The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	原子モデルを用いた結晶粒界の強度と拡散特性の研究
Author(s)	齋藤, 賢一
Citation	大阪大学, 1997, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3128994
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

原子モデルを用いた
結晶粒界の強度と拡散特性の研究

1996年12月

齋 藤 賢 一

目次

1 序論 **1**
第1章の参考文献 8

2 分子動力学法による粒界の原子構造解析 **13**
2.1 緒言 13
2.2 分子動力学法 14
2.2.1 原子集合体におけるニュートンの運動方程式 14
2.2.2 初期条件 15
2.2.3 境界条件 15
2.2.4 アンサンブルを特定する方法 17
2.2.5 数値計算の実際 22
2.2.6 メトロポリス モンテカルロ法 26
2.3 有効媒質理論による原子間相互作用 29
2.3.1 有効媒質理論 (EMT) 29
2.3.2 原子にはたらく力と原子応力の表式 32
2.3.3 有効媒質理論を用いた物性評価 35
2.4 粒界構造のモデル化 41
2.4.1 対応格子理論 42
2.4.2 一般粒界を特定する方法 43
2.5 対応粒界の構造解析と粒界エネルギーの評価 44
2.5.1 対応粒界の原子構造 44
2.5.2 粒界エネルギーの評価 55
2.5.3 非対称傾角粒界に対する一考察 60
2.6 結言 65
第2章の参考文献 66

3 粒界の理想強度の分子動力学解析 **71**
3.1 緒言 71
3.2 結晶の理想強度 71
3.3 結晶粒界を有する場合の理想強度 77

3.4 対応粒界の理想強度の分子動力学法による評価 78
3.4.1 引張負荷の境界条件 78
3.4.2 原子構造の変化とエネルギーの変化 80
3.4.3 原子応力の変化と粒界破断応力 82
3.4.4 対応粒界の破壊エネルギー 85
3.4.5 拘束条件の破断応力への影響 88
3.5 結言 93
第3章の参考文献 93

4 粒界と格子欠陥との相互作用の解析 95
4.1 緒言 95
4.2 Finnis-Sinclair ポテンシャル 95
4.3 $\Sigma = 5[100]$ ねじれ粒界と原子空孔の動的構造 96
4.4 原子のジャンプ数の定量評価 102
4.5 外力負荷における原子のジャンプ数の評価 102
4.5.1 引張負荷 103
4.5.2 せん断負荷 107
4.6 メトロポリス法による解析結果との比較 111
4.7 結言 116
第4章の参考文献 118

5 粒界拡散特性の評価 119
5.1 緒言 119
5.2 アルミニウム配線の SM・EM 破壊現象 119
5.2.1 エレクトロマイグレーション 119
5.2.2 ストレスマイグレーション 120
5.3 平均2乗変位と拡散係数 121
5.3.1 平均2乗変位と拡散係数の関係 121
5.3.2 平均2乗変位と拡散係数の求め方 122
5.4 バンブー粒界の原子構造のモデル化 123
5.5 解析結果と考察 124
5.5.1 原子移動の機構 124
5.5.2 粒界，表面，会合部の構造変化 125
5.5.3 原子のジャンプの定量的評価 129

5.5.4 平均二乗変位と拡散係数の評価 133
5.5.5 領域別の活性化エネルギーの評価 137
5.5.6 ひずみを付加した下での拡散 138
5.6 粒界の整合性の拡散係数への影響 143
5.6.1 計算モデル 143
5.6.2 結果と考察 144
5.7 結言 145
第5章の参考文献 147

6 粒界と表面を有する系の強度特性 149
6.1 緒言 149
6.2 会合部の原子構造と応力集中 149
6.2.1 対称傾角粒界の会合部の原子構造とエネルギー 149
6.2.2 原子応力の2次元的表示法と会合部の応力状態 150
6.3 表面と粒界の会合部の引張特性 153
6.3.1 表面と粒界のモデル化 153
6.3.2 ひずみの与え方と系の温度のとり扱い 153
6.3.3 系のポテンシャルエネルギーの変化と破壊応力 156
6.3.4 セル形状と原子配置の変化 158
6.4 引張応力緩和の機構 167
6.4.1 引張負荷時の原子応力の変化 167
6.4.2 引張応力が減少する領域 174
6.4.3 会合部近傍の原子拡散量の評価 175
6.4.4 原子層のすべり量の評価 175
6.5 高温における会合部近傍の原子移動 181
6.5.1 高温における会合部のモデル化と引張方法 181
6.5.2 結果と考察 183
6.6 結言 186
第6章の参考文献 188

7 結論 189

謝辞 193

関連発表論文 194

第1章　序論

多結晶金属中に含まれる結晶粒界は，材料の強度に大きな影響を及ぼすことが知られている．高温でのクリープ，超塑性，再結晶などの材料の生成過程や使用時に生じる現象では，結晶粒界の影響が強く現われる．また，機械や構造物を長期間健全に使用・維持していくためには材料に致命的な破壊を起こさせないようにする必要があるが，粒界破壊(粒間破壊)は粒内破壊に比べて脆性的であり，深刻な問題となることがある．多結晶材料の変形による破壊様式は，一般に温度の上昇とともに，粒内破壊から粒界破壊へと変化し，$0.5T_m$(T_mは材料の融点)以上の高温では，低応力下で顕著な粒界破壊を生じ，材料の延性が急激に低下し，クリープ脆性を示すことが知られている．また，引張応力下で生じる超塑性変形は，粒界に沿うすべりと，その際に生じる結晶の重なりや空隙を解消するために粒界拡散によって生じると考えられている．また，再結晶は，粒界の移動とともに結晶が成長することで生じる．多結晶材料の強度の評価を行なうにあたっては，以上のような粒界における現象が大きく影響することを考慮し，粒界特性についての詳細な検討を行なう必要がある．

粒界は結晶粒の間に存在し，結晶の方位関係，構造，組成，などが不連続になっている面状の領域であると定義される[1]．原子レベルの構造から見ると，ある程度の幅の非晶質層からなる場合と数原子層の厚さの遷移層からなる場合があると考えられている．例えば，図1.1はMerkleらによって得られた，金の原子構造を高解像度電子顕微鏡(high-resolution electron microscopy: HREM)で調べた例である．中央の配列が不連続になっている線状の領域が粒界である．この写真の例では，粒界に属する領域は数原子層にしかわたらない，かなり薄いものであることが理解される．いずれにせよ，粒界特性を評価するためには原子レベルの構造に対する知見が必要となることが認識されている．それを得るために，これまで，理論，観察，原子シミュレーションの3つの側面から数多くの検討がなされてきている．転位モデルや対応格子理論，O-格子理論などに代表される結晶の幾何学的な理論の検討が最も早い時期から始められた．また，近年，電子顕微鏡の性能が向上し，図1.1に例を示したように，粒界近傍の原子配列を直接観察することができるだけの解像度が得られるに至っている．

理論と実験に続く3番目の研究方法として位置づけられる原子シミュレーションは，計算機のパフォーマンス向上に伴って注目されてきている．例えば，Suttonらによって原子シミュレーションの一手法である分子静力学(molecular statics: MS)

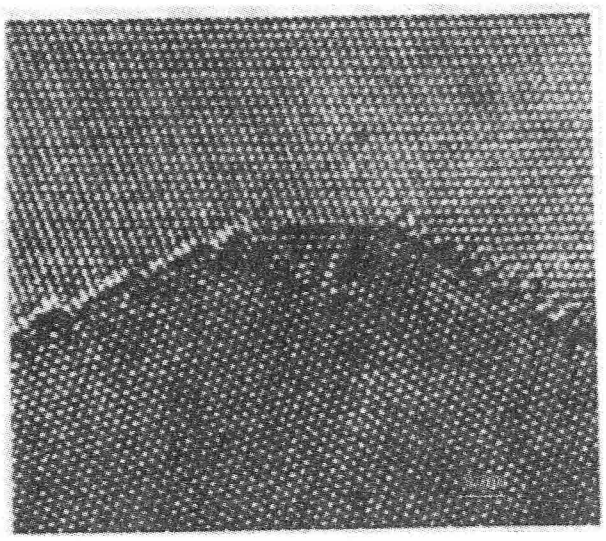


Fig. 1.1　High-resolution microscopy image of Au tilt grain boundary (Merkle,K. and Wolf,D., (1992)[20])

法を用いて見出された粒界の構造単位 (structural unit)[2]の概念は，粒界の原子構造の一理論となっていることなどが挙げられる．しかしながら，シミュレーション結果を有効な知見として扱うためには現実に実験的に観察されるものとの比較が不可欠である．そこで，互いに相補的な関係にある原子シミュレーション結果と観察結果とを比較検討する試みもなされている．一方，粒界の動的な挙動を観察することは非常に困難であり，それに対する知見は少ないので，分子動力学 (molecular dynamics:MD) 法をはじめとする力学理論に基づいた動力学シミュレーションを用いる解析により，有効な知見が得られることが期待されている．

原子モデルを用いて粒界を取り扱う研究は数多くなされてきているが，それらは粒界のエネルギー的に安定な原子構造を調べた静的なシミュレーションと，粒界の動的な特性を調べた動的なシミュレーションに大きく分けることができる．

粒界の安定構造は主に MS 法を用いて解析されている．Hasson らはモース (Morse) 型ポテンシャルを用いて，アルミニウムの傾角粒界の解析を行ない，[110] 軸を傾き軸 (傾角粒界の場合の回転軸) とする粒界のうち，極端に低エネルギーを有する粒界，いわゆるエネルギーカスプ粒界の存在を，実験データと対比することによって示している[3]．上でも述べたように Sutton らは，アルミニウムと銅の長周期を持つ対称／非対称粒界の構造を調べ，構造単位モデルを提案している[2][4][5]．比較的短周期の粒界は単一の構造単位から構成されているのに対し，

比較的長周期の粒界になると複数の比較的低エネルギーである短周期の粒界の構造単位を組み合わせた構造となる結果が示されている．この構造単位モデルを用いて一般粒界の準安定な構造を予測できることをWangら[6]は対称傾角粒界について，Ohら[7]は$\Sigma = 5(100)$ねじれ粒界†についてそれぞれ示している．また，Wolfは埋め込み原子理論より得られるEAM (埋め込み原子法:embedded atom method) ポテンシャルとLennard-Jones(LJ) ポテンシャルを用いて解析を行ない，f.c.c. 結晶の粒界面となる種々の結晶面を変化させて0Kにおける粒界エネルギーと体積膨張の関係について調べている[8]~[11]．

粒界にねじれの成分が加わると3次元的な構造として扱うことが必要になるが，より一般的な粒界に対する知見が得られる．Bristoweらはf.c.c. の(100)を粒界面とするねじれ粒界の構造を2体間ポテンシャルによって調べ，$\Sigma = 5$粒界の場合，I型，II型，CSL ††の3つの構造があり得ることを示している[12]．またSuttonはこれらの(100)ねじれ粒界のうち，$\Sigma = 5, 13, 17, 25$の4種類についてさらに調べている[13]．Wolfはアルミニウム，銅，銀，金に対するモースポテンシャルから擬ポテンシャルにわたる数種の原子間ポテンシャルを用いて，$\Sigma = 5 \sim 73$の(100)ねじれ粒界のエネルギーと構造を求めている[14][15]．Schwartzらは上で述べた構造単位モデルをねじれ粒界に適用する試みを行ない，とくに$\Sigma = 5$で現われるエネルギーカスプについての考察を行なっている[16][17]．また関らにより，従来の多体間ポテンシャルよりもさらに精巧な原子間ポテンシャルの一つである修正埋め込み原子法 (modified embedded atom method:MEAM) を用いると，銅の(001)面を粒界面とするねじれ粒界では$\Sigma = 5, 17, 29$でのエネルギーカスプが現われることが示されている[18]．

非対称粒界では粒界面となる結晶面が両結晶粒で異なりそれらの組合せが増すので，扱いが複雑になる．そのため，実際に多く観察されているにも関わらず原子シミュレーションで扱われている例は少ない．Suttonらによりアルミニウムの$[1\bar{1}0]$軸を傾き軸とする非対称粒界のうち，ミスオリエンテーション角が$109.47° \sim 141.06°$の範囲のものが解析され，構造単位モデルによる解釈がなされている[4]．一方，Wolfはf.c.c. の粒界面となる結晶面の組の一方が比較的小さなミラー (Miller) 指数の面であるような(111)(115),(100)(221),(110)(114),(113)(557) の4つの非対称傾角粒界を調べている[11]．Merkleらは金に対するEAMポテンシャルと銅に対するLJポテンシャルを用いて，$\Sigma = 9, 11$に近いミスオリエンテーショ

†Σとは，粒界を挟んだ両結晶粒の対応関係を表わし，その値が小さい程整合性が高い粒界であるといえる．詳細は第2.4.1節で述べる．

††対応格子 (coincidence site lattice). 詳細は第2.4.1節で述べる．

ン角を持つ粒界を対称／非対称粒界の両方について調べ，非対称粒界のほうが低エネルギーになる場合があることを明らかにしている[19]~[21]．

このように，計算から得られる原子構造の正当性の評価として，実験的に得られる粒界の原子構造の像と比較することも行なわれている．例として，Balluffiらによる観察結果と2体間ポテンシャルを用いた計算結果との比較[22]，Dahmenらのアルミニウムの$\Sigma = 99$対称傾角粒界の透過型電子顕微鏡による原子像と2体間／EAMポテンシャルによる計算との比較[23]や，Merkleによる非対称粒界の電子顕微鏡による像と計算による検証[24]などが挙げられる．しかしながら，実験により得られた原子像がどれ程一般性を持つのかという疑問があることや，異なる原子間ポテンシャルを用いるとシミュレーションの結果にかなり相違が出てくることなどを考慮するとそれらを必ずしも簡単に比較できないのが現状である．

一方，粒界の動的なシミュレーションを行なった研究で注目されているのは，粒界移動，粒界すべり，粒界拡散，粒界と転位の相互作用，粒界からの相転移(融解)といった粒界に関連する重要な現象であり，その解明のためには主として動力学シミュレーションが用いられている．

BishopらはLJポテンシャルを用いて，$\Sigma = 5$対称傾角粒界のすべりとそれに伴う移動をMD法により解析している[25][26]．また，Rickmanらは$\Sigma = 29(100)$ねじれ粒界を銅に対するLJポテンシャルを用いてMD法により解析し，部分的な粒界移動から全体にわたる移動に移る過程を見出している[27]．

DeymierらはNPTアンサンブルを用いたMD計算†により，有限温度での粒界エネルギー(自由エネルギー)の評価を行なっている[28]．また，ChenらはNaClの$\Sigma = 5$対称傾角粒界のMD解析を行ない，粒界移動の際に粒界すべりを伴うことと粒界からの融解が$0.98T_m$(T_mはバルクでの融点)から生じることを見出している[29]．

Majidらは$\Sigma = 5[100]$ねじれ粒界の動的な構造をMD計算により求め，Ohらによって得られた2つの粒界の単位構造[7]に加えて，完全結晶の単位構造も含んでそれらが不規則に並んだ構造を持つことを示している[30]．そこでは静的な粒界構造の解析に加えて動力学シミュレーションで検討することにより，さらに詳細な追求が可能であることが示唆されている．

粒界での原子の拡散現象(粒界拡散)は個々の原子の移動がその素過程であり，動的な原子シミュレーションによる解析が必要となる問題である．Purdyは粒界拡散の機構の解明に必要な知見はMD解析によって獲得できることを予測して

†ここで，Nは原子数，Pは圧力，Tは温度であり，これらを一定にするMD計算のことである．本論文では第2.2.4節に述べている．

いる[31]. Kwok,Balluffi らにより b.c.c. と f.c.c. の$\Sigma = 5$ 対称傾角粒界における原子自己拡散の MD 解析が行なわれ，拡散の素過程が粒界近傍に位置する空孔の移動であることが明らかにされている[32][33]. また，Kwok らはさらに空孔の移動を詳細に調べ，原子の平均 2 乗変位から粒界拡散係数や原子のジャンプ頻度などの定量的評価を行なっている[34]~[36]. Plimpton らは，Kwok らと同様のモデルを用いて数種の 2 体間ポテンシャルによる粒界拡散係数の評価を行なっており，各原子間ポテンシャルから計算される融点を用いて整理した拡散係数の温度依存性にはポテンシャルによる違いはほとんど無いことを示している[37]. また，Liu らは EAM ポテンシャルを用いた MD 解析により得られた拡散係数の温度依存性を求めており，融点と共に実験値とかなり良い一致をすることを示し，EAM を (粒界) 拡散の解析に適用することの有効性を示している[38]. また，これらの粒界拡散の解析は主に傾角粒界のモデルに対して行なわれてきたが，それ以外の粒界の拡散機構を調べたものとして，Nomura らによる EAM を用いた$\Sigma = 5, 13[100]$ ねじれ粒界での空孔の移動に着目した研究がある[39]. しかしながら，現実の粒界構造に比べて比較的モデル化し易い粒界を対象にしている場合が多い.

Read らが発展させた粒界の転位モデル (R-S モデル)[40]は，粒界と転位が密接な関係を持つことを示している. 低角粒界では粒界の転位構造を特定できるが高角粒界では転位芯が重なり合いそれが困難になる. しかし，このような高角粒界に R-S モデルを適用して粒界エネルギーを得る試みも行なわれている[41]. 一方で粒界は転位の発生・吸収を生じる領域であることが知られている. Pestman らは銅と合金における$\Sigma = 3, 11, 27$ 対称傾角粒界とらせん転位との相互作用を Finnis-Sinclair(FS) ポテンシャルを用いて解析している[42]. せん断応力を加えることにより転位を移動させ，転位が粒界へ吸収される過程，粒界を通過する過程の MS シミュレーションが行なわれている. Zhang らは FS ポテンシャルを用いて，対称／非対称の高角粒界とモード II 型の外荷重に対してき裂先端から生成される転位との相互作用の MD 計算を行ない，転位の衝突による粒界構造の変化を詳細に調べている[43].

また，強度評価の非常に重要な因子となる粒界破壊を直接的に原子シミュレーションを用いて解析することも行なわれている. 森らはリンの偏析がある場合の鉄の傾角粒界ではリンを中心として形成されたクラスターを縫うようにき裂が進展していくことを MD 法を用いた解析で示している[44][45]. Chen らは，ニッケル，アルミニウム,Ni_3Al にホウ素 (B) が偏析した場合の破壊強度の変化を調べている[46][47]. また，Chen は高融点を有するイリジウム (Ir) の粒界破壊のシミュレーションも行なっており，粒界破壊の延性度，脆性度の評価をしている[48]. Goodwin ら

はアルミニウムの電子構造計算から，ゲルマニウム(Ge)やヒ素(As)が偏析した場合の界面破断の最大引張応力などを求めている[49][50].

こうした原子シミュレーションでは次の2点が問題となる．まず，コンピュータの能力の限界からシミュレーションにおいて扱うことのできる空間と時間が制限されることである．それに伴い，実際の現象に寄与している原子数に比べて扱える原子数が少ない場合に境界条件をどのように工夫してとるか，また長時間にわたる現象をどのように解析するかなどの問題を生じる．もう一つは，シミュレーション結果を大きく左右する原子間の相互作用をどのように表現するかの問題である．とくに表面や界面などの不均質構造を持つ領域では，結合に寄与する電子分布が秩序良く原子が並ぶ完全結晶の場合と大きく異なるため，多体原子間の相互作用を表現する精密な原子間ポテンシャルが必要となることが予想され，それをどのように構築するかが問題となる．第1の問題に対しては，最近では超並列計算機を用いれば，数億個の原子を扱うことができるようになっており，今後のコンピュータの計算速度の向上に伴って，さらに多数の原子を扱い，比較的長時間にわたる現象のシミュレーションを行なうことも可能になることが期待される．第2の問題に対しては，量子力学計算に基づいて得られたパラメータのみを用いているために非経験的な評価が可能である有効媒質理論(effective medium theory:EMT)や，バルク体の物性値を利用して半経験的な評価を行なうEAMまたはそれを改良したMEAMなどを用いることにより，精巧な原子間ポテンシャルを用いた粒界や表面のシミュレーションを実施できるようになっており，精度が高い有効な知見が得られることが期待できる．

上に述べた空間的なシミュレーション領域の制限は原子シミュレーションの弱点の一つであるが，逆に考えると非常に微視的な領域の解析には適している．そのような微視空間での解析が必要となる例は近年とみに増加する傾向にある．現在ナノテクノロジーと称され期待されている機械要素の微細化の技術は，従来の解析手法に加えてそうした解析手法を必要としている．例えば現在LSIチップに用いられているマイクロメーターオーダーもしくはそれ以下の幅の微細な金属配線の強度の解析や，新素材の一つとして開発されているナノ結晶に特徴的な原子レベル構造に起因して発現する機能の解析などが挙げられる．そして，近い将来に具体的な応用範囲が広がるであろうマイクロマシンの設計にあたっては，微細構造を持つ機械構造物としての強度の解析技術が必要になると考えられる．

原子レベル構造を持つ微細材料では，粒界をはじめとする各種の格子欠陥が強度を左右する大きな要因となる．上で挙げたLSI中のアルミニウム微細配線では，ストレスマイグレーション(SM)による破断が問題となっている．1μm以下

の配線幅では粒界は配線を垂直に横断するバンブー粒界(配線長手方向に対して竹の節のように粒界が配置することからこのように呼ばれる)と呼ばれる構造が顕著となる．LSIチップが製造過程で高温状態から室温状態への温度変化を受けると，配線には周囲の絶縁膜(パッシベーション膜)との熱膨張係数の差により引張応力が発生し，バンブー粒界が最も影響を受け，表面と粒界が出会う部分(会合部)でグルーブ(粒界溝)やボイドを生じ，最悪の場合には配線の破断に至る．SMの素過程は引張応力により駆動される個々の原子の移動(原子拡散)であると結論づけることができる．また，同様にLSI製造過程や使用時に問題となっているエレクトロマイグレーション(EM)では，移動の駆動力が配線を流れる電子であることがSMと異なるだけで，素過程はSMと同様に粒界近傍の原子の拡散現象である．このような例では粒界を特殊な領域としつつ連続体として扱うことには限界があり，粒界近傍での個々の原子移動(原子拡散)を適切に評価することが望まれる．そのためには原子シミュレーションが有効であり，幾つかの研究がなされている(51)~(55)．

本論文の目的は，原子シミュレーションを用いて結晶粒界の強度と拡散特性の評価を行なうことである．強度も拡散特性も共に原子構造と個々の原子の移動特性に大きく依存する．本論文ではまず粒界の原子構造と粒界エネルギーの評価を行ない，つづいて強度の面からは粒界の理想強度からのアプローチを，また拡散特性の面からは粒界近傍の原子移動機構，拡散量の評価を行ない，さらに粒界と表面の会合部近傍の強度特性の解析までを行ない，粒界の特性に総合的な検討を加える．シミュレーション手法としては，動的な原子の挙動の追跡が可能であるMD法と，一部にモンテカルロ(Monte Carlo:MC)法を用いる．原子間ポテンシャルには多体原子間相互作用を考慮したアルミニウムに対するEMTポテンシャルと一部の解析に銅の特性を表現するFSポテンシャルを用いる．

本論文は序論に続く次の6章で構成されている．

第2章ではMD法による解析方法について説明を行ない，粒界を原子モデル化するために必要な理論について簡単に述べる．EMTポテンシャルをMD解析に用いる妥当性の評価に続いて，対応粒界の構造と粒界エネルギーを評価する．

第3章では，粒界の理想強度について調べる．まず，完全結晶の場合の理想強度をEMTポテンシャルによって評価する．MD法を用いた対応粒界の引張シミュレーションの解析結果を示し，粒界破壊に要する破壊エネルギーへの粒界エネルギーと粒界近傍の塑性仕事の影響を調べる．また，拘束条件によって粒界破壊応力が異なる点について検討する．

第4章では，粒界拡散の素過程となる原子移動と格子欠陥(点欠陥)の移動を定

量的に評価する．とくにねじれ粒界を対象とし，外力が加わってへき開やせん断変形を起こす際の粒界近傍の原子の移動機構を温度の影響を考慮しつつ調べる．また，MC法の適用について検討する．

第5章では，SM破壊が問題となっている電子デバイスに用いられるアルミニウム配線中のバンブー粒界を原子モデル化して，粒界や表面近傍の原子の拡散特性を調べる．粒界での拡散係数の温度依存性・ひずみ依存性・粒界構造依存性を調べる．

第6章では，表面と粒界が存在し，それらの間で相互作用を生じる可能性のある領域の強度特性について述べる．非対称粒界も含めて数種類の対応粒界に引張荷重が加わるときの応力緩和機構について検討する．

第7章では第1章から第6章までで得られた結果を総括し，本論文の結論を示す．

第1章の参考文献

(1) McLean,D., Grain Boundary in Metals, (1957), 1, Oxford.

(2) Sutton,A.P. and Vitek,V., On the Structure of Tilt Grain Boundaries in Cubic Metals I. Symmetrical Tilt Boundaries, *Phil.Trans.R.Soc.Lond.A*, **309**(1983), 1-36.

(3) Hasson,G.C. and Goux,C., Interfacial Energies of Tilt Boundaries in Aluminium. Experimental and Theoretical Determination, *Scripta Met.*, **5**(1971), 889-894.

(4) Sutton,A.P. and Vitek,V., On the Structure of Tilt Grain Boundaries in Cubic Metals II. Asymmetrical Tilt Boundaries, *Phil.Trans.R.Soc.Lond.A*, **309**(1983), 37-54.

(5) Sutton,A.P. and Vitek,V., On the Structure of Tilt Grain Boundaries in Cubic Metals III. generalizations of the Structural Study and Implications for the Properties of Grain Boundaries , *Phil.Trans.R.Soc.Lond.A*, **309**(1983), 55-68.

(6) Wang,G.J., Sutton,A.P., and Vitek,V., A Computer Simulation Study of ⟨001⟩ and ⟨111⟩ Tilt Boundaries: The Multiplicity of Structures, *Acta Met.*, **32**-7(1984), 1093-1104.

(7) Oh,Y. and Vitek,V., Structural Multiplicity of $\Sigma = 5(001)$ Twist Boundaries and Interpretation of X-ray Diffraction from These Boundaries, *Acta Met.*, **34**-10(1986), 1941-1953.

(8) Wolf,D., Structure-Energy Correlation for Grain Boundaries in F.C.C. Metals-I. Boundaries on the (111) and (100) planes, *Acta Met.*, **37**-7(1989), 1983-1993.

(9) Wolf,D., Structure-energy Correlation for Grain Boundaries in F.C.C. Metals-II. Boundaries on the (110) and (113) Planes, *Acta Met.*, **37**-10(1989), 2823-2833.

(10) Wolf,D., Structure-energy Correlation for Grain Boundaries in F.C.C. Metals-III. Symmetrical Tilt Boundaries, *Acta Met.*, **38**-5(1990), 781-790.

(11) Wolf,D., Structure-energy Correlation for Grain Boundaries in F.C.C. Metals-IV. Asymmetrical Twist (general) Boundaries, *Acta Met.*, **38**-5(1990), 791-798.

(12) Bristowe,P.D. and Crocker,A.G., The Structure of High-angle (001) CSL Twist Boundaries in f.c.c. Metals, *Philos.Mag.,A*, **38**-5(1978), 487-502.

(13) Sutton,A.P., On the Structure of (001) Twist Boundaries in f.c.c. Metals, *Philos.Mag.,A*, **46**-1(1982), 171-176.

(14) Wolf,D., Effect of Interatomic Potential on the Calculated Energy and Structure of High-angle Coincident Site Grain Boundaries— I.(100) Twist Boundaries in Aluminum, *Acta Met.*, **32**-2(1984), 245-258.

(15) Wolf,D., Effect of Interatomic Potential on the Calculated Energy and Structure of High-angle Coincident Site Grain Boundaries— II.(100) Twist Boundaries in Cu, Ag, and Au, *Acta Met.*, **32**-5(1984), 735-748.

(16) Schwartz,D., Vitek,V., and Sutton,A.P., Atomic Structure of (001) Twist Boundaries in f.c.c. Metals Structural Unit Model, *Philos.Mag.,A*, **51**-4(1985), 499-520.

(17) Schwartz,D., Bristowe,P.D., and Vitek,V., Dislocation Structure and Energy of High Angle [001] Twist Boundaries : A Computer Simulation Study, *Acta Met.*, **36**-3(1988), 675-687.

(18) Seki,A., Hellman,O., and Tanaka,S., Calculation of Grain Boundary Energies and Structures in Copper [001] Twist Boundaries Using the Modified Embedded Atom Method, *Scripta Materialia*, **34**-12(1996), 1867-1870.

(19) Merkle,K.L., Rigid-Body Displacement of Asymmetric Grain Boundaries, *Scripta Met.*, **23**(1989), 1487-1492.

(20) Merkle,K. and Wolf,D., Low-energy Configurations of Symmetric and Asymmetric Tilt Grain Boundaries, *Philos.Mag.,A*, **65**-2(1992), 513-530.

(21) Merkle,K.L. and Wolf,D., Connections between Grain Boundary Structure and Energy, *Mat.Sci.Forum*, **94-96**(1992), 475-480.

(22) Balluffi,R.W., Bristowe,P.D., Babcock,S.E., Chan,S.-W., Kvam,E.P., and Liu,J.S., On Comparisons between Computed and Observed Grain Boundary Structures and Properties in Metals, *J.de.Physique*, **46**(1985), C4-267-C4-280.

(23) Dahmen,U., Hetherington,C.J.D., O'Keefe,M.A., Westmacott,K.H., Mills,M.J., Daw,M.S., and Vitek,V., Atomic Structure of a Σ=99 Grain Boundary in Aluminium: A Comparison between Atomic-resolution Observation and Pair-potential and Embedded-atom Simulations, *Philos.Mag.Lett.*, **62**-5(1990), 327-335.

(24) Merkle,K.L., Atomic Structure of Grain Boundaries, *J.Phys.Chem.Solids*, **55**-10(1994), 991-1005.

(25) Bishop,G.H.Jr., Harrison,R.J., Kwok,T., and Yip,S., Computer Molecular-dynamics Studies of Grain-boundary Structures.I. Observations of Coupled Sliding and Migration in a Three-dimensional Simulation, *J.Appl.Phys.*, **53**-8(1982), 5596-5608.

(26) Bishop,G.H.Jr., Harrison,R.J., Kwok,T., and Yip,S., Computer Molecular Dynamics Simulation Studies of Grain-Boundary Structures. II. Migration, Sliding, and Annihilation in a Two-Dimensional Solid , *J.Appl.Phys.*, **53**-8(1982), 5609-5616.

(27) Rickman,J.M., Phillpot,S.R., Wolf,D., Woodraska,D.L., and Yip,S., On the Mechanism of Grain-Boundary Migration in Metals: A Molecular Dynamics Study, *J.Mater.Res.*, **6**-11(1991), 2291-2304.

(28) Deymier,P. and Kalonji,G., Computer Simulation of the Thermodynamic Properties of Grain Boundaries, *J.de.Physique*, **46**(1985), C4-213-C4-224.

(29) Chen;L.Q. and Kalonji,G., Finite Temperature Structure and Properties of $\Sigma = 5(310)$ Tilt Grain Boundaries in NaCl A Molecular Dynamics Study, *Philos.Mag.,A*, **66**-1(1992), 11-26.

(30) Majid,I. and Bristowe,P.D., Dynamical Simulation of Structural Multiplicity in Grain Boundaries, *Scripta Met.*, **21**-8(1987), 1153-1157.

(31) Purdy,G.R., Unsolved Problems Associated with Grain Boundary Diffusion, *Defect and Diffusion Forum*, **83**(1992), 131-140.

(32) Kwok,T., Ho,P.S., Yip,S., Balluffi,R.W., Bristowe,P.D., and Brokman,A., Evidence for Vacancy Mechanism in Grain Boundary Diffusion in bcc Iron: A Molecular-Dynamics Study, *Phys.Rev.Lett.*, **47**-16(1981), 1148-1151.

(33) Balluffi,R.W., Kwok,T., Bristowe,P.D., Brokman,A., Ho,P.S., and Yip,S., Determination of Vacancy Mechanism for Grain Boundary Self-Diffusion by Computer Simulation, *Scripta Met.*, **15**(1981), 951-956.

(34) Kwok,T., Ho,P.S., and Yip,S., Molecular-dynamics Studies of Grain-boundary Diffusion. I.Structural Properties and Mobility of Point Defects, *Phys.Rev.,B*, **29**-10(1984), 5354-5362.

(35) Kwok,T., Ho,P.S., and Yip,S., Molecular-dynamic Studies of Grain-boundary Diffusion. II.Vacancy Migration, Diffusion Mechanism, and Kinetics, *Phys.Rev.,B*, **29**-10(1984), 5363-5371.

(36) Kwok,T., Ho,P.S., and Yip,S., Computer Simulation of Vacancy Migration in a fcc Tilt Boundary, *Surf.Sci.*, **144**(1984), 44-52.

(37) Plimpton,S.J. and Wolf,E.D., Effect of Interatomic Potential on Simulated Grain-Boundary and Bulk Diffusion: A Molecular-Dynamics Study, *Phys.Rev.,B*, **41**-5(1990), 2712-2721.

(38) Liu,C.-L. and Plimpton,S.J., Molecular Dynamics Simulations of Grain Boundary Diffusion in Al Using Embedded Atom Method Potentials, *J.Mater.Res.*, **10**-7(1995), 1589-1592.

(39) Nomura,M., Lee,S., and Adams,J.B., Vacancy Diffusion along Twist Grain Boundaries in Copper, *J.Mater.Res.*, **6**-1(1991), 1-4.

(40) Read,W.T. and Shockley,W., Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries, *Phys.Rev.*, **78**-3(1950), 275-289.

(41) Wolf,D., A Read-Shockley Model for High-angle Grain Boundaries, *Scripta Met.*, **23**(1989), 1713-1718.

(42) Pestman,B.J., DeHosson,J.Th.M., Vitek,V., and Schapink,F.W., Interaction Between Lattice Dislocations and Grain Boundaries in f.c.c. and Ordered Compounds :a Computer Simulation, *Philos.Mag.,A*, **64**-4(1991), 951-969.

(43) Zhang,Y.W. and Wang,T.C., Molecular Dynamics Simulation of Interaction of a Dislocation Array from a Crack Tip with Grain Boundaries, *Modelling Simul.Mater.Sci.Eng.*, **4**(1996), 231-244.

(44) 森実 ・石田洋一, 粒界破壊のモレキュラーダイナミクス Fe-P 偏析粒界, 日本金属学会会報, **22**-2(1983), 102.

(45) Ishida,Y. and Mori,M., Theoretical Studies of Segregated Internal Interfaces, *J.Phys.Col.*, **46**-C4(1985), 465-473.

(46) Chen,S.P., Voter,A.F., and Srolovitz,D.J., A Simulation Study of Interfaces in Ni, Al and Ni_3Al with And without Boron, *J.Phys.Col.*, **49**-C5(1988), C5-157-C5-163.

(47) Chen,S.P., Theoretical Studies of Metallic Interfaces, *Mat.Sci.Eng.,B*, **6**(1990), 113-121.

(48) Chen,S.P., Studies of Iridium Surfaces and Grain Boundaries, *Philos.Mag.,A*, **66**-1(1992), 1-10.

(49) Goodwin,L., Needs,R.J., and Heine,V., Effect of Impurity Bonding on Grain-boundary Embrittlement, *Phys.Rev.Lett.*, **60**-20(1988), 2050-2053.

(50) Goodwin,L., Needs,R.J., and Heine,V., A Pseudopotential Total Energy Study of Impurity-promoted Intergranular Embrittlement, *J.Phys.Condens.Matter*, **2**(1990), 351-365.

(51) Nandedkar,A.S., Srinivasan,G.R., Estabil,J.J., and Domenicucci,A., Atomistic Simulation of Void Nucleation in Aluminium lines, *Philos.Mag.,A*, **67**-2(1993), 391-406.

(52) 北村隆行・大谷隆一・山中哲哉・屋代如月, 微小要素における粒界溝初成の原子シミュレーション, 日本機械学会論文集, A 編, **60**-580(1994), 2843-2848.

(53) 岩崎富生・佐々木直哉・千葉矩正・阿部康夫, 粒界グルービングの分子動力学による解析, 日本機械学会論文集, A 編, **61**-586(1995), 1376-1382.

(54) 北川浩・中谷彰宏・尾方成信・齋藤賢一・前川幸弘, Al 粒界近傍のストレスマイグレーションの分子動力学解析, 日本機械学会論文集, A 編, **62**-595(1996), 853-858.

(55) 大久保忠勝 ・弘津禎彦・二川 清, 電場を考慮した分子動力学法による原子拡散シミュレーション, 日本材料学会第 45 期第 2 回分子動力学部門委員会講演会資料, (1996), 15-19.

第2章　分子動力学法による粒界の原子構造解析

2.1　緒言

多結晶金属中に存在する粒界は，結晶粒間の方位や組成の不連続な面もしくは結晶構造の乱れている領域として理解されている[1]．現実の粒界は結晶構造の乱れが数原子層程度の極めて薄い場合と，非晶質の層からなっている場合があることが知られている．近年，高分解能電子顕微鏡やSTMやAFMなどの走査型プローブ顕微鏡による直接的な観察によって得られている原子像から粒界構造の詳細が明らかにされつつある．また一方でこのような実験的な実証の方法と並んで，原子シミュレーションにより構造を特定する試みが多数なされてきている．この方法の利点として，通常観察不可能な材料内部の構造に検討を加えることをはじめ，実験において制約を受ける粒界の種類，温度，拘束などの諸条件をかなりの自由度で設定できることが挙げられる．

原子を直接扱うシミュレーション法としては，分子静力学法(molecular statics method: MS法または格子静力学法 lattice statics method: LS法ともいう)，格子動力学法(lattice dynamics method: LD法)，分子動力学法(molecular dynamics method: MD法)，モンテカルロ法(Monte Carlo method: MC法)などがあり，それぞれの手法には対象とする問題に応じて適，不適がある．LS法は0Kでの安定構造を得る手法であり，原子の動的な構造変化についての検討はできない．MD法は，系内の各原子(もしくは分子)の位置と運動量を古典的運動方程式を解くことにより求める方法で，非常にシンプルなシミュレーション法であるといえる．一方，MC法は統計力学のアンサンブル(統計集団)の概念を基礎としており，アンサンブルの平衡状態における物理量の算出に優れている．本研究では，粒界での破壊，拡散という動的な現象を追求するために，MD法を主として，また補助的にMC法を用いる．

原子シミュレーションにおいては，原子間の相互作用の評価の方法により結果の精度が大きく左右される．これまでになされた粒界構造の計算では，原子間相互作用ポテンシャル関数として，2原子間の距離のみに依存し多体効果を考えないものが採用されることが多かった．2体原子間ポテンシャルを用いると，弾性係数の成分に関して$C_{12} = C_{44}$という現実とは相容れないコーシー(Cauchy)の関係が成り立つことが知られている．また，粒界近傍の原子の電子状態は，完全結晶の場合と異なることがわかっており，原子の配置依存性を考慮できない2体間

ポテンシャルによる評価には限界がある．そのような要請から，Daw と Baskes による埋め込み原子法 (embedded atom method: EAM)[2]と，Jacobsen,Nørskov らによる有効媒質理論 (effective medium theory: EMT) [3]が考案された．一様に分布していると仮定した電子中の原子の埋め込みエネルギー関数を前者は経験的な値をもとに評価するのに対して，後者では密度汎関数法の形式的かつ近似を含めた展開式から得られる非経験的なパラメータ値を使う．EMT を用いる分子動力学法シミュレーションの特徴はこれによって非経験的な評価が可能なことである．本研究では，主としてこの EMT に基づく原子間ポテンシャルを用いることにする．

一般に粒界の構造は極めて多様で複雑であるが，幾何的に整合性の高い粒界の理論についての理論的な検討が以前から多くなされてきている．本研究においてもそれを踏襲する．それは主として系統的な取扱いのし易さのためであるが，整合性の高い粒界において剰余エネルギー (粒界エネルギー) が小さくなることがあり，現実に存在することも知られている．しかしながら，このような場合でも一般的な粒界とエネルギーの関係を記述する理論はまだ無く，実験的な検討も困難であるので，原子シミュレーションによる確認が有効であると考えられる．

本章では，最初に MD 法の基本概念と EMT による原子間ポテンシャルについて述べ，粒界構造解析を行なうに際しての数値計算の詳細についての説明を行なう．そして，実際に f.c.c. 構造を持つアルミニウムについて得られた粒界構造と粒界エネルギーの評価値について述べ，考察を加える．

2.2　分子動力学法

2.2.1　原子集合体におけるニュートンの運動方程式

分子動力学 (MD) 法では，多数の原子の集合体 (通常は数百から数万個からなる†．以下では原子の個数を N とする．) を考え，各原子についての運動方程式，

$$m_i \frac{\mathrm{d}^2 \boldsymbol{r}_i}{\mathrm{d}t^2} = \boldsymbol{F}_i, \quad (i = 1, 2, \cdots, N) \cdots\cdots (2.2.1)$$

を立て，これを時間 t 軸の方向に数値積分をすることにより解いていく．ここで，$m_i, \boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{F}_i$ はそれぞれ，原子 i の質量，位置，加わる力である．$\boldsymbol{F}_i$ は i 原子の周囲の原子 j との距離 r_{ij} を主な変数とする原子間ポテンシャル関数 Φ の位置 $\boldsymbol{r}_i$ に関する導関数に負号をつけたもの，

†近年，超並列計算機などを用いることで数億にも及ぶ原子を扱うことが可能になりつつある．

$$\boldsymbol{F}_i = -\frac{\partial \Phi}{\partial \boldsymbol{r}_i} \cdots\cdots (2.2.2)$$

として計算される．Φの関数形は用いる原子の種類に依存し，$\boldsymbol{F}_i$は実際には複雑な形を持つ．

MD法では初期条件として各原子の位置と速度を設定すると，式(2.2.1)を積分することにより任意時刻tにおけるそれらの位置と速度が決定論的に求まる．

2.2.2 初期条件

各原子に最初に与える位置$\boldsymbol{r}_i$は，結晶固体の場合には長距離秩序が存在しているので，ほぼ理想的な格子点上にするのが好ましい．一方，液体や非晶質固体の場合，比較的短距離の秩序のみが実現されていればよい．粒界を扱う場合には，基本的には結晶固体と同じであるが，粒界の緩和構造では理想的な結晶格子点から外れる原子が出てくることがある．とくに粒界近傍の原子の初期配置は，原子間距離が完全結晶の理想的な格子における最隣接距離よりも小さくなりすぎないように注意する必要がある．一方，各原子に与える初速度$\boldsymbol{v}_i$は，系の全運動エネルギーが設定する温度に対応するようにする．統計力学のカノニカルアンサンブルにおいては各粒子の速度はマクスウェル(Maxwell)分布，

$$\Xi(v) = N\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \cdots\cdots (2.2.3)$$

となることが知られている．ここで，$\Xi(v)$は速度分布関数，k_Bはボルツマン(Boltzmann)定数，Nは原子数，mは原子の質量，Tは温度，vは各原子の速度の絶対値である．通常，アンサンブルの種類にかかわらず一つの近似値として計算機で乱数を用いて式(2.2.3)の分布を実現した速度を各原子に与える．計算開始後には，原子配置の変動に伴い系の運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの再分配が生じる．とくに固体の場合，マクスウェル分布からはずれた速度分布となることが多いが，一旦，設定温度での熱平衡状態が得られれば，各原子に適当な速度が分配されている状態となる．

2.2.3 境界条件

原子集合体の周辺を考える境界条件としては，周期境界条件，計算する原子系(計算のセル)の外側部分の原子の位置を固定もしくは連続体力学でのひずみ場の解に応じて変位させる条件，同様に応力場の解に応じて力を変動させて加える

条件，また，系の膨張を考慮し固定部分を剛体として並進運動可能とする条件などの種々のものが考えられる．また，次節で述べるように，周期境界条件とともに圧力(応力)一定のアンサンブルを実現する方法を用いることも可能である．

周期境界条件は，比較的小規模な原子系を用いてマクロ的(バルク状態での)物理量を評価するために導入される．具体的には図2.1のように，計算を実行する基本セルに隣接するイメージセルを考え，基本セル内の原子がセルの境界を越えた場合，出たときと同じ速度ベクトルを持って逆側の境界から入ってくるとする．基本セルの端近辺に位置する原子(原子間ポテンシャルによって決定され

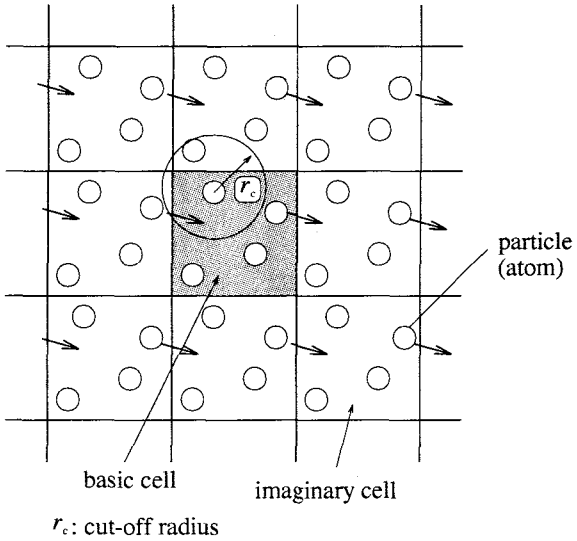


Fig. 2.1　Periodic boundary condition

る力の切断(カットオフ)距離をr_cとすると，端からr_c以内にある原子)に作用する力を評価するにあたっては，イメージセル中の隣接原子との相互作用も考慮に入れる．

一方，周囲を固定，または変位させる場合，計算の各ステップにおいて，原子の速度を0，もしくは設定する変位速度に強制的に合わせる．通常，力のカットオフ距離r_cだけ境界面から内部へ入った領域内の原子の変位を制御し，変位を制御をしない原子に境界面を越えた原子の影響が加わらないようにする．力で制御する場合も同様に行なう．

粒界のような不均質構造を含む場合，境界条件の設定には注意を要する．粒界での熱膨張特性や変形特性はバルク体のものと異なる場合が多いので，セル内の原子の拘束を緩めることが可能な方法が適している．粒界の計算に適した方

法として挙げられるのが，Lutsko らによって導入された方法[4] とスーパーセル法と呼ばれる方法である．前者は，後述する Parrinello と Rahman による圧力 (応力) 一定の方法 (P-R 法) を応用した手法であり，粒界面に垂直な方向の膨張 (圧縮) を考慮できる点が優れている．図 2.2に示すように中央に粒界面を持つ原子集合体について，次のように扱う．粒界に垂直な方向の両端の領域 (領域 IIA,B) 内

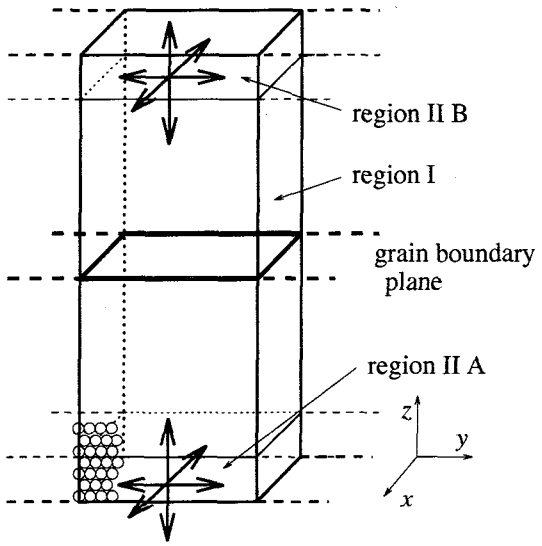


Fig. 2.2 Lutsko's method for grain boundary simulation [4]

の原子は，それ以外の領域 (領域 I) の原子と相互作用はするが，その変位は領域 II 全体の並進運動に制約されるとする．領域 IIA,B 全体の運動方程式は，そこに属する原子に加わる力の和から導かれる．領域 IIA,B の運動方程式に減衰の効果を入れない場合にはセル全体に生じた振動が残る．

スーパーセル法では，図 2.3のように，基本セル中に逆向きの粒界を 2 つ設定し，この構造が周期的に繰り返されていると考え，3 方向に周期境界条件を適用する．これによって，セルに拘束部分を作る必要が無くなるが，粒界同士の相互作用を避けるためにできるだけ粒界間の距離を長くとる必要がある．

2.2.4 アンサンブルを特定する方法

Gibbs により導入された統計力学におけるアンサンブルの概念を用いると，温度 T，圧力 P，体積 V，粒子数 N などの状態量のうちどれか 3 つの量により巨視的状態が規定される．系の巨視的な物理量は，巨視的な状態を特徴づける自然な変数を特定し，その下で系の状態のサンプルをとることにより評価される．ま

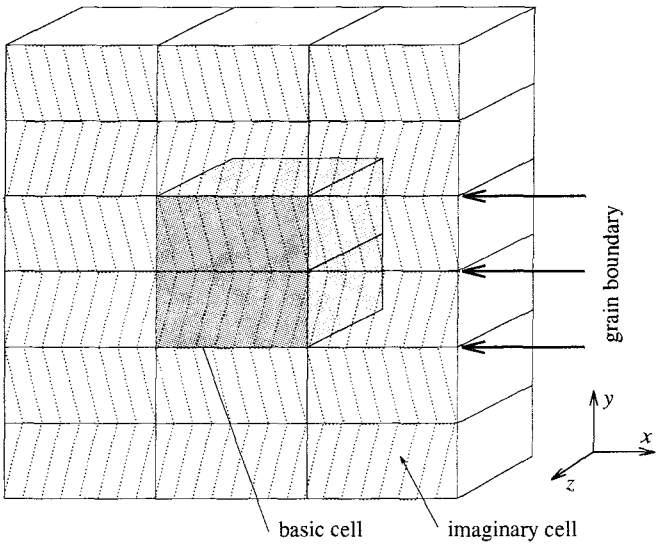


Fig. 2.3　Super-cell method for grain boundary simulation

たエルゴード性が仮定されるならば，系の時間発展を追跡し時間平均をとることでそれが可能になる．

N,V,T を一定とした状態は，カノニカルアンサンブル (NVT アンサンブル) になる．N,V に加えてエネルギー E が一定の系は，ミクロカノニカルアンサンブル (NVE アンサンブル) と呼ばれる．通常の MD 法では力学のエネルギー保存則が成り立っており，N,V を一定としたシミュレーションによりミクロカノニカルアンサンブルが自然に実現される．

各種アンサンブルを実現する方法には以下のようなものがある．能勢は温度 T の熱供給源 (熱浴) と常に相互作用させることで，着目する系 (計算する系) の温度を T に保ち，NVT アンサンブルを実現する MD 法を開発した[5][6]．また，Parrinello と Rahman は Andersen により開発された圧力一定の方法[7]に，計算セルの形状を変化させるような拡張を施すことにより，系の応力を一定に保つ MD 法を考案した[8][9]．また，系全体のハミルトニアンを考えることで，これらの手法を組み合わせることも可能である[6][10]．以下では，本研究で用いる温度一定の方法と圧力 (応力) 一定の方法について説明する．

温度一定の方法

カノニカルアンサンブルは，温度Tの熱浴とエネルギーのやりとりをしつつ系が熱平衡の状態にあり，温度が一定に保たれているとして取り扱う．熱浴との相互作用はエネルギー授受を担う付加自由度を導入することで実現される．これには次のような運動方程式を用いる．

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{r}_i}{\mathrm{d}t} = \frac{\boldsymbol{p}_i}{m_i} \cdots\cdots (2.2.4)$$

$$\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{p}_i}{\mathrm{d}t} = \boldsymbol{F}_i - \zeta \boldsymbol{p}_i \cdots\cdots (2.2.5)$$

$$\frac{\mathrm{d}\zeta}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{Q}\left(\sum_i \frac{\boldsymbol{p}_i^2}{m_i} - 3Nk_BT\right) \cdots\cdots (2.2.6)$$

ここで$\boldsymbol{p}_i$は原子iの運動量を表わす．式(2.2.5)で導入される変数ζは式(2.2.6)に従い時間変化すると考える．運動エネルギーが等分配則から期待される値$3/2Nk_BT$よりも大きい場合にはζが増加し，粒子の速度を全体的に減少させることになる．Qはこの温度制御の速さを決める定数である．これらの式により作り出される平衡状態としてカノニカル分布が実現されることが理論的に示されている[(5)(11)]．

圧力(応力)一定の方法(P-R法)

Parrinelloと Rahmanは，系全体をある一定の応力状態に保つように応答させるために，基本セルの形状を変化させる次のようなMD法の定式化を行なっている[(8)(9)]．

基本セル内の粒子iの位置$\boldsymbol{r}_i$に対して内部座標$\boldsymbol{s}_i$を導入し，

$$\boldsymbol{r}_i = \boldsymbol{H}\boldsymbol{s}_i, \quad (i = 1, 2, \cdots, N) \cdots\cdots (2.2.7)$$

の関係で結ばれるとする．ここで，$\boldsymbol{H}$は3×3の変換行列であり，それを構成する3つの列ベクトル$\boldsymbol{h}_k (k = 1, 2, 3)$は，それぞれ基本セルを張る3つの辺の方向ベクトルに対応する．基本セルの体積Vは，

$$V = \boldsymbol{h}_1 \cdot (\boldsymbol{h}_2 \times \boldsymbol{h}_3) \cdots\cdots (2.2.8)$$

で与えられる．基準状態での変換行列，位置ベクトルをそれぞれ$\boldsymbol{H}_0$，$\boldsymbol{r}_0$とすると，セルが$\boldsymbol{H}_0$から$\boldsymbol{H}$への変形をすることに伴い位置ベクトル$\boldsymbol{r}$は，

$$\boldsymbol{r} = \boldsymbol{H}\boldsymbol{s} = \boldsymbol{H}\boldsymbol{H}_0^{-1}\boldsymbol{r}_0 \cdots\cdots (2.2.9)$$

となるので，基準状態からの変位量は，

$$\boldsymbol{u} = \boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_0 = (\boldsymbol{H}\boldsymbol{H}_0^{-1} - \boldsymbol{1})\boldsymbol{r}_0 \cdots\cdots (2.2.10)$$

となる．ここで$\boldsymbol{H}_0^{-1}$は$\boldsymbol{H}_0$の逆行列を表わし，$\boldsymbol{1}$は単位行列を表わしている．グリーン (Green) のひずみ尺度$\boldsymbol{\varepsilon}$は，

$$\boldsymbol{\varepsilon} = \frac{1}{2}(\boldsymbol{H}_0^{-T}\boldsymbol{G}\boldsymbol{H}_0^{-1} - \boldsymbol{1}) \cdots\cdots (2.2.11)$$

$$\boldsymbol{G} = \boldsymbol{H}^T\boldsymbol{H} \cdots\cdots (2.2.12)$$

となる．ここで，上添えの$T, -T$はそれぞれ転置行列，逆行列の転置行列を表わす．また，式(2.2.12)で定義される$\boldsymbol{G}$は計量テンソルである．このような拡張系では，系のラグランジアン (Lagrangian)Lには，各粒子の運動エネルギーKとポテンシャルエネルギーUに，さらに付加自由度により生じる運動エネルギーとポテンシャルエネルギーに対応した量K_sとU_sが加わる．すなわちラグランジアンは，

$$L = K - U + K_s - U_s \cdots\cdots (2.2.13)$$

で表わされる．圧力 (応力) 一定のアンサンブルの場合，K_sは，$1/2W\mathrm{tr}(\dot{\boldsymbol{H}}^T\dot{\boldsymbol{H}})$で与えられる．ここで，$W$は付加自由度に関連した質量に対応する量である．tr は行列のトレース (跡) を取ることを意味する．また，外部の応力場を$\boldsymbol{S}$，静水圧の大きさをpとするとU_sは，

$$\begin{aligned} U_s &= pV + V_0\mathrm{tr}(\boldsymbol{S} - p\boldsymbol{1})\boldsymbol{\varepsilon} \\ &= pV + \frac{1}{2}\mathrm{tr}[\{\boldsymbol{H}_0^{-1}(\boldsymbol{S} - p\boldsymbol{1})\boldsymbol{H}_0^{-T}V_0\}\boldsymbol{G}] \\ &= pV + \frac{1}{2}\mathrm{tr}(\boldsymbol{\Sigma}\boldsymbol{G}) \cdots\cdots (2.2.14) \end{aligned}$$

で与えられる．ここで$\boldsymbol{\Sigma}$は，

$$\boldsymbol{\Sigma} = \boldsymbol{H}_0^{-1}(\boldsymbol{S} - p\mathbf{1})\boldsymbol{H}_0^{-T}V_0 \cdots\cdots (2.2.15)$$

で表わされる量であり，V_0は基準状態でのセルの体積である．よって付加自由度も含めた系全体のラグランジアンは，基本セル内の全粒子の位置と速度$\boldsymbol{r}_i, \dot{\boldsymbol{r}}_i (i = 1, 2, \cdots, N)$の$6N$個と変換行列$\boldsymbol{H}$の9成分とその時間変化量の9成分の，計$6N + 18$個の変数を含み，

$$L = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} m_i \dot{\boldsymbol{s}}_i{}^T \boldsymbol{G}\dot{\boldsymbol{s}}_i - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\Phi(r_{ij}) + \frac{1}{2}W\mathrm{tr}(\dot{\boldsymbol{H}}^T\dot{\boldsymbol{H}}) - pV - \frac{1}{2}\mathrm{tr}(\boldsymbol{\Sigma}\boldsymbol{G}) \cdots (2.2.16)$$

となる．ここで$\Phi(r_{ij})$はポテンシャル関数である．これからラグランジュの運動方程式，

$$\ddot{\boldsymbol{s}}_i = -\sum_{j\neq i}^{N}\frac{1}{m_i}\frac{\Phi'(r_{ij})}{r_{ij}}(\boldsymbol{s}_i - \boldsymbol{s}_j) - \boldsymbol{G}^{-1}\dot{\boldsymbol{G}}\dot{\boldsymbol{s}}_i \cdots\cdots (2.2.17)$$

$$W\ddot{\boldsymbol{H}} = (\boldsymbol{\pi} - p\mathbf{1})\boldsymbol{\sigma} - \boldsymbol{H}\boldsymbol{\Sigma} \cdots\cdots (2.2.18)$$

が導かれる．ここで，$\boldsymbol{\sigma}$は，その各列ベクトルが$\boldsymbol{h}_k (k = 1, 2, 3)$の逆格子ベクトルに比例しているテンソル量であり，

$$\boldsymbol{\sigma} \equiv \{\boldsymbol{h}_2 \times \boldsymbol{h}_3, \boldsymbol{h}_3 \times \boldsymbol{h}_1, \boldsymbol{h}_1 \times \boldsymbol{h}_2\} = V\boldsymbol{H}^{-T} \cdots\cdots (2.2.19)$$

で与えられる．式(2.2.18)の$\boldsymbol{\pi}$は，系内で平均された応力であり，

$$\boldsymbol{\pi} = \frac{1}{V}\left\{\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{v}_i\boldsymbol{v}_i - \sum_{i=1}^{N}\sum_{j>i}^{N}\frac{\Phi'(r_{ij})}{r_{ij}}\boldsymbol{r}_{ij}\boldsymbol{r}_{ij}\right\} \cdots\cdots (2.2.20)$$

で表わされる．ここで，$\boldsymbol{v}_i$は粒子iの速度すなわち，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{v}_i = \dot{\boldsymbol{r}}_i &= (\boldsymbol{H}\boldsymbol{s}_i)^{\cdot} = \dot{\boldsymbol{H}}\boldsymbol{s}_i + \boldsymbol{H}\dot{\boldsymbol{s}}_i \\ &\fallingdotseq \boldsymbol{H}\dot{\boldsymbol{s}}_i \cdots\cdots (2.2.21)\end{aligned}$$

であり，$\boldsymbol{v}_i\boldsymbol{v}_i$や$\boldsymbol{r}_{ij}\boldsymbol{r}_{ij}$はベクトルのディアディック積(dyadic product)を表わす．式(2.2.18)は，セル内部の全粒子の応力の総和と外部からの応力または静水圧との差から，仮想的なセルの壁が慣性力を受けることを示している．式(2.2.17)と式(2.2.18)の計$3N + 9$個の運動方程式を解くことでN個の粒子の位置，速度とセルの形状とその時間変化の時系列データが求まる．

2.2.5　数値計算の実際

MD法では，各原子の位置と速度についての多元の連立常微分方程式を解く必要がある．これには数値積分を用いる．数値積分法には，ベルレ(Verlet)法，ルンゲ-クッタ(Runge-Kutta)法，ギア(Gear)法などがある．ルンゲ-クッタ法は常微分方程式の初期値問題の数値解法に広く用いられているが，標準的に用いられる手順を例に取れば，1ステップ計算を進めるのに4段階の内挿点を用いる多段階法であるので，MD法では毎ステップごとに多数回の各原子に作用する力(式(2.2.1)の右辺項)の計算をすることが必要となるので適さない．ベルレ法はMD法でも広く用いられているが，時間ステップとの兼ね合いによっては計算精度が良くはないことがある．とくに前節で述べた温度一定のMD法では，運動量側の微分方程式(2.2.5)中に位置と速度が混在し，速度における誤差が位置に伝播するという問題を生じる．そこで，計算量と誤差のバランスを考えるとギア法が適切であると考えられる[12]．本研究ではこのような理由からギア法を数値積分法として採用している．以下に温度一定のMD法の数値積分法としてギア法を適用する方法[13]について述べる．

温度一定のMD法では，式(2.2.4)~(2.2.6)の運動方程式を解くことになるが，座標$\boldsymbol{q}_i$ $(i=1,\cdots,N)$に変数ζを含めた広義の座標$\boldsymbol{q}$を考えると，まとめられた運動方程式は，

$$\frac{\mathrm{d}^2\boldsymbol{q}_i}{\mathrm{d}t^2}=F_i\left(\boldsymbol{q},\frac{\mathrm{d}\boldsymbol{q}}{\mathrm{d}t}\right) \cdots\cdots (2.2.22)$$

で表わされる．ステップnでのi原子について，次のようなベクトル$\boldsymbol{P}_i^{\{n\}}$を考える．

$$\boldsymbol{P}_i{}^{\{n\}}=\left(\boldsymbol{q}_i{}^{\{n\}},\ \Delta t\dot{\boldsymbol{q}}_i{}^{\{n\}},\ \frac{1}{2}(\Delta t)^2\ddot{\boldsymbol{q}}_i{}^{\{n\}},\ \frac{1}{3!}(\Delta t)^3\boldsymbol{q}_i{}^{(3)\{n\}},\ \frac{1}{4!}(\Delta t)^4\boldsymbol{q}_i{}^{(4)\{n\}}\right)^T \quad (2.2.23)$$

ここで，Δtは時間ステップを表わし，$\dot{\boldsymbol{q}}_i{}^{\{n\}},\ddot{\boldsymbol{q}}_i{}^{\{n\}},\cdots,\boldsymbol{q}_i^{(k)\{n\}}$はそれぞれ，$\boldsymbol{q}_i^{\{n\}}$の$1,2,\cdots,k$階の時間微分である．そこで，$n+1$ステップ目の値を

$$\tilde{\boldsymbol{P}}_i{}^{\{n+1\}}=\boldsymbol{B}\boldsymbol{P}_i^{\{n\}} \cdots\cdots (2.2.24)$$

で予測する．ここで，上付きの~がある場合には予測値を表わしており，予測子(predictor)と呼ばれる．これを用いて，修正子(corrector),

$$\boldsymbol{P}_i^{\{n+1\}} = \tilde{\boldsymbol{P}}_i^{\{n+1\}} + \boldsymbol{b}\frac{1}{2}(\Delta t)^2\left(\tilde{\boldsymbol{F}}_i - \tilde{\ddot{\boldsymbol{q}}}_i^{\{n+1\}}\right) \cdots\cdots (2.2.25)$$

を評価する．ここで，$\tilde{\boldsymbol{F}}_i$は予測値$\tilde{\boldsymbol{P}}_i^{\{n+1\}}$を用いて計算した$\boldsymbol{F}_i$の値である．$\boldsymbol{B}$は

$$\boldsymbol{B} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 0 & 0 & 1 & 3 & 6 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \cdots\cdots (2.2.26)$$

であり，$\boldsymbol{b}$は，

$$\boldsymbol{b} = \left(\frac{19}{120},\ \frac{3}{4},\ 1,\ \frac{1}{2},\ \frac{1}{12}\right)^T \cdots\cdots (2.2.27)$$

である．これらの式はN−表式と呼ばれているが，$\boldsymbol{q}_i^{(3)\{n\}}, \boldsymbol{q}_i^{(4)\{n\}}$などの加速度以上の高次の時間微分項を含んでいるので，現実的には計算が難しくなる．そこで，次のようなF−表式と呼ばれる式でのベクトル$\boldsymbol{Q}_i^{\{n\}}$について考える．

$$\boldsymbol{Q}_i^{\{n\}} = \left(\boldsymbol{q}_i^{\{n\}},\ \Delta t\dot{\boldsymbol{q}}_i^{\{n\}},\ \frac{1}{2}(\Delta t)^2\ddot{\boldsymbol{q}}_i^{\{n\}},\ \frac{1}{2}(\Delta t)^2\ddot{\boldsymbol{q}}_i^{\{n-1\}},\ \frac{1}{2}(\Delta t)^2\ddot{\boldsymbol{q}}_i^{\{n-2\}}\right)^T \quad (2.2.28)$$

N−表式の$\boldsymbol{P}_i^{\{n\}}$からF−表式の$\boldsymbol{Q}_i^{\{n\}}$への変換は，

$$\boldsymbol{q}_i^{\{n-1\}} = \boldsymbol{q}_i^{\{n\}} - \dot{\boldsymbol{q}}_i^{\{n\}}\Delta t + \frac{1}{2}\ddot{\boldsymbol{q}}_i^{\{n\}}(\Delta t)^2 \cdots\cdots (2.2.29)$$

$$\boldsymbol{q}_i^{\{n-2\}} = \boldsymbol{q}_i^{\{n\}} - 2\dot{\boldsymbol{q}}_i^{\{n\}}\Delta t + 2\ddot{\boldsymbol{q}}_i^{\{n\}}(\Delta t)^2 \cdots\cdots (2.2.30)$$

により行なうことができ，変換行列$\boldsymbol{T}$を用いると次のように表現できる．

$$\boldsymbol{Q}_i^{\{n\}} = \boldsymbol{T}\boldsymbol{P}_i^{\{n\}} \cdots\cdots (2.2.31)$$

ここで$\boldsymbol{T}$は，

$$\boldsymbol{T} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -3 & 6 \\ 0 & 0 & 1 & -3 & 24 \end{pmatrix} \cdots\cdots (2.2.32)$$

である．N−表式の$\boldsymbol{B}$と$\boldsymbol{b}$に対応するF−表式の行列$\boldsymbol{A}$と$\boldsymbol{a}$は，

$$\boldsymbol{A} = \boldsymbol{T}\boldsymbol{B}\boldsymbol{T}^{-1} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \frac{19}{12} & -\frac{5}{6} & \frac{1}{4} \\ 0 & 1 & \frac{23}{6} & -\frac{8}{3} & \frac{5}{6} \\ 0 & 0 & 3 & -3 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \cdots\cdots (2.2.33)$$

$$\boldsymbol{a} = \boldsymbol{T}\boldsymbol{b} = \left(\frac{19}{120},\ \frac{3}{4},\ 1,\ 0,\ 0\right)^T \cdots\cdots (2.2.34)$$

となり，最終的なギア法のアルゴリズムは，

$$\tilde{\boldsymbol{Q}}_i^{\{n+1\}} = \boldsymbol{A}\boldsymbol{Q}_i^{\{n\}} \cdots\cdots (2.2.35)$$

$$\boldsymbol{Q}_i^{\{n+1\}} = \tilde{\boldsymbol{Q}}_i^{\{n+1\}} + \boldsymbol{a}\frac{1}{2}(\Delta t)^2\left(\boldsymbol{F}_i(\tilde{\boldsymbol{Q}}_i^{\{n+1\}}) - \tilde{\ddot{\boldsymbol{q}}}_i^{\{n+1\}}\right) \cdots\cdots (2.2.36)$$

で与えられる．

実際の計算では粒子間の相互作用力の計算が占める割合が非常に多く，それに多くに計算時間が費やされる．そこで，計算時間を削減するために次の2つの手法を導入する．

粒子登録法 結晶固体などでは，ある原子と相互作用する原子は，その原子の周囲の限られた範囲内に限定されることが多い．そこで，相互作用力の計算の際には，原子間ポテンシャルに応じて決定される力の切断距離 (r_c) よりもやや長めの距離 (1.5 倍程度) 内にある原子のみを適当な時間ステップの間 (粒子登録表を作成してその中に) 登録しておき，各計算ステップでその中からr_c内にあり実際に相互作用する原子を選び出し，相互作用力の計算を行なう．計算される原子の対の数は，この方法を用いれば粒子数Nに比例して増加することになり，用いない場合に比べて計算時間が短縮される．ただし，原子が短時間で長距離を移動する液体や気体の状態に近い原子の挙動を解析する場合，これには粒界近傍での原子拡散の解析なども含まれるが，そのような場合には粒子登録表の更新を数ステップおき程度に頻繁に行なう必要がある．

ベクトル化 ベクトルプロセッサを搭載している計算機を使用する場合，ベクトル化を施したプログラムを用いることで計算効率を挙げる工夫が要求される．とくにベクトル化を施しにくいのは，EAM,EMT ポテンシャルにおいて各原子の電子密度を多体原子間相互作用から計算する部分である．しかし，相互作用しない原子についても 0 とおいて仮想的にループの中に含めて足し込みをするとベクトル化されなかったルーチンをベクトル化することが可能になる場合がある．例として，大阪大学大型計算機センターのベクトルプロセッサを搭載したスーパーコンピュータ SX3(NEC 社製) において，後述する EMT ポテンシャルの式 (2.3.4) と式 (2.3.9) の$\sigma_{1,i}, \sigma_{2,i}$の値を計算するプログラム (FORTRAN77 を使用) の一部分をベクトル化を行なうように変更して計算速度が改善された例を示す．配列変数 SIGMA1(I),SIGMA2(I)(I=1~NATOM) に SIG1(K),SIG2(K)(K=1~KMAX) の値を足し込むルーチンである．LI(K),LJ(K) は原子対の番号 K と対を構成する原子の番号 I,J を関連づける配列変数である．KMAX は原子対の全体数を表わす変数，NATOM は全体の原子数を表わす変数である．

- ベクトル処理用に改善する前

```
      DO 23 K=1,KMAX
        I=LI(K)
        SIGMA1(I)=SIGMA1(I)+SIG1(K)
        SIGMA2(I)=SIGMA2(I)+SIG2(K)
        J=LJ(K)
        SIGMA1(J)=SIGMA1(J)+SIG1(K)
        SIGMA2(J)=SIGMA2(J)+SIG2(K)
   23 CONTINUE
```

- ベクトル処理用に改善した後

```
      SIG1(0)=0D0
      SIG2(0)=0D0
      DO 23 L=1,IKMAX
        DO 231 I=1,NATOM
          SIGMA1(I)=SIGMA1(I)+SIG1(LKI(I,L))
          SIGMA2(I)=SIGMA2(I)+SIG2(LKI(I,L))
          SIGMA1(I)=SIGMA1(I)+SIG1(LKJ(I,L))
```

```
          SIGMA2(I)=SIGMA2(I)+SIG2(LKJ(I,L))
231    CONTINUE
 23 CONTINUE
```

改善前では，Kで繰り返すルーチン(DOループ)はベクトル化されないが，改善後ではLのループの内部のIのループがベクトル化される．配列LKI(I,L),LKJ(I,L)は原子IのL番目に相互作用する原子の番号を格納しており，この部分よりも先に作成しておく．相互作用しない原子に対しては，LKI(),LKJ()の値は0(整数)としておき，それに対応するSIG1(0),SIG2(0)の値を0.0(実数)と代入しておくことにより，23番のDOループにおいてどの原子も1~IKMAXの統一した相互作用数の原子にわたって足し込む形となり，231番のDOループがベクトル化される条件を満たす形になる．ここでは示していないが，力の計算に同様の手法を適用することができる．

上のルーチンを改善する前と改善した後のそれぞれのプログラムを用いて2000個の原子からなる系の2000fs(1000ステップ)にわたるMD計算を行なった場合のベクトル化率，平均ベクトル長，計算時間を表2.1に示した．この変更によりベクトル化率がかなり上昇し，計算時間も1/2倍以上まで改善されているのがわかる．

Table 2.1 Improvement of MD calculation by vector operation (Calculation is executed using super-computer "SX-3" in Computation center of Osaka university.)

	unit	before	after
vector operation ratio	%	84.26	98.09
average vector length		235.5	241.2
CPU time	s	103.4	41.4

2.2.6 メトロポリス モンテカルロ法

MC法に属する一手法としてメトロポリス(Metropolis)法[14]がある．基本的にはカノニカルアンサンブルの平衡状態の物性を評価する手法として考案されたものであるが，圧力を一定にするアンサンブル(NPTアンサンブル)への拡張[15]~[18]や，粒子数を変化させ化学ポテンシャルを一定とするアンサンブル(グランドカノニカルアンサンブル)への拡張[19]~[21]もなされている．通常，MC法と

いうと，このメトロポリス法を指すことが多い．本研究ではMD法による結果の評価を行なう際に用いるので，ここで簡単に説明する．

メトロポリス法は，現在の状態(原子配置)から次の状態へ遷移する際，現在の状態のみが遷移確率に反映して次の状態が決定されるというマルコフ(Markov)過程の考え方に基づいている．系のある力学量Aのカノニカルアンサンブルによる統計平均は，

$$\langle A\rangle = \frac{\int A\exp\left(-\frac{E}{k_BT}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}^N\mathrm{d}\boldsymbol{p}^N}{\int\exp\left(-\frac{E}{k_BT}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}^N\mathrm{d}\boldsymbol{p}^N} \cdots\cdots (2.2.37)$$

で与えられる．ここでk_Bはボルツマン(Boltzmann)定数であり，Tは系の温度である．積分$\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}^N\mathrm{d}\boldsymbol{p}^N$は$N$個の粒子全ての位置と運動量に関しての多重積分，すなわち$\int\cdots\int\mathrm{d}\boldsymbol{r}_1\mathrm{d}\boldsymbol{r}_2\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{r}_N\mathrm{d}\boldsymbol{p}_1\mathrm{d}\boldsymbol{p}_2\cdots\mathrm{d}\boldsymbol{p}_N$を意味する．系のエネルギー$E$は，

$$E = \sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i^2}{2m_i} + \Phi \cdots\cdots (2.2.38)$$

のように表わされるので，Aが位置$\boldsymbol{r}_i(i=1,2,\cdots,N)$のみに依存する量の場合は，運動量$\boldsymbol{p}_i(i=1,2,\cdots,N)$による積分が分子分母で相殺され，

$$\langle A\rangle = \frac{\int A\exp\left(-\frac{\Phi}{k_BT}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}^N}{\int\exp\left(-\frac{\Phi}{k_BT}\right)\mathrm{d}\boldsymbol{r}^N} \cdots\cdots (2.2.39)$$

となる．メトロポリス法ではこの$3N$次元の多重積分を実行する代わりに，カノニカル分布に対応する$\exp\left(-\dfrac{\Phi_{\mathrm{diff}}}{k_BT}\right)$の重みを持たせた原子配置をつくり出す(重み付きサンプリング)．ここでΦ_{diff}は原子を移動させる前後の系のポテンシャルエネルギーの変化量である．

図2.4に実際の計算に用いられるフローチャートを示す．手順を以下に説明する．ある原子配置を初期条件として与えておき，計算機で4個の乱数$\eta_1,\eta_2,\eta_3,\eta_4(0<\eta_i\leqq 1(i=1,2,3,4)$の一様乱数)を発生させ，移動する原子$(j)$の特定に1個，その移動先を決める変位ベクトル$(\Delta\boldsymbol{r}_j)$の特定に3個を使用し，移動の試行を行なう．この試行により，系の全ポテンシャルエネルギーΦが減少する場合には試行により得られた原子配置を無条件に採用する．また，全ポテンシャルエネルギーが増加する場合でも，新たに発生させる一様乱数$\eta_5(0<\eta_5\leqq 1)$と$\exp\left(-\dfrac{\Phi_{\mathrm{diff}}}{k_BT}\right)$の値を比較して，$\eta_5$のほうが小さい場合に試行により得られた原子配置を採用

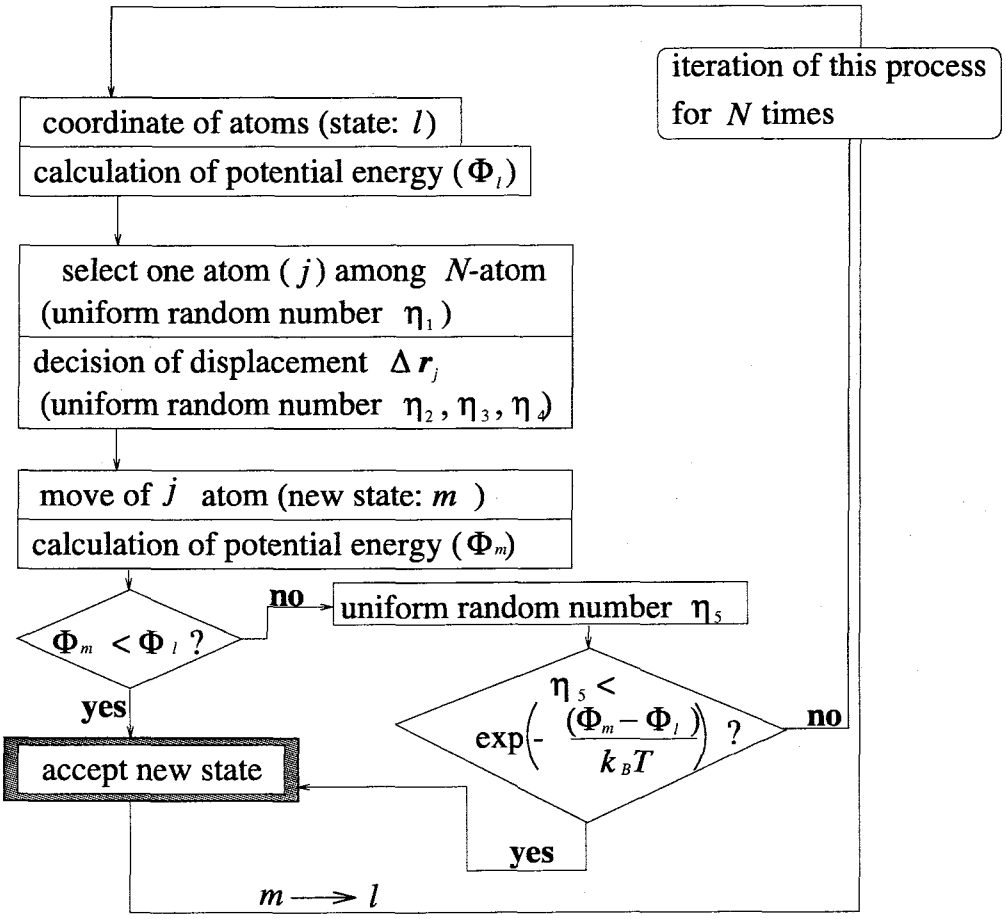


Fig. 2.4　Flow-chart of Metropolis method

する．移動の試行を行なった結果，原子の移動距離が大きいとその配置を採用する確率が非常に小さくなり能率的なサンプリングが行なえなくなる．そのため，試行と採用の割合が2：1程度になるように，試行の際の最大の原子移動の距離を選ぶと良いとされている(22)(23)．

メトロポリス法では，アンサンブルの概念を直接用いているため，得られる原子配置がそのまま用いたアンサンブルでの平衡量になっていると考えてよい．しかし，時間の概念が入っていないために，原子系の動的な挙動を時間に関連させて検討することは原理的にできない．また，系内に局所構造がある場合の適切なサンプリングについても問題がある．

2.3 有効媒質理論による原子間相互作用

MD法・MC法の開発後間もないころには，その簡便さから，原子間距離のみで相互作用を記述する2体原子間ポテンシャル(pair potential)がよく採用され，その特別な場合である剛体球ポテンシャル，ソフトコアポテンシャルなどの単純なモデルポテンシャルを用いて先駆的な知見がもたらされた．しかし，等方的な性質を持つイオン結合を除き，原子間には結合に寄与する電子の状態が大きく影響すると考えられ，本質的に多体効果がある．DawとBaskesは，ある原子のまわりの平均的電子密度は周囲の原子が与える電子密度の和でもって表わされると考えて，埋め込み原子法(embedded atom method: EAM)という新しい枠組の原子間ポテンシャルを評価する方法を考案した[2]．これには原子を電子の中に埋め込むというイメージが盛り込まれており，そのときのエネルギー(埋め込みエネルギー)の関数形は経験的な値に基づき決定される．EAMでは，埋め込みエネルギーの項も従来の2体間の相互作用の項と同様に簡単な式で表わされる．

一方で，JacobsenとNørskovらはEAMと同様の近似を，密度汎関数法(density functional theory: DFT)による定式化に基づいて行なう有効媒質理論(effective medium theory: EMT)を考案した[3]．有効媒質の考え方はもともとNørskovらによって提出されていたものである[24][25]．Jacobsenらは，表面や界面などの，対称性が少ないために大規模な解析が必要となる系に対して有効媒質の概念を採用することにより，より少ない計算量での解析が可能になることを示している．EMTは，定式化において必要となるパラメータを全て局所密度汎関数法(local density approximation, density functional theory: LDA-DFT法)による第一原理計算で求めており，経験的な値が含まれていないので，非経験的なポテンシャルと位置づけられる．MD法やMC法の計算に適用するためにかなり大胆な近似が導入されるが，非経験的な評価が容易に行なえることは著しい特徴である．

本研究では一部で銅に対してEAMの範疇に属するFinnis-Sinclair(FS)ポテンシャル[26][27]を用いる†他は，主にアルミニウムに対するEMTポテンシャルを用いる．以下に，Jacobsenらによって示されたEMTについて簡単に説明する．

2.3.1 有効媒質理論(EMT)

EMTでは，系全体のエネルギーE_{tot}は系内の各原子が周囲の原子からの電子密度の寄与により設定される均質な電子ガスへ埋め込まれるときの埋め込みエネルギーの和として与えられると考える．すなわち，

†FSポテンシャルの詳細については，本論文では第4.2節で述べている．

$$E_{\mathrm{tot}} = \sum_{i=1}^{N} \left[E_{c,i}(\bar{n}_i) + \Delta E_{\mathrm{AS},i}^{\mathrm{corr}} \right] \cdots\cdots (2.3.1)$$

である．ここに$\bar{n}_i$はi原子の電子密度である．$\bar{n}_i$はi原子のまわりの電気的に中性である球(原子球)内に一様に分布していると考える．結晶を構成する各原子に属する領域に空間を分割するのにはWigner-Seitzセル(WSセル)を用いることが多いが，表面などでは明確にWSセルが定義できない．さらに，周囲の原子によって作られる均質な電子ガスには球状の対称性がある．そこで，WSセルを原子球で近似する．式(2.3.1)中の右辺総和内の第1項は$\bar{n}_i$によって，

$$E_{c,i}(\bar{n}_i) = E_0 + E_2 \left(\frac{\bar{n}_i}{n_0} - 1 \right)^2 + E_3 \left(\frac{\bar{n}_i}{n_0} - 1 \right)^3 \cdots\cdots (2.3.2)$$

と展開されると考える．$\bar{n}_i$は，

$$\bar{n}_i = n_0 \exp(\eta s_0) \left(\frac{\sigma_{1,i}}{12\gamma_1} \right)^{\frac{\eta}{\beta\eta_2}} \cdots\cdots (2.3.3)$$

$$\sigma_{1,i} = \sum_{j \neq i} \exp(-\eta_2 r_{ij}) \theta(r_{ij}) \cdots\cdots (2.3.4)$$

で求められる．ここで，関数$\theta(r)$は，

$$\theta(r) = \frac{1}{1 + \exp\{a(r_c - r)\}} \cdots\cdots (2.3.5)$$

で表わされるステップ状の関数であり，$\bar{n}_i$をなめらかに距離とともに消滅させるために導入される．γ_1は遠距離の原子をも含むように拡張する際に導入される正規化定数である．また，βは最隣接原子間距離の原子球の半径に対する比で，幾何学的に求まる定数であり，

$$\beta = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{16\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \cdots\cdots (2.3.6)$$

のようになる．

EMTの基本的な考え方は式(2.3.1)の右辺第1項で表わされているが，原子球の近似を用いるために，隣接原子間に電子密度が重なり合う部分や電子密度が無い部分が生じる．そこで式(2.3.1)の右辺第2項には原子球の補正項と呼ばれる$\Delta E_{\mathrm{AS},i}^{\mathrm{corr}}$が加えられている．この項は，$\bar{n}_i$と基準状態である完全なf.c.c.結晶の平均電子密度$\bar{n}_i^{\mathrm{fcc}}$から，

$$\Delta E_{\mathrm{AS},i}^{\mathrm{corr}} = \alpha(\bar{n}_i - \bar{n}_i^{\mathrm{fcc}}) \cdots\cdots (2.3.7)$$

で計算される．ここで，

$$\bar{n}_i^{\mathrm{fcc}} = n_0 \exp(\eta s_0) \frac{\sigma_{2,i}}{12\gamma_2} \cdots\cdots (2.3.8)$$

$$\sigma_{2,i} = \sum_{j \neq i} \exp\left(-\frac{\eta}{\beta} r_{ij}\right) \theta(r_{ij}) \cdots\cdots (2.3.9)$$

である．γ_2もγ_1と同様に遠距離の原子をも含むように拡張するときに導入される正規化定数である．表2.2にJacobsenらによって求められたアルミニウムに対するポテンシャルのパラメータを示す．

Table 2.2 Parameters of EMT interatomic potential for aluminum [3]

parameter	value	unit
n_0	0.007	bohr^{-3}
s_0	3.000	bohr
η	2.000	bohr^{-1}
η_2	1.270	bohr^{-1}
α	1280	$\mathrm{eV/bohr}^{-3}$
E_0	-3.28	eV
E_2	1.12	eV
E_3	-0.35	eV
γ_1	1.0416	
γ_2	1.0664	
r_c	10.13	bohr
r_{cn}	6.55	bohr
β	1.809	
a	-15.0	

1 bohr = 0.52918×10^{-10}m, 1 eV = 1.60219×10^{-19}J

また，γ_1, γ_2の値はJacobsenらによって理論的な根拠が与えられ[3]，Stoltzeによって第1~5隣接原子まで含める場合の値が相互作用力の切断距離r_cとともに表2.3のように示されている[28]．

Table 2.3 Values of normalization factors, γ_1, γ_2, r_c [28]

shell	neighbor atoms	distance	cut-off radius (r_c)[bohr]	γ_1	γ_2
1	12	$\beta s_0 = \frac{\sqrt{2}}{2}a_0$	6.5524	1.0000	1.0000
2	6	$\sqrt{2}\beta s_0 = a_0$	8.5393	1.0288	1.0417
3	24	$\sqrt{3}\beta s_0 = \frac{\sqrt{6}}{2}a_0$	10.129	1.0416	1.0664
4	12	$2\beta s_0 = \sqrt{2}a_0$	11.497	1.0426	1.0689
5	24	$\sqrt{5}\beta s_0 = \frac{\sqrt{10}}{2}a_0$	12.717	1.0430	1.0701

a_0: lattice constant

どの隣接原子まで計算に含めるかによって結果の精度が変わる[29]が，本研究では第3隣接原子までを含めることにする．

2.3.2 原子にはたらく力と原子応力の表式

原子に加わる力は，式(2.2.2)に従い，EMTの場合には式(2.3.1)で表わされる原子間ポテンシャル関数E_{tot}の原子の位置$\boldsymbol{r}_i$による導関数として，

$$\begin{aligned}\boldsymbol{F}_i &= -\frac{\partial E_{\mathrm{tot}}}{\partial \boldsymbol{r}_i} \\ &= -\frac{\partial E_{c,i}}{\partial \bar{n}_i}\frac{\partial \bar{n}_i}{\partial \sigma_{1,i}}\frac{\partial \sigma_{1,i}}{\partial \boldsymbol{r}_i} - \frac{\partial E_{c,i}}{\partial \bar{n}_i^{\mathrm{fcc}}}\frac{\partial \bar{n}_i^{\mathrm{fcc}}}{\partial \sigma_{2,i}}\frac{\partial \sigma_{2,i}}{\partial \boldsymbol{r}_i} \\ &\quad -\sum_j \frac{\partial E_{c,j}}{\partial \bar{n}_j}\frac{\partial \bar{n}_j}{\partial \sigma_{1,j}}\frac{\partial \sigma_{1,j}}{\partial \boldsymbol{r}_i} - \sum_j \frac{\partial E_{c,j}}{\partial \bar{n}_j^{\mathrm{fcc}}}\frac{\partial \bar{n}_j^{\mathrm{fcc}}}{\partial \sigma_{2,j}}\frac{\partial \sigma_{2,j}}{\partial \boldsymbol{r}_i} \qquad (2.3.10)\end{aligned}$$

のように求められる．ここで，

$$\frac{\partial E_{c,i}}{\partial \bar{n}_i} = \frac{2E_2}{n_0}\left(\frac{\bar{n}_i}{n_0} - 1\right) + \frac{3E_3}{n_0}\left(\frac{\bar{n}_i}{n_0} - 1\right)^2 + \alpha \qquad (2.3.11)$$

$$\frac{\partial E_{c,i}}{\partial \bar{n}_i^{\mathrm{fcc}}} = -\alpha \qquad (2.3.12)$$

$$\frac{\partial \bar{n}_i}{\partial \sigma_{1,i}} = \frac{\eta \bar{n}_i}{\beta \eta_2 \sigma_{1,i}} \cdots\cdots (2.3.13)$$

$$\frac{\partial \bar{n}_i^{\mathrm{fcc}}}{\partial \sigma_{2,i}} = \frac{\bar{n}_i^{\mathrm{fcc}}}{\sigma_{2,i}} \cdots\cdots (2.3.14)$$

$$\frac{\partial \sigma_{1,i}}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \sum_j \exp(-\eta_2 r_{ij}) \left\{ \frac{\partial \theta(r_{ij})}{\partial r_{ij}} - \eta_2 \theta(r_{ij}) \right\} \frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} \cdots\cdots (2.3.15)$$

$$\frac{\partial \sigma_{1,j}}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \exp(-\eta_2 r_{ij}) \left\{ \frac{\partial \theta(r_{ij})}{\partial r_{ij}} - \eta_2 \theta(r_{ij}) \right\} \frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} \cdots\cdots (2.3.16)$$

$$\frac{\partial \sigma_{2,i}}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \sum_j \exp\left(-\frac{\eta}{\beta} r_{ij}\right) \left\{ \frac{\partial \theta(r_{ij})}{\partial r_{ij}} - \frac{\eta}{\beta} \theta(r_{ij}) \right\} \frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} \cdots\cdots (2.3.17)$$

$$\frac{\partial \sigma_{2,j}}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \exp\left(-\frac{\eta}{\beta} r_{ij}\right) \left\{ \frac{\partial \theta(r_{ij})}{\partial r_{ij}} - \frac{\eta}{\beta} \theta(r_{ij}) \right\} \frac{\boldsymbol{r}_{ij}}{r_{ij}} \cdots\cdots (2.3.18)$$

である．

原子に作用する応力は，原子配置の変化に伴う原子系に蓄えられるポテンシャルエネルギーの変化を，弾性連続体を想定して各原子変位をなめらかにつなぐ仮想的な変位場から計算されるひずみ変化に対応するひずみエネルギー変化と等価とすることによって評価される．具体的には一様なひずみが加わるときのひずみエネルギーのひずみによる展開式における1次の項の係数として以下のようにして計算される[30][31]．ある一様なひずみε^{ab} ($a, b, \cdots = 1, 2, 3$ は基準として採用する座標系についての成分を表わす) を受けたときに，体積Vを持つ弾性体のひずみエネルギーUの変化ΔUは，

$$\Delta U = V[\sigma^{ab}\varepsilon^{ab} + \frac{1}{2} C^{abcd} \varepsilon^{ab} \varepsilon^{cd} + O(\varepsilon^3)] \cdots\cdots (2.3.19)$$

のようにテイラー(Taylor)級数展開できる．$O(\varepsilon^3)$は3次以上の微小項である．ここで1次の項の係数，

$$\sigma^{ab} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial U}{\partial \varepsilon^{ab}}\right)_{\varepsilon^{ab}=0} \cdots\cdots (2.3.20)$$

は1次の弾性定数すなわち応力テンソルとなり，2次の項の係数，

$$C^{abcd} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon^{ab}\partial \varepsilon^{cd}}\right)_{\varepsilon^{ab}=0,\varepsilon^{cd}=0} \cdots\cdots (2.3.21)$$

は，2次の弾性定数すなわち弾性係数テンソルとなる．これらは，共にひずみエネルギーのひずみによる偏微分の形で表わされているが，一様なひずみ場を仮定すれば，これを系内の各原子間を結ぶベクトル$\boldsymbol{r}_{ij}$による偏微分の形に置き換えることが可能である．つまり，応力と弾性係数は，

$$\begin{aligned}\sigma^{ab} &= \frac{1}{V}\frac{\partial U}{\partial \varepsilon^{ab}} = \frac{1}{2V}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N}\frac{\partial U_i}{\partial r_{ij}^a} r_{ij}^b \\ &\equiv \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{N} V_i \sigma_i^{ab} \cdots\cdots (2.3.22)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}C^{abcd} &= \frac{1}{V}\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon^{ab}\partial \varepsilon^{cd}} = \frac{1}{2V}\sum_{i=1}^{N}\sum_{j\neq i}^{N}\frac{\partial^2 U_i}{\partial r_{ij}^a \partial r_{ij}^c} r_{ij}^b r_{ij}^d \\ &\equiv \frac{1}{V}\sum_{i=1}^{N} V_i C_i^{abcd} \cdots\cdots (2.3.23)\end{aligned}$$

のように計算できる．ここで，全エネルギーUは各原子の持つエネルギーU_iの和で，$U = \sum_{i=1}^{N} U_i$である．V_iはi原子が占有すると考える体積であり，ふつうi原子の持つボロノイ多面体の体積が用いられる．$r_{ij}^a, r_{ij}^b, r_{ij}^c, r_{ij}^d$は，$\boldsymbol{r}_{ij}$の成分を表わしている．

上式中の，σ_i^{ab}とC_i^{abcd}は，

$$\sigma_i^{ab} = \frac{1}{2V_i}\sum_{j\neq i}^{N}\frac{\partial U_i}{\partial r_{ij}^a} r_{ij}^b = \frac{1}{2V_i}\sum_{j\neq i}^{N}\frac{\partial U_i}{\partial r_{ij}}\frac{r_{ij}^a r_{ij}^b}{r_{ij}} \cdots\cdots (2.3.24)$$

$$C_i^{abcd} = \frac{1}{2V_i}\sum_{j\neq i}^{N}\frac{\partial^2 U_i}{\partial r_{ij}^a \partial r_{ij}^c} r_{ij}^b r_{ij}^d = \frac{1}{2V_i}\sum_{j\neq i}^{N}\frac{\partial^2 U_i}{\partial r_{ij}^2}\frac{r_{ij}^a r_{ij}^b r_{ij}^c r_{ij}^d}{r_{ij}^2} \cdots\cdots (2.3.25)$$

であり，それぞれを原子レベルの応力 (原子応力)，弾性係数と呼ぶことにする．EMT における原子応力は，式 (2.3.24) から，

$$\sigma_i^{ab} = \frac{1}{2V_i}\sum_{j\neq i}^{N} U'_{\mathrm{eff},i}(r_{ij})\frac{r_{ij}^a r_{ij}^b}{r_{ij}} \cdots\cdots (2.3.26)$$

で求められる．ここで $U'_{\mathrm{eff},i}(r)$ は有効ポテンシャル，

$$U_{\mathrm{eff},i}(r) = -2\alpha\bar{n}_i^{\mathrm{fcc}} + 2\frac{\partial E_{c,i}}{\partial \bar{n}_i}\frac{\bar{n}_i}{\sigma_{1,i}}\exp(-\eta_2 r)\theta(r) \cdots\cdots (2.3.27)$$

の導関数である．

ここでは，原子のポテンシャルエネルギーのみを考慮したが，気体や液体のように原子の運動が激しい場合には応力に対する運動エネルギーの寄与も無視できない．そのような場合に用いられる原子応力の統計力学的な導出は Irving らによってなされている[32]．

2.3.3 有効媒質理論を用いた物性評価

前節に述べた EMT を用いて，これまでに物性値の計算が多く行なわれてきており，とくに表面特性，熱的特性，弾性特性の評価に良好な結果を与えることが知られている．ここでは，本研究で得られた結果も含めて，その評価について検討する．

表面エネルギー

Jacobsen らはアルミニウムの (100),(110),(111) 面の表面エネルギーの値としてそれぞれ 0.883,0.830,0.701 J/m^{2}を得ている[3]．アルミニウムの表面エネルギーは実験的には Tyson ら[33]によって 1.180 J/m^{2}の値が，また一方で Ho と Bohnen による精密な第一原理計算[34]では 1.090 J/m^{2}の値が得られている．Jacobsen らは表面エネルギーとともに，表面緩和量についても実験結果と同様の傾向を得ており，EMT ポテンシャルを表面の問題へ適用することが可能である根拠としている．

図 2.6は，本研究で MD 法により得られた数種類の表面構造での各原子の持つポテンシャルエネルギーの分布を表わしている．図 2.5に用いたモデルを模式的

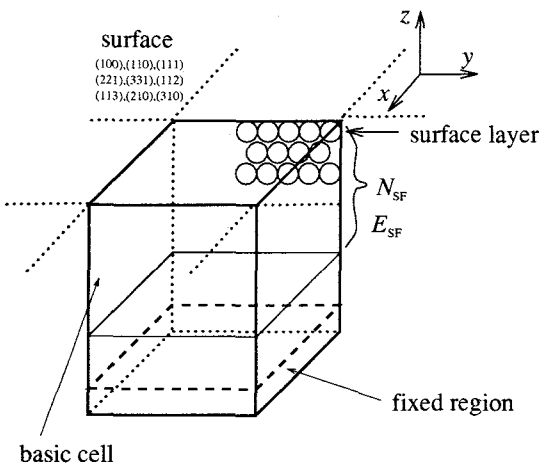


Fig. 2.5　Model used for calculation of surface energy

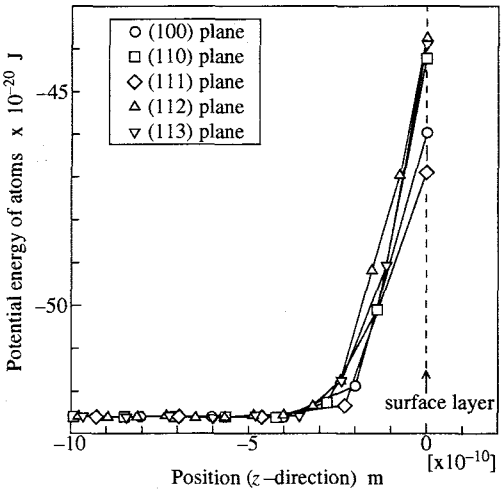


Fig. 2.6　Potential energy distribution of atom near the surface

に示す．これらの原子配置は20Kの熱平衡状態から温度を勾配-1.0×10^{12}K/sで0Kまで下げることにより求めている†．表面となる層に属する原子(図中$z=0$の座標値のもの)の持つポテンシャルエネルギーは，(111),(100)面などの低ミラー(Miller)指数の面では(112),(113)面のものに比べて若干小さくなる．どの表面の場合でも表面に近づくにつれポテンシャルエネルギーが増加している．

表面を含むモデルの基本セルの表面から数原子層の深さまでにあるN_{SF}個の原子のポテンシャルエネルギーの和をE_{SF}とし，N_{PC}個からなる完全結晶モデルの原子のポテンシャルエネルギーの和をE_{PC}とし，A_{SF}を基本セルに含まれる表面の面積として，表面エネルギーγ_sを，

$$\gamma_s = \frac{1}{A_{SF}}\left(E_{SF} - \frac{N_{SF}}{N_{PC}}E_{PC}\right) \cdots\cdots (2.3.28)$$

から求める．得られる表面エネルギーは表2.4のようになる．Jacobsenらの値よりもわずかに高い値が得られている．しかしながら，(111)面が最も低エネルギーの面になることや，ここでは明瞭に示してはいないが，表面第一層が内部方向へ緩和する傾向など良好な結果を得ている．

なお，表面に関する現象のEMTポテンシャルを用いたシミュレーションとして，Stoltzeらによる表面からの融解[28][35][36]，表面欠陥の形成エネルギーとその

†この手順は第2.5.1節で行なう粒界の0Kにおける安定構造を求める場合と同様であり，そこで詳細に説明する．

Table 2.4 Surface energy calculated by EMT

surface plane	surface energy J/m^2
(100)	0.906
(110)	0.974
(111)	0.848
(221)	0.947
(331)	0.968
(112)	0.960
(113)	0.976
(210)	1.011
(310)	1.001

拡散の活性化エネルギーの評価[37]などが行なわれている．

線膨張係数

Stoltzeらは，MC法を用いてアルミニウムの線膨張係数の評価を行ない，300Kで$2.0 \times 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$の値を得ている[38]．これは，実験値$2.35 \times 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$[39][40]と近い値である．また，Häkkinenらは Parrienllo-Rahman の圧力一定の MD 法により，$2.7 \times 10^{-5}\mathrm{K}^{-1}$の値を得ている[29]．本研究では，第5章で述べる高温での粒界拡散の解析において，セルの熱膨張を考慮にいれた解析を行なうことにするので，十分に高い温度での熱膨張の特性を調べておく必要がある．図2.7には，本研究で得られた線膨張係数と温度との関係を示す．500個の原子からなる立方体形状の完全結晶を圧力と温度をともに一定にするMD法で各温度で平衡となる体積を求め，セルの一辺の長さlを温度Tの6次多項式で近似し，線膨張係数α_{Therm}を

$$\alpha_{\mathrm{Therm}} = \frac{1}{l_0}\frac{\mathrm{d}l}{\mathrm{d}T} \qquad (2.3.29)$$

により求めている．ここで，l_0は273Kにおけるセルの長さである．図中には実験値[39][40]も示している．300KではStoltzeらの計算結果，Häkkinenらの計算結果，実験値と有効数字1桁の範囲で一致している．実験値と比べると温度に対する勾配がかなり小さいが，これは後述するようにEMTの融点の計算値が実験値よりも高く評価されることと関連していると考えられる．

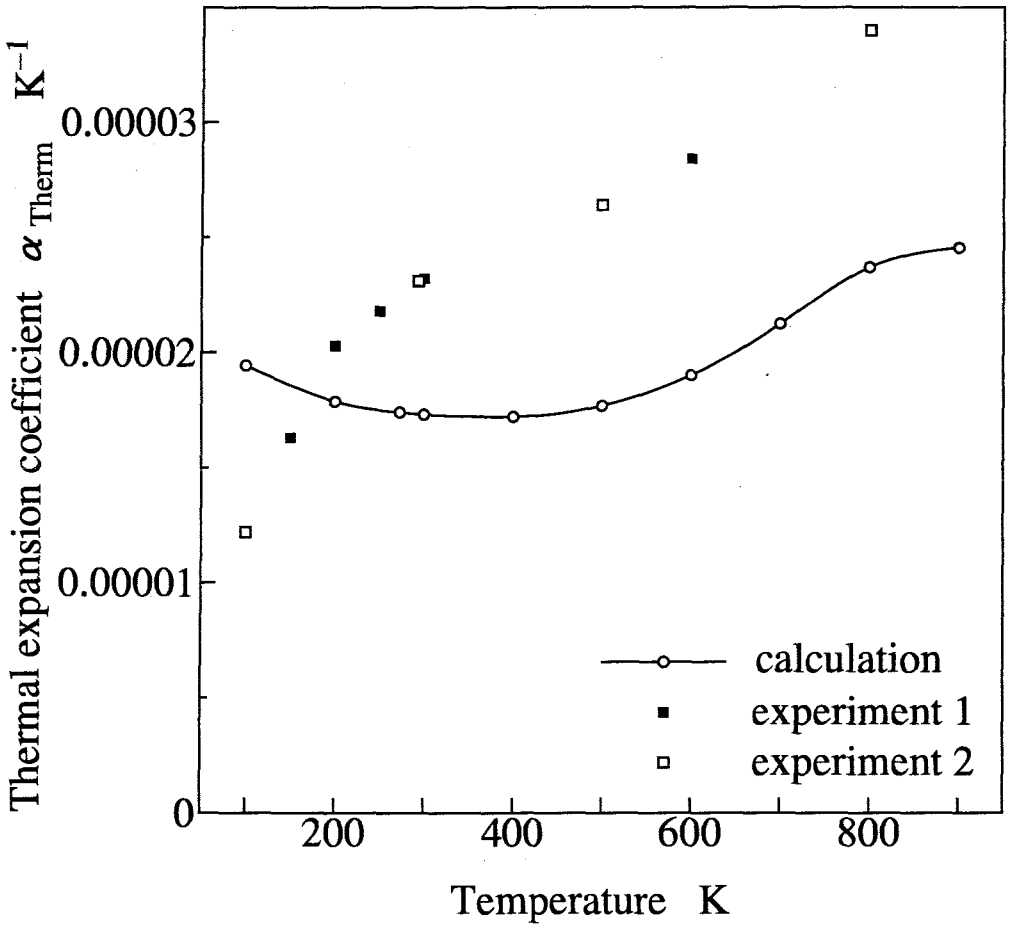


Fig. 2.7 Thermal expansion coefficient (with experimental data 1[39], 2[40])

融点

実験値として得られているアルミニウムの融点は933.5Kである[41]. 実際に結晶の融解がどのようにして生じるのかは必ずしも明らかにされていない. ここでは圧力と温度を一定とするMD法を用いて融解に至るまで温度を上昇させていくシミュレーションを行なった結果を示す. 上述の線膨張係数を求めたときと同じ完全結晶のセルに対して, 図2.8のように温度を4ps(ピコ秒)経過するごとに温度を10K上昇させる. 図2.9には, 1000Kから1400Kまでのセルの体積変化を示す. 温度1320Kにおいて急激な体積上昇を生じ, f.c.c.の結晶格子の構造がそれを境に認められなくなることが確認されるので, そこで明らかに相転移(一次

相転移) が起っていると考えられる．この温度を融点とすれば，実験値よりもかなり高いことになる．

このように比較的融解を生じにくい原因として，500 個という少ない原子数で周期境界条件を用いていること，融解につながる原子拡散の発端となる原子空孔などの初期欠陥が無いことが考えられる．また，Stoltze によりアルミニウムの (110) 面ではバルク体の融点よりも低い温度で融解が始まることが示されている[28][35]ことなどから，この解析では考慮されていない表面の影響も無視できないと考えられる．こうしたことから，ここで得られた融点の値は異常な値ではないが，計算による EMT のバルク融点 (T_m^{emt}) として実験での融点とは区別して位置づけるべきものあると考える．

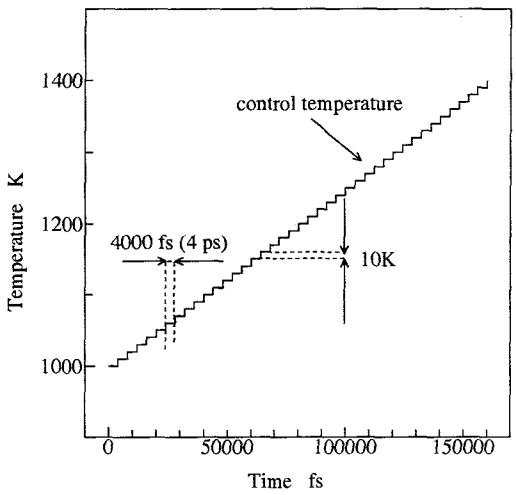


Fig. 2.8 Diagram of temperature control used for simulation of melting

弾性係数

結晶構造体の機械的性質としては弾性係数の値が重要である．弾性係数は，式 (2.3.25) に示すように原子の系の全ポテンシャルエネルギーをひずみで展開したときの 2 次の項の係数として計算される．表 2.5には EMT ポテンシャルに対して得られた C_{11}, C_{12}, C_{44}の値とその実験による測定値を示している．EMT では Finnis-Sinclair ポテンシャル[26]のように弾性係数の値 C_{11}, C_{12}, C_{44}をパラメータ同定に用いていないにもかかわらず，非常に適切な評価値を与える．

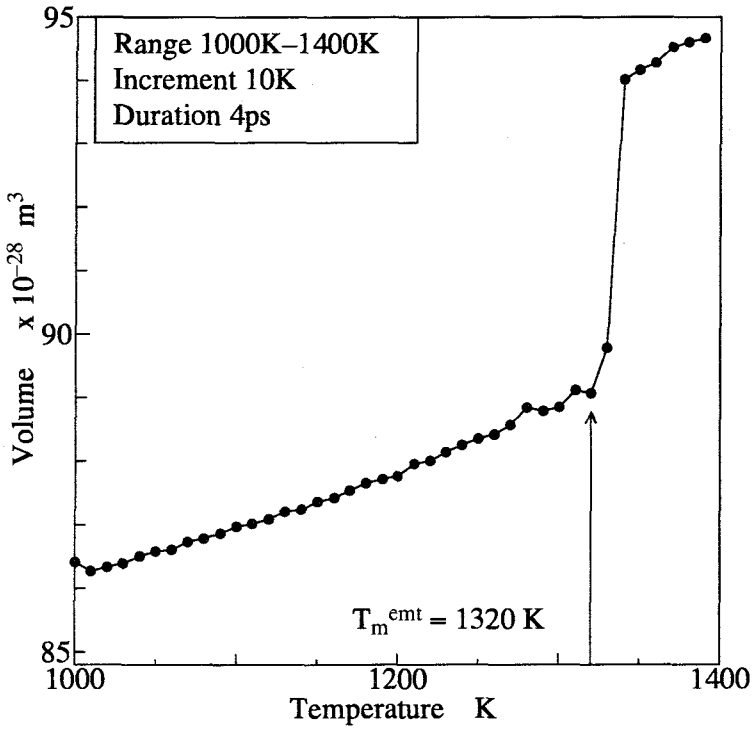


Fig. 2.9 Temperature vs. volume relation obtained by Parrinello-Rahman method under temperature control

Table 2.5 Elastic constants

quantity	calculation	experiment	
		reference 1[42]	reference 2[43]
	$\times 10^{11}$[Pa]	$\times 10^{11}$[Pa]	$\times 10^{11}$[Pa]
C_{11}	1.044	1.12	1.082
C_{12}	0.801	0.66	0.613
C_{44}	0.424	0.28	0.285
bulk modulus	0.883	0.81	—
lattice constant	4.0496 $\times 10^{-10}$ m	4.05 $\times 10^{-10}$ m	

2.4 粒界構造のモデル化

粒界は多結晶金属中に存在し，結晶方位，組成，結晶構造，またはそれらのうちの複数が異なる2つの結晶粒を分離している領域として定義される[1]．一般的な界面には，化学組成が異なる異材界面や，相が異なる異相界面も含まれるが，ここでは結晶方位が不連続になっている単一の種類の原子からなる結晶粒間の界面のみを対象にする．

粒界の構造に関してはこれまで多くの研究が行なわれてきている[44]~[49]．粒界の原子構造が明らかでなかった時期には，粒界は非晶層説と遷移層説という2つの考え方のどちらで記述するのが正しいかの議論があったが，現在ではそのどちらの場合もあることが明らかになっている[49]．

粒界をはさんで相接する結晶粒の相対的な回転角の大きさによって，小角粒界と大角粒界に分類されることもある．小角粒界の構造は，Burgers[50]やBraggs ら[51]により転位列と考えられることが示され，その後，Read と Shockley[52]によって大角粒界にもその概念が拡張された．小角粒界の範囲では個々の転位がお互いに十分に離れているために転位のひずみエネルギーの重ね合わせが可能であり，粒界エネルギーγ_{GB}とミスオリエンテーション角†Θの間に，A, γ_0を定数として，

$$\gamma_{\mathrm{GB}} = \gamma_0 \Theta [A - \ln \Theta] \cdots\cdots (2.4.1)$$

で表わされる関係式が成り立つ．しかし，およそΘが15°を越える大角粒界になると，転位のひずみ場が重なり合うので転位芯を特異な領域として取り扱うことが不可能になり，また転位間の相互作用が無視できなくなる[45]．

大角粒界の特性を検討するために，周期的な規則構造を持った対応粒界[53]がよく用いられる．対応粒界は不純物の偏析が少なく粒界移動をし易いという特徴が知られており，特殊粒界と呼ばれる場合がある．これについては第2.4.1節で詳細に説明する．

ナノメートルオーダーの結晶粒径を持つナノ結晶では，粒界の構造は組成や方位の影響よりも結晶粒のサイズに大きく依存する．規則粒界の周期が粒径を越えられないことと，結晶粒の回転が容易に生じることから，特定の方位関係の粒界，とくに整合性の良い対応粒界の出現頻度が大きい[54][55]ことなどが知られている．また，近年微細化が進む電子デバイスに使用されるアルミニウム配線に生成される粒界は配線を横断するように配置するために，結晶粒が3次元

†ここでは，粒界を介しての両結晶粒の相対的な回転角をミスオリエンテーション角(misorientation angle) (Θの記号を用いる) と呼ぶことにする．

的により集まった従来の多結晶材料の場合とかなり異なった状況にあり，特徴的な変形機構が生じる原因となる．

また一方で，大角粒界と小角粒界という分類にとらわれずに，非対称の粒界も含めて統一的に取り扱う方法の検討もなされている[56]~[58]．このような粒界を総じて一般粒界と呼ぶ．しかしながら，ここ数十年間にわたる精力的な研究にも関わらず，現在でも粒界構造の統一的な理論を立てることは難しい．本研究では粒界近傍の原子構造と原子の動特性に検討を加えることを目的とするために，最も基本的な粒界として主に対応粒界を扱う．

以下では，対応粒界の構造を定義する対応格子理論について説明する．続いて，非対称粒界を扱う際に必要となる一般粒界の表現方法について説明する．

2.4.1　対応格子理論

粒界を挟んだ両結晶粒の格子をお互いの領域に拡張したとき，双方の結晶格子点の位置が一致する場合を対応粒界と呼び，その格子点を対応格子点と呼ぶ[59]．図2.10に示す例ではA結晶粒の格子点を粒界を越えて延長すると，B結晶

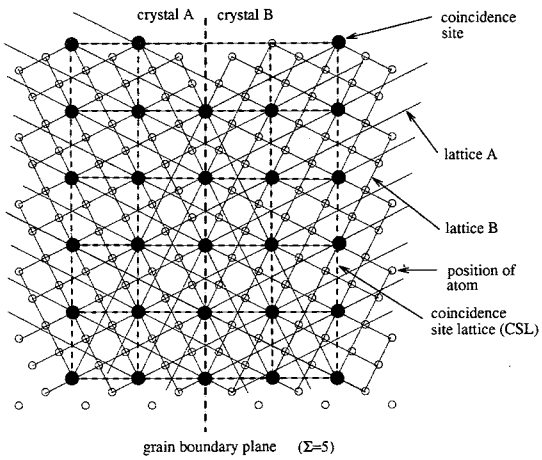


Fig. 2.10　Coincidence site lattice

粒の格子点の中に一致する格子点(それを●で示す)が出てくる(B結晶の格子点の延長に関しても同様)．これらの点によって作られる新たな格子(超格子)が対応格子(Coincidence Site Lattice: CSL)である．この図の例では，両結晶粒のミスオリエンテーション角を比較的小さなCSLが出現するように特別に取っており，一般的にはどのような角度でも常にこのようなCSLができるわけではない．また，図2.10の例は2次元であるが，3次元でも同様に考えることができる．

対応格子点の(数)密度のもとの結晶格子の(数)密度に対する比の逆数をΣ値と呼ぶ．Σ値は，対応粒界における原子構造の周期間隔の平均的大きさを示しており，粒界の対応関係の定量的な指標として用いられる．

対応格子理論の特徴は，両結晶粒の方位関係のみから粒界近傍の原子構造を特定する点である．しかしながら，現実の粒界では比較的にΣ値の小さな対応粒界を除いては，局所的に原子の緩和構造が生じ，できるだけエネルギーを低くする構造になっているという見方が自然である．MS法を用いたアルミニウムの傾角粒界の原子構造の解析により，比較的に長周期の粒界(すなわちΣ値の大きい粒界)は，幾つかの低エネルギー粒界を構成する構造単位(structural unit)の組合せとして表現できる原子配置をとることが見出されている(60)~(62)．この考えは，ねじれ粒界にも適用できることが示されている(63)．

2.4.2 一般粒界を特定する方法

2つの結晶粒間の方位関係は5個の自由度で特定できるが，原子構造を定めるためには8個の自由度を規定する必要がある(56)~(58)．具体的には図2.11のように，結晶粒1,2のそれぞれの界面の法線$\hat{\boldsymbol{n}}_1, \hat{\boldsymbol{n}}_2$の決定に用いられる4自由度とそれら

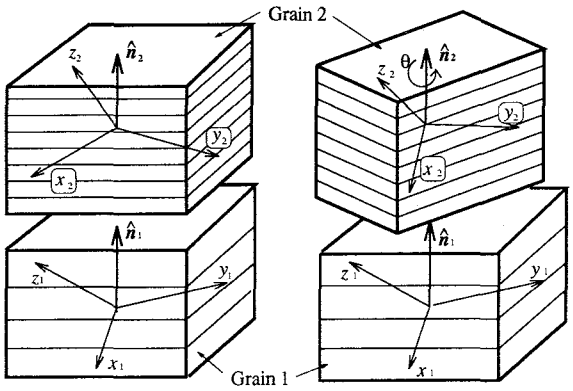


Fig. 2.11 General grain boundary

のまわりの相対的な回転角θに用いられる1自由度の計5自由度と結晶粒間の相対的な並進ベクトルの成分となる3自由度である．これらの8自由度を特定すれば，周期性に関係なく一般粒界を表わすことができる．このような見方においては，一般的には非対称ねじれ粒界となり，対称傾角粒界や対称ねじれ粒界または非対称傾角粒界はその特別な場合に過ぎない．

2.5　対応粒界の構造解析と粒界エネルギーの評価

2.5.1　対応粒界の原子構造

前節に述べた対応格子理論に基づいて決定される数種のアルミニウムの粒界の原子構造と粒界エネルギーを，EMT ポテンシャルを用いて解析する．粒界は図2.12のように，回転軸が粒界面に垂直な場合にはねじれ粒界，粒界面に平行な場合は傾角粒界と分類される．それぞれの回転軸を傾き軸 (tilt axis)，ねじれ軸 (twist axis) と区別して呼ぶことがある．回転軸の取り方は無数にあるが，比較的小さなミラー指数で表わされる方向に選ぶと整合性の良い粒界が多く得られることが知られている．とくにねじれ粒界の場合，回転軸の方向の結晶方位と同指数の結晶面 (回転軸に垂直な面) がそのまま粒界面となるので，ミラー指数が低く密度が大きい面に低エネルギー粒界が現われることになる[57]．粒界面を作る2つの結晶面を結晶学的に等価になるように選ぶと，対称傾角粒界 (symmetrical tilt grain boundary: S.T.G.B.) と対称ねじれ粒界 (symmetrical twist grain boundary) になる．そこで，本研究では，対応格子理論で表わされる粒界の中で，図2.12(a),(b),(c),(d) に示すような傾き軸を [100],[110],[111] 軸に選ぶ場合の対称傾角粒界と，ねじれ軸を [100] 軸に選ぶ場合の対称ねじれ粒界を検討の対象とし，以後それぞれを [100],[110],[111] 傾角粒界，[100] ねじれ粒界と呼ぶことにする†．

Ranganathan[64],Pumphrey[65]によると，$[hkl]$ を回転軸 (傾き軸，ねじれ軸) とする場合，粒界のミスオリエンテーション角ΘとΣ値は，

$$\Theta = 2\tan^{-1}\frac{n_y}{n_x}\sqrt{m} \cdots\cdots (2.5.1)$$

$$\Sigma = d_2(n_x^2 + mn_y^2) \cdots\cdots (2.5.2)$$

$$m = h^2 + k^2 + l^2 \cdots\cdots (2.5.3)$$

で与えられる．ここで，n_x, n_yは正整数 $(n_x, n_y = 1, 2, 3, \cdots)$ である．Σ値は偶数とはならないので，奇数になるまで2で割り続けるための係数がd_2である．これらの式から得られる対応粒界のうち，[100] 傾角粒界に対しては$\Sigma = 5 \sim 41$，[110] 傾角粒界に対しては$\Sigma = 3 \sim 33$，[111] 傾角粒界に対しては$\Sigma = 7 \sim 57$，[100] ねじれ

†ミラー指数による結晶方位の表記法では，$\langle 100 \rangle$ は6つの結晶学的に等価な方向 $[100], [\bar{1}00], [010], [0\bar{1}0], [001], [00\bar{1}]$ の場合を含むので $\langle 100 \rangle$ 傾角粒界と示してもよい．ここでは [100] 傾角粒界と示している場合もとくに指定がない限り，[100] 軸に等価な方向を軸とする粒界もすべて含んで表わしていると考える．

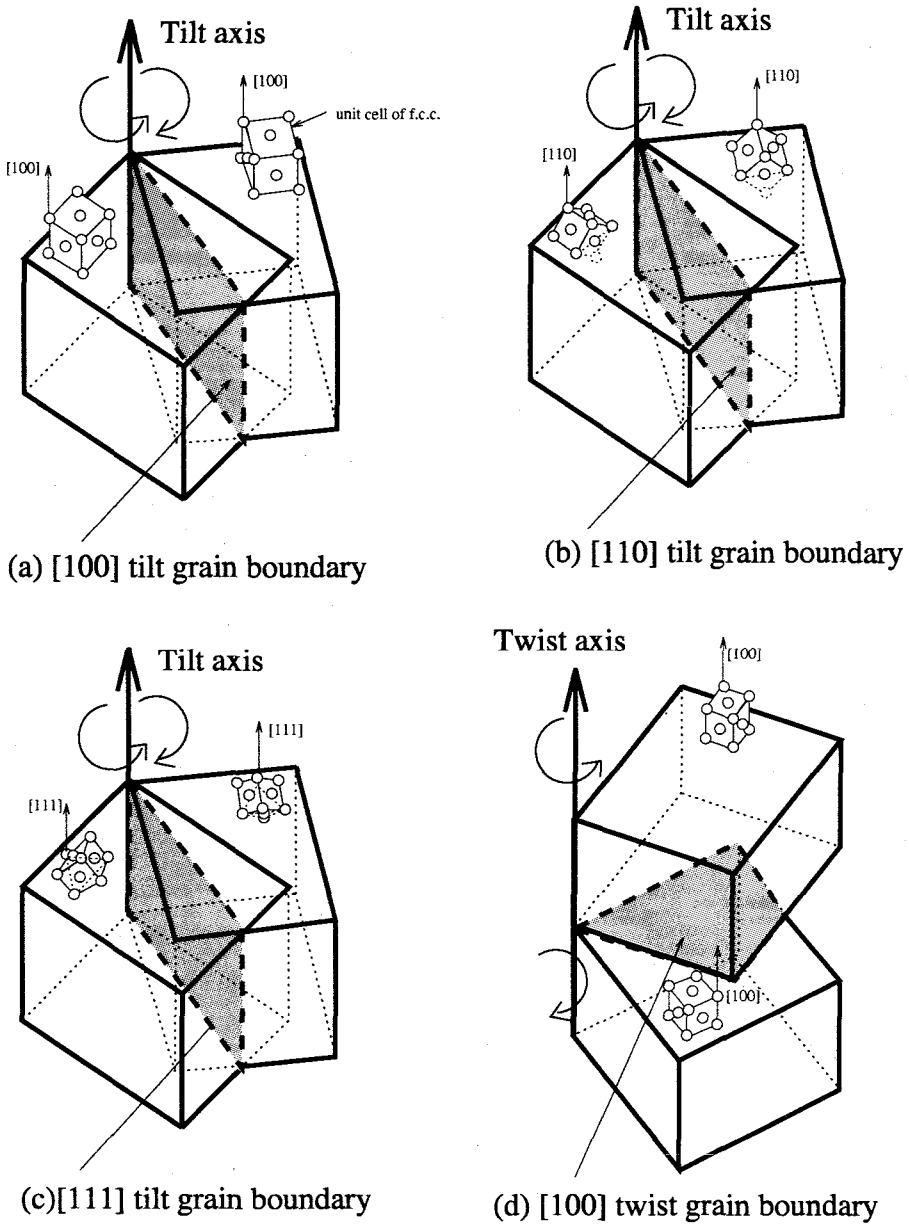
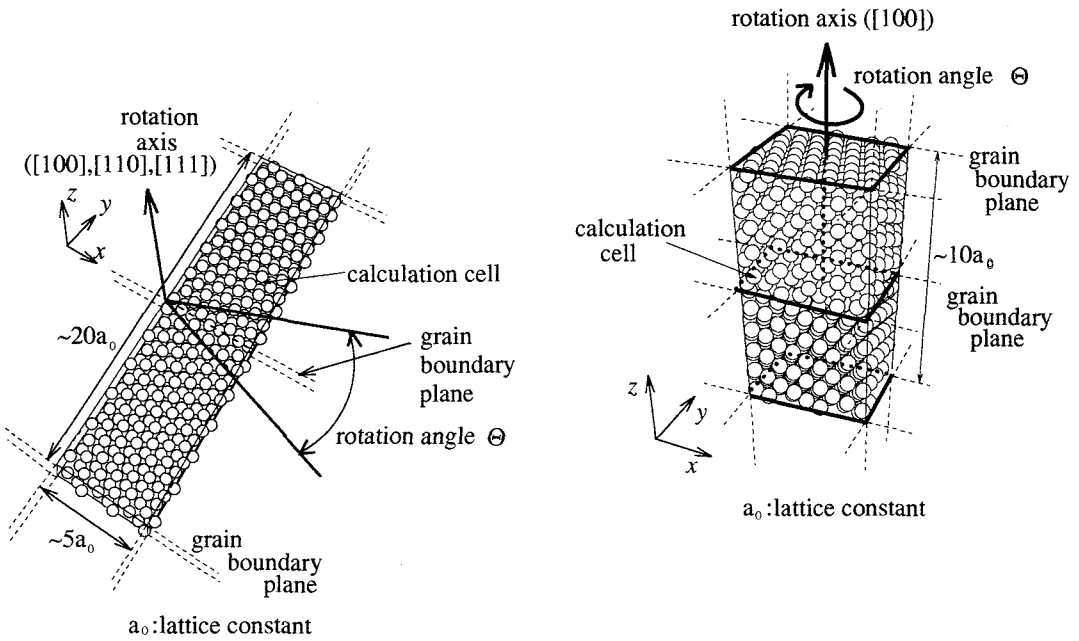


Fig. 2.12 Tilt and twist grain boundaries ((a)[100] tilt, (b)[110] tilt, (c)[111] tilt, (d)[100]twist)

粒界に対しては$\Sigma = 5 \sim 97$のものを計算の対象とする．[110] 傾角粒界,[100] ねじれ粒界では，同じΣ値であるが異なるミスオリエンテーション角Θを持つ粒界が存在するため，これらはA,B,･･･などのラベルをつけて区別することにする．表2.6には，計算する対応粒界のミスオリエンテーション角，Σ値，粒界面，最小の周期長さを示している．

粒界の0Kでの安定構造を求めるために以下の手順を用いる．まず，表2.6のΘを用いて粒界の初期配置を作成する．その際，図2.3のスーパーセル法を用い，セル内に2つの等価であるが逆向きの対応粒界が含まれるようにする．粒界面で原子を接合する際，単に幾何学的に行なうと非常に近距離の原子配置が出現する場合があるので，ここでは2.0×10^{-10}m(f.c.c. 結晶構造を取った場合の最隣接原子間距離はここで用いるアルミニウムのEMTポテンシャルの場合には，$\sqrt{2}/2a_0 = 2.85 \times 10^{-10}$m，ここで$a_0$は格子定数で，$a_0 = 4.027 \times 10^{-10}$m である) よりも近い原子の対があれば，一方の原子を削除する．セルの形状・サイズ，座標軸の取り方を図2.13に模式的に示す．傾角粒界の場合，傾き軸方向 (z 軸方向)



(a)tilt grain boundary　　(b)twist grain boundary

Fig. 2.13　Grain boundary models

に最小の繰り返し長さ ([100] 軸のとき a_0，[110] 軸のとき$\sqrt{2}/2a_0$，[111] 軸のとき$\sqrt{3}a_0$) を取り，粒界面に平行な1方向 (x 軸方向) と粒界面に垂直な方向 (y 軸方向)

Table 2.6 Geometric structures of coincidence grain boundaries used in analysis

[100] tilt grain boundary				
Θ [deg]	Σ	L	F	p [a_0]
36.9	5	-	(310)	$\sqrt{10}/2$
22.6	13	-	(510)	$\sqrt{26}/2$
28.1	17	-	(530)	$\sqrt{34}/2$
16.3	25	-	(710)	$5\sqrt{2}/2$
43.6	29	-	(730)	$\sqrt{58}/2$
18.9	37	-	(750)	$\sqrt{74}/2$
12.7	41	-	(910)	$\sqrt{82}/2$

Θ misorientation angle
L: label of grain boundary
F: facet plane of grain boundary
p: minimum periodicity length in x direction
(a_0 lattice constant)

[110] tilt grain boundary				
Θ [deg]	Σ	L	F	p [a_0]
109.5	3	A	(111)	$\sqrt{6}/2$
70.5	3	B	(112)	$\sqrt{3}$
141.5	9	A	(221)	$3\sqrt{3}/2$
38.9	9	B	(114)	3
50.5	11	A	(113)	$\sqrt{22}/2$
129.5	11	B	(332)	$\sqrt{11}$
86.6	17	A	(223)	$\sqrt{34}/2$
93.4	17	B	(334)	$\sqrt{17}$
153.5	19	A	(331)	$\sqrt{38}/2$
26.5	19	B	(116)	$\sqrt{19}$
31.6	27	A	(115)	$\sqrt{54}/2$
148.4	27	B	(552)	$3\sqrt{3}$
59.0	33	A	(225)	$\sqrt{66}/2$
121.0	33	B	(554)	$\sqrt{33}$
160.0	33	C	(441)	$\sqrt{66}/2$
20.1	33	D	(118)	$\sqrt{33}$

[111] tilt grain boundary				
Θ [deg]	Σ	L	F	p [a_0]
21.8	7	-	(211)	$\sqrt{14}$
32.2	13	-	(312)	$\sqrt{26}$
13.2	19	-	(321)	$\sqrt{38}$
38.2	21	-	(413)	$\sqrt{42}$
42.1	31	-	(514)	$\sqrt{62}$
9.4	37	-	(431)	$\sqrt{74}$
27.8	39	-	(523)	$\sqrt{78}$
44.8	43	-	(615)	$\sqrt{86}$
16.4	49	-	(532)	$\sqrt{98}$
46.8	57	-	(716)	$\sqrt{114}$

[100] twist grain boundary				
Θ [deg]	Σ	L	F	p [a_0]
36.9	5	-	(100)	$\sqrt{10}/2$
22.6	13	-	(100)	$\sqrt{26}/2$
28.1	17	-	(100)	$\sqrt{34}/2$
16.3	25	-	(100)	$5\sqrt{2}/2$
43.6	29	-	(100)	$\sqrt{58}/2$
18.9	37	-	(100)	$\sqrt{74}/2$
12.7	41	-	(100)	$\sqrt{82}/2$
31.9	53	-	(100)	$\sqrt{106}/2$
10.4	61	-	(100)	$\sqrt{121}/2$
14.3	65	A	(100)	$\sqrt{130}/2$
30.5	65	B	(100)	$\sqrt{130}/2$
41.1	73	-	(100)	$\sqrt{146}/2$
25.1	85	A	(100)	$\sqrt{170}/2$
8.8	85	B	(100)	$\sqrt{170}/2$
26.0	89	-	(100)	$\sqrt{178}/2$
42.1	97	-	(100)	$\sqrt{194}/2$

には各々の粒界により最小の繰り返し長さが異なるので，それらがそれぞれおよそ$5a_0, 20a_0$の長さとなるように適当に整数倍する．また，[100] ねじれ粒界の場合には，粒界面内の2方向(x, y 軸方向)は最小周期単位であるCSLの一辺の長さとし(例外として$\Sigma = 5$の場合にはx, y方向に共にその2倍としている)，粒界面に垂直方向(z 軸方向)は$10a_0$としている．傾角粒界，ねじれ粒界それぞれの場合，粒界同士の間隔は，約$10a_0$と$5a_0$ということになる．

MD計算は以下のような手順で行なう．図2.14に模式的にシミュレーションの時間進展と制御温度との関係を示している．まず，温度と圧力を一定にするMD

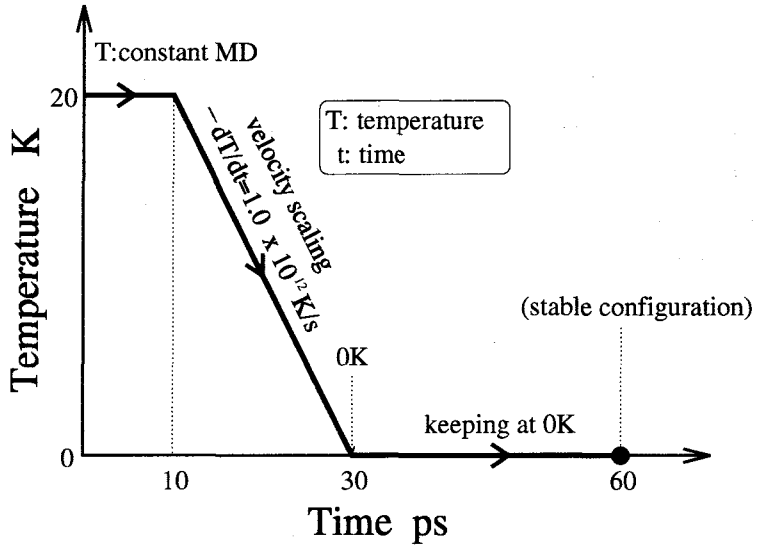


Fig. 2.14　Temperature control diagram to lead to a stable grain boundary structure at 0 K

法で系の温度を20K一定にして10ps間保つことで20Kにおける熱平衡状態の原子配置を得る．ここで用いる圧力一定の方法は，第2.2.4節で述べた応力一定の方法でx, y, z軸方向の垂直応力成分のみを考慮する場合に対応している．よって，計算セルはx, y, z軸それぞれの方向に伸縮するがせん断変形はしない．その後，20psかけて温度を時間に対して線形に0Kまで減少させる速度スケーリングを行なう．これは，原子iの速度$v_i (i = 1, 2, 3, \cdots, N)$を

$$v_i' = v_i \sqrt{\frac{T'}{T}} \cdots\cdots (2.5.4)$$

のようにv_i'にすることによる．ここで，TとT'はそれぞれ現時点と次のステップ

に設定した系全体の温度である．0K に達した後，さらに30ps の間 0K を保つ．熱平衡状態を得る温度を 20K としているのは，スーパーセル法を用いているため，100K またはそれ以上の高温では粒界間の相互作用が激しく起こる可能性があるからである．冷却速度は 1.0×10^{12}K/s であり，現実的にはかなり大きな値であるが，これを 1/2 とした場合でも結果に大きな相違は見られない．以上の手順によって，対応粒界の 0K での安定構造が得られていると考えられる．

図 2.16，図 2.18，図 2.19, 図 2.20は，図 2.15に示すように 2次元的に粒界の原子

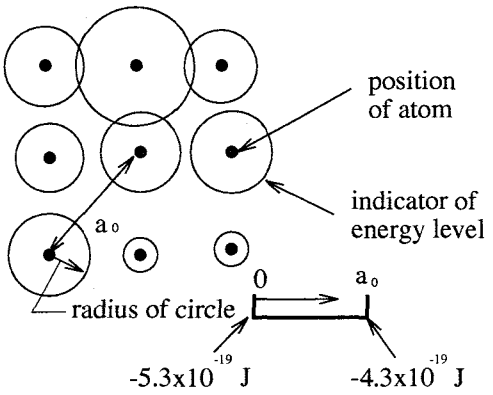
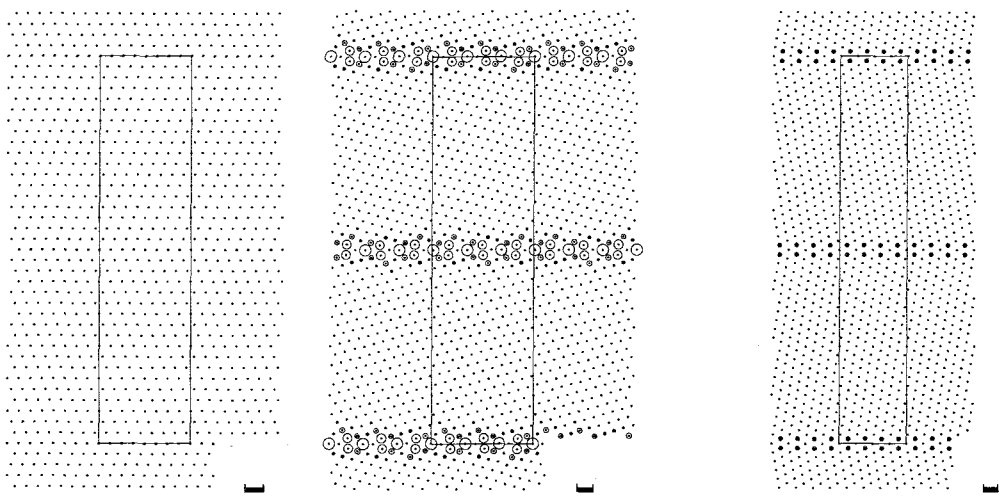


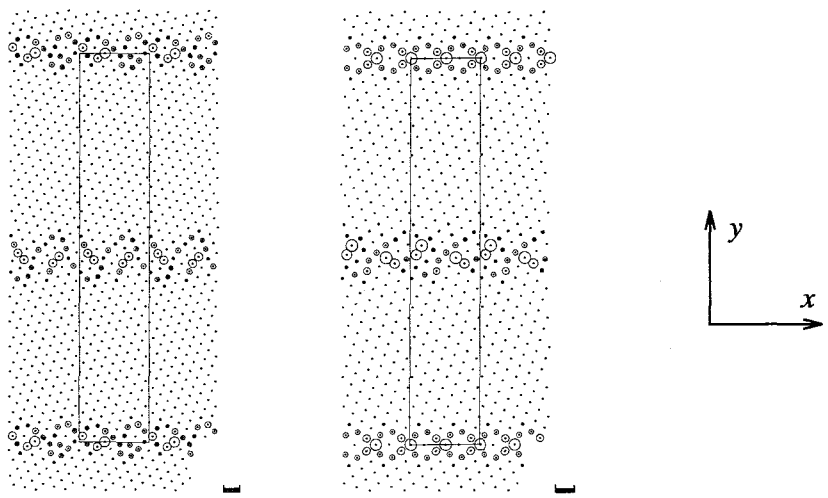
Fig. 2.15 Indicator denoting the intensity of atomic energy

配置を点で示し，それを中心とする円で各原子の持つポテンシャルエネルギーの大きさを示した図である．半径 0 の円 (点) が-5.3×10^{-19} J の大きさのポテンシャルエネルギーに，格子定数 a_0に相当する長さの半径の円が-4.3×10^{-19} J のポテンシャルエネルギーに対応している．各図の下方右端にある線分が格子定数と同じ長さであり，-4.3×10^{-19} J のポテンシャルエネルギーに対応している．また，図中の実線で描かれた長方形は，安定配置を取った後の計算に用いた基本セルを表わしている．

図 2.16(a),(c) に示すように，$\Sigma = 3$(A),$\Sigma = 11$(A) ではほとんどエネルギーの高い部分が見られない．図 2.16(b) の$\Sigma = 9$(A) はエネルギーの高い部分が粒界に沿って比較的短い周期構造を持って現われる．図 2.16(d),(e) の$\Sigma = 19$(B),$\Sigma = 27$(A) では，エネルギーの高い領域が 6~7 原子層にまで拡大している．また$\Sigma = 27$(A) では，交互に異なった構造の粒界が見られ，一方の粒界 (上下の粒界) は Sutton らにより見出された構造単位[60]の繰り返し構造をとっている．低エネルギーの構造単位の繰り返し構造となると考えられている$\Sigma = 11$(A) 粒界と$\Sigma = 27$(A) 粒界の場合の原子位置とポテンシャルエネルギーを粒界部分を拡大して示したもの

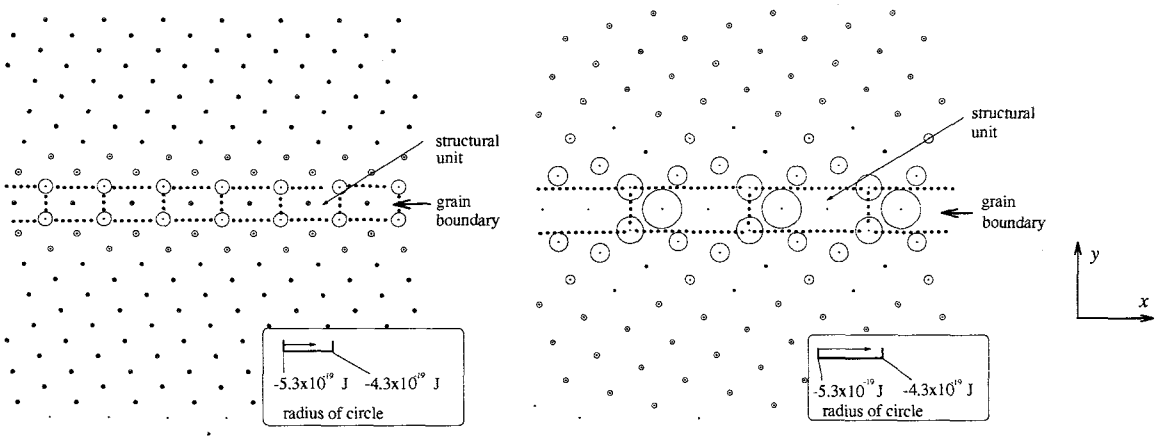


(a)$\Sigma = 3[110](A)(109.5°)$ (b)$\Sigma = 9[110](A)(141.5°)$ (c)$\Sigma = 11[110](A)(50.5°)$



(d)$\Sigma = 19[110](B)(26.5°)$ (e)$\Sigma = 27[110](A)(31.6°)$

Fig. 2.16 Atomic configuration and energy distribution of [110] tilt grain boundaries (Energy level of each atom is shown by circle centered at its position. Radius of the circle corresponds to the energy level. Length of line segment at the lower right of each figure corresponds to -4.3×10^{-19}J. See Fig.2.15.)



(a)$\Sigma = 11$(A) (b)$\Sigma = 27$(A)

Fig. 2.17 Structural unit in [110] tilt grain boundaries

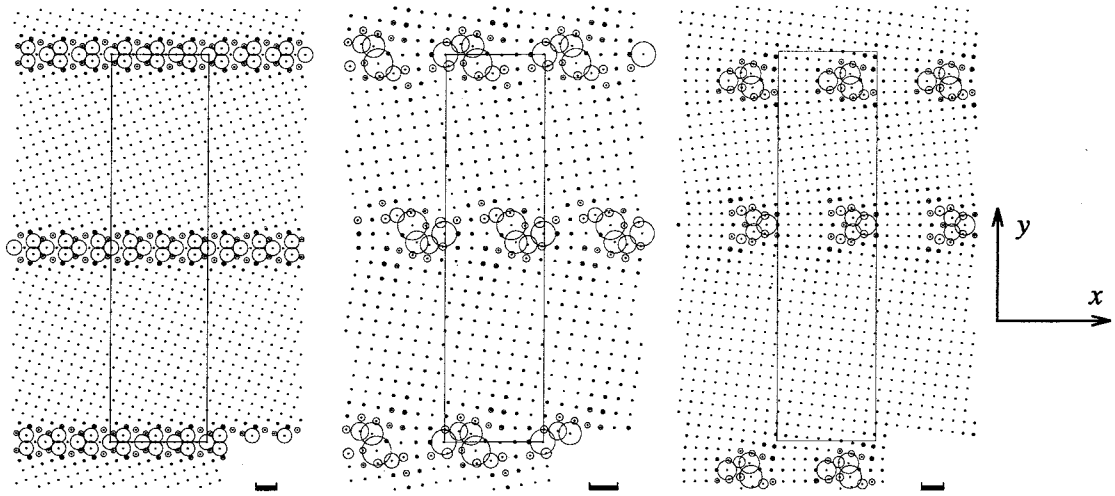
が図2.17であり，点線によってそれぞれの構造単位を示している．

一方[100]傾角粒界では図2.18のようになり，図(a)の$\Sigma = 5$をはじめ粒界へのエネルギー集中の度合が高いことがわかる．また，図(b),(c)の$\Sigma = 25$,$\Sigma = 41$は傾き角が小さく($\Sigma = 25$は16.3°，$\Sigma = 41$は12.7°である)低角粒界の部類に入るので格子転位が並んだ転位モデルで表わすことができ，ポテンシャルエネルギーの高い部分が転位の芯領域に対応していると見ることができる．図(c)の$\Sigma = 41$では転位の移動を伴って粒界面がy軸方向移動し，お互いの距離は必ずしも等しく保たれない．

[111]傾角粒界では図2.19のようになり，粒界面に垂直方向にエネルギーの高い原子の存在する領域が広がる傾向がある．

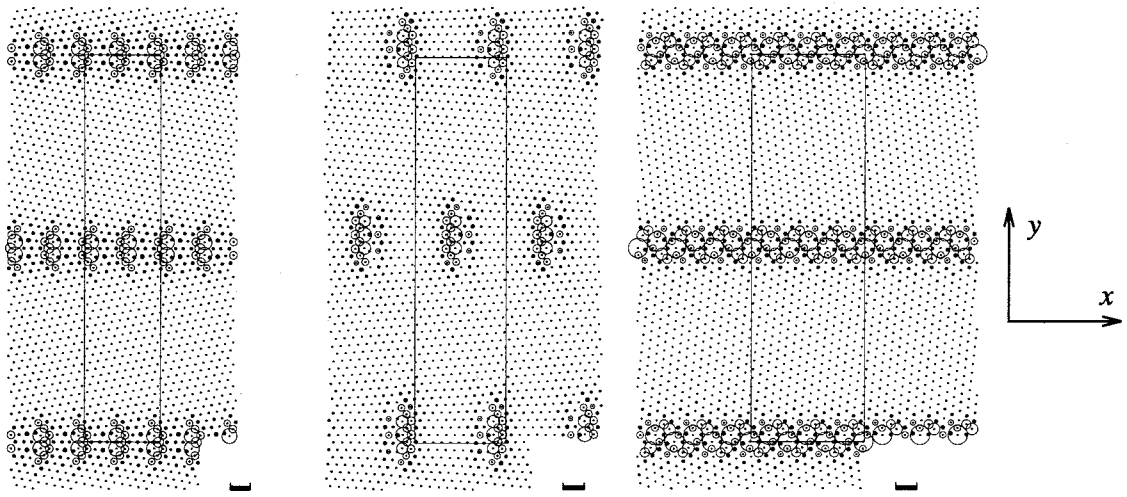
図2.20には[100]ねじれ粒界の原子構造とエネルギー分布を示している．ねじれ粒界の場合には，原子構造が3次元的になるため粒界面(xy面)への垂直な方向からの投影図(a)と平行な方向(y方向)からの投影図(b)の2つを各粒界に対して示している．図中の実線は安定配置を取った後の基本セルを表わしている．Σ値の逆数の割合でCSL点があり，それに対応する原子の位置では粒界面近傍でも完全結晶部分と同じエネルギーレベルであるのがわかる．各図(b)のxz面への投影図からは，高いポテンシャルエネルギーを持つ原子は粒界面から1~2層内に収まることがわかる．

図2.21は，原子の持つエネルギーを横軸の粒界面に垂直な方向(y軸方向)に対してプロットしたものである．$\Sigma = 3$[110](A)では，粒界でのエネルギー集中は若干ながら認められる．$\Sigma = 5$[100]，$\Sigma = 7$[111]では粒界に極端にエネルギーの高



(a)$\Sigma = 5[100](36.9°)$ (b)$\Sigma = 25[100](16.3°)$ (c)$\Sigma = 41[100](12.7°)$

Fig. 2.18 Atomic configuration and energy distribution of [100] tilt grain boundaries (Energy level of each atom is shown by circle centered at its position. Radius of the circle corresponds to the energy level. Length of line segment at the lower right of each figure corresponds to -4.3×10^{-19}J. See Fig.2.15.)



(a)$\Sigma = 7[111](21.8°)$ (b)$\Sigma = 37[111](9.4°)$ (c)$\Sigma = 57[111](46.8°)$

Fig. 2.19 Atomic configuration and energy distribution of [111] tilt grain boundaries (Energy level of each atom is shown by circle centered at its position. Radius of the circle corresponds to the energy level. Length of line segment at the lower right of each figure corresponds to -4.3×10^{-19}J. See Fig.2.15.)

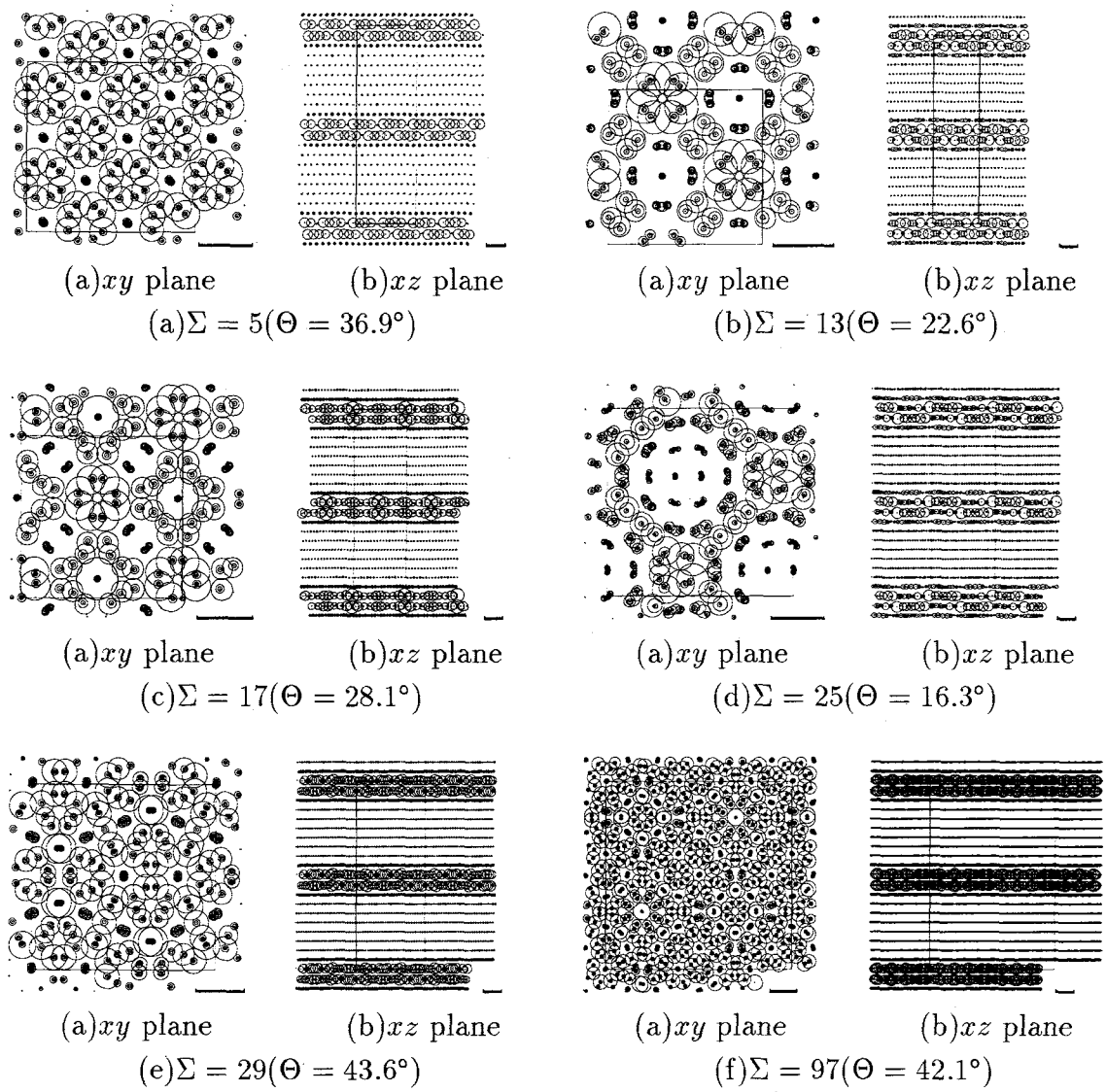
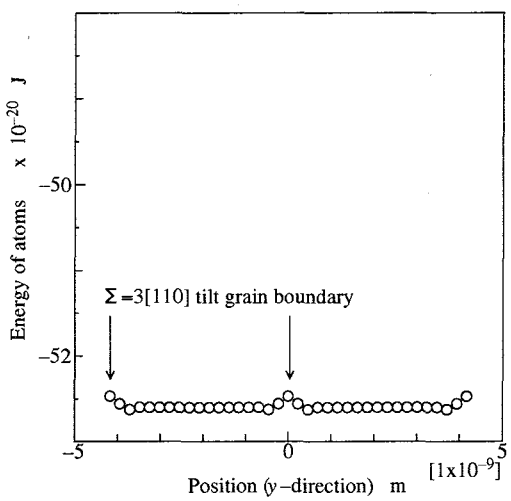
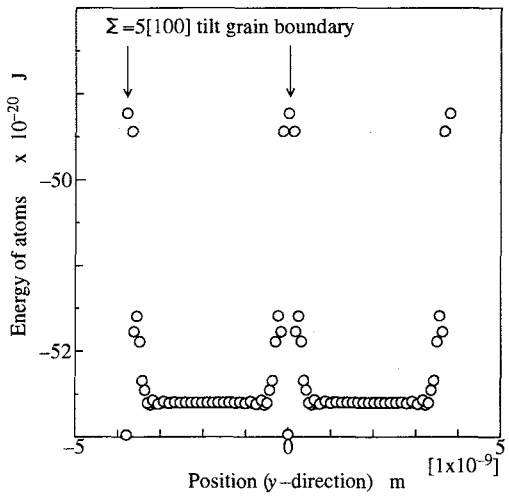


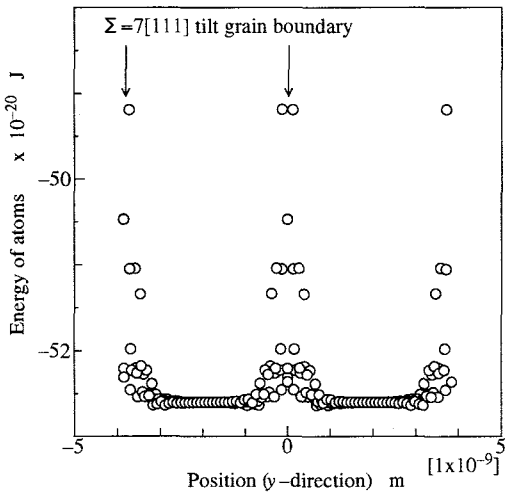
Fig. 2.20 Atomic configuration and energy distribution of [100] twist grain boundaries (Energy level of each atom is shown by circle centered at its position. Radius of the circle corresponds to the energy level. For each grain boundary, projections on (a)xy plane and (b)xz plane are shown. Length of line segment at the lower right of each figure corresponds to -4.3×10^{-19}J. See Fig.2.15.)



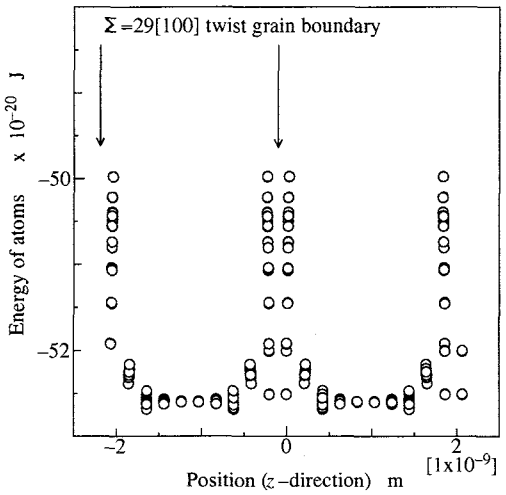
(a)$\Sigma = 3(\mathrm{A})[110]$ tilt grain boundary



(b)$\Sigma = 5[100]$ tilt grain boundary



(c)$\Sigma = 7[111]$ tilt grain boundary



(d)$\Sigma = 29[100]$ twist grain boundary

Fig. 2.21 Distribution of atomic energy along y or z direction

い原子があることがわかる．また，$\Sigma = 29$[100] ねじれ粒界の場合，粒界面に隣接している原子層内でエネルギーの高い原子と低い原子が混在している．また，図2.21に示した4つの粒界は全て対称粒界であるので，粒界を対称面としてほぼ対称なエネルギー分布を示している．

2.5.2 粒界エネルギーの評価

粒界エネルギーγ_{GB}は，粒界がある場合と粒界が無い場合のエネルギー差(剰余エネルギー)を粒界面の単位面積当たりに換算した量と定義される．そこで，粒界エネルギーを，

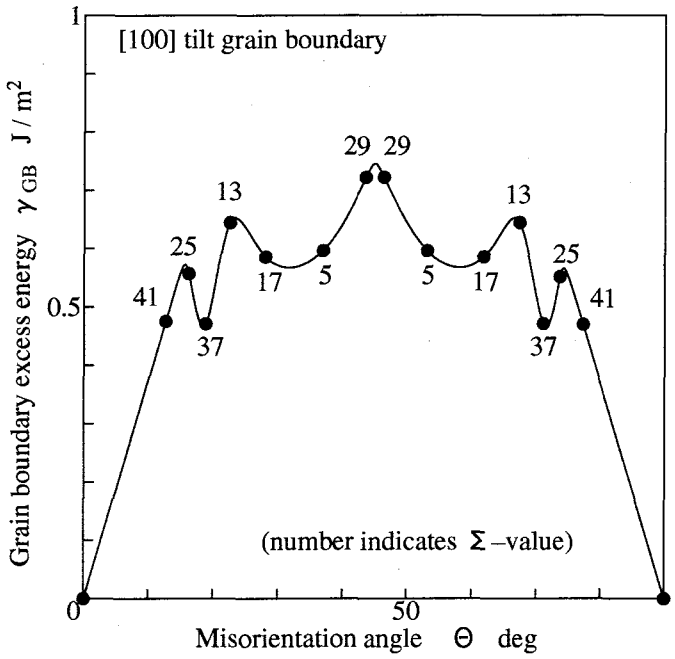
$$\gamma_{\mathrm{GB}} = \frac{1}{A_{\mathrm{GB}}}\left(E_{\mathrm{GB}} - \frac{N_{\mathrm{GB}}}{N_{\mathrm{PC}}}E_{\mathrm{PC}}\right) \cdots\cdots (2.5.5)$$

で算出する．ここで，$E_{\mathrm{GB}}, E_{\mathrm{PC}}$はそれぞれ，第2.5節で得られた粒界モデルの安定構造と初期配置を完全結晶としたときの粒界モデルの場合と同じ条件で求めた安定構造における全ポテンシャルエネルギーであり，$N_{\mathrm{GB}}, N_{\mathrm{PC}}$はそれらに含まれる原子数である．$A_{\mathrm{GB}}$は粒界モデル中に存在する粒界面の面積である．$\gamma_{\mathrm{GB}}$は基本セル内に2つある粒界の平均の粒界エネルギーとなる．粒界のミスオリエンテーション角Θに対して，式(2.5.5)を用いて得られる粒界エネルギーγ_{GB}をプロットすると図2.22，図2.23のようになる．

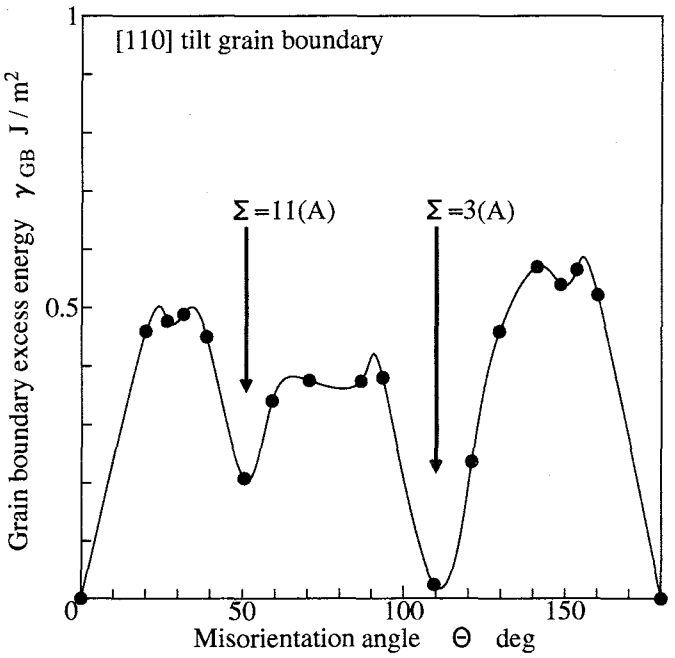
[100]傾角粒界の粒界エネルギーは，ミスオリエンテーション角が最も小さい$\Sigma = 41$から$\Theta = 45°$の近くで最大の粒界エネルギーを持つ$\Sigma = 29$まで，2つの極小値が存在するものの，絶対値としてはとくに顕著な差は無い．45°から90°までは[100]方向まわりの回転の幾何学的な対称性により0°から45°の範囲と対称な曲線となる．

一方，[110]傾角粒界では$\Sigma = 3(\mathrm{A})(\Theta = 109.5°)$と$\Sigma = 11(\mathrm{A})(\Theta = 50.5°)$で極めて低い粒界エネルギーを示す．これらはエネルギーカスプ粒界†と呼ばれる．それらの粒界面となる結晶面は$\Sigma = 3(\mathrm{A})$のとき(111)面，$\Sigma = 11(\mathrm{A})$のとき(113)面であり，f.c.c.構造で第1番目と第2番目に原子密度の大きい結晶面となっていることからその粒界エネルギーの低さが説明される．[100],[110]傾角粒界に関してのこれらの傾向は，実験的観測と2体間ポテンシャルによる計算でアルミニウムの粒界エネルギーとミスオリエンテーション角との関係を求めたHassonらの結果

†ミスオリエンテーション角に対して粒界エネルギーをプロットしていったとき，極端にエネルギーが下がる部分(エネルギーカスプ)がある場合の，その尖点にあたる粒界のことである．

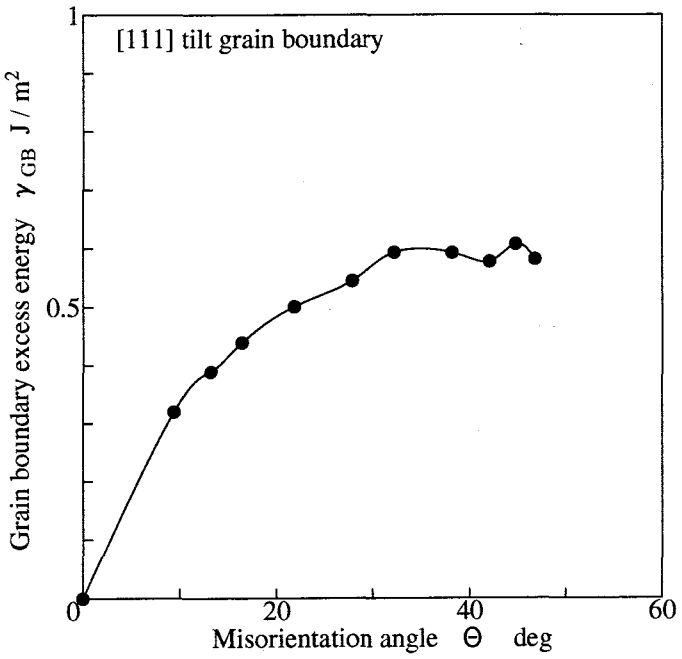


(a)[100] tilt grain boundary

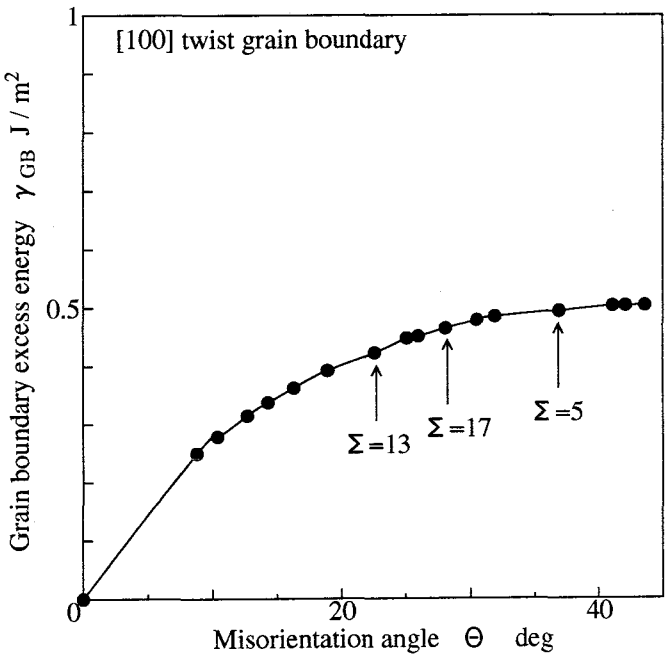


(b)[110] tilt grain boundary

Fig. 2.22 Relation between grain boundary energy and misorientation angle ([100] and [110] tilt grain boundary)



(a)[111] tilt grain boundary



(b)[100] twist grain boundary

Fig. 2.23 Relation between grain boundary energy and misorientation angle ([111] tilt and [100] twist grain boundary)

[66]~[68]や，Chenらによって EAM と類似した局所体積ポテンシャル (local volume potential) を用いて得られた [100] 傾角粒界の結果[69]などと定性的に一致する．

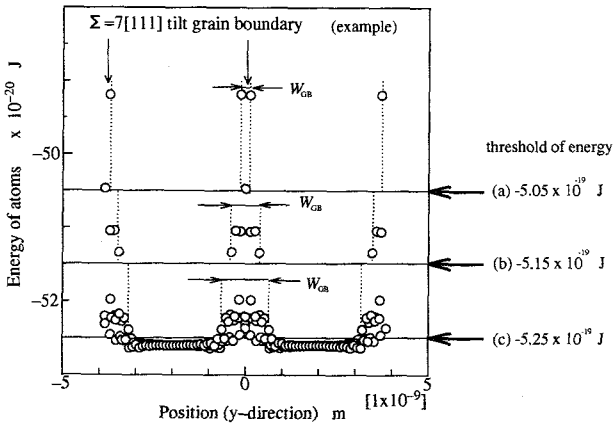
[111] 傾角粒界の粒界エネルギーのミスオリエンテーション角依存性は，$\Theta = 30°$ まではほぼ単調な増加を示し，それから$\Theta = 48.6°$の$\Sigma = 57$ まではほぼ同レベルである．[111] 方向まわりの回転では幾何学的に $0 \sim 60°$と $60° \sim 120°$の範囲は同じ原子構造を逆にたどるので，60°を対称面とした粒界エネルギーの曲線となると予想される．

一方，[100] ねじれ粒界では$\Sigma = 5, \Sigma = 13, \Sigma = 17$ に対応する角度でエネルギーカスプが存在するという実験結果が報告されている[70]が，本解析の結果ではわずかにエネルギーが低くなっている傾向が見られる程度であり，そのような顕著な現象は現われない．$\Sigma = 5$ 粒界に対しては，CSL の単位格子を非常に多く (百個程度) 含む基本セルで計算を行なうと，複雑な緩和構造が得られることが知られており[71]，モデルの粒界面の大きさの影響があると考えられる．

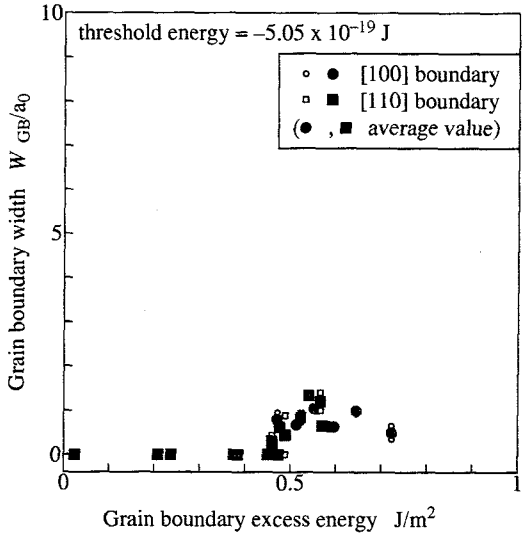
粒界エネルギーの絶対値は，エネルギーカスプ粒界を除いてはどの粒界でも，およそ $0.5\ \mathrm{J/m^2} \sim 0.8\ \mathrm{J/m^2}$の範囲に入る．$\Sigma = 5$[100] 粒界についてなされた精密な密度汎関数法を用いた第一原理計算で得られている値 $0.458\ \mathrm{J/m^2}$[72]に対して，上で得た EMT による値は $0.596\ \mathrm{J/m^2}$であり，ほぼ同レベルである．

完全結晶とは異なる粒界としての性質を持つ領域の幅を粒界の厚さと呼ぶことにすると，エネルギーの集中の度合は粒界エネルギーの大きさと粒界の厚さによって変化することになる．そこで，粒界の厚さと粒界エネルギーの関係を以下のように評価する．図 2.21からわかるように，粒界領域では原子の持つポテンシャルエネルギーが高くなるので，図 2.24の説明図のようにあるポテンシャルエネルギーのしきい値よりも高いエネルギーを持つ原子が存在する領域の幅を粒界の厚さ W_{GB}と定義する．図 2.24ではしきい値のエネルギーを-5.05×10^{-19}J, -5.15×10^{-19}J, -5.25×10^{-19}J の 3 種類に設定し，[100],[110] 傾角粒界の場合の W_{GB}を粒界エネルギーに対してプロットしている．基本セルに含まれる 2 つの粒界のそれぞれの幅を (○, □) で，それらの平均値を (●, ■) で表わしている．ポテンシャルエネルギーのしきい値が大きい場合 (図 (a) の場合等) には，粒界エネルギーが小さい粒界ではしきい値以上のエネルギーを持つ原子が存在しないので，$W_{\mathrm{GB}} = 0$ にする．そのような場合を除くと，高い粒界エネルギーを持つ粒界ほど W_{GB} が小さくなる傾向がある．これは図 2.16と図 2.18の結果と対応している．また，しきい値を最も小さくした図 (c) の場合，W_{GB}はほぼ$2a_0 \sim 6a_0$の間に収まる．

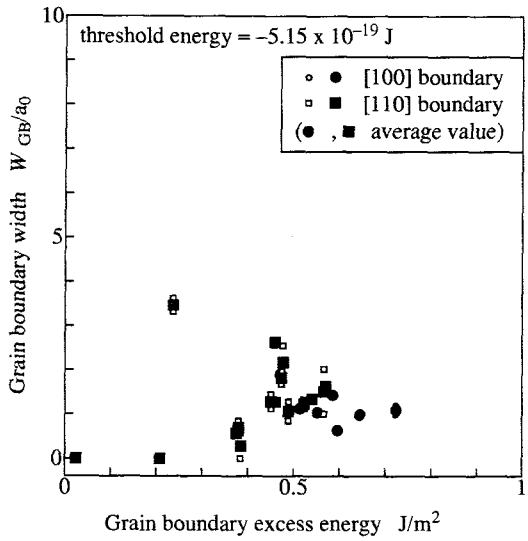
そこで，粒界面を挟んで$4a_0$の厚さを粒界領域と考え，その領域内にある原子の第一隣接殻内にある原子数 (配位数) を平均して，粒界エネルギーに対してプ



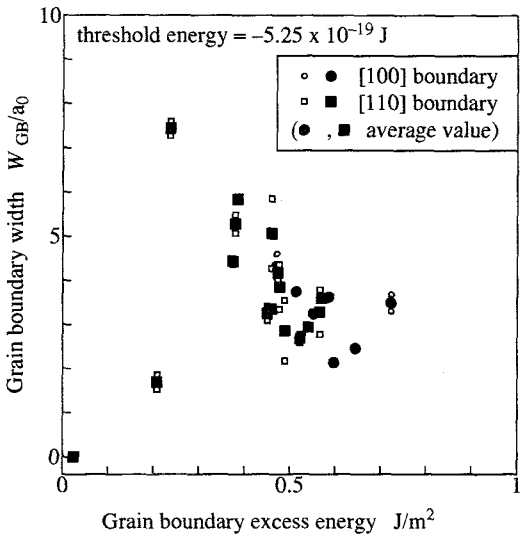
Definition of grain boundary width



(a)threshold energy : -5.05×10^{-19} J



(b)threshold energy : -5.15×10^{-19} J



(c)threshold energy : -5.25×10^{-19} J

Fig. 2.24 Relation between grain boundary energy and thickness of grain boundaries (W_{GB}) (for three threshold energies)

ロットすると図2.25のようになる．粒界エネルギーが高くなると配位数がステップ状に小さくなる点(およそ粒界エネルギー0.4 J/m^{2}のところ)が現われる．

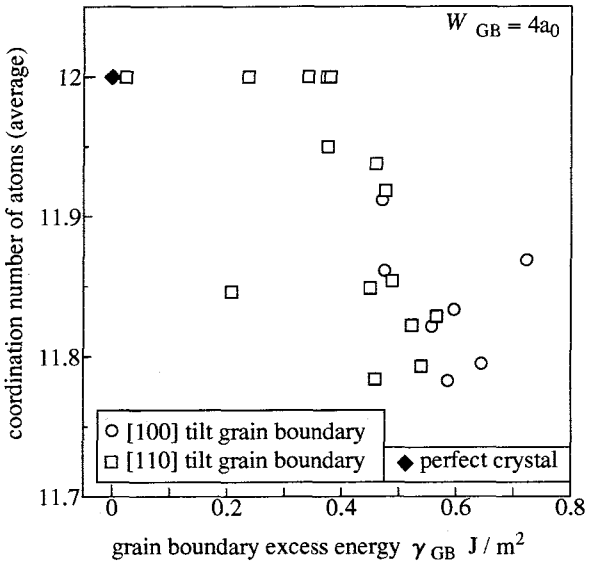


Fig. 2.25　Grain boundary energy vs. coordination number averaged over atoms in grain boundary region

2.5.3　非対称傾角粒界に対する一考察

前節ではすべて対称粒界を扱っているが，粒界の電子顕微鏡による観察結果[73][74]によると，折れ曲がった粒界の中に非対称な粒界が多く確認されている．エネルギー的にも対称粒界が安定であるとは必ずしもいえず，現実には異なる種類の結晶面が粒界で合わさっている非対称粒界が多いと考えられる．ここでは周期構造を仮定できる非対称傾角粒界 (asymmetrical tilt grain boundary: A.T.G.B.) に関して，原子構造と粒界エネルギーについての検討を加える．

傾き軸を $[1\bar{1}0]$ とする非対称傾角粒界

傾き軸を $[1\bar{1}0]$ †とする A.T.G.B. のミスオリエンテーション角とΣ値は以下のように算出される[61]．$[1\bar{1}0]$ 軸に垂直な [110] と [001] 方向を $[1\bar{1}0]$ 軸の周りに回転さ

†ここでは Sutton ら[61]に従い，傾き軸を $[1\bar{1}0]$ としている．[110] としても同様の議論が可能である．44ページの脚注を参照のこと．

せた方向をそれぞれ $[k_s k_s \overline{2h_s}], [h_s h_s k_s]$ とする．ここで k_s, h_s は整数であり，その比を $\xi = k_s/h_s$ とする．図 2.26のようなこれらの 2 つの基本ベクトルからなる格子を考える．原点 O からの長さが等しくなるような $[k_s k_s \overline{2h_s}]$ 方向に関して対称

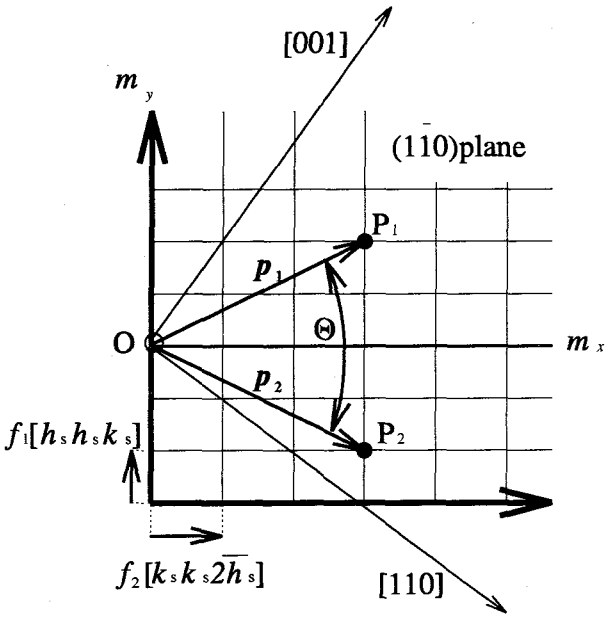


Fig. 2.26 Geometrical relation between crystallographic planes meeting at the grain boundary in $[1\bar{1}0]$A.T.G.B.

な点 P_1, P_2 をとり，OP_1, OP_2 を合わせて粒界面を作ると，この粒界は $OP_1 = OP_2$ の長さの周期性を持つ．OP_1, OP_2 は実際の f.c.c. の格子上では等価な結晶面ではないのでできあがる粒界は非対称な粒界となる．P_1, P_2 の位置を基本ベクトル $[k_s k_s \overline{2h_s}], [h_s h_s k_s]$ の倍数 (整数) の組 (m_x, m_y) として表わすことにすると，粒界面となる方向ベクトル $\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2$ は，

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{p}_1 &= m_x f_2 [k_s k_s \overline{2h_s}] + m_y f_1 [h_s h_s k_s] \\ \boldsymbol{p}_2 &= m_x f_2 [k_s k_s \overline{2h_s}] - m_y f_1 [h_s h_s k_s] \end{aligned}\right\} \cdots\cdots (2.5.6)$$

で表わせる．ここで，f_1, f_2 は $[k_s k_s \overline{2h_s}], [h_s h_s k_s]$ をそれぞれ最小の繰り返しの基本ベクトルにするための定数である．このA.T.G.B. のミスオリエンテーション角は，

$$\Theta = 2\tan^{-1}\left(\sqrt{2}\frac{m_y f_1}{m_x f_2}\right) \cdots\cdots (2.5.7)$$

であり，Σ値は，

$$\Sigma = d_2(2m_x^2 f_2^2 + m_y^2 f_1^2) \cdots\cdots (2.5.8)$$

で求められる．d_2はΣ値を奇数にするための係数である．ξの値を変化させることで無数の$[1\bar{1}0]$A.T.G.B.を作ることが可能であるが，ここでは粒界面が比較的短い周期となる$\xi = 1$の場合を考える．さらに$k_s = h_s = 1$とすると，$f_1 = 1/2, f_2 = 1$とすればよく，$\boldsymbol{p}_1$と$\boldsymbol{p}_2$は式(2.5.6)から，

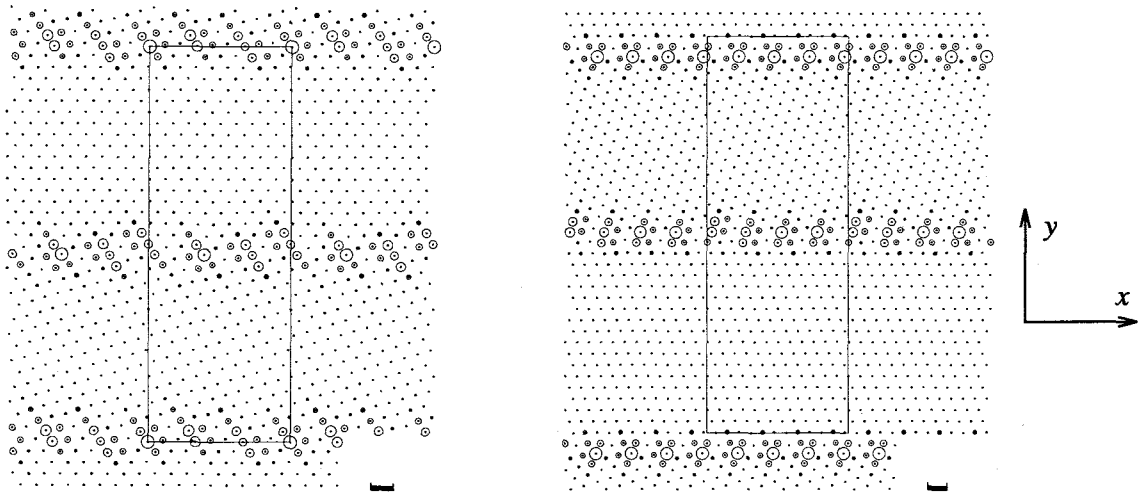
$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{p}_1 &= \frac{1}{2}m_x[11\bar{2}] + m_y[111] \\ \boldsymbol{p}_2 &= \frac{1}{2}m_x[11\bar{2}] - m_y[111] \end{aligned}\right\} \cdots\cdots (2.5.9)$$

となる．これらの$[1\bar{1}0]$A.T.G.B.のうち，$\Sigma = 3$(粒界面$(003)_1$と$(22\bar{1})_2$(面の下付き添字で2つの結晶粒を区別する))粒界と$\Sigma = 9$(粒界面$(\bar{1}\bar{1}5)_1$と$(33\bar{3})_2$)粒界のミスオリエンテーション角の間の値($\Theta = 109.47 \sim 141.06°$)を持つ計5種類のA.T.G.B.の構造とエネルギーを調べる．それらのA.T.G.B.の粒界面，ミスオリエンテーション角，Σの値を表2.7に示す．それぞれのA.T.G.B.に(A)~(E)のラベルをつけて区別している．

Table 2.7　Geometic structure of $[1\bar{1}0]$ A.T.G.B. used in simulation (range of misorientation angle $\Theta = 109.47 \sim 141.06°$[61])

grain boundary plane		misorientation	Σ	label
plane 1	plane 2	angle [deg]		
(003)	$(22\bar{1})$	109.47	3	(A)
$(\bar{1}\bar{1}17)$	$(11, 11, \bar{7})$	118.98	97	(B)
$(\bar{1}\bar{1}11)$	$(77\bar{5})$	124.12	41	(C)
$(\bar{1}\bar{1}8)$	$(55\bar{4})$	129.52	11	(D)
$(\bar{1}\bar{1}5)$	$(33\bar{3})$	141.06	9	(E)

図2.27は表2.7の(A)と(E)のラベルをつけたA.T.G.B.の原子構造と各原子のポテンシャルエネルギーを，図2.15において説明した方法で示したものである．(A)のA.T.G.B.は$\Sigma = 3$の整合性を持つが，同じく$\Sigma = 3$(この場合は$\Sigma = 3$(A))のS.T.G.B.の場合(図2.16(a))よりも大きなポテンシャルエネルギーを持つ原子が



[1$\bar{1}$0]A.T.G.B. (A) [1$\bar{1}$0]A.T.G.B. (E)

Fig. 2.27 Atomic configuration and energy distribution of [1$\bar{1}$0] A.T.G.B.(A and E) (Energy level of each atom is shown by circle centered at its position. Radius of the circle corresponds to the energy level. Length of line segment at the lower right of each figure corresponds to -4.3×10^{-19}J. See Fig.2.15.)

多く，粒界の幅はやや広めである．また(E)のA.T.G.B.は$\Sigma = 9$の整合性を持ち，S.T.G.B.の場合と同様に粒界に大きいポテンシャルエネルギーを持つ原子が集中するが，粒界の部分部分に低いエネルギーの原子も混じっている．

図2.28は，ミスオリエンテーション角Θと式(2.5.5)により求めた粒界エネルギーの関係を示す．図中に図2.22(b)で得られている$\Theta = 109.47 \sim 141.06°$の間のミスオリエンテーション角を持つ[110]S.T.G.B.の粒界エネルギーを●印で示している．ここで扱った[1$\bar{1}$0]A.T.G.B.(A)~(E)はほとんど同じエネルギーレベルである．また，等しいミスオリエンテーション角，Σ値であっても，S.T.G.B.とA.T.G.B.の場合で粒界エネルギーは異なる．$\Sigma = 3$のようにS.T.G.B.の方が低エネルギーの場合と$\Sigma = 9, 11$のようにA.T.G.B.の方が低エネルギーの場合とがあり，必ずしもS.T.G.B.が低エネルギーではないことがわかる．

傾き軸を[100]とする非対称傾角粒界

[100]を傾き軸とするA.T.G.B.も上に述べた[1$\bar{1}$0]を傾き軸とするA.T.G.B.の場合と同様な方法で特定できる．[100]方向のまわりにそれに垂直な[010]方向と[001]方向を回転して得られる$[h_s k_s 0], [k_s \bar{h}_s 0]$が基本ベクトルとなる．図2.29に示

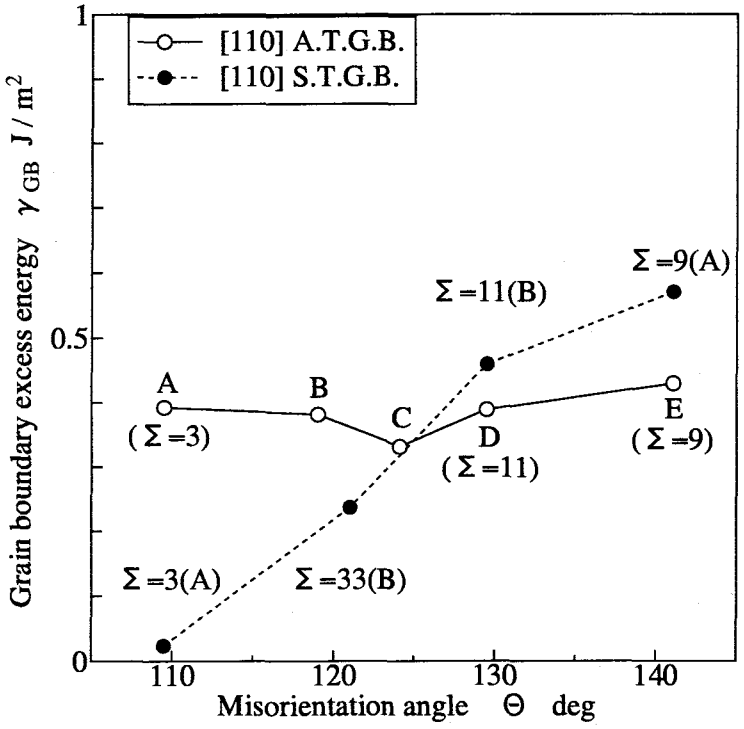


Fig. 2.28　Grain boundary energy vs. misorientation angle (range of misorientation angle $\Theta = 109.47 \sim 141.06°$)

す$\xi = 2, h_s = 2, k_s = 1$の場合には，それらは$[210], [1\bar{2}0]$となり，$P_1, P_2$の位置ベクトル$\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2$は，

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{p}_1 &= m_x[210] + m_y[1\bar{2}0] \\ \boldsymbol{p}_2 &= m_x[210] - m_y[1\bar{2}0] \end{aligned}\right\} \cdots\cdots (2.5.10)$$

で表わされる．ミスオリエンテーション角は$\Theta = 2\tan^{-1}(m_y/m_x)$，$\Sigma$値は$\Sigma = d_2(m_x^2 + m_y^2)$により算出される．$(m_x, m_y)$の組としてとくに(3,1)を選ぶと，粒界面がそれぞれ$(1\bar{7}0)$と$(5\bar{5}0)$となり，$\Theta = \tan^{-1}(1/3) = 36.87°$，$\Sigma = 5$のA.T.G.B.となる．この粒界の0Kにおける粒界の原子構造と各原子の持つポテンシャルエネルギーの分布を図2.30に示す．粒界近傍の原子は周期構造をとり，粒界の幅は$\Sigma = 5[100]$ S.T.G.B.の場合とほぼ変わらないが，対称性のない構造であるために粒界面は不明確である．また，式(2.5.5)により求められる粒界エネルギーの値は0.652 J/m^{2}となり，S.T.G.B.の場合(0.596 J/m^2)よりもやや高い．

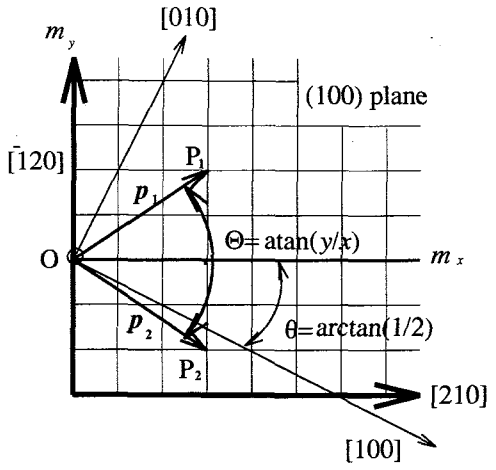


Fig. 2.29 Geometrical relation between crystallographic planes meeting at the grain boundary in [100]A.T.G.B. (case: $\xi = 2$)

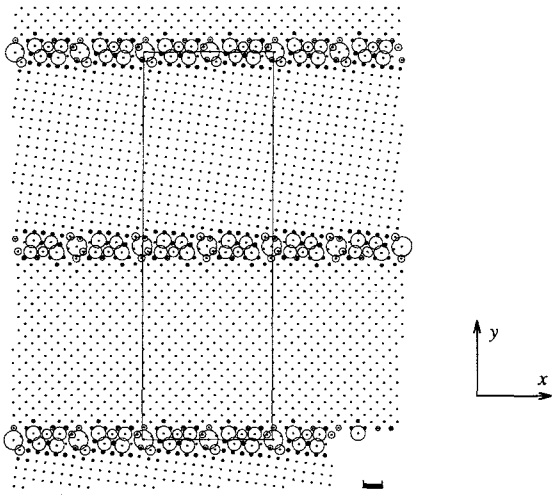


Fig. 2.30 Atomic configuration and energy distribution of $\Sigma = 5[100]$ A.T.G.B. (Energy level of each atom is shown by circle centered at its position. Radius of the circle corresponds to energy level. Length of line segment at the lower right of figure corresponds to -4.3×10^{-19}J. See Fig.2.15.)

2.6 結言

本章では，有効媒質理論(EMT)に基づく分子動力学(MD)解析により，粒界の原子構造と粒界エネルギーの評価を行なった．まず，原子シミュレーションの方法について，動的な挙動を追跡することが可能であるMD法について説明した．初期条件，境界条件の設定の方法と数値計算を実際に行なうにあたっての技法について述べた．また，確率論的な手法であるモンテカルロ(MC)法についても触れた．MD法に用いる原子間相互作用力の評価にEMTを適用する方法について説明し，原子に加わる力と原子応力の評価方法について述べた．また，EMTを粒界をはじめとする不均質な原子構造を持つ領域に適用する妥当性の評価として，表面エネルギー，線膨張係数と融点，弾性係数を評価し，以下の結果が得られた．

1. EMTにより得られる表面エネルギーの値は表面の種類によっても異なるが，およそ1 J/m^{2}程度の値であり，実験値とほぼ一致する．

2. 線膨張係数の温度に対する勾配は実験値と比べると小さい．またそれと対応して融点は実験値よりもかなり高く評価される．

3. 弾性係数は，全く経験的な値を用いていない原子間ポテンシャルであるにも関わらず，実験値と比較的良く一致する．

次に，粒界の原子構造をモデル化するに際して，結晶格子の整合性に着目した対応格子理論について説明し，ある範囲のΣ値を持つ対応粒界の0Kにおける安定構造をMD法を用いて求め，粒界エネルギーの評価を行なった．[100]，[110]，[111]方向を傾き軸とする対称傾角粒界と[100]方向をねじれ軸とする対称ねじれ粒界を対象とした．また，幾つかの非対称傾角粒界についても検討した．以下の結果が得られた．

1. 粒界近傍は高エネルギー領域となっている．その領域の幅はおよそ数格子定数分となり，粒界エネルギーγ_{GB}が大きい粒界程その幅W_{GB}は小さくなる傾向がある．

2. 粒界エネルギーγ_{GB}とミスオリエンテーション角Θとの関係はこれまで得られている実験結果，2体間ポテンシャルを用いた計算結果と同様であり，[110]対称傾角粒界では$\Sigma = 3(\Theta = 109.47°)$と$\Sigma = 11(\Theta = 50.48°)$の対応関係のところでエネルギーカスプが生じる．[100]対称ねじれ粒界では低Σ値でのエネルギーカスプ粒界の存在の兆候が認められる．

3. 非対称傾角粒界の中には同じミスオリエンテーション角(同じΣ値)を持つ対称傾角粒界よりも低エネルギーのものがある．

第2章の参考文献

(1) McLean,D., Grain Boundary in Metals, (1957), 1, Oxford.

(2) Daw,M.S. and Baskes,M.I., Embedded-Atom Method: Derivation and Application to Impurities, Surfaces, and Other Defects in Metals, *Phys.Rev.,B*, **29**-12(1984), 6443-6453.

(3) Jacobsen,K.W., Nørskov,J.K., and Puska,M.J., Interatomic Interaction in the Effective-medium Theory, *Phys.Rev.,B*, **35**-14(1987), 7423-7442.

(4) Lutsko,J.F., Wolf,D., Yip,S., Phillpot,S.R., and Nguyen,T., Molecular-Dynamics Method for the Simulation of Bulk-solid Interfaces at High Temperatures, *Phys.Rev.,B.*, **38**-16(1988), 11572-11581.

(5) Nosé,S., *Mol.Phys.*, **52**(1984), 255.

(6) Nosé,S., A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods, *J.Chem.Phys.*, **81**-1(1981), 511-519.

(7) Andersen,H.C., Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure and/or Temperature, *J.Chem.Phys.*, **72**-4(1980), 2384-2393.

(8) Parrinello,M. and Rahman,A., Crystal Structure and Pair Potentials: A Molecular-Dynamics Study, *Phys.Rev.Lett.*, **45**-14(1980), 1196-1199.

(9) Parrinello,M. and Rahman,A., Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method , *J.Appl.Phys.*, **52**-12(1981), 7182-7190.

(10) 三上益弘, 分子動力学法の物質科学への適用, 日本機械学会 計算力学部門 P-SC211 (材料強度評価のための分子動力学法に関する調査研究分科会) 資料, **MDS-15-1**(1994).

(11) Hoover,W.G., Canonical Dynamics: Equilibrium Phase-space Distributions, *Phys.Rev.,A*, **31**-3(1985), 1695.

(12) 樋渡保秋, 非晶質の分子動力学, 固体物理〈計算物理〉特集号, **24**-3(1989), 242-252.

(13) 中谷彰宏, 金属結晶体の破壊機構の分子動力学法による研究, 学位論文 (大阪大学), (1992), 25.

(14) Metropolis,N., Rosenbluth,A.W., Rosenbluth,M.N., Teller,A.H., and Teller,E., Equation of State Calculation by Fast Computing Machines, *J.Chem.Phys.*, **21**-6(1953), 1087-1092.

(15) Wood,W.W., Monte Carlo Calculations for Hard Disks in the Isothermal-isobaric Ensemble, *J.Chem.Phys.*, **48**-1(1968), 415-434.

(16) Wood,W.W., NpT-Ensemble Monte Carlo Calculations for the Hard-Disk Fluid, *J.Chem.Phys.*, **52**-2(1970), 729-741.

(17) McDonald,I.R., NpT-ensemble Monte Carlo Calculations for Binary Liquid Mixtures, *Mol.Phys.*, **23**-1(1972), 41-58.

(18) Yashonath,S. and Rao,C.N.R., Preliminary Communication A Monte Carlo Study of Crystal Structure Transformations, *Mol.Phys.*, **54**-1(1985), 245-251.

(19) Chesnut,D.A. and Salsburg,Z.W., Monte Carlo Procedure for Statistical Mechanical Calculation in a Grand Canonical Ensemble of Lattice Systems, *J.Chem.Phys.*, **38**-12(1963), 2861-2875.

(20) Chapman,W. and Quirke,N., Metropolis Monte Carlo Simulation of Fluids with Multiparticle Moves, *Physica,* , **131B**-131B(1985), 34-40.

(21) Papadopoulou,A., Becker,E.D., Lupkowski,M., and VanSwol,F., Molecular Dynamics and Monte Carlo Simulations in the Grand Canonical Ensemble: Local Versus Global Control, *J.Chem.Phys.*, **98**-6(1993), 4897-4908.

(22) Allen,M.P. and Tildesley,D.J., Computer Simulation of Liquids, (1989), 118, Oxford.

(23) 上田顯, コンピュータシミュレーション —マクロな系の中の原子運動—, (1990), 89, 朝倉書店.

(24) Nørskov,J.K. and Lang,N.D., Effective-medium Theory of Chemical Binding: Application to Chemisorpotion, *Phys.Rev.,B*, **21**-6(1980), 2131-2136.

(25) Nørskov,J.K., Covalent Effects in the Effective-medium Theory of Chemical Binding: Hydrogen heats of solution in the 3*d* metals, *Phys.Rev.,B*, **26**-6(1982), 2875-2885.

(26) Finnis,M.W. and Sinclair,J.E., A Simple Empirical *N*-Body Potential for Transition Metals, *Philos.Mag.,A*, **50**-1(1984), 45-55.

(27) Ackland,G.J., Tichy,G., Vitek,V., and Finnis,M.W., Simple *N*-Body Potentials for the Noble Metals and Nickel, *Philos.Mag.,A*, **56**-6(1987), 735-756.

(28) Stoltze,P., Simulation of the Premelting of Al(110), *J.Chem.Phys.*, **92**-10(1990), 6306-6321.

(29) Häkkinen,H. and Manninen,M., The Effective-medium Theory beyond the Nearest-neighbour Interaction, *J.Phys.Condens.Matter*, **1**(1989), 9765-9777.

(30) Born,M. and Huang,K., Dynamical Theory of Crystal Lattices, (1954), 129, Oxford.

(31) 日本機械学会 編, 原子・分子モデルを用いる数値シミュレーション, (1996), 151, コロナ社.

(32) Irving,J.H. and Kirwood,J.G., The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV.The Equations of Hydrodynamics, *J.Chem.Phys.*, **18**-6(1950), 817-829.

(33) Tyson,W.R. and Miller,W.A., Surface Free Energies of Solid Metals: Estimation from Liquid Surface Tension Measurements, *Surf.Sci.*, **62**(1977), 267-276.

(34) Ho,K.M. and Bohnen,K.P., Investigation of Multilayer Relaxation on Al(110) with the Use of Self-consistent Total-energy Calculations, *Phys.Rev.,B*, **32**-6(1985), 3446-3450.

(35) Stoltze,P., Nørskov,J.K., and Landman,U., Disordering and Melting of Aluminum Surfaces, *Phys.Rev.Lett.*, **61**-4(1988), 440-443.

(36) Stoltze,P., Nørskov,J.K., and Landman,U., The Onset of Disorder in Al(110) Surfaces below the Melting Point, *Surf.Sci.*, **220**(1989), L693-L700.

(37) Stoltze,P., Simulation of Surface Defects, *J.Phys.Condens.Matter*, **6**(1994), 9495-9517.

(38) Stoltze,P., Jacobsen,K.W., and Nørskov,J.K., Monte Carlo Calculation of the Thermal Expansion coefficient of Al, *Phys.Rev.,B*, **36**-9(1987), 5035-5036.

(39) 日本機械学会, 伝熱工学資料 (改訂第4版), (1986), 314, 日本機械学会.

(40) 国立天文台編, 理科年表 (平成8年), (1995), 484, 丸善.

(41) Kittel,C., 固体物理学入門・上, (1986), 59, 丸善.

(42) Foiles,S.M. and Daw,M.S., Application of the Embedded Atom Method to Ni_3Al, *J.Mater.Res.*, **2**-1(1987), 5-.

(43) Hoagland,R.G., Daw,M.S., Foiles,S.M., and Baskes,M.I., An Atomic Model of Crack Tip Deformation in Aluminum , *J.Mater.Res.*, **5**-2(1990), 313-.

(44) Gleiter,H. and Chalmers,B., High-Angle Grain Boundaries, *Prog.Mat.Sci.*, **16**(1972), 1-12.

(45) Gleiter,H., On the Structure of Grain Boundaries in Metals, *Mater.Sci.Eng.*, **52**(1982), 91-131.

(46) Balluffi,R.W., Grain Boundary Diffusion Mechanisms in Metals, *Met.Trans.,A*, **13**-12(1982), 2069-2095.

(47) Sutton,A.P., Grain-boundary Structure, *Int.Met.Rev.*, **29**-5(1984), 377-402.

(48) Balluffi,R.W., Ruhle,M., and Sutton,A.P., The Structure of Interfaces: Report of a Discussion Meeting, *Mater.Sci.Eng.*, **89**(1987), 1-16.

(49) 石田洋一・市野瀬英喜, 結晶界面の原子的構造とその利用, 日本金属学会会報, **31**-2(1992), 94-101.

(50) Burgers,J.M., Geometrical Considerations Concerning the Structural Irregularities to be Assumed in a Crystal, *Proc.Phys.Soc.,London*, **52**(1940), 23-33.

(51) Bragg,W.L., Discussion part I (Burgers,J.M., "Geometrical Considerations Concerning the Structural Irregularities to be Assumed in a Crystal"), *Proc.Phys.Soc.,London*, **52**(1940), 54-55.

(52) Read,W.T. and Shockley,W., Dislocation Models of Crystal Grain Boundaries, *Phys.Rev.*, **78**-3(1950), 275-289.

(53) Bollmann,W., Crystal Defects and Crystalline Interfaces, (1970), 143, Springer-Verlag.

(54) Watanabe,T., Arai,K.I., Yoshimi,K., and Oikawa,H., Texture and Grain Boundary Character Distribution (GBCD) in Rapidly Solidified and Annealed Fe-6.5 mass% Si Ribbons, *Philos.Mag.Lett.*, **59**-2(1989), 47-52.

(55) 渡辺忠雄, 結晶界面の性格・構造と性質の相関の材料設計への応用, 日本金属学会会報, **31**-2(1992), 138-145.

(56) Wolf,D., On the Relationship between Symmetrical Tilt, Twist, "Special," and "Favored" Grain Boundaries, *J.de.Physique*, **46**(1985), C4-197-C4-211.

(57) Wolf,D. and Phillpot,S., Role of the Densest Lattice Planes in the Stability of Crystalline Interfaces: A Computer Simulation Study, *Mat.Sci.Eng.,A*, **107**(1989), 3-14.

(58) Yip,S. and Wolf,D., Atomistic Concepts for Simulation of Grain Boundary Fracture, *Mat.Sci.Forum.*, **46**(1989), 77-168.

(59) Kronberg,M.L. and Wilson,F.H., *Trans.AIME*, **185**(1949), 501.

(60) Sutton,A.P. and Vitek,V., On the Structure of Tilt Grain Boundaries in Cubic Metals I. Symmetrical Tilt Boundaries, *Phil.Trans.R.Soc.Lond.A*, **309**(1983), 1-36.

(61) Sutton,A.P. and Vitek,V., On the Structure of Tilt Grain Boundaries in Cubic Metals II. Asymmetrical Tilt Boundaries, *Phil.Trans.R.Soc.Lond.A*, **309**(1983), 37-54.

(62) Sutton,A.P. and Vitek,V., On the Structure of Tilt Grain Boundaries in Cubic Metals III. Generalizations of the Structural Study and Implications for the Properties of Grain Boundaries , *Phil.Trans.R.Soc.Lond.A*, **309**(1983), 55-68.

(63) Schwartz,D., Vitek,V., and Sutton,A.P., Atomic Structure of (001) Twist Boundaries in f.c.c. Metals Structural Unit Model, *Philos.Mag.,A*, **51**-4(1985), 499-520.

(64) Ranganathan,S., On the Geometry of Coincidence-Site Lattices, *Acta Cryst.*, **21**(1966), 197-199 .

(65) Chadwick,G.A. and Smith,D.A. ed., Grain Boundary Structure and Properties, Chap.5, (1976), 139-200, Academic Press.

(66) Hasson,G.C. and Goux,C., Interfacial Energies of Tilt Boundaries in Aluminium. Experimental and Theoretical Determination, *Scripta Met.*, **5**(1971), 889-894.

(67) Hasson,G.C., Gullot,J.B., Baroux,B., and Goux,C., Structure and Energy of Grain Boundaries: Application to Symmetrical Tilt Boundaries Around [100] in Aluminium and Copper, *Phys.Stat.Sol.,A*, **2**(1970), 551-558.

(68) Hasson,G., Boos,J.-Y., Herbeuval,I., Biscondi,M., and Goux,C., Theoretical and Experimental Determinations of Grain Boundary Structures and Energies: Correlation with Various Experimental Results, *Surf.Sci.*, **31**(1972), 115-137.

(69) Chen,S.P., Voter,A.F., and Srolovitz,D.J., A Simulation Study of Interfaces in Ni, Al and Ni_3Al with And without Boron, *J.Phys.Col.*, **49**-C5(1988), C5-157-C5-163.

(70) Sutton,A.P. and Balluffi,R.W., On Geometric Criteria for Low Interfacial Energy, *Acta Met.*, **35**-9(1987), 2177-2201.

(71) Oh,Y. and Vitek,V., Structural Multiplicity of $\Sigma = 5(001)$ Twist Boundaries and Interpretation of X-ray Diffraction from These Boundaries, *Acta Met.*, **34**-10(1986), 1941-1953.

(72) Kitagawa,H., Saitoh,K., and Ogata,S., Molecular Dynamics Study on Stress-Induced Migration near Aluminum Grain Boundary, *International Workshop on Computer Modelling and Simulation for Material Design(CMSMD'96)*(1996), 184-190.

(73) Merkle,K. and Wolf,D., Low-energy Configurations of Symmetric and Asymmetric Tilt Grain Boundaries, *Philos.Mag.,A*, **65**-2(1992), 513-530.

(74) Merkle,K.L. and Wolf,D., Connections between Grain Boundary Structure and Energy, *Mat.Sci.Forum*, **94-96**(1992), 475-480.

第3章　粒界の理想強度の分子動力学解析

3.1　緒言

金属材料の強度は構造敏感な性質であり，材料を構成する結晶の欠陥や表面あるいは内部に存在する微小き裂や空孔のような非常に微小な構造欠陥に敏感である．理想的な結晶の原子構造から予測される理想強度に比べて，実際の結晶の強度が極めて低くなるのはこのためである．

本章では，粒界を含む金属結晶材料の強度に検討を加えるための基礎的な知見を獲得することを目的として，結晶粒界の理想強度について考察する．まず，欠陥の無い完全な結晶体の理想強度をEMTポテンシャルを用いて調べ，負荷条件の影響について考察する．そして，第2章で原子構造と粒界エネルギーを求めた対応粒界に対して，MD法を用いた引張りシミュレーションを行ない，強度特性について検討を加える．本章で行なう解析では，粒界偏析や粒界ボイドなどが大きく影響する現実の粒界破壊の現象に比べるとかなり理想的な状況を仮定している．しかし，そのような複雑な因子を取り除くことによって粒界に固有な強度についての知見を得ることができる．ここでは，粒界破壊を律する重要な因子と考えられる粒界エネルギーと破壊応力との関係を求める．粒界エネルギーが大きい場合には脆性的に破壊する傾向があり，小さな粒界エネルギーを持つ粒界では引張りにより加えられるひずみエネルギーは粒界の原子構造を変化させるための仕事—塑性仕事— として費やされる．対応粒界の存在による延性・脆性破壊のクライテリオンはこのように粒界エネルギーが影響するのをはじめ，周囲の拘束条件にも左右されることを示す．

3.2　結晶の理想強度

結晶の理想強度は以下のようにして近似的に求められる[1]．ある結晶面がへき開破壊するときの最大の応力 (理想強度) をσ_{th}とする．図3.1のような正弦関数状の応力—変位曲線を仮定する場合，へき開面に位置する原子の受ける応力σは，

$$\sigma = \sigma_{\mathrm{th}} \sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(r - r_0)\right\} \doteqdot \sigma_{\mathrm{th}} \frac{2\pi}{\lambda}(r - r_0) \cdots\cdots (3.2.1)$$

で表わされる．ここで，λは正弦関数の周期，$r - r_0$は最初の原子面間の距離r_0からの変位である．最後の等式は変位が微小のときに成立する．破断するまでに

要される仕事は図3.1中の曲線と横軸の囲む部分の面積U_0であり，

$$U_0 = \int_{r_0}^{r_0+\frac{\lambda}{2}} \sigma_{\mathrm{th}} \sin\left\{\frac{2\pi}{\lambda}(r - r_0)\right\} \mathrm{d}r = \sigma_{\mathrm{th}}\frac{\lambda}{\pi} \cdots\cdots (3.2.2)$$

となる．へき開した後に生成する表面のエネルギー$2\gamma_s$とU_0が等しいと仮定すると，

$$\sigma_{\mathrm{th}} = \frac{2\pi\gamma_s}{\lambda} \cdots\cdots (3.2.3)$$

となる．またrがr_0に近い場合には引張方向の縦弾性係数をEとしてフックの法則$\sigma = \varepsilon E = \dfrac{r}{r_0}E$が成り立つので，これを$r$で微分すると，

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}r} = \frac{E}{r_0} \cdots\cdots (3.2.4)$$

となる．一方，式(3.2.1)から，

$$\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}r} = \sigma_{\mathrm{th}}\frac{2\pi}{\lambda} \cdots\cdots (3.2.5)$$

が得られるので，この式と式(3.2.3)と式(3.2.4)から，

$$\sigma_{\mathrm{th}} = \sqrt{\frac{E\gamma_s}{r_0}} \cdots\cdots (3.2.6)$$

が得られる．材料の種類に依存するE, γ_s, r_0の具体的な値を式(3.2.6)に代入すると，σ_{th}はおよそ$E/10$程度となる．この値は金属材料の引張強度の実測値よりもかなり大きいが，ウィスカーなどの欠陥が少ない材料はこれに近い強度を持つことが知られている．

以上の理論では応力—変位関係が正弦関数で近似されているが，実際の結晶では原子は多体間で相互作用を及ぼし合いながら結合しており，非常に複雑な関係となると考えられる．具体的に原子間ポテンシャル関数を仮定して，理論強度σ_{th}を求めることが行なわれてきている[(2)(3)]．例えばTysonはBorn-Meyerポテンシャルを用いてNaCl結晶について調べており[(4)]，Kellyらはイオン間ポテンシャルとLennard-Jonesポテンシャルによる評価を行なっている[(5)]．また，Dienesらはき裂のシミュレーションにJohnsonポテンシャルとLennared-Jonesポテンシャルを用いることの妥当性を検討するためにσ_{th}を評価している[(6)]．しかし，これらは

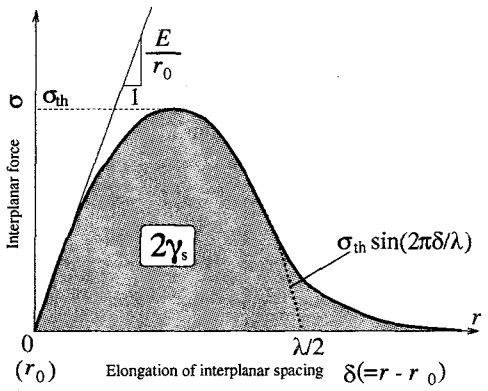


Fig. 3.1 Stress-spacing relation in cleavage process and its approximation by sine curve

すべて2体原子間の相互作用のみから構成される原子間ポテンシャルが用いられており，多体効果は考慮されていない．そこで多体原子間相互作用項が含まれるEMTに基づいた完全結晶の理想強度について以下に検討しておく．

図3.2に模式的に示すように，(100),(110),(111)の各へき開面を挟んで上下の結晶を剛体的に引き離していくに際しての，へき開面に隣接している原子の持つポテンシャルエネルギーを計算し，式(2.3.26)によって計算される原子応力を評価する．ただし，へき開の過程で原子もしくは原子面の再配列を考慮しない．へき開面に隣接する原子の持つポテンシャルエネルギーは図3.3のようにへき開の増加とともに変化し，へき開面間で相互作用を及ぼし合わなくなると表面エネルギーに対応した値に収束していく．図3.4にはへき開面間の距離と表面に位置する原子のへき開面に垂直な方向の垂直応力(σ_z)との関係を示す．ところどころで局所的な極大点が認められるが，これはEMTポテンシャルにおいて原子球の電子密度をエネルギー的になめらかにつなぐため用いる式(2.3.5)の$\theta(r)$の関数形の影響である．垂直応力の最大値はどのへき開面の場合でもおよそ12GPaになる．式(3.2.6)で求められる理論強度$\sigma_{\rm th}$は表3.2のようになる．ここで，表2.4に求められている表面エネルギーγ_sと結晶の異方性を考慮し縦弾性係数として弾性係数C_{11}を引張方向の成分への変換を施したものを用い，r_0は各へき開面の層間距離としている．この場合には21.5~23.0GPaの値が得られる．図3.4から明らかなように，応力—変位の関係を単純な正弦関数では表わすのはかなり粗い近似であり，オーダーでは合っているものの，ほぼ倍近い評価値を与える．

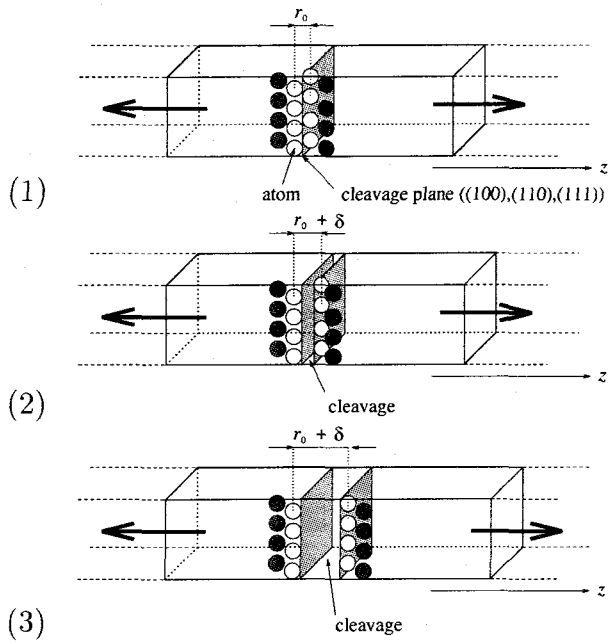


Fig. 3.2 Schematic picture of cleavage procedure((1)→(2)→(3))

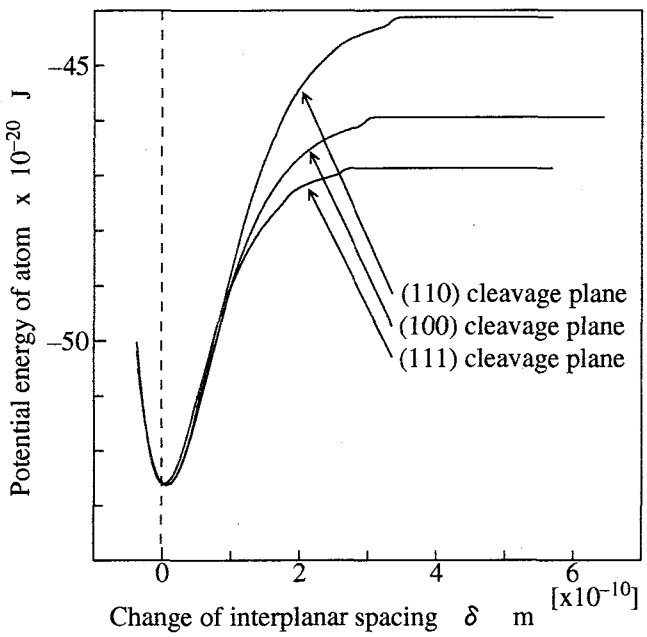


Fig. 3.3 Relation between interplanar spacing and potential energy of atom (for three cleavage planes)

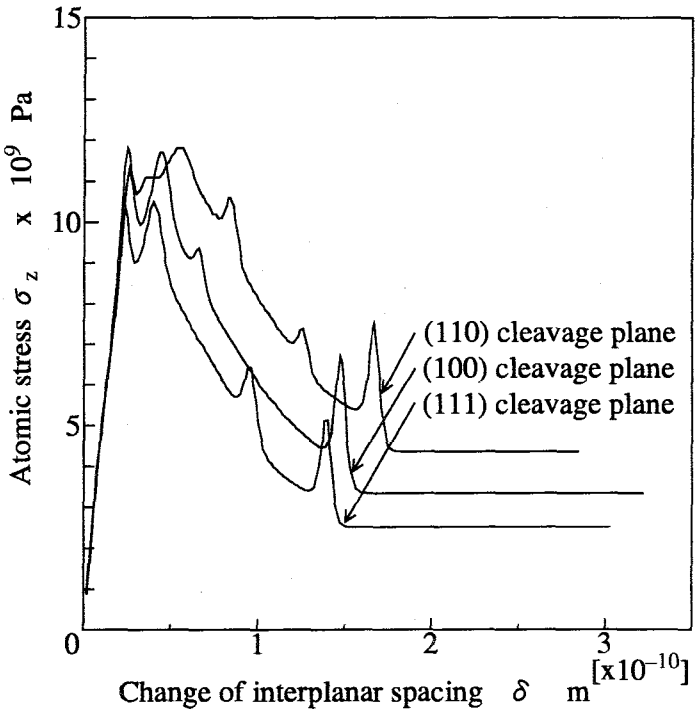


Fig. 3.4 Relation between interplanar spacing and normal stress (σ_z) of atom (for three cleavage planes)

Table 3.1 σ_{th} estimated for three cleavage planes

$$\sigma_{\mathrm{th}} = \sqrt{C_{11}\gamma_s/r_0}$$

cleavage plane	C_{11} [GPa]	r_0 [a_0]	σ_{th} [GPa]
(100)	104.4	1/2	21.7
(110)	134.1	$\sqrt{2}/2$	21.5
(111)	144.7	$\sqrt{3}/3$	23.0

a_0: lattice constant($= 4.027 \times 10^{-10}$m)

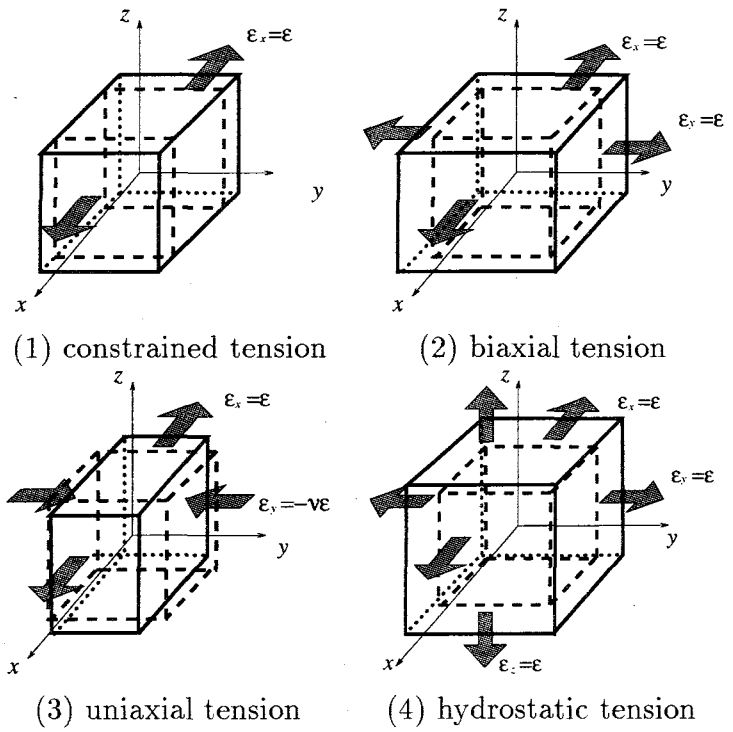


Fig. 3.5　Schematic picture of four conditions for homogeneous tensile loading

結晶が破壊するときに原子が受ける最大の応力は拘束条件(他の方向の外力の状態)によって大きく異なると考えられる[5]．図3.5のように，ある一つの原子面でへき開をするのではなく，格子全体に一様に引張ひずみが加わると考えた場合の原子の受ける応力を以下のように調べる．x, y, z 軸をそれぞれ [100],[010],[001] 方向に取り，それぞれの方向の垂直ひずみ$\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z$を，

(1) $\varepsilon_x = \varepsilon, \varepsilon_y = \varepsilon_z = 0$

(2) $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon, \varepsilon_z = 0$

(3) $\varepsilon_x = \varepsilon, \varepsilon_y = -\nu\varepsilon, \varepsilon_z = 0$

(4) $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = \varepsilon$

のように4通りで加える．(1) は y, z 方向を拘束する条件下の引張り，(2) と (3) はそれぞれ z 方向を拘束する等2軸引張りと単軸引張り，(4) は静水圧引張りに対応する．ここで，νはポアソン比である．

図3.6は，横軸にひずみ量ε，縦軸に原子の応力σ_zを示している．図中の破直線の傾きは，用いたEMTポテンシャルに対して求められている弾性係数の値(表2.5)

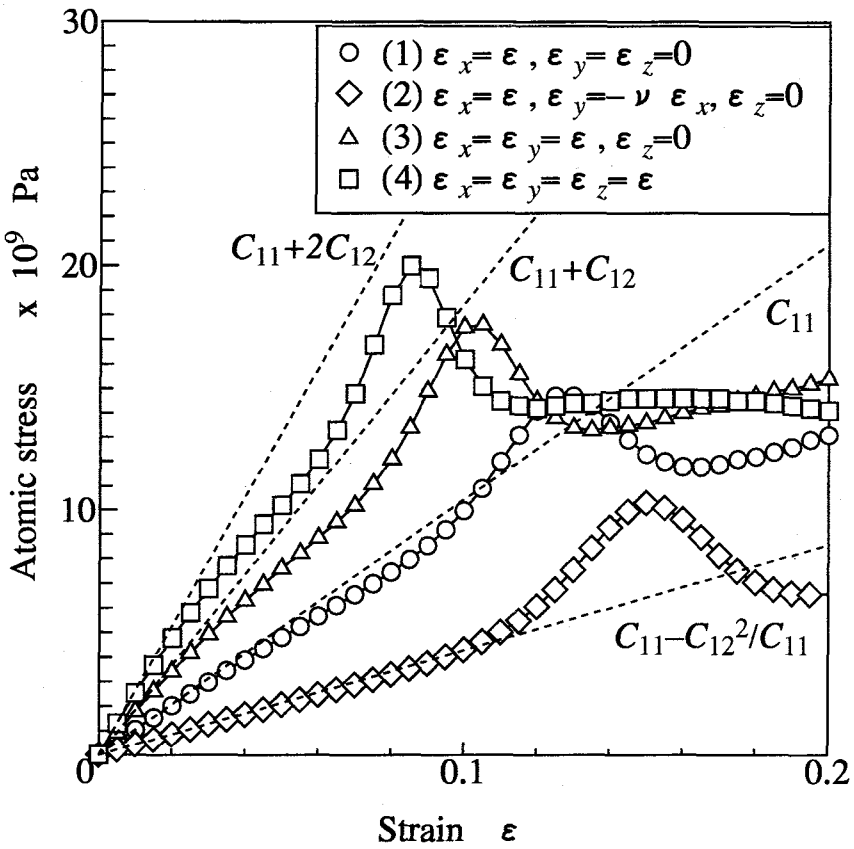


Fig. 3.6 Stress-strain curves for various constrained conditions

から得られるそれぞれの引張状態に対する引張り方向の弾性係数に対応している．計算により得られる引張り方向の原子の応力はそれぞれが対応する破直線からやや下方にずれていく傾向があり，最大となる少し前に勾配が大きくなる．得られる最大の応力は，各場合で(1)14.7GPa, (2)17.6GPa, (3)10.3GPa, (4)20.0GPaであり，3方向に引張が加わる(4)の場合に最も大きな応力に達することがわかる．

3.3 結晶粒界を有する場合の理想強度

式(3.2.3)の導出には，全く欠陥の無い完全結晶でのへき開を仮定しているので，$U_0 = 2\gamma_s$の関係を用いることができた．しかし，結晶粒界の近傍では，原子構造の乱れとそれに伴う不純物原子の偏析の影響などで粒界エネルギーとして高いエネルギーを持つ状態にあり，その分だけ破壊エネルギーは小さくてすむはずであり，一般に粒内破壊よりも粒界破壊の方が生じ易いと考えられる．粒界エネ

ルギーγ_{GB}のみを考慮する場合，粒界の単位面積当たりの破壊エネルギー$\gamma^{*\prime}$は，

$$\gamma^{*\prime} = 2\gamma_s - \gamma_{\mathrm{GB}} \cdots\cdots (3.3.1)$$

となる[(7)~(9)]．しかし，延性を有する材料ではへき開面近傍で転位や原子拡散などの原子の再配列に起因する塑性変形を伴うので，完全に脆性的な破壊はしない．塑性変形に費やされるエネルギーは表面エネルギーの1000倍ものオーダーの値となる場合があることが知られており[(10)(11)]，破壊エネルギーの評価に際して無視することはできない．そこで，そのように延性的に破壊する場合の破壊エネルギーは式(3.3.1)に単位粒界面面積あたりの塑性仕事の項γ_pを加え，

$$\gamma^{*} = 2\gamma_s - \gamma_{\mathrm{GB}} + \gamma_p \cdots\cdots (3.3.2)$$

と評価される[(8)]．表2.4に示したように，表面エネルギーγ_sの結晶面による違いはわずかである(アルミニウムの場合，ほぼ1 J/m^{2}前後の値をとる)．よって，粒界破壊に要するエネルギーは，粒界エネルギーの大きさと粒界近傍での塑性変形すなわち原子の移動機構に大きく依存すると考えられる．粒界エネルギーγ_{GB}は粒界近傍の原子構造によって，様々な値をとることを第2.5節に示した．しかし，外力が加わる条件下での粒界近傍の原子の移動機構には，転位や原子空孔の粒界との相互作用などのまだ解明されていない問題が含まれ，γ_pの評価は容易には行なえない．そこで次節以降ではMD法を用いて粒界破壊のシミュレーションを行ない，式(3.3.2)で表現される破壊基準について考察を加える．

3.4　対応粒界の理想強度の分子動力学法による評価

第2.5節で求めた0Kにおける対応粒界の安定な原子構造に対して引張りを負荷するシミュレーションを行なう．

3.4.1　引張負荷の境界条件

第2.5節で用いた粒界のモデルにはスーパーセル法を用いているので，セル内に拘束部分はない．そのため，引張りが加わる場合には結晶粒の回転を押えることができず，粒界同士が相互作用して消滅する可能性があるので，スーパーセル法は適さない．そこで，図3.7に模式的に示すように拘束部分をつくり，次の2つの方法で引張荷重を加える．

(A) 粒界に垂直な方向の両端を剛体として，それに速度を与える．

(B) 粒界に垂直な方向の両端は剛体として変位を拘束し，全体に均質なひずみを受けるようにセルの大きさを時間ステップとともに変化させていく．

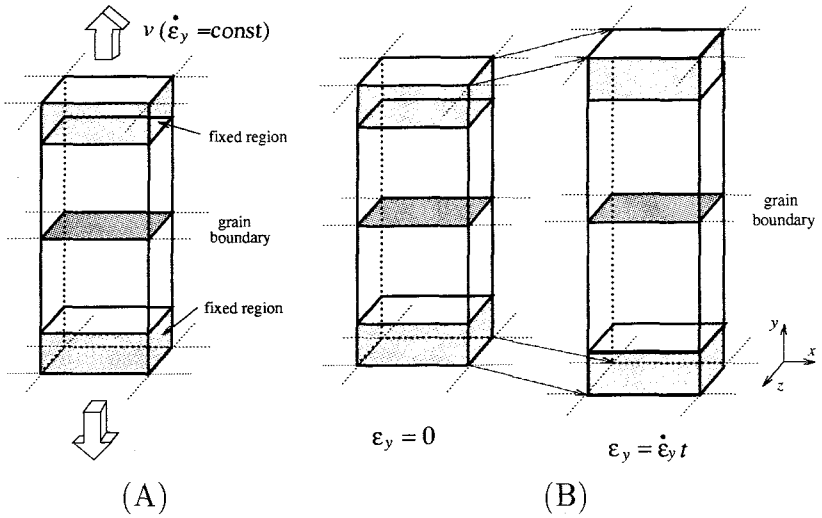


Fig. 3.7 Conditions for tensile loading

(A) の方法は，剛体部分を設定する点で第2.2.3節で示したLutskoらによる方法と類似しているが，両端に位置する剛体は強制的な変位を与えられて移動する点が異なる．引張荷重は，原子結合を介してセル内の他の部分へ応力波として伝播していく．(B) の方法では，セル内のどの部分にも一様にひずみエネルギーが与えられるが，その状態から原子構造が変化することになるので，そうした不自然な過渡的現象は軽減される．どちらの方法を用いても，原子振動があまり影響しない0K近傍の温度では顕著な違いは見られない．(B) の方法では x, y, z のどの方向にも任意のひずみを与えることが可能である．これらの引張りの方法に組み合わせて，対応粒界の強度を評価するために以下のような3種類の条件を考える．図3.8は各場合でのセルの変形状況を模式的に示している．

(a) 上述の (A) の方法で，セルの両端を一定のひずみ速度 (2.0×10^{10} 1/s) で粒界に垂直な方向 (y 方向) に移動させ，それ以外の x, z 方向のセルの変形は0に拘束する．

(b) 上述の (B) の方法で，セル全体にε_y ($\dot{\varepsilon_y} = 2.0 \times 10^{10}$ 1/s) を与え，さらに x 方向のポアソン収縮を考慮し$\varepsilon_x = -(C_{12}/C_{11})\varepsilon_y$を与える．

(c) 上述の(B)の方法で，セル全体にε_y ($\dot{\varepsilon_y} = 2.0 \times 10^{10}$ 1/s) を与え，さらにx方向にも同じ大きさの引張ひずみ ($\varepsilon_x = \varepsilon_y$) を与える．

まず最もシンプルな条件である(a)の結果を示し，粒界固有の破壊強度について考察を加える．そして，(b),(c)についての結果と比較検討し，拘束条件の影響について考察する．

破壊による局所的な温度上昇は現実的にも生じていると考えられるので，引張の間の温度の制御は行なわないことにする．引張を加える前の系の温度は0Kである．

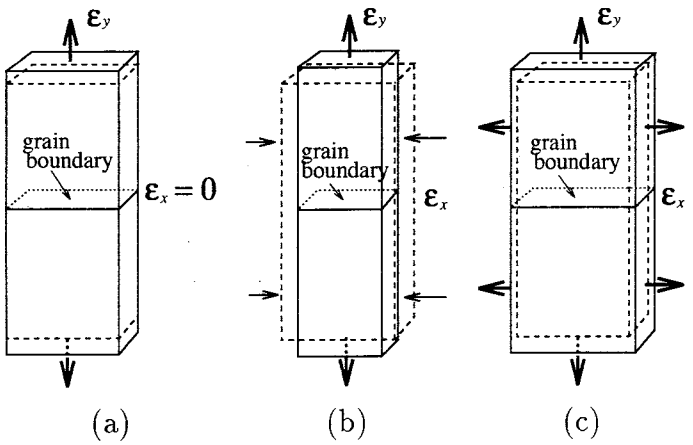
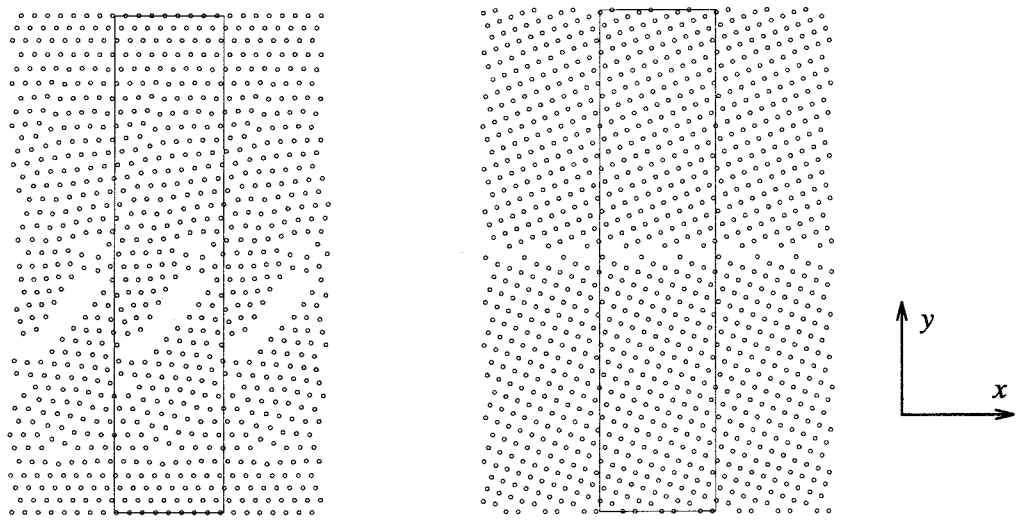


Fig. 3.8　Three tensile conditions

3.4.2　原子構造の変化とエネルギーの変化

図3.9に特徴的な破断を生じた2つの粒界の破断直後の原子配置を示す．図中の円はxy面に投影された原子の位置を，実線は基本セルの大きさを表わしている．図3.9(b)の$\Sigma = 5[100]$粒界のように粒界に沿っての脆性的な破断が生じる場合が多いが，低い粒界エネルギーを持つ$\Sigma = 3(A)[110]$粒界などでは，図3.9(a)のように粒界以外の部分にボイドを生じ，それが成長，合体して破断に至ることもある．

$\Sigma = 5[100]$粒界の場合には，引張りを加えている間の系のポテンシャルエネルギー，運動エネルギー，加えられた仕事の時間変化は図3.10のようになる．温度制御を施していないため，破断とともに運動エネルギーが急激に上昇し，逆にポテンシャルエネルギーは減少する．



(a)$\Sigma = 3$(A)[110] S.T.G.B. ($\varepsilon_y = 15.2\%$)

(b)$\Sigma = 5$[100] S.T.G.B. ($\varepsilon_y = 8.8\%$)

Fig. 3.9 Atomic configuration after fracture (projection on xy plane)

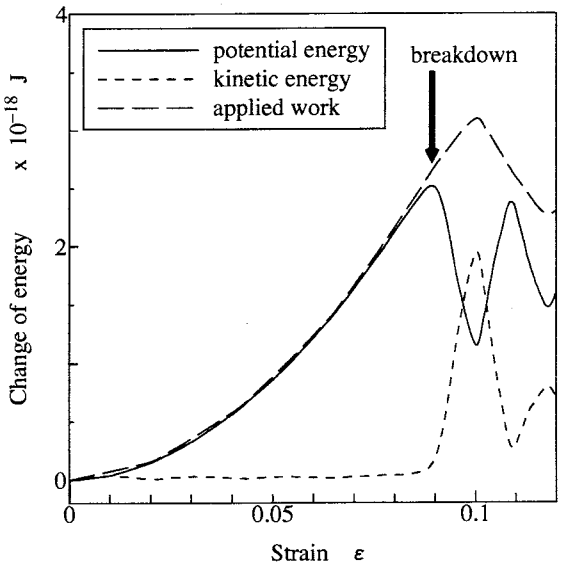
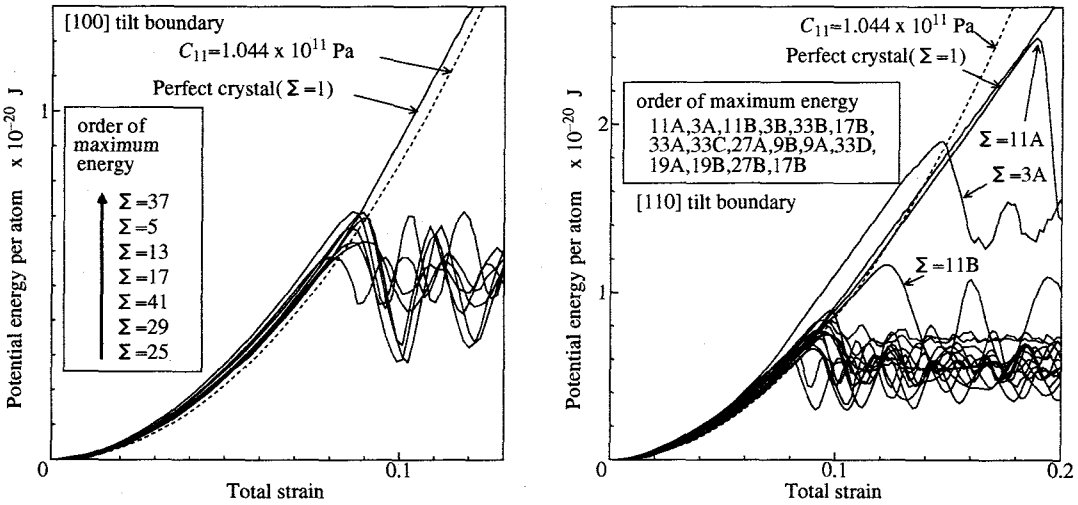


Fig. 3.10 Transition of potential energy, kinetic energy and applied work during loading ($\Sigma = 5$[100] tilt grain boundary)



(a)[100] tilt grain boundary (b)[110] tilt grain boundary

Fig. 3.11 Transition of potential energy per atom (range of horizontal axis and vertical axis is different in each figure)

全ポテンシャルエネルギーの増加を1原子あたりに換算した量は，図3.11のようになる．引張方向の弾性係数C_{11}は[111]方向のときに最大となり，[100]方向のときに最小となる．そこで後者の値$C_{11} = 1.044 \times 10^{11}$GPaを用いて弾性応答を仮定するときの各ひずみに対応した原子1個あたりのひずみエネルギーの変化を図3.11中に破線で示している．ポテンシャルエネルギーは破線を下限界として，8%程度のひずみまでは弾性的な応答をする．その後破断に結びつく原子の運動エネルギーの急増に伴って急激に減少する．[110]傾角粒界では，とくに$\Sigma = 3$(A)と$\Sigma = 11$(A)の破断が大きなひずみ，エネルギーで生じる．これらの粒界の粒界エネルギーはとりわけ低く(エネルギーカスプ粒界である)，粒界での原子間の結合が強いことがその理由であると考えられる．これらの粒界を除けば破断するときの原子1個あたりのエネルギーは，ほぼ同レベルであり約$6 \sim 8 \times 10^{-19}$Jの範囲内にある．

3.4.3 原子応力の変化と粒界破断応力

式(2.3.26)から求められる原子応力のうち，引張方向成分σ_yの，y方向(引張方向)の分布は図3.12のようになる．ひずみが加わる前の状態では，粒界近傍に正負の大きな応力を受けている原子が混在している．引張と共に拘束部分以外のσ_y

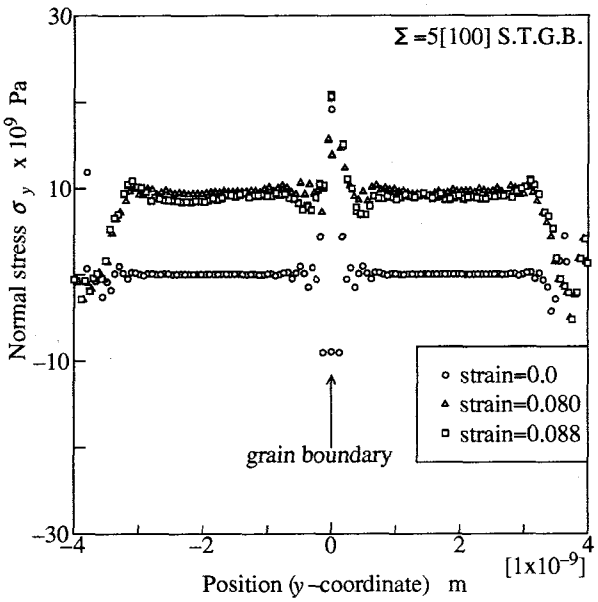
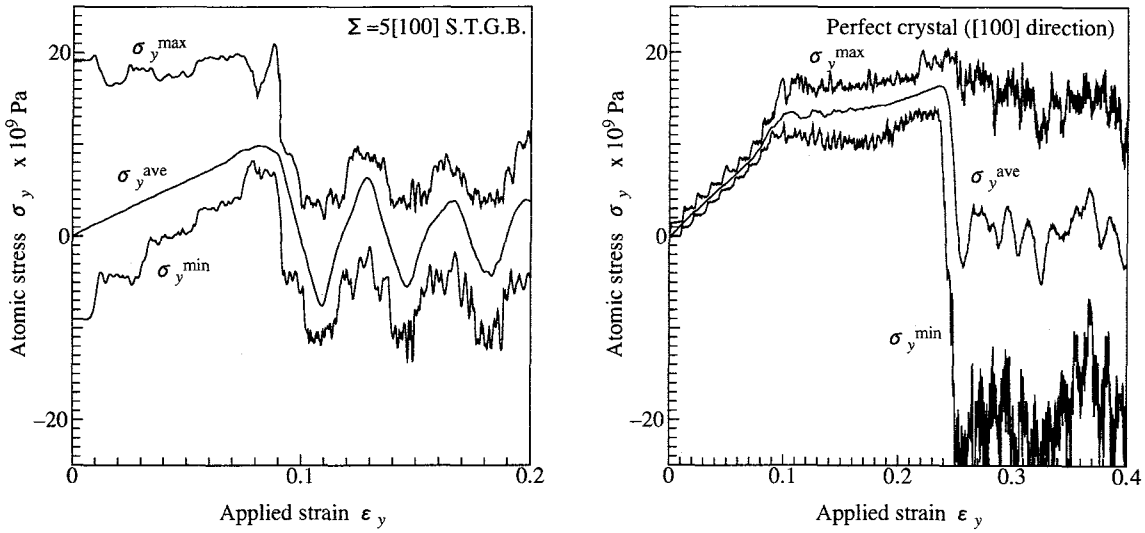


Fig. 3.12 Distribution of σ_y along y direction ($\Sigma = 5[100]$ tilt grain boundary)

が全体的に増加し，粒界近傍にあった圧縮のσ_yを持つ原子は引張りのσ_yに転じる．

このようにσ_yは場所によって著しく異なっており，σ_yの平均値σ_y^{ave}と最大値σ_y^{max}，最小値σ_y^{min}をモニターしていくと，図3.13のようになる．図(a)の$\Sigma = 5[100]$粒界の場合σ_y^{max}はひずみ0の状態で20GPa程度であり，破断までその値が保たれる．σ_y^{ave}はひずみとともにほぼ線形に増加し，破断前に最大値を取り，その後急激に減少し0を中心として振動する．参考までに示した図3.13(b)の引張方向(y方向)を[100]方向に一致させた完全結晶の場合は，ひずみ0のときには当然ながらどの原子も応力が0であり，ひずみの増加に伴い$\sigma_y^{\mathrm{max}}, \sigma_y^{\mathrm{min}}, \sigma_y^{\mathrm{ave}}$共に増加する．ひずみ量$\varepsilon_y = 10\%$近辺で$\sigma_y^{\mathrm{ave}}$の増加の勾配が変わり転位の移動などの顕著な構造変化が生じてσ_yの値の幅が増大する．

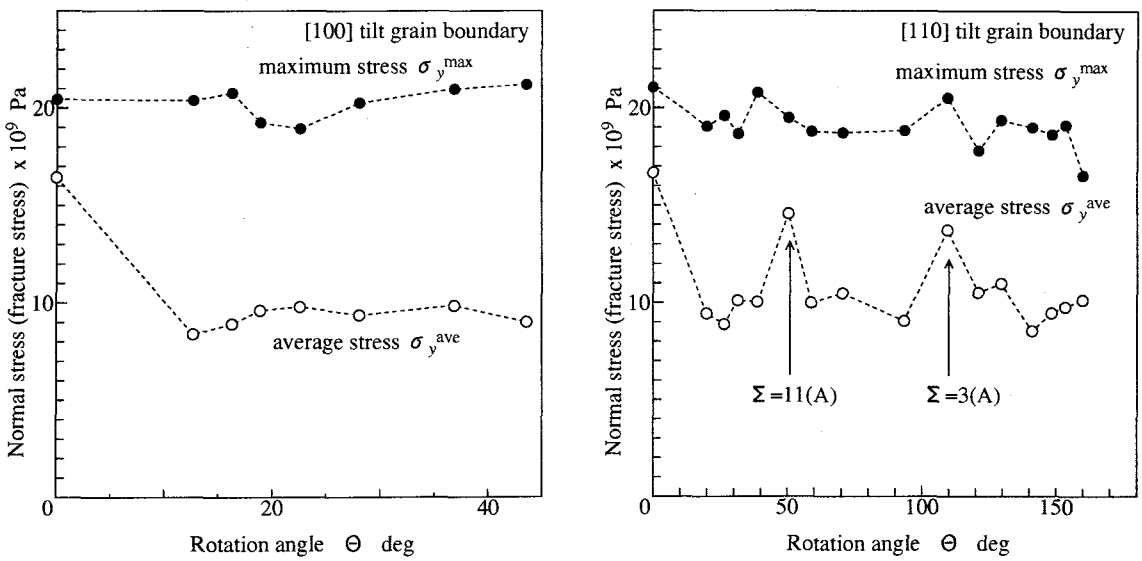
σ_y^{ave}の値が系の応力状態を代表していると考えられるので，これが最大となる破断のときの値を粒界の破壊応力と考えることにする．図3.14には各対応粒界のミスオリエンテーション角と 粒界破壊応力の関係を示している．$\Sigma = 3$(A)と$\Sigma = 11$(A)の破壊応力は他の粒界に比べてとくに大きな値を示す．これら2つの対応粒界での破壊応力のピークは，同じくミスオリエンテーション角に対して粒界エネルギーをプロットした図2.22(b)に現われる低エネルギー部分と対応している．同様の傾向がb.c.c.構造を持つモリブデン(Mo)に対する実験測定結果と



(a)$\Sigma = 5[100]$ tilt grain boundary

(b)perfect crystal
(tensile direction is [100])

Fig. 3.13 Transition of (maximum, minimum and averaged) atomic stress σ_y



(a) [100] tilt grain boundary

(b) [110] tilt grain boundary

Fig. 3.14 Relation between misorientation angle and fracture stress of [100] and [110] tilt grain boundaries

して報告されている[12]. Mo の粒界エネルギーについても図 2.22(b) と同様の傾向が得られている[13]ので，粒界エネルギーと破壊応力のこのような対応関係は，結晶構造が f.c.c. と b.c.c. と違うことに関わらないと考えられる．

このように，粒界エネルギーと粒界破壊応力には顕著な相関がみとめられる．そこで，表 2.6に示した対応粒界のうち，[100],[110],[111] 傾角粒界に対する粒界エネルギーと破壊応力の関係を図 3.15に示す．粒界エネルギーが大きいと粒界破壊応力が小さくなる傾向がある．また，図中には破断するときの最大応力 ($\sigma_y^{\max}$) の値を●，■，▲の記号を用いて示している．これらは完全結晶でも対応粒界でも共に 20GPa 程度の値をとり，粒界エネルギーとの顕著な相関は認められない．またこの値は，図 3.6で得られた等方なひずみの下で原子に加わる応力の最大値がおよそ 20GPa であるのと符合している．

3.4.4 対応粒界の破壊エネルギー

式 (3.3.2) の右辺第 3 項のγ_pは塑性的な原子の移動に費やされるエネルギーであり，その一部は粒界近傍の原子のポテンシャルエネルギーとして蓄えられ，残りは散逸すると考えられる．そこで以下のようにγ_pを評価する．

図 3.16のように粒界面を中心に厚さ $2a_0$,$4a_0$,$6a_0$,$8a_0$の領域を取り出し，各領域に属する原子のポテンシャルエネルギーをひずみの変化に対して示すと図 3.17のようになる．縦軸のエネルギーの値は粒界エネルギーと同じく粒界面の単位面積あたりの量として評価している．図 (a) の$\Sigma = 3$(A)[110] 粒界の場合，全領域では最大およそ 10 J/m^{2}に達し，図 (b) の$\Sigma = 5$[100] 粒界の場合の 3 J/m^{2}に比べてかなり大きい．破断直前の状態において蓄えられているポテンシャルエネルギーは，$\Sigma = 5$[100] 粒界では粒界に極めて近い領域 ($-a_0 \sim a_0$) に集中しているが，$\Sigma = 3$(A)[110] 粒界では粒界からやや離れた領域 ($-2a_0 \sim 2a_0$) にまで広がっている．$\Sigma = 5$[100] 粒界では，応力 (エネルギー) 集中が粒界近傍の原子に生じ，それが原因で図 3.9(b) の原子配置に示されているような脆性的な破断をしていると考えられる．一方$\Sigma = 3$(A)[110] 粒界では，粒界近傍の塑性変形の結果，応力 (エネルギー) の高い部分が広い範囲にわたり生じ，図 3.9(a) の原子配置に示されているように粒界以外の部分で破断すると考えられる．

粒界の単位面積あたりのセルに蓄積されるポテンシャルエネルギーの最大値 $\gamma^*_{\rm calc}$ を

$$\gamma^*_{\rm calc} = (E^{\max}_{\rm GB} - E_{\rm GB})/A_{\rm GB} \cdots\cdots (3.4.1)$$

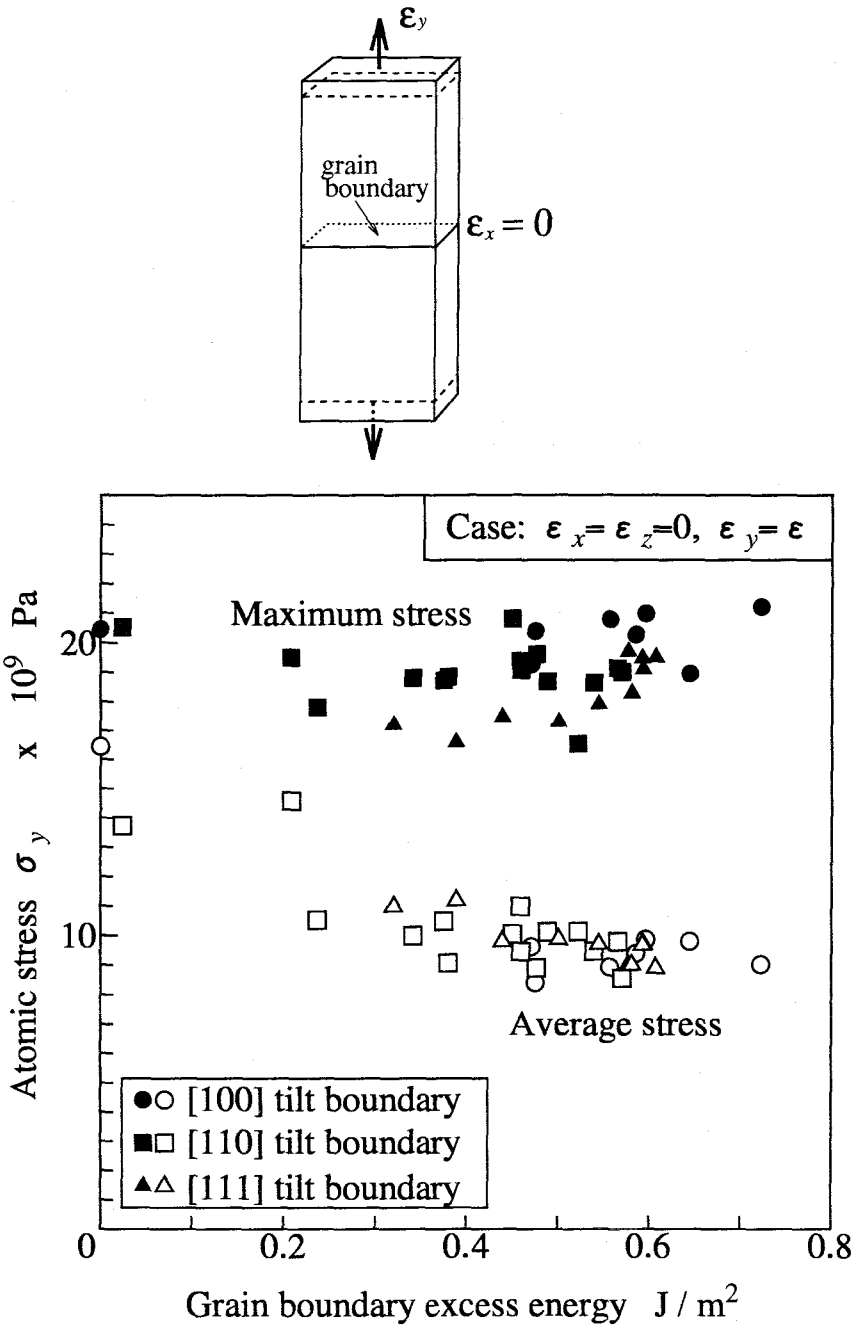


Fig. 3.15 Relation between grain boundary energy and fracture stress(case (a) in Fig.3.8)

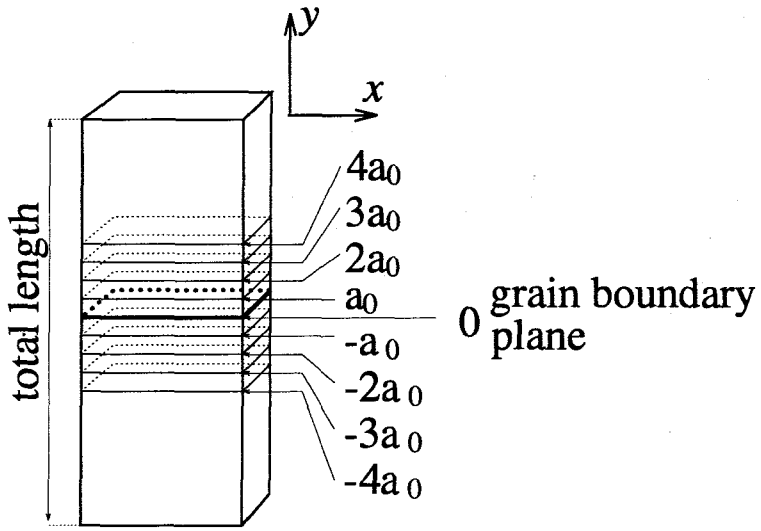
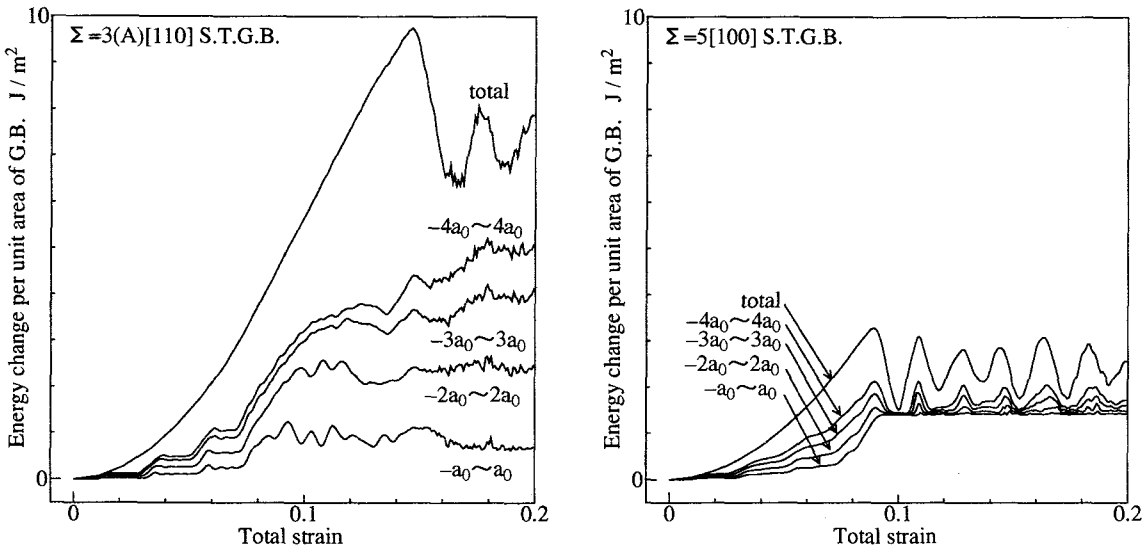


Fig. 3.16 Slabs with various thickness containing a grain boundary



(a)$\Sigma = 3$(A)[110] tilt grain boundary (b)$\Sigma = 5$[100] tilt grain boundary

Fig. 3.17 Transition of potential energy contained in each slab defined in Fig.3.16

により算出する．ここで，$E_{\mathrm{GB}}^{\max}$は引張りが加えられている間にセルが持つ最大のポテンシャルエネルギー，E_{GB}は引張前のセルのポテンシャルエネルギーであり，A_{GB}は粒界面の面積(引張中一定)である．$\gamma_{\mathrm{calc}}^{*}$を各対応粒界の粒界エネルギーに対してプロットすると，図3.18のようになる．

図中の破線は，表面エネルギーγ_sの値を表2.4の評価から1.0 J/m^{2}で一定と仮定して，式(3.3.1)で評価される破壊エネルギー$\gamma^{*\prime}$を示したものである．$\gamma^{*\prime}$の評価値にはγ_pが含まれないので，$\gamma_{\mathrm{calc}}^{*}$の下限界を与えていると考えられる．$\Sigma = 3$(A)[110]粒界と$\Sigma = 11$(A)[110]粒界では$\gamma_s$の十数倍に相当する極めて大きな$\gamma_{\mathrm{calc}}^{*}$の値をとる．図3.18の$\gamma_{\mathrm{calc}}^{*}$の値と破線との差が塑性仕事として使われるエネルギーγ_pである．$\gamma_{\mathrm{calc}}^{*}$の大きなこれらの対応粒界では粒界破壊の破壊エネルギーの評価はγ_pを含む式(3.3.2)によって行なう必要がある．

図3.18では右へ行く程(粒界エネルギーが大きくなる程)破線と$\gamma_{\mathrm{calc}}^{*}$との差が小さくなる傾向があることから，$\Sigma$ =3(A),11(A)[110]粒界を特別な場合として除けば，一般に粒界エネルギーが大きいほど粒界は脆性的な破壊をすると考えられる．このように大きい粒界エネルギーを持つ対応粒界では，塑性仕事の項γ_pをほとんど考慮する必要がなく，粒界破壊の破壊エネルギーは式(3.3.1)で評価される．

また，$\gamma_{\mathrm{calc}}^{*}$を計算する場合にポテンシャルエネルギーを足し込む領域を粒界近傍に限定する($-3a_0 \sim 3a_0$とする)と，粒界エネルギーと破壊エネルギーの関係は図3.19のようになる．破線と$\gamma_{\mathrm{calc}}^{*}$との差はさらに縮まり，式(3.3.1)による破壊エネルギーの評価がさらに有効になる．

3.4.5　拘束条件の破断応力への影響

図3.6に示した完全結晶の引張では，原子に加わる最大の応力は引張の拘束条件に大きく依存した．脆性の度合を示す値μ/B (μはせん断弾性係数，Bは体積弾性係数である．この値が小さい程，延性が大きいと考えられる[14]．)は，アルミニウムに対するEMTポテンシャルの場合には表2.5に示したC_{44}, Bの値から算出すると0.48となり，本質的には延性を示すと評価される．しかし，図3.8の(a)の引張条件では，一部の対応粒界を除いては脆性的に破壊する結果が得られる．その原因として，図3.8(a)では，粒界面に平行な面内の方向(x, z方向)のセルの変位を0に拘束した条件下での引張りとなっていることが挙げられる．図3.8(b)と図3.8(c)の条件では，引張方向に加えてそれに垂直な方向(x方向)にそれぞれ圧縮，引張りが加わる．図3.20(a)(図3.9(b)と同じもの),(b),(c)にはそれぞれの引張条件の場合での$\Sigma = 5$[100]粒界が破断するときの原子配置を示す．ただし，(b)

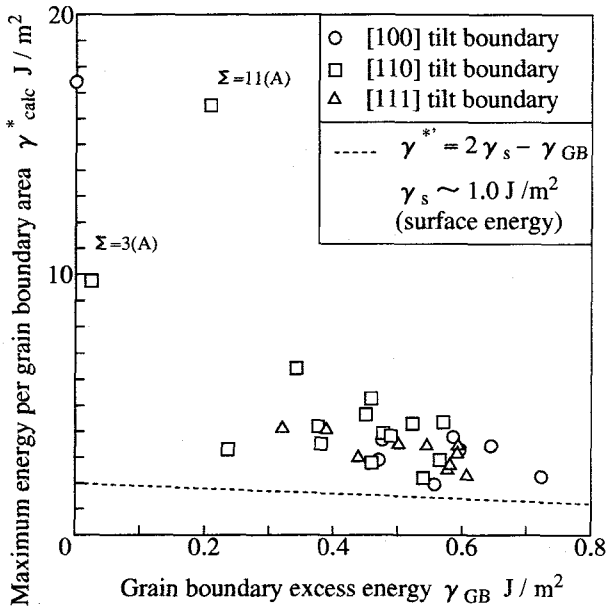


Fig. 3.18 Fracture energy estimated by MD calculation (γ^*_{calc} is calculated with respect to all atoms in cell)

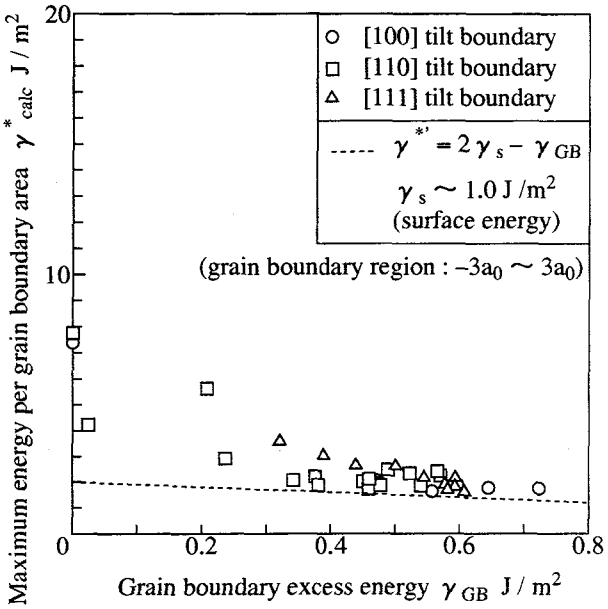
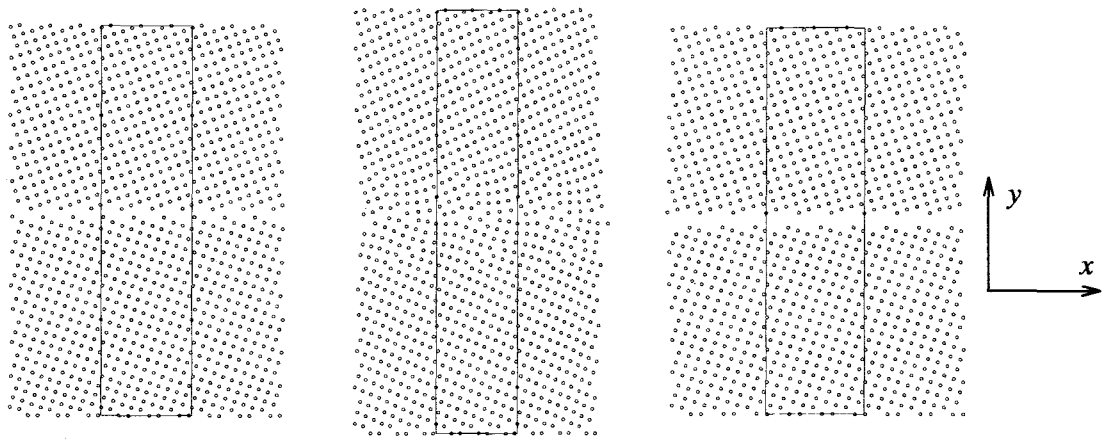


Fig. 3.19 Fracture energy estimated by MD calculation (γ^*_{calc} is calculated with respect to atoms near the grain boundary)

の単軸引張りの場合には20%のひずみを加えた時点でもセルの分離は生じていないので，最大のσ_y^{ave}を生じるひずみ18.4%のときを破断点と考えている．図(b)では粒界近傍で転位の移動などの塑性的な原子移動が認められるが，図(c)では図(a)と同じく粒界面での直線的なはく離を生じる．

図3.21，図3.22には(b),(c)の引張条件の下での粒界の破壊応力と粒界エネルギーの関係を示す．(a)の引張条件に対応したものは図3.15に既に示した．(b)の条件では破壊応力のばらつきの程度が大きく完全結晶の破壊応力も12GPa程度と低くなるのをはじめ，全体的に(a)の条件下での結果よりも小さくなる．一方(c)の条件では，とくに0 ~ 0.4 J/m^{2}の範囲の比較的小さな粒界エネルギーを持つ粒界で破壊応力に対する粒界エネルギーの依存性が顕著になる．(c)のような2軸引張の条件下では，(a)に比べて原子の拘束がさらに強くなるので，塑性的な原子の移動が押えられ，脆性破壊の度合を増す．

以上の結果から，粒界近傍の原子の拘束の強さに応じて脆性・延性破壊のどちらも生じる可能性があり，脆性破壊が生じ易い条件のもとでは，対応粒界は粒界エネルギーの大きいもの程低い負荷応力で破断すると結論づけられる．



(a) contrained tension ($\varepsilon_y = 8.8\%$) (identical with Fig.3.9(b))　(b) uniaxial tension ($\varepsilon_y = 18.4\%$)　(c) biaxial tension ($\varepsilon_y = 8.0\%$)

Fig. 3.20　Atomic configurations after fracture in three different tensile conditions (Projections on xy plane are shown. Small circles indicate atoms and a rectangle shows basic calculation cell.)

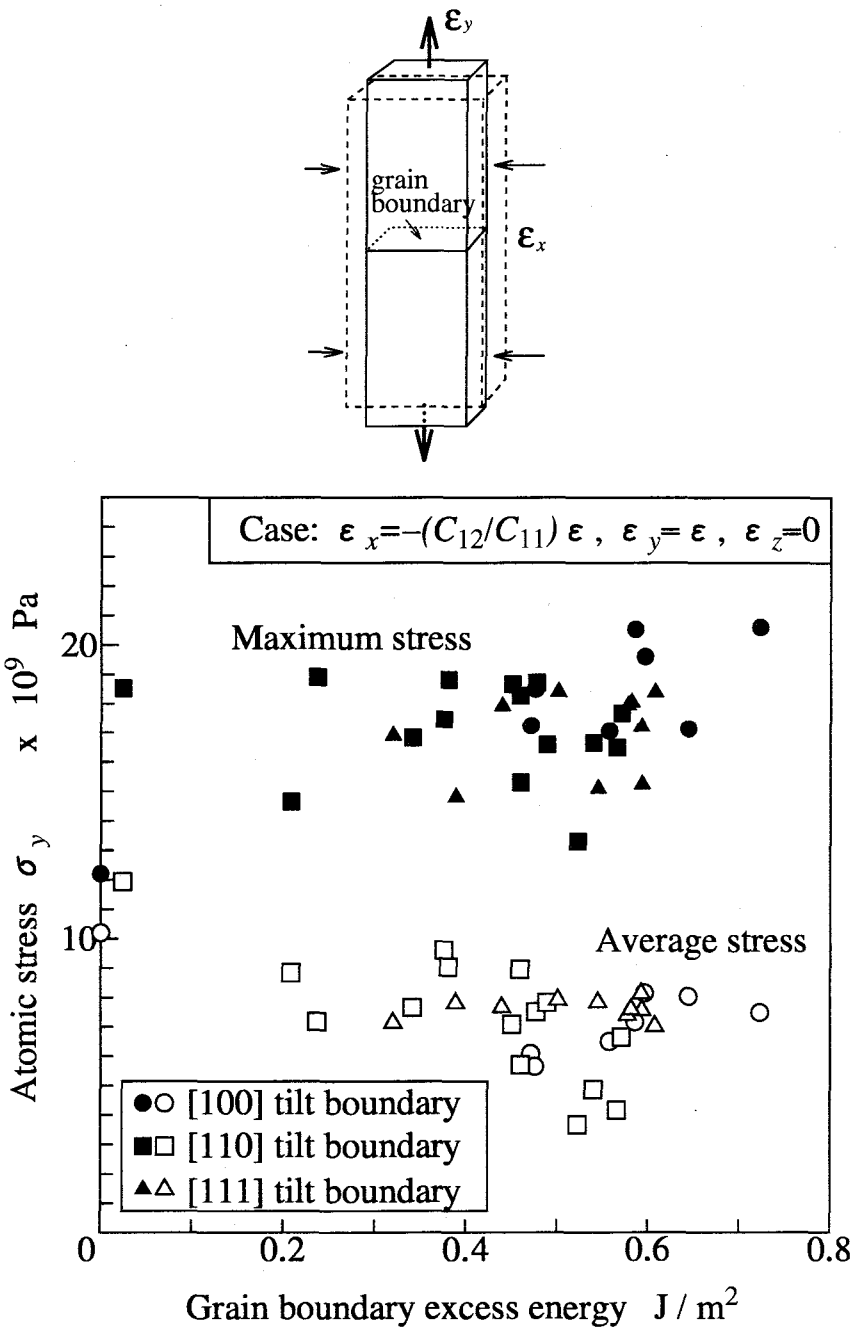


Fig. 3.21 Relation between grain boundary energy and fracture stress (side constraint is case (b) in Fig.3.8)

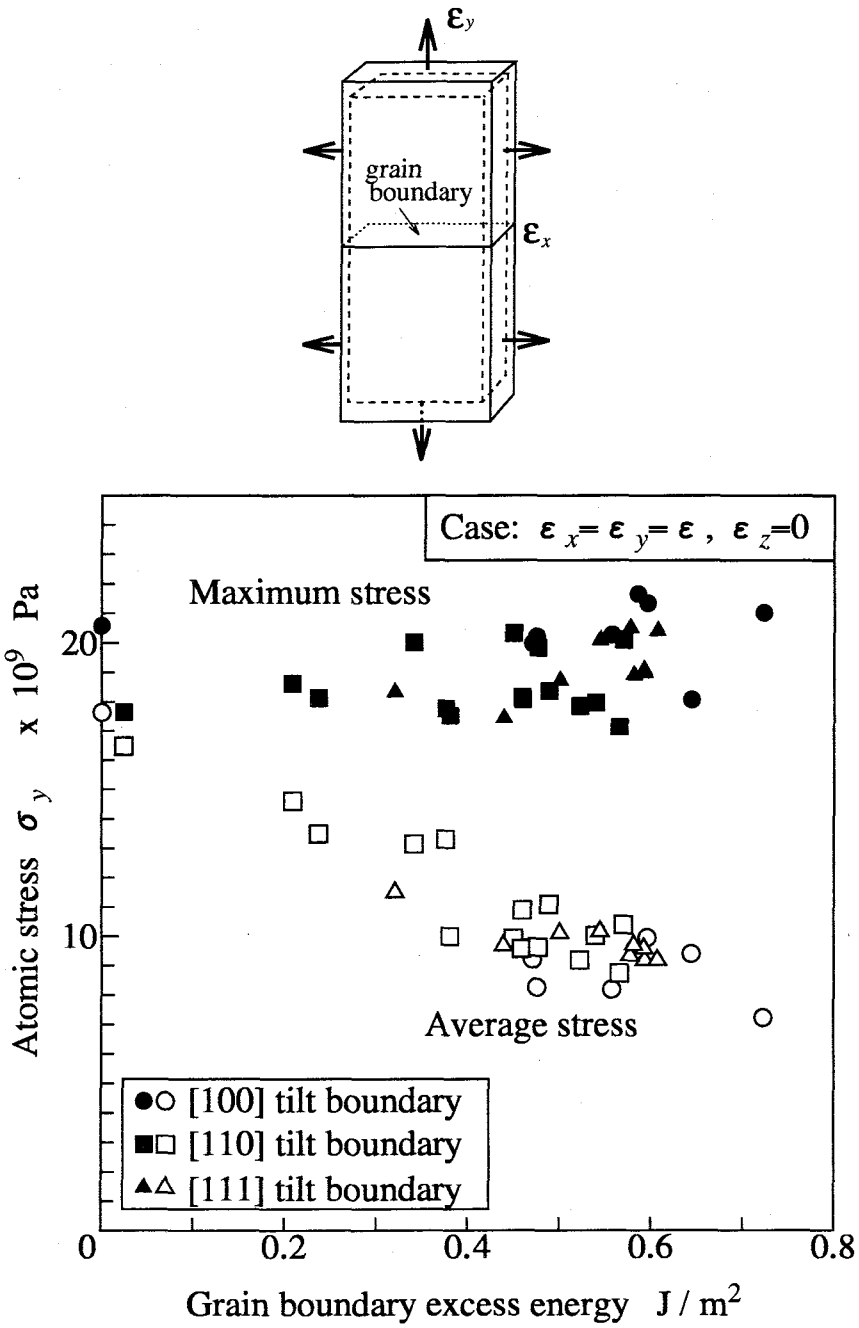


Fig. 3.22 Relation between grain boundary energy and fracture stress(side constraint is case (c) in Fig.3.8)

3.5 結言

MD 法を用いて結晶粒界の理想強度を評価し，次のような結果を得た．

まず，粒界がない場合の理想強度を EMT ポテンシャルによって評価すると，原子に加わる最大の応力はへき開のみを考えるとき 12GPa 程度，一様なひずみが加わる場合，等方的にひずみが加わるとき最大で 20GPa 程度になる．

対応粒界の中で，[110] 傾角粒界に属する$\Sigma = 3$(A) 粒界と$\Sigma = 11$(A) 粒界では，破断の際の 1 原子あたりのエネルギー，破壊応力が共にとりわけ大きくなるが，この結果は実験結果と一致する．

また，粒界エネルギーが小さい程粒界の破壊応力は大きくなる傾向がある．粒界エネルギーが大きい場合は，$\gamma^{*'} = 2\gamma_s - \gamma_{\mathrm{GB}}$ (式 (3.3.1)) で破壊エネルギーを評価することができるが，粒界エネルギーが低い$\Sigma = 3$(A)[110] 粒界や$\Sigma = 11$(A)[110] 粒界では塑性仕事に費やされるエネルギーが大きく，それを考慮した$\gamma^* = 2\gamma_s - \gamma_{\mathrm{GB}} + \gamma_p$ (式 (3.3.2)) によって評価することが必要になる．

拘束条件によっても粒界の破壊応力は変化する．等 2 軸引張の場合には粒界での塑性変形が押えられるので，粒界エネルギーの影響がより顕著になり，脆性的破壊を生じる傾向が強くなる．

第 3 章の参考文献

(1) Orowan,E., Fracture and Strength of Solids, *Rep.Prog.Phys.*, **12**(1949), 185-232.

(2) Kelly,A.(村上陽太郎 訳), 複合材料, (1971), 1, 丸善. (原著:Kelly,A., Strong Solids, (1966), Oxford.)

(3) Cottrell,A.H. and Kelly,A., The Design of Strong Materials, *Endeavour*, **25**(1966), 27-32.

(4) Tyson,W.R., Theoretical Strength of Perfect Crystals, *Philos.Mag.*, **14**(1966), 925-936.

(5) Kelly,A., Tyson,W.R., and Cottrell,A.H., Ductile and Brittle Crystals, *Philos.Mag.*, **15**(1967), 567-586.

(6) Dienes,G.J. and Paskin,A., Molecular Dynamic Simulations of Crack Propagation, *J.Phys.Chem.Solids*, **48**-11(1987), 1015-1033.

(7) Chadwick,G.A. and Smith,D.A. ed., Grain Boundary Structure and Properties, Chap.10, (1976), 353-381, Academic Press.

(8) Watanabe,T., Structural Effects on Grain Boundary Segregation, Hardening and Fracture, *J.Phys.Col.*, **46**-C4(1985), C4-555-C4-565.

(9) Wolf,D., A Broken-bond Model for Grain Boundaries in Face-centered Cubic Metals, *J.Appl.Phys.*, **68**-7(1990), 3221-3226.

(10) McMahon,C.J.,Jr. and Vitek,V., The Effects of Segregated Impurities on Intergranular Fracture Energy, *Acta Met.*, **27**(1979), 507-513.

(11) Irwin,G.R., *J.Appl.Mech.*, **24**-24(1957), 361.

(12) Brosse,J.B., Fillit,R., and Biscondi,M., Intrinsic Intergranular Brittleness of Molybdenum, *Scripta Met.*, **15**(1981), 619-623.

(13) 北村隆行, 高温破壊に関する原子シミュレーション, 材料, **44**-496(1995), 2-10.

(14) Chen,S.P., Studies of Iridium Surfaces and Grain Boundaries, *Philos.Mag.,A*, **66**-1(1992), 1-10.

第4章　粒界と格子欠陥との相互作用の解析

4.1　緒言

多結晶金属が製造過程または使用中に高温下におかれると材料中の不純物原子などが粒界に集まる粒界偏析が生じ，粒界での破壊が生じ易くなる．これは粒界近傍のエネルギーレベルが高いために原子の移動が生じ易いことが原因である．言い換えると粒界近傍では原子移動を司る原子空孔や転位などの格子欠陥の発生や移動が多く生じる．とくに高温では格子欠陥が生じ易くかつ運動し易くなり，粒界強度に大きく影響する．第3章で述べた粒界の理想強度の評価においても原子の不可逆的な(塑性的な)運動を考慮する必要があった．有限の温度での粒界強度にはこの影響がさらに顕著に効いてくると予想されるので，粒界近傍での格子欠陥の挙動の温度依存性に関する知見が必要となる．

このような知見を得るために転位や原子空孔の原子レベルシミュレーションが多く行なわれてきている．しかしながら高温での粒界の原子構造については未知な点が多く，粒界と格子欠陥との関連についてもあまり検討されていない．そこで本研究ではMD解析を行ない，熱平衡状態，引張り負荷状態，せん断負荷状態の各状態下にあるときの粒界近傍の原子空孔のジャンプ機構に着目して解析する．検討の対象とする粒界にはこれまでその構造について比較的多くの検討がなされてきている$\Sigma = 5[100]$ねじれ粒界を選び，原子間ポテンシャルには原子空孔の形成エネルギーを適切に表現することのできる銅に対するFinnis-Sinclairポテンシャルを用いる．また，有限温度での原子シミュレーションとして有効でありMD法に比べると比較的簡易な計算が可能であるメトロポリス法による同粒界の引張り負荷状態の解析を行ない，その粒界強度の解析における有効性を調べる．

4.2　Finnis-Sinclair ポテンシャル

本章において採用するFinnis-Sinclair(FS)ポテンシャルは，多体原子間の相互作用を考慮するEAMの考え方に基づき構築されている[1]．ポテンシャル関数Φは

$$\Phi = \Phi_P + \Phi_N \cdots\cdots (4.2.1)$$

のように多体項Φ_Nと二体項Φ_Pの和で表わされ，Φ_PとΦ_Nはそれぞれ，

$$\Phi_P = \frac{1}{2}\sum_j \psi(r_{ij}) \cdots\cdots (4.2.2)$$

$$\Phi_N = -\sqrt{\rho_i} \cdots\cdots (4.2.3)$$

$$\rho_i = \sum_j \phi(r_{ij}) \cdots\cdots (4.2.4)$$

より評価される．ここで$\psi(r)$,$\phi(r)$は共に原子i,j間の距離r_{ij}の3次多項式として表わされる．FinnisとSinclairによって銅に対して求められたそれらの関数形には表4.1に示す弾性係数C_{11}, C_{12}, C_{44}，格子定数a_0，空孔形成エネルギーE_{vf}の値が組み込まれている．

Table 4.1　Parameters for FS potential for Cu[1]

	unit	value
C_{11}	GPa	168.4
C_{12}	GPa	121.4
C_{44}	GPa	75.4
a_0	m	3.615×10^{-10}
E_{vf}	eV	1.17

1 eV = 1.60219×10^{-19} J

4.3　$\Sigma = 5[100]$ ねじれ粒界と原子空孔の動的構造

$\Sigma = 5[100]$ねじれ粒界は，格子点5個につき1個の割合でCSL点を有する[100]ねじれ粒界の中では最も整合性の高い粒界であり，X線回折による構造解析[2]やMS法による原子構造の評価[3][4]がなされている．

図4.1のような$\Sigma = 5[100]$ねじれ粒界の原子モデルを用いる．粒界面に垂直な方向(z方向)のセルの両端を固定領域とし，粒界に平行な面(xy面)内方向には周期境界条件を適用する．粒界面は基本セルあたり$3\times3=9$個のCSL分の大きさを持つ．z方向には45個の原子からなる(002)面が25層積み重なる．以下では粒界面から数えたこの(002)面の順番を層の番号とする．1層目の下方($-z$方向)に$\Sigma = 5[100]$ねじれ粒界を作成する．表4.2にモデルの諸量を示す．

原子のジャンプを生じ易くするために基本セルから原子を一つ取り除くことによって原子空孔を導入する．導入位置は図4.2のように粒界面の上側($+z$方向)

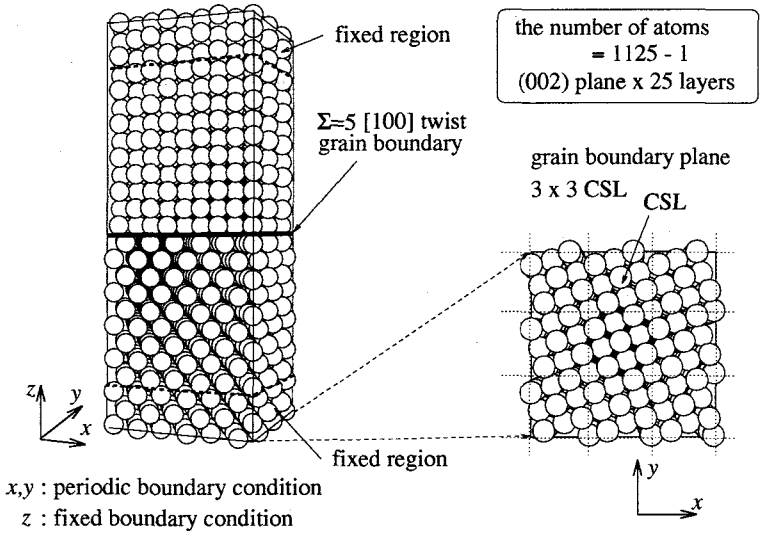


Fig. 4.1 $\Sigma = 5$[100] twist grain boundary model

Table 4.2 $\Sigma = 5$[100] twist grain boundary model

	unit	value		
		(x)	(y)	(z)
size	a_0	$3\sqrt{10}/2$	$3\sqrt{10}/2$	12
the number of atoms		1124		
boundary atoms (fixed)		270		
initial vacancy		1		
initial temperature	K	300,600,900,1200,1500		

$a_0 = 3.615 \times 10^{-10}$m

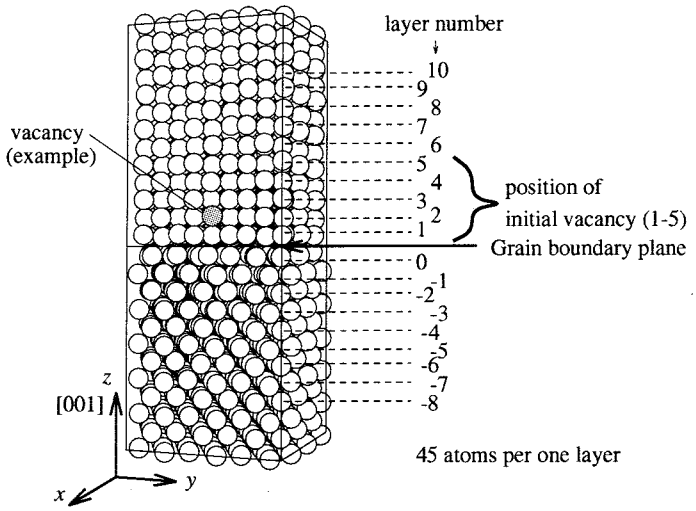


Fig. 4.2　Numbering of (002) layers and initial position of vacancy

の第1~5層とする．図4.3のように同一層内にCSL点とそれ以外の格子点があり，これらの位置にある原子の移動し易さは異なると考えられるので区別する．300K以下では原子空孔の運動はほとんど無いので，300Kから1500Kまで300Kおきの温度に設定した温度一定のMD法を行なう．なお，銅の融点は1358Kであることが実験的に知られている[5]が，第2.3.3節で述べたように，採用したFSポテンシャルの性質とモデルの様式とサイズの影響から1500Kの設定温度でも原子系は全体としては固体の状態を保つ．

原子空孔は隣接原子と位置を順次入れ替わりながら移動する．図4.4では第2層の原子が第3層へ移動する場合の原子の変位とそれに加わる力を示している．この移動は原子振動の周期(数百fs)と同じオーダーのおよそ400~500 fsで完了するので，ジャンプと呼ばれる．

空孔を導入した層と粒界面に隣接した層では特徴的な原子移動機構が見られる．図4.5には温度(A)300K，(B)900K，(C)1500Kでの(a)粒界面に隣接した層，(b)空孔を導入した層の原子の軌跡を，200fsごとの原子位置を順次線で結び，xy面への投影図として示している．ここに示したケースでは初期空孔は第2層のCSL点でないところ(大きな○印の位置)に導入されており，第1層からの原子のジャンプが生じている．比較的低温の図(A)(300K)では第2層の原子の移動は少ないが，高温(図(B)(900K), 図(C)(1500K))になると第2層内の隣接原子が空孔位置にジャンプし，新しくできた空孔に第1層から原子がジャンプする．それに誘

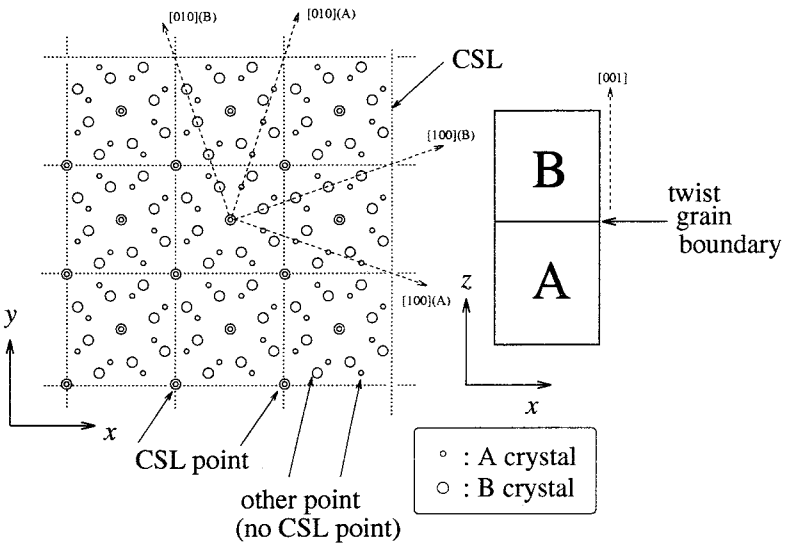


Fig. 4.3 Location of CSL points in Σ = 5[100] twist grain boundary

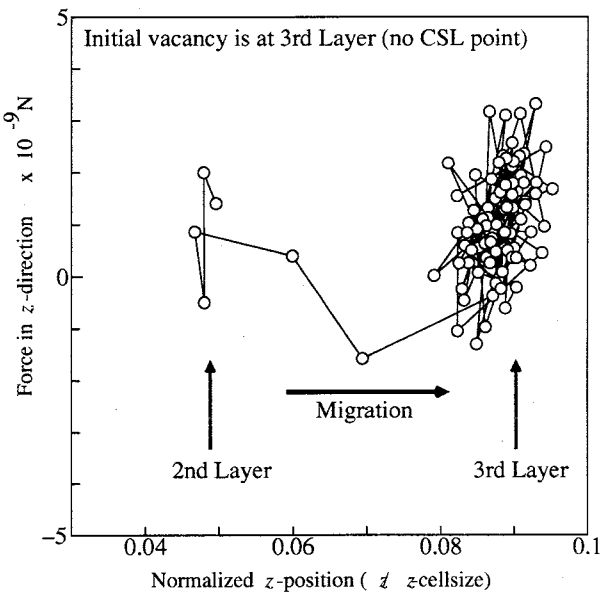


Fig. 4.4 Relation between displacement and force of an atom during jump motion

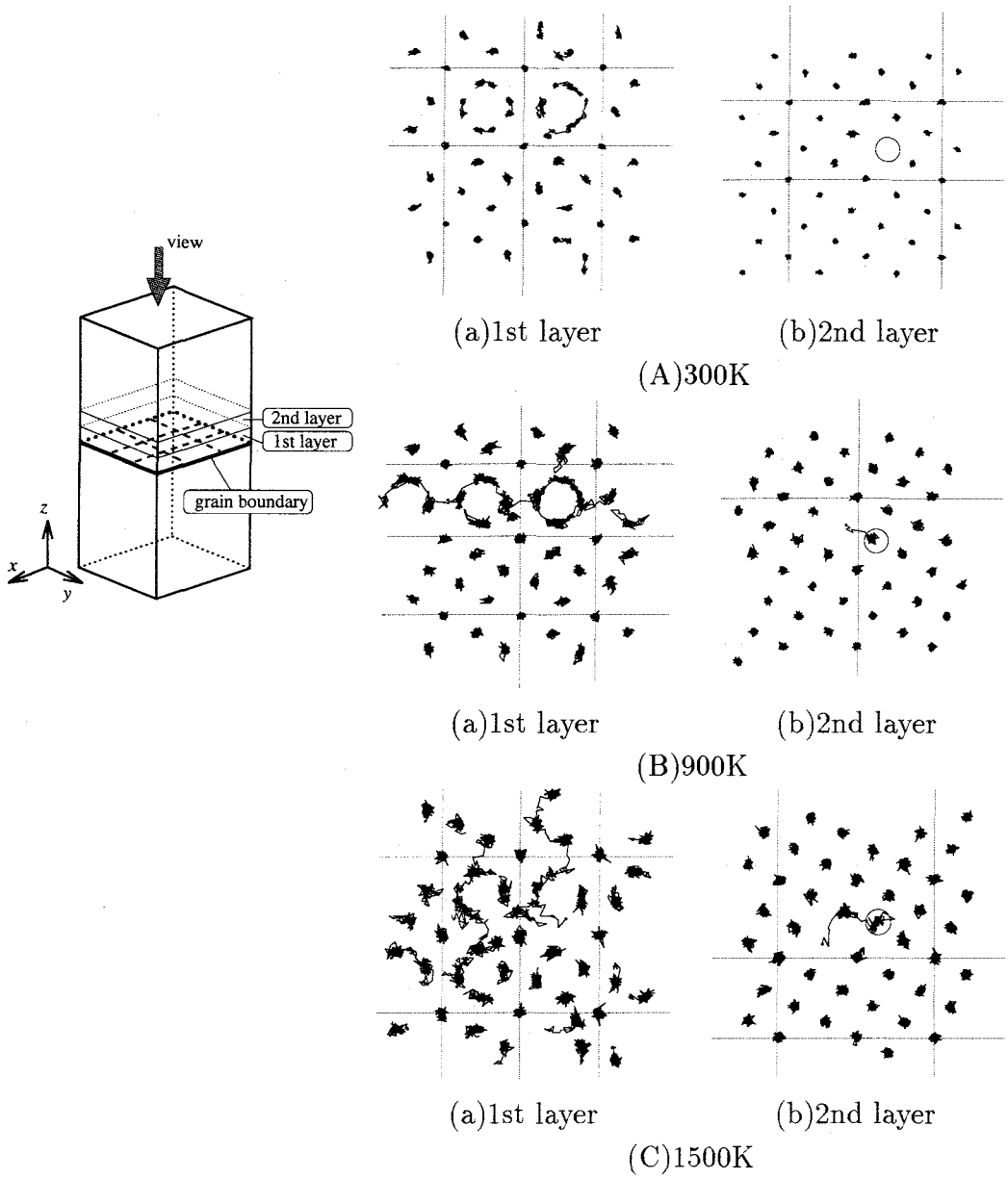
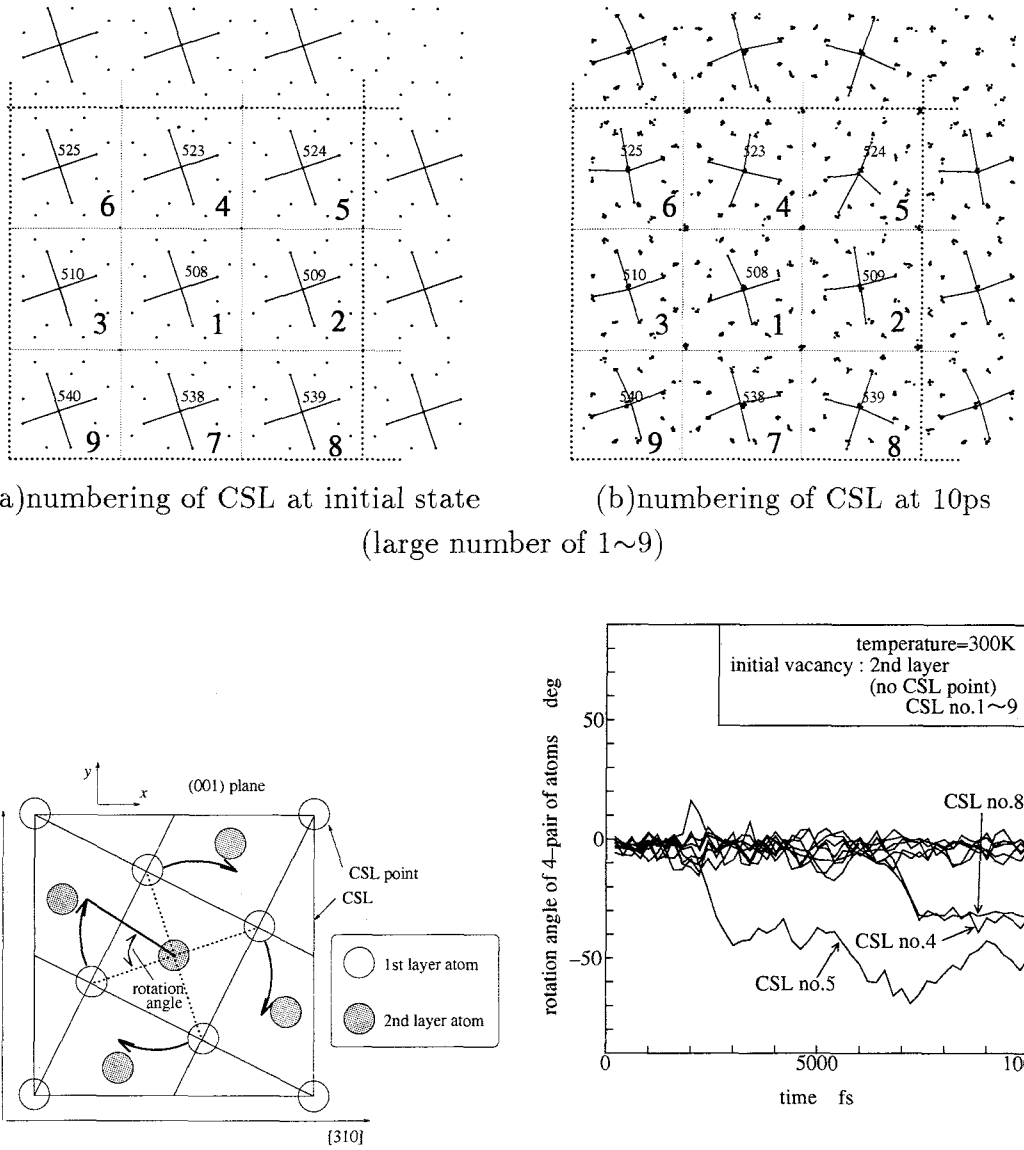


Fig. 4.5 Trajectory of atoms in 1st and 2nd layer defined in Fig.4.2. (Projections on xy plane(parallel to the grain boundary plane) are shown. Large circle indicates the position of initial vacancy and dotted lines denote the outline of CSL.)

起されて，第1層では多量の原子移動が生じる．その際，第2層に属するCSL点を中心に第1層の4つの原子が輪を描くように回転する．これは完全結晶中では生じにくいとされるリング拡散機構に類似した機構である．$\Sigma = 5[100]$ 粒界はこのような機構で時間とともに原子構造が変化することがわかる．他のMD解析によってもそのことが示唆されている[6]．

原子の組の回転量の時間変化は以下のように評価される．図4.6(a),(b)は，第



(a)numbering of CSL at initial state (b)numbering of CSL at 10ps
(large number of 1~9)

(c)definition of rotation angle (d)transition of rotation angle(300K)

Fig. 4.6 Group rotation involving four atoms around CSL points

1層の基本セル内に9つあるCSL(破線により区切られている正方形領域)に番号

(1 ～ 9) をつけて，それに属する4つの原子と第2層のCSL点(第1層の各CSLの中央に位置する) にある1つの原子とを直線で結び xy 面内 (粒界面内) に投影した図である．図 (a) は最初の状態，図 (b) は10ps後の状態の原子配置を用いてその状況を示している．図4.6(c) のように4つの原子を結ぶ直線の動径の角度の変化量を平均したものをこの原子の組の回転角度と定義する．9つのCSLの各々に対してそれらの時間変化を示したのが図4.6(d) である．どのCSLでも±10°の範囲で揺らぎが生じるが，4,5,8番のCSLでステップ状の変化 (40°以上) が生じている．4番と8番のCSLのように近接するCSLで連鎖的に回転を生じる場合がある．これらの回転運動によって得られる$\Sigma = 5[100]$ ねじれ粒界の原子構造は，Majidらが見出したもの[6]と同様であるが，この結果によって，それらが時間と共に変化するものであることが示されている．高温では図4.5(B),(C) の原子の軌跡からもわかるように，4つの原子の組の回転に加えて各CSL間の原子の交換 (拡散) が活発になるため，さらに複雑な原子移動機構になる．

4.4　原子のジャンプ数の定量評価

固体内の拡散の素過程は原子空孔のジャンプであることが知られている．f.c.c. 構造では，基本的には図4.7に示すように，格子定数を a_0 とすると $\sqrt{2}/2a_0$ の距離内にある12個の第1隣接原子の位置からの原子移動が生じると考えられる．そこで，1つの原子が $\sqrt{2}/2a_0$ の距離を移動したとき (向きは問わない) を1ジャンプと数えることにする．

図4.8は第4.3節で用いた$\Sigma = 5[100]$ ねじれ粒界の熱平衡状態20ps間の累積ジャンプ数と温度の関係を調べたものである．初期空孔の位置の影響はあまりないが，600K以上になるとジャンプ数が著しく増加する．空孔のジャンプ数は温度に顕著に依存することがわかる．

4.5　外力負荷における原子のジャンプ数の評価

外力が負荷されるととくに粒界近傍の原子の移動が誘発され，破壊に至るまでに加えられたエネルギーを散逸すると考えられる．各温度での熱平衡状態にある$\Sigma = 5[100]$ ねじれ粒界と原子空孔のモデル (図4.1) に，第3.4.1節で述べた (A) の方法を用いて粒界面に垂直方向への引張りと平行な方向へのせん断の2種類の外力を負荷し，生じる原子のジャンプの回数 (ジャンプ数) を調べる．

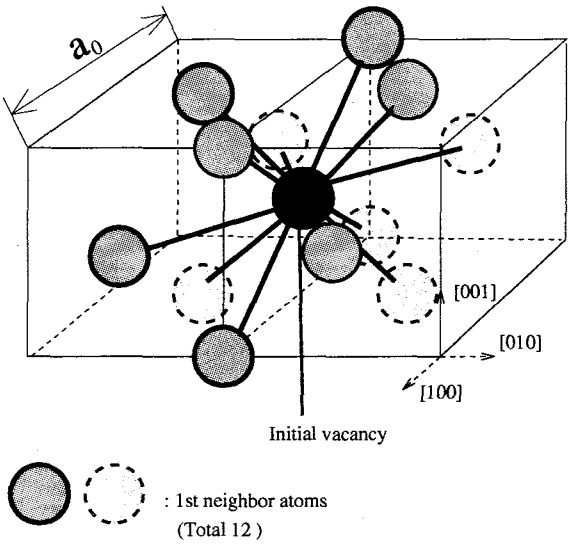


Fig. 4.7 Vacancy migration from 1st neighbor site (f.c.c. structure)

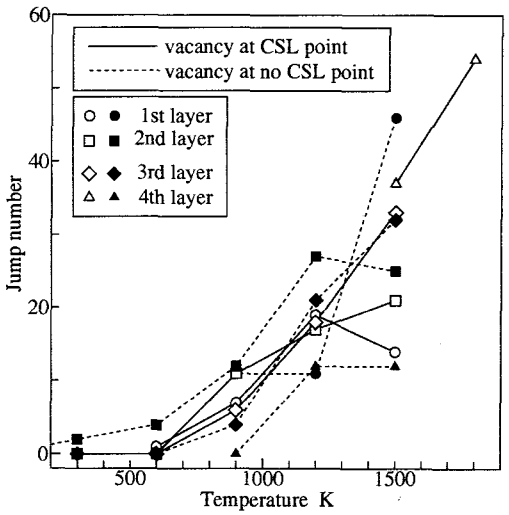


Fig. 4.8 Cumulative jump number during thermal equilibrium calculation (20ps)

4.5.1 引張負荷

表4.3に示す条件で引張荷重を負荷する．

Table 4.3 Conditions for tensile loading

	unit	value
strain rate ($\dot{\varepsilon}_z$)	1/s	2.5×10^{9}
maximum strain	%	25.0
simulation time	s	1.0×10^{-10}
increment of time step	s	2.0×10^{-15}

全ポテンシャルエネルギーの変化は図4.9のようになる．横軸は時間としているが，一定のひずみ速度を加えているのでひずみに読み換えることができる．ポテンシャルエネルギーは2次曲線的に増加した後，引張りひずみ量約18%から22%の間で急激に減少する．図4.10のようにポテンシャルエネルギーが最大となるときのひずみ量(破断ひずみ)は温度が高い程小さくなる傾向がある．ここでは横軸を温度の逆数としている．この$\Sigma=5[100]$ねじれ粒界のモデルと同じ大きさを持つ完全結晶のモデルに対して同様の条件下で行なった引張り負荷の解析(○で示す)では，温度によるバラつきが大きくなる．

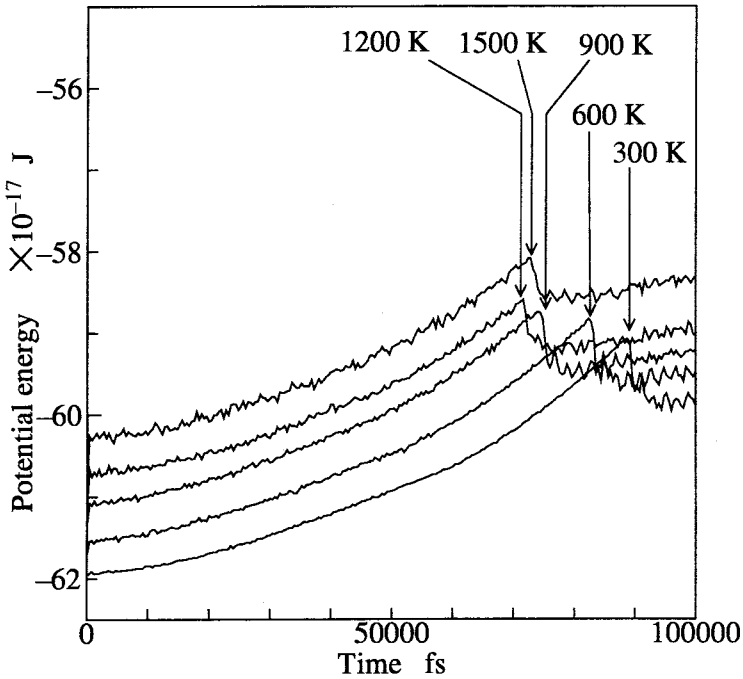


Fig. 4.9 Transition of total potential energy during tensile loading

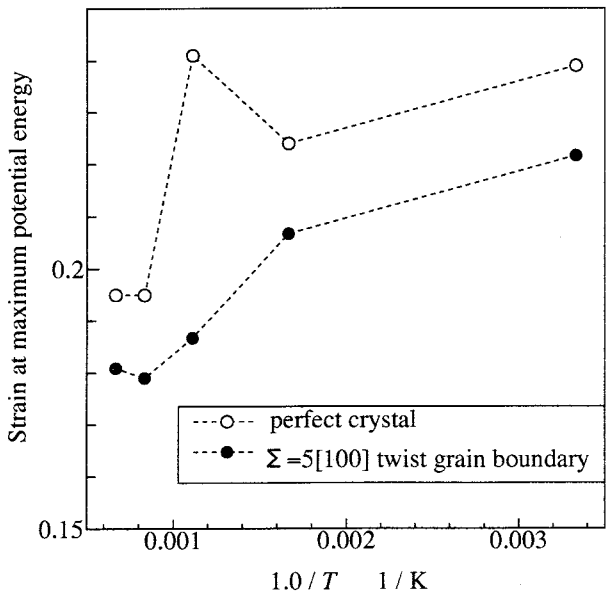


Fig. 4.10 Temperature dependence of total strain at maximum potential energy

温度(a)300K，(b)1500Kの場合のひずみ量25%までの原子配置の変化を図4.11に示す．周期境界条件により実際の計算では基本セルの境界面から出る原子は逆側の境界面から入ることになるが，この図では原子の移動量を視覚化するために，そのような原子は基本セルの外側に出ているように描いている．比較的低温である図(a)では粒界面で直線的に分離する．一方比較的高温である図(b)では粒界近傍に活発な原子拡散を生じた結果，ボイドが発生し拡大して破断している．

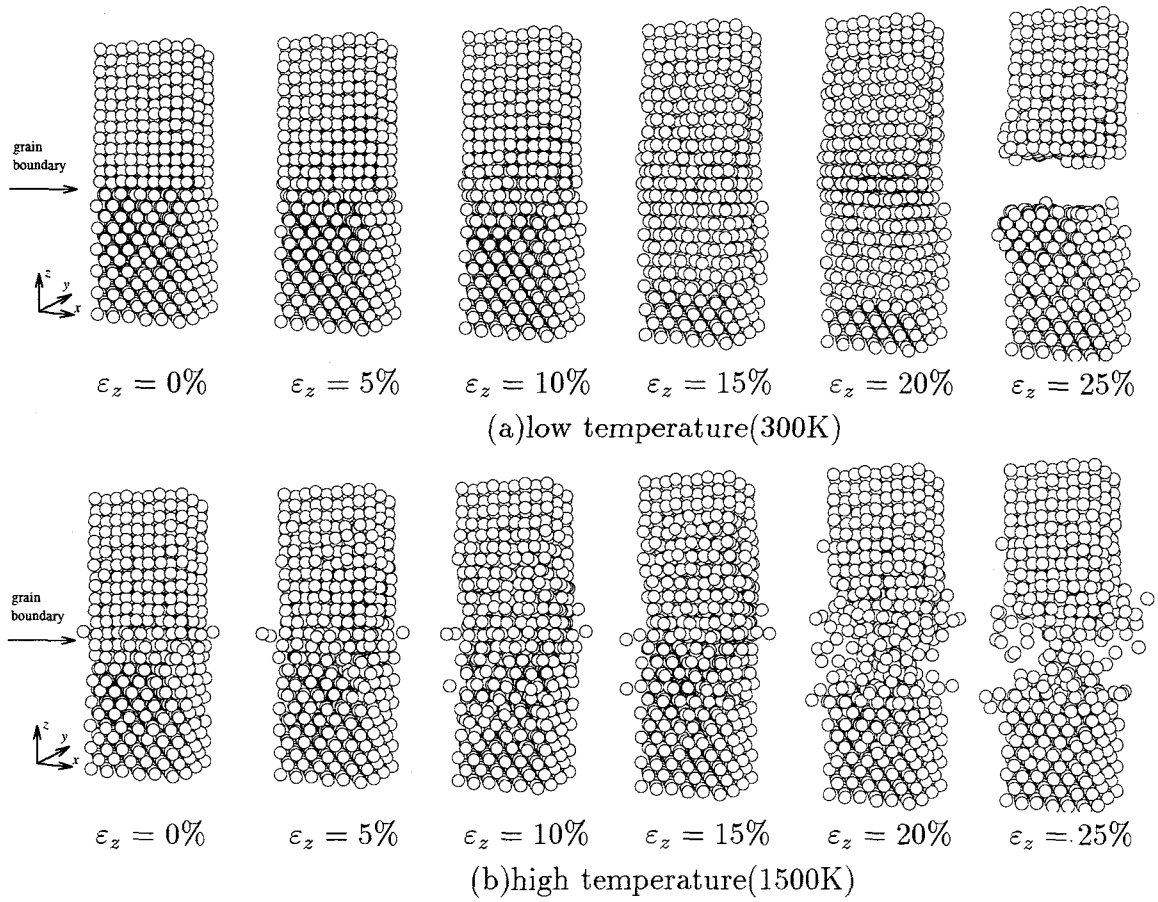


Fig. 4.11 Atomic configuration during tensile loading

図4.12に小さいひずみ(2.5%)まで(●で示す)と 大きいひずみ(25.0%)まで(○で示す)に各原子層に単位時間あたりに生じたジャンプ数の分布を示す．ジャンプは粒界近傍に集中するが，高温(1500K)ではひずみ量が小さいときから粒界に隣接する原子層でのジャンプがとくに多く生じている．ひずみ量25%で全体的にジャンプ数が一定値以上となっているのは，このジャンプのカウント法では原子全体としての並進的な移動量分もカウントされるからである．

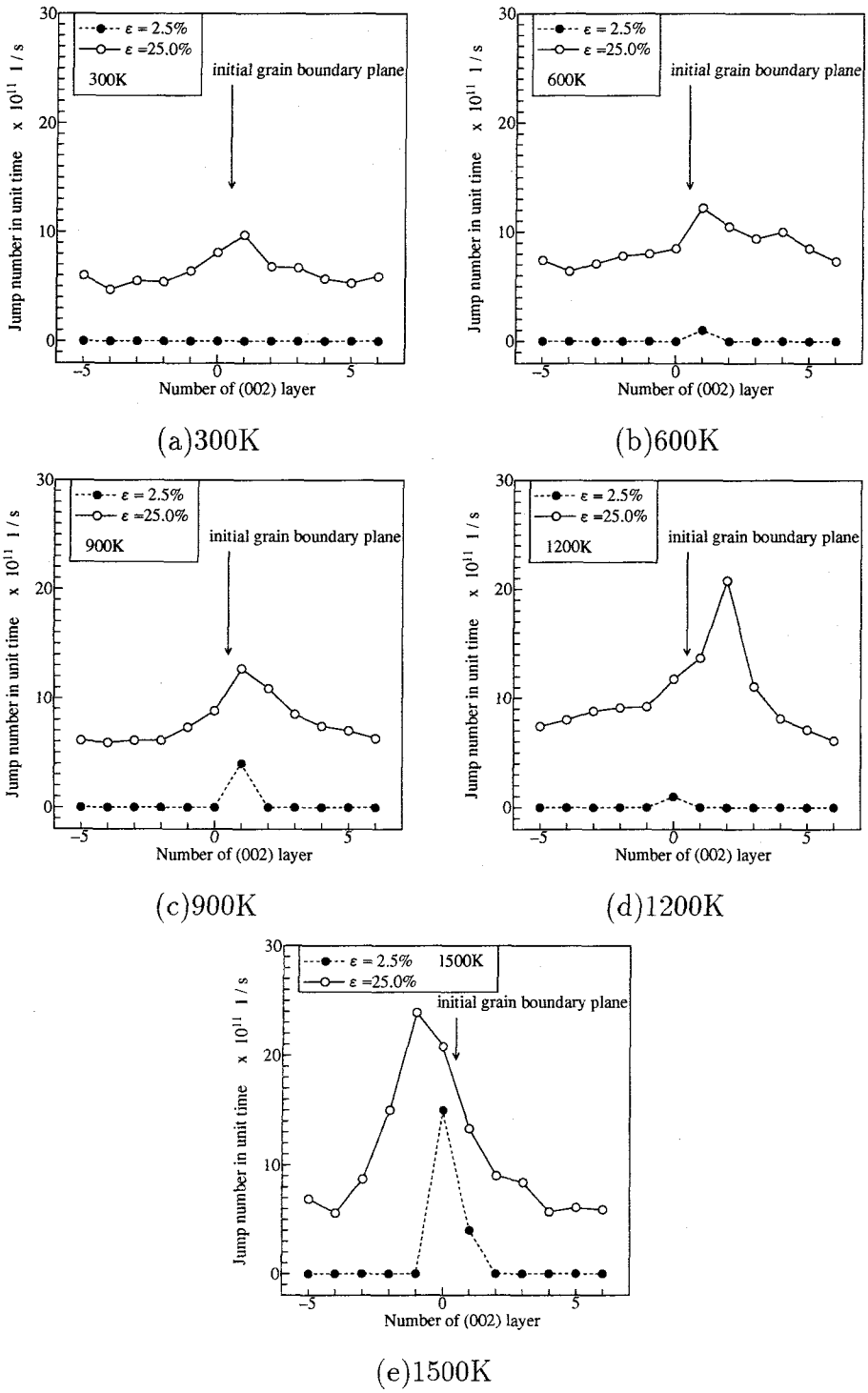


Fig. 4.12 Distribution of jump number along z direction during tensile loading

全原子の累積ジャンプ数の時間変化は，図4.13のようになる．低温(300K)では破断が生じるひずみ(およそ22.5%，時刻約9000fs)まではほとんど増加が無く，破断する点で急激なジャンプ数の増加がみられる．一方高温(1200K,1500K)の場合には，ひずみ10%(時刻約4000fs)程度から徐々にジャンプが生じ，その後急激に増加する．図4.9と図4.13を比較すると，最終的にジャンプが大量に増加するときのポテンシャルエネルギーの減少は顕著であるが，それ以前のジャンプ数の増加に対してはポテンシャルエネルギーの変化はあまり明確に現われない．

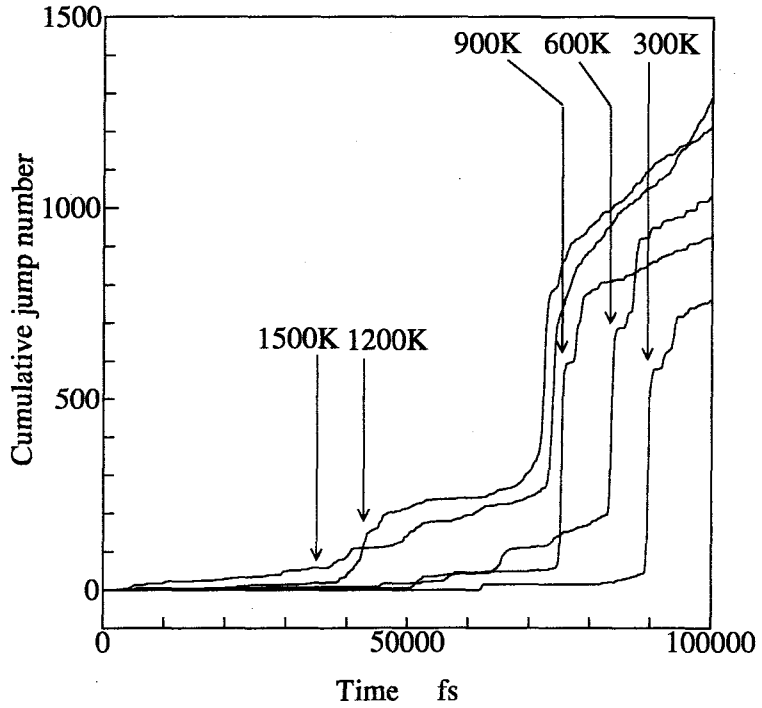


Fig. 4.13 Transition of cumulative jump number during tensile loading

4.5.2 せん断負荷

表4.4に示す条件でせん断荷重を負荷する．この場合，引張り荷重の場合と異なり，へき開的な破断をすることなく粒界面に沿って相対的にすべる．図4.14に示すように全ポテンシャルエネルギーはほぼ一定値のまわりに揺らぎ，ほとんど増加しない．

図4.15に(a)300K，(b)1500Kにおける原子配置の変化を示す．ここでも図4.11と同様にすべり方向に周期境界条件を用いない表示方法で描いている．低温で

Table 4.4 Conditions for shear loading

	unit	value
strain rate ($\dot{\gamma}_{xz}$)	1/s	2.5×10^{9}
maximum strain	%	25.0
simulation time	s	1.0×10^{-10}
increment of time step	s	2.0×10^{-15}

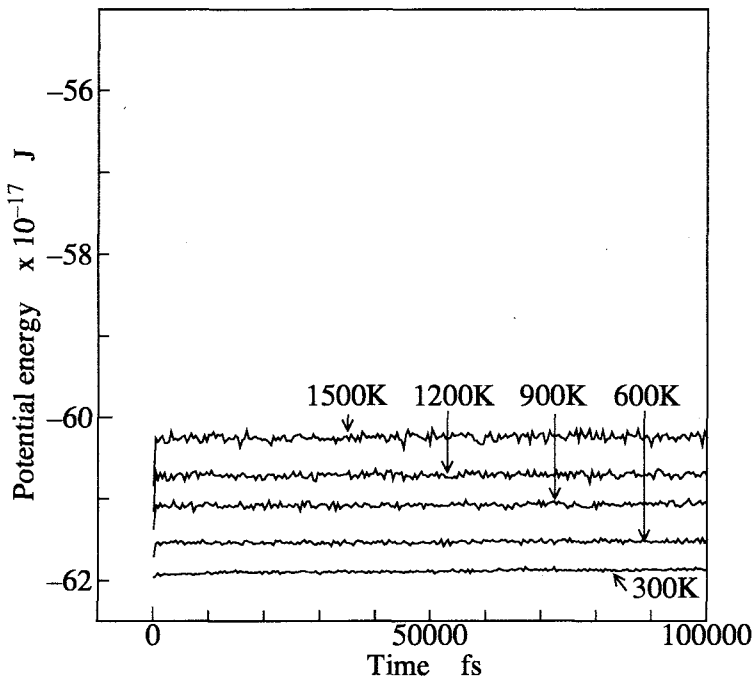
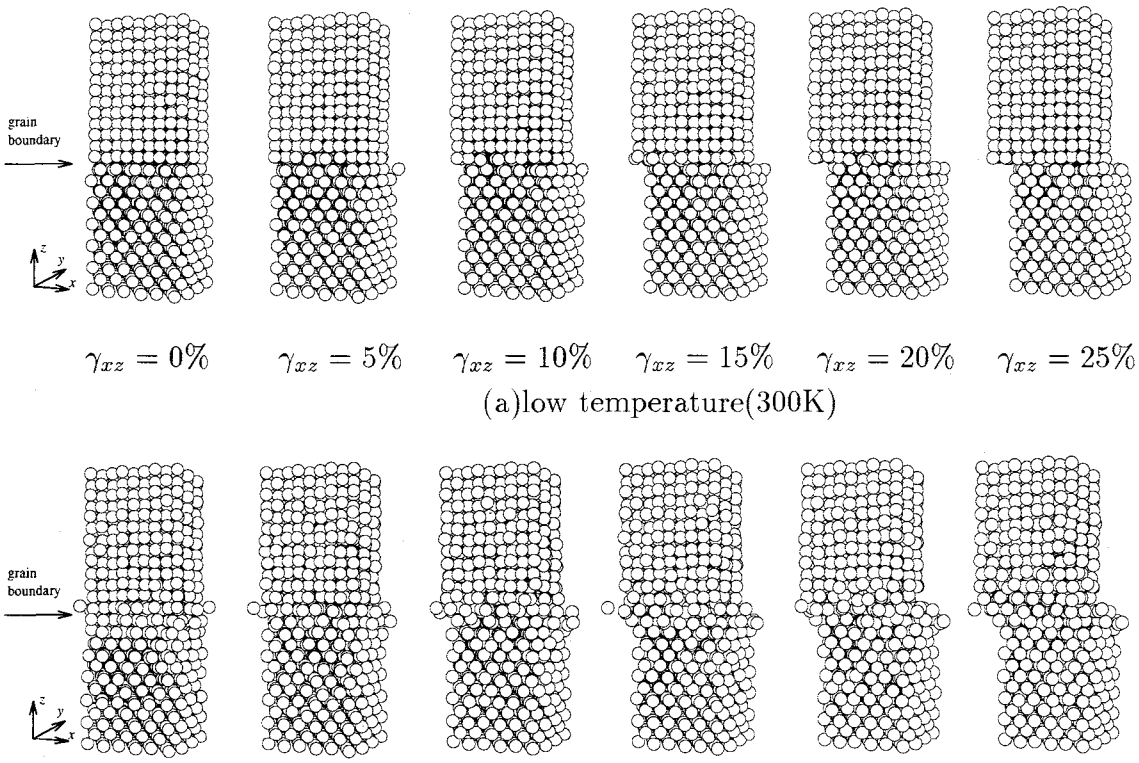


Fig. 4.14 Transition of total potential energy during shear loading



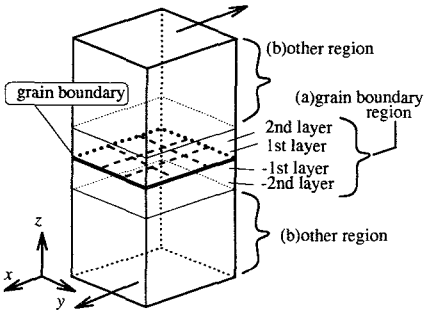
(a)low temperature(300K)

(b)hight temperature(1500K)

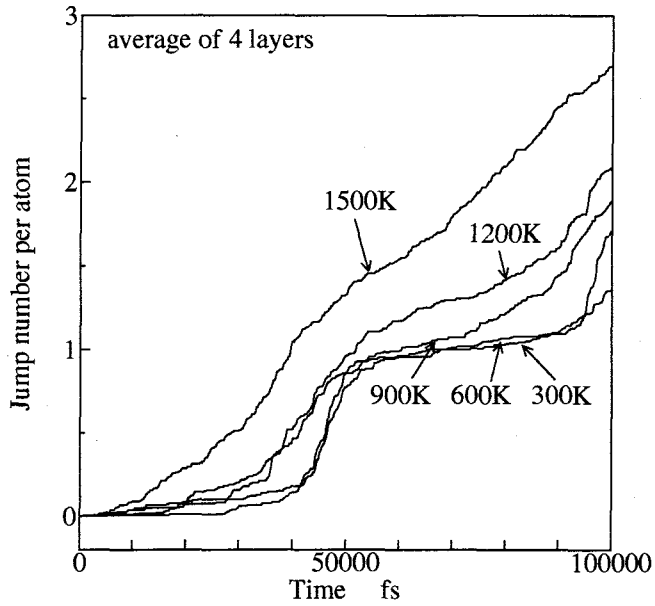
Fig. 4.15 Atomic configuration during shear loading

は粒界面を境にせん断を加えた方向に両結晶粒がすべる．一方，高温の場合には粒界から2~3原子層離れた原子層までの原子配列に乱れを伴いながらすべる．

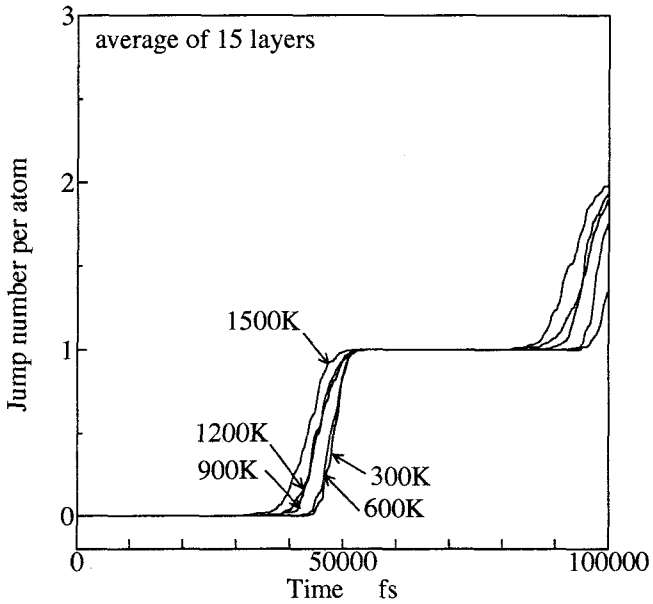
粒界のすべりに伴って生じた原子のジャンプ数の時間変化を図4.16に示す．粒界を挟んで4原子層分の粒界領域(a)とそれ以外の領域(15層)(b)に分けて平均した，1原子あたりに換算した累積のジャンプ数を縦軸に取っている．ジャンプ数のカウント方法の性質上，原子が固まりとして1ジャンプ分の距離をすべった場合，原子1つあたり1ジャンプとしてカウントされ，ステップ状に増加する．(b)の領域ではひずみ量10%~12%(時刻およそ40000fs~48000fs)でステップ状の増加が認められ温度による違いは少ない．一方(a)の領域では温度による差が顕著に現われる．高温では時間に対してほぼ線形に増加し，個々の原子の移動が常に生じていることを示している．



Schematic view of division into two averaging regions
(a) grain boundary region
(b) other region



(a)grain boundary region



(b)other region

Fig. 4.16 Transition of cumulative jump number during shear loading

4.6 メトロポリス法による解析結果との比較

MD法を用いれば原子一つ一つの運動の時間発展を詳細に追跡できるが，長時間に及ぶ追跡には多量の計算時間が必要となり，得られる数値データも莫大な量になるので扱いが困難になる．それに対して，平衡状態における統計的集団を作り出すメトロポリス法を代表とするモンテカルロ法(MC法)はその欠点を補うものである．ただしMC法では系の時間発展を追跡することはできず，集団としての統計的な性質を必ずしも的確に規定できない不均一な構造を持つ系へ適用することの妥当性は保証されていない．ここでは長時間後の系の状態を評価するのにMC法がどれ程有効であるかを調べる目的で，前節で扱った$\Sigma = 5[100]$ねじれ粒界の引張りシミュレーションをメトロポリス法を用いて解析する．そしてそれと同条件下でのMD法による結果と比較し，メトロポリス法による評価の妥当性に検討を加える．

熱活性はMD法では原子の振動によって表現されるが，メトロポリス法では全体にわたって一様な新配置の採用確率に現われている．ここでは共に原子数N，体積V，温度Tを一定とするカノニカルアンサンブルを仮定し，同様の熱活性化状態を作り出すことにする．このアンサンブルに対しては体積変化は許されないので，荷重を徐々に増加させていく図4.17の(a)の引張りの方法は使えない．そこで図4.17(b)に示すように，最初にひずみを与え十分に原子配置が緩和する

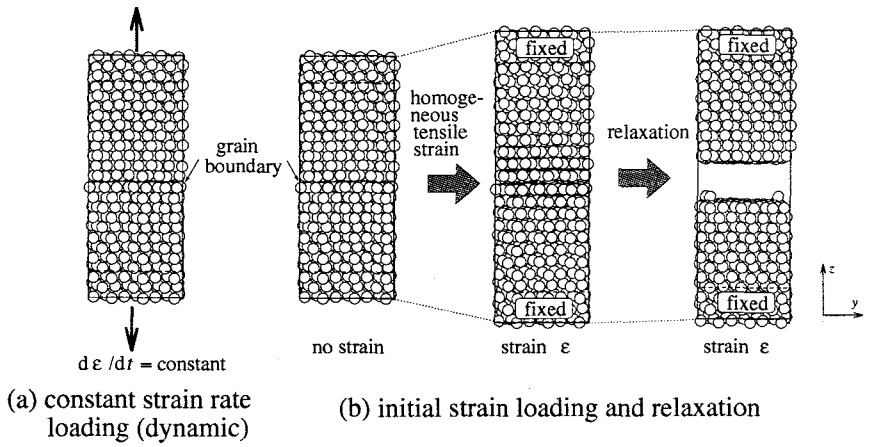


Fig. 4.17 Two tensile loading methods ((b) is used in both MD and Metropolis simulations.)

まで計算を行なう引張りの方法をメトロポリス法，MD法共に採用する．MD法

とメトロポリス法による解析に用いる諸量をそれぞれ表4.5と表4.6に示す．原子モデルは図4.1のものを用いる．

Table 4.5　Conditions for calculation using MD method

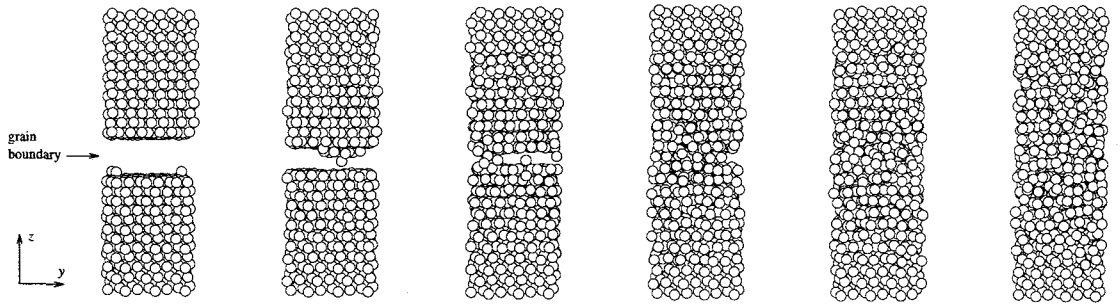
	unit	value
The number of total atoms		1124
The number of fixed atoms		270
Time step	fs	2.0
Simulation time	ps	20.0
Temperature	K	300,600,900,1200,1500
Initial strain	%	0,4,8,12,16,20

Table 4.6　Conditions for calculation using Metropolis method

	unit	value
The number of total atoms		1124
The number of fixed Atoms		270
Total Monte Carlo steps(MCS)	MCS	5000
Maximum displacement	m	2.56×10^{-12} $(0.00707a_0)$ (isotropic)
Temperature	K	300,600,900,1200,1500
Initial strain	%	0,4,8,12,16,20

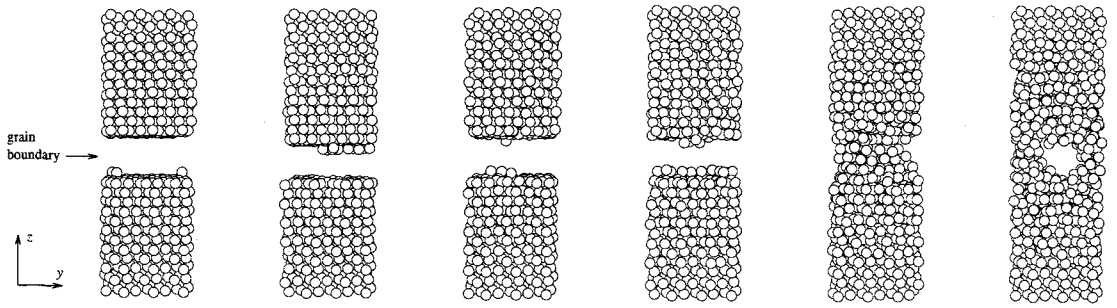
図4.18には各温度で初期ひずみとして20%を与えた後の，メトロポリス法では5000MCS(モンテカルロステップ)，MD法では20ps後の原子配置を示している．低温では両手法とも同様に粒界面に沿って平面的な破面を持つ破断が生じる．しかし，メトロポリス法による結果では900Kを越えると原子全体が乱れた状態となり，MD法により得られるものと異なる．一方，MD法では結晶構造が乱れるとともに，粒界部でボイドが発生する．

メトロポリス法で初期ひずみ4%,8%,12%,16%,20%を与えたときの各温度での系のポテンシャルエネルギーの変化を図4.19(a),(b),(c),(d),(e)に示す．ポテンシャルエネルギーは，50Kの場合と300Kのうち初期ひずみを20%とした場合のみ最初の値よりも減少するのを除いて最初よりも増加する．図4.19(f)には縦軸の範



50K 300K 600K 900K 1200K 1500K

(a)Metropolis method (5000 MCS)



50K 300K 600K 900K 1200K 1500K

(b)molecular dynamics method (20 ps)

Fig. 4.18 Atomic configurations obtained by Metropolis method and MD method (Initial tensile strain is 20%.)

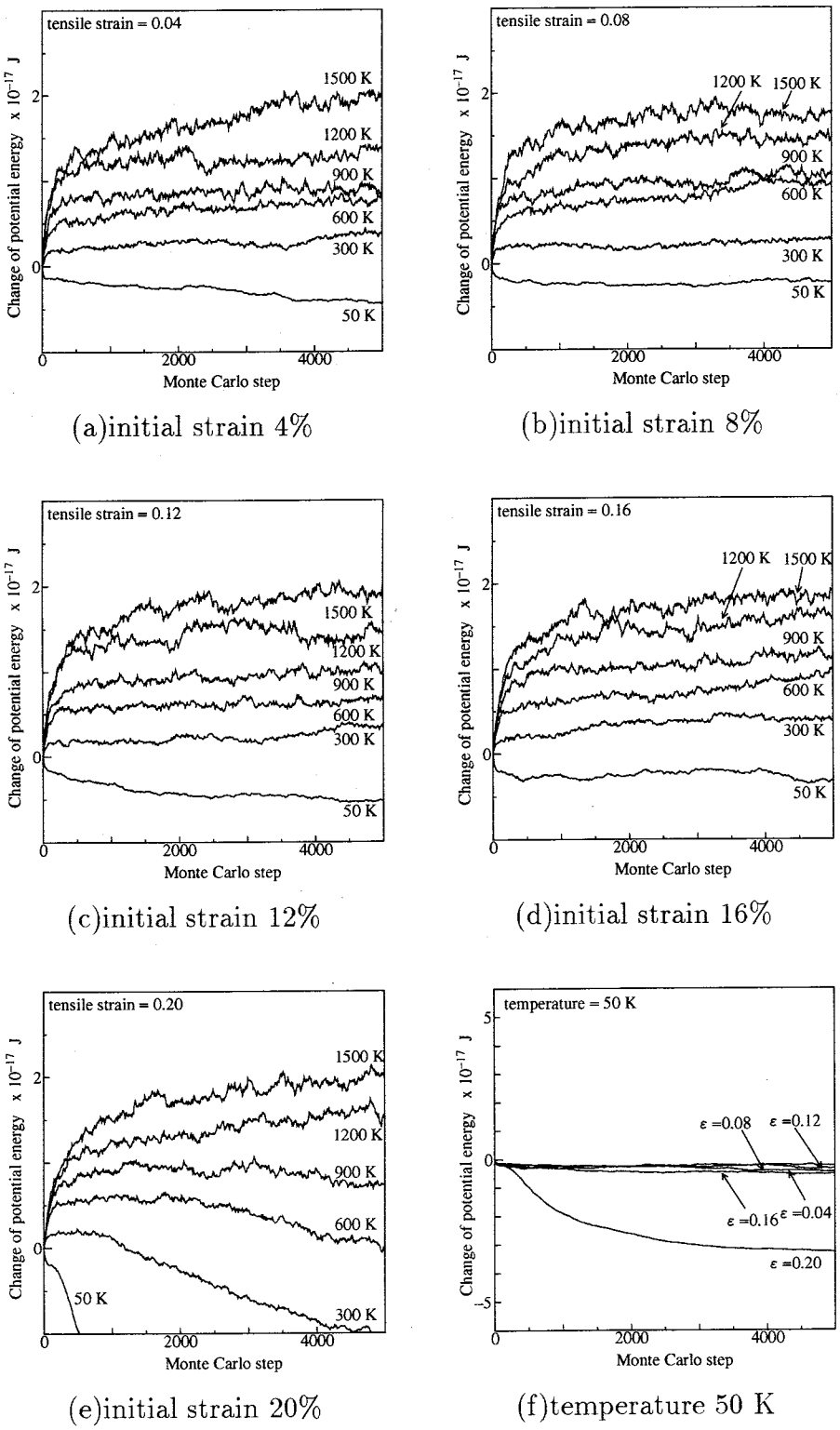
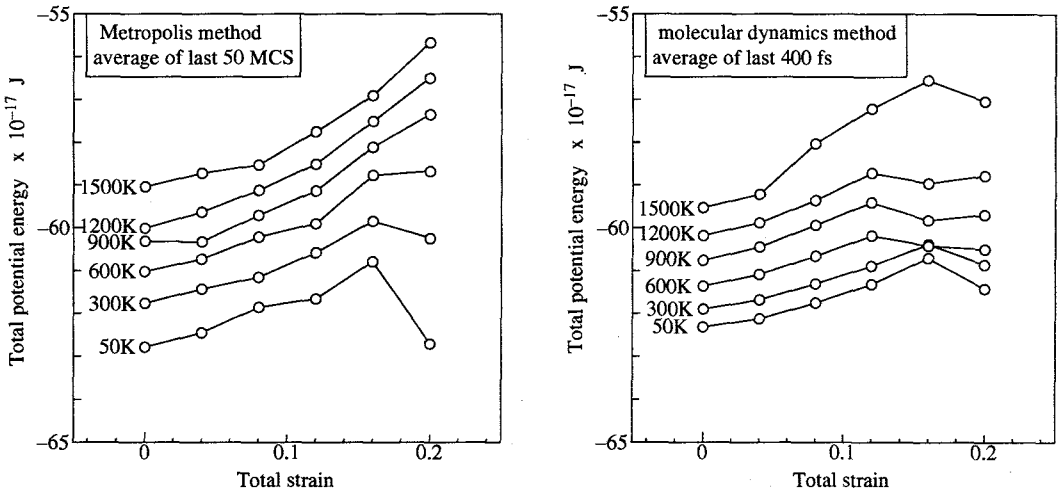


Fig. 4.19 Transition of potential energy during tensile loading in Metropolis simulation

囲を変えて50Kにおける初期ひずみ4%,8%,12%,16%,20%の場合のポテンシャルエネルギーの変化をまとめて示した.

メトロポリス法とMD法で得られた最終状態のポテンシャルエネルギー(それぞれ19.6ps~20.0ps, 4950MCS~5000MCSの間のステップ平均)は図4.20のようになる. ひずみが小さいときにはメトロポリス法とMD法では非常に近い値を与



(a)Metropolis method (b)molecular dynamics method

Fig. 4.20 Dependence of total potential energy on initial strain (For Metropolis simulation (a), potential energy is averaged from 4950 to 5000 MCS. For MD simulation (b), it is averaged from 19.6ps to 20.0ps.)

えるが, ひずみが大きくなるとその差が開き, メトロポリス法による方がエネルギーが高くなる傾向がある.

図4.21では600Kにおける初期ひずみ0%, 4%, 8%, 12%, 16%, 20%でのそれぞれ5000MCS, 20ps後の原子配置を比較したものである. 前者では初期ひずみ20%まで破断を生じていないが, 後者では16%のときに破断している. 西岡らにより, Lennard-Jonesポテンシャルを用いてメトロポリス法によるき裂伝播のシミュレーションが行なわれている[7]. そこではメトロポリス法に用いた系と同じ系を同様な条件下のMD法によって解析した結果との比較をしており, き裂進展に必要な初期ひずみがMD法による方が小さくなる結果が得られている. ここでもそれと同様な傾向が得られている. 破断が非常に脆性的に生じるために, 原子のジャンプに代表される各原子の力学的過程が破断するかしないかを決定する重要な因子となっているので, MD法による方が破断を生じ易いと考えられる.

しかし，極めて低温の場合には，MD法の場合でも十分な熱活性状態ではないために原子のジャンプが生じにくく，破断をするかしないかは原子のエネルギー緩和の起こり具合に左右される．図4.22にはメトロポリス法における各温度で全試行に対する新配置の採用比率を各(002)原子層ごとに見ていったものを示す．第2.2.6節(図2.4)で述べたように，メトロポリス法では系全体が低エネルギーとなるために新たな配置を採用する場合とカノニカルアンサンブルを実現するためにそれを採用する場合の2つの場合がある．後者の場合はその性質上どの原子に対しても採用比率は一様となるが，前者ではエネルギーの高い領域でエネルギー緩和が生じ易いため，採用比率(P_{pot})が高くなると考えられる．図4.22ではとくに50Kの場合に他の温度の場合に比べて粒界近傍での採用比率が高くなっていることが示されている．よって，低温ではエネルギー緩和が生じ易い粒界の近傍(または粒界そのもの)で破断が生じる．このような場合には，非平衡状態(粒界近傍で原子移動が多く生じ，破断に向かいはじめた状態)から平衡状態(破断して2つの自由表面が生成された状態)への緩和過程のシミュレーションと見ることができる．北村らはメトロポリス法におけるこのようなエネルギー緩和の効果を純粋に取り入れた確率論的シミュレーション法によって，表面と粒界の会合部での粒界溝の形成機構の評価を行なっており[(8)(9)]，本論文と同様にその有効性を示している．

以上の結果から以下のことが結論づけられる．力学過程である原子のジャンプを直接扱い，原子の拡散過程も含めて粒界破壊を捉える必要がある場合には，MD法を用いるのが妥当である．また，原子のジャンプがほとんど生じず，原子の拡散過程をあまり問題にしない低温での粒界破壊を検討する際には，エネルギー緩和構造を得るためのシミュレーション法としてメトロポリス法は適用可能である．

4.7　結言

本章では，高温での粒界強度の評価に必要となる塑性的な原子移動機構として重要である粒界と格子欠陥の相互作用に関して考察した．熱平衡状態，引張りおよびせん断負荷状態での原子移動の機構について主にMD法を用いたシミュレーションを行ない，以下の結果を得た．

- $\Sigma = 5[100]$ねじれ粒界の有限温度における原子構造は，その近傍の原子空孔の移動を伴い時間と共に変化する．その際特有のリング拡散的な機構による原子移動が生じる．熱平衡状態において生じるジャンプ数は初期空孔

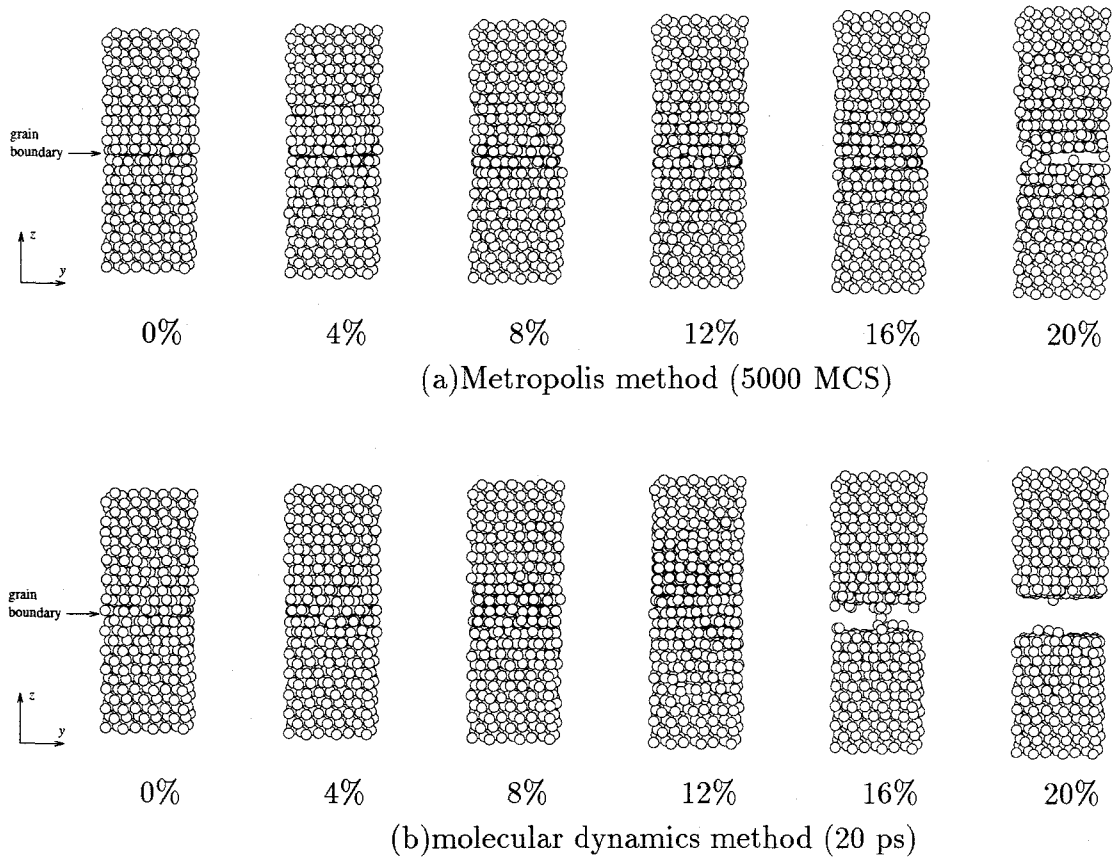


Fig. 4.21 Atomic configurations obtained by Metropolis method and MD method (Temperature of the system is kept at 600K.)

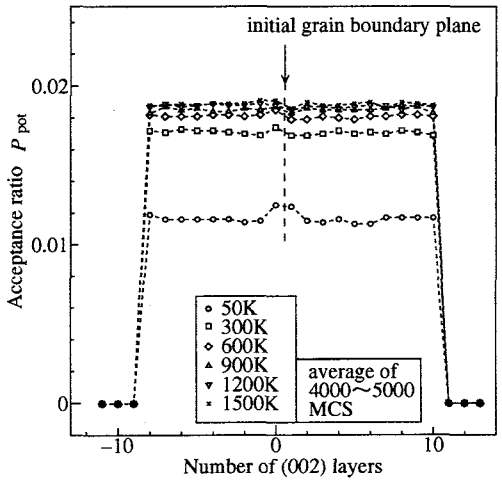


Fig. 4.22 Distribution of acceptance ratio P_{pot} in Metropolis simulation

の位置の影響をあまり受けないが，その累積数は温度の上昇に伴い顕著に増加する．

- 引張荷重が負荷される場合，低温では破断まで原子のジャンプはほとんど生じないが，高温ではジャンプが10%程度のひずみで多量に生じており，温度が高いほど破断ひずみが小さくなる傾向がある．
- せん断荷重が負荷される場合，ポテンシャルエネルギーの上昇はほとんどない．低温では粒界面を境にして直線的に，高温では粒界近傍の原子層で時間とともにほぼ一定のジャンプを伴いながらすべっていく．
- 原子のジャンプの過程が粒界破壊の重要な因子となる高温の時にはMD法を用いるのが妥当であり，力学的過程を扱うことが難しいメトロポリス法は適さない．しかしながら，低温においては粒界破壊を生じた後のエネルギー緩和構造を得るため手法としてメトロポリス法を用いることができる．

第4章の参考文献

(1) Ackland,G.J., Tichy,G., Vitek,V., and Finnis,M.W., Simple N-Body Potentials for the Noble Metals and Nickel, *Philos.Mag.,A*, **56**-6(1987), 735-756.

(2) Oh,Y. and Vitek,V., Structural Multiplicity of $\Sigma = 5(001)$ Twist Boundaries and Interpretation of X-ray Diffraction from These Boundaries, *Acta Met.*, **34**-10(1986), 1941-1953.

(3) Schwartz,D., Vitek,V., and Sutton,A.P., Atomic Structure of (001) Twist Boundaries in f.c.c. Metals Structural Unit Model, *Philos.Mag.,A*, **51**-4(1985), 499-520.

(4) Schwartz,D., Bristowe,P.D., and Vitek,V., Dislocation Structure and Energy of High Angle [001] Twist Boundaries : A Computer Simulation Study, *Acta Met.*, **36**-3(1988), 675-687.

(5) Kittel,C., 固体物理学入門・上, (1986), 59, 丸善.

(6) Majid,I. and Bristowe,P.D., Dynamical Simulation of Structural Multiplicity in Grain Boundaries, *Scripta Met.*, **21**-8(1987), 1153-1157.

(7) 西岡一水, 破壊の統計熱力学とコンピュータ・シミュレーション, 日本機械学会 計算力学部門 P-SC211 研究分科会 (材料強度評価のための分子動力学法に関する調査研究分科会) 資料, **MDS-7-1**(1993).

(8) 北村隆行・大谷隆一, 原子的視点から見た粒界溝形成シミュレーション, 日本機械学会 計算力学部門 P-SC211 研究分科会 (同上) 資料, **MDS-8-2**(1993).

(9) 北村隆行・大谷隆一・山中哲哉・屋代如月, 微小要素における粒界溝初成の原子シミュレーション, 日本機械学会論文集, A 編, **60**-580(1994), 2843-2848.

第5章　粒界拡散特性の評価

5.1　緒言

近年，加速度的なダウンサイジングと高速化が進みつつあるコンピュータの開発はLSI等の電子デバイスの高集積化技術によって支えられている．LSI中の配線として典型的に用いられる材料はアルミニウムであるが，その配線幅はサブミクロン ($< 1\mu$m) からサブハーフミクロン ($< 0.5\mu$m) と細くなっている．それに伴い配線長も100mにも達する程になっており，信頼性の向上が求められている．そこで問題点として顕在化しているのが，エレクトロマイグレーション (electromigration: EM) とストレスマイグレーション (stress induced migration, stress migration: SM) である．前者は高密度の電流における電子の流れ，後者は配線周囲を取り巻くパッシベーション膜と配線自体の熱膨張係数の差により生じる引張応力によって駆動される共にアルミニウム原子の拡散現象である．これらはとくに粒界や表面などの原子移動が容易に生じる部位で出現し易く，その結果ボイドなどを生じ断線に至ることもある．EMは1960年代から，SMは1984年にはじめて報告された現象であって，ともに比較的新しい問題であり，現在も精力的な検討が続けられている．これらのマイグレーション現象は粒界や表面または転位の近傍の原子構造に大きく影響を受けると考えられ，原子レベルでのそれらの機構の知見が必要とされている．前章で示したように粒界近傍の原子移動には特有の原子拡散機構が存在しており，局所的な拡散特性を評価する必要がある[(1)(2)]．本章では，EMやSMで問題となる粒界と表面の会合部近傍を原子モデル化してMD解析を行ない，拡散特性に関する評価を行なう．最初にSM・EM破壊の現象を簡単に紹介し，MD解析の結果について示す．

5.2　アルミニウム配線のSM・EM破壊現象

5.2.1　エレクトロマイグレーション

エレクトロマイグレーション (EM) は，配線を流れる電子が図5.1のような配線を構成するアルミニウムの原子核に衝突して原子移動が生じ，断線故障に至る現象である．EMによる原子移動が配線全体にわたり均一に生じる場合は，配線が一方向に全体として移動するだけであり，破断は生じないが，原子の拡散流束が不連続になる結晶粒界 (特に3つの粒界が会合している3重点) において，ボイ

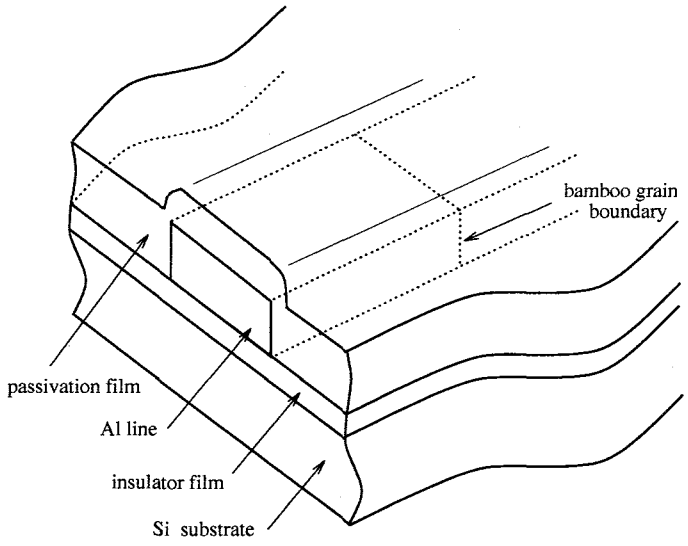


Fig. 5.1　Aluminum line in LSI

ドやヒロック(原子の盛り上がり)を生じる．原子拡散の駆動力である電子風力(electron wind force)の評価が困難であり，原子レベルでの解析はまだあまり行なわれていない[3]．アルミニウム配線のEM現象については宮内[4]，大西[5]による詳細な解説がある．

5.2.2　ストレスマイグレーション

ストレスマイグレーション(SM)は，LSIの製造行程での加熱行程中，製造後の加熱保管中，あるいは使用中に配線にボイドや断線が生じる現象であり，1980年代半ばにはじめて報告された．アルミニウム配線は，図5.1のように加熱行程を経て生成されるパッシベーション膜(層間膜)で周囲を覆われており，その熱膨張係数はアルミニウムよりも小さいため全体に温度低下が生じると引張の熱応力が配線に加わり，原子の移動の駆動力となる．

アルミニウム配線のSMによる破断の様子を模式的に図5.2に示す．サブミクロンオーダーのアルミニウム配線では粒界が竹の節のように配線を横断する，いわゆるバンブー構造となるのが特徴である．(a)配線に引張応力が加わることにより，(b)粒界近傍，とくに表面との会合部での原子拡散を生じ，(c)スリット型またはノッチ型のボイド生成と成長を伴いつつ，配線全体の破断に至るという順に進行する．

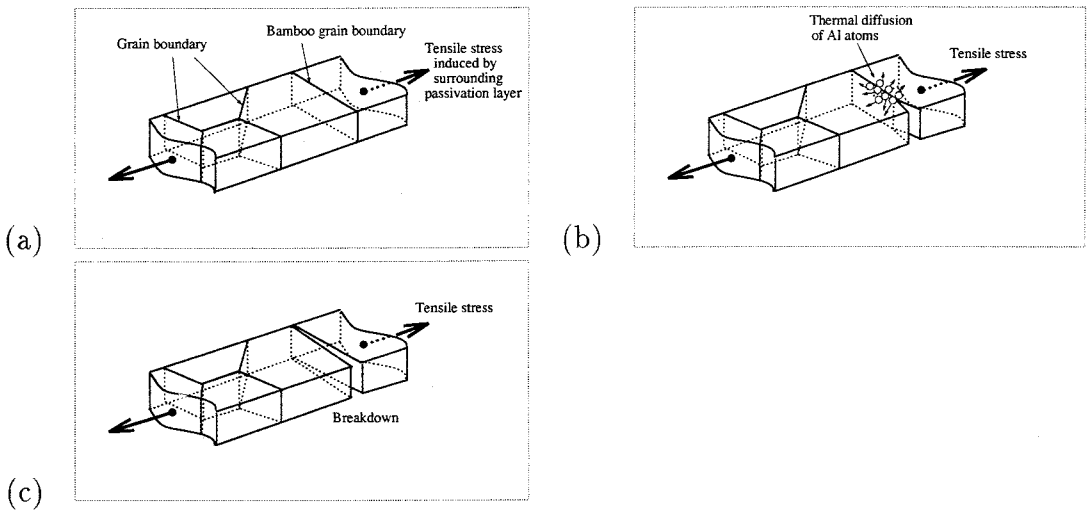


Fig. 5.2 Process of stress migration failure in aluminum lines (Void is nucleated and grows along the bamboo grain boundary ((a)→(b)→(c)).)

5.3 平均2乗変位と拡散係数

5.3.1 平均2乗変位と拡散係数の関係

拡散する原子が $x = x$ から $x = x + \mathrm{d}x$ に移動するとする．単位体積当たりの原子の個数を c とするとき，x 軸を法線とする面を単位面積，単位時間に通る原子の個数 $j(x)$ は，フィック (Fick) の法則により

$$j(x) = -D\frac{\partial c}{\partial x} \cdots\cdots (5.3.1)$$

で表わされる．ここで D は拡散係数である．$x + \mathrm{d}x$ と x を通る原子の数の差により $\mathrm{d}x$ 内の c が変化するので，

$$j(x) - j(x + \mathrm{d}x) = -\frac{\partial j}{\partial x}\mathrm{d}x = \frac{\partial c}{\partial t} \cdots\cdots (5.3.2)$$

となる．式 (5.3.1) と式 (5.3.2) から一次元拡散方程式，

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \cdots\cdots (5.3.3)$$

が得られる．$t = 0$ で N 個の拡散する原子が $x = x_0$ にあったとすると，式 (5.3.3) の拡散方程式の解 $c(x, t)$ は，

$$c(x,t) = \frac{N}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left\{-\frac{(x-x_0)^2}{2Dt}\right\} \cdots\cdots (5.3.4)$$

となる．t 時間内の x 方向の変位の2乗の平均は，

$$\begin{aligned}\langle (x-x_0)^2 \rangle &= \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \int_{-\infty}^{\infty} (x-x_0)^2 \exp\left\{-\frac{(x-x_0)^2}{2Dt}\right\} \mathrm{d}x \\ &= 2Dt \cdots\cdots (5.3.5)\end{aligned}$$

となる．式(5.3.5)は1次元に対応しているので，3次元での原子の変位 $(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)$ の2乗の平均は，

$$\begin{aligned}\langle \Delta r^2(t) \rangle &\equiv \langle (\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_0)^2 \rangle \\ &= 3\langle (x-x_0)^2 \rangle \\ &= 6Dt \cdots\cdots (5.3.6)\end{aligned}$$

で与えられる．上式で定義される $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ は時刻 t での平均2乗変位であり，アインシュタインの公式と呼ばれるこの式により拡散係数 D と関係づけられている．

5.3.2　平均2乗変位と拡散係数の求め方

式(5.3.6)では個々の拡散原子の移動が統計的に独立であることを仮定しており，時刻 t における原子の平均2乗変位をアンサンブル平均として求める必要がある．そこでエルゴード性を仮定して原子移動に比べて十分に長いが，巨視的に見ると十分に短い時間の統計平均として，MD計算によって得られる原子の座標 $\boldsymbol{r}_i$ から，

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N_s} \sum_{l=0}^{N_s-1} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} [\boldsymbol{r}_i(t+t_0+l\Delta\tau) - \boldsymbol{r}_i(t_0+l\Delta\tau)]^2 \cdots\cdots (5.3.7)$$

によって平均2乗変位を計算する．ここで，N_s は平均を取るステップ数，$\Delta\tau$ はサンプルの間の時間間隔，t_0 はサンプル開始時刻である．$\Delta\tau$ が大きいほどサンプルは互いに統計的に独立となり，N_s が大きいほど統計精度は上がる[6]ので，それらは計算時間との兼ね合いで決定する．

平均2乗変位 $\langle \Delta r^2(t) \rangle$ は時間に対してほぼ線形に増加し，式(5.3.6)から拡散係数はその勾配に比例するので，

$$D = \lim_{t\to\infty} \frac{1}{6t}\langle \Delta r^2(t)\rangle \cdots\cdots (5.3.8)$$

により拡散係数を求めることができる．実際の計算では無限大の時間の代わりに十分に長い有限の時間 t_c までの $\langle \Delta r^2(t)\rangle$ の変化を直線で近似してその傾きから D を求める．

5.4 バンブー粒界の原子構造のモデル化

MD 解析に用いる原子モデルとして図 5.3に示すものを用いる．2 つの結晶粒を

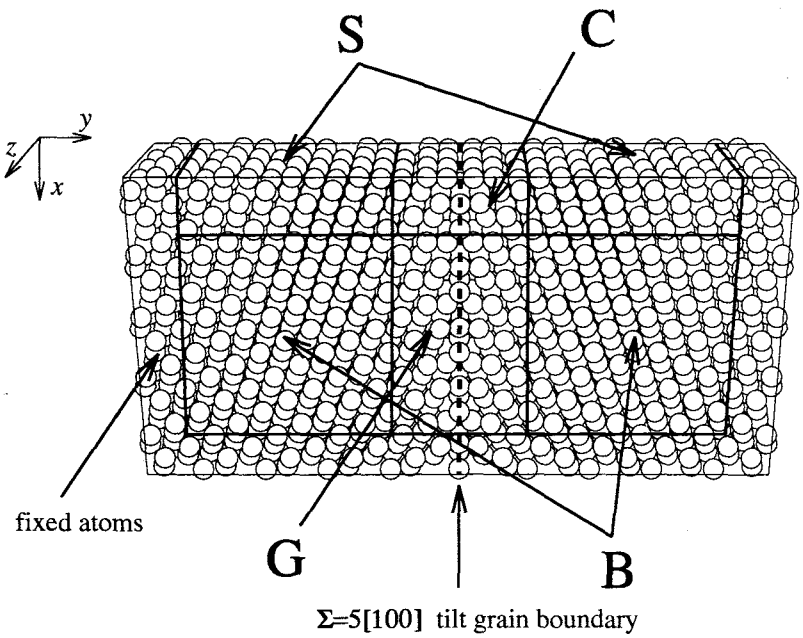


Fig. 5.3 Bamboo grain boundary model

[100] 軸の周りに方位差 36.87°回転して得られる $\Sigma = 5[100]$ 対称傾角粒界 (S.T.G.B.) を中央に配置する．傾き軸方向 (z 軸方向) への拡散の様子を明らかにするために，基本セルは z 方向には最小単位である格子定数 (a_0) の 4 倍の長さを取り，周期境界条件をあてはめる．x, y 方向には $\Sigma = 5$ 粒界の CSL(一辺の長さ $(\sqrt{10}/2)a_0$) をそれぞれ 5 個分と 10 個分とる．原子間ポテンシャルには第 2.3.1節で述べたアルミニウムに対する EMT ポテンシャルを用いる．第 2.3.3節において検討したように EMT ポテンシャルを用いた計算により得られる融点は実験値 (933K) よりも

かなり高くなるので，設定温度を500K~950Kにする．この温度範囲であれば結晶構造を保つことができる．

計算を始めるにあたって，第2.3.3節において圧力一定のMD法により得られた，完全結晶の各温度における格子定数を用いて原子を配置し基本セルを作成する．これは，熱応力の影響を無くした状態での拡散特性を調べるためである．引張応力を受けている状態での原子拡散については第5.5.6節において考察する．まずy方向の両端を固定しx方向には周期境界条件をとり，設定する温度(500K~950K)に一定に10ps間に保ちつつ安定な粒界近傍の原子配置を得る．

その後，x方向の周期境界条件を無くし，一方の表面は固定条件，もう一方は拘束を無くし，粒界が自由表面と交わる部分(会合部)を作る．このようにすると，このバンブー粒界のモデルに，図5.3に示すように粒界(G)・表面(S)・粒界と表面の会合部(C)・バルク(B)のそれぞれ異なった特徴を持つ4領域が含まれることになる．以後，拡散特性を表わす量の評価はそれぞれの領域に分けて行なうことにする．拡散特性を求めるためのMD計算では拡散の素過程である個々の原子の運動をそのまま追跡することが好ましいと考えるので，系の温度制御を行なわないことにする．計算に用いた諸量を表5.1に示す．

Table 5.1　Values for calculation

	unit	value
The number of atoms		2000
Simulation time	ns	0.4
Time step	fs	2.0
Temperature range	K	500.0 ~ 950.0
Interatomic potential		EMT potential for aluminum[7]

5.5　解析結果と考察

5.5.1　原子移動の機構

SMには高温モードと低温モードがあり，その分岐温度はおよそ300°C(573K)程度であるといわれている[8]．この温度は多結晶体でクリープ変形が活性化する融点の半分の温度と同程度であり，SMにおいても粒界の特性の検討が重要であることを示唆している．

図5.4は，温度範囲500K～950Kの場合での，13000ステップ(26.0ps)ごとの原子の位置を各々直線で結んで得られる軌跡を(a)xy面，(b)yz面に投影したものである．直線が集中して黒く見える部分で多量に原子移動が生じている．500Kでは，会合部と表面および粒界の一部で比較的大きな原子移動が認められるだけであるが，温度が上がるに従い粒界領域や表面領域へ原子移動の激しい部分が拡大する．図(b)でz軸方向に8層ある(002)面の原子層から飛び出している原子の軌跡は，実際の計算では周期境界条件により逆側からセルの内部へ戻るが，原子の移動を明確にするためにこのように表示した．

図5.5は粒界面内の原子の軌跡をxz面に投影したものである．ただし，図5.4とは異なり，粒界近傍で生じる特徴的な原子移動を見るために，最初に粒界領域に存在し，かつ1ジャンプ以上移動した原子の軌跡のみを描いている．500Kでは連鎖的な原子移動が一部で生じるだけであるが，575K以上になると原子移動が盛んになり，隣接原子への移動経路としてxz面の投影図上で六角形を形成するようなものが選ばれる．$\Sigma=5$[100]S.T.G.B.では，粒界面を中心に約a_0の幅の領域にカイト構造と呼ばれる周期構造を持っており，それを構成する原子と空孔の位置交換によって拡散が進行すると言われている[9]．図5.6は500Kでの$\Sigma=5$[100]S.T.G.B.の緩和構造において，粒界面から$\pm y$方向にそれぞれ$a_0/2$の領域内にある原子のうちお互いに第1隣接の関係にあるもの同士を線で結び，(a)xy面，(b)xz面にそれぞれ投影したものである．この領域内にカイト構造を作る原子が全て含まれている．図5.5に示された規則的な原子の移動経路と図5.6で予測される拡散経路とを比較すると，経路のパターンが部分的に一致し，原子移動の素過程が第1隣接距離にある原子と空孔との位置交換であることが示されている．これは液体状態での拡散のようなランダムな移動とは対照的であり，粒界拡散の特徴であるといえる．

5.5.2 粒界，表面，会合部の構造変化

温度の上昇に伴う結晶構造の失われ方の領域による違いを調べるために，

$$S(\boldsymbol{k})=\frac{1}{N_a^2}\sum_{j=1}^{N_a}|\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}_j)|^2 \cdots\cdots (5.5.1)$$

として計算される量を各領域ごとに評価する．ここで，N_aはそれぞれの領域に含まれる原子数である．$S(\boldsymbol{k})$が0に近づくほど，逆格子ベクトル$\boldsymbol{k}$で表わされる周期を持つ結晶構造が失われていると考えることができる．式(5.5.1)は原子配

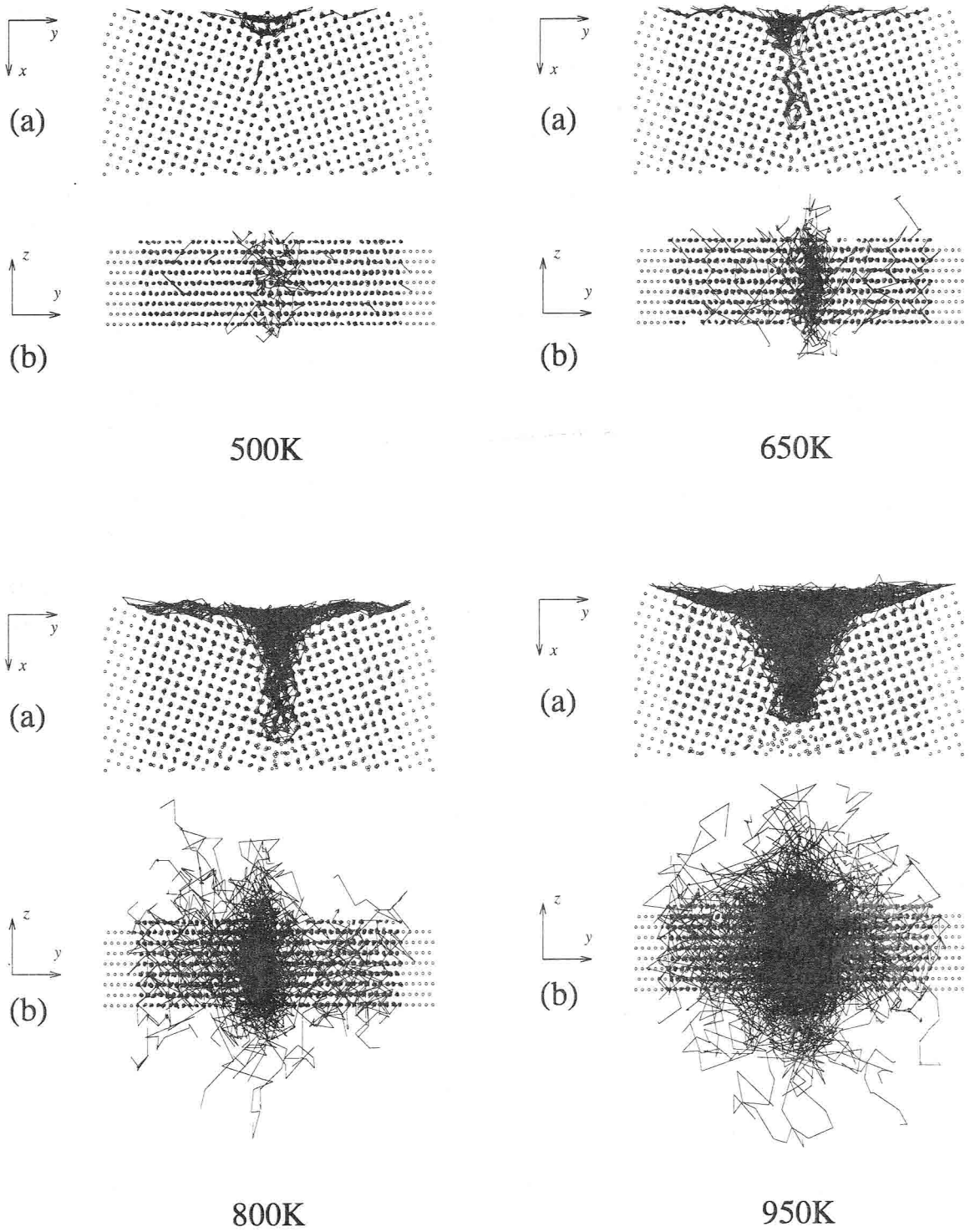


Fig. 5.4　Trajectory of atoms(projection on (a)xy plane and (b)yz plane)

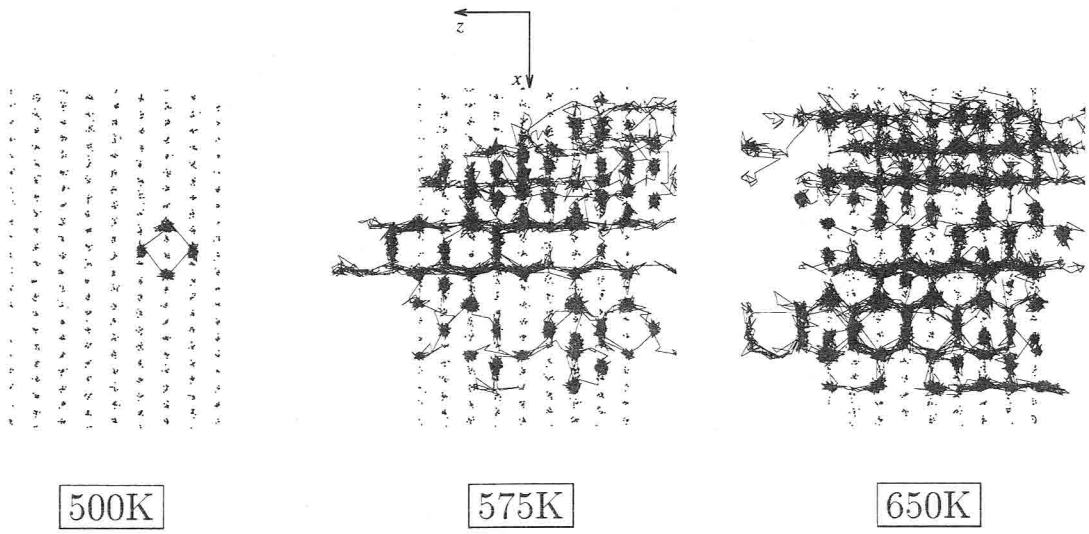


Fig. 5.5 Trajectory of atoms initially in G-region(projection on xz plane)

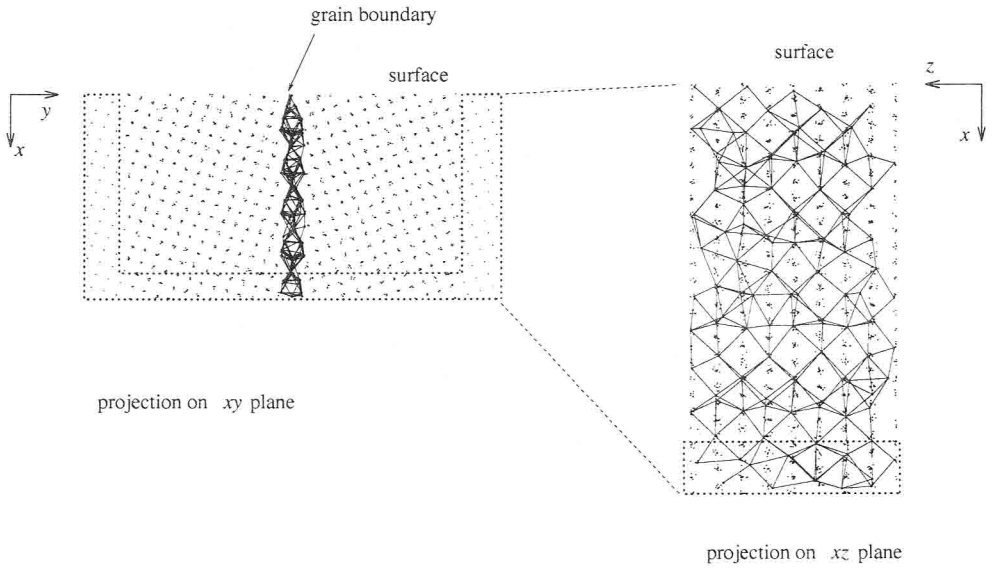


Fig. 5.6 Possible paths of atomic migration near the grain boundary (Line segments connecting atoms have the length less than 1st neighbor distance.)

置のスナップショットから求めることを意味し，そのアンサンブル平均である静的構造因子に準ずる量として，瞬間瞬間の結晶構造の秩序性の評価が可能であると考えられる．粒界は結晶方位が不連続になっている領域であるので，逆格子ベクトル$\boldsymbol{k}$の値のとり方によっては温度に関わらず，S値が小さくなる可能性がある．$\Sigma = 5$[100]S.T.G.B.は，傾き軸方向(z方向)に(002)面が一様に積み上がった周期性のある構造になっているので，$\boldsymbol{k}$を$\frac{4\pi}{a_0}(0,0,1)$とすれば温度による構造の乱れのみを抽出することができる．

各温度における$S(\boldsymbol{k})$の値は図5.7のようになる．図中，第2.3.3節で用いた完全

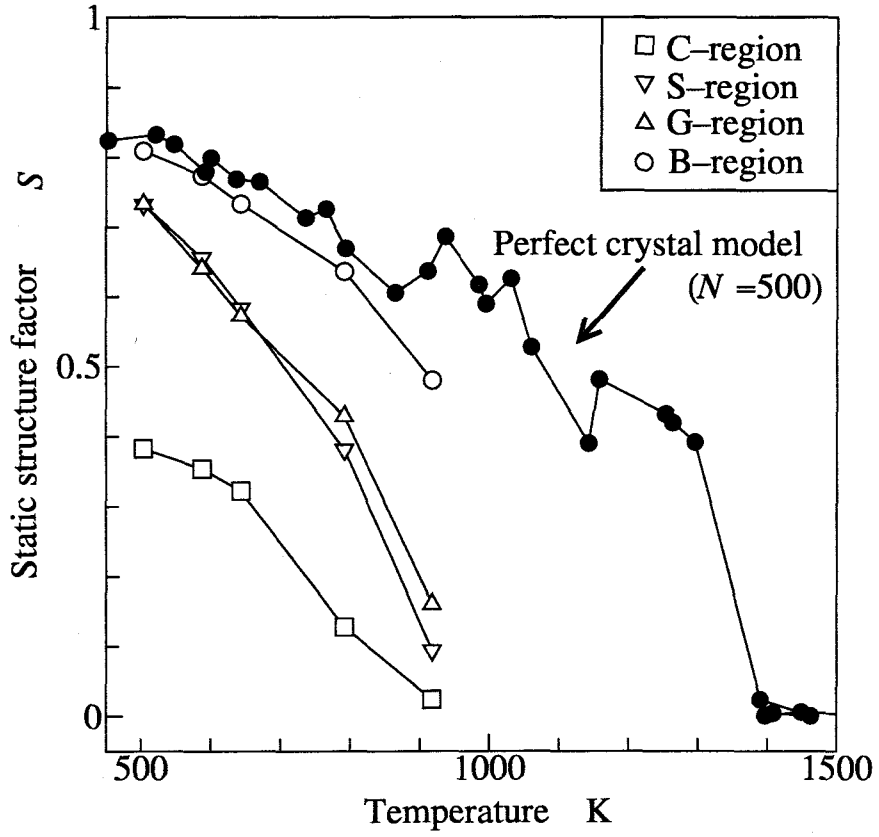


Fig. 5.7　Instantaneous static structure factor S

結晶モデルが融解する温度までのS値を実丸(●)で示している．同じく完全結晶に近い構造を持つこのバンブー粒界モデルのB領域(バルク部分:○で示す)ではほぼ同様の傾向となるが，G領域(粒界部分:△で示す)やS領域(表面部分:▽

で示す) では高温での S 値の低下が著しい．C 領域 (会合部:□で示す) の S 値は 500K で 0.5 以下となっており，全ての温度域で他のどの領域よりも S 値が小さい．950K では，S 領域と G 領域の S 値は C 領域の値に近づいており，ほぼ結晶構造が失われて融解状態となっていると見られる．

5.5.3 原子のジャンプの定量的評価

拡散の素過程は，原子とそれに隣接する格子の位置にある空孔の間の位置交換であることが，図 5.5 に示した原子の軌跡から推測される．f.c.c. の結晶構造では空孔 1 つあたり 12 の第 1 隣接原子からのジャンプが生じる可能性があり，第 4.4節で説明したジャンプ数のカウント法を用いて定量的に評価できる．ここでは計算中 2000fs ごとに原子の位置を調べ，原子のジャンプ距離の単位である第 1 隣接原子間の距離 (f.c.c. 構造では，$(\sqrt{2}/2)a_0$) を移動した場合を 1 ジャンプとカウントする．このような扱いをすると，原子のジャンプは格子振動の周期と同じオーダーの数百 fs で完了する現象である (図 4.4) ので，2000fs 以内に複数のジャンプをして元の位置に戻る場合には，それらの運動が相殺されカウントされないことに注意しなければならない．

図 5.8にジャンプの累積数の 0.4ns までの時間変化を示す．図 (a) の C 領域，図 (b) の S 領域，図 (c) の G 領域では多量のジャンプが生じ，時間に対して線形に累積数が上昇する．図 (d) の B 領域ではジャンプは稀にしか生じない．表 5.2には 0.4ns 間にカウントされた各温度での各領域のジャンプ数とジャンプした原子数を示す．N_jを全体のジャンプ数，N_{ja}をジャンプした原子数とする．比 N_j/N_{ja}が 1.0 以上の値をとることから，原子のジャンプが多量に生じる C,S,G の各領域では 1 つの原子が複数のジャンプを行なうことがわかる．これらの領域間の原子移動も生じているため，ある瞬間に各領域に存在する原子数よりも N_{ja}のほうが多くなる場合がある．ジャンプした原子 1 つあたりのジャンプの頻度 (単位時間あたりの量) の温度依存性を各領域について調べると図 5.9のようになる．縦軸にジャンプの頻度 (対数尺)，横軸には実験により得られる融点 (T_m^{exp}) で正規化した温度の逆数をとる．ジャンプ頻度と温度とはアレニウス (Arrhenius) 型の関係となることがわかる．

図 5.10には，同一の原子に生じるジャンプの時間間隔の分布を示している．温度が低くジャンプの総量が少ない場合 (500K) は，時間間隔がランダムな傾向を示すが，比較的高温 (650K,800K,950K) では，温度が上がるにしたがって短間隔でジャンプする割合が大きくなり，連続ジャンプが生じ易くなる．

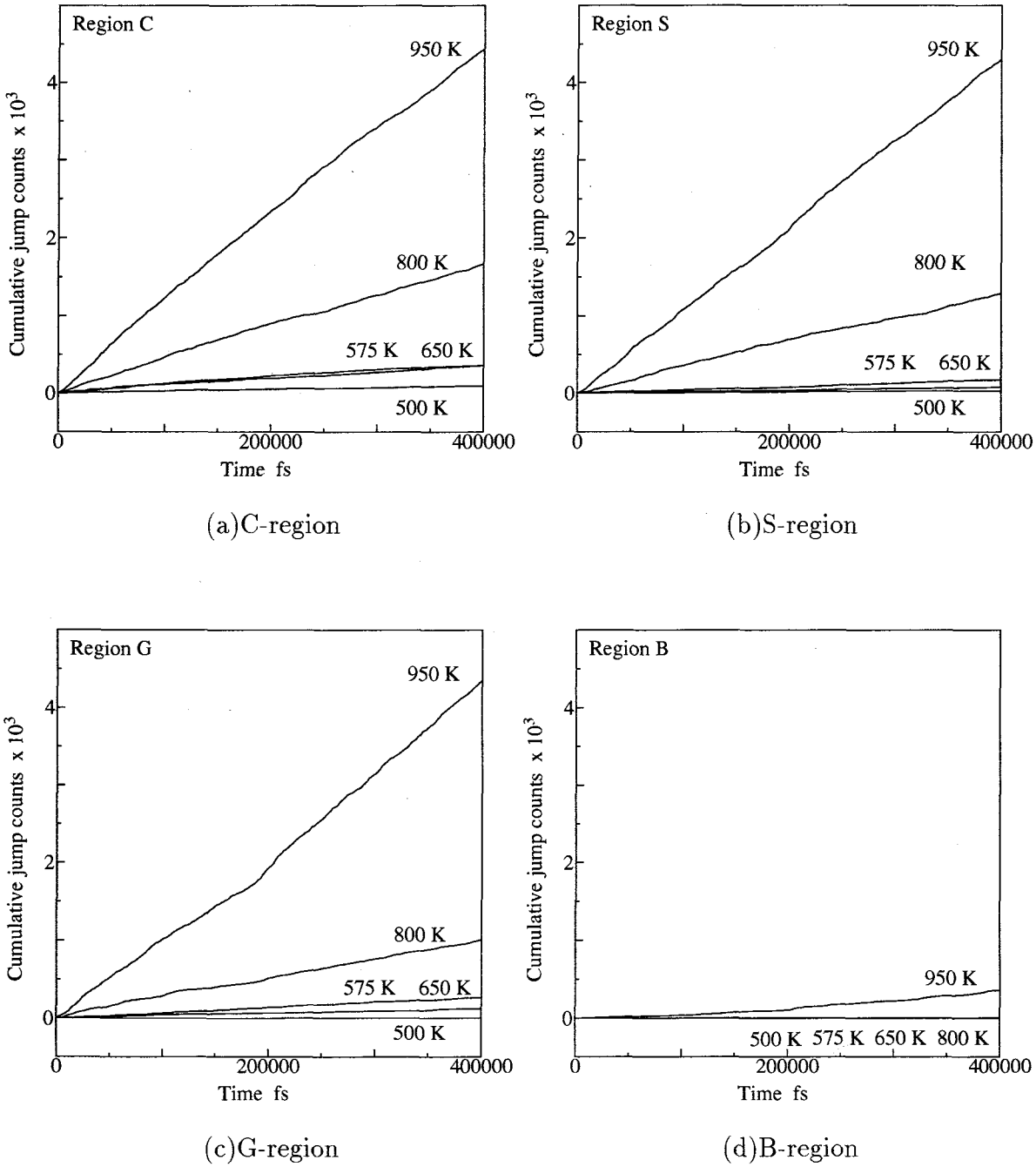


Fig. 5.8 Regional dependence of cumulative counts of jump

Table 5.2 Counts of jump and the number of atoms involved in jump during 0.4ns

temperature	C-region			S-region		
[K]	N_j	N_{ja}	N_j/N_{ja}	N_j	N_{ja}	N_j/N_{ja}
500.0	93	38	2.5	29	14	2.1
575.0	357	65	5.5	81	43	1.9
650.0	362	63	5.7	177	64	2.8
800.0	1667	136	12.3	1286	167	7.7
950.0	4436	281	15.8	4312	332	13.0
temperature	G-region			B-region		
[K]	N_j	N_{ja}	N_j/N_{ja}	N_j	N_{ja}	N_j/N_{ja}
500.0	4	4	1.0	0	0	–
575.0	127	62	2.0	0	0	–
650.0	267	82	3.3	0	0	–
800.0	1009	188	5.4	7	7	1.0
950.0	4345	392	11.1	360	200	1.8

N_j: the number of jumps , N_{ja}: the number of atoms involved in jump

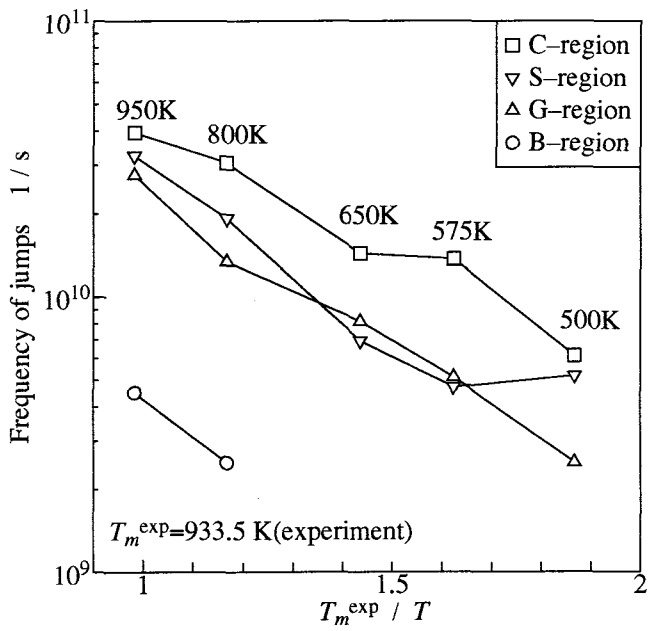


Fig. 5.9 Regional dependence of frequency of jumps

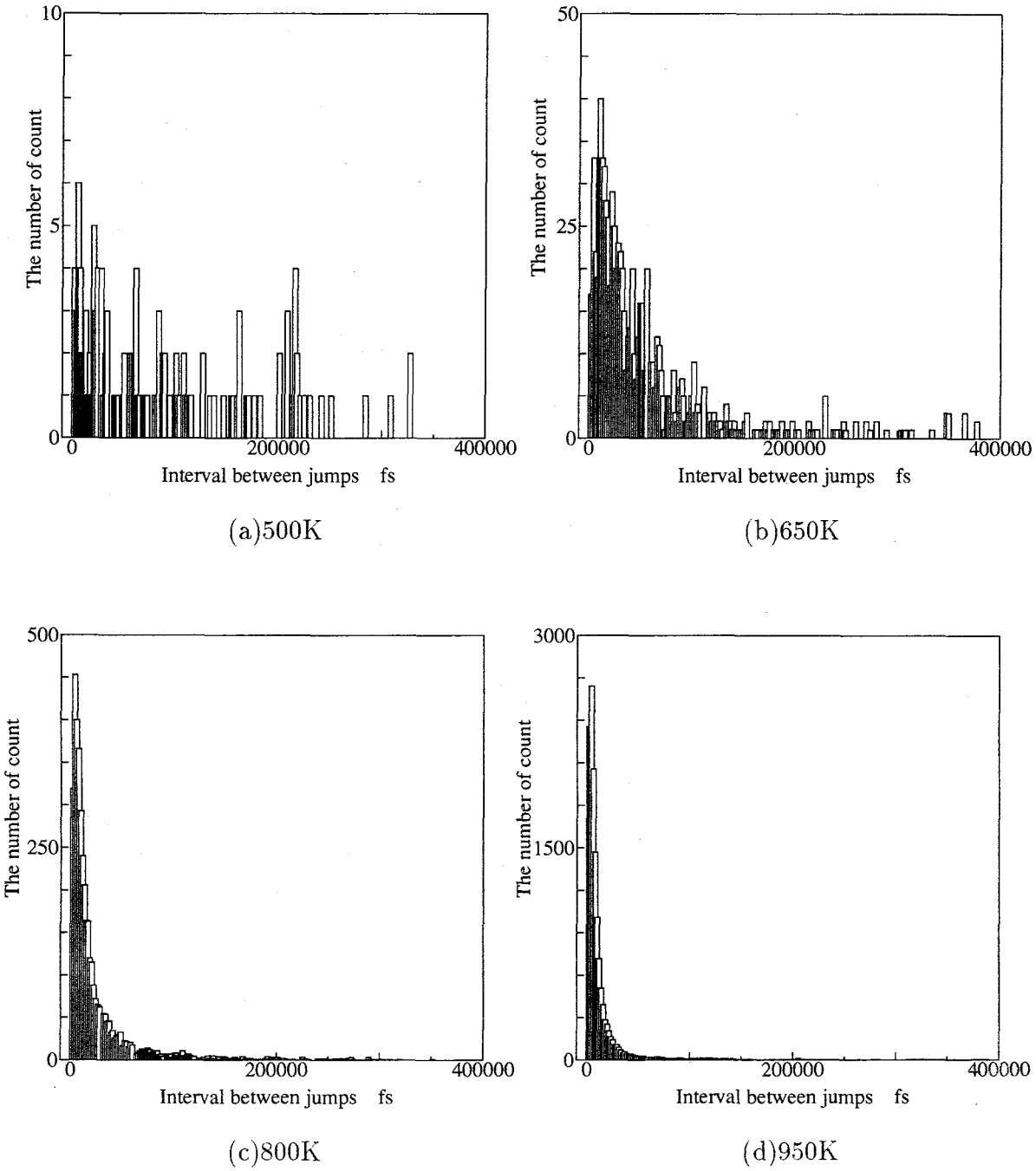


Fig. 5.10 Interval time between jumps (Range of vertical axis in each figure is not same.)

5.5.4 平均二乗変位と拡散係数の評価

原子の自己拡散係数を式(5.3.7)で求められる平均二乗変位(MSD)から評価する.

図5.11に, 650KにおけるG領域のMSDの時間変化を示す. おおよそ時間に対

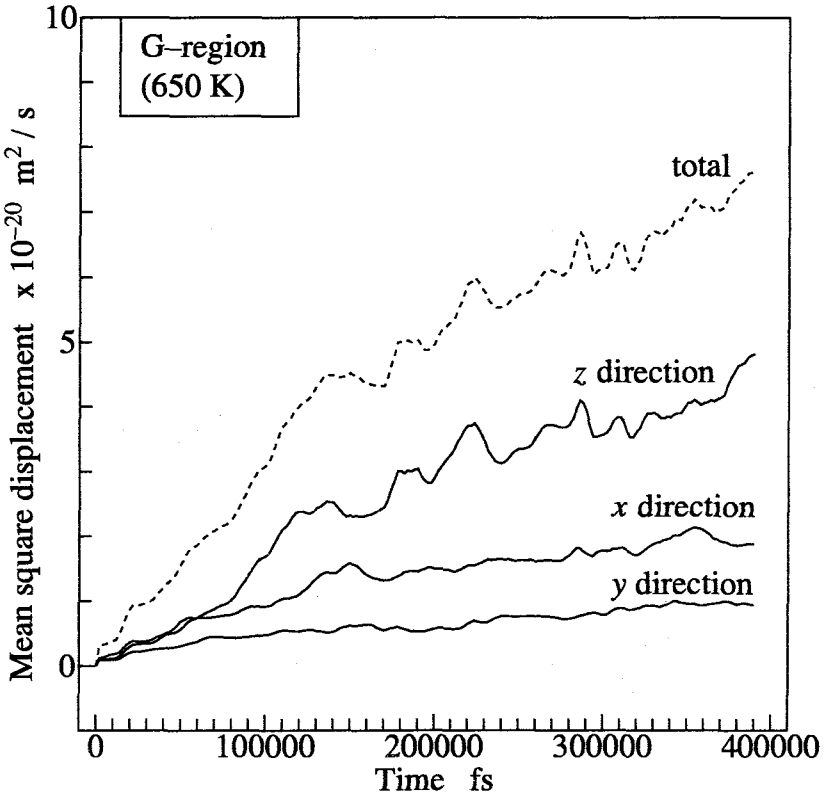


Fig. 5.11 Directional dependence of MSD in G-region (650K)

して線形的な増加を示している. ここで$\Delta\tau$は40fs($=20\Delta t$, ここでΔtはMDの時間ステップ), N_sは200サンプルとしている. 各座標方向にMSDの傾きを見ると, $z>x>y$の順になっており, 傾き軸(z軸)方向がとくに大きい. Kwokらによる粒界面内の2方向に周期境界条件を用いた計算によっても, $\Sigma=5$[100]S.T.G.B.ではとくに傾き軸方向([100]方向)への原子のジャンプが著しいことが示されている[9]. $\Sigma=5$[100]S.T.G.B.は大角粒界に属しその転位構造を特定することは難しいが, 仮に小角粒界と同様に転位線が傾き軸方向になっているとすると, 転位線の方向に沿って拡散が多量に生じるパイプ拡散現象と類似の機構によりz方向への拡散量が最も多くなることを解釈することができる. またここで用いたモデ

ルではx方向には周期境界条件を課しておらず，一方が固定条件となっているために拡散が生じにくいことも影響していると考えられる．

領域によっては属する原子数が少ない場合があるため，式(5.3.7)を用いて平均をとってもMSDが振動する場合がある．各領域の拡散係数を算出する際には，MSDの時間に対する傾きを最小2乗法によって求めて，式(5.3.8)を適用する．得られる拡散係数を温度の逆数に対してプロットすると，図5.12のようになり，(C領域) > (S領域) ≒ (G領域) > (B領域) の順の大小関係を持つ．図の横軸は実

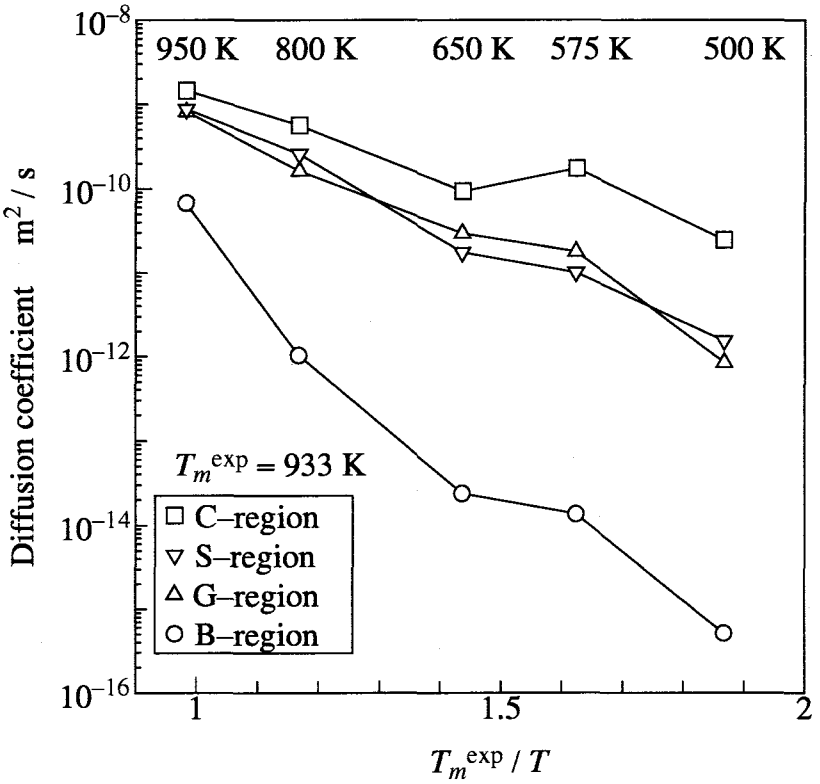
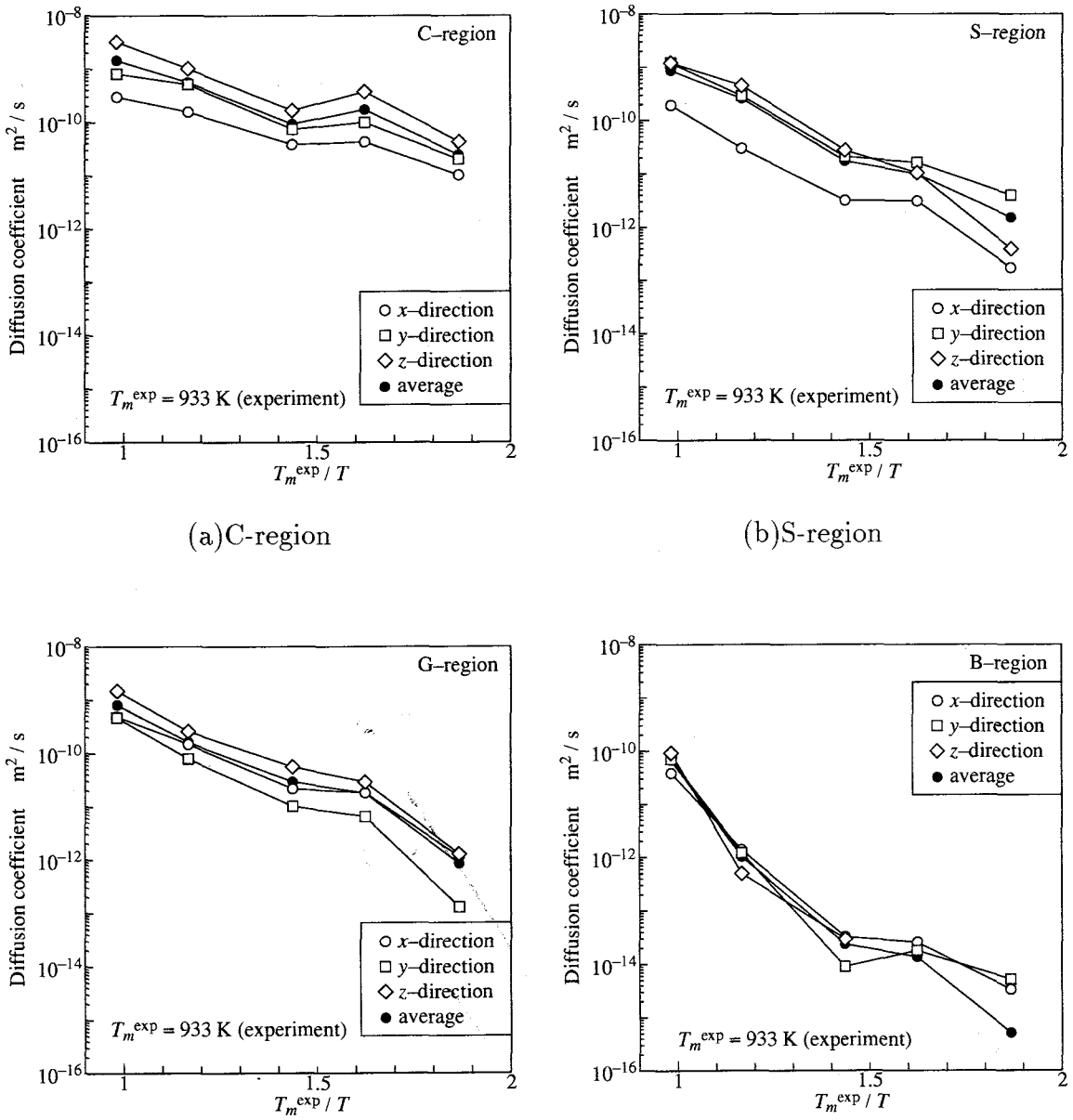


Fig. 5.12　Regional diffusion coefficient

験により得られた融点T_m^{exp}で正規化した温度の逆数としている．図5.13は各領域での方向別の拡散係数の温度依存性を示す．表面と粒界では，拡散係数の異方性が異なり，G領域では$z > x > y$，S領域では$z \fallingdotseq y > x$となる．これより，表面では面(yz面)内方向への拡散が支配的であり，粒界では粒界面の面(xz面)に沿う方向への拡散が支配的であることがわかる．また，C領域では$z > y > x$となり，表面と同様の拡散係数の異方性を示している．B領域では顕著な異方性は認められない．



(a)C-region (b)S-region

(c)G-region (d)B-region

Fig. 5.13 Anisotropy of diffusion coefficient

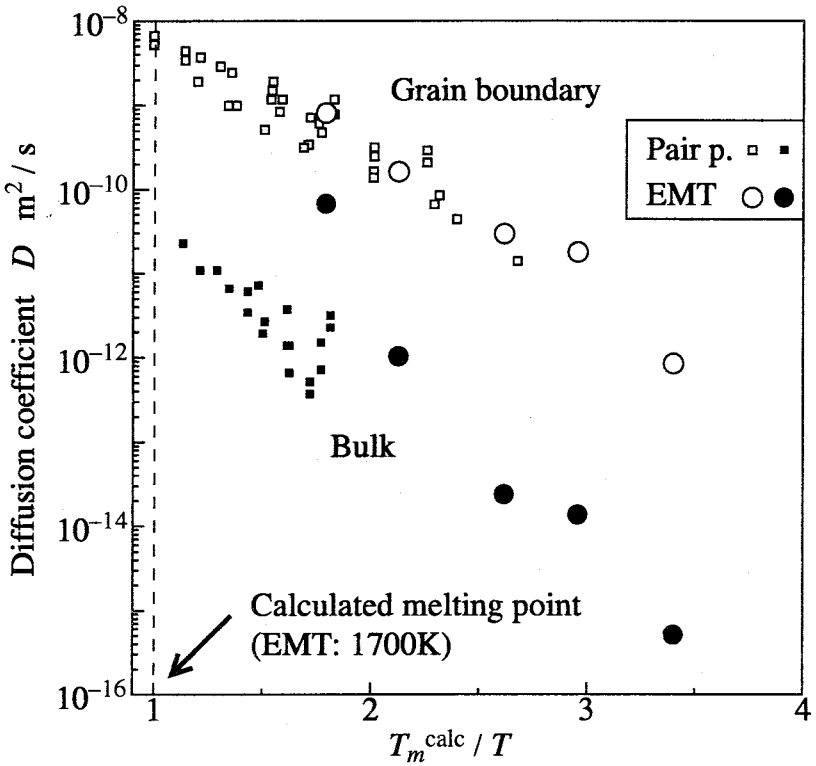


Fig. 5.14 Comparison of diffusion coefficient calculated by EMT(○, ●) with by pair-wise potential (□, ■)[10]

Plimpton らが計算したアルミニウムの2体間ポテンシャルを用いた粒界とバルクの拡散係数[10]と，本研究で得られたG領域とB領域の拡散係数とを比較すると図5.14のようになる．Plimpton らは体積一定の下で評価した融点温度を用いて横軸の温度の逆数を無次元化しているので，第2.3.3節で圧力一定の条件下で求めたものとは別に，EMT を用いて同様の計算を行なって融点を評価する．そのために，体積一定の条件の下に，第2.3.3節で用いた500個の原子からなる完全結晶の計算セルに初期条件として与える運動エネルギーの全体量を変化させ，全エネルギーを保存するMD計算を行なう．図5.15は，式(5.5.1)から求められる S 値と系の温度を10ps間で平均し，全エネルギーに対してプロットしたものである．S 値が急激にほぼ0まで落ちる部分(約-2.23×10^{-16}J)の温度は約1600Kから1800Kの間の範囲にある．そこで，体積一定の場合の融点として，その範囲のほぼ中間の値である1700Kを採用する．これは圧力一定の条件で得られる融点(1320K)よりもやや高い．図5.14ではこの融点温度を用いて温度を無次元化して

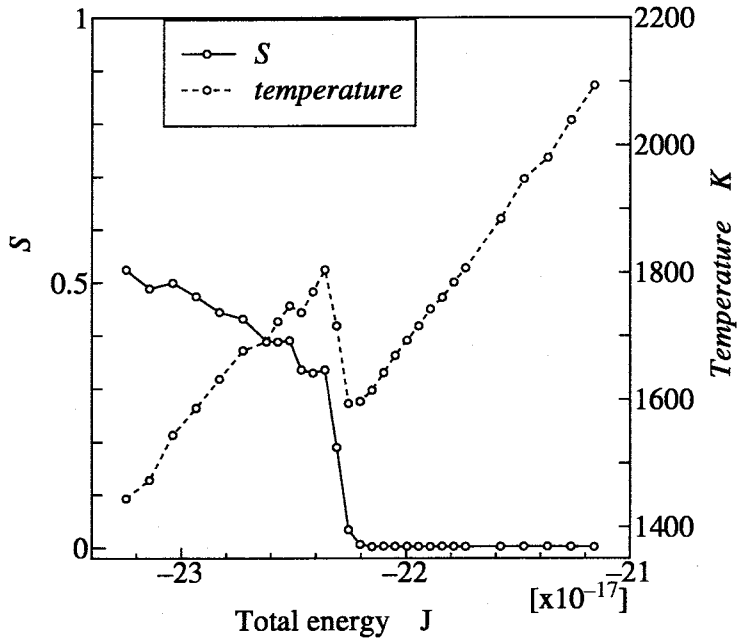


Fig. 5.15 Dependence of S and temperature on total energy (S and temperature are averaged over 10ps.)

いる．図5.14では，B領域に対しては高い温度で拡散係数の値がやや上側にそれているが，G領域に対しては，EMTによる本計算結果と2体間ポテンシャルによる結果はほぼ同じ値を示す．

5.5.5 領域別の活性化エネルギーの評価

拡散係数Dと温度Tの間に，

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right) \cdots\cdots (5.5.2)$$

というアレニウス型の関係を仮定して，シミュレーション結果より原子自己拡散の活性化エネルギーQを評価する．ここで，k_Bはボルツマン定数，Tは絶対温度であり，D_0は定数である．表5.3にその結果を示す．

拡散係数との逆の大小関係，(C領域) < (S領域) ≒ (G領域) < (B領域) を持ち，最も拡散し易い領域である会合部での活性化エネルギーはバルク部分に対するものの約1/3となる．

Table 5.3 Regional activation energy for diffusion

region	C	S	G	B
activation energy Q [eV]	0.341	0.579	0.578	1.008

5.5.6 ひずみを付加した下での拡散

これまでの結果では各設定温度で熱応力が生じないような適切な格子定数を用いて計算を行なったが，SMの現象では熱応力に起因するひずみが加わる状態での原子拡散が問題となることが多い．そこで，ひずみが原子の拡散量に及ぼす影響を調べる．熱膨張によるひずみに加えて$\varepsilon = \pm 1\%$程度のひずみを図5.16のように x, y, z の3方向に等方的に加えて，熱平衡状態を得た後，表5.1の条件の

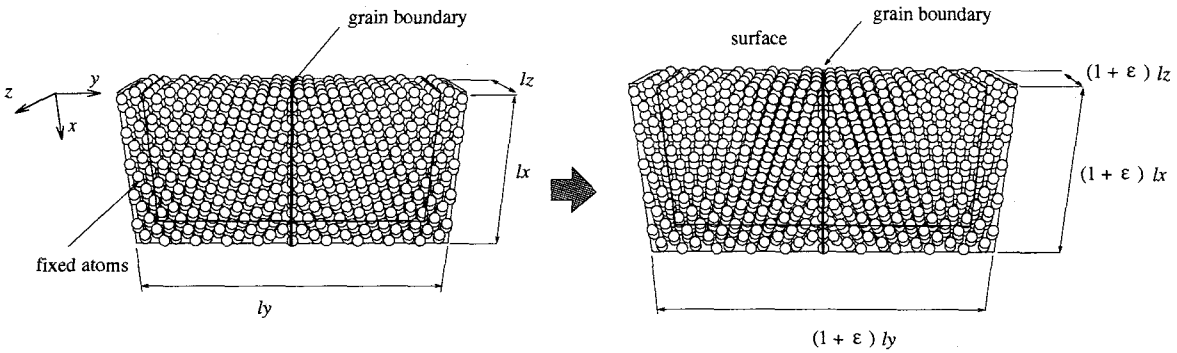
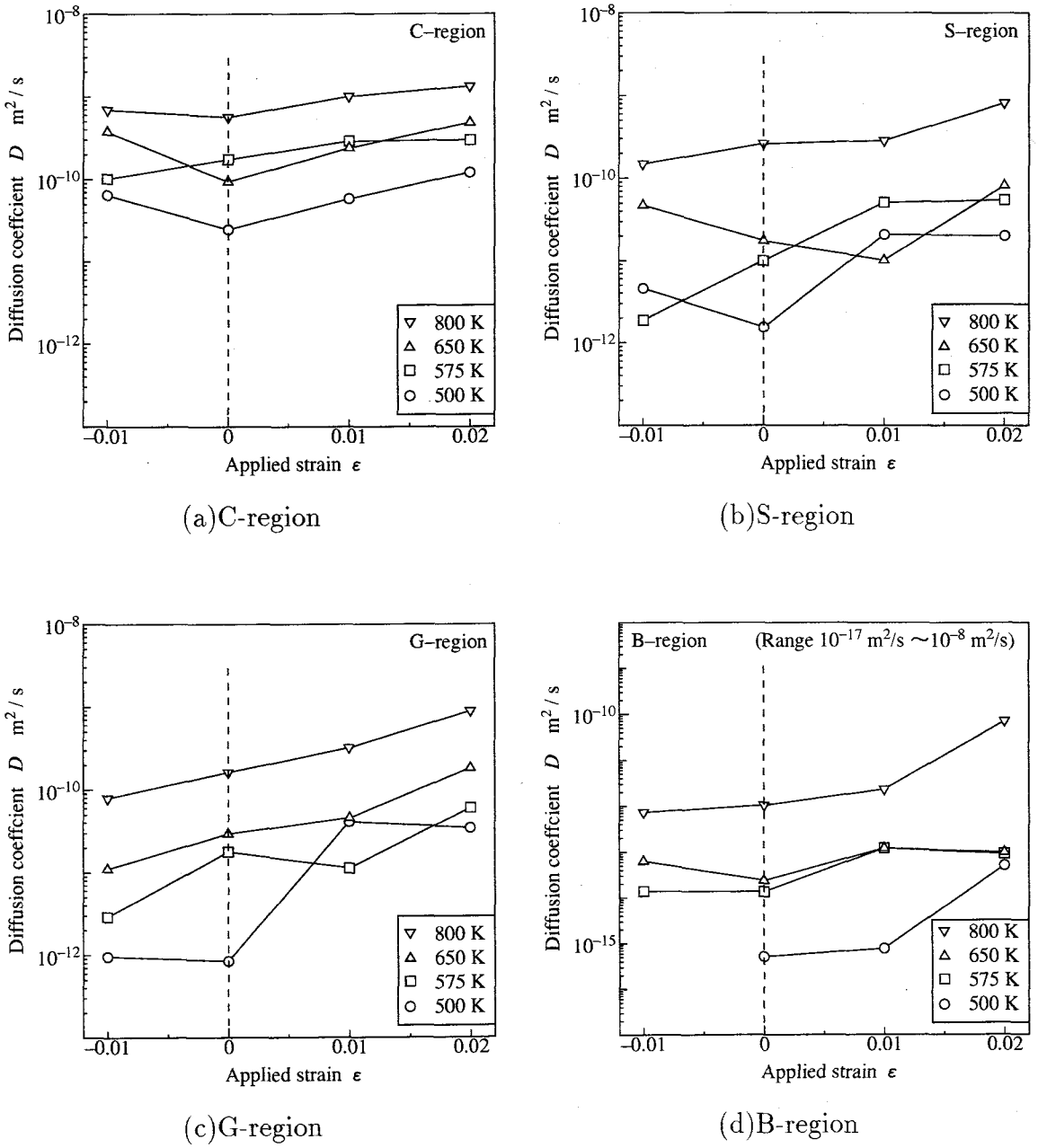


Fig. 5.16 The model subjected to homogenous tensile ($\varepsilon > 0$) or compressive ($\varepsilon < 0$) strain

下で系の温度を制御しないMD計算を行なう．

各領域ごとの拡散係数とひずみの関係を図5.17に示す．図(a)，(b)，(c)の縦軸は $1.0 \times 10^{-13} \sim 1.0 \times 10^{-8}\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$ の範囲の対数尺としているが，図(d)に示したB領域の場合のみ極端に拡散係数の値が小さいために縦軸の値の領域を $1.0 \times 10^{-17} \sim 1.0 \times 10^{-8}\mathrm{m}^2/\mathrm{s}$ と拡大している．拡散係数は図(a)のC領域を除いて圧縮のひずみに対しては減少，引張のひずみに対しては増加する傾向がある．図(c)のG領域でのひずみによる増加が顕著であり，とくに高温(650K,800K)ではほぼ直線的な対応関係が得られ，この場合は拡散係数がひずみに対して指数



(a)C-region (b)S-region

(c)G-region (d)B-region

Fig. 5.17 Strain vs. diffusion coefficient

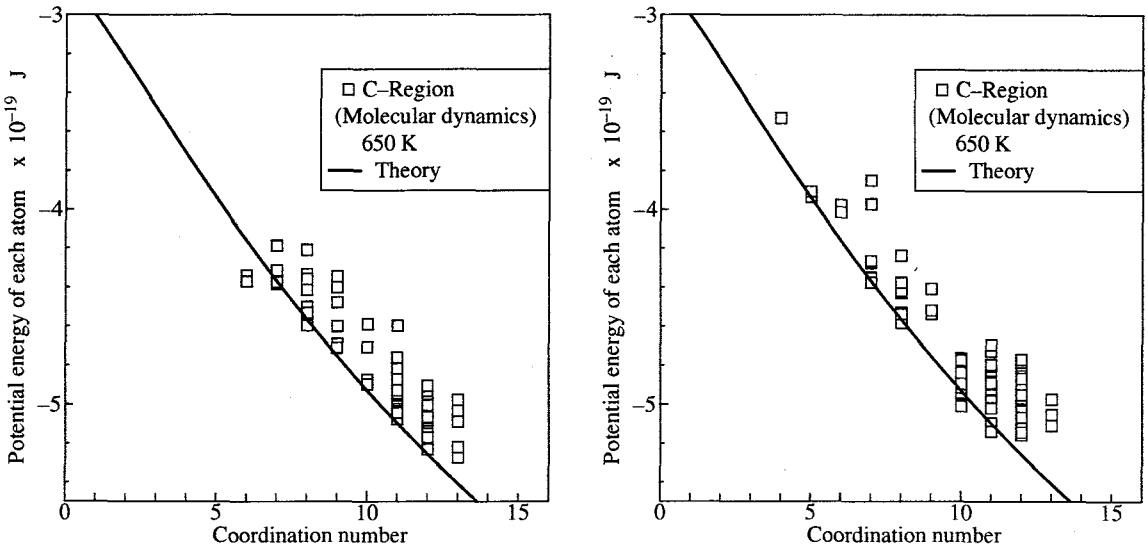
関数的に変化することがわかる．

ひずみによる拡散係数の増加は原子の密度の減少がその一因であると考えられる．それを考察するために，ひずみ付加に伴う配位数の変化を調べる．配位数は第1隣接殻内に含まれる原子の数であり，完全なf.c.c.構造ではどの原子も12となる．EMTでは個々の原子の持つポテンシャルエネルギーは相互作用する第1隣接原子の数によって近似的に決まるので，原子の配位数とエネルギーとの間に簡単な関係が成立する[11]．図5.18，図5.19，図5.20，図5.21は，650Kにおける(a) ひずみ量$\varepsilon = 0$の場合と(b) ひずみ量$\varepsilon = 2\%$の場合での，各領域に属する原子のポテンシャルエネルギーと配位数の関係を示している．　図中，実線が理論的予測値を示す．MD計算の結果には運動エネルギーの効果があるために，ポテンシャルエネルギーは理論値よりも大きくなる傾向がある．また，表5.4にはそのときの配位数の平均，最小，最大，最大と最小の差を示している．

Table 5.4　Maximum, minimum and average coordination number

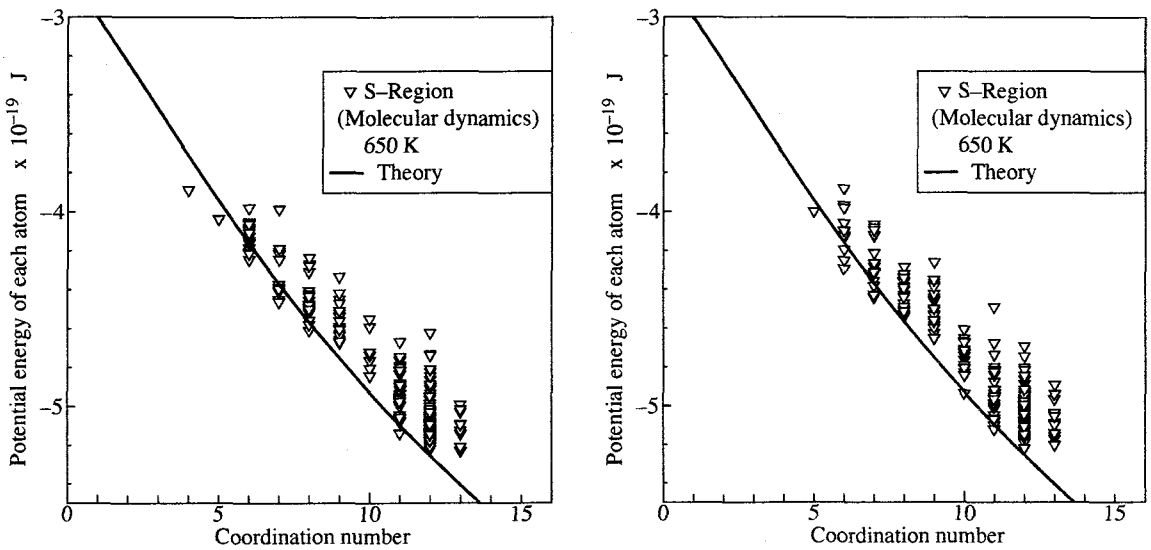
region	strain (%)	average	minimum	maximum	difference
C	0.0	10.59	6	13	7
	1.0	10.11	6	13	7
	2.0	10.08	4	13	9
S	0.0	10.60	4	13	9
	1.0	10.59	5	13	8
	2.0	10.42	5	13	8
G	0.0	11.66	9	14	5
	1.0	11.53	8	13	5
	2.0	11.64	5	14	9
B	0.0	12.00	11	13	2
	1.0	11.99	11	13	2
	2.0	11.91	9	13	4

図5.18，図5.19のC領域やS領域ではひずみ量が0の状態で配位数の小さい原子が存在しており，2%のひずみが加わった状態でもあまり変化しない．また，図5.21のB領域では2%のひずみが付加された状態でも極端に配位数の小さな原子は現われてこない．それらに対して図5.20のG領域では表5.4にあるように，ひずみ量0での配位数の散らばりの範囲は12 ± 3以内にあり比較的小さいが，ひずみが加わると全体の平均配位数の変化は小さいにも関わらず，取る値の範囲が



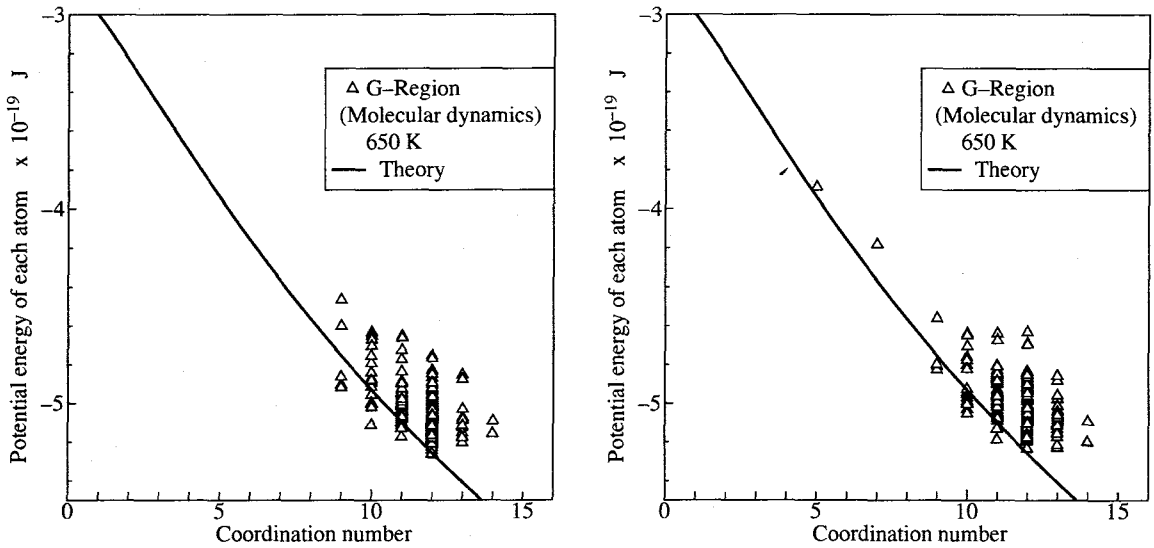
(a)average strain $\varepsilon = 0$ (b)average strain $\varepsilon = 2\%$

Fig. 5.18 Coordination number vs. potential energy of individual atoms in C-region



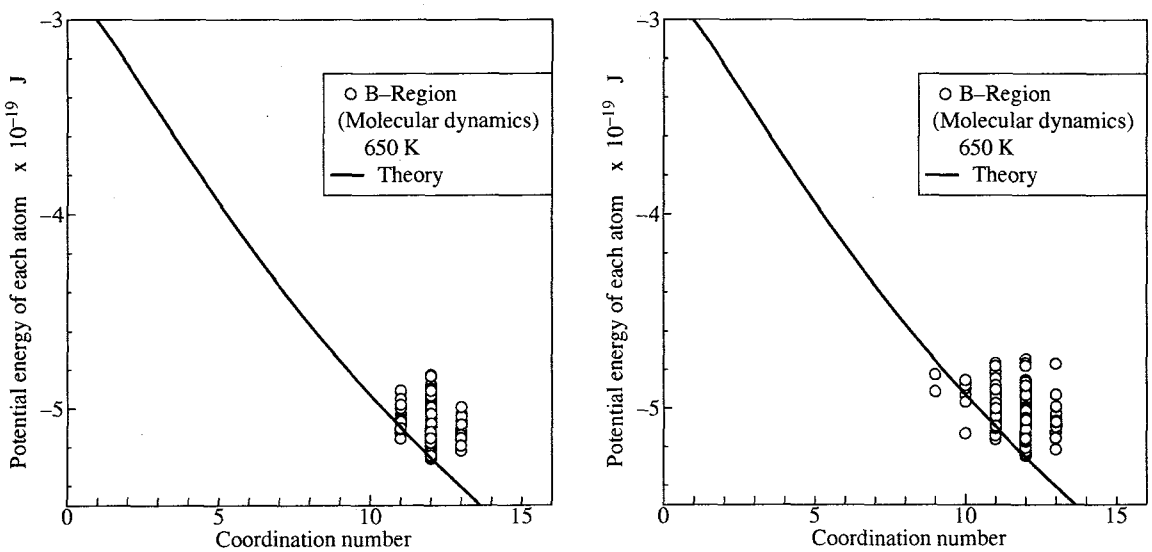
(a)average strain $\varepsilon = 0$ (b)average strain $\varepsilon = 2\%$

Fig. 5.19 Coordination number vs. potential energy of individual atoms in S-region



(a)average strain $\varepsilon = 0$ (b)average strain $\varepsilon = 2\%$

Fig. 5.20 Coordination number vs. potential energy of individual atoms in G-region



(a)average strain $\varepsilon = 0$ (b)average strain $\varepsilon = 2\%$

Fig. 5.21 Coordination number vs. potential energy of individual atoms in B-region

広がり (5~14), 極端に小さい配位数を持つ原子が部分的に現われる.

C, S 両領域では比較的拘束が少なく原子が自由に移動できるので, 空孔機構以外の原子移動機構が生じ, その機構はひずみの影響をあまり受けないものであることが予想される. 一方, G 領域は内部にあり原子移動が制約されているため空孔機構に支配されており, 図 5.20や表 5.4のように, ひずみの影響が顕著に現われると考えられる.

5.6 粒界の整合性の拡散係数への影響

粒界拡散の素過程である原子移動が主に空孔機構に支配されているとすると, 粒界の原子構造が拡散特性に多く影響する. そこで本節では第 2.5節で扱った [100]S.T.G.B. と [110]S.T.G.B. の粒界拡散係数を評価し, 粒界の整合性の影響を考察する.

5.6.1 計算モデル

ここでは粒界領域のみの原子拡散に注目することとし, 図 5.22のような xz 面に平行に粒界面があり, x, z 方向共に周期境界条件を課すモデルを用いる. x 方

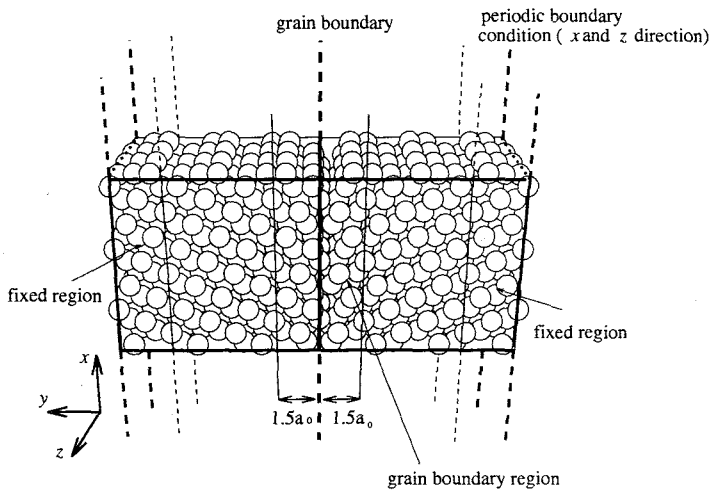


Fig. 5.22 Periodical grain boundary model for estimation of diffusion coefficient of [110] or [100] S.T.G.B.

向の境界条件が図 5.3のバンブー粒界のモデルと異なっている. y 方向の両端には変位を固定する領域を作る. 初期温度は約 800K として熱平衡状態を得た後に

温度を制御しないMD計算を0.1ns間行なう．

5.6.2　結果と考察

原子の軌跡を図5.4(a)と同様の方法でxy面へ投影した結果を図5.23に示す．た

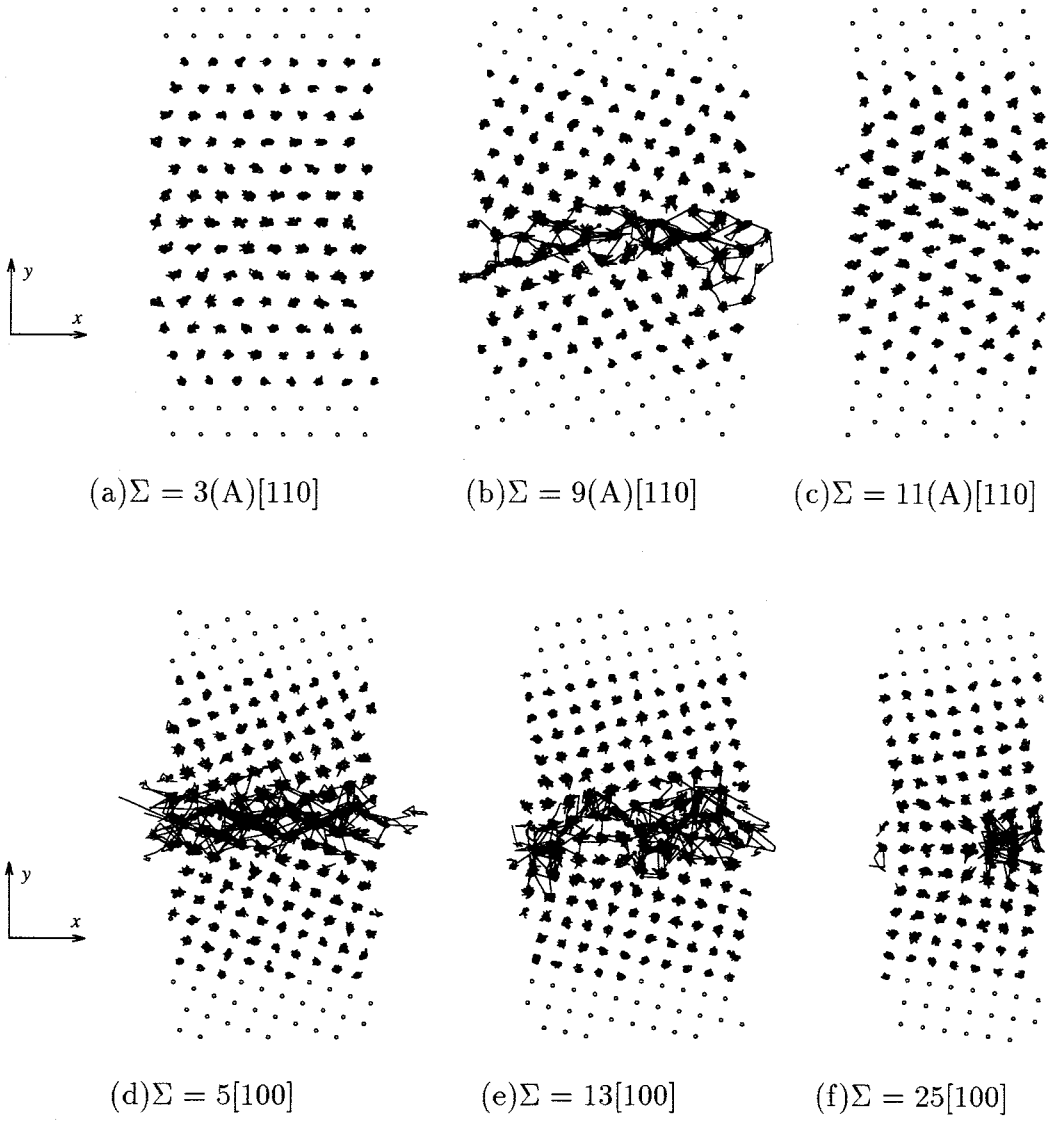


Fig. 5.23　Trajectories of atoms during 0.1ns (projection on xy plane)

だし，3000ステップ(6ps)ごとの原子位置を0.1ns間にわたって線でつないで示

している．ここでは代表例として[110]S.T.G.B. に属する$\Sigma = 3$(A),9(A),11(A) と[100]S.T.G.B. に属するΣ=5,13,25 に対する結果を示している．

$\Sigma = 3$(A)[110]，$\Sigma = 11$(A)[110]S.T.G.B. では格子間の原子移動が認められない．一方，$\Sigma = 9$(A)[110]，$\Sigma = 5$[100]，$\Sigma = 13$[100]S.T.G.B. では粒界近傍での頻繁な原子移動が生じている．また，傾き角 (Θ) の小さい$\Sigma = 25$[100] は図 2.18(b) で示されているように転位芯領域でエネルギーが高くなるが，原子の拡散が活発に生じるのもその部分であることがわかる．これは転位線 (図 5.23で紙面に垂直な方向 (z 方向) にあたる) に沿って優先的に原子拡散が生じるパイプ拡散現象と合致しており，小角粒界での原子拡散の特徴である．

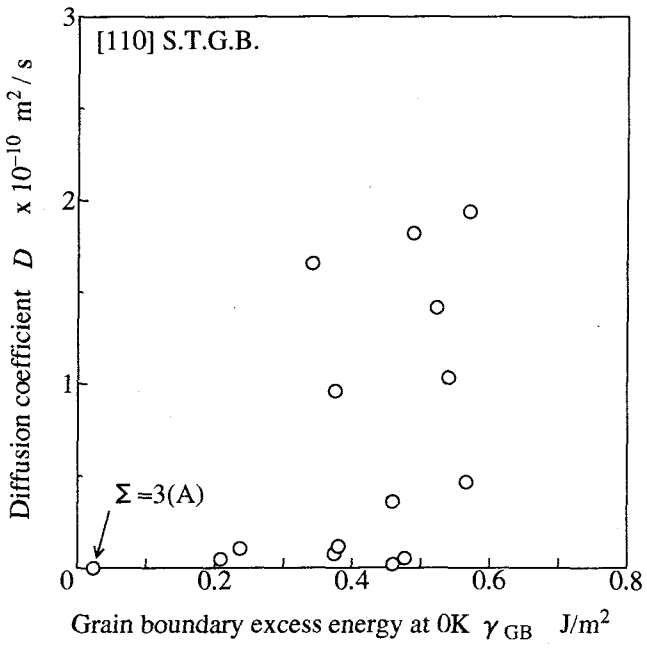
粒界面の位置から y 方向に$\pm 1.5a_0$内の領域を粒界領域としてそこに属する原子の MSD を求め，それから拡散係数を求める．粒界エネルギーに対して拡散係数の値をプロットすると図 5.24のようになる．

粒界エネルギーの値には [110]S.T.G.B. と [100]S.T.G.B. に対して第 2.5節で得られた 0K での値を用いている．$\Sigma = 3$(A)[110]S.T.G.B.(粒界エネルギーの値:0.024J/m^2) では MSD の時間変化がほとんど無く，最小 2 乗法を用いて傾きを求めると，値が負になるために 0 としている．図 (a) の [110]S.T.G.B. ではとくに粒界エネルギーと拡散係数との相関は認められない．一方，図 (b) の [100]S.T.G.B. では$\Sigma = 5$ を除いて粒界エネルギーが大きいほど拡散係数が大きくなる傾向がある．粒界領域の拡散係数の値は約 $0 \sim 3.0 \times 10^{-10}$m^2/s の範囲内にあるが，ここに示した中では$\Sigma = 5$[100]S.T.G.B. が最大の値を取り，対応粒界の中でも比較的拡散し易い粒界であることがわかる．

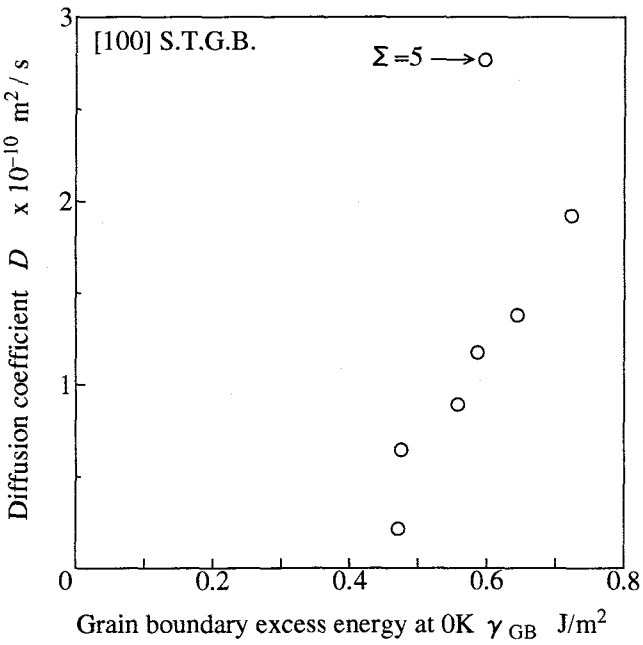
5.7 結言

アルミニウム粒界近傍の拡散の素過程となる原子移動を EMT に基づく MD 法により解析し，以下の結果を得た．

- ストレスマイグレーションの機構が低温モードから高温モードに遷移する温度付近 (300°C) 以上になるととくに粒界での拡散が活発になる．
- 原子の平均 2 乗変位から求めた拡散係数の大きさは，(会合部)>(表面)≒(粒界)>(バルク) の順であり，とくに会合部の原子の拡散量が大きい．また，粒界と表面では拡散係数に強い異方性がある．
- EMT を用いて非経験的に得られた拡散係数と経験的 2 体間ポテンシャルを用いて評価されたものの温度依存性を比較すると，バルク領域ではややそ



(a)[110] S.T.G.B.



(b)[100] S.T.G.B.

Fig. 5.24 Relation between diffusion coefficient of [100] or [110] tilt grain boundaries and their grain boundary excess energies at 0K

れる傾向があるものの，粒界領域では定量的にも良い一致を示している．

- 引張・圧縮のひずみが負荷された状態では指数関数的に拡散係数が増加・減少する．粒界領域では配位数が極端に小さい原子が現われ，拡散係数の増加の一因となっている．
- 対応粒界の種類によって粒界領域の拡散係数の値は異なり，$\Sigma = 5[100]$S.T.G.B. は比較的拡散量が多い粒界である．

第5章の参考文献

(1) 北村隆行・大谷隆一・山中哲哉・屋代如月, 微小要素における粒界溝初成の原子シミュレーション, 日本機械学会論文集, A 編, **60**-580(1994), 2843-2848.

(2) 岩崎富生・佐々木直哉・千葉矩正・阿部康夫, 粒界グルービングの分子動力学による解析, 日本機械学会論文集, A 編, **61**-586(1995), 1376-1382.

(3) 大久保忠勝 ・弘津禎彦・二川 清, 電場を考慮した分子動力学法による原子拡散シミュレーション, 日本材料学会 第45期第2回分子動力学部門委員会講演会 資料, (1996), 15-19.

(4) 宮内正視, 配線破断メカニズムと配線材料, 半導体研究, **34**(1991), 41-67.

(5) 大西隆, 半導体デバイスにおける Al 配線技術の課題と将来動向, まてりあ, **33**-6(1994), 755-759.

(6) 上田顯, コンピュータシミュレーション —マクロな系の中の原子運動—, (1990), 66, 朝倉書店.

(7) Jacobsen,K.W., Nørskov,J.K., and Puska,M.J., Interatomic Interaction in the Effective-medium Theory, *Phys.Rev.,B*, **35**-14(1987), 7423-7442.

(8) 岡林秀和, LSI Al 配線のストレスマイグレーション, 応用物理, **59**-11(1990), 1461-1473.

(9) Kwok,T., Ho,P.S., and Yip,S., Molecular-dynamic Studies of Grain-boundary Diffusion. II.Vacancy Migration, Diffusion Mechanism, and Kinetics, *Phys.Rev.,B*, **29**-10(1984), 5363-5371.

(10) Plimpton,S.J. and Wolf,E.D., Effect of Interatomic Potential on Simulated Grain-Boundary and Bulk Diffusion: A Molecular-Dynamics Study, *Phys.Rev.,B*, **41**-5(1990), 2712-2721.

(11) Stoltze,P., Simulation of the Premelting of Al(110), *J.Chem.Phys.*, **92**-10(1990), 6306-6321.

第6章　粒界と表面を有する系の強度特性

6.1　緒言

粒界と表面が交わる部分(会合部)では，材料内部の粒界部と比べてエネルギーレベルが高く，また原子の移動に対する拘束が緩いために原子が移動し易く，粒界溝や表面からのき裂などが発生し，強度特性に大きな影響を与える．例えば，LSIのアルミニウム配線におけるストレスマイグレーション(SM)機構(第5.2.2節参照)による粒界溝やボイドなどの欠陥はこの部分に生じ，発達することが知られている．また，金属結晶が有する異方性のため，粒界を境にして引張りやせん断荷重に対する変形応答が異なる．これは一般的には材料の接合界面近傍の変形に関する問題として検討されており，界面端には応力特異性を持つ領域が存在することが知られている[(1)(2)]．会合部は微視的に見ると粒界や表面などの欠陥構造の影響を受ける領域であるので，連続体力学による変形状態の検討からは予測できない原子レベルの変形機構が存在すると考えられる[(3)(4)]．本論文ではMD法を用いて表面と粒界の会合部近傍の原子構造と強度特性について考察を加える．

6.2　会合部の原子構造と応力集中

6.2.1　対称傾角粒界の会合部の原子構造とエネルギー

ここでは粒界が表面に垂直に交わっている状態の会合部を想定する．第2.4節，第2.5節で検討した対応粒界(非対称のものを含む)に表面を生成し，0Kにおける安定構造を求める．図6.1に表面モデルの作成の方法を示す．第2.5節に述べた方法によって図6.1(a)の周期的な粒界の構造を得た後，図(b)のように粒界に垂直な面のうち片側を自由表面，もう一方の側を固定条件として，図6.2に示すように温度制御を行ない，0Kの安定な自由表面の原子構造を得る．

表2.6に示した対応粒界のうち，[110]傾き軸を持つ(i)$\Sigma = 3$(A),(ii)$\Sigma = 9$(A),(iii)$\Sigma = 11$(A)対称傾角粒界(S.T.G.B.)と，[100]傾き軸を持つ(iv)$\Sigma = 5$S.T.G.B.の会合部近傍の原子構造と各原子が持つポテンシャルエネルギーの分布を図6.3に示す．各図の(a)が表面を作った直後(緩和前)の，(b)が安定構造を取った後(緩和後)の配置とエネルギーである．図2.15のエネルギーの大きさを円の半径に比例させて表示する方法を用いている．粒界部分でのエネルギー集中は周期的な粒界のモデルとほぼ同じである．表面エネルギーは粒界エネルギーと比べてかなり高くなる．

会合部近傍の原子のエネルギーは他の表面近傍の原子とそれほど変わらない．

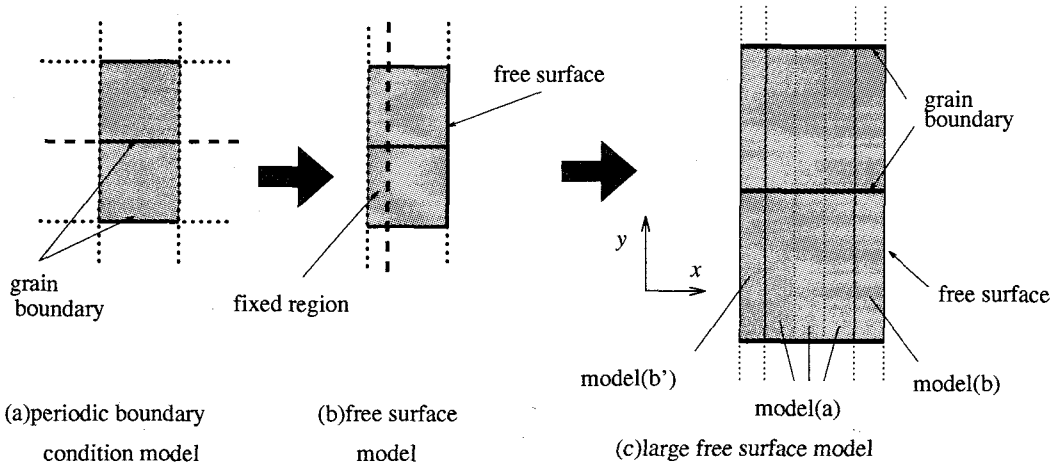


Fig. 6.1　Generation of free surface model

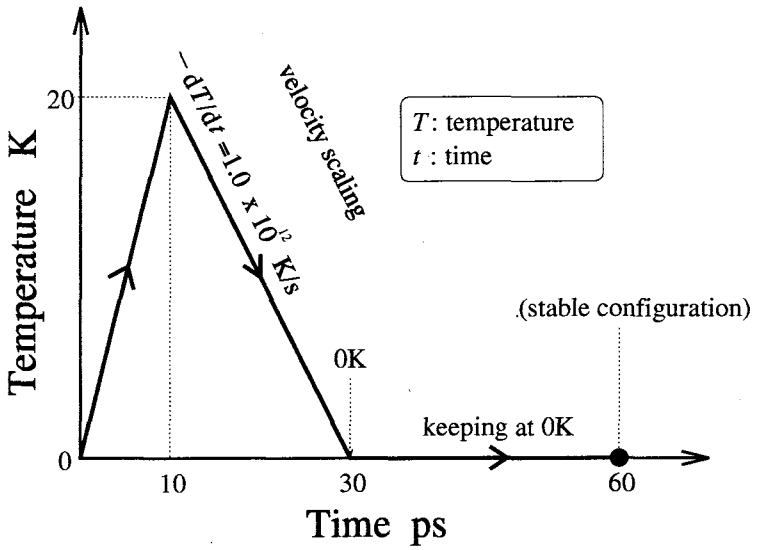
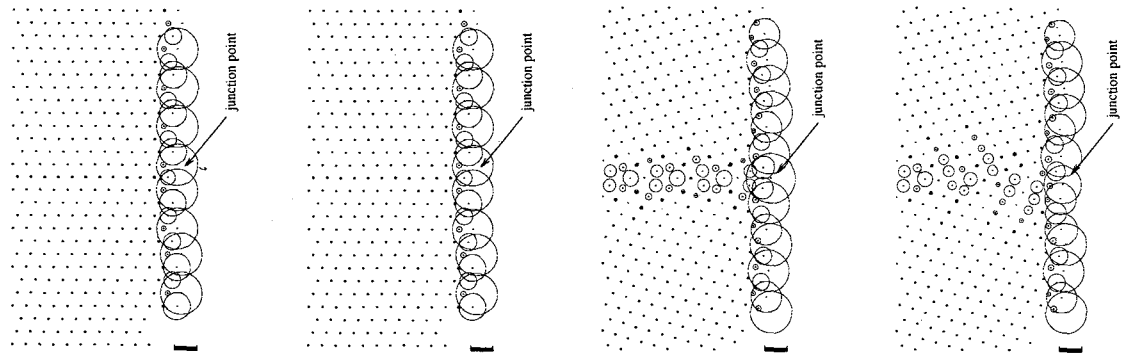


Fig. 6.2　Temperature control in MD simulation for generation of free surface model

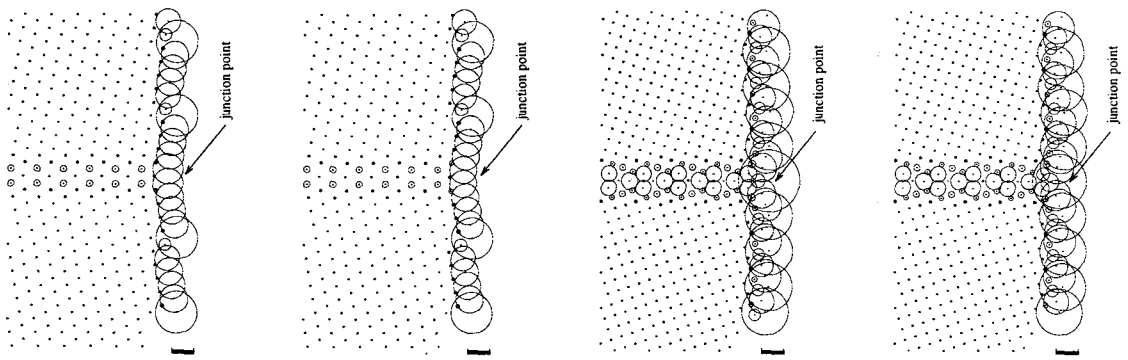
6.2.2　原子応力の2次元的表示法と会合部の応力状態

原子応力は第2.3.2節の式(2.3.26)により求められ，個々の原子に対してσ_i^{11}，σ_i^{22}，σ_i^{33}，σ_i^{12}，σ_i^{23}，σ_i^{31} の6つの成分を持つ．原子iのxy面内の応力状態を把握する



(a) unrelaxed (b) relaxed (a) unrelaxed (b) relaxed

(i)$\Sigma = 3[110]$ S.T.G.B. (ii)$\Sigma = 9[110]$ S.T.G.B.



(a) unrelaxed (b) relaxed (a) unrelaxed (b) relaxed

(iii)$\Sigma = 11[110]$ S.T.G.B. (iv)$\Sigma = 5[100]$ S.T.G.B.

Fig. 6.3 Atomic configuration and potential energy near junction region of grain boundary and surface ((a)before relaxation, (b)after relaxation. Energy level of each atom is shown by circle centered at its position. Radius of the circle corresponds to the energy level. Length of line segment at the lower right of each figure corresponds to -4.3×10^{-19}J. See Fig.2.15.)

には$\sigma_i^x \equiv \sigma_i^{11}$, $\sigma_i^y \equiv \sigma_i^{22}$, $\tau_i^{xy} \equiv \sigma_i^{12}$ の値を同時に表示することが望ましい．そこで，以下のように主応力による表示を行なう．せん断成分τ_i^{xy}が0となるような主軸方向の角度φを，

$$\tan(2\varphi) = \frac{2\tau_i^{xy}}{\sigma_i^x - \sigma_i^y} \cdots\cdots (6.2.1)$$

から決定し，主応力σ_i^1, σ_i^2を，

$$\left.\begin{aligned} \sigma_i^1 &= \frac{1}{2}(\sigma_i^x + \sigma_i^y) + \frac{1}{2}(\sigma_i^x - \sigma_i^y)\cos(2\varphi) \\ \sigma_i^2 &= \frac{1}{2}(\sigma_i^x + \sigma_i^y) - \frac{1}{2}(\sigma_i^x - \sigma_i^y)\cos(2\varphi) \end{aligned}\right\} \cdots\cdots (6.2.2)$$

により求める．これら2つの主応力の値を平面内に示すために，図6.4のようなだ円を用いる．だ円の主軸を応力の方向に一致させると共に，長，短半径を応力

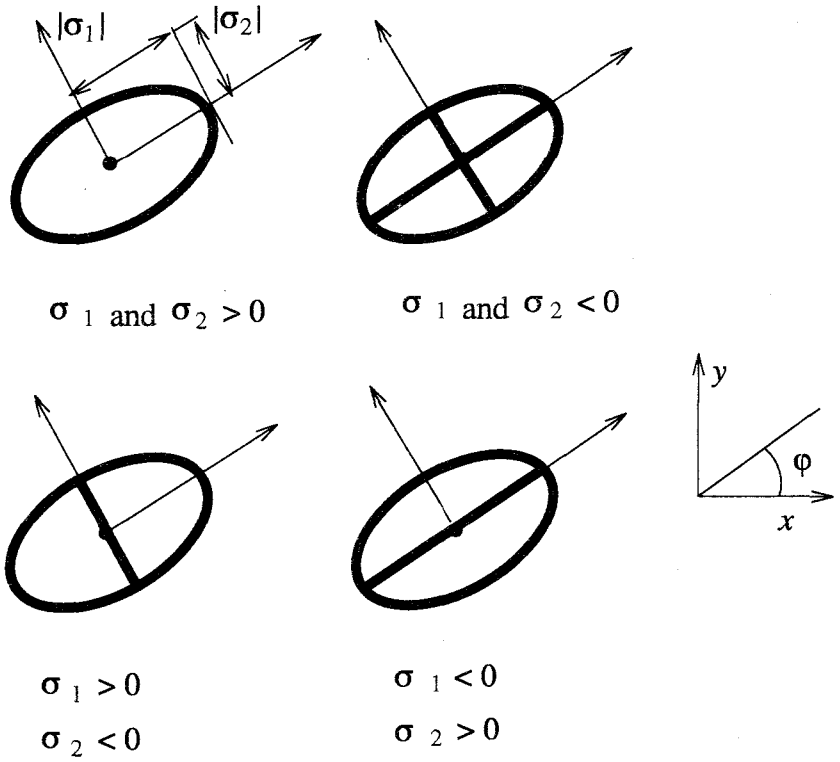


Fig. 6.4　Elliptic circle for visualization of principal stress of atom

の絶対値に取る．そして，σ_i^1, σ_i^2が圧縮で負の値を取る場合は，だ円の内部にそれぞれに対応する軸方向に線を入れることにする．

図6.5は (i)$\Sigma = 3$(A)[110], (ii)$\Sigma = 9$(A)[110], (iii)$\Sigma = 11$(A)[110], (iv)$\Sigma = 5$[100] の各S.T.G.B.の会合部近傍の平面内の応力状態を示したものである．図の(a)が表面を作った直後(緩和前)，(b)が安定構造を取った後(緩和後)のものである．応力を示すだ円は各原子の位置を表わす点を中心としている．だ円の長(短)半径が格子定数($a_0 = 4.027 \times 10^{-10}$m)と等しいときに$\sigma_i^1(= \sigma_i^2) = 20$GPaとなるように示している．(iv)の$\Sigma = 5$粒界では粒界領域の原子に極めて強い引張応力を受けるものがある．どのケースでも表面近傍の原子の応力は引張りの状態であり，緩和後には減少している．その際，表面緩和が生じて各原子層の間隔に差ができるため表面層の一つ内側の原子層では圧縮応力を受けている．会合部では表面から6~7原子層($3 \sim 4a_0$程度)入ったところまで応力が低い領域がある．

6.3 表面と粒界の会合部の引張特性

6.3.1 表面と粒界のモデル化

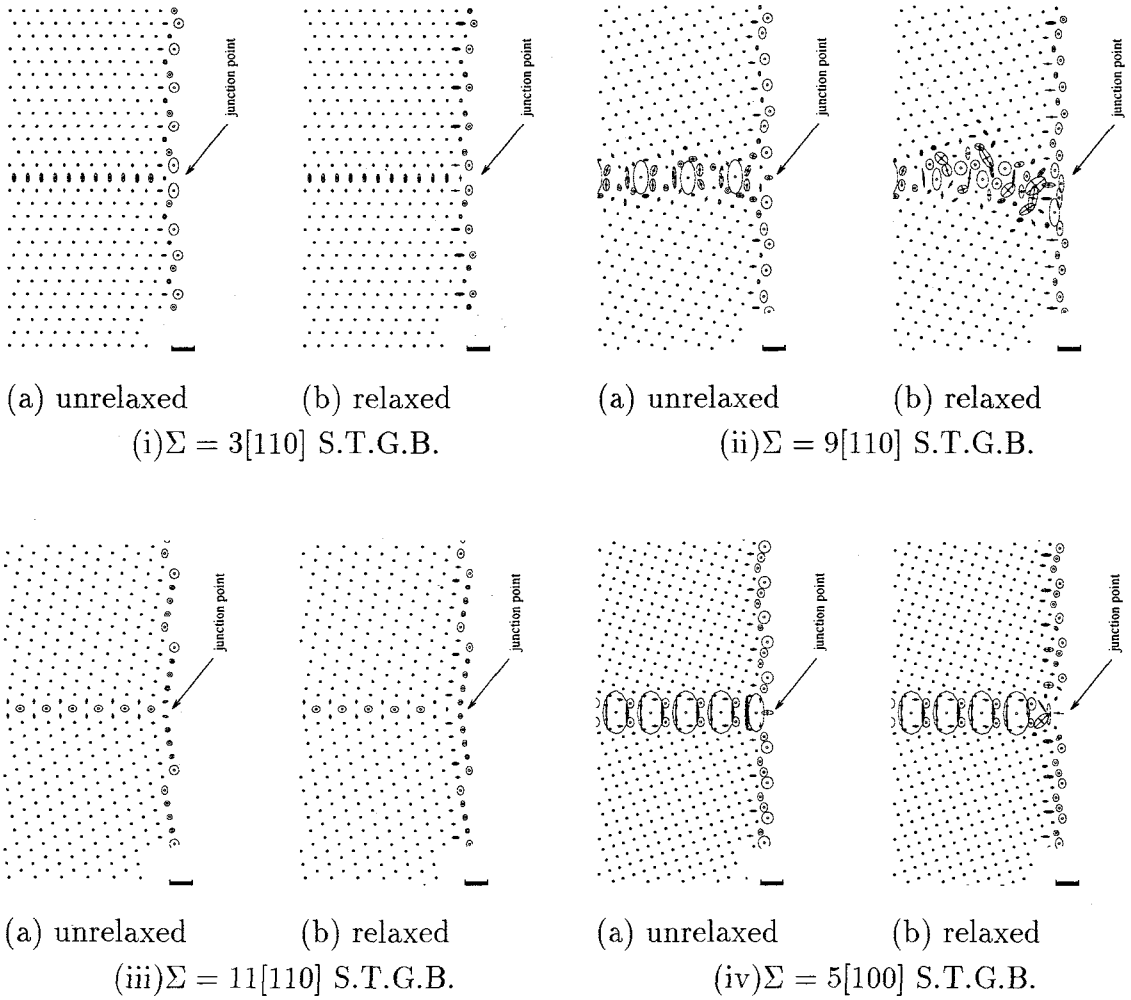
前節の図6.1の(a)と(b)のモデルを組み合わせて，同図の(c)に示した両側に自由表面を有する粒界のモデル(自由表面モデル)を作成する．(b')のモデルでは自由表面を(b)のモデルと逆側に取っている．(b),(b')と(a)とを接合する際，それらの境界は固定条件としてそれぞれ緩和計算を行なっているため，不整合は無い．

自由表面モデルのサイズの決定に際して，表面同士の間隔，粒界同士の間隔が短すぎると引張りを加える際に原子が動き易く，不安定になることがあるので，比較的大きなモデルを作成する．第2.5.1節の図2.13(a)に示した周期的な対応粒界のモデルをy方向に約4倍，x方向に約8倍した大きさとする．傾き軸の方向(z方向)には，図2.13(a)のモデルと同様にその方向の最小繰り返し距離を取る．

対象とする粒界は比較的小さなΣ値を持つ，対称傾角粒界(S.T.G.B.)と非対称傾角粒界(A.T.G.B.)とする．S.T.G.B.には[110]軸を傾き軸とする$\Sigma = 3$(A),$\Sigma = 9$(A),$\Sigma = 11$(A)粒界と[100]軸を傾き軸とする$\Sigma = 5$粒界を選ぶ．A.T.G.B.には[110]軸を傾き軸とする$\Sigma = 3$粒界と[100]軸を傾き軸とする$\Sigma = 5$粒界を選ぶ．表6.1に各粒界の自由表面モデルの大きさと原子数を示す．また，各モデルに表6.1に示す(I)~(VI)のラベルをつけて，以後区別する際に用いる．

6.3.2 ひずみの与え方と系の温度のとり扱い

ここで用いる粒界の自由表面モデルには変位を拘束する部分が無いので，第3.4.1節に示した引張の方法のうち図6.6のようにステップ状にひずみを増加させ



(a) unrelaxed (b) relaxed (a) unrelaxed (b) relaxed

(i)$\Sigma = 3[110]$ S.T.G.B. (ii)$\Sigma = 9[110]$ S.T.G.B.

(a) unrelaxed (b) relaxed (a) unrelaxed (b) relaxed

(iii)$\Sigma = 11[110]$ S.T.G.B. (iv)$\Sigma = 5[100]$ S.T.G.B.

Fig. 6.5 Distribution of atomic principal stresses near junction region ((a)before relaxation, (b)after relaxation. Stress level of each atom is shown by elliptic circle centered at its position. Length of line segment at the lower right of each figure corresponds to 20GPa. See Fig.6.4.)

Table 6.1 Free surface models with S.T.G.B. or A.T.G.B.

label	Σ	symmetry	tilt axis	atoms	cell size $(x \times y \times z)[a_0]$
(I)	3	yes	[110]	9216	$39 \times 83 \times 0.7$
(II)	9	yes	[110]	13774	$51 \times 96 \times 0.7$
(III)	11	yes	[110]	11264	$38 \times 106 \times 0.7$
(IV)	5	yes	[100]	11472	$38 \times 76 \times 1.0$
(V)	3	no	[110]	10320	$51 \times 72 \times 0.7$
(VI)	5	no	[100]	14328	$42 \times 85 \times 1.0$

$a_0 = 4.0 \times 10^{-10}$m

る (B) の方法を用いる．引張方向 (y 方向) のひずみの増分 ($\Delta\varepsilon_y = 2.0\%$) をセル全

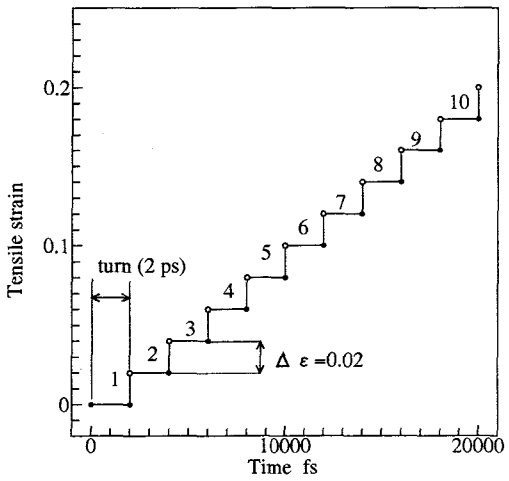


Fig. 6.6 Diagram of stepwise strain loading and definition of turn

体に与え，平均して適当なひずみ速度 (この場合は$\dot{\varepsilon}_y = 1.0 \times 10^{10}$1/s) となるように，ある適当な時間 (2ps) の間はセルの大きさを変えない．これを 1 ターンとし，ひずみ量が 18%となる 10 ターンまで繰り返し行なう．粒界近傍の高い応力を持つ原子の配置の緩和は 2ps 程度の時間で十分に行なわれていると考えられる．

また，系の温度は最大値 5K に至るまでは制御をせず，5K を越える場合には第 2.5.1節の式 (2.5.4) を用いてステップ毎に速度スケーリングを行ない，5K に制御する．

6.3.3　系のポテンシャルエネルギーの変化と破壊応力

例としてケース (IV) の$\Sigma = 5$[100]S.T.G.B. の場合の系の全ポテンシャルエネルギーの変化を図 6.7に示す．ターンが更新されるたびにポテンシャルエネルギー

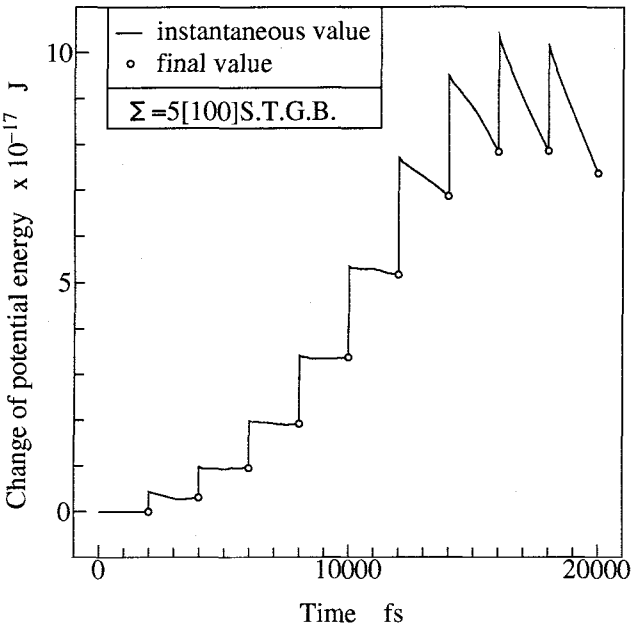


Fig. 6.7　Transition of total potential energy (case (IV))

にピークが現われ，減少していく．ひずみが大きくなるとポテンシャルエネルギーの減少速度は大きくなる．各ターンでは最後の部分 (図 6.7中に○印で示す) で最もポテンシャルエネルギーが低くなる．そのときのポテンシャルエネルギーの値と負荷されているひずみの関係を各ケースについて図 6.8に示す．ケース (I),(III),(IV),(VI) の$\Sigma = 3, 11, 5$ S.T.G.B. と$\Sigma = 5$ A.T.G.B. では$\varepsilon_y < 18\%$でピークを持つ曲線となり，ポテンシャルエネルギーが最大となるターン以前に運動エネルギーは最大制御温度 5K に対応する値に達する．ケース (II) とケース (V) の$\Sigma = 9$ S.T.G.B. と$\Sigma = 3$ A.T.G.B. では最終のひずみ量 18%までポテンシャルエネルギーは単調増加を続ける．

原子応力$\sigma_i^x, \sigma_i^y, \tau_i^{xy}$の全原子についての平均を，

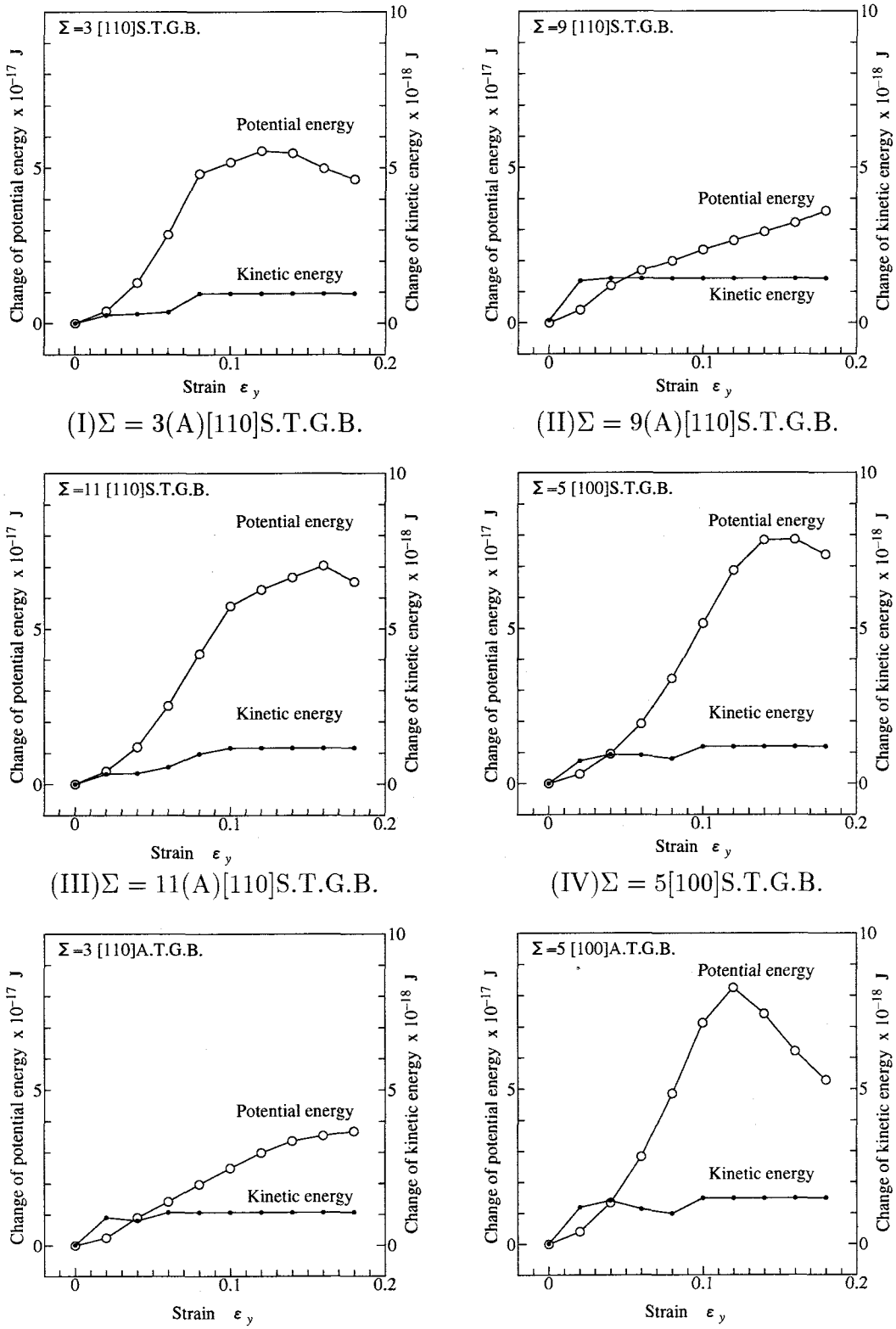


Fig. 6.8 Transition of potential and kinetic energies

$$\sigma_x \equiv \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\sigma_i^x \cdots\cdots (6.3.1)$$

$$\sigma_y \equiv \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\sigma_i^y \cdots\cdots (6.3.2)$$

$$\tau_{xy} \equiv \frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\tau_i^{xy} \cdots\cdots (6.3.3)$$

によって求める．各ケースにおけるそれらの時間変化を図6.9に示す．

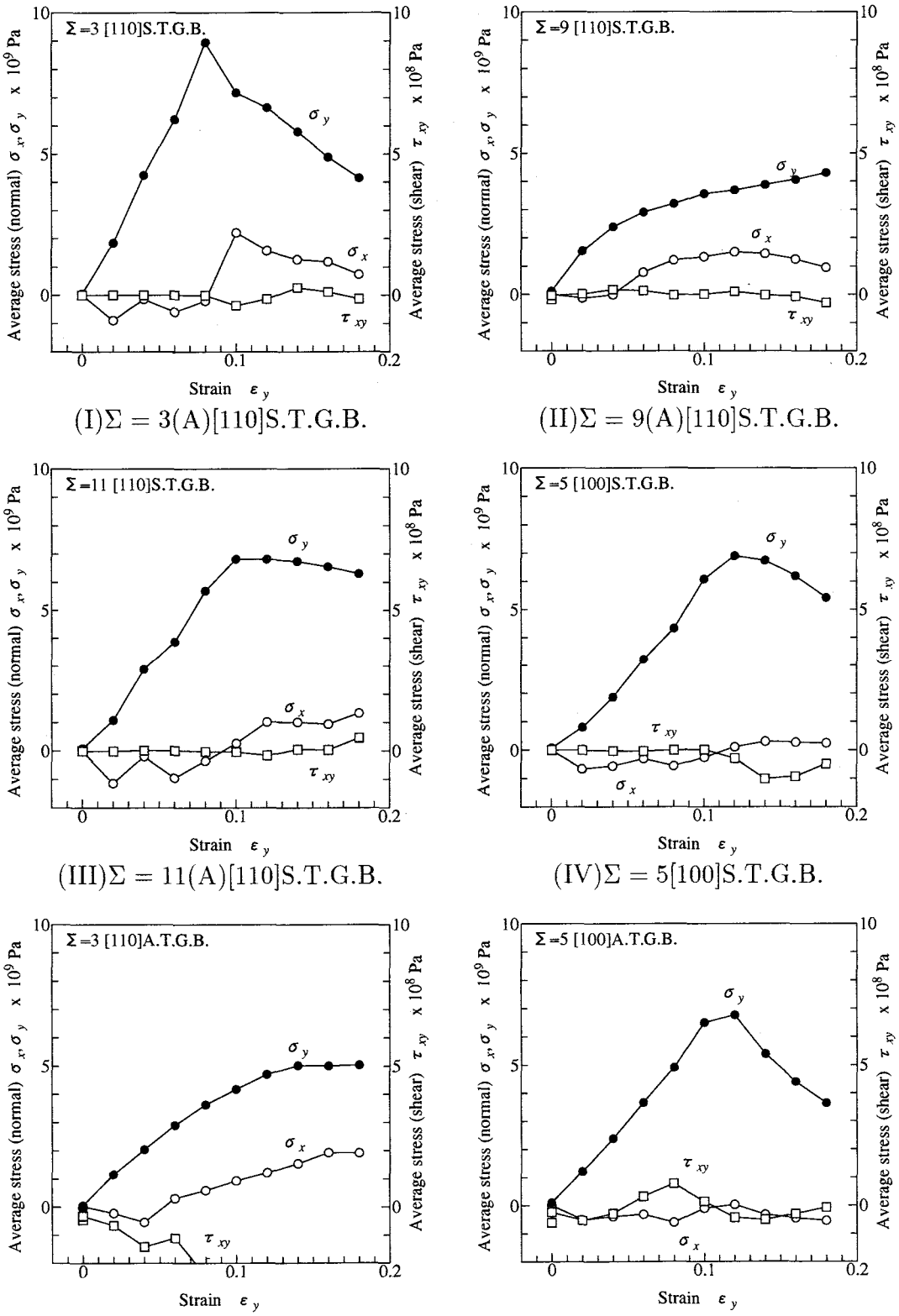
表面に垂直な方向の垂直成分σ_xはほぼ0となる．xy面内のせん断応力τ_i^{xy}も小さい．引張方向の垂直成分σ_yの最大値は破壊応力と考えられ，表6.2のように得られる．ただし，ケース(II),(V)では単調増加を続けるので，破壊応力はひずみ量18%での値としている．第3.4節で述べた周期構造を持つ同じ対応粒界の拘束下引張り,等2軸引張り,単軸引張り等の引張条件における値と比べると，その中で最小である単軸引張条件における値よりも小さくなる．しかしながら，粒界による破壊応力の大小関係の傾向は単軸引張の場合の傾向と類似している．

Table 6.2　Comparison of fracture stresses (free surface model and periodical model)

label	(grain boundary)	fracture stress			
		free surface model	periodical model (Fig.3.15,3.21,3.22)		
			constrained tension	uniaxial tension	biaxial tension
		$\times 10^9$Pa	$\times 10^9$Pa	$\times 10^9$Pa	$\times 10^9$Pa
(I)	($\Sigma = 3$ S.T.G.B.)	9.0	13.3	11.9	16.5
(II)	($\Sigma = 9$ S.T.G.B.)	4.3	8.8	6.7	10.4
(III)	($\Sigma = 11$ S.T.G.B.)	6.8	14.5	8.8	14.6
(IV)	($\Sigma = 5$ S.T.G.B.)	6.9	9.8	8.2	10.0
(V)	($\Sigma = 3$ A.T.G.B.)	5.0	-	-	-
(VI)	($\Sigma = 5$ A.T.G.B.)	6.7	-	-	-

6.3.4　セル形状と原子配置の変化

各ケースで応力の主軸方向が引張りの方向と異なるために，図6.10に示したように，引張り方向への伸びとそれに垂直な方向への収縮の変形にせん断による



(I)Σ = 3(A)[110]S.T.G.B. (II)Σ = 9(A)[110]S.T.G.B.

(III)Σ = 11(A)[110]S.T.G.B. (IV)Σ = 5[100]S.T.G.B.

(V)Σ = 3[110]A.T.G.B. (VI)Σ = 5[100]A.T.G.B.

Fig. 6.9 Transition of averaged stresses($\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}$)

変形が加わる状態で変形が進行する．対称粒界(ケース(I)~(IV))では2つの結晶粒が粒界に対して対称に変形するが，非対称粒界(ケース(V),(VI))では非対称に変形する．

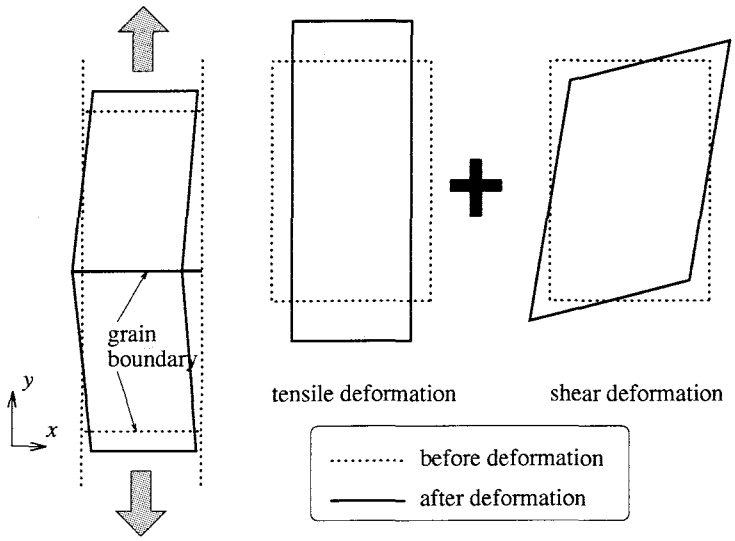
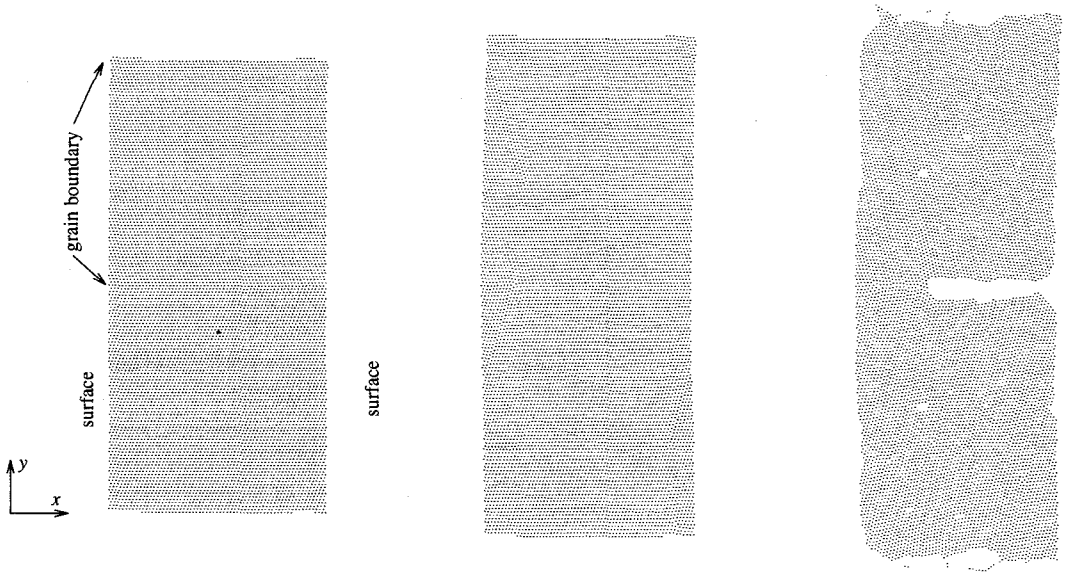


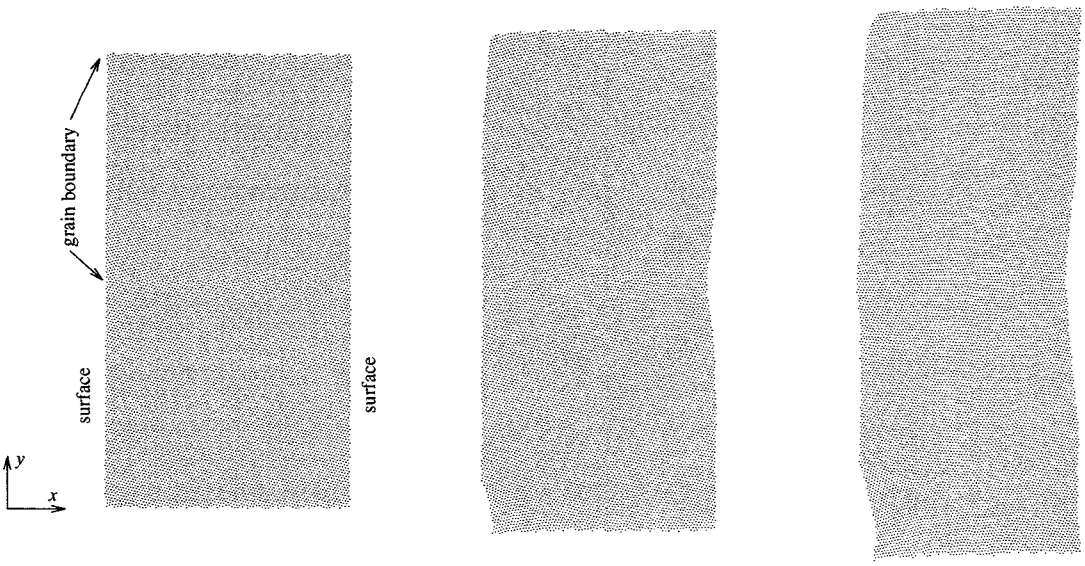
Fig. 6.10　Schematic view of deformation mode of free surface model

図6.11, 図6.12, 図6.13に各ケースの初期配置，第5, 第10ターン終了時の原子配置を示す．ケース(I),(III),(IV),(VI)では，10ターン終了時に粒界での部分的(ケース(I),(III),(IV))もしくは全体(ケース(VI))の破断を生じている．これらはポテンシャルエネルギーと応力σ_yの変化を示した図6.8，図6.9でピーク値を持つものに対応しており，破断によりポテンシャルエネルギーとσ_yの値が増加から減少に転じる．とくに，ケース(VI)では粒界面全体にわたって分離しており，それに対応して図6.8(VI)に示されているようにポテンシャルエネルギーの減少の度合も他のケースに比べて大きくなる．

引張ひずみが増加するに従ってポアソン収縮の効果が現われ，自由表面に垂直な方向(x方向)の幅が減少する．原子のy座標によって20領域に分割し，それぞれの領域のx方向の幅l_xを求め，それとひずみを加える前の平均値l_x^0との比の分布の変化を調べると図6.14のようになる．大きさに差はあるがどのケースでも粒界近傍でl_xが小さくなっており，粒界溝が生成していると見られる．ケース(II)の$\Sigma = 9$ S.T.G.B.の会合部では比較的傾斜の小さい溝となっているが，ケース(IV)の$\Sigma = 5$ S.T.G.B.では鋭い溝になる．また，ケース(V),(VI)の非対称粒界では，2つの結晶粒のx方向の収縮の度合が異なり，粒界溝で段差を生じている．

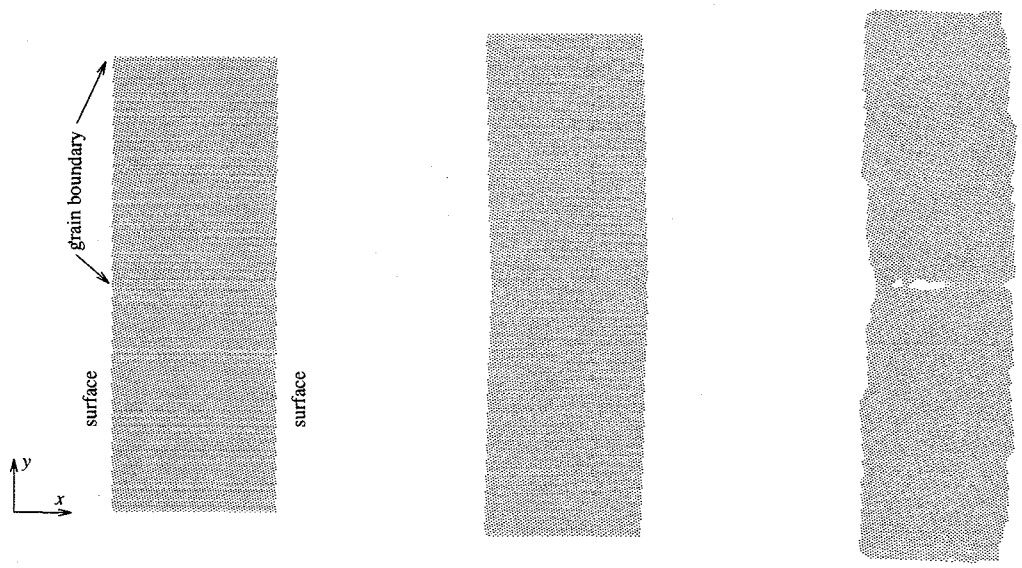


(a)initial state($\varepsilon_y = 0\%$) (b) 5th turn($\varepsilon_y = 8\%$) (c)10th turn($\varepsilon_y = 18\%$)
case (I)($\Sigma = 3$(A)[110]S.T.G.B.)

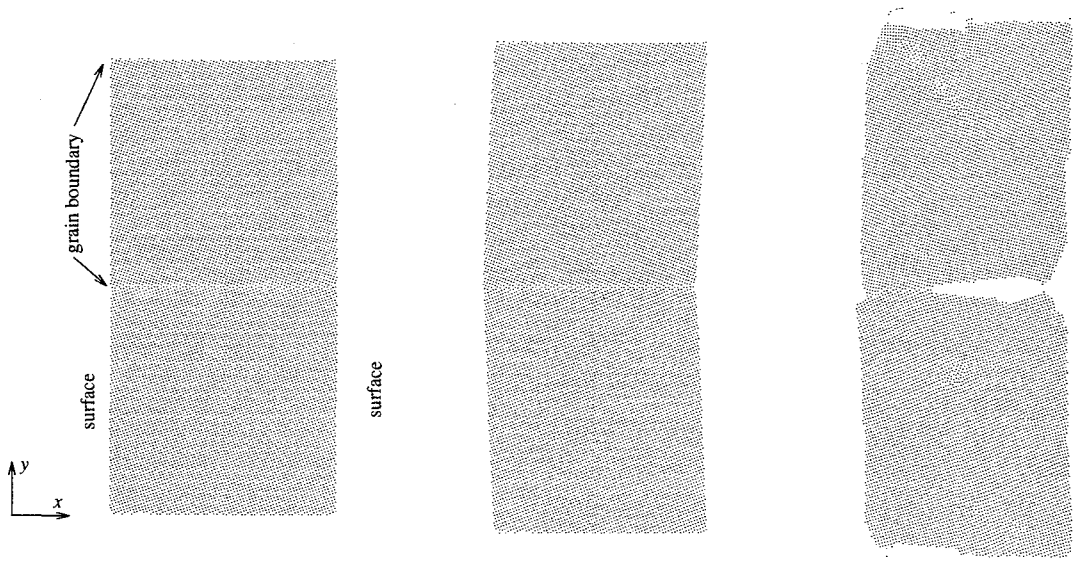


(a)initial state($\varepsilon_y = 0\%$) (b) 5th turn($\varepsilon_y = 8\%$) (c)10th turn($\varepsilon_y = 18\%$)
case (II)($\Sigma = 9$(A)[110]S.T.G.B.)

Fig. 6.11 Atomic configuration during loading(case (I),(II); projection on xy plane)

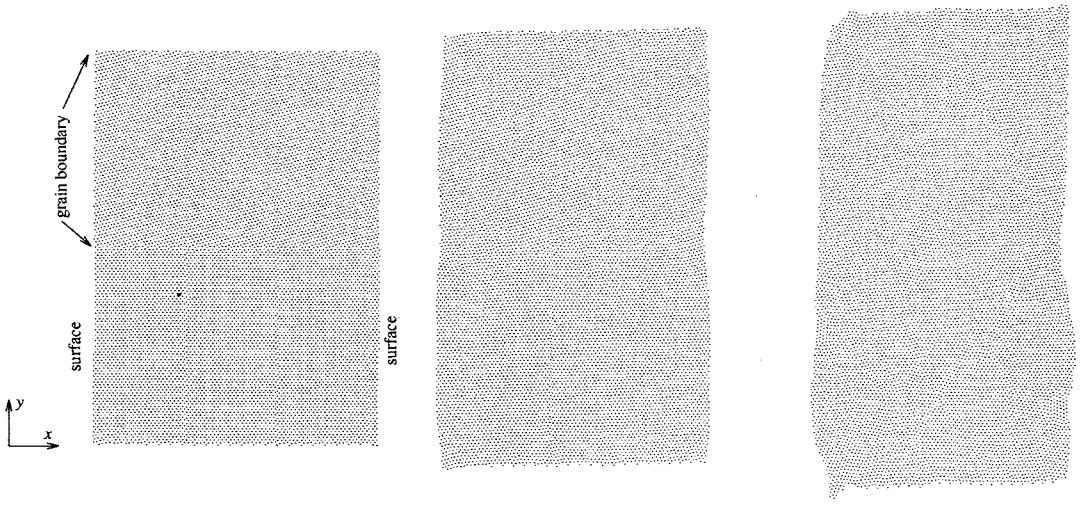


(a)initial state($\varepsilon_y = 0\%$) (b) 5th turn($\varepsilon_y = 8\%$) (c)10th turn($\varepsilon_y = 18\%$)
case (III)($\Sigma = 11$(A)[110]S.T.G.B.)

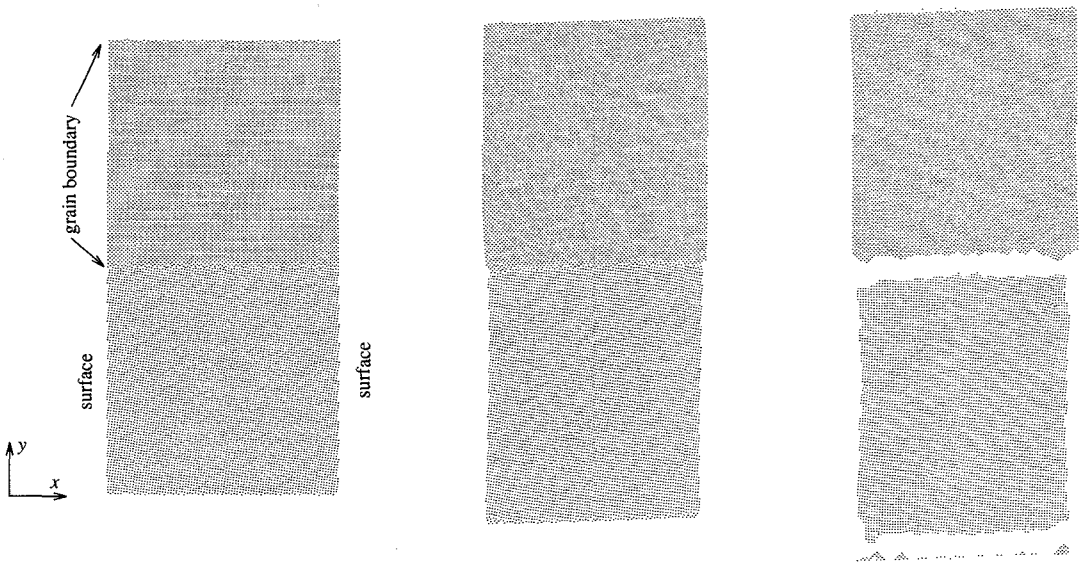


(a)initial state($\varepsilon_y = 0\%$) (b) 5th turn($\varepsilon_y = 8\%$) (c)10th turn($\varepsilon_y = 18\%$)
case (IV)($\Sigma = 5$[100]S.T.G.B.)

Fig. 6.12 Atomic configuration during loading(case (III),(IV); projection on xy plane)



(a)initial state($\varepsilon_y = 0\%$) (b) 5th turn($\varepsilon_y = 8\%$) (c)10th turn($\varepsilon_y = 18\%$)
case (V)($\Sigma = 3[110]$A.T.G.B.)



(a)initial state($\varepsilon_y = 0\%$) (b) 5th turn($\varepsilon_y = 8\%$) (c)10th turn($\varepsilon_y = 18\%$)
case (VI)($\Sigma = 5[100]$S.T.G.B.)

Fig. 6.13 Atomic configuration during loading(case (V),(VI); projection on xy plane)

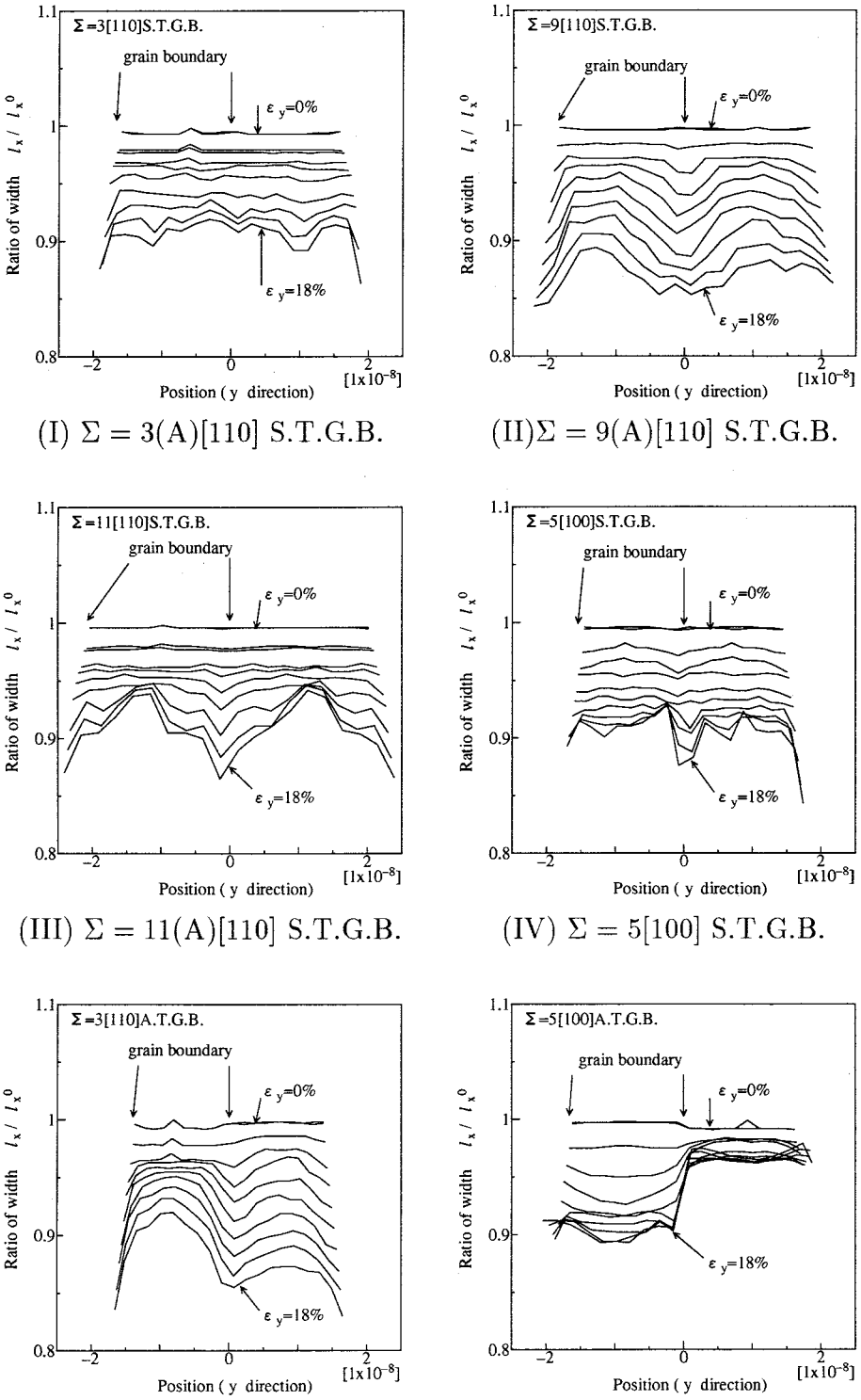
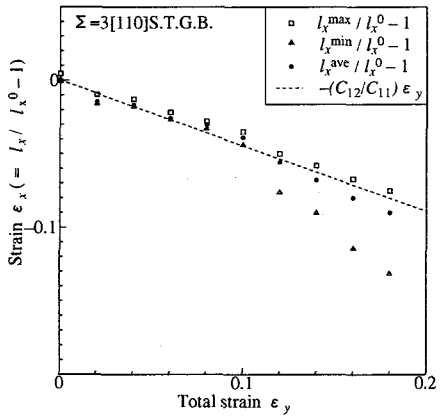


Fig. 6.14 Change of cell length in x direction(l_x)

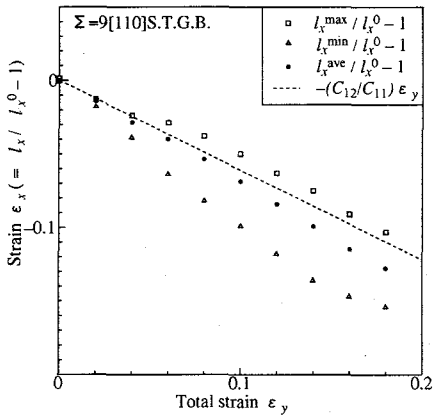
l_x^0を基準とする各ターンでのl_xの最大値$l_x^{\max}$，最小値$l_x^{\min}$，平均値l_x^{ave}の変化(すなわちx方向のひずみε_xの最大値，最小値，平均値)を各ターンでのy方向のひずみε_yに対してプロットすると図6.15のようになる．異方性弾性体を仮定した場合のポアソン比，

$$\nu = -\frac{C_{12}}{C_{11}} \qquad (6.3.4)$$

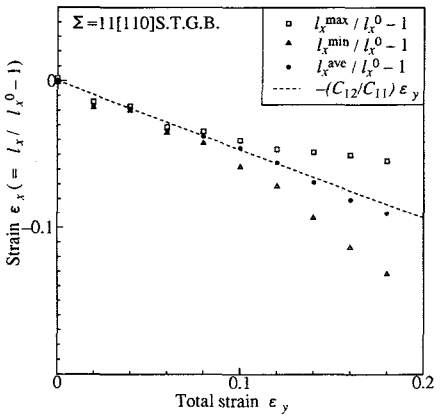
に対応した勾配の直線を図中に破線でもって示す．弾性係数C_{11}, C_{12}はそれぞれ引張り方向に変換した値を用いている．非対称粒界の場合には両結晶粒で異なるνを持つために2つを示している．セル全体としての収縮は平均値l_x^{ave}に現われており，ひずみが小さい部分では式(6.3.4)で表わされる理論値をたどる．幅の最小値$l_x^{\min}$と最大値$l_x^{\max}$の差が粒界溝の深さに対応しているが，ケース(II),(V)ではひずみが低いときから差が徐々に開いていく．一方ケース(I),(III),(IV)ではおよそ10%の引張りひずみが加わる時点で急激に差が開く．



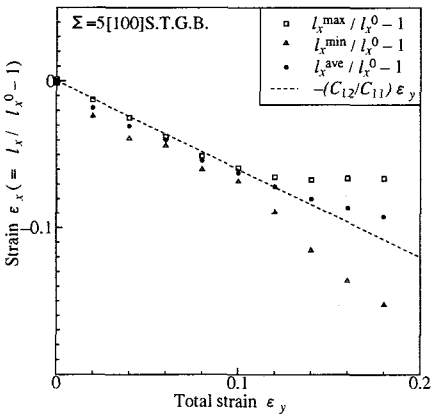
(I) $\Sigma = 3$(A)[110] S.T.G.B.



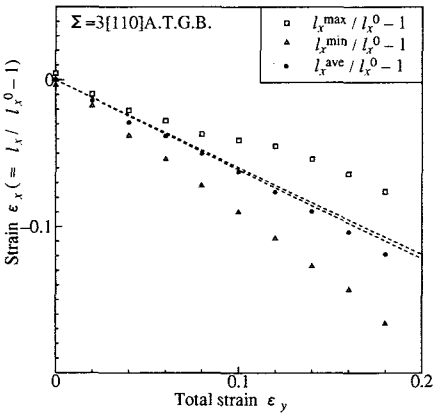
(II) $\Sigma = 9$(A)[110] S.T.G.B.



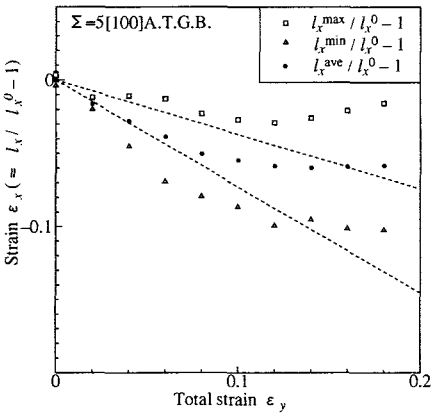
(III) $\Sigma = 11$(A)[110] S.T.G.B.



(IV) $\Sigma = 5$[100] S.T.G.B.



(V) $\Sigma = 3$[110] A.T.G.B.



(VI) $\Sigma = 5$[100] A.T.G.B.

Fig. 6.15 Transition of maximum and minimum strain in x direction

6.4 引張応力緩和の機構

6.4.1 引張負荷時の原子応力の変化

第2.3.2節の式(2.3.26)を用いて各原子の応力を求める．瞬間瞬間の原子応力は大きく揺らぐため，200fs(100ステップ)にわたる時間平均を取る．

主応力 ケース(II),(IV),(VI)の第5ターンから第10ターンの各終了時の主応力の分布を，第6.2.2節で用いただ円による表示法(図6.4)を用いて図6.16，図6.17，図6.18に示す． 図6.16のケース(II)では粒界から生じるすべりに沿って主応力が大きな領域が結晶粒内に多数伸びる．図6.17のケース(IV)では，第7ターン(c)で会合部近傍の表面から内側5,6原子層まで原子の主応力が減少しており，その内側で大きな主応力を持つ原子が存在する．続く第8ターン(d)ではそこを起点として粒界に沿うようにはく離が生じ，第9ターン(e)でははく離に伴い転位が発生し，結晶粒内部方向へ移動している．転位の位置はその近傍の主応力が高くなることから識別される．分離した粒界部分の近傍の主応力は減少する．非対称粒界である図6.18のケース(VI)でも，第6ターン(b)で表面から数原子層内部へ入ったところでの主応力の集中が認められ，そこを起点として破断している．この場合も転位が結晶粒内部へ放出されている．

せん断応力 ケース(II),(IV),(VI)の第5~10ターン終了時の原子応力のxy面内のせん断成分(τ_i^{xy})を図6.19，図6.20，図6.21に示す． 絶対値が1GPa以上のτ_i^{xy}の値を持つ原子の位置に，正の場合○を，負の場合△を表示している．また，自由表面位置を明確にするために，自由表面になる原子の位置を直線で結んでいる．ひずみが加わらない状態でも粒界で絶対値1GPa以上のせん断応力が発生している．ケース(II)では，主応力と同様にすべりに沿ってτ_i^{xy}の大きな領域が結晶粒内に存在している．ケース(IV),(VI)では，会合部近傍に大きいτ_i^{xy}を持つ原子が集中するが，破断するとその領域は消滅する．

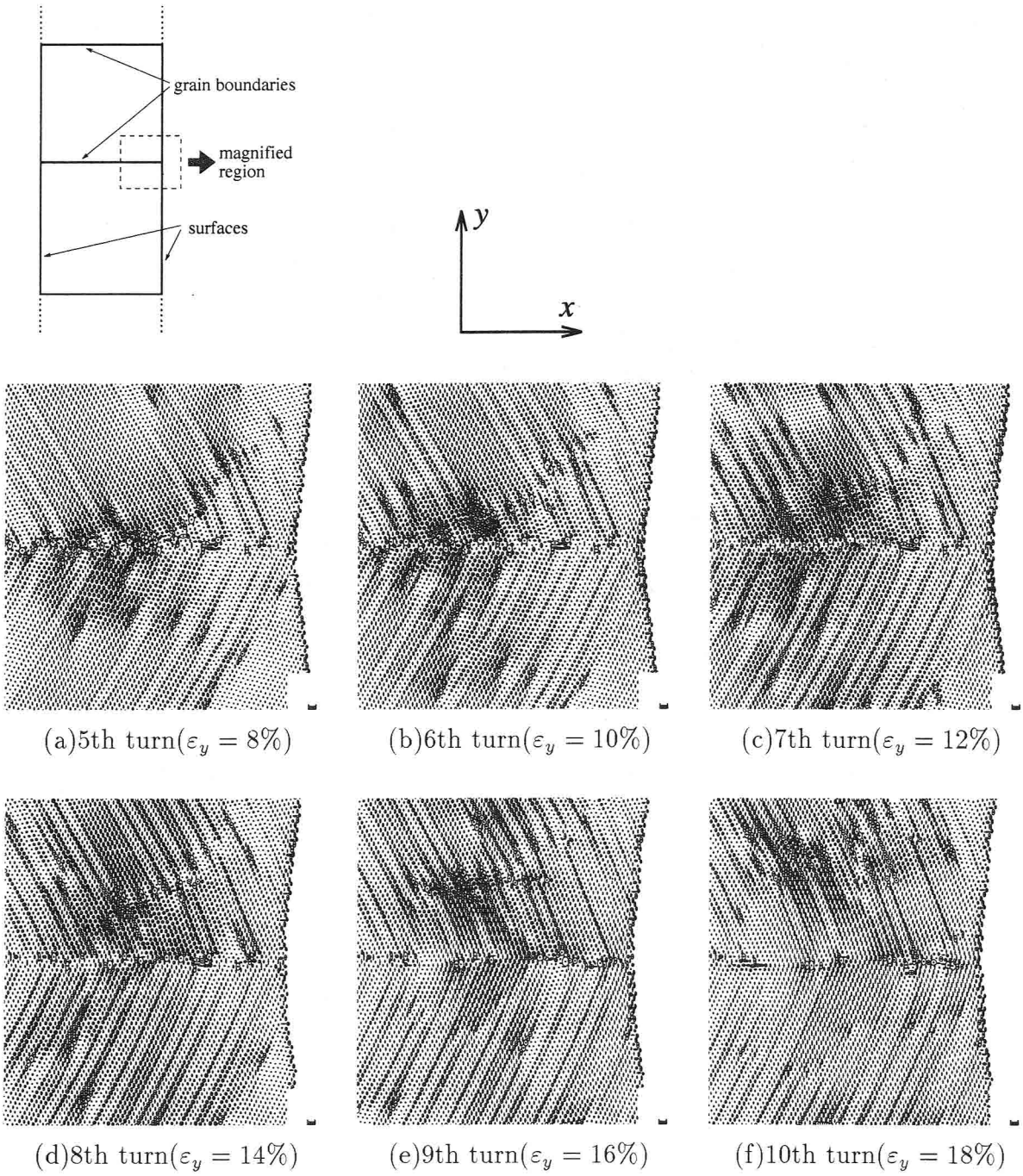


Fig. 6.16 Distribution of principal stress in case (II) (Region near the junction point is magnified. Length of line segment at the lower right of each figure corresponds to 20GPa.)

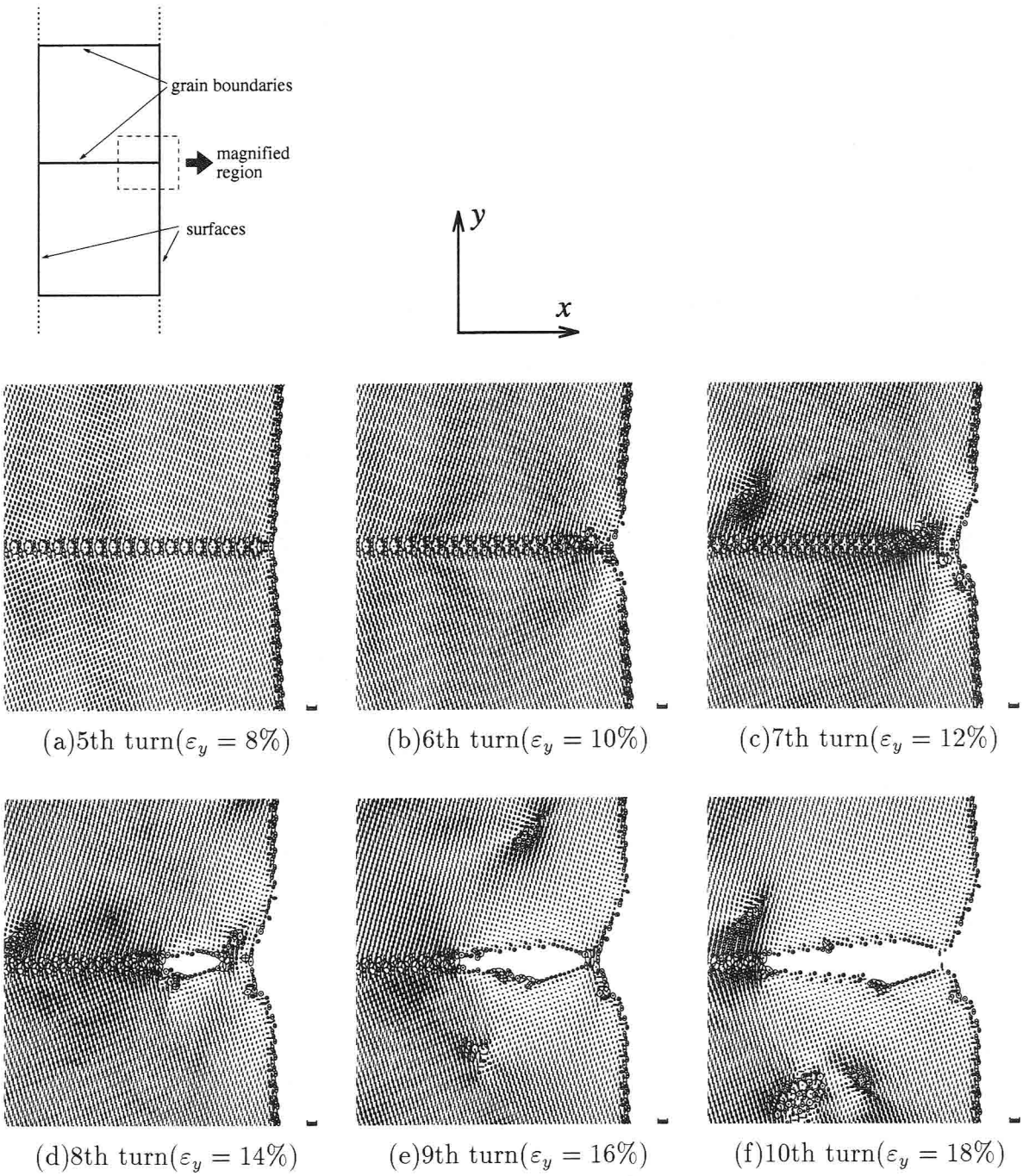


Fig. 6.17 Distribution of principal stress in case (IV) (Region near the junction point is magnified. Length of line segment at the lower right of each figure corresponds to 20GPa.)

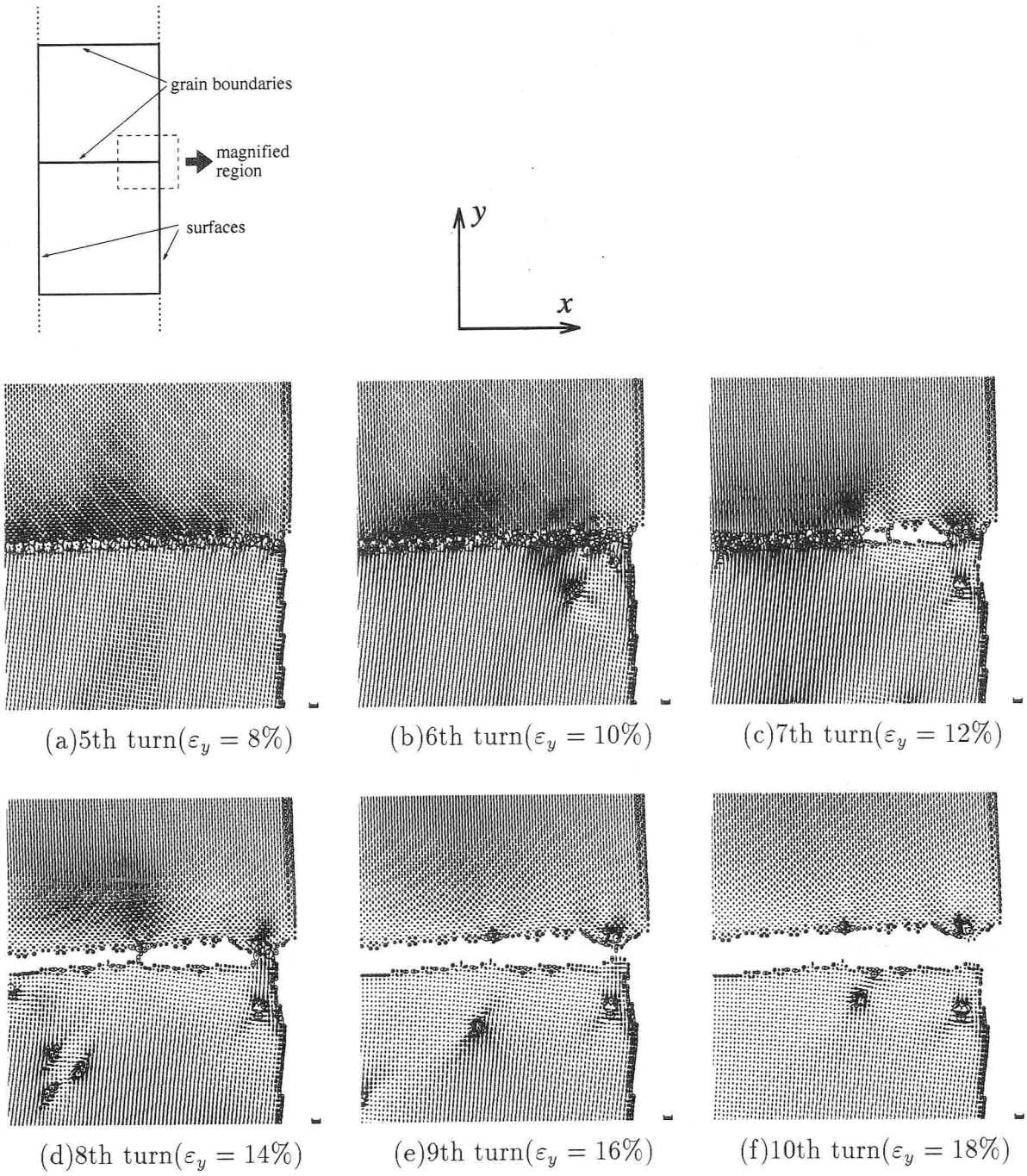


Fig. 6.18 Distribution of principal stress in case (VI) (Region near the junction point is magnified. Length of line segment at the lower right of each figure corresponds to 20GPa.)

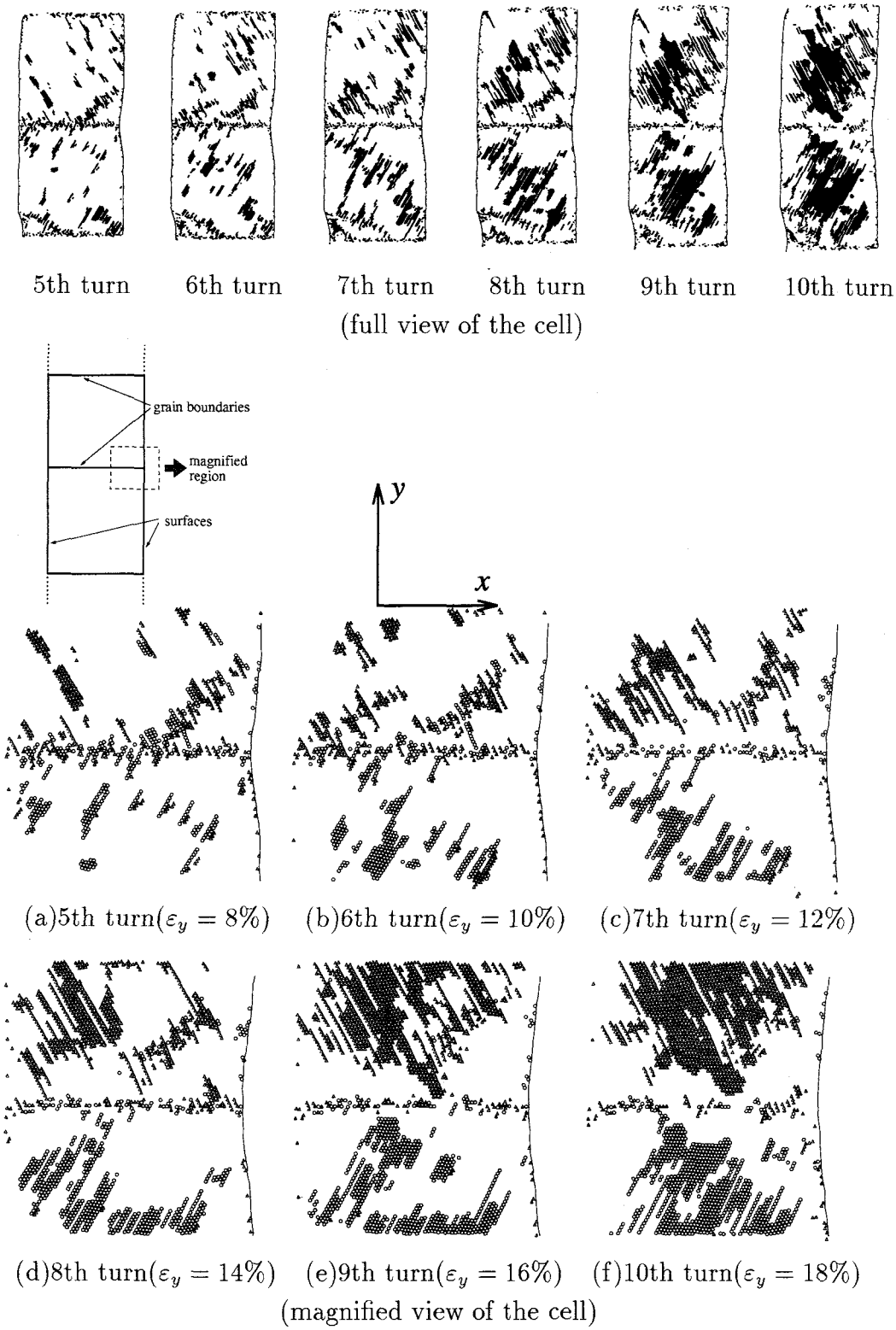


Fig. 6.19 Distribution of atomic shear stress τ_i^{xy} being larger than a specific value in case (II) (Only atoms with $\tau_i^{xy} > 1$GPa (○) or with $\tau_i^{xy} <$ -1GPa (△) are displayed.)

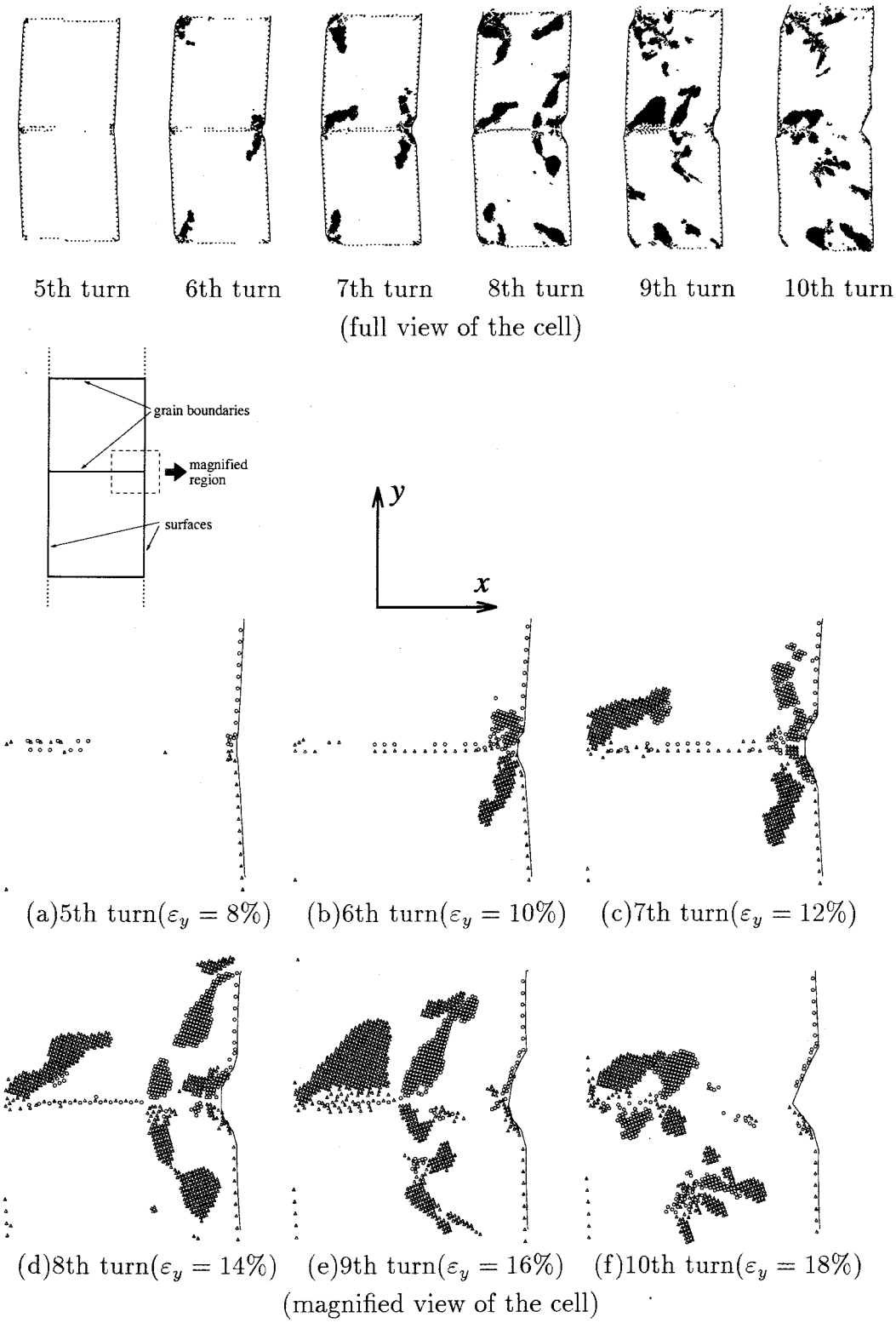


Fig. 6.20 Distribution of atomic shear stress τ_i^{xy} being larger than a specific value in case (IV) (Only atoms with $\tau_i^{xy} > 1$GPa (○) or with $\tau_i^{xy} <$ -1GPa (△) are displayed.)

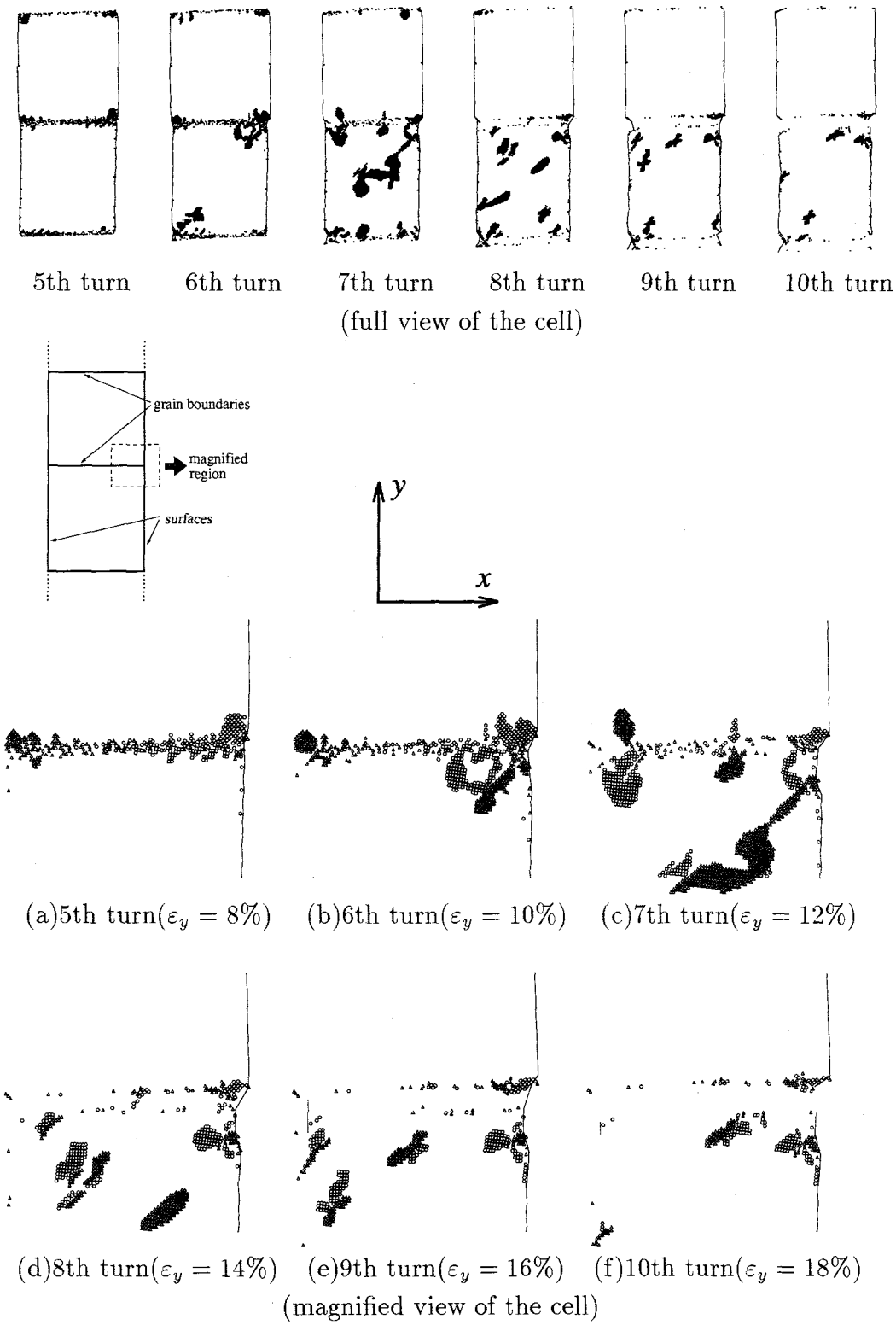
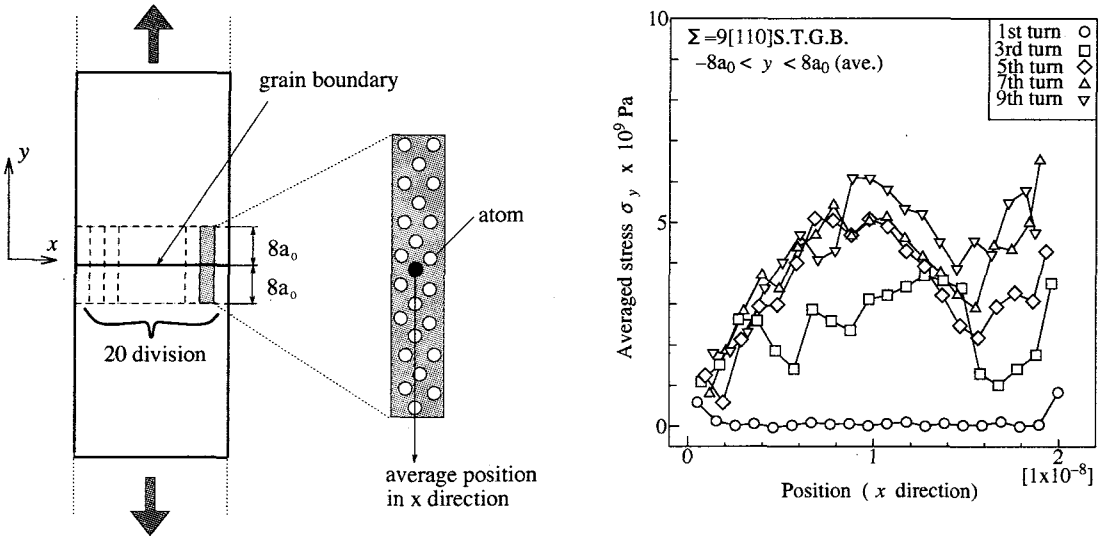


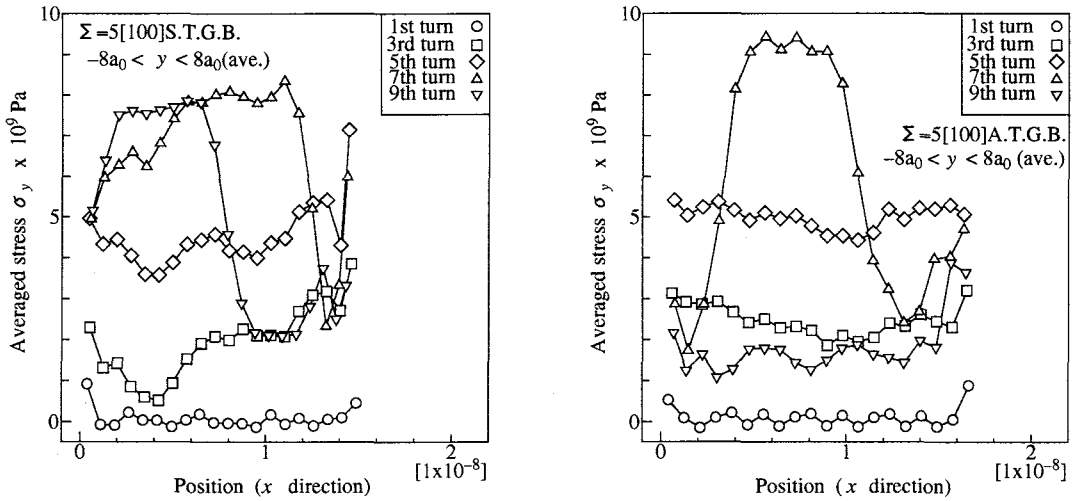
Fig. 6.21 Distribution of atomic shear stress τ_i^{xy} being larger than a specific value in case (VI) (Only atoms with $\tau_i^{xy} > 1$GPa (○) or with $\tau_i^{xy} <$ -1Gpa (△) are displayed.)

6.4.2　引張応力が減少する領域

図6.22は，(a) に模式的に示すような，粒界を挟んで y 方向に $16a_0(-8a_0 < y < 8a_0$,



(a)Schematic picture of averaging method　(b)case (II)($\Sigma = 9$(A)[110] S.T.G.B.)



(c)case (IV)($\Sigma = 5$[100] S.T.G.B.)　(d)case (VI)($\Sigma = 5$[100] A.T.G.B.)

Fig. 6.22　Transition of averaged σ_i^y during loading

a_0は格子定数) の幅を持つ領域に属する原子の引張り方向の垂直応力σ_i^yの平均値σ_yをそれらの x 座標の平均に対してプロットしたものである．全体的にσ_yは引張りひずみの増加と共に増加するが，はく離した部分でσ_yは大きく減少する．

上に示したように，引張りの負荷により生じる応力を緩和する機構として，個々の原子移動の結果生じる次の2つの機構が考えられる．

(a) 会合部近傍の原子拡散

(b) 粒界からのすべりの生成

以下の節ではこれらの機構について考察する．

6.4.3 会合部近傍の原子拡散量の評価

第5.3節で述べたように，原子の拡散量は2乗変位に比例すると考えられる．今回用いた引張方法(図3.7(B))では各ターンで基準となる座標が変わるので，全計算時間にわたる原子の移動量の評価は難しい．そこでセルの大きさが一定である各ターンの間で各原子の2乗変位，

$$\Delta r_i^2 = |\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_i^0|^2 \cdots\cdots (6.4.1)$$

を評価する．ここで$\boldsymbol{r}_i$は原子iの位置，$\boldsymbol{r}_i^0$はその基準となる位置であり，各ターンの最初の原子の位置とする．図6.23，図6.24，図6.25には，ケース(II),(IV),(VI)のときの第4,6,8,10ターンで2乗変位の値が$5.0 \times 10^{-20}\mathrm{m}^2$以上となる原子の位置を点で示している．これらの図では表面の位置を明確にするために表面に位置する原子を直線で結んでいる．各ケースともに会合部近傍の原子が大きな2乗変位を持つ傾向がある．さらに，ケース(IV)の$\Sigma = 5$ S.T.G.B.とケース(VI)の$\Sigma = 5$ A.T.G.B.では，粒界でのはく離に伴って2乗変位の大きな領域が広がる．図に示した2乗変位の大きな領域は，そこで必ずしも原子のジャンプなどを伴うわけではないが，原子移動の生じ易い領域であると考えられる．

6.4.4 原子層のすべり量の評価

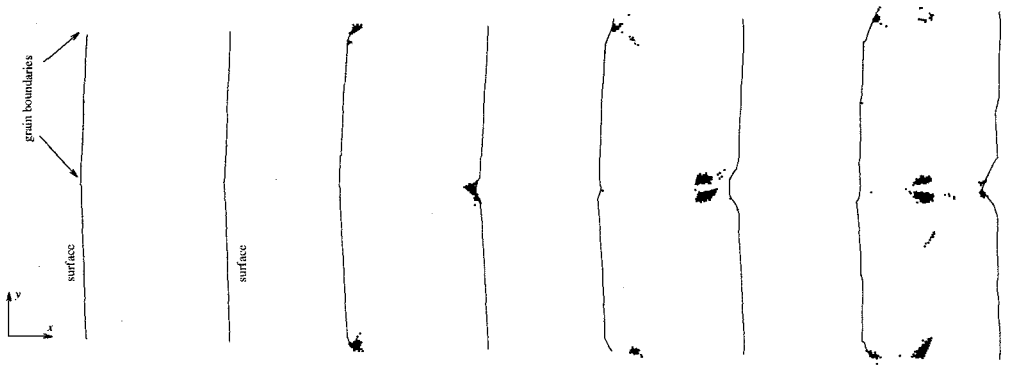
ある原子層がすべるときにはそこを境に原子は相対的に逆向きに移動する．そこで第1隣接距離内にある原子iとjを取り出し，それらの相対的な変位$\boldsymbol{u}_{ij}$を，

$$\boldsymbol{u}_{ij} = (\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_i^0) - (\boldsymbol{r}_j - \boldsymbol{r}_j^0) \cdots\cdots (6.4.2)$$

$$u_{ij} = |\boldsymbol{u}_{ij}|$$

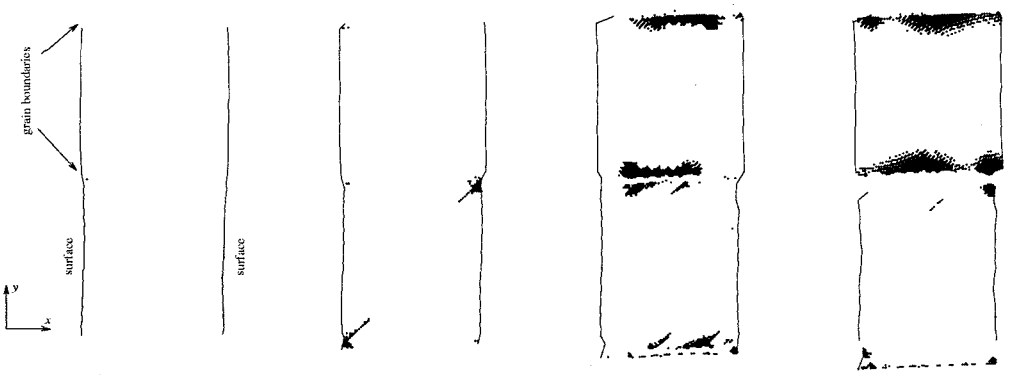
(a)4th turn (b)6th turn (c)8th turn (d)10th turn

Fig. 6.23 Atoms having square displacement with the magnitude being larger than a specific threshold during one turn (case(II))



(a)4th turn (b)6th turn (c)8th turn (d)10th turn

Fig. 6.24 Atoms having square displacement with the magnitude being larger than a specific threshold during one turn (case(IV))



(a)4th turn (b)6th turn (c)8th turn (d)10th turn

Fig. 6.25 Atoms having square displacement with the magnitude being larger than a specific threshold during one turn (case(VI))

から求める．ここで$\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j$はそれぞれ原子$i,j$の位置であり，$\boldsymbol{r}_i^0, \boldsymbol{r}_j^0$はそれらの原子の基準となる位置である．

f.c.c. 構造では図6.26(a)のように完全転位のバーガースベクトル$\boldsymbol{b}_1 = a_0/2[110]$を持つ転位よりも，それが分解してバーガースベクトル$\boldsymbol{b}_2 = a_0/6[112]$を持つ半転位として存在するほうが安定である[5]．そこで，$\boldsymbol{b}_2 = a_0/6[112]$に対応した長さの相対変位を生じた部分で，半転位が移動したと見なすことにする．

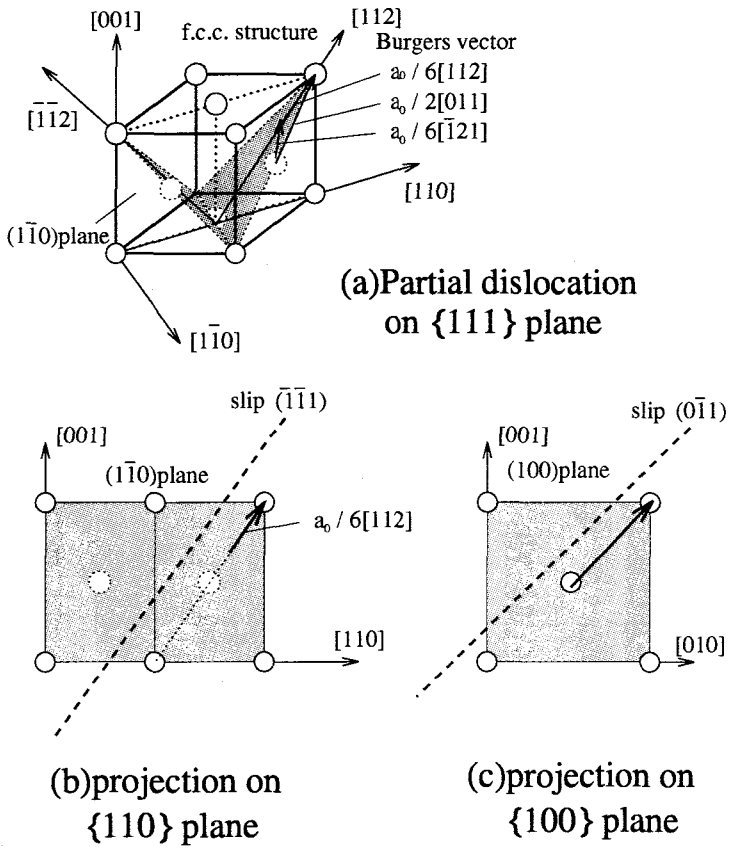


Fig. 6.26 Explanation of slip plane and Burgers vector in f.c.c. lattice

図6.27は各ケースでの初期配置から第4, 第8ターン終了時までのxy面内の$\boldsymbol{u}_{ij}$の分布を示している．変形後の原子i,jの位置の中間点に$\boldsymbol{u}_{ij}$のx,y成分の大きさを持つ線により示している．上述のように半転位のすべりを特定するしきい値を$|\boldsymbol{b}_2| = |a_0/6[112]| = 1.644 \times 10^{-10}$mとし，図ではそれ以上の大きさを持つ$\boldsymbol{u}_{ij}$のみを表示している．また，表面の位置を明示するために表面にある原子をたどった輪郭線を図中に描いている．これらの図では相対変位の線が集合して太い線とし

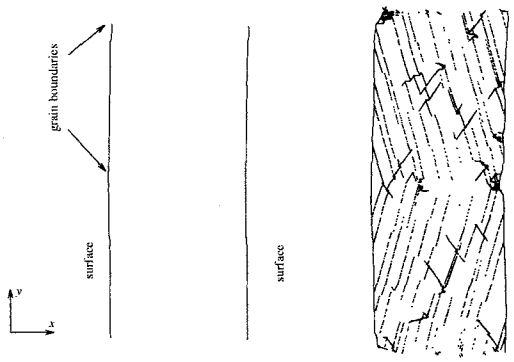
て見えるが，これを半転位の軌跡と見ることができる．図6.27のうち第8ターンまでの会合部近傍の$\boldsymbol{u}_{ij}$を拡大したものを図6.28に示す．この場合にはしきい値を設けず，あらゆる大きさの$\boldsymbol{u}_{ij}$を示している．しかしながら，図6.27に表示されている$|\boldsymbol{b}_2|$以上の大きな$\boldsymbol{u}_{ij}$が他の小さな$\boldsymbol{u}_{ij}$よりもとび抜けて大きいことがわかる．

ケース(I),(II),(V)では第8ターンまでに結晶粒内に多数のすべりが確認される．ケース(I)の$\Sigma=3$ S.T.G.B.では2つの(111)面に対応する方向のすべりが共に生じているのに対して，ケース(II)の$\Sigma=9$ S.T.G.B.では片方の方向のみにしか生じない．非対称粒界であるケース(V)では，上側の結晶粒に生じているすべりの本数は下側の結晶粒に生じているものよりも多い．

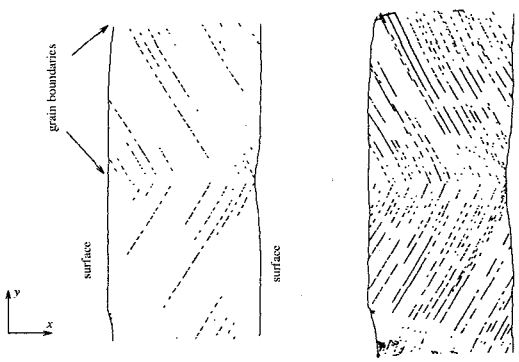
また，ケース(III),(IV),(VI)でのすべりは会合部から生じる傾向があり，逆側の表面まで達している場合がある．ケース(IV)の$\Sigma=5$ S.T.G.B.とケース(VI)の$\Sigma=5$ A.T.G.B.では，会合部近傍にすべりが集中する部分がある．

原子層のすべりには結晶方位の影響があり，これらの結果は以下のように説明される．周期条件を取る方向に転位線が平行に伸びる転位が生じ易い．言い替えると，転位のバーガースベクトルが周期境界条件を課している傾き軸方向(z方向)に垂直なときにすべりが生じ易い．図6.26(b),(c)に示すように[110]軸が傾き軸の場合，2つの半転位の一方は(110)面上にあるが，[100]軸が傾き軸の場合にはどちらの半転位も(100)面とは角度をなす．そのため，後者では半転位は生じにくく，(100)面内に生じることのできる$\boldsymbol{b}_1=a_0/2[110]$のバーガースベクトルを持つ転位(完全転位)が最も生じ易いものになる．しかし，転位のエネルギーはバーガースベクトルの大きさの2乗に比例する[6]ので，バーガースベクトル$\boldsymbol{b}_2$を持つ半転位を生じ易い[110]軸を傾き軸とするケース(I),(II),(III),(V)のモデルに多数のすべりを生じる結果になっている．ただし，ケース(I),(III)の$\Sigma=3,\Sigma=11$ S.T.G.B.は，ケース(II)の$\Sigma=9$ S.T.G.B.と異なり，会合部を除いて共に粒界からの転位放出が起きにくいため粒界での破断に至っている．これらのケースで粒界から転位が発生しにくいのは，第2.5.2節の図2.22(b)に示されているようにとりわけ低い粒界エネルギーを持つためであり，第3.4節の図3.14(b)に示されているように破断強度がとくに強くなることと符合している．

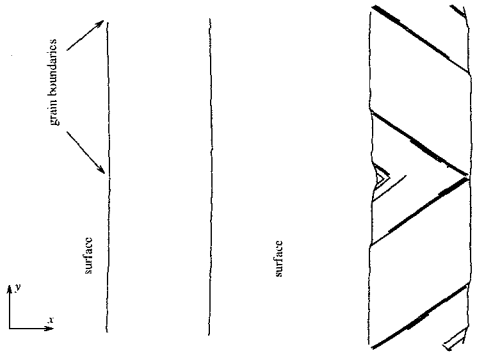
このように，引張りにより系に与えられるエネルギーは原子面のすべりが多量に生じることが可能な場合には転位を生成しそれを運動させるのに必要なエネルギーとして費やされる．逆にすべりが生じにくいときにはエネルギーレベルが最も高い会合部での原子拡散，もしくは同様にエネルギーレベルが高い粒界部ではく離する際の原子移動に必要なエネルギーとして費やされると考えられる．



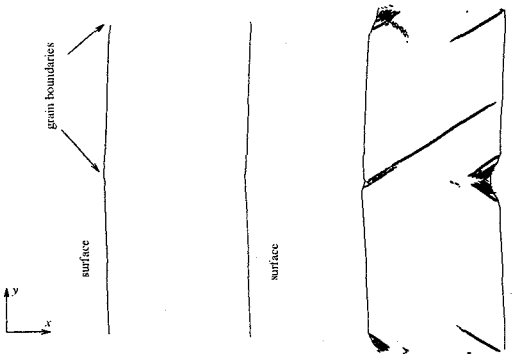
(a) 0-4th turn (b) 0-8th turn
(I)$\Sigma = 3$(A)[110]S.T.G.B.



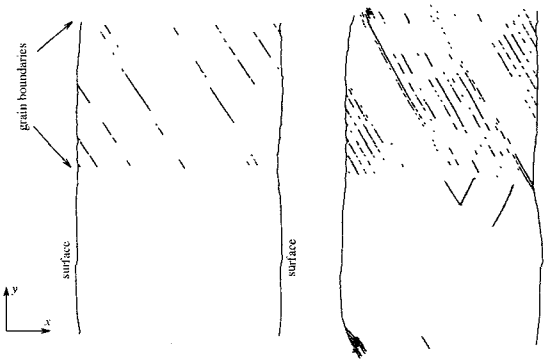
(a) 0-4th turn (b) 0-8th turn
(II)$\Sigma = 9$(A)[110]S.T.G.B.



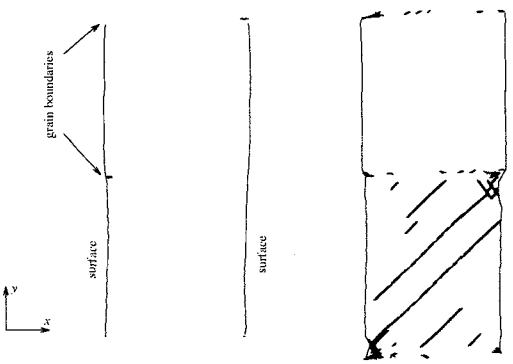
(a) 0-4th turn (b) 0-8th turn
(III)$\Sigma = 11$(A)[110]S.T.G.B.



(a) 0-4th turn (b) 0-8th turn
(IV)$\Sigma = 5$[100]S.T.G.B.

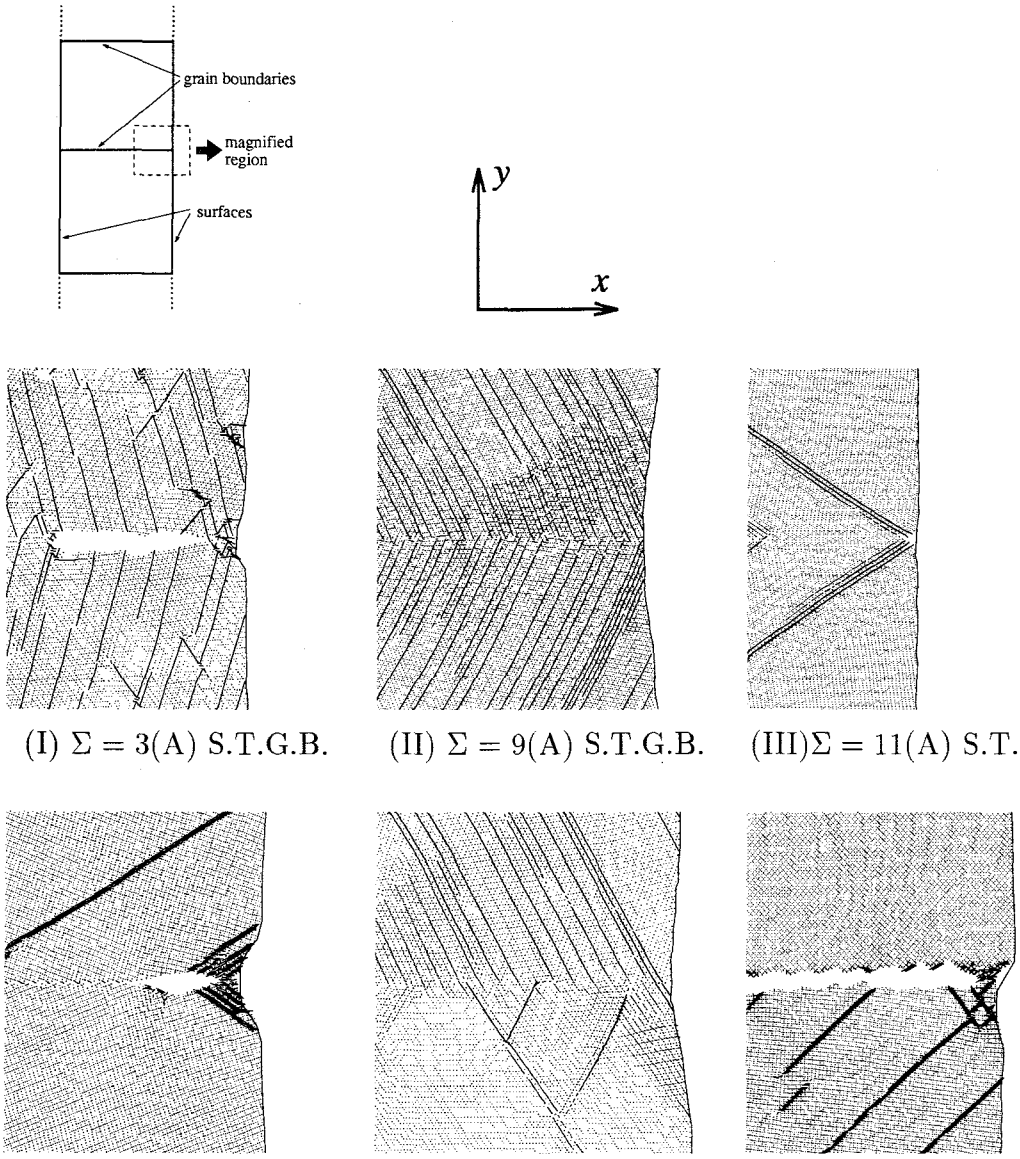


(a) 0-4th turn (b) 0-8th turn
(V)$\Sigma = 3$[110]A.T.G.B.



(a) 0-4th turn (b) 0-8th turn
(VI)$\Sigma = 5$[100]A.T.G.B.

Fig. 6.27 Relative displacement of atoms from the initial position to (a)4th turn($\varepsilon_y = 6\%$) and (b)8th turn($\varepsilon_y = 14\%$) (Only $|\boldsymbol{u}_{ij}| \geq |\boldsymbol{b}_2|$ are displayed. Surfaces are shown by solid curves.)



(I) $\Sigma = 3$(A) S.T.G.B. (II) $\Sigma = 9$(A) S.T.G.B. (III)$\Sigma = 11$(A) S.T.G.B.

(IV) $\Sigma = 5$ S.T.G.B. (V) $\Sigma = 3$ A.T.G.B. (VI) $\Sigma = 5$ A.T.G.B.

Fig. 6.28 Relative displacement of atoms from the initial state to 8th turn($\varepsilon_y = 14\%$) (All $\boldsymbol{u}_{ij}$ are displayed. Region near the junction point is magnified. Surface is shown by solid curve.)

6.5 高温における会合部近傍の原子移動

0K 付近の会合部の原子構造と挙動に関しては前節までに考察したが，LSI 内のアルミニウム配線の粒界と表面の会合部で実際に SM が発現し易いのは高温のときである．そこで，本節では高温での会合部近傍の原子移動について検討を加える．

6.5.1 高温における会合部のモデル化と引張方法

検討の対象とする粒界は$\Sigma = 5[100]$ S.T.G.B. とする．会合部近傍の原子移動機構を詳細に調べるために，図6.29のように会合部近傍のみを取り出したモデルを用いる．会合部の結晶構造を考慮すると，図6.30に示すように2つのモデル(会

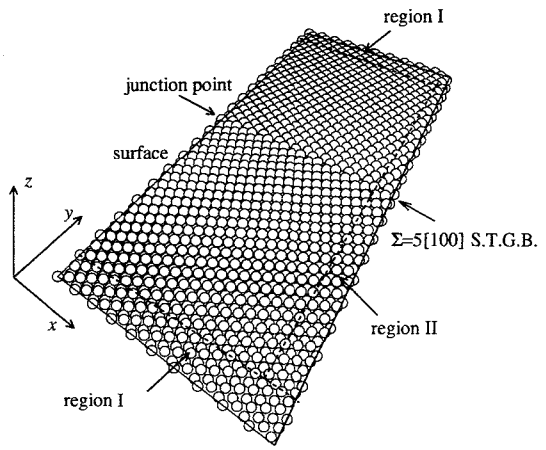
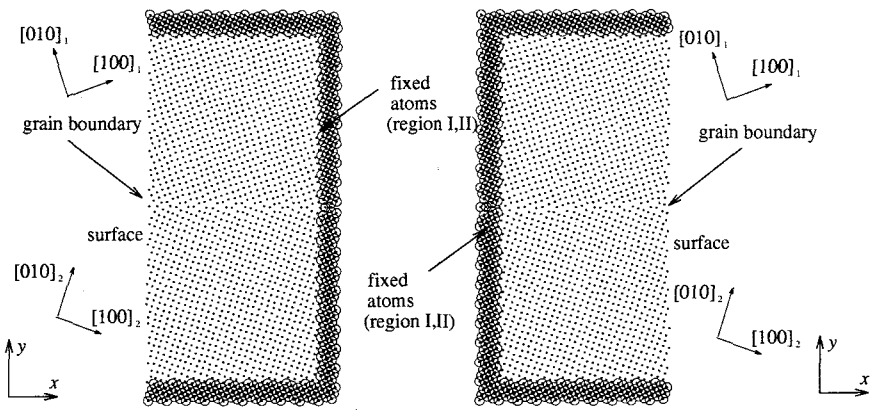


Fig. 6.29 $\Sigma = 5[100]$ tilt grain boundary model with free surface (junction model) for high temperature simulation

合部モデル A,B) が考えられる．両モデルのサイズと原子数を表6.3に示す．会合部となる部分以外の境界部は領域 I と領域 II から成り，領域 I 内の原子には y 方向に変位を拘束し x, z 方向には自由に移動できる条件を，領域 II 内の原子には y 方向に変位を拘束し x, z 方向には移動できない条件を与える．シミュレーションに先立って高温での安定な原子構造を得るために，次の手順で十分な緩和計算を行なう．まず領域 II を無くして x 方向に周期的な粒界を配置したモデルを用いて，領域 I 全体が剛体として運動する条件下 (第2.2.3節の Lutsko らの方法 (図



junction model(A) junction model(B)

Fig. 6.30 Relaxed atomic configuration of two junction models(A,B) (projection on xy plane)

Table 6.3 Size and the number of atoms of junction model for high temperature simulation

	size	
direction	unit	length
x	m	6.367×10^{-9}
y	m	1.294×10^{-8}
z	m	4.027×10^{-10}
	the number of atoms	
total	2000	
region I	200	
region II (model A)	161	
region II (model B)	180	

2.2)) で温度一定 (450K) の MD 計算を行ない，このモデルの安定な y 方向の寸法を求めておく．得られた y 方向の長さで領域 I を固定し，領域 II と表面を作成して再び温度一定の MD 計算を行ない，安定な表面構造を得る．図 6.30に会合部モデル (A,B) のそれぞれに対して得られた原子構造を示す．小さな丸が xy 面に投影された原子の位置を表わしている．さらに大きな丸が付いている場合は領域 I または領域 II に属する原子であることを示している．

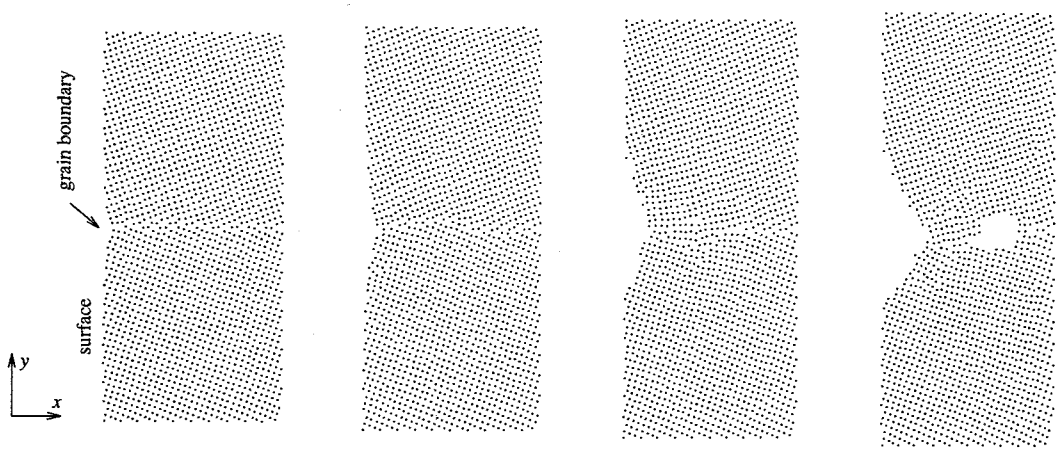
引張りは y 方向に加える．それには第 3.4.1節の図 3.7に 2 つ示したうちの (A) の方法を用いて，領域 I と領域 II にひずみ速度 2.0×10^{10}1/s に対応する変位を与える．

6.5.2 結果と考察

会合部の変形形状は図 6.31のようになり，会合部モデル (A) では粒界溝や粒界でのはく離を生じているのに対して，会合部モデル (B) では会合部が膨らみ，領域 I との境目に溝ができ，粒界と領域 II との境目近傍ではく離が生じる．これらのモデルでは会合部の周囲が拘束されているため直接の比較はできないが，温度を 5K に制限して行なったモデルの結果である図 6.12(ケース (IV)) とほぼ同様の傾向がある．

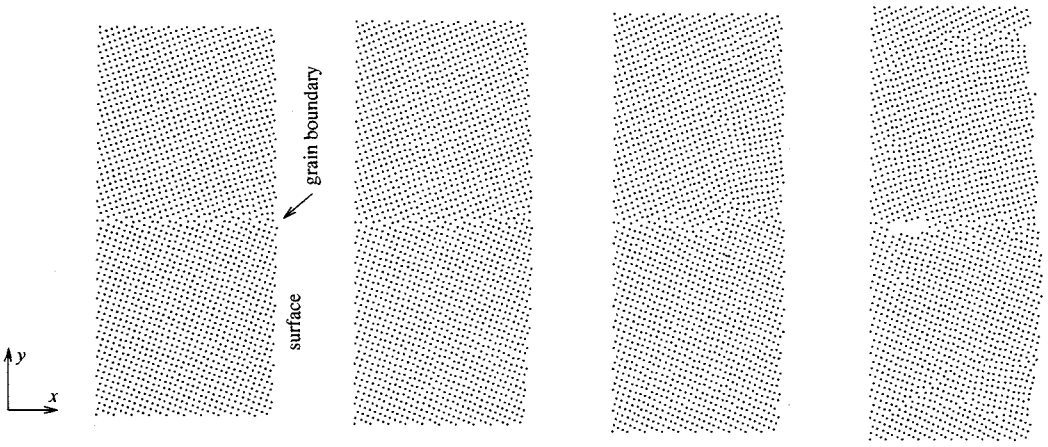
系の全ポテンシャルエネルギーの変化は図 6.32のようになる．会合部モデル (A) は粒界溝が顕著となるひずみ量 10%あたりでポテンシャルエネルギーの増加の割合が減る．

図 6.15に示したものと同様にセルのポアソン収縮について調べる．粒界溝を生じる会合部モデル (A) に対する，x 方向の幅 l_xの最大値 $l_x^{\max}$，最小値 $l_x^{\min}$，平均値 l_x^{ave}の時間変化を図 6.33に示す．l_x^{ave}は破線により示した弾性理論による値とほぼ一致する．また，粒界溝の深さは $l_x^{\min}$から見積もることができる．会合部モデル (A) の引張ひずみε_yに対する $l_x^{\min}$の変化量を図 6.15(d) の結果と比較すると図 6.34のようになり，会合部モデル (A) において$\varepsilon_y = 20\%$で急激に減少しているのを除いて，傾きも値も共にほぼ一致する．基準とする x 方向の長さがそれぞれのモデルで異なるために，ここでは実際の長さを比較している．サイズの影響が少ないと仮定すると高温の場合に発生して成長する粒界溝は低温の場合のものと同様なものであると考えられる．高温の場合では生じるボイドがやや円形に近い形状であることと，粒界溝に落ち込む原子の配列にやや乱れが認められる点が低温の場合と異なるだけであり，会合部では高温の場合にも低温の場合と同様の原子の移動機構が支配的であると推察される．



(a)$\varepsilon_y = 4\%$ (b)$\varepsilon_y = 8\%$ (c)$\varepsilon_y = 12\%$ (d)$\varepsilon_y = 16\%$

junction model(A)



(a)$\varepsilon_y = 4\%$ (b)$\varepsilon_y = 8\%$ (c)$\varepsilon_y = 12\%$ (d)$\varepsilon_y = 16\%$

junction model(B)

Fig. 6.31 Transition of atomic configuration during loading (projection on xy plane)

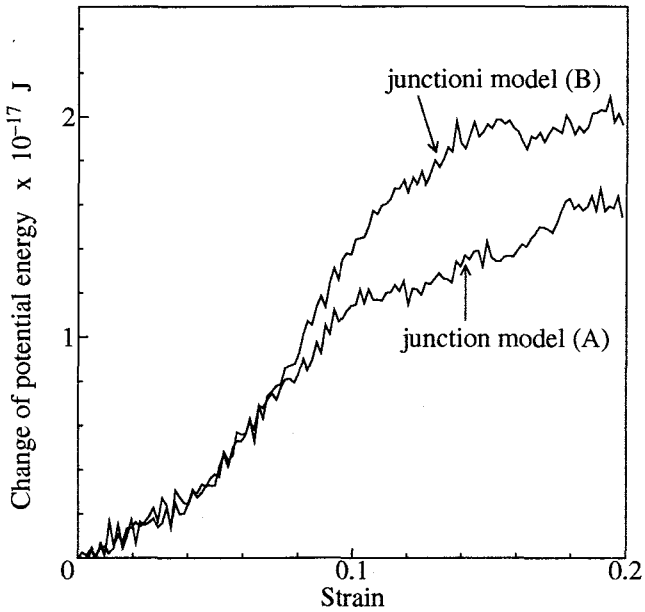


Fig. 6.32 Transition of total potential energy of two junction models

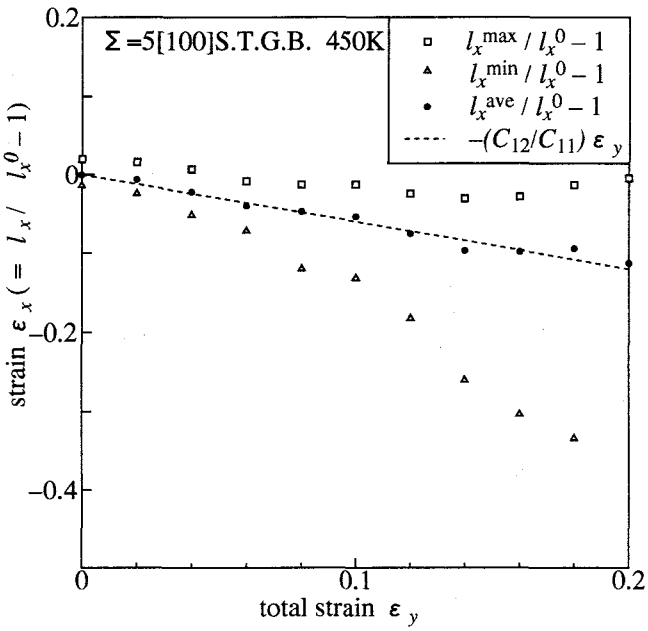


Fig. 6.33 Transition of maximum, minimum and average strain in x direction (junction model(A)(450K))

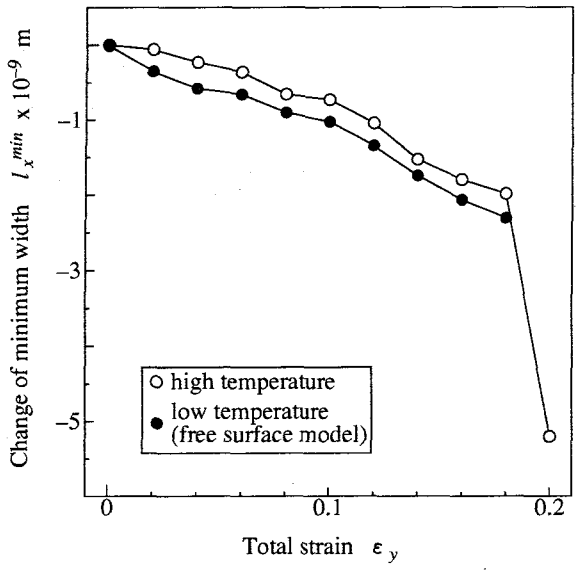


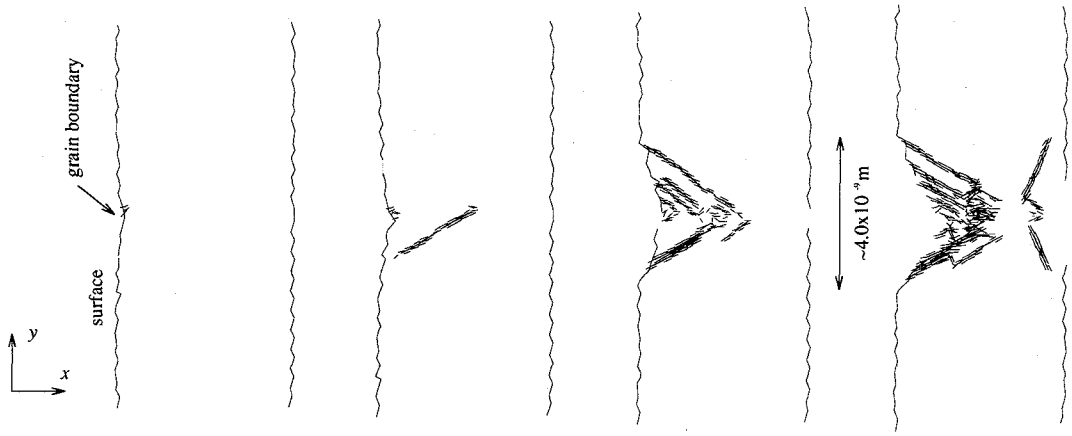
Fig. 6.34　Comparison of change of $l_x^{\min}$ between in high temperature (junction model(A)) and in low temperature (free surface model:case (IV))

第6.4.4節で行なった原子層のすべり量の評価をこのモデルに対して行なった結果を図6.35に示す．同図は，図6.27と同様の方法で計算開始(ひずみ量0%)から2000fs，4000fs，6000fs，8000fs後(それぞれひずみ量4%，8%，12%，16%)までの$|\boldsymbol{b}_2|$以上の大きさの各原子間の相対変位$\boldsymbol{u}_{ij}$を示している．会合部モデル(A)ですべりが生じる領域の大きさは，およそ幅4.0×10^{-9}mであり，低温のモデル(ケース(IV))の場合の領域の幅(図6.28(IV)参照)とほぼ一致する．

このように$\Sigma = 5$[100]S.T.G.B.の会合部近傍では，第6.3節，第6.4節で述べた0K近傍の引張りシミュレーションで発現したような，転位の発生・移動から，粒界溝形成に至る機構，また場合によっては粒界でのはく離に至る機構が，同様に高温の場合にもはたらくと考えられる．

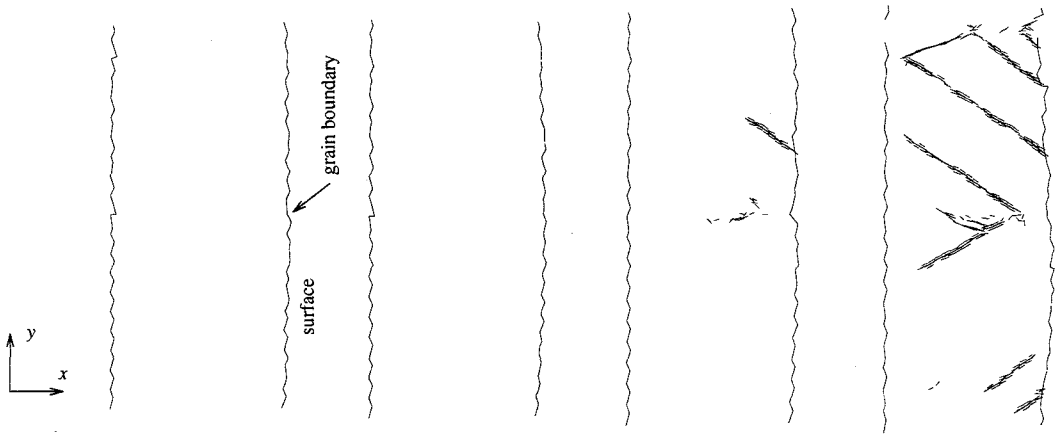
6.6　結言

本章では，粒界が表面と会合する部分(会合部)の原子レベルの力学特性を調べた．まず，0Kでの安定な会合部近傍の原子構造を求めて，原子のエネルギーと主応力の分布を調べた．そして，[110]方向を傾き軸とする$\Sigma = 3, 9, 11$対称傾



(a)$\varepsilon_y = 4\%$ (b)$\varepsilon_y = 8\%$ (c)$\varepsilon_y = 12\%$ (d)$\varepsilon_y = 16\%$

junction model(A)



(a)$\varepsilon_y = 4\%$ (b)$\varepsilon_y = 8\%$ (c)$\varepsilon_y = 12\%$ (d)$\varepsilon_y = 16\%$

junction model(B)

Fig. 6.35 Relative displacement of atoms from the inital position in high temperature (Only $|\boldsymbol{u}_{ij}| \geq |\boldsymbol{b}_2|$ are displayed. Surfaces are shown by solid curves.)

角粒界，$\Sigma=3$ 非対称傾角粒界または [100] 方向を傾き軸とする$\Sigma=5$ の対称／非対称傾角粒界を含み，両側に自由表面を有するモデルの MD 法を用いた引張シミュレーションを行ない，以下の結果が得られた．

- 0K における安定な構造においては，会合部近傍の原子の個々のエネルギーは表面と同様に高いレベルにあり，内部にある粒界部分よりもかなり大きい．一方，原子の主応力の値でみると会合部では表面から数原子層入ったところまで，内部の粒界部分よりやや小さい値の領域がある．
- 両側に表面がある場合には引張方向の伸びとそれに垂直方向の収縮の変形に，結晶の異方性により生じるせん断変形が加わる．引張方向に垂直な方向のセルの平均的な収縮率は，ひずみが小さい範囲では異方性を考慮した弾性係数から求められるポアソン比$\nu=-C_{12}/C_{11}$とおおよそ等しい．
- 傾き軸を [110] とする粒界では f.c.c. 構造で生じる半転位のバーガースベクトルを持つすべりが生じ易く，比較的に粒界エネルギーが高い$\Sigma=9$(A) 対称傾角粒界では粒界からのすべりが多数生じ，引張によるエネルギーの増加が緩やかになり，ひずみ量 18%を加えた時点でも破断が生じない．
- 転位の生成や移動が生じにくい場合，粒界ではく離して破断が生じる傾向が強い．その際粒界近傍で原子応力の大きい領域がある．
- 高温での$\Sigma=5$[100] 対称傾角粒界の会合部の変形形状は 0K 近傍でのものと同様であり，そこでは低温の場合にも高温の場合にも同様に転位の発生・移動 (すべり)$\longrightarrow$粒界溝形成の機構がはたらいていると推測される．

第6章の参考文献

(1) 豊田政男, インターフェイスメカニックス 異材接合界面の力学, (1991), 95, 理工学社.
(2) 井岡誠司, 異種接合材料の自由縁応力特異性の発生と消失, および特異性消失条件を用いた形状選択に関する研究, 学位論文 (大阪大学), (1995), 1.
(3) 北村隆行・大谷隆一・山中哲哉, 表面拡散と粒界拡散に基づく電子パッケージ内アルミ配線のストレス・マイグレーション破壊の数値シミュレーション, 日本機械学会論文集, A 編, **59**-563(1993), 1625-1630.
(4) 北村隆行・大谷隆一・山中哲哉・屋代如月, 微小要素における粒界溝初成の原子シミュレーション, 日本機械学会論文集, A 編, **60**-580(1994), 2843-2848.
(5) 鈴木秀次, 転位論入門, (1967), 155, アグネ.
(6) 文献 (5) の 69 ページ.

第7章　結論

本論文では，粒界の強度と拡散特性について，分子動力学(MD)法を中心とした原子モデルを用いる力学シミュレーションによる解析を行ない，検討を加えた．粒界は不均一な原子構造を持つ領域である．強度と拡散という原子レベルの構造に敏感な性質の詳細を明らかにするためには，構成単位である原子を直接的に扱い，基本的な物理法則(ニュートンの運動方程式)に基づいて力学シミュレーションを行なう方法が優れていると考えられる．しかしながらコンピュータの能力に起因して，シミュレーションの対象とすることのできる系の規模が時間的／空間的に制約されること，および原子間相互作用の評価を一般性のある力学法則に基づいて行なうことが難しいことを序論で指摘した．

第1の問題について，本論文では，粒界近傍の原子移動機構に関する現象を，限定されたシミュレーション規模においても的確に捉えることが可能なように適切なモデル化を行ないつつ，スーパーコンピュータを用いて数値計算の高速化を試みた．

第2の問題が極めて重要となる粒界のような不均質系の特性を押えるにあたっては，用いる原子間ポテンシャルには多体原子間の相互作用を精密に表現することが要求され，できるだけ第一原理的な(非経験的な)評価が可能なものが望ましいので，本論文では有効媒質理論(EMT)に基づく原子間ポテンシャルを採用し，適切な評価が可能であることを示した．

本論文で得られた主な結果について以下に示す．

第1章では粒界の強度・拡散特性を調べるためにその原子構造までを考慮してシミュレーションを行なう意義について考察した．粒界に関連してこれまでに行なわれた原子シミュレーションの多くは分子静力学(MS)法を用いており，動的構造変化を追求するためには，MD法などを用いる動力学的な解析が不可欠であることを論じた．

第2章では原子シミュレーションを粒界の原子構造解析に用いる方法とその結果について述べた．まず，本論文で用いた原子シミュレーションの手法はMD法とモンテカルロ(MC)法であるが，それぞれの概念と実際に数値計算を行なう際に必要な技法について述べた．そして，原子間相互作用の評価にEMTを適用する場合の原子に加わる力と原子応力の評価方法について述べた．EMTに基づいた原子間ポテンシャルを粒界や表面などの不均質構造に適用する妥当性を調べるために，表面エネルギー，線膨張係数と融点，弾性係数を求めた．その結果，

- 表面エネルギーは結晶面の種類によって若干異なるが，およそ1 J/m^{2}の値であり，実験値とほぼ一致する，
- 弾性係数は非経験的な評価値としては実験値と比較的良い一致を示す，
- 高温での線膨張係数は実験値よりもかなり低くなる傾向があり，またこれに対応して，圧力を一定に保った状態でのMD計算により得られた融点(1320K)は，実験により求められる値(933K)よりもかなり大きくなる，

などが明らかになり，EMTは十分信頼できる結果を与えることが示された．

粒界を原子モデル化するに際しては比較的短周期のものが取り扱い易くかつ重要であるので，結晶格子の整合性に着目する対応格子理論を用いることにし，その概要について述べた．傾き軸を[100]，[110]，[111]方向とする対称傾角粒界とねじれ軸を[100]方向とするねじれ粒界をモデル化し，それらの0Kにおける安定な原子構造とエネルギーの分布を調べ，粒界のエネルギーの集中の状態とその領域の幅が粒界によって異なることを明らかにした．また，完全結晶のエネルギーとの比較により粒界エネルギーを算出し，粒界エネルギーとミスオリエンテーション角の関係について従来の実験や2体間ポテンシャルによるものと同様の結果が得られた．また数種類の非対称傾角粒界の構造とエネルギーについて考察を加えた．その結果，非対称傾角粒界は同じミスオリエンテーション角(すなわち同じΣ値)を持つ対称傾角粒界よりも粒界エネルギーが小さい場合があることがわかった．

第3章では粒界の理想強度をMD法により評価し検討を加えた．まず粒界が無い場合のEMTポテンシャルを用いた理想強度をへき開のみを考慮した場合と一様なひずみが加わる場合について求め比較した．対応粒界の中で[110]対称傾角粒界に属する$\Sigma = 3$(A)粒界(ミスオリエンテーション角$\Theta = 109.5°$)と$\Sigma = 11$(A)粒界($\Theta = 50.5°$)では，破断の際の1原子あたりのエネルギー，破壊応力が共にとりわけ大きくなる結果が得られた．これはb.c.c.金属に対する実験結果の傾向と一致している．そして，対応粒界に対する一連の解析結果から，

- 対応粒界の破壊応力は粒界エネルギーが小さい程大きくなる傾向があり，粒界エネルギーが大きいときには$\gamma'^* = 2\gamma_s - \gamma_{GB}$という脆性的な破壊エネルギーの評価式を用いることができるが，粒界エネルギーが小さい場合には塑性仕事γ_pを考慮した$\gamma^* = 2\gamma_s - \gamma_{GB} + \gamma_p$という式を用いる評価が必要になること，
- また，拘束条件によって粒界の破壊応力は変化し，等2軸引張の場合には

粒界での塑性変形が押えられるので破壊応力に対する粒界エネルギーの影響がより顕著になって，脆性的破壊を生じる傾向が強い，

という結果が得られ，偏析や他の格子欠陥の影響が少ない場合の粒界の固有の強度は粒界エネルギーと拘束条件の影響を強く受けることが明らかになった．

第4章では粒界構造と原子空孔の相互作用について検討を行なった．有限温度における$\Sigma = 5[100]$ねじれ粒界近傍の原子の移動機構について，原子空孔の形成エネルギーに適切な評価を与えるFinnis-Sinclairポテンシャルを採用し，次のような結果を得た．$\Sigma = 5[100]$ねじれ粒界ではリング拡散に類似した機構での原子移動が生じる．熱平衡状態における原子空孔のジャンプ数は温度の上昇に伴い増加する．引張り応力が負荷される場合，低温では破断まで原子のジャンプはほとんど生じないが，高温ではジャンプが10%程度のひずみで多量に生じ，温度が高い程破断ひずみが小さくなる傾向がある．せん断応力が負荷される場合，ポテンシャルエネルギーの上昇はほとんどなく，低温では粒界面を境にして直線的に，高温では粒界近傍の数原子層内で時間経過と共にほぼ一定のジャンプを生じてすべっていく．一方，長時間にわたる現象の評価が可能であるMC法(メトロポリス法)の粒界破壊への適用について検討を行なった結果，次のことが明らかになった．高温では原子のジャンプが多量に生じて，それにより破断が進行する過程が顕著である．メトロポリス法は原子のジャンプのような非平衡過程をシミュレートする手法ではないため，高温のときには系のポテンシャルエネルギーを大きく見積もる傾向があり，一般的にこのような解析には適さない．しかしながら，低温の場合には粒界で破断する過程において原子のジャンプが少なく，各原子の移動により系全体が低いエネルギーの構造へ推移する過程として捉えられるため，原理的にメトロポリス法を適用することが可能である．その場合，実際にMD法による結果と良く一致する．

第5章では粒界近傍の原子拡散特性について考察を行なった．電子デバイスに用いられている微細アルミニウム配線のバンブー粒界近傍で生じるストレスマイグレーション(SM)破壊の状況を想定して，粒界と表面の会合部を原子モデル化し，EMTポテンシャルを用いて原子構造の変化を調べた．SMはある温度(分岐温度)を境に高温モードと低温モードという2つの異なる機構によって駆動されると考えられている．経験的に得られている分岐温度である300°C以上で粒界での原子拡散が活発になる結果から，高温モードでは粒界拡散がSMに大きく影響していることが予測される．一方，粒界近傍では空孔機構による原子拡散が生じており，そこでの拡散係数はひずみに対して指数関数的に増減する．拡散係数の大きさは領域別に見ると，(会合部)>(表面)≒(粒界)>(バルク)の順になり，

活性化エネルギーは約0.34eVを示す会合部を最小として拡散係数と逆の大小関係となる．また，粒界領域と表面領域の拡散量には異方性があり，共に面内方向に大きくなる．対応粒界の種類によって拡散係数の値は異なり，[100]方向を傾き軸とする対称傾角粒界ではとりわけ大きな値を示す$\Sigma = 5$粒界を例外として粒界エネルギーが大きい程拡散量が多くなる傾向が見られた．

第6章では粒界と表面との会合部を有する系の引張り特性について検討した．一般に表面が存在すると原子の移動に対する拘束が緩むので転位の移動や原子拡散が生じ易くなり，引張りにより加えられる応力(エネルギー)の局所的な緩和が容易となる．両側に自由表面を有する粒界のモデルを作成し，その低温での引張シミュレーションを行なった結果，次のことが明らかになった．[110]方向を傾き軸とする対称傾角粒界では粒界の方位関係のために半転位分のバーガースベクトルを持ったすべりが生じ易い．粒界エネルギーが大きい$\Sigma = 9$(A)粒界から発生するすべりは，粒界エネルギーが小さい$\Sigma = 3$(A)粒界や$\Sigma = 11$(A)粒界よりも生じ易い．また[100]軸を傾き軸とする対称傾角粒界は会合部近傍を除いてはすべりを生じにくく，表面から数原子層内部に入った領域までしか応力が緩和されないので，粒界近傍で応力の集中が生じ，粒界に沿う分離(粒界破壊)が生じ易い．一方，非対称粒界の場合には，引張方向に対して垂直な方向の収縮(ポアソン収縮)量が両結晶粒で異なり，またとくに[100]軸を傾き軸とするものはすべりが生じにくいために，会合部近傍で応力が集中し破断を生じる．実際にSMが顕著となると考えられる高温での$\Sigma = 5$[100]対称傾角粒界の引張シミュレーションを行なった結果，粒界溝が形成される領域では，低温のときと同様にすべりが多く生じていることがわかった．

全体として粒界の強度と拡散に粒界エネルギーが大きく影響する結果が得られており，これらは端的に高エネルギー領域である粒界で原子の個々の運動が駆動され易いことを表わしている．しかし，表面と粒界が存在する場合の結果や周囲の拘束条件を変化させた場合の結果から見出せるように，それらは粒界の周囲の状態に大きく依存し，粒界エネルギー自体も粒界構造との間に複雑な関係を持つ．本論文では比較的モデル化が容易な対応粒界に対する結果を示したが，さらに一般的な粒界構造の検討を行なう必要がある．それにはMD法をはじめとする原子シミュレーションによる評価が有効であることは確実である．また異種原子間の相互作用を導入することにより，MD法を用いて粒界偏析の問題にアプローチすることが可能であり，粒界破壊に関するより広範囲な評価が行なえることが期待される．また，原子シミュレーションの手法としては，確率論を基礎に持つMC法の適用にまだ余地があり，さらに適切な手法の開発が期待される．

謝　辞

本研究は著者が大阪大学大学院 工学研究科に在学中に，大阪大学工学部 北川 浩 教授のご指導のもとに行なったものです．北川 浩 教授には本論文の研究テーマの設定から終始一貫して懇切丁寧なご指導を賜わり，心から深い敬意と感謝の意を表します．

本論文を作成するに際して，懇切なご教示，貴重なご助言を賜わりました大阪大学工学部 馬越 佑吉 教授ならびに大阪大学工学部 久保 司郎 教授に深く感謝いたします．

そして著者が属する固体力学研究室においてご指導ならびに啓発的な議論や的確なアドバイスを賜わりました大阪工業大学工学部 仲町 英治 教授，神戸大学工学部 澁谷 陽二 助教授，大阪大学工学部 中谷 彰宏 講師，大阪大学工学部 尾方 成信 助手に厚く感謝いたします．また，分子動力学法の研究会等においてこの研究分野についてのたくさんのご教示を賜わりました京都大学大学院工学研究科 北村 隆行 助教授に感謝いたします．同時に，大阪大学工学部機械系の諸先生方にはたくさんのご助言，ご教授を賜わりました．ここに感謝いたします．

また，研究の遂行にあたって数々の便宜をはかって頂いた大阪大学工学部 香川さゆり 事務官ならびに松川 理恵子 事務官に感謝いたします．

計算機プログラムの開発にあたっては松下電器産業株式会社 前川 幸弘 氏(当時 大阪大学大学院工学研究科 機械工学専攻 博士前期課程)による多大なるご協力があったことをここに記し感謝いたします．

そして，研究室において数々の相談や有意義な議論をして頂いた博士後期課程 小西 晴之 氏ならびに中谷 敬子 氏，共同に研究を遂行し，かつ快適な環境で研究することを支えてくれた博士前期課程 西山 英俊 君をはじめとする固体力学研究室の諸氏にお礼申し上げます．

最後になりますが，妻 齋藤 由美には，ここに至るまで精神的な支えとなって日々励ましてくれたことをはじめ，ひたすら研究に専念することのできる環境を与えてくれ，協力してくれたことを感謝します．

関連発表論文

研究論文

(1) 北川浩・中谷彰宏・尾方成信・齋藤賢一・前川幸弘, "Al粒界近傍のストレスマイグレーションの分子動力学解析", 日本機械学会論文集,A編, 62巻,595号,(1996), pp.853-858. (第6章)

(2) 北川浩・中谷彰宏・尾方成信・齋藤賢一・前川幸弘, "Al粒界近傍の原子拡散特性(有効媒質理論に基づく分子動力学解析)", 日本機械学会論文集, A編, 62巻,602号,(1996), pp.2358-2363. (第5章)

(3) Hiroshi Kitagawa, Ken-ichi Saitoh and Shigenobu Ogata, "Molecular Dynamics Study on Stress-Induced Migration near Aluminum Grain Boundary", Modelling and Simulation for Materials Design (ed. by S.Nishijima and H.Onodera),1996, pp.184-190. (第2章, 第3章, 第5章)

(4) 齋藤賢一・北川浩・中谷彰宏・尾方成信, "分子動力学法による対応粒界の強度評価", 材料, 46巻,3号,(1997), 掲載予定. (第3章)

国際会議において発表した論文

(1) Ken-ichi Saitoh, Hiroshi Kitagawa, Yoji Shibutani, and Akihiro Nakatani, "Dynamic Rearrangement in Atomic Structure Induced by Interaction between Grain Boundary and Vacancy", Dynamic Plasticity and Structural Behaviors, Proceedings of the fifth international symposium on plasticity and its current applications (Plasticity'95) (ed. by S.Tanimura and A.S.Khan), Sakai, Osaka, Japan, 17-21 July, 1995, pp.309-312, Gordon and Breach Publishers. (第4章)

(2) Hiroshi Kitagawa, Akihiro Nakatani, Shigenobu Ogata, Ken-ichi Saitoh, "Excess Energy and Diffusion Mechanism in Coincidence Grain Boundaries", Proceedings of the third Asia-Pacific Symposium on Advances in

Engineering Plasticity and its applications(AEPA'96) (ed. by T.Abe and T.Tsuta), Hiroshima University, Hiroshima, Japan, 21-24 August, 1996, pp.535-540, Pergamon. (第6章)

学術講演会での発表論文

(1) 北川浩・渋谷陽二・中谷彰宏・齋藤賢一, "分子動力学法による粒界構造と格子欠陥の相互作用の検討", 日本機械学会平成5年度材料力学部門講演会講演論文集, No.930-73(1993-11),pp.363-364.

(2) 北川浩・渋谷陽二・中谷彰宏・齋藤賢一, "粒界構造と格子欠陥の相互作用(分子動力学法による検討)", 第17回NCP研究会・機械の強度と形態研究懇話会シンポジウム論文集, 1993-12,pp.5-6.

(3) 北川浩・渋谷陽二・中谷彰宏・齋藤賢一, "粒界近傍の原子自己拡散の分子動力学解析", 日本機械学会関西支部第69期定時総会講演会講演論文集, No.944-1(1994-3),pp.242-244.

(4) 北川浩・渋谷陽二・中谷彰宏・齋藤賢一, "結晶粒界近傍のストレスマイグレーション機構(分子動力学法による検討)", 日本機械学会 原子／分子モデルを用いる材料強度評価シンポジウム講演論文集, No.940-39(1994-9),pp.132-137.

(5) 北川浩・渋谷陽二・中谷彰宏・齋藤賢一, "粒界拡散をともなう微視的変形の原子モデルによる研究", 日本機械学会第72期通常総会講演会講演論文集(I), No.95-1(1995-3),pp.160-161.

(6) 北川浩・中谷彰宏・尾方成信・齋藤賢一・前川幸弘, "Al粒界近傍の原子拡散(有効媒質理論による第一原理的評価)", 日本機械学会講演論文集(第8回計算力学講演会), No.95-4(1995-11), pp.481-482.

(7) 齋藤賢一・北川浩・前川幸弘, "粒界近傍の原子拡散", 第19回NCP研究会・機械の強度と形態研究懇話会シンポジウム論文集, (1995-12), pp.55-58.

(8) 齋藤賢一・北川浩・中谷彰宏・尾方成信, "対応粒界のエネルギと拡散

機構", 日本機械学会関西支部第71期定時総会講演会, No.964-1(1996-3), pp.641-642.

(9) 齋藤賢一・北川浩・中谷彰宏・尾方成信, "粒界と表面の会合部近傍の応力緩和機構", 日本機械学会講演論文集 (第9回計算力学講演会), No.96-25(1996-11), pp.353-354.

その他の講演会・研究会において発表した論文

(1) 北川浩・中谷彰宏・齋藤賢一, "結晶粒界と転位の相互干渉の分子動力学シミュレーション", MDサマースクール'92資料集,(1992.8),pp.73-78.

(2) 北川浩・齋藤賢一, "結晶粒界と転位の相互干渉の分子動力学シミュレーション", 第109回GCM研究会資料.

(3) 北川浩・齋藤賢一, "粒界構造と格子欠陥の相互作用", 日本機械学会計算力学部門P-SC211材料強度評価のための分子動力学法に関する調査研究分科会資料MDS-10,(1993-7).