シリコンの結晶粒界の弾性定数算出法*

泉 聡志^{*1}, 酒井 信介^{*1}The Elastic Constants Calculation Method for the Grain Boundary
of the SiliconSatoshi IZUMI^{*2} and Shinsuke SAKAI^{*2} Department of Mechanical Engineering, School of Engineering, The University of Tokyo,
7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo, 113-8656 Japan

Molecular Dynamics is one of the powerful tools to investigate the relation between the microscopic structures of the crystal and these elastic properties. In this paper, the calculation method for the elastic constants proposed in the former paper, is extended in order to estimate the elastic properties of the inhomogeneous structures. The elastic constants are divided into homogeneous and inhomogeneous term, in consideration of the difference in definition of the strain between continuum and atomic system and the difference in the displacement. Newly defined method is applied to the silicon crystal with the grain boundary. It is found that the elastic constants of the stable coincidence boundary are almost same as the bulk values. However in the case of unstable grain boundary, those are lowered mainly by the effect of the internal displacement. It is found that the peculiar internal displacements, which appears within 1~2 nm around the grain boundary, make the crystal softer.

Key Words: Molecular Dynamics, Computational Mechanics, Elastic Constants, Grain Boundary

1. 緒 言

近年の微細技術の進歩により, 材料/連続体力学の扱う範囲はナノオーダーの原子レベルへと移行しつつある. 原子レベルの現象を直接扱う分子動力学法 (以後 MD) などの原子計算は, 従来の材料力学を補完する有力なツールである.

材料の弾性的性質は, 連続体力学によっては, 材料の微視的構造にまで踏み込んだ議論は難しい. 分子動力学は逆に, 微視的に不均質な結晶構造の弾性的性質を扱うにあたって非常に成果を発揮する手法である. また, 原子系の弾性定数を求めることは, 微視的構造の弾性定数の予測のみならず, 系の安定性を予測する意味でも重要である⁽¹⁾.

筆者らは前報⁽²⁾において, シリコンの原子系における弾性定数算出方法を提案した. 本手法はゆらぎより弾性定数を求める従来の *fluctuation formula*⁽³⁾ と比較すると, 低温でも収束性が高く適用可能であり, かつ原子個々の挙動に着目して材料の微視的構造にまで踏み込んだ議論が可能である利点があった.

本論文では, 連続体近似場と原子系のひずみと変位

(内部変位)の違いに着目し, 本手法を新たに不均質な結晶構造の弾性定数を評価できるように拡張し, 半導体分野で特によく用いられている多結晶シリコンの粒界に新たに適用した.

第2章では, 不均質な結晶構造の弾性定数評価法について述べる. 第3章では, 本論文で適用した多結晶シリコンモデルの解析条件について, 第4章では不均質な粒界固有の弾性定数, 内部変位を求めた結果を述べ, 第5章では, 弾性定数を原子構造にまで踏み込んで考察する.

2. 不均質構造の弾性定数算出法

筆者らは, 前報⁽²⁾では, 系全体 (MD セル) の平均ひずみを定義し, 系全体の弾性定数を求める弾性定数算出法を提案した. しかしながら, この手法では, 多結晶シリコンのように系内部に方位の異なる結晶粒が含まれる場合, 異なる弾性定数の結晶が含まれることによる弾性定数への影響と, 粒界等の微視的に結晶が不均質な部分による影響が分離できず, 弾性定数の微視的解釈が不可能であった.

本研究では, これらの問題点を解決し, 弾性定数と弾性定数に大きく影響を及ぼす内部変位 (連続体近似

* 原稿受付 2000 年 3 月 16 日.

*¹ 東京大学大学院工学系研究科 (〒113-8656 東京都文京区本郷 7-3-1).

E-mail: izumi@fml.t.u-tokyo.ac.jp

場と原子系の変位の違い)を均質項と不均質項に分離し、微視的結晶構造の詳細にまで踏み込んで弾性定数を評価できる手法を提案する。ここでの均質とは、連続体近似のように粒界が存在しても結晶構造には全く乱れがないと考える状態と定義する。不均質とは、現実の粒界の構造のように微視的に結晶構造が乱れている状態と定義する。

実際の評価法について述べる。本弾性定数算出法⁽²⁾では、MDセル全体の形状マトリックス $\mathbf{h}$ を使ってセル全体の平均ひずみ $\bar{\eta}$ を定義する。

$$\bar{\eta} = \frac{1}{2}(\mathbf{F}^t \mathbf{F} - \mathbf{I}) : (\mathbf{F} = \mathbf{h} \mathbf{h}_0^{-1}) \quad (1)$$

t は転置を表す。 $\mathbf{h}_0, \mathbf{h}$ は変形前と後の形状マトリックスである。平均ひずみ以外によって生じる原子変位を内部変位とおき、原子 a が属する副格子 p の内部変位として $^{int}\mathbf{u}^{p(a)}$ で定義する。本定義では、セル内一定の平均ひずみを定義しているため、もしセル内に異なる弾性定数を持つ副格子(結晶粒)が存在し、系内に平均ひずみとは異なるひずみ分布が発生する場合、このようなひずみは考慮されていない。よって、異なる弾性定数の結晶が系に含まれているために発生するひずみ分布の弾性定数への影響を考慮するため、系内に発生するひずみ分布を、系全体の平均ひずみに対して、マイクロひずみ分布 $^{mic}\eta$ と呼ぶこととする。また、マイクロひずみ分布による変位を $^{mic}\mathbf{u}$ とする。 $^{mic}\mathbf{u}$ は、前報⁽²⁾の完全結晶においても生じる結晶構造固有の内部変位 $^{lat}\mathbf{u}$ とともに、内部変位 $^{int}\mathbf{u}$ に含まれている。

弾性定数 $\bar{C}_{ijkl}$ と内部変位 $^{int}\mathbf{u}_k^{p(a)}$ は、内部変位を用いて定義した内部変位ベクトル $\boldsymbol{\xi}^p = \mathbf{F}^t \cdot ^{int}\mathbf{u}^p$ を用い、式(2)、式(3)で求められる。ここで、式(2)の右辺第一項を局所弾性定数(born項)、第二項を緩和弾性定数(relax.項)と呼ぶこととする。 ϕ は単位体積あたりのポテンシャルエネルギーである。また、本論文では不均質部(粒界)の個々の原子の内部変位と弾性定数への影響を見るため、各原子を各副格子と設定した($p = a$)。

$$\bar{C}_{ijkl} = \bar{C}_{ijkl}^0 + \bar{C}_{ijkl}^* \quad (2)$$

$$^{int}\mathbf{u}_k^p = F_{kl}^{-t} Z_{lmn}^p \bar{\eta}_{mn} : (Z_{lmn}^p = -g_{ls}^{pq} D_{smn}^q) \quad (3)$$

$$\bar{C}_{ijkl}^* = -D_{ijm}^p g_{mn}^{pq} D_{klm}^q \quad (4)$$

$$\bar{C}_{ijkl}^0 = \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial \bar{\eta}_{ij} \partial \bar{\eta}_{kl}} \right|_{\bar{\eta}=0, \xi=0} \quad (5)$$

$$D_{ijk}^p = \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_k^p \partial \bar{\eta}_{ij}} \right|_{\bar{\eta}=0, \xi=0} \quad (6)$$

$$E_{ij}^{pq} = \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i^p \partial \xi_j^q} \right|_{\bar{\eta}=0, \xi=0}, \quad g_{ij}^{pq} E_{jk}^{qr} = \delta_{pr} \delta_{ik} \quad (7)$$

原子変位 $\mathbf{u}$ は式(8)の第一式のように、平均ひずみ $\bar{\eta}$ による変位 $\bar{\mathbf{u}}$ と、内部変位 $^{int}\mathbf{u}$ の和となるが、さらに内部変位には前述のようにマイクロひずみ分布による変位 $^{mic}\mathbf{u}$ と、結晶構造固有の内部変位 $^{lat}\mathbf{u}$ 、不均質性(結晶粒界など)起因の内部変位 $^{inh}\mathbf{u}$ が含まれると考えられる。よって、原子変位は式(8)の最下式のように $\bar{\mathbf{u}}$ と $^{mic}\mathbf{u}$ と $^{lat}\mathbf{u}$ の和である均質項 $^{hom}\mathbf{u}$ と、不均質項 $^{inh}\mathbf{u}$ に分離すると考えることができる。結晶構造固有の内部変位は完全結晶の際にも生じるため均質項とする。粒界に全く結晶構造乱れがない場合においてもマイクロひずみは生じるため、これも均質項に含めることとした。よって、不均質項は純粋に結晶構造の乱れに起因する内部変位となる。これより、原子変位は式(8)の最下式のように $\bar{\mathbf{u}}$ と $^{mic}\mathbf{u}$ と $^{lat}\mathbf{u}$ の和である均質項 $^{hom}\mathbf{u}$ と、微視的不均質項 $^{inh}\mathbf{u}$ に分離すると考えることができる。

ここで、 $^{hom}\mathbf{u}$ 及び、その成分 $\bar{\mathbf{u}}, ^{mic}\mathbf{u}, ^{lat}\mathbf{u}$ はMD計算より直接求まらないため、連続体近似を行ったモデルにより推測する必要がある。

$$\begin{aligned} \mathbf{u} &= \bar{\mathbf{u}} + ^{int}\mathbf{u} \\ &= \bar{\mathbf{u}} + (^{lat}\mathbf{u} + ^{mic}\mathbf{u} + ^{inh}\mathbf{u}) \\ &= (\bar{\mathbf{u}} + ^{lat}\mathbf{u}) + ^{mic}\mathbf{u} + ^{inh}\mathbf{u} \\ &= ^{hom}\mathbf{u} + ^{inh}\mathbf{u} \end{aligned} \quad (8)$$

式(2)の弾性定数 $\bar{C}_{ijkl}$ は、セル全体の平均ひずみ $\bar{\eta}$ と平均応力 $\bar{\sigma}$ とを対応づける量であり、セル全体の平均弾性定数である。不均質構造による寄与を考察するために、MD計算により得られる弾性定数を内部変位と同様、式(9)のように均質項と不均質項に分離する。局所弾性定数 $\bar{C}^0$ は単純に均質項 $^{hom}\bar{C}^0$ と、不均質項 $^{inh}\bar{C}^0$ に分離可能である。内部変位による緩和弾性定数 $\bar{C}^*$ には、前述の内部変位の結果より、結晶格子固有の内部変位の項 $^{lat}\bar{C}^*$ 、マイクロひずみ分布により発生する内部変位による項 $^{mic}\bar{C}^*$ 、不均質な構造起因の内部変位による項 $^{inh}\bar{C}^*$ が含まれると考えられ、 $^{lat}\bar{C}^*$ と $^{mic}\bar{C}^*$ の和を緩和弾性定数の均質項 $^{hom}\bar{C}^*$ と定義できる。これにより、式(9)の3行目のように局所弾性定数と緩和弾性定数のそれぞれについて、均質項と不均質項を分離できる。

$^{hom}\bar{C}$ はMD計算より直接は求まらないため、内部変位の場合と同様に連続体近似モデルから推測する。これにより弾性定数の不均質項 $^{inh}\bar{C}$ を見積もることが可能となる。

$$\begin{aligned}
\bar{c} &= \bar{c}^0 + \bar{c}^* \\
&= (\text{hom}\bar{c}^0 + \text{inh}\bar{c}^0) + (\text{lat}\bar{c}^* + \text{mic}\bar{c}^* + \text{inh}\bar{c}^*) \\
&= (\text{hom}\bar{c}^0 + \text{hom}\bar{c}^*) + (\text{inh}\bar{c}^0 + \text{inh}\bar{c}^*) \\
&= \text{hom}\bar{c} + \text{inh}\bar{c}
\end{aligned} \quad (9)$$

また、式(7)の力定数テンソルの逆 $g(3N \times 3N; N$ は原子数) は系の自由度が $(3N-3)$ であるため、そのままでは解けない。独立でない3自由度を除くために行列 E の固有値・固有ベクトルを求め、直交化することによって、 g を求めた⁽⁴⁾。

3. 解析条件

解析モデルと、取り扱うモデルにおける具体的な弾性定数・内部変位の均質・不均質項の分離方法を述べる。

3.1 解析モデル 解析対象として多結晶シリコンの粒界によく存在する $\Sigma=3$ 対応粒界を取り扱った。 $\Sigma=3$, $\theta=109.47^\circ$ 結晶粒界は、文献の量子計算⁽⁵⁾によると $x[11\bar{2}]$, $y[111]$, $z[\bar{1}\bar{1}0]$ (A), $x[\bar{1}\bar{1}2]$, $y[111]$, $z[\bar{1}\bar{1}0]$ (B) の方位のシリコン単結晶が図1のように結合されている形をとるものが安定である。計算範囲は $L_x=5.866[\text{nm}]$, $L_y=1.886[\text{nm}]$, $L_z=0.771[\text{nm}]$ である。これらを x, y, z 方向に周期的に並べた。よって、薄い結晶粒が層状に並ぶ配置となっている。原子個数は416個である。ポテンシャルは Tersoff 型⁽⁶⁾を用い、静的に共役勾配法で応力ゼロでの構造最適化を行った後、弾性定数・内部変位を静的に求めた。このような系では、結晶方位の異なる2つの結晶粒によるミクロひずみ分布が起因の内部変位と、ダイヤモンド構造起因の内部変位、不均質な粒界構造起因の内部変位が生じると考えられる。

Fig. 1 $\Sigma=3, \theta=109.47^\circ$ grain boundary model

3.2 連続体近似による弾性定数の均質項の算出 粒界の不均質な微視的構造の影響を評価するため、粒界の厚さをゼロと考え、連続体近似により式(9)の弾性定数の均質項 $\text{hom}\bar{c}$ ($=\text{hom}\bar{c}^0 + \text{lat}\bar{c}^* + \text{mic}\bar{c}^*$) を見積もる。

$[100][010]$ 系のシリコン完全結晶の Tersoff ポテンシャルによる弾性定数は、 $\hat{c}_{11} = \hat{c}_{22} = \hat{c}_{33} = 142.7[\text{GPa}]$, $\hat{c}_{12} = \hat{c}_{13} = \hat{c}_{23} = 75.6[\text{GPa}]$, $\hat{c}_{44} = \hat{c}_{55} = \hat{c}_{66} = 69.0[\text{GPa}]$ であり、 $\hat{c}_{44}, \hat{c}_{55}, \hat{c}_{66}$ のみにダイヤモンド構造固有の緩和弾性定数 $\text{lat}\hat{c}_{44}^* = \text{lat}\hat{c}_{55}^* = \text{lat}\hat{c}_{66}^* = -50.0[\text{GPa}]$ が含まれる ($\hat{c} = \text{hom}\bar{c}^0 + \text{lat}\bar{c}^*$)。図1の結晶方位を持つ結晶粒 A, B の弾性定数は、座標変換により式(10)のようになる。プラスマイナスは結晶粒 A, B の弾性定数の違いを示す。各成分は式(11)により表され、値は表1のようになる。

$$\bar{c}_{ij} = \begin{pmatrix} \bar{c}_{11} & \bar{c}_{12} & \bar{c}_{13} & 0 & 0 & \pm\bar{c}_{16} \\ \bar{c}_{12} & \bar{c}_{22} & \bar{c}_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \bar{c}_{13} & \bar{c}_{12} & \bar{c}_{11} & 0 & 0 & \mp\bar{c}_{16} \\ 0 & 0 & 0 & \bar{c}_{44} & \mp\bar{c}_{16} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mp\bar{c}_{16} & \bar{c}_{55} & 0 \\ \pm\bar{c}_{16} & 0 & \mp\bar{c}_{16} & 0 & 0 & \bar{c}_{44} \end{pmatrix} \quad (10)$$

$$\begin{aligned}
\bar{c}_{11} &= 1/2\hat{c}_{11} + 1/2\hat{c}_{12} + \hat{c}_{44} \\
\bar{c}_{22} &= 1/3\hat{c}_{11} + 2/3\hat{c}_{12} + 4/3\hat{c}_{44} \\
\bar{c}_{12} &= 1/3\hat{c}_{11} + 2/3\hat{c}_{12} - 2/3\hat{c}_{44} \\
\bar{c}_{13} &= 1/6\hat{c}_{11} + 5/6\hat{c}_{12} - 1/2\hat{c}_{44} \\
\bar{c}_{44} &= 1/3\hat{c}_{11} - 1/3\hat{c}_{12} + 1/3\hat{c}_{44} \\
\bar{c}_{55} &= 1/6\hat{c}_{11} - 1/6\hat{c}_{12} + 2/3\hat{c}_{44} \\
\bar{c}_{16} &= -\sqrt{2}/6(\hat{c}_{11} - \hat{c}_{12} - 2\hat{c}_{44})
\end{aligned} \quad (11)$$

Table 1 Elastic constants of silicon grain model, $\bar{c}_{44}=\bar{c}_{2323}$, $\bar{c}_{55}=\bar{c}_{1313}$, $\bar{c}_{66}=\bar{c}_{1212}$ [GPa]

$\bar{c}_{11}$	$\bar{c}_{22}$	$\bar{c}_{12}$	$\bar{c}_{13}$	$\bar{c}_{44}$	$\bar{c}_{55}$	$\bar{c}_{16}$
178.1	190.0	52.0	63.8	45.3	57.1	16.6

$\bar{c}_{44}$ のみに $\text{lat}\hat{c}_{44}^*$ が含まれていることから $\text{hom}\bar{c}^0$ と $\text{lat}\bar{c}^*$ の分離が可能である。

次に系の平均弾性定数 (均質項 $\text{hom}\bar{c}$) を求める。今、系が x 方向の変形 (ひずみ η_{xx}) を受け、他の方向の平均ひずみがゼロの場合、3.1 で設定した周期境界条件においては、異方性によりミクロひずみ η_{xy} が生じ、以下のような応力/ひずみ関係が結晶粒 A, B で成立する。ただし、プラスマイナスの上下は A, B の結晶粒の値に対応する。

$$\begin{aligned}
\sigma_x &= \bar{c}_{11}\eta_{xx} \pm \bar{c}_{16}\eta_{xy}, \quad \sigma_y = \bar{c}_{12}\eta_{xx} \\
\sigma_z &= \bar{c}_{13}\eta_{xx} \mp \bar{c}_{16}\eta_{xy}, \quad \tau_{xy} = \bar{c}_{44}\eta_{xy} \pm \bar{c}_{16}\eta_{xx} = 0
\end{aligned} \quad (12)$$

τ_{xy} はゼロになるので, η_{xy} が得られ, さらに式 (12) から η_{xy} を消去すると式 (13) のように平均弾性定数 (均質項) を得る.

$$\begin{aligned}\sigma_x &= \left(\bar{c}_{11} - \frac{\bar{c}_{16}^2}{\bar{c}_{44}} \right) \eta_{xx} = {}^{hom}\bar{c}_{11} \eta_{xx} \\ \sigma_y &= \bar{c}_{12} \eta_{xx} = {}^{hom}\bar{c}_{12} \eta_{xx} \\ \sigma_z &= \left(\bar{c}_{13} + \frac{\bar{c}_{16}^2}{\bar{c}_{44}} \right) \eta_{xx} = {}^{hom}\bar{c}_{13} \eta_{xx} \quad (13)\end{aligned}$$

これより, ${}^{mic}\bar{c}_{11}^* = -\bar{c}_{16}^2/\bar{c}_{44}$, ${}^{mic}\bar{c}_{12}^* = 0$, ${}^{mic}\bar{c}_{13}^* = \bar{c}_{16}^2/\bar{c}_{44}$ が得られる. 他の方向のひずみに対しても同様の計算を行えば, ${}^{hom}\bar{c}$ のすべて成分が得られ, 式 (9) より ${}^{inh}\bar{c}$ が求まる.

本論文のような2結晶粒の単純なモデルを用いたが, 一般に多結晶の複雑なモデルの場合は, ${}^{hom}\bar{c}$ をFEM等で見積もる必要がある.

3.3 連続体近似による内部変位の均質項算出
3.2 と同様に, 連続体近似により式 (8) の内部変位の均質項 ${}^{hom}\mathbf{u}$ ($=\bar{\mathbf{u}} + {}^{lat}\mathbf{u} + {}^{mic}\mathbf{u}$) を見積もる.

2結晶粒の弾性定数の違いより生じたマイクロひずみによる変位は ${}^{mic}\mathbf{u}$ に含まれることになるため, 3.2 のケースの場合マイクロひずみ η_{xy} による変位が ${}^{mic}\mathbf{u}$ に対応する.

ダイヤモンド構造固有の内部変位 ${}^{lat}\mathbf{u}$ は前報の結果⁽²⁾を座標変換して得られる. 式 (3) の Z_{lmn} を Voigt 表記⁽⁷⁾すると式 (14) のようになる ($i=1\sim 3, j=1\sim 6$). ここで, $Z_{11} = 3.743 \times 10^{-2}$ [nm], $Z_{12}=2.65 \times 10^{-2}$ [nm], $Z_{22}=5.3 \times 10^{-2}$ [nm] となった. プラスマイナスの上下は結晶粒 A, B の相違を示す. また, ダイヤモンド構造に含まれる2つの面心立方格子のどちらに属するかによって, $\bar{Z}$ の全体の符号が変化する.

$$Z_{ij} = \begin{pmatrix} \pm Z_{11} & 0 & \mp Z_{11} & 0 & 0 & -Z_{12} \\ -Z_{12} & Z_{22} & -Z_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -Z_{12} & \mp Z_{11} & 0 \end{pmatrix} \quad (14)$$

これにより, 例えば 3.2 と同様に, x 方向の変形を受けた場合, ${}^{lat}\mathbf{u}$ は以下の値になる.

$$\begin{aligned}{}^{lat}u_x^p &= \pm \left(Z_{11} - \frac{C_{16}}{C_{44}} Z_{12} \right) \eta_{xx} = \pm \bar{Z}_{11} \eta_{xx} \\ {}^{lat}u_y^p &= -Z_{12} \eta_{xx} = -\bar{Z}_{12} \eta_{xx} \\ {}^{lat}u_z^p &= 0.0\end{aligned} \quad (15)$$

${}^{inh}\mathbf{u}$ を求めるためには, $\bar{\mathbf{u}}$ と共に, 求めた ${}^{lat}\mathbf{u}$, ${}^{mic}\mathbf{u}$ の値を式 (8) 代入すればよい.

4. 結 果

弾性定数と内部変位の算出結果を示す. また, 不均質項の評価結果を示す.

4.1 弾性定数 表2にMD計算で得られた弾性定数値を示す. 原子の結合硬さに起因する局所弾性定数 $\bar{C}^0$ (以後 born 項) と緩和弾性定数 $\bar{C}^*$ (以後 relax. 項) についても同時に示した. () の値は式 (9) のそれぞれの均質項の値 (${}^{hom}\bar{c}_{ij}^0, {}^{hom}\bar{c}_{ij}^*, {}^{hom}\bar{c}_{ij}$) である. よって, 両者の差が不均質項となる.

また, 比較のために不均質項の比率 $\alpha_{ij}^s = {}^{inh}\bar{c}_{ij}^s / {}^{hom}\bar{c}_{ij}$ を定義する. s には, born 項 (0), relax. 項 (*) の指標が入る. 弾性定数の各項の α_{ij} の値を図2の上部左に示す. 横軸は独立な弾性定数成分, 縦軸に α を示す. α がマイナスになれば, 系を軟化させていることを示す.

結果, C_{12} と C_{66} を除いて, 弾性定数は低下することがわかる. $C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{13}, C_{55}$ は born 項の低下によって軟化し, $C_{12}, C_{23}, C_{44}, C_{66}$ は relax. 項の低下によって軟化することがわかる. 総低下量は10%以下であり小さいことがわかった.

Table 2 Elastic constants $\bar{C}_{ij}$ of grain boundary model : () are the value of homogeneous term ${}^{hom}\bar{c}_{ij}$ [GPa]

	born $\bar{C}_{ij}^0 ({}^{hom}\bar{c}_{ij}^0)$	relax. $\bar{C}_{ij}^* ({}^{hom}\bar{c}_{ij}^*)$	total $\bar{C}_{ij} ({}^{hom}\bar{c}_{ij})$
C_{11}	225.1 (228.2)	-55.7 (-56.2)	169.3 (172.0)
C_{22}	246.2 (256.6)	-63.6 (-66.7)	182.7 (190.0)
C_{33}	215.6 (228.2)	-55.1 (-56.2)	160.4 (172.0)
C_{12}	23.8 (18.6)	31.7 (33.3)	55.5 (52.0)
C_{13}	41.2 (47.0)	23.1 (22.8)	64.3 (69.9)
C_{23}	21.0 (18.6)	30.5 (33.3)	51.5 (52.0)
C_{44}	62.0 (62.1)	-24.0 (-21.5)	38.0 (40.4)
C_{55}	81.7 (90.6)	-33.8 (-39.4)	47.9 (51.0)
C_{66}	65.2 (62.1)	-21.3 (-18.2)	43.9 (43.7)

4.2 内部変位 粒界の微視的構造固有の内部変位を求めるため, 式 (8) に従って, 原子変位から, 連続体近似で見積もった ${}^{hom}\mathbf{u}$ ($=\bar{\mathbf{u}} + {}^{mic}\mathbf{u} + {}^{lat}\mathbf{u}$) を引いて ${}^{inh}\mathbf{u}$ を求めた. $\mathbf{u}$ の値は応力状態に依存するため, 一例として 3.3 で取り扱った引張りひずみ η_{xx} (0.1%) が加わった場合について求める. 3.2, 3.3 の考え方をいれれば, 任意の系へ適用可能である. 内部変位の不均質項の x, y 成分 ${}^{inh}u_x, {}^{inh}u_y$ を図3, 4に示す. 横軸は図1の x 座標であり, 全原子を重ねて表示してある. 値が乱れている中心と端部が粒界に相当する.

粒界部は不均質な結晶構造を反映して特有な内部変位が生じていることがわかる. 特に粒界部 1[nm] に生じ, 値は ${}^{inh}u_y$ において 1.5×10^{-4} [nm] 程度と

Fig. 2 Variation in elastic constants (left), and corresponding atomic structures (right)

なり、これはダイヤモンド構造固有の内部変位の値 $6.4 \times 10^{-5} [\text{nm}]$ とくらべても大きい。

Fig. 3 Internal displacement of distribution of the grain boundary model ($inh u_x$)

5. 考 察

不均質な粒界の効果によって、弾性定数は低下する。低下においては born 項, relax. 項ともに関与するが低下量は小さい。

born 項の低下が小さい理由としては、対応粒界の粒界部の結合が強固であることが挙げられる。結合と弾性定数の低下を関連づけるために、結合距離が $0.25 [\text{nm}]$ 以下の結合 (共有結合) と、それ以外の結合 (非共有結合) の数を調べた。結果はそれぞれ 824,8 個となり、乱れた結合が圧倒的に少なく、本モデルが安定な結合を持つことがわかる。

relax. 項の低下が小さい理由としては、対応粒界の

Fig. 4 Internal displacement of distribution of the grain boundary model ($inh u_y$)

内部変位が小さいことが挙げられる。内部変位分布 (図 3, 4) から推測できるように、内部変位自体の値は大きい、発生する範囲が小さいため影響が少ないと考えられる。

そこで、本モデルの粒界近傍より原子を抜き取り、粒界構造を故意に不安定にしたモデルを作成して弾性定数の低下傾向を調べた。図 2 下は、粒界近傍の 6 原子を抜きとり、応力及び原子構造の緩和を行ったモデルの弾性定数の変化率 (左) と結晶構造 (右) である。born 項は増加する傾向にあるが、relax. 項は低下している。共有結合と非共有結合の数を調べてみると、それぞれ 789,136 個となり、結合が不安定であることがわかる。これより粒界近傍の共有結合の減少により born 項は低下するが、非共有結合の増加により、逆に増加していると考えられる。

一方、結合強さに関係なく、幾何学的不均質性の増大により、relax. 項が低下すると考えられる。図 5 に図 4 と同様にして求めた内部変位の不均質項の y 方向成分を示す。結晶の不均質性の増大によって、粒界部の内部変位は増大し、かつ発生する範囲も $2 [\text{nm}]$ 程度となる。これらの内部変位が弾性定数を低下させているものと考えられ、不均質な系では内部変位の考慮が極めて重要であることがわかる。

Ray⁽³⁾らは *fluctuation formula* を用いてアモルファスの弾性定数を求め、*fluctuation* 項の低下による結晶の軟化を見出している。筆者らの前報の結果より *fluctuation* 項は内部変位の影響に対応することがわかっているため、アモルファス結晶構造の不均質性による内部変位の発生が弾性定数を低下させていると考えられる。

しかしながら、本論文で取り扱った粒界モデルは粒界間の距離が $3 [\text{nm}]$ 程度と非常に短いモデルであり、

系全体の弾性定数への内部変位の寄与は比較的大きいと考えられる。現実には半導体プロセス等で扱われる数十[nm]程度以上の結晶粒の大きさの多結晶シリコンであれば、本研究で取り扱った粒界構造の不均質性の影響は極めて小さくなり、連続体近似で取り扱えるものと考えられる。

Fig. 5 Internal displacement distribution of the grain boundary model ($^{inh}u_y$)

6. 結 論

原子系における弾性定数算出法を不均質構造の評価が可能となるように拡張し、シリコンの結晶粒界を含む系に適用した。

- (1) 弾性定数と内部変位を均質項と不均質項に分けることによって、不均質構造による影響を見積もる手法を提案した。特に、本弾性定数算出法ではMDセルの平均ひずみを仮定するため考慮できないセル内のミクロひずみを連続体近似により考慮する必要がある。
- (2) 粒界の弾性定数は、構造が不均質になると、不均質性に起因する内部変位によって低下することがわかった。
- (3) 粒界特有の内部変位は粒界部1~2[nm]程度に生じ、結晶を軟化させていることがわかった。

参 考 文 献

- (1) Wang,J.,Li,J.,Yip,S.,Philot,S. and Wolf,D., *Phys. Rev. B*,**52**(1995),12627-12635
- (2) 泉 聡志・川上 崇・酒井 信介, 機論,64-620, A(1998), 988-994
- (3) Ray,J.R., *Comp.Phys.Rep.*, **8**(1998),109-152
- (4) 泉 聡志, 東京大学博士論文 (1999),62-64
- (5) Möller,H.-J., *Philos.Mag. A*,**43**(1981),1045-1055
- (6) Tersoff,J., *Phys.Rev. B*,**38**(1988),9902-9905
- (7) Nye,J.F., *Physical Properties of crystal*, (1985),110, Oxford press