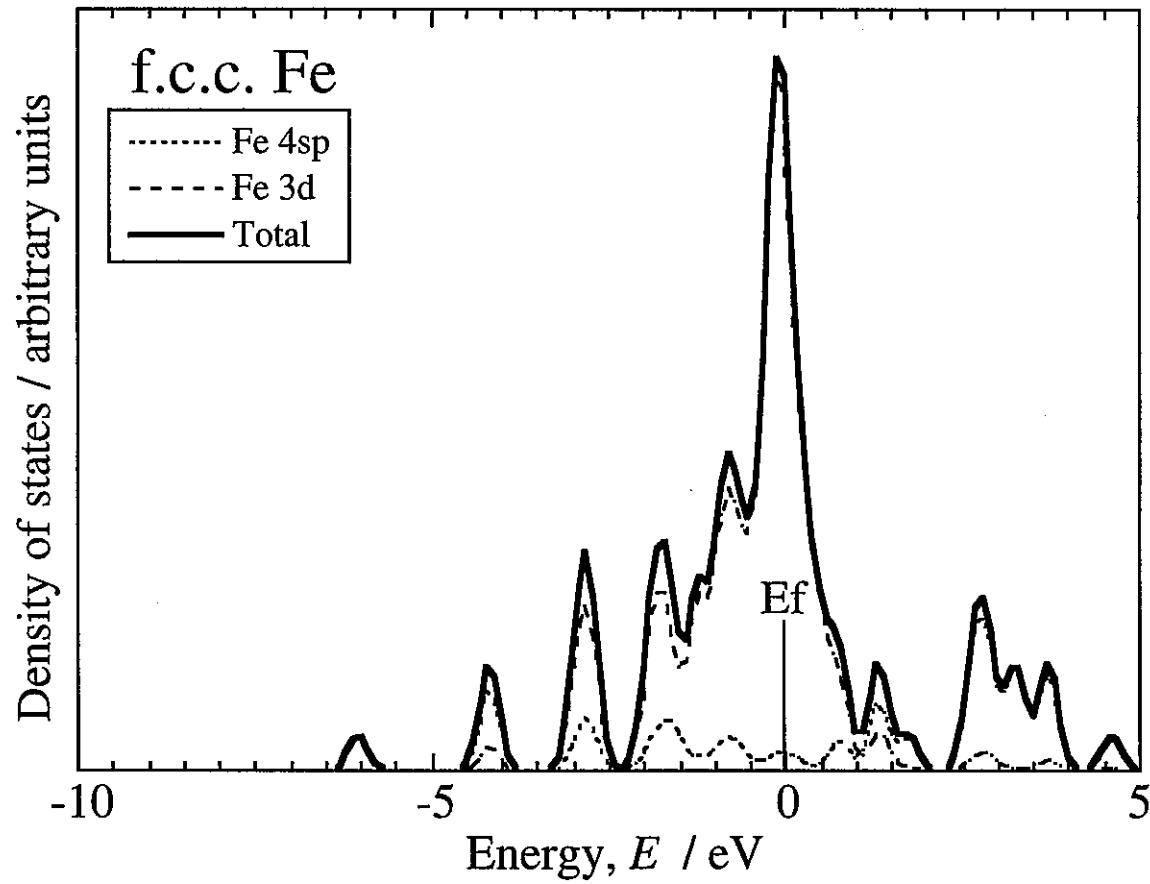


Fig. 4-2-1 Density of states for f.c.c. Fe

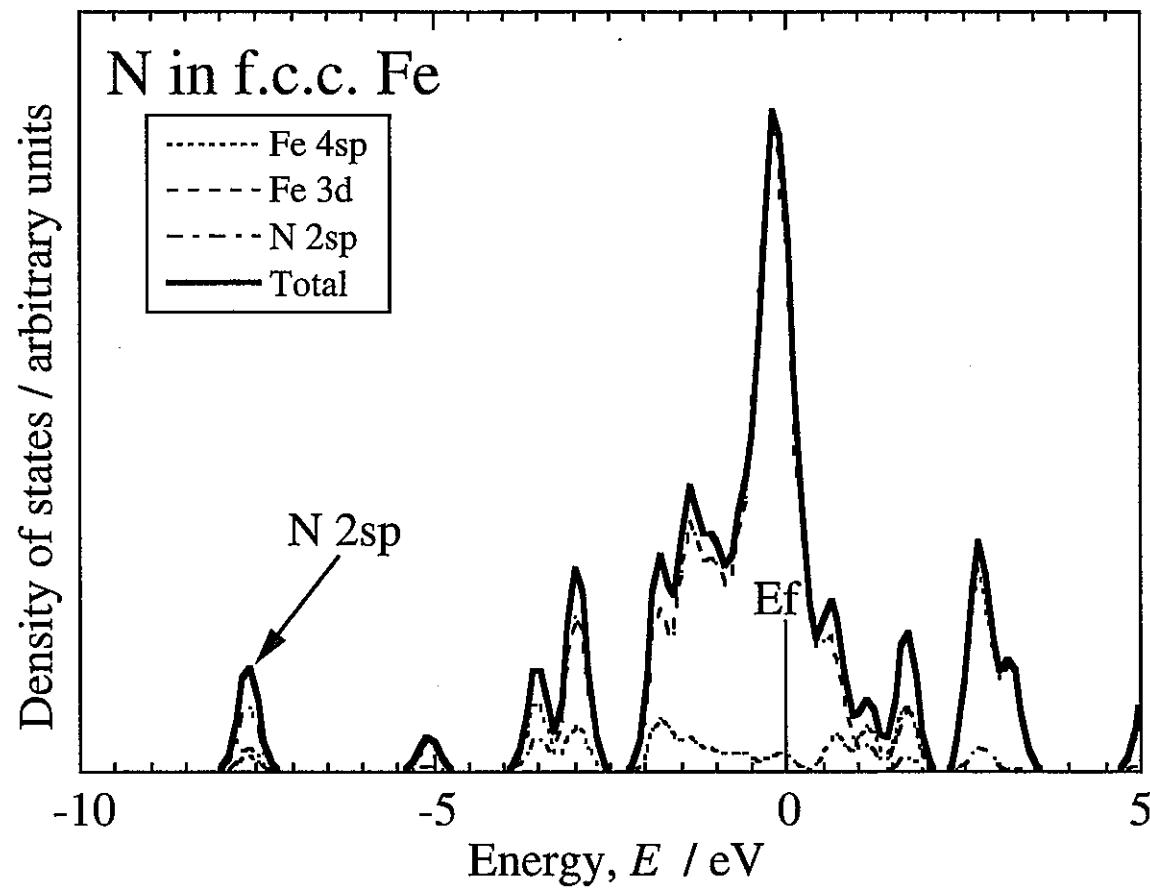


Fig. 4-2-2 Density of states for N implanted f.c.c. Fe

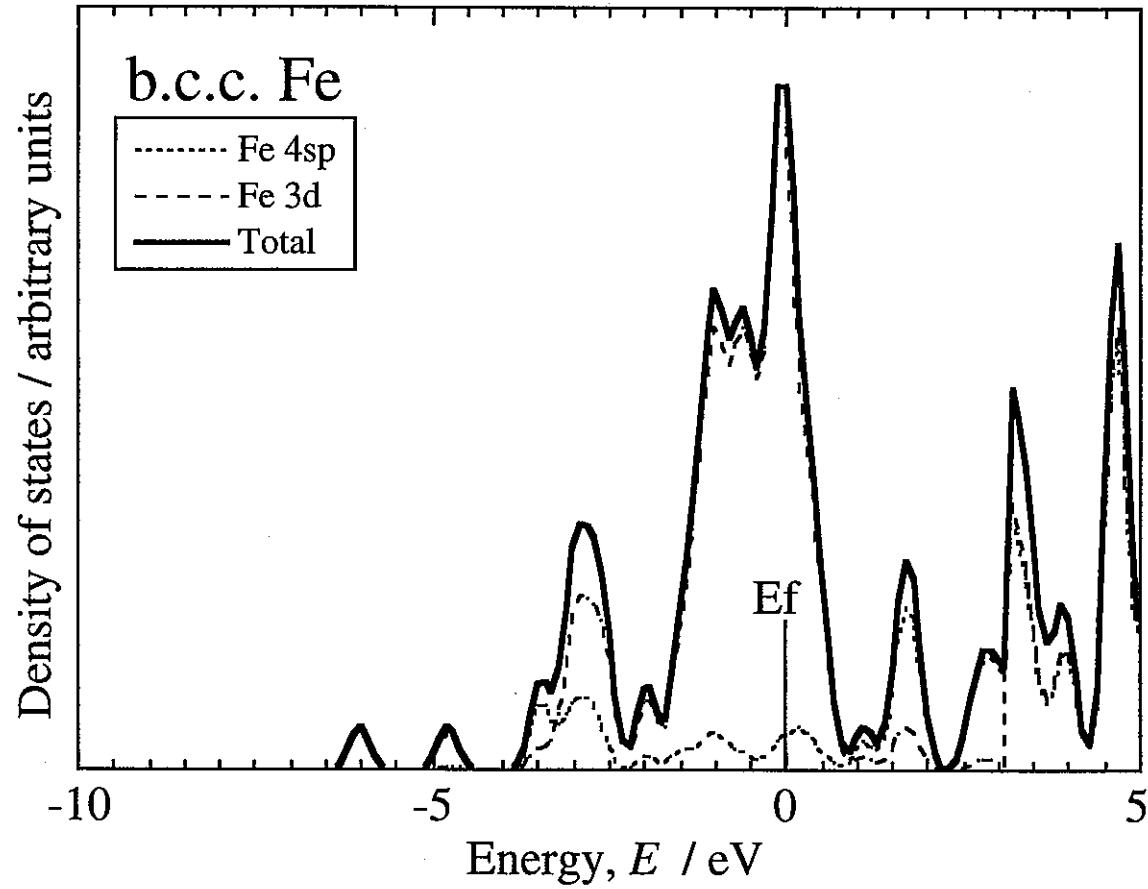


Fig. 4-2-3 Density of states for b.c.c. Fe

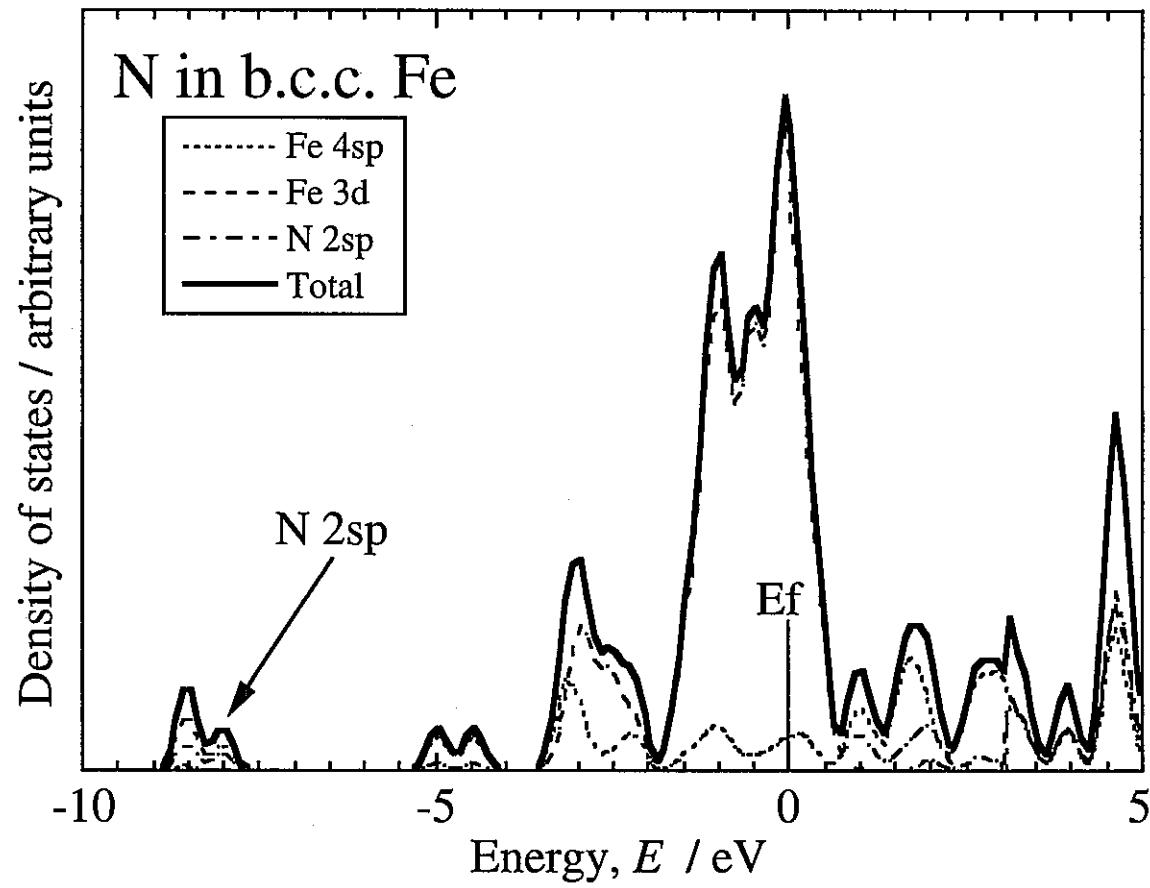


Fig. 4-2-4 Density of states for N implanted b.c.c. Fe

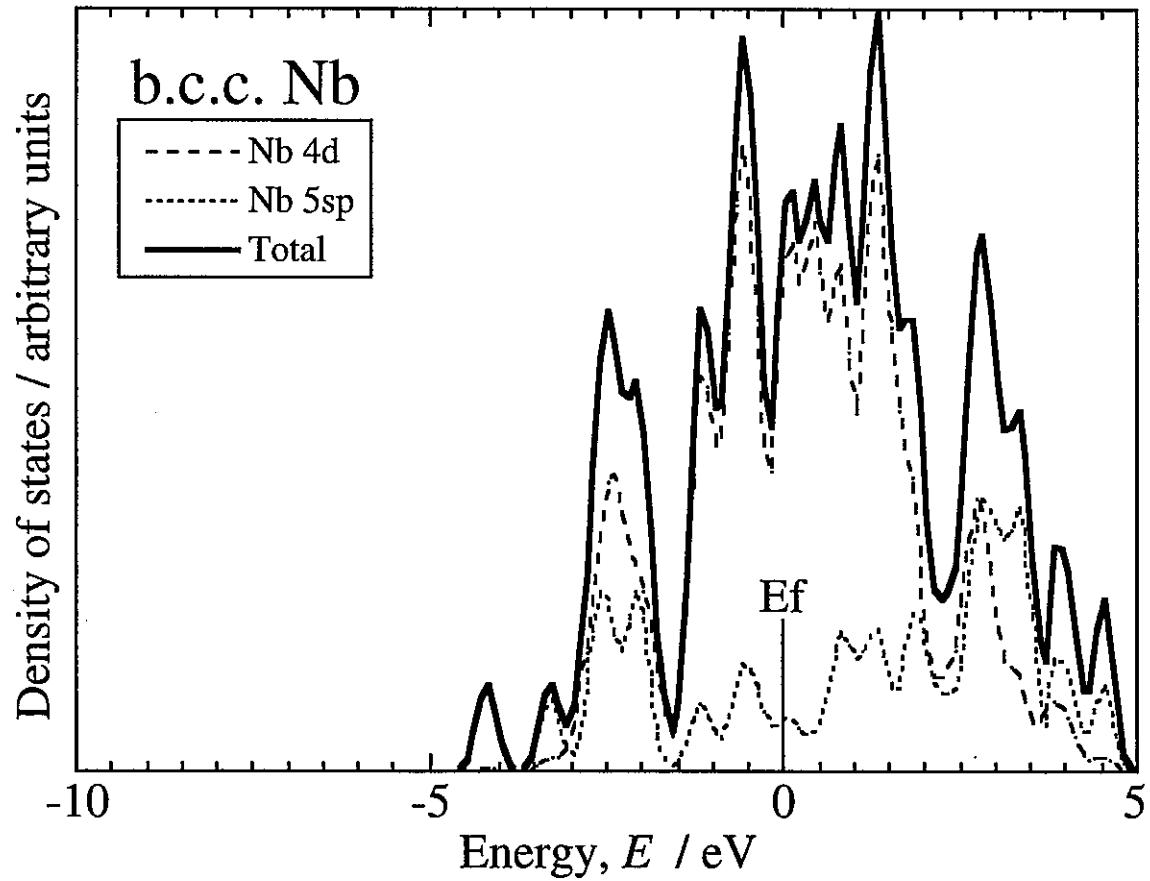


Fig. 4-2-5 Density of states for b.c.c. Nb

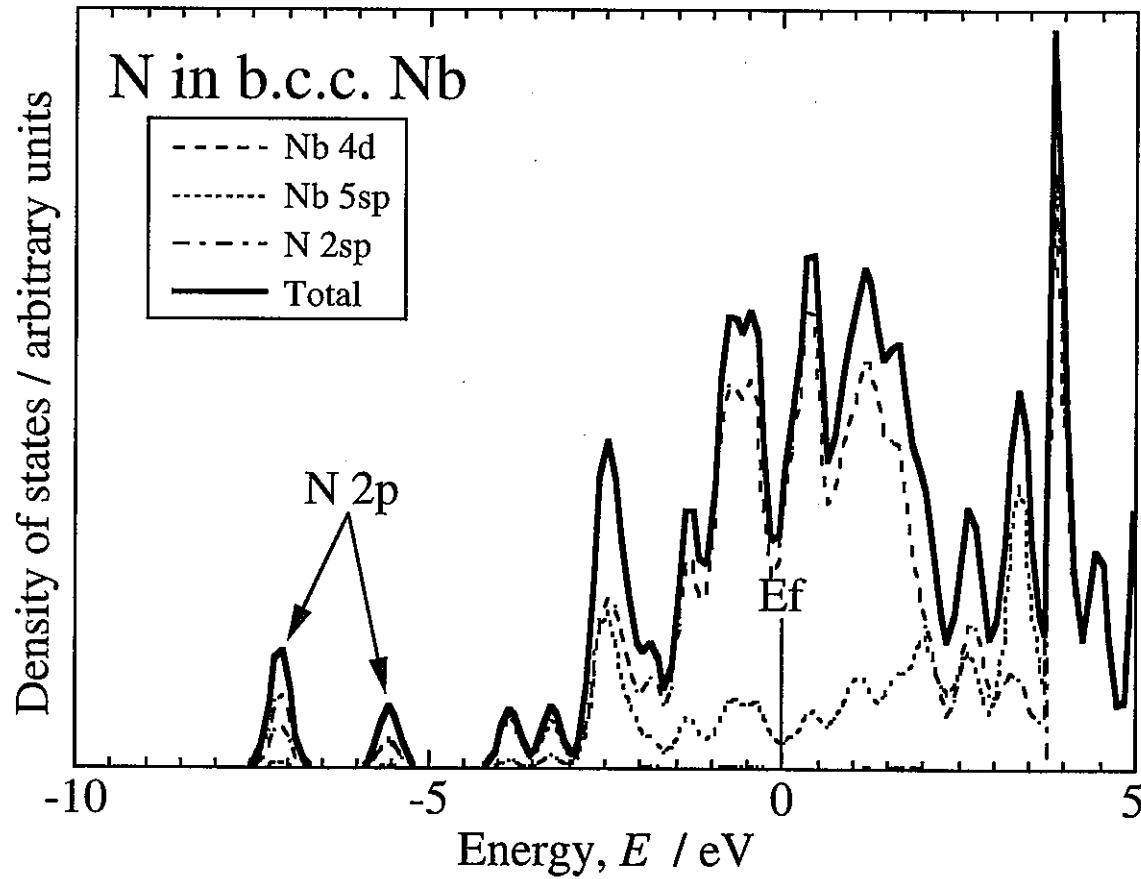


Fig. 4-2-6 Density of states for N implanted b.c.c. Nb

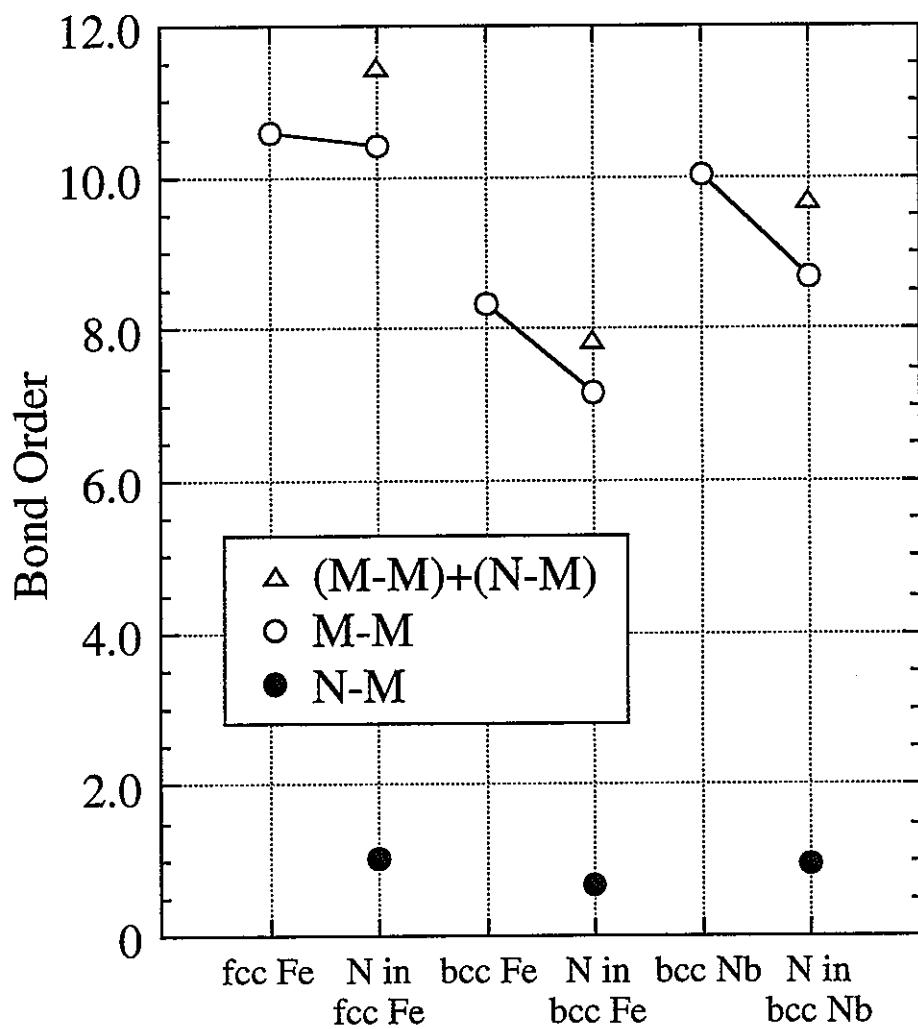


Fig. 4-2-7 Change in the bond order with implanted N atom.

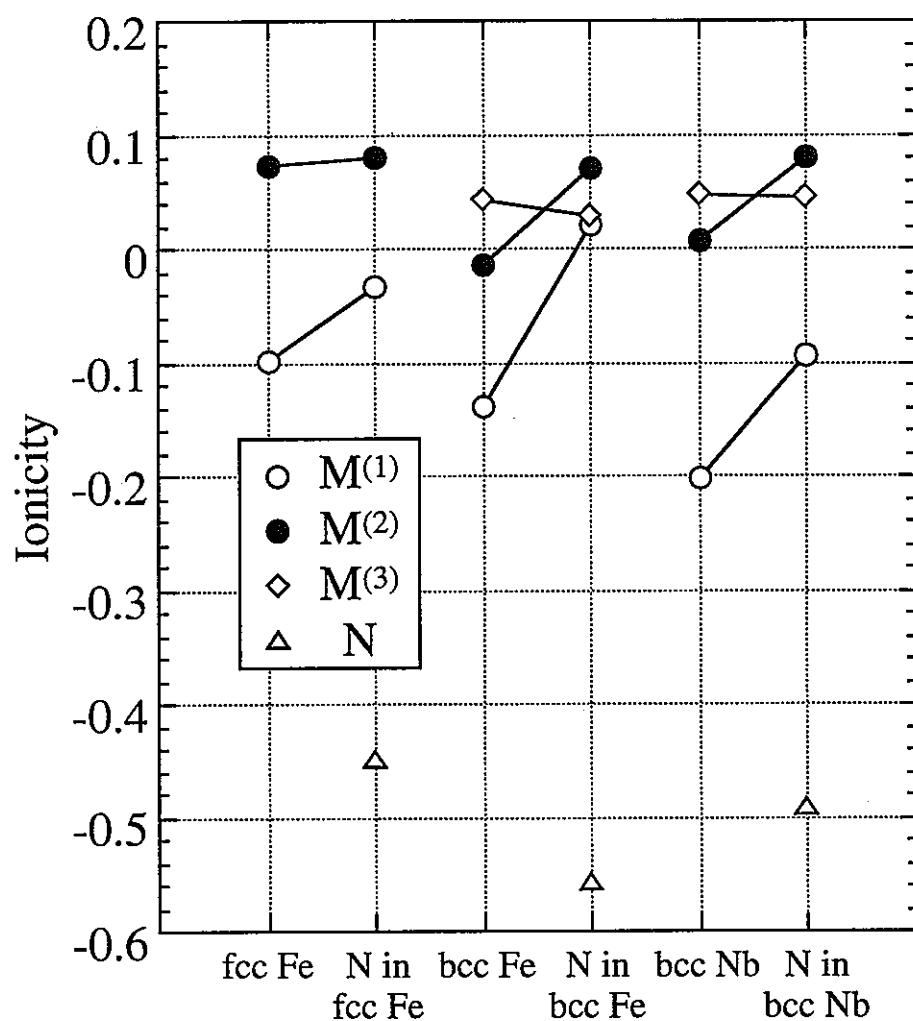


Fig. 4-2-8 Ionicities of mother metal $M^{(1)}$, $M^{(2)}$, $M^{(3)}$ and N atom