

亜鉛析出過程における亜鉛原子の挙動および 電子状態の密度汎関数法による研究

学位論文内容の要旨

亜鉛は鋼板を腐食から守るめっき材料として、また各種電池の活物質として広く用いられている。また、近年では電子機器などの小型化に伴い、亜鉛ウィスカーによる電子回路の端子間短絡、LSI 内部の微小電極間での金属マイグレーションなどの問題も発生している。こうした現象の本質的な理解のためには、亜鉛の析出過程の機構を原子スケールで把握することが必要であり、亜鉛原子同士の相互作用を支配している電子軌道やエネルギー状態を知ることが重要である。しかし、析出中の亜鉛原子の挙動や電子状態はまだ不明な部分が多い。

本論文では密度汎関数 (DFT) 法を用い、亜鉛ナノクラスターの電子構造と亜鉛原子同士の結合力の関係、亜鉛表面における吸着亜鉛原子の表面拡散挙動と電子状態との関係、結晶格子に取り込まれた亜鉛原子の電子状態、さらに亜鉛金属表面に対する添加剤など化学種の吸着状態と吸着亜鉛原子の表面拡散に与える影響等について詳細な検討を行った。

本論文は全 8 章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第 1 章は序論であり、本論文で対象としている金属析出素過程の重要性と原子レベルの亜鉛析出過程測定の実状について述べるとともに、本論文の目的を示した。

第 2 章では、分子のシュレーディンガー方程式、近似法、基底系など分子軌道法の基礎と計算法、エネルギーの評価方法、ポテンシャルエネルギー曲線、ポテンシャルエネルギー面など計算結果の評価解析法について記述した。

第 3 章では、析出核としてのナノサイズの亜鉛クラスター (Zn_n , $n = 1 - 32$) について *ab-initio* および DFT 計算を行い、最小結合長、平均結合エネルギー、4p 電子稠度 (N_{4p}) のクラスターサイズ依存性、および電子状態と亜鉛原子同士の結合エネルギーとの関係を明らかにした。また 4s 軌道の電子が 4p 軌道に励起することで 4p 由来の結合性軌道が形成されるとともに、4s 由来の反結合性軌道を占有する電子が減少することで亜鉛原子同士の結合に寄与することを示し、その寄与の強さを 4p 電子稠度から推定できることを示した。さらに、クラスター中心部の亜鉛原子はマイナスに、表面の亜鉛原子はプラスに分極していることを示し、ナノクラスター内部では荷電の分極が起きていることを示した。

第 4 章では、吸着亜鉛原子の自己表面拡散挙動の詳細を明らかにするため、亜鉛クラスター上を吸着原子が移動するというモデルを用いて DFT 計算を行い、吸着亜鉛原子のポテンシャルエネルギー面を得た。この結果より、Zn(001) 表面上の吸着亜鉛原子の安定サイトは bridge サイトで吸着エネルギーは 0.26~0.56 eV、表面拡散の活性化エネルギーが小さな経路は 3-fold サイトであり活性化エネルギーは 10~60 meV であるという知見が得られた。しかし、ポテンシャルエネルギー面はク

ラスタの大きさや形状の影響を受け、 Zn_{12} や Zn_{18} クラスターでは吸着亜鉛原子がクラスター中央部で不安定になるなど、クラスターモデルで表面拡散をシミュレートする際の問題点も明らかにした。

第5章では、クラスタの大きさや形状の影響を排除する目的で、周期境界条件による表面モデルを用いた DFT 計算を行い、吸着亜鉛原子の安定サイト、吸着エネルギー、表面拡散活性化エネルギー、電子状態などを明らかにした。 $\text{Zn}(001)$ テラス上の安定サイトは 3-fold サイトでその吸着エネルギーは 529 meV、表面拡散活性化エネルギーは 44 meV と非常に小さかった。またステップ近傍の安定サイトは on-top サイトで吸着エネルギーは 529 meV、ステップに沿った移動の活性化エネルギーは 2 meV と極めて小さく、ステップからテラスに移動するための活性化エネルギーは 263 meV であった。さらにキンク近傍の安定サイトは結晶格子位置付近であり吸着エネルギーは 935 meV であった。これらの結果から $\text{Zn}(001)$ 表面上の吸着亜鉛原子はテラス上およびステップに沿った拡散移動が容易であると予想され、亜鉛電析におけるエピタキシャルな結晶成長を説明する TSK(テラス-ステップ-キンク) モデルの妥当性を説明することができた。さらに、亜鉛単結晶上の小片形成の実験報告と本研究の DFT 計算結果との比較を行い、実験結果から推定されたホッピング速度 $3.1 \sim 3.4 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ に対し本計算結果では $3.0 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ が得られ、温度など系の条件の差異を考慮すると悪くない一致を示した。このほか、吸着亜鉛原子の拡散移動にともなう N_{4p} の変化に関して考察を行った。

第6章では、亜鉛六方晶結晶クラスターの DFT 計算を行い、その電子状態と結晶形状との関係を検討した。その結果、亜鉛原子の 4p 電子稠度は、各亜鉛原子の配位数との関係として整理されること、同程度のサイズのクラスターでも四面体を組み合わせた構造よりも六方晶結晶構造の方が HOMO-LUMO ギャップが小さいことなどを示した。

第7章では、実際の電析過程で重要となる水や添加剤などの亜鉛表面への吸着状態を計算し、これらが吸着亜鉛原子の表面拡散に与える影響を検討した。吸着亜鉛原子の上にさらに他の化学種が吸着すると吸着亜鉛原子と亜鉛表面の結合エネルギーが大きくなったが、表面拡散の活性化エネルギーは化学種が存在しない場合と比べてほとんど変化しなかった。一方、化学種自体の亜鉛表面の拡散活性化エネルギーは、水分子の 10 meV からシアン化物イオンの 230 meV まで幅広い値を取っており、この値の大きな化学種は亜鉛表面上を拡散移動しにくいため、その立体障害によって吸着亜鉛原子の拡散移動を阻害することによってエピタキシャル成長に乱れを生じさせ、新たな結晶核を形成させ易くする結果、結晶粒の小さな析出物組織が得られると推定された。

第8章は本論文の総括である。

以上、本論文では亜鉛の析出過程に関して、核形成からナノクラスター、結晶状態までの電子状態やこれらの上の亜鉛原子の吸着・表面拡散挙動、拡散経路と活性化エネルギーの詳細について明らかにした。また亜鉛原子同士の結合に対する 4p 軌道の励起の寄与、結晶中の亜鉛原子の 4p 電子稠度の配位数依存性、亜鉛表面に吸着した化学種による亜鉛自己表面拡散への影響等に関する新しい知見を示した。

学位論文審査の要旨

主査	准教授	安住和久
副査	教授	市川恒樹
副査	教授	毛利哲夫
副査	准教授	佐藤信一郎

学位論文題名

亜鉛析出過程における亜鉛原子の挙動および 電子状態の密度汎関数法による研究

亜鉛は鋼板の耐食めっき材料や各種電池の活物質として広く用いられている一方で、近年では亜鉛ウィスカーによる電子回路短絡などの問題も発生している。こうした現象の本質的な理解のためには、亜鉛の析出機構を原子スケールで把握することが必要であり、亜鉛原子同士の相互作用を支配している電子軌道やエネルギー状態を知ることが重要である。しかし、析出中の亜鉛原子の挙動や電子状態は不明な部分が多い。

本論文では密度汎関数 (DFT) 法を用い、亜鉛ナノクラスターの電子構造と亜鉛原子間結合力の関係、亜鉛表面における吸着亜鉛原子の表面拡散挙動と電子状態との関係、結晶格子に取り込まれた亜鉛原子の電子状態、さらに亜鉛表面に対する各種化学種の吸着が吸着亜鉛原子の表面拡散に与える影響等について詳細な検討を行った。

第1章は、本論文で対象としている金属析出素過程の重要性と原子レベルの亜鉛析出過程の測定の現状、および本論文の目的について述べている。

第2章では、分子のシュレーディンガー方程式、近似法、基底系など分子軌道法の基礎と計算法、エネルギーの評価方法、ポテンシャルエネルギー曲線およびエネルギー面など計算結果の評価解析法について記述した。

第3章では、析出核としての亜鉛ナノクラスター ($\text{Zn}(n), n = 1 \sim 32$) について *ab-initio* および DFT 計算を行い、最小結合長、平均結合エネルギー、4p 電子稠度 (N_{4p}) のクラスターサイズ依存性、電子状態と亜鉛原子同士の結合エネルギーとの関係を明らかにした。また 4s 軌道電子が 4p 由来の結合性軌道に遷移することで亜鉛原子同士の結合に寄与し、その寄与の強さを N_{4p} の値から推定できることを示した。さらにナノクラスターが中心部で負に、表面で正に分極していることを示した。

第4章では、吸着亜鉛原子の表面自己拡散挙動の詳細を明らかにするため、亜鉛クラスター上を吸着原子が移動するモデルを用いて DFT 計算を行い、吸着原子のポテンシャルエネルギー面を得た。この結果より、 $\text{Zn}(001)$ 表面上における吸着原子の安定サイトは bridge サイトで吸着エネルギーは 0.26~0.56 eV、表面拡散活性化エネルギーが 10~60 meV という知見が得られた。しかし、ポテンシャルエネルギー面はクラスターサイズや形状の影響を受け、 $\text{Zn}(12)$ や $\text{Zn}(18)$ クラスターでは吸着原

子がクラスター中央部で不安定になるなどの問題点も明らかにされた。

第5章では、クラスターサイズや形状の影響を排除するために周期境界条件による表面モデルを用いて計算を行った。Zn(001) テラス上の安定サイトは 3-fold サイトで吸着エネルギーは 529 meV、表面拡散活性化エネルギーは 44 meV と非常に小さかった。またステップサイトの吸着エネルギーは 529 meV、拡散活性化エネルギーは 2 meV と極めて小さく、ステップからテラスへの移動の活性化エネルギーは 263 meV であった。さらにキンク近傍の安定サイトは結晶格子位置付近であり吸着エネルギーは 935 meV であった。これらの結果から、Zn(001) 表面上の吸着亜鉛原子はテラス上およびステップに沿った拡散移動が容易であり、亜鉛電析におけるエピタキシャルな結晶成長を説明する TSK(テラス-ステップ-キンク) モデルの妥当性を説明できた。さらに本計算結果で得られた表面拡散のホッピング速度を亜鉛単結晶上の小片成長から得られた実験値と比較し、計算結果の妥当性を検証した。

第6章では、亜鉛六方晶結晶クラスターの電子状態と結晶形状との関係を検討し、亜鉛原子の $N4p$ の値は各亜鉛原子の配位数との関係として整理されること、HOMO-LUMO ギャップの結晶構造依存性などを示した。

第7章では、実際の電析過程で重要あとなる水や添加剤などの吸着状態が吸着亜鉛原子の表面拡散に与える影響を検討した。吸着亜鉛原子上に他の化学種が吸着すると吸着エネルギーが大きくなったが、表面拡散活性化エネルギーはほとんど変化しなかった。一方、化学種自体の表面拡散活性化エネルギーは、水分子の 10 meV からシアン化物イオンの 230 meV まで幅広い値を示し、化学種によっては吸着亜鉛原子の表面拡散を阻害することでエピタキシャル成長に乱れを生じさせ、新たな結晶核を形成させて結晶粒の小さな析出物組織が得られる原因になると推定された。

第8章は本論文の総括である。

これを要するに、筆者は、亜鉛析出の素過程である亜鉛原子の吸着・表面拡散挙動、拡散経路と活性化エネルギーの詳細、析出核となるナノクラスターの結晶状態と電子状態との関係、亜鉛原子同士の結合程度、結晶構造や欠陥などの指標としての $4p$ 電子稠度の有用性、各種化学種の表面吸着と亜鉛自己表面拡散への影響等に関する新しい知見を示すなど、量子計算を用いて電析過程を原子レベルから解析する手法を示したことで工学技術に対し寄与するところ大なるものがある。よって筆者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。