薄膜の溶融・凝固過程における表面形状と微視構造変化の 分子動力学シミュレーション*

上 原 拓 也^{*1}, 井 上 達 雄^{*2}

Molecular Dynamics Simulation of Change in Surface Shape and Microstructure of Thin Film during Melting and Solidification Processes

Takuya UEHARA and Tatsuo INOUE

Changes in surface shape and microstructure of a thin film induced by heating and cooling are simulated by means of molecular dynamics method. A simple three-dimensional model of iron atoms as an example of bcc metal with periodic boundary conditions is employed to identify the temperature for melting and crystallization and the rate by use of Finnis-Sinclair potential function. Simulations during heating and cooling processes of a thin film are carried out with a model which has free surface and fixed boundary in one direction and periodic boundaries in the other two directions being a model of optical disk of phase-change type used in DVD system. A rippled shape of the surface is observed when a concentrated part of the surface is heated to be molten state, while planar surface is achieved by flat heat source. Such behavior depends on the difference in the surface tension and surface energy. The surface tension decreases as increasing temperature, and the tension of solidified crystal reveals to be larger than that of liquid. The potential energy near the molten surface gives higher value than that of the bulk, and it may minimize the surface area. Amorphous structure is obtained by rapid cooling of the molten region while it becomes crystallized by moderate cooling, which causes the small amorphous spot on the surface corresponding to a memory digit, and the digit vanishes by the subsequent reheating.

Key Words: Molecular Dynamics, Thin Film, Melting, Solidification, Crystallization, Amorphous, Surface Tension

1. 緒 言

近年の社会の情報化に伴って大容量の情報記録装置の開発が盛んに行われている。情報記録装置としては磁気ディスクや磁気テープが主流であったが、最近は光ディスクが注目されている。なかでもDVDなどで応用されている相変化型と呼ばれるものは、高密度、装置の簡便性などから今後のさらなる開発が期待されている⁽¹⁾⁻⁽⁴⁾。相変化型光ディスクでは、結晶質の記録膜上に非晶質のスポットが情報として記録されている。この記録過程では、記録膜をレーザーによって溶融させ、その後の冷却によって溶融部分が非晶質化することを利用している。また、非晶質部分にやや弱いレーザーを照射して加熱すると、この部分の結晶化がおこり、記録の消去も行うことができる。したがって光ディスクの開発においては、結晶化/非晶質化という相変態挙動を知ることが重要な課題のひとつである。しかし、実際にはこの現象がきわめて短時間に起こることや、記録マークがサブミクロンオーダーであることなどから、相変化過程を直接観察することは困難である。そこで計算機によるシミュレーションが有効となる。

相変化型光ディスクの記録過程のシミュレーションでは、

レーザーに関する光学的研究や材料の合金成分などに関する化学的研究に加え、結晶化/非晶質化のメカニズムに関する研究が必要である。従来は、結晶化率を求める Johnson-Mehl-Avrami の式と熱伝導方程式を用いて結晶と非晶質の生成を計算する試みがなされているが⁽¹⁾、そこで要求される核生成速度や核成長速度などは実験によって測定することが困難であり、シミュレーション結果から逆問題的に決定されている。そこで分子動力学法などを用いた解析を行うことによって結晶化/非晶質化の原子レベルからの解析を行うことは、この分野の研究に対しても重要な意義をもつ。

分子動力学法による結晶化/非晶質化に関する研究は従来から多くなされており、Ueda らは、簡単な2体間の斥力ポテンシャルを用いて固液共存状態を再現し、数原子層からなる固液界面のシミュレーションを行っている⁽⁵⁾。また、Broughton らは、Lennard-Jones ポテンシャルを用いて結晶化速度に関する研究を行っている⁽⁶⁾。さらに、中谷らは Finnis-Sinclair ポテンシャルを用いて Fe の急冷過程のシミュレーションを行い、非晶質構造についての詳細な研究を行っている⁽⁷⁾。筆者らは、溶融・凝固と熱伝導に関して、潜熱の同定や熱応力の発生など、温度、応力および相変態の相互作用についてのシミュレーションを行い、連続体力学的見地からの結果と比較、考察している⁽⁸⁾⁻⁽⁹⁾。しかし、分子動力学法では、そこ

* 原稿受付 1998 年 2 月 20 日。

^{*1} 正員、京都大学大学院 (〒606-8501 京都市左京区吉田本町)。

^{*2} 正員、京都大学大学院エネルギー科学研究科。

で扱うことのできる対象が微小、短時間の現象に限られることから、実用的な面での研究へは適用例が少ない。しかし、前述の光ディスクのような先端分野では原子レベルの解析が要求されつつあり、これらの分野は分子動力学法の実用的な研究への適用の一例としても期待される。

そこで本研究では、薄膜における溶融と結晶化／非晶質化に関する基礎的な知見を得るため、薄膜表面の加熱・冷却過程のシミュレーションを行い⁽¹⁰⁾、表面形状の変化と微視構造の変化に関して考察する。ポテンシャルには既に非晶質構造が得られることが確認されている⁽⁷⁾ Finnis-Sinclair ポテンシャルを用いる。はじめにこのポテンシャルでの融点、結晶化速度などに関する基礎的な計算を行った後、薄膜モデルの加熱による溶融と表面形状の変化、および冷却による結晶化／非晶質化のシミュレーションを行う。最後に、加熱による溶融、急冷による非晶質化、および再加熱による非晶質部の結晶化を連続的に行う過程のシミュレーションを行う。

2. 分子動力学法によるシミュレーション

本研究では、原子間の相互作用は Finnis と Sinclair によって提案された FS ポテンシャル⁽¹¹⁾ によって表されるものとする。1 原子あたりのポテンシャル ϕ は多体項 ϕ^n と二体項 ϕ^2 の和で表され、系全体のポテンシャル Φ は全原子に対する和として表される。すなわち、

$$\Phi = \sum_I \phi_I = \sum_I (\phi_I^n + \phi_I^2) \quad (1)$$

また、 ϕ_I^n と ϕ_I^2 はそれぞれ次のように表される。

$$\phi_I^n = -A\sqrt{\rho_I} \quad (2)$$

$$\rho_I = \sum_{J \neq I} \psi(r_{IJ}) \quad (3)$$

$$\psi(r) = \begin{cases} (r-d)^2 + \beta(r-d)^3/d & (r \leq d) \\ 0 & (r > d) \end{cases} \quad (4)$$

$$\phi_I^2 = \frac{1}{2} \sum_{J \neq I} V(r_{IJ}) \quad (5)$$

$$V(r) = \begin{cases} (r-c)^2(c_0 + c_1r + c_2r^2) & (r \leq c) \\ 0 & (r > c) \end{cases} \quad (6)$$

ここで ρ_I は原子 I の位置での局所的な電荷密度、 r_{IJ} は原子 I, J 間の距離である。また $A, \beta, d, c, c_0, c_1, c_2$ は材料パラメータであり、本研究では表 1 に示した Fe に対する値を用いる。

Table 1. Parameter of FS potential for iron⁽¹¹⁾.

A	1.828905 eV	c	3.4 Å	c_0	1.2371147
β	1.8	d	3.569745 Å	c_1	-0.3592185
				c_2	-0.0385607

Fig. 1. Volume and potential energy per atom at several temperature.

計算は無次元化した式で行い、計算結果についても無次元量で表す。たとえばポテンシャルエネルギーと温度については

$$\phi^* = \phi/A \quad (7)$$

$$T^* = (A/k_B)T, \text{ ただし } T = \frac{m}{3Nk_B} \sum_I v_I^2 \quad (8)$$

のように表し、無次元量には '*' をつけて表示する。ただし、 N は原子数、 m は原子の質量、 v は原子 I の速度、 k_B は Boltzmann 定数である。

3. 溶融・凝固に関する基礎的な計算

3・1 融点の計算 薄膜における溶融・凝固の計算を行う前に、前節で示した FS ポテンシャルでの融点を求める。このポテンシャルでは bcc が安定構造となるため、初期配置は bcc の格子点とし、その単位セルが x, y, z 各方向に 5 個ずつ配置された 250 原子のモデル (モデル A) を用いる。圧力は一定 ($p^* = 0$) とし、温度は速度スケール法で制御する。このとき、設定温度 $T^* = 0 \sim 0.6$ のそれぞれにおける 1 原子あたりの体積とポテンシャルエネルギーを表したのが図 1 である。いずれも $T^* = 0.045$ で不連続な分布を示しており、この温度が融点であるとみなすことができる。

3・2 等温結晶化曲線 前節では初期状態として結晶構造を与えたが、ここでは初期状態を溶融状態として計算を行

Fig. 2. Crystallization time at several temperature levels.

Fig. 3. Illustration of *model B* and change in the configuration of atoms during crystal growth.

Fig. 4. Crystal-growth time at several temperature levels.

う。モデルは前節と同じモデルを用いるが、初期状態として、前節で $T^* = 0.06$ としたときに得られた液体状態を与える。このとき、ランダムな原子配列から規則的な結晶構造に移り変わるにはある長さの時間を要する。図2は各温度において結晶構造が得られるまでに要した時間を表したものである。図中の●は結晶化が起こった時間を表し、×はその温度では50000stepまでに結晶化が起こらなかったことを表す。この図は、等温変態曲線(TTT図)として知られている変態特性と同じような傾向を表している。一般に結晶化過程は、結晶の核生成と核成長からなっているとされているが、ここで対象としたモデルは原子数が250と少ないことから、核成長に要する時間はきわめて短い。したがってここで要した時間は結晶化し得る核の生成に要した時間に対応する。図2では、温度が十分低い場合($T^* < 0.008$)、原子の運動が不活発であり、ランダムな配置から結晶構造へと移り変わるだけの運動エネルギーが得られないために、結晶化は起こらない。これは急冷によって非晶質化するという実験的事実に一致する。温度が $0.008 < T^* < 0.036$ の領域では短い時間で結晶化が起こるが、 $T^* > 0.036$ の高温になると結晶化が非常に起こりにくくなる。これは、原子の運動が活発であるため、結晶に成長するための安定な核が十分な大きさに成長する前に消滅して

しまうためである。

結晶核の生成は、ここで想定したモデルのように系内が完全に均質である場合、偶然に支配されるといえる。十分に大きなモデルでは、その核生成確率または生成に要する時間は温度によってほぼ一定の値をとると考えられるが、本研究で用いたモデルは原子数が非常に少ないため、核生成確率が各計算によってばらつきが生じる。そのため、図2のプロットにもばらつきが大きくなっている。より大きなモデルを用いることによって分布のばらつきは小さくなると考えられる。

3.3 結晶成長 次に、結晶成長に関する計算を行う。ここでの計算モデル(モデルB)を図3(a)に示す。z方向の上側は自由表面とし、外部からの作用はないものとする。z方向の最下層の原子はz方向には完全に固定するものとする。また、x, y方向には周期境界条件を与える。これは自由表面をもつ無限薄膜モデルに相当する。原子数は800である。このモデルにおいて、基板側の6層をある一定の温度 T_s^* に設定し、表面側の8層を $T^* = 0.06$ に設定する。中間の2層は緩衝領域として温度制御を行わない。この条件で3000stepの緩和計算を行った後、表面側の領域を速度スケール法によって T_s^* に強制的に冷却する場合(条件I)と、温度制御を行わず、基板側からの熱伝導によって自然に冷却される場合(条件II)について計算を行った。条件Iは全体の温度を瞬間的に一定に制御するため、熱伝導によって冷却される条件IIに比べ非現実的ではあるが、その温度での結晶成長速度を明確にしているといえる。

条件IIで温度を $T_s^* = 0.02$ にしたときの結晶成長の様子を表したのが図3(b)である。液相部の結晶化は、基板側の結晶が成長する形で進む。また、各設定温度 T_s^* に対して表面まで結晶化が完了するのに要した時間を表したのが図4である。条件I, IIともに、図2と同様な曲線を描くが、ばらつきは非常に少なく、ノーズをもった曲線上に分布する。2つの条件ではノーズ温度や上、下限温度に差が生じる。条件IIでは設定温度に達するまでに時間がかかるため、高温にしばらく保持される。その間に結晶化が進むため、低温域では条件Iよりも短時間側に分布する。また、条件Iで見られる結晶成長の下限界は見られなくなる。逆に高温域では結晶化が

Fig. 5. Illustration of *model C* and boundary conditions.

Fig. 6. Configuration of atoms and temperature after heating.

Fig. 7. Trajectory of atoms through 27500-28000 step.

Fig. 8. Change in the surface shape during heating process.

起こらない温度域にある程度の時間は保たれることから、結晶化時間は長時間側に移る。結晶化の上限温度は 20000 step までの計算では条件 II の方がやや低くなっているが、十分に長い時間をとれば両者は一致するものと考えられる。2つの条件での相違は、等温状態へ至るまでの熱伝導過程の重要性を示唆するものである。

4. 加熱過程

4・1 シミュレーションモデルと加熱条件 本節以降で用いる薄膜モデル (モデル C) を図 5 に示す。座標系は z 方向を膜厚方向とし、 x, y 方向には周期境界条件を与える。計算時間の制限から十分な原子数のモデルが与えられないため、 y 方向には 10 原子層のみを考慮した 2 次元的なシミュレーションを行う。原子の初期配置は bcc の格子点上に与え、 x, z 方向に 32×16 個の単位セルを配置する。全原子数は 5120 である。 z 方向の境界条件は、モデル B と同様に表面側は自由境界、基板側は最下層を固定する条件とする。

温度条件としては、はじめの 3000 step の間は、全体の温

度を $T^*=0.01$ として緩和計算を行った後、加熱部分の温度を $T^*=0.06$ に設定し、計算終了まで 1 step ごとに速度スケール法で制御する。このときの加熱部分を、図 5 に示した領域に設定した場合 (条件 H1) と、表面全域に設定した場合 (条件 H2) の 2 種類について行う。この領域の形状は、レーザー加熱では与えられるエネルギーの分布が Gauss 分布で近似されることを考慮し、中心部では深く、周辺部では加熱されることから決定した。これ以外の形状での計算も行ったが、加熱領域の形状による結果の大きな相違は見られなかったため、上記の 2 条件での結果のみを示す。いずれの場合も、基板側の温度制御層の温度は $T^*=0.01$ のままとし、加熱領域の温度が熱伝導によって拡散し、系全体が定常的な温度分布に達するのに十分な 28000 step までの計算を行う。

4・2 結果 図 6 は各条件での 28000 step における原子配列の x - z 平面への投影図であり、各原子の濃淡は温度を表す。また、図 7 は加熱開始後 27500~28000 step の間に原子が描いた軌跡を表したものであり、図 8 は表面形状の時間変化を表したものである。

加熱領域が溶融していることは、原子配列の乱れと原子の描く軌跡から確認できる。また、表面の形状は図 8(a) に示したように、はじめは平坦であった表面において、溶融が起こった直後はその体積膨張のために表面が膨張する。しかし、溶融領域が広がって表面の状態が定常状態に達すると、結晶領域との境界付近が膨れて中央部分は逆に窪み、表面に特徴的な凹凸が生じる。図 6(a) からは、溶融していない結晶の最上層に溶融部から原子が押し出されていることがわかる。一方、表面全域が溶融した条件 H2 の場合は図 8(b) に示したように、表面の形状は時間とともに変化するものの目立った特徴は示さず、平均的には平坦な形状となる。

4・3 考察 このような表面形状の変化は実験的にも得られている事実である⁽¹²⁾。これは、表面張力に起因するものと考えられ、Cline らは温度に依存する表面張力差から表面形状の計算を行っており、その結果を図 9 に示す⁽¹³⁾。図 6 に見られる形状はこれらの結果と一致した特徴を示しており、この表面形状の変化の要因もやはり表面張力によって説明される。

分子動力学法によって表面張力を計算する方法はいくつか提案されているが、ここでは Nijmeijer らの方法を用いる⁽¹⁴⁾。モデルとして、図 10 に示したような直方体モデル (モデル D) を考え、x, y 方向には周期境界条件、z 方向には自由境界条件を与える。ここで、図 3 と異なる点は、z 方向の上下

Fig. 9. Illustration of surface shape calculated by Cline's method.

Fig. 10. Illustration of model D and configuration of atoms in the simulation of surface tension.

面とも自由境界となっている点である。Nijmeijer の方法によると、表面張力 γ は圧力の表面における法線方向成分 p_N と接線方向成分 p_T の差で表される。すなわち、

$$\gamma = \frac{1}{2} \int_0^{L_z} \{p_N(z) - p_T(z)\} dz. \quad (9)$$

ただし、 L_z はモデルの z 方向の長さである。図 10 に示すように、モデルを z 方向に N_s 分割し、各領域 k での圧力の法線成分と接線成分の差を γ_k とすると、式 (9) は次のように表される。

$$\gamma = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{N_s} \gamma_k, \quad \gamma_k = \frac{L_z}{N_s} \{p_N(k) - p_T(k)\} \quad (10)$$

ただし、

$$p_N(k) = n(k)k_B T - \frac{1}{V_k} \sum_{I, J \in V_k} f_{IJz} z_{IJ} \quad (11)$$

$$p_T(k) = n(k)k_B T - \frac{1}{V_k} \sum_{I, J \in V_k} \frac{f_{IJx} x_{IJ} + f_{IJy} y_{IJ}}{2} \quad (12)$$

である。ここで、 $n(k)$ はその領域に含まれる原子の数、 $\sum_{I, J \in V_k}$ はこの領域に原子 I または J が含まれている場合の和をとることを表す。また、 $V_k = V/N_s$ であり分割した 1 領域の体積を表す。このモデルでは $N_s = 16$ とする。 γ_k は、表面以外では表面張力という表現は不適当であるが、ここではこれを領域 k における表面張力と表現する。

$T^* = 0.01$ から $T^* = 0.06$ までの温度について、0.01 刻みの各温度で行った 6 つのシミュレーション結果を図 11 に示す。図 (a), (b) はそれぞれ表面張力とポテンシャルエネルギーを表す。 $T^* = 0.03$ 以下は結晶であり、 $T^* = 0.05, 0.06$ は液相である。 $T^* = 0.04$ の場合、表面の原子配列は乱れているが内部

Fig. 11. Surface tension and potential energy at several temperature levels.

Fig. 12. Variation of temperature and potential energy.

Fig. 13. Configuration and potential energy of each atoms at 20000 step.

は結晶を保った状態となっている。表面張力は内部では液相、結晶ともに0になっているが、表面では、結晶から液相にかけて温度が上がるにしたがって減少している。また、液相では表面から2, 3層にかけて次第に減少しているのに対し、結晶では表面1層が大きな値をとっているが2層目は逆に内部より小さな値をとる。一方、ポテンシャルエネルギーは温度が高いほど大きな値をとり、表面ではさらに大きな値をとる。内部の値との差が表面エネルギーとなる。

この結果を基にして、図6に示した表面形状が現れた要因を考察する。まず加熱によって表面の中央部が溶融する。溶融によって体積膨張が起こるため、瞬間的には表面は凸になる。しかし、液相よりも結晶部の方が表面張力が大きいため、液相表面部の原子は周辺領域に引き寄せられる。これによって中央部に逆に窪みが生じる。周辺部に引き寄せられた原子は冷却されるため、結晶部と液相部の境界付近まで運動するとそれ以上は移動することができず、この部分が凸となる。一方、このように形状が変化すると表面積は増加する。図11(b)からわかるように、表面のエネルギーは内部に比べ

て非常に大きい。そのため、表面積を小さく保とうとする力が働く。この二つの力が平衡したところで表面形状も平衡状態となる。

表面張力は図11(a)からわかるように、結晶と液相の差に比べれば小さいが温度によっても変化し、結晶内、液相内のそれぞれにおいても表面張力差が存在する。ここで用いたモデルでは表面領域が小さいため、温度勾配による表面張力差の影響は明確でない。しかし、温度差を考慮しても結晶の低温側が大きく、液相の高温部が小さいという表面張力分布は傾向的には変わらない。したがって、ここでの考察はClineらの計算を裏付ける結果であるといえる。

5. 冷却過程

5・1 条件 次に、冷却過程における結晶化／非晶質化のシミュレーションを行う。前節で示した加熱過程における条件H1に従って、表面の中央部のみが溶融した状態を初期状態とし、はじめの5000 stepの間はH1の加熱条件で保持する。その後、次の2種類の方法による冷却条件を与え、

20000 step までの計算を行う。1つは基板側の温度制御層を $T^*=0.01$ に制御する以外は温度制御を行わない方法で、結晶構造を保った基板側から冷却が行われ、液相部は比較的緩やかに冷却される (条件 C1)。もう1つは系全体の温度を $T^*=0.001$ に強制的に冷却する場合であり、液相部も急冷される (条件 C2)。この急冷温度は、3.3 節に示した図 4 に基づいて結晶成長の下限界温度以下になるよう決定した。

5・2 結果 図 12 は、図 5 中に示した中央線上の各位置での温度とエネルギーの変化を表したものである。ここで z_k は、基板の z 座標を 0、表面の z 座標を 1.0 としたときの値を表す。すなわち、 $z_k=0.5$ は系の中心部を表している。また、冷却過程によって系が平衡状態に達したとみられる 20000 step における原子配列を図 13 に示す。図中の原子の濃淡は各原子のポテンシャルエネルギーの値を表す。

条件 C1 では図 12(a) にみられるように、溶融した領域 ($z_k=0.5\sim 1.0$) は徐々に冷却され、冷却開始から 5000 step ほど経過した後、一様な温度になる。このとき、ポテンシャルは温度とともに低下していくが、温度が 10000 step までにならかに変化しているのに対し、ポテンシャルは 7500 step

Fig. 14. Temperature-controlling procedure.

Fig. 15. variation of temperature and potential energy.

あたりまでに急激に低下している。これは結晶化によるポテンシャルの低下が、温度変化によるものに比べて大きいためであり、この段階で結晶化が起こったことを表している。系全体が一様な温度に達するとポテンシャルも表面を除く領域 ($z_k<0.8$) では同じ値をとる。20000 step での原子配列を見ても完全に結晶化していることが確認できる。

一方、条件 C2 では温度が強制的に $T^*=0.001$ に制御される。このとき、ポテンシャルも瞬間的に低下するが、 $z_k=0.375$, 0.500 の領域では2段階になって低下している。5000 step が温度低下によるものであり、それに遅れて起こる低下が結晶化によるものである。この結晶化による低下は、 $z_k>0.5$ の領域では起こらず、図 13(b) に示したように、中央表面付近に非晶質の領域が得られる。

6. 連続加熱・冷却過程

6・1 条件 最後に、非晶質マークの形成、消去過程の近似モデルとして、前節までの計算条件を組み合わせた連続的な加熱・冷却のシミュレーションを行う。温度制御は図 14 に示したように、加熱、冷却、再加熱の順に行う。まずはじめに 3000 step の緩和計算を行った後、6000 step 間の加熱を行う。ここでは、条件 H1 と同様に、図 5 の加熱領域を $T^*=0.06$ まで加熱する。その後の 6000 step では冷却条件 C2 と同様に、系全体を $T^*=0.001$ に急速冷却する。続く 3000 step の間で再加熱を行うが、ここでは融点は超えないように、加熱温度を $T^*=0.03$ とする。この温度は、図 4 か

Fig. 16. Variation of the configuration of atoms projected on x-y plane.

ら結晶化がもっとも速く起こると予想される温度として設定する。最後の 6000 step では基板側以外の温度制御は行わない。基板温度は急冷過程以外ではいずれも $T^* = 0.01$ とする。

6・2 結果 前節と同様に、中央線上の各領域での温度とポテンシャルエネルギーの変化を図 15 に示す。加熱、溶融後の急速冷却では系全体が一様な温度になるが、ポテンシャルをみると、温度低下による急激な低下が起こった後、 $z_k=0.500$ の領域は 1000 step ほど遅れて結晶化による低下が起こる。しかし、それ以外の領域ではその低下が見られず、結晶化が起こっていないことがわかる。また、15000 step からの再加熱過程では、温度上昇によってポテンシャルが瞬間的に増加する。その後、冷却が始まる 18000 step までに、 $z_k=0.625, 0.750, 0.825$ の各領域でこの順にポテンシャルの低下が起こる。これは結晶化による低下であり、再加熱過程中に非晶質部の結晶化が起こっていることがわかる。

また、図 16 は各タイムステップでの原子配列の x-y 平面への投影図であり、表面側から見た図である。図 (c) に表されているように、急冷後の状態では中央部に非晶質の領域がみられるが、図 (d) に表した再加熱後の状態ではこの非晶質部が消去されていることがわかる。

7. 結 言

FS ポテンシャルを用いた分子動力学シミュレーションを行い、まず凝固時の結晶化速度について検討した。その結果、バルクの液相からの凝固と結晶に接した液相からの凝固では結晶化速度が大きく異なること、またその温度依存性としては、いずれの場合においても融点付近と極低温域では結晶化が起こらず、中間域ではかなりの高速で結晶化が起こることがわかった。薄膜表面の加熱過程においては、溶融域と結晶域が存在するときには表面に特徴的な凹凸を示す結果が得られた。この要因は表面張力と表面エネルギーのバランスによるものであると考察される。それに続く冷却過程では、徐冷すると結晶化するものの、急冷すると非晶質化すること、またその非晶質部は加熱することによって再結晶化することが確認された。

本研究では、光ディスクにおける記録・消去を想定し、そこで起こる相変態を原子レベルから模擬することが目的である。急冷による非晶質化はデータの記録過程に相当し、その後の再加熱による非晶質部の結晶化はデータの消去過程に相当する。本研究では、はじめに結晶化に関する基本的な性質をシミュレートした後、その結果に基づいて微視構造を制御するための加熱、冷却温度を設定し、シミュレーションによってその微視構造が得られることを確認した。また、この結果は、光ディスクのような実用的な研究への分子動力学法の適用可能性を明らかにしたという面においても大きな意義

をもつといえる。

しかし、計算時間による制限などによって、今回のシミュレーション方法と結果に対してはいくつかの課題が挙げられる。まず、ポテンシャルに関しては、本研究では FS ポテンシャルの Fe に対するパラメータを用いた。実際の記録膜には合金薄膜が用いられており、その合金に対する原子間ポテンシャルを定めて用いる必要がある。ポテンシャルによって結晶化速度などの定量的な結果は著しく変化すると考えられるが、これらの値は実験的に測定することが困難であるため、分子動力学法によるシミュレーションで計算が行われることが期待される。また、加熱方法については、本研究では速度スケール法によって強制的に原子の速度を制御した。レーザ光の照射によって原子がエネルギーをどのように吸収し、加熱されるかについて検討し、より適当な条件を与える必要がある。これらによって、より実用的な研究への応用が期待される。

文 献

- (1) 寺尾元康, 太田憲雄, 堀籠信吉, 尾島正啓, "光メモリの基礎" (1990), コロナ社。
- (2) 寺尾元康, "相変化光記録材料", までりあ, **33-9** (1994), 1159-1167。
- (3) 赤平信夫, "相変化光記録材料の物性と要求特性", までりあ, **36-2** (1997), 138-142。
- (4) 菅寿寿鴻, "書き換えできる DVD", 応用物理, **67-1** (1998), 3-12。
- (5) A. Ueda, J. Takada and Y. Hiwatari, "Molecular Dynamics Studies of Solid-Liquid Interface of Soft-Core Model", J. Phys. Soc. Japan, **50-1** (1981), 307-314。
- (6) J. Q. Broughton, G. H. Gilmer and K. A. Jackson, "Crystallization Rates of a Lennard-Jones Liquid", Phys. Rev. Lett., **49-20** (1982), 1496-1500。
- (7) 中谷敬子, 北川浩, 中谷彰宏, "分子動力学法による単元系アモルファス金属の微視的空間構造と内部応力の評価", 日本機械学会論文集, A **62-595** (1996), 847-852。
- (8) 上原拓也, 井上達雄, "溶融・凝固過程における相変態, 温度および応力の分子動力学シミュレーション", 日本機械学会論文集, A **63-614** (1997), 2135-2141。
- (9) T. Uehara and T. Inoue, "Molecular Dynamics Simulation of Heat Conduction and Thermal Stress in Relation with Continuum Mechanics", Material Science Research International, **4-1** (1997), 45-52。
- (10) 上原拓也, 井上達雄, "薄膜表面加熱による微視構造の変化", 第 3 回分子動力学シンポジウム講演論文集 (1997), 1-6。
- (11) M. W. Finnis and J. E. Sinclair, "A Simple Empirical N-body Potential for Transition Metals", Philosophical Magazine, A **50-1** (1984), 45-55。
- (12) G. M. Blom, "Hole Formation in Tellurium Alloy Films during Optical Recording", J. Appl. Phys., **54-11** (1983), 6175-6182。
- (13) T. R. Anthony and H. E. Cline, "Surface Rippling Induced by Surface-Tension Gradients during Laser Surface Melting and Alloying", J. Appl. Phys., **48-9** (1977), 3888-3894。
- (14) M. J. P. Nijmeijer, A. F. Bakker and C. Bruin, "A Molecular Dynamics Simulation of the Lennard-Jones Liquid-Vapor Interface", J. Chem. Phys., **89-6** (1988), 3789-3792。