

Au-Si 共晶合金の構造と化学結合性に関する研究

Studies on Structure and Bonding in Au-Si Eutectic Alloys

物理学専攻 阿部 華
Hana Abe

1 はじめに

合金は構成する金属成分の組成比によって融点が異なり、組成比とそのときの融点や物質の状態(固体・液体・気体)の関係を平衡状態図で表すことができる。図1が Au-Si 共晶合金の平衡状態図である。この図より Au 単体の融点が 1064 (1337K)、Si 単体の融点が 1414 (1687K) であることがわかる。さらに Au81.4%・Si18.6%の組成において Au と Si が同時に固化する共晶点を持ち、その温度が 363 (636 K) であることが理解でき、すなわち共晶組成 Au : Si=4 : 1 において、1000K 程度の融点降下が起こっているのである。この共晶点における融点降下こそ、Au-Si 共晶合金の大きな特徴である。

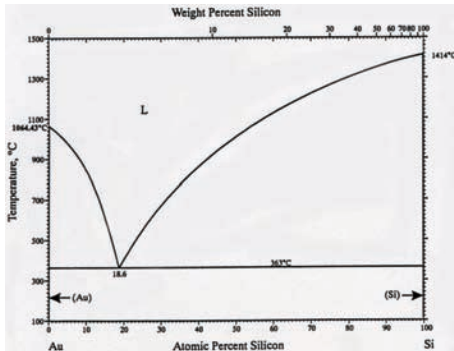


図 1: Au-Si 共晶合金の平衡状態図

この融点降下のメカニズムとして、融点直上における特別な構造の形成が考えられる。すなわち、共晶点の組成が Au : Si=4 : 1 であることと Au の価数が 1、Si の価数が 4 であることから、非常に安定な正四面体メタン型の Au_4Si (図 2) の形成が推測される。したがって、Au-Si 液体合金は擬分子同士の相互作用が弱い分子性液体のような振る舞いをするところから、融点が低下するのではないかという観点で本研究を進めた。

Au-Si 系の実験においては、Si 基板上に Au を真空蒸着させたときに強い接着が起こることがよく知られており、それは接着界面における擬似化合物の形成につながるという報告がある [1]。また Au-Si 系では純粋な液体状態の Au の配置を Si で適当に置換した構造の形成も指摘されている [2]。

これらの Au-Si 系の特徴に基づき、本研究の目的は次の三点にまとめることができる。

1. メタン型 Au_4Si の存在の有無を確認する
2. 純粋な液体状態の Au の構造と比較する
3. 幾何学的な配置構造と化学結合の関係を調べる

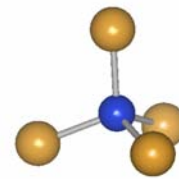


図 2: Au_4Si のメタン型構造

2 計算方法

本研究では、正しい電子状態を与える第一原理計算に分子動力学を組み合わせることで、動的な原子構造の記述を可能とした第一原理分子動力学 (first-principles molecular dynamics) を用いたシミュレーションを行っている。計算プログラムは、ウィーン工科大学の Kresse らによって開発された VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [3,4,5,6] を使用している。

3 結果と考察

モデルと計算条件

次の 3 タイプに対して、シミュレーションを行った。Au-Si 系 (Si : 27 個, Au : 108 個) は、図 3 のような単位胞に 27 個のメタン型 Au_4Si を詰めた構造を初期配置とした。また、融点近傍の温度として 750・850・950・1200K の 4 種類に設定している。

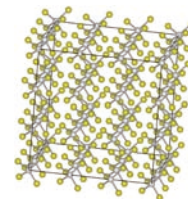


図 3: Au-Si モデルの初期配置 (Au : 黄, Si : 白)

Au₄Si メタン型単分子系 (Si : 1 個、Au : 4 個) は、単位胞の中に Au₄Si の単分子 1 個を詰めたモデルで、温度を 300K としている。

純粋な液体 Au のシミュレーションを目的とした pure Au 系 (Au : 108 個) では、単位胞の中に 27 個の面心立方格子を詰めている。Au の融点 1337K を参考にして、温度を 2000K とした。

振動モード

速度自己相関関数のフーリエ変換で得られる振動スペクトルから、原子構造に固有な振動数がわかる。異なる系の振動スペクトルが一致するならば、同じような構造が形成されていると考えられる。図 4 が Au-Si 系 (850K) と pure Au 系、図 5 がメタン型単分子の振動スペクトルを示している。

Au-Si 系については、どの設定温度においても同じような振動モードのグラフが得られた。

Au-Si 系とメタン型単分子のスペクトルでは、図 5 における正四面体形分子の伸縮運動 (三重縮重) の振動モードを示す 13THz のピークが図 4 においては見られない。つまり Au-Si 系でのメタン型の擬分子構造は存在しないと考えられる。

また図 4 では、Au-Si 系の Au と pure Au 系のスペクトルがほぼ一致していることが確認できる。

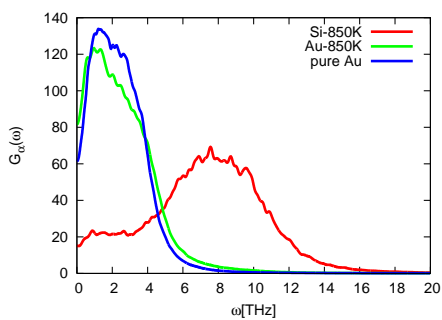


図 4: Au-Si 系 (850K) と pure Au 系の振動モード

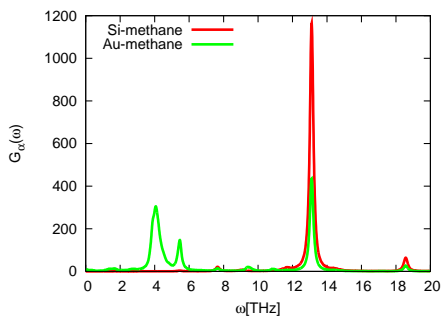


図 5: メタン型単分子の振動モード

動径分布関数

図 6 が Si-Au、図 7 が Au-Au の動径分布関数を示し、動径分布関数から求められた配位数は表 1・2 のとおりである。原子 α の周辺に存在する原子 β の配位数を $Z_{\alpha-\beta}$ と表している。

Si 周辺と Au 周辺の合計の配位数を見ると、Si 周辺よりも Au 周辺の方が配位数が高い。これは Si 原子よりも Au 原子のほうが大きいことが原因であると考えられる。

また $Z_{\text{Si-Si}}$ と $Z_{\text{Si-Au}}$ を比較すると、Si の周辺には Si より Au が多く存在していることが確認できる。つまり Si 同士は近距離に存在することは少なく、Si による相分離は起きていないことがわかる。このことから、Si を中心としてその周りに Au が配置しているような構造をとっているのではないかと考えられる。

Au₄Si メタン型構造については、正四面体構造があるならば、 $Z_{\text{Si-Au}}=4$ となる必要があるが、 $Z_{\text{Si-Au}}$ はその 2 倍近くの値をとっているため、配位数からもメタン型単分子構造は存在しないといえる。

純粋な液体状態の Au の配置を Si で適当に置換した構造について検討すると、もしその構造があるならば、Si 周辺と Au 周辺の合計の配位数は等しいはずである。しかしながら配位数は異なっているため、[2] で指摘されている構造を確認することができなかった。

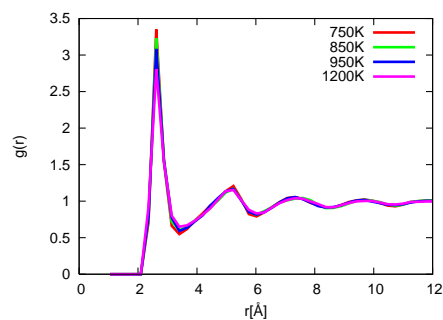


図 6: Si-Au の動径分布関数

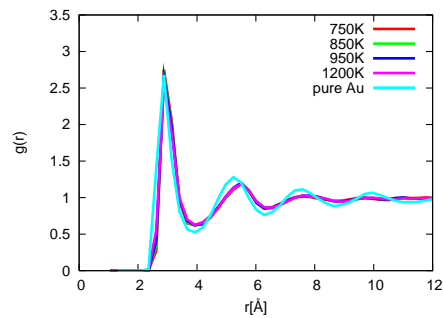


図 7: Au-Au の動径分布関数

表 1: Si 周辺の配位数

system		$Z_{\text{Si-Si}}$	$Z_{\text{Si-Au}}$	around Si
Au-Si	750K	0.53	7.74	8.27
	850K	0.38	7.87	8.25
	950K	0.65	7.79	8.44
	1200K	0.74	7.74	8.48

表 2: Au 周辺の配位数

system		$Z_{\text{Au-Au}}$	$Z_{\text{Au-Si}}$	around Au
Au-Si	750K	10.68	1.93	12.61
	850K	10.68	1.97	12.65
	950K	10.70	1.95	12.65
	1200K	10.71	1.93	12.64
pure Au	2000K	13.74		13.74

角度分布

図 8・9 は Au-Si-Au と Au-Au-Au の結合角の角度分布である。Au-Si 系については、ピークをとる角度や分布の温度による依存性はほぼないと考えられる。

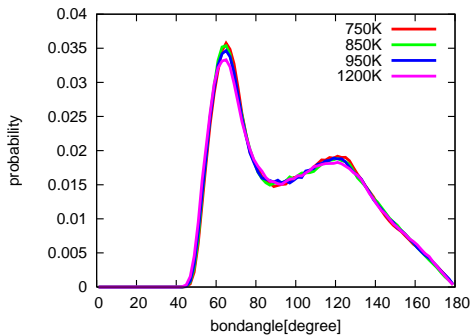


図 8: Au-Si-Au の角度分布

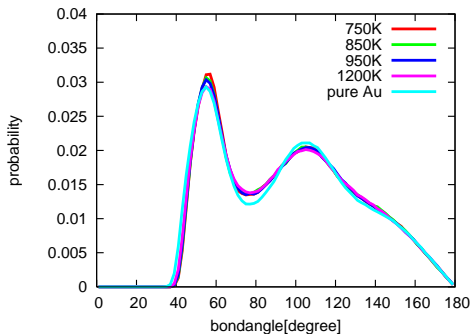


図 9: Au-Au-Au の角度分布

ここで Au_4Si メタン型構造の存在について考察すると、Au-Si-Au が 65° と 120° に平均的にピークが現れている。 Au_4Si 正四面体構造においては、Au-Si-Au が 109° をなすため、Au-Si 系でこの構造は存在しない。

図 9 では、純粋な液体 Au の系との比較も行っている。Au-Au-Au についてはピークが現れる角度はよく一致している反面、分布については pure Au 系のほうがピークが鋭い。これは pure Au 系が乱れの少ない配置を形成していることを意味する。また Au-Si-Au のピーク角度とも 10° 以上のずれが生じている。したがって角度分布からも、液体状態の Au の配置を Si で適当に置き換えた構造は観測されなかった。

Au-Si 系と pure Au 系の構造の比較

今までの解析結果を総合的に分析すると、Au のみが関係する量については Au-Si 系と pure Au 系でかなり近い結果が得られたといえるだろう。すなわち [2] で指摘されているようにただ単に Au の配置が Si に置き換わっているだけの構造を作っているのではなく、さらに Si の周りでの Au の構造の再配列が起きているのではないかと考えられる。したがって Si を中心原子とした構造に着目して、これからの構造解析を進めた。

Si-Si 周辺の構造の温度依存性

図 10 は Si-Au-Si が作る結合角の角度分布である。この角度分布では、はっきりと温度に依存していることが確認できる。 105° 付近のピークは低温の方が多く分布しているため、すなわち低温では Au の周りで Si-Si の距離が長くなるような角が多いことがわかる。

750K と 1200K の実際の配置構造を示した図 11・12 から、この近距離の Si 同士が作る Si-Si 周辺の Au の配置の特徴を詳しく述べる。

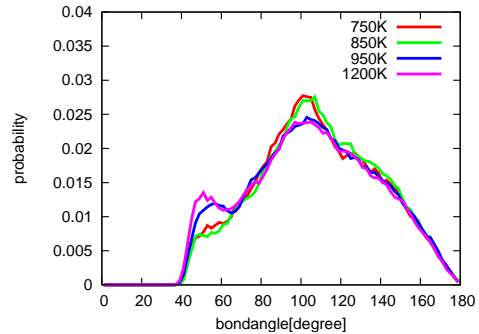


図 10: Si-Au-Si の角度分布

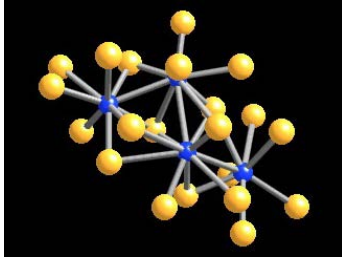


図 11: 750K で観測された Si-Si 周辺の構造

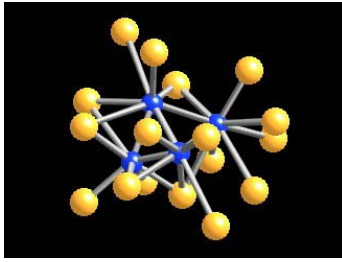


図 12: 1200K で観測された Si-Si 周辺の構造

まず Si-Si 間の距離が 1200K では 2.5 Å を下回るどころがほとんどであるのに対し、750K の方が 3.0 Å を超えるところが多く、比較的長い。また Si-Au-Si を頂角とする三角形を考えたときに、750K では底辺である Si-Si の距離が長いにもかかわらず、その他の二辺となる Si-Au 間の距離は高温に比べて伸びていない。つまり Si-Au-Si の角度が大きいことを意味し、これが Si-Au-Si の角度分布の温度依存性が現れた原因であるといえる。さらに Au を含めた Si-Si の構造が、750K で鎖状に長く形成するのに対して、1200K では球状に形成することもわかった。

構造と化学結合の関連性

これまで様々な幾何学的な情報をもとに、Au-Si 系の融点近傍の構造の特徴について述べてきた。これとは別に、電荷密度分布から化学結合について調べることが可能である。温度依存性に着目し、750K と 1200K の電荷密度分布を調べた。図 13 が 750K、図 14 が 1200K である。電荷密度が高い方から低い方へ、青～赤～黄と表している。この 2 種類の電荷密度分布を比較すると、高温では原子の動きを束縛するように原子間に化学結合を作り、低温では逆に電荷が原子の周辺に局在し、原子が系の中を自由に動き回ることができるように電荷が分布している。したがって、このような電荷分布の違いが融点降下に寄与しているのではないかと考察できる。

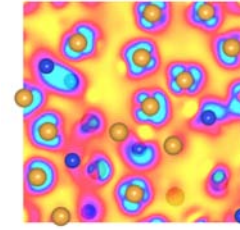


図 13: 750K で観測された電荷密度分布

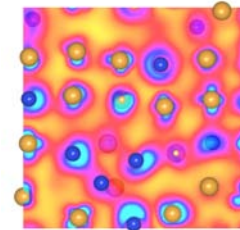


図 14: 1200K で観測された電荷密度分布

4 まとめ

本研究から、以下のような Au-Si 共晶合金の融点近傍における構造の特徴がわかった。

- 1 . Au-Si 系で Au_4Si のメタン型構造は存在しない
- 2 . 純粋な液体状態の Au の配置の Si への置換と Si 周辺における Au の再配列
- 3 . Si-Si の周囲の Au による構造の温度依存性
- 4 . 融点直上では、電荷が原子の周辺に局在する

参考文献

- [1] T. Narusawa, S. Komiya and A. Hiraki: Appl. Phys. Lett. (1973) 389-390.
- [2] S. Takeda, H. Fujii, Y. Kawakita, Y. Kato, S. Fujita, Y. Yokota and S. Kohara: Materials Science and Engineering A449-451 (2007) 590-593.
- [3] G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B 47 (1993) 558-561; ibid. 49 (1994) 14251-14269.
- [4] G. Kresse and J. Furthmüller: Comp. Mat. Sci. 6 (1993) 15-50.
- [5] G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B 54 (1996) 11169-11186.
- [6] G. Kresse and J. Hafner: J. Phys.: Condens. Matter 6 (1994) 8245-8257.