分子動力学法によるアルミニウム粒界—表面会合部の 構造および形成エネルギーの解析†

北村 隆行* 梅野 宜崇** 岡部 基彦***

Analysis on Structure and Formation Energy of Junction of Grain Boundary and Surface in Aluminum by Molecular Dynamics

by

Takayuki KITAMURA*, Yoshitaka UMEMO** and Motohiko OKABE***

Atomic disorder causes characteristic mechanical property in a crystallographic material. Since atoms near a junction of interfaces are instable, it is important to comprehend the properties in connection with atomic structure. In this study, the atomic structure and the formation energy of $\Sigma 5$ tilt grain boundary, (100) surface and their junction in aluminum are analyzed by molecular dynamics simulation based on the Effective Medium Theory (EMT). The results obtained are summarized as follows. (1) The grain boundary energy and the surface energy obtained are 0.476 J/m^2 and 0.921 J/m^2 , respectively. (2) The structure on the (100) surface near the junction is identified. The formation energy of their junction calculated is $7.76 \times 10^{-10} \text{ J/m}$.

Key words: Molecular dynamics, Atomic structure, Grain boundary, Surface, Junction of interfaces, Aluminum, Formation energy

1 緒 言

近年、微細加工技術の進歩に伴い、原子レベルまで精密に制御された電子デバイスなどの開発が進められている。^{1), 2)} このような微小材料では、界面や表面の割合が多いため、それが材料の特性に大きく影響したり、特有の現象を助長することがある。³⁾ このような界面・表面の特性は、バルク中と異なる原子構造をとることに深い関連がある。複数の界面が会合する部分や界面と表面が会合する部分では原子構造がより複雑となるため、微小材料の性質に大きな影響を及ぼす。したがって、界面や表面の会合部における原子構造を明らかにすることが重要である。

STM や AFM などの高性能な顕微鏡を用いて材料表面の原子配列を直接観察することが可能となってきた。⁴⁾ が、材料内部の原子構造を立体的に観察することは不可能に近い。一方、分子動力学法などの原子シミュレーションを用いれば、実験では観察することが困難な材料内部における局所的な原子の挙動を知ることができ、粒界や表面の会合部における原子構造の解明に有効である。⁵⁾ とくに、有効媒質理論 (Effective Medium Theory; EMT)^{6), 7)} などの電子密度分布を考慮した多体ポテンシャル関数の開発により、粒界や表面のような不均質な部位についても比較的高精度な解析が可能となっている。^{8), 9)} 例えば、アルミニウムの表面や粒界についての解析が行われてい

るが、これらの会合部の構造についてはほとんど調べられていない。

そこで、本研究ではアルミニウムの粒界と表面の会合部における原子構造を明らかにすることを目的として、EMT ポテンシャルに基づく分子動力学法を用いたシミュレーションを行った。

2 解 析 方 法

2・1 解析モデル

EMT を用いてアルミニウムの (100) 表面および $\Sigma 5$ 傾角粒界を解析した例があるが、^{8), 9)} 粒界—表面会合部のエネルギーを正確に評価するため、粒界および表面についても同じ手法で解析を行った。解析に用いたモデルは以下のとおりである。

(A) $\Sigma 5$ 傾角粒界モデル: Fig. 1 に示すように、 $\langle 100 \rangle$ 軸を回転中心とし、2つの Al 単結晶をそれぞれ $\pm 18.44^\circ$ 回転し、(013) 面と(01 $\bar{3}$) 面を重ね合わせて $\Sigma 5$ 傾角粒界を作成した。Fig. 2 (a) のシミュレーションセルを用い、 x, y, z 方向に周期境界条件を課した。ただし、安定配置を求めるため粒界近傍の原子構造が少しずつ異なる Fig. 3 に示す3つのモデルについて解析した。Fig. 3 は x 軸方向から見た2原子層であり、シミュレーションセルには x 方向にこれらの層を交互に10層配置した。モデル A-1 (Fig. 3 (a)) では、原子を fcc 格子位置に配置した。モデル A-2 (Fig. 3 (b)) では、モデル A-1 の接近した原子

† 原稿受理 平成 10 年 9 月 18 日 Received Sep. 18, 1998

* 正 会 員 京都大学大学院工学研究科機械物理工学専攻 〒606-8501 京都市左京区吉田本町, Dept. of Engineering Physics and Mechanics, Kyoto Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501

** 正 会 員 京都大学大学院 〒606-8501 京都市左京区吉田本町, Graduate Student, Kyoto, Univ., Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501

*** (株)東芝 〒183-8511 府中市東芝町, Toshiba Corp., Toshiba-cho, Fuchu, 183-8511

対 ($a_{11} \sim a_{16}$) の一方を取り除き, 他方を粒界面上 ($a_{21} \sim a_{26}$) に配置した. モデル A-3 (Fig. 3 (c)) では, モデル A-2 において原子密度が低い○で囲んだ領域に原子 ($a_{31} \sim a_{36}$) を配置した.

(B) (100) 表面モデル (モデル B) : Fig. 2 (b) に示すシミュレーションセルを用い, y および z 方向に周期境界条件を課した. 表面は (100) 面である.

(C) $\Sigma 5$ 傾角粒界と (100) 表面の会合モデル (モデル C) : Fig. 3 (b) のモデル A-2 と同じ原子配置 (シミュレーションセル) を用い, y および z 方向に周期境界条件を課した. このモデルにおける原子の初期配置を Fig. 4 に示す. Fig. 4 (a) は Fig. 3 と同様に, y - z 平面に平行な 2 原子層を x 方向から見たものであり, Fig. 4 (b) (モデル C-1) と Fig. 4 (c) (モデル C-2) は y 方向から見たものである. モデル C-1 は Fig. 4 (a) の○印で示した原子層が表面となっているのに対して, モデル C-2 は○印の原子層が表面となっている.

Table I に各モデルの原子数および基本セルの大きさを整理して示す.

2・2 シミュレーション条件

上述のモデルを初期配置として分子動力学法によって安定原子配置を求めた. 解析は, NPT アンサンブル (原子数, 圧力, 温度一定条件) で行った. 圧力制御には Parrinello-Rahman 法^{10), 11)} を用い, 温度制御には能勢法¹²⁾ を用いた. 数値積分の時間ステップは 1fs とし, 温度 T は 10K とした.

原子間ポテンシャルは, 有効媒質理論 (EMT)^{6), 7)} によって評価した. EMT は, 電子密度分布がバルクにおけるものと大きく異なる表面や界面などの不均質な部位の原子構造を精度良く解析できる多体ポテンシャルである.⁶⁾ 著者らも第一原理解析との比較により粒界の構造を良好に再現できることを前報¹³⁾ において確認している.

3 解析結果および考察

3・1 $\Sigma 5$ 傾角粒界の構造

モデル A-1 ~ 3 の緩和過程における 1 原子あたりのポテンシャルエネルギー値の変化を Fig. 5 に示す. モデル A-1 では, エネルギーは $t = 1000$ fs 程度まで大きな変動を繰り返しながら減少し, 1000fs 以降ではほぼ収束している. しかし, 振動は 3000fs 程度においても消えず, その収束値は他のモデルに比べて最も高い. モデル A-3 では, 大きな振動はみられず, エネルギーは 1000fs 程度でモデル A-1 よりやや低い値に収束している. モデル A-2 では, エネルギーは初期状態からの変化は小さく, その収束値は 3 モデルの中で最も低い.

モデル A の緩和後における原子配置を Fig. 6 に示す. モデル A-1 (シミュレーション No.1 : Fig. 6 (a)) では, 粒界近傍の原子配置が乱れており, 不安定な構造であることがわかる. モデル A-1 については初期速度が異なる条件で複数回シミュレーションを行ったが, 安定した粒界が得られない場合があった. モデル A-2 と A-3 (Fig.

Table I. Number of atoms and cell size in the simulation models.

	Number of atoms	Size of unit cell ($L_x \times L_y \times L_z$)
Model A-1,3	1200	$5.0a \times 4.7a \times 12.6a$
Model A-2	1170	$5.0a \times 4.7a \times 12.6a$
Model B	1000	$9.5a \times 5.0a \times 5.0a$
Model C-1	2226	$9.0a \times 3.2a \times 12.6a$
Model C-2	2220	$9.0a \times 3.2a \times 12.6a$

Fig. 1. Schematic illustration of $\Sigma 5$ tilt grain boundary model.

Fig. 2. Simulation cell.

6(b) と(c)) では, 原子配置は初期から大きな変化は認められなかった.

粒界エネルギーは, 粒界の有無によるヘルムホルツの自由エネルギー F の差から求められる. $T \sim 0$ では F はポテンシャルエネルギー E にほぼ等しいため, E の収束

Fig. 3. Configuration of atoms in the $\Sigma 5$ tilt grain boundary models.

Fig. 4. Configuration of atoms in the junction model.

値より粒界エネルギーを評価することができる。本研究では、エネルギーが安定した緩和開始後 5ps から 10ps の平均を収束値とした。粒界エネルギー E_{GB} は

$$E_{GB} = \frac{\langle E \rangle - E_{b0}N}{2S_{GB}} \quad (1)$$

で表される。ここで、 E_{b0} はバルク中の原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーであり、温度 $T = 10K$ 、圧力 $P = 0MPa$ における単結晶バルクのシミュレーションを行って求めた値 $E_{b0} = -5.248 \times 10^{-19}J$ を用いた。 S_{GB} は 1 つの粒界面の面積であり、解析対象のセル中には粒界面が 2 つ含まれるので、セル中の粒界面積は $2S_{GB}$ である。

モデル A-1 ~ 3 より求めた粒界エネルギー E_{GB} を Table II に示す。モデル A-2 が最も安定であり、粒界エネルギーは $E_{GB} = 0.476J/m^2$ である。実験より計測されたアルミニウムの粒界エネルギーは $0.324J/m^2$ と報告されてい

る。¹⁴⁾ ただし、粒界構造は特定されておらず、温度 723K における結果である。温度が下がるとともに粒界エネルギーは上昇する傾向がある。¹⁴⁾ その変化率は 723K において $-1.2 \times 10^{-4} J/m^2K$ 程度であることが指摘されており、¹⁴⁾ これをそのまま当てはめると 10K 近傍では粒界エネルギーは $0.4J/m^2K$ を越える。また、粒界エネルギーや表面エネルギーは高温における零クリープ試験や粒界溝底の開口角等の微妙な測定によって決定されている。したがって、その値や温度に対する変化率について測定できるのは高温のみであり、かつ、その測定精度にも自ずから限界がある。これらを総合すると、上述のシミュレーション結果はほぼ妥当であると判断できる。

3・2 (100) 表面の構造

モデル B におけるポテンシャルエネルギーの変化を Fig. 7 に示す。1000fs 以降はエネルギーの振動は小さ

く、ほぼ一定値となっている。また、Fig. 8 に示す緩和後の原子配置にも、大きな構造変化は認められない。これは、(100) 表面が安定であることを示している。

表面エネルギー E_s は粒界エネルギーと同様の手順によって求められる。本解析では、 $E_s = 0.921 \text{ J/m}^2$ と評価された。実験によって求められたアルミニウム（表面方位は特定されていない）の 873K における表面エネルギーは 0.866 J/m^2 であり、873K における温度に対する変化率は $-5.0 \times 10^{-4} \text{ J/m}^2 \text{ K}$ と報告されている。¹⁵⁾ そのまま外挿すると低温では 1.0 J/m^2 を越える程度になり、粒界の項で述べた実験精度等を勘案すると本シミュレーション結果は妥当であると考えられる。

3・3 界面会合部の構造

Fig. 9 (a) はモデル C-1 の緩和後の原子構造を x 方向

Fig. 5. Change in potential energy per atom in the $\Sigma 5$ grain boundary model.

Table II. Grain boundary energy in the models A-1-3.

Model	Grain boundary energy E_{GB}
A-1	0.852 J/m^2
A-2	0.476 J/m^2
A-3	0.648 J/m^2

Fig. 6. Relaxed configuration of atoms in the $\Sigma 5$ grain boundary models.

から見たものである。この図から、粒界面と表面の会合部近傍で原子構造が乱れていることがわかる。しかし、この乱れは表面の原子層だけに限られ、2 層目では視認できない。Fig. 9 (b) は、この表面の原子層を x 方向（表面側）から見たものである。各原子の x 方向への変位を色をつけて表しており、色の濃いものほど手前にある（すなわち表面から外側に変位している）ことを示す。この図から、表面の原子層では粒界近傍の原子が隆起しており、その外側が逆に陥没していることがわかる。

Fig. 10 (a) はモデル C-2 の緩和後の原子構造を x 方向から見たものである。モデル C-1 と異なり、モデル C-2 では表面のみならず内側の原子層にも原子構造の乱れが見られる。Fig. 10 (b) は、表面の原子層を x 方向から見たものであり、Fig. 9 (b) と同様に各原子の x 方向への変位を色をつけて表している。粒界との会合部の原子が陥没しているが、その他の原子の x 方向への変位は認められない。

モデル C-1 と C-2 緩和過程におけるポテンシャルエネルギーの変化を Fig. 11 に示す。ポテンシャルエネルギーは初期の約 100fs の間に減少するが、その後は微小な振動を繰り返す。 $T = 4000 \text{ fs}$ 以降はほぼエネルギーは安定しており、原子 1 個あたりのポテンシャルエネルギーはモデル C-1 の方が低いことがわかる。

界面会合部のエネルギーは、式 (1) を拡張して次式より定義できる。

$$E_j = \frac{1}{4L_j} (\langle E \rangle - E_{b0}N - 2E_{GB}S_{GB} - 2E_sS_s) \quad (2)$$

ここで、 L_j は緩和後の基本セルの y 方向の大きさであり、 $4L_j$ は基本セルに含まれる界面会合部の長さである。モデル C-1 および C-2 により求めた粒界と界面の会合部のエネルギー E_j を Table III に示す。界面会合部のエネルギーはモデル C-1 の方が低く、モデル C-2 のそれに比べて安定な構造であることがわかる。

ここで提案した会合部エネルギーは、エネルギーの線

Fig. 7. Change in potential energy per atom in the surface model.

Fig. 8. Relaxed configuration of atoms in the surface model.

密度の単位として表示される。同様の表示が線状欠陥である転位の自己エネルギーに用いられる。刃状転位の自己エネルギーは概ね下式によって評価できる¹⁶⁾ことが知られている。

$$E = \frac{\mu r^2}{\pi} \left(1 + \frac{1}{4} \log \frac{r_1}{r_0} \right) \quad (3)$$

ここで、 μ は剛性率、 b はバーガースベクトルの大きさ、 r_1 は転位の平均間隔、 r_0 は転位芯の大きさである。 $r_1/r_0 = 10^{-5}$ 程度¹⁷⁾として、アルミニウムに対する値 $\mu = 2.4 \times 10^8 \text{ J/m}^2$ 、 $b = 2.86 \times 10^{-10} \text{ m}$ を代入すると、自己エネルギーとして $2.5 \times 10^{-11} \text{ J/m}$ が得られる。これより、会合部のエネルギーは転位の自己エネルギーより10倍以上大きいことがわかる。

4 結 言

粒界と表面の会合部の原子構造を明らかにすることを目的として、アルミニウムの $\Sigma 5$ 傾角粒界、(100)表面、およびこれらの会合部に関して EMT ポテンシャルに基づく分子動力学シミュレーションを行った。得られた結果を以下に示す。

- (1) $\Sigma 5$ 傾角粒界の安定構造を求めた。粒界エネルギー E_{GB} は 0.476 J/m^2 と評価された。
- (2) (100) 表面は安定な表面であり、原子構造の乱れは小さい。表面エネルギー E_s は 0.921 J/m^2 と求められた。
- (3) $\Sigma 5$ 傾角粒界と(100)表面の会合部では原子構造に乱れが生じ、表面に凹凸が形成される。界面会合部のエネルギー E_j は $7.76 \times 10^{-10} \text{ J/m}$ である。

Fig. 9. Relaxed configuration of atoms in the model C-1.

Fig. 10. Relaxed configuration of atoms in the model C-2.

Fig. 11. Change in potential energy per atom of junction models.

Table III. Formation energy of junction of grain boundary and surface in the models C-1 and C-2.

Model	Formation energy of junction of grain boundary and surface E_j
C-1	$7.76 \times 10^{-10} \text{ J/m}$
C-2	$8.11 \times 10^{-10} \text{ J/m}$

参 考 文 献

- 1) 例えば, 宮本明編著, “原子・分子で理解する固体表面現象”, p.39 (1996) 培風館.
- 2) 例えば, 小野嘉之, “メゾスコピック系の不思議”, p.13 (1995) 丸善.
- 3) 西川精一, “金属を知る”, p.68 (1995) 丸善.
- 4) 宮本明編著, “原子・分子で理解する固体表面現象”, p.11 (1996) 培風館.
- 5) 上田 顯, “コンピュータシミュレーション” (1990) 朝倉書店.
- 6) K. W. Jacobsen, J. K. Nørskov and M. J. Puska, *Phys. Rev.*, **B**, **35**, 7423 (1987).
- 7) Stoltze, P., *J. Chem. Phys.*, **92**, (1981), 6306.
- 8) 斎藤賢一, 北川 浩, 中谷彰宏, 尾方成信, *材料*, **46**, 238 (1997).
- 9) S. Ogata, H. Kitagawa, Y. Maegawa and K. Saitoh, *Computational Materials Science*, **7**, 271 (1997).
- 10) M. Parrinello and A. Rahman, *J. Appl. Phys.*, **52**, 7182 (1981).
- 11) M. Parrinello and A. Rahman, *Phys. Rev. Lett.*, **45**, 1196 (1980).
- 12) S. Nose, *J. Chem. Phys.*, **81**, 511 (1984).
- 13) 北村隆行, 梅野宜崇, 日本機械学会論文集, **A-64**, 2463 (1998).
- 14) L. E. Murr, “Interfacial Phenomena in Metals and Alloys”, p.131 (1975) Addison-Wesley Publishing Company.
- 15) L. E. Murr, “Interfacial Phenomena in Metals and Alloys”, p.101 (1975), Addison-Wesley Publishing Company (1975).
- 16) 日本金属学会金属結晶分科会編, “転位論の金属学への応用”, p.10 (1957) 丸善.
- 17) M. S. Ashby, *Acta Metall.*, **20**, 887 (1972).