

小傾角粒界粒子シミュレーションの原子ポテンシャル依存性

関西学院大学大学院理工学研究科
情報科学専攻 西谷研究室 八幡裕也

平成 27 年 8 月 11 日

概 要

本研究では、Read-Shockley の理論と大槻の実験結果との間に生じた矛盾を原子レベルシミュレーションから解明する事を目的としている。

小傾角の対称傾角粒界では転位が等間隔に並んだ状態と考える Read-Shockley モデルが受け入れられている。このモデルの重要な帰結がバーガースベクトルの大きさによる粒界エネルギーの違いである。Hasson らによる Al[100] 対称傾角粒界シミュレーションの結果では 0° 付近と 90° 付近で粒界エネルギーの立ち上がりの傾きに違いが見られ、Read-Shockley の理論予測を支持している。

ところが大槻によって行われた実験結果からは、 0° 付近と 90° 付近で粒界エネルギーの立ち上がりの傾きがほぼ左右対称で、Read-Shockley の理論予測を否定する結果が得られた。

転位論の適用範囲のなかで転位エネルギーの定量的な見積もりは、この小傾角エネルギーの実測以外にない。もし、その根拠となる Read-Shockley 理論が間違っているならば、転位論が構築してきた理論予測全体に大きな影響を与える事を意味している。

本研究は、原子間ポテンシャルを使用したシミュレーション及び第一原理計算ソフト VASP によるシミュレーションによるこの矛盾の起源の検証を目的としている。

本研究では、Sutton Vitek が考案した buffer layer を組み込んだモデルを使用する事で意図した計算結果が得られた。また、単純な原子間ポテンシャルを使用したシミュレーションでは意図する結果が得られず、VASP に代表される第一原理計算が提供する精確な原子間力の必要性が示唆された。また本研究から、構造緩和のみによる粒界モデルの再現は難しく、シミュレーションに使用する初期座標モデルを工夫する必要性が示唆された。

本シミュレーション結果は Read-Shockley の理論予測を支持しているが、大槻の実験結果よりも高いエネルギー値を示しており、本シミュレーションでは最安定な原子配置を再現出来ていないことが示唆される。

目次

第1章	序論	2
1.1	研究背景	2
1.2	本論文の目的と構成	2
第2章	粒界構造	4
2.1	粒界	4
2.2	刃状転位	4
2.3	対称傾角粒界	6
2.4	バーガースベクトル	6
2.5	粒界エネルギー	7
第3章	粒子シミュレーションの手法	9
3.1	モデル作成アルゴリズム	9
3.1.1	POSCARの読み込み	9
3.1.2	モデルの拡張	10
3.1.3	モデルの回転	11
3.1.4	粒界の作成	11
3.2	粒界エネルギー計算アルゴリズム	11
3.2.1	原子座標データの読み込み	12
3.2.2	境界条件	12
3.2.3	外部緩和	14
3.2.4	内部緩和	14
3.2.5	Neighbor List	15
3.2.6	粒界エネルギーの計算に使用する原子間ポテンシャル	15
3.2.7	原子間ポテンシャルの規格化	17
3.2.8	EAMポテンシャルのパラメータの検証	18
第4章	シミュレーションの結果	23
4.1	小傾角粒界の角度依存性	23
4.2	logを使用した検証	25
4.3	シミュレーション結果の考察	29

第 5 章	Sutton Vitek の粒界モデルを使用したシミュレーションの結果	31
5.1	Sutton Vitek の粒界モデル	31
5.2	Sutton Vitek の粒界モデルを使用したシミュレーション結果	32
5.2.1	小傾角粒界の角度依存性	32
5.2.2	log を使用した検証	32
5.2.3	Sutton Vitek モデルを使用したシミュレーション結果の考察	36
第 6 章	VASP を用いたシミュレーション結果	37
6.1	第一原理計算	37
6.2	VASP	37
6.3	VASP に使用するモデル構築	38
6.4	VASP を使用した計算結果	40
6.5	VASP を使用した計算結果の考察	41
第 7 章	議論	43
7.1	粒界の初期座標モデルの重要性について	43
7.2	VASP による計算の必要性について	43
第 8 章	総括	45

第1章 序論

1.1 研究背景

欠陥は固体材料の物性を大きく左右し，計算機材料学でも，欠陥エネルギーの精確な計算は大きな課題の一つである．欠陥構造の一つである対称傾角粒界は二つの完全結晶が回転角 θ° ずれて結合したものであり，角度が $0^\circ \sim 30^\circ$ 程度のものを小傾角粒界と呼ぶ [1]．このモデルをそのままあてはめた Read - Shockley の転位論では 0° 付近と 90° 付近の粒界エネルギーの値には $\sqrt{2}$ 倍の差が存在する事が予測される [2]．この差の原因は図 1.1 に示すバーガースベクトルの大きさ b の幾何学的な違いである．fcc 構造の $[100]$ 対称傾角粒界では幾何学的に必要な転位は， 0° 付近においては $b = a(001)$ ， 90° 付近においては $b = a/2(011)$ となる．つまり 0° 付近および 90° 付近の粒界エネルギーの立ち上がりの角度が異なると予測される．ところが大槻によっておこなわれた界面エネルギーを最も精確に求めることが出来る接触角の測定からは，ほぼ左右対称であり 0° 付近および 90° 付近の粒界エネルギーの立ち上がりの傾きが同じであるという Read-Shockley の理論予測を全く否定する結果となった．

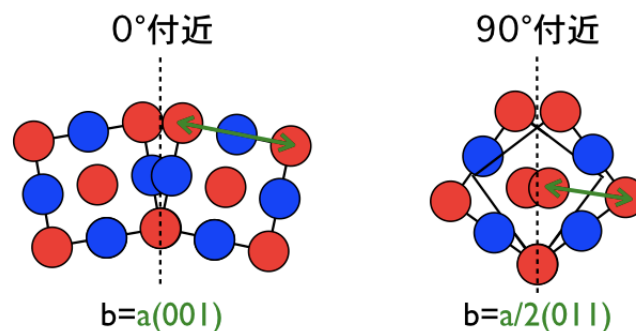


図 1.1: 0° 付近及び 90° 付近のバーガースベクトルの大きさの幾何学的相違.

1.2 本論文の目的と構成

本研究では，以上のような実験的に得られている矛盾を，原子レベルシミュレーションから解明することを目指している．転位論の適用範囲のなかで転位エネ

ルギーの定量的な見積もりは、この小傾角粒界エネルギーの実測以外にない。もし、その根拠となる Read-Shockley 理論が間違っているならば、転位論が構築してきた理論予測全体に大きな影響を与えることを意味する極めて重要な研究である。本論文では以下の様に結果を報告する。

第 2 章では粒界構造について説明する。第 3 章においては、本研究に使用した原子間ポテンシャルを実装した粒子シミュレーションの手法やシミュレーションに実装するパラメータの妥当性について解説する。次に第 4 章では上記シミュレーションを使用したシミュレーション結果について解説する。また第 5 章ではより幾何学的に安定な粒界構造をつくる完全結晶の間に buffer layer を挟んだモデルの解説及びこのモデルを使用した結果について解説する。第 6 章では第一原理計算ソフト VASP についての解説及び VASP を使用した計算結果を解説する。最後に第 7 章でこれらの結果を議論する。

第2章 粒界構造

2.1 粒界

物質は単結晶，多結晶，ガラス，非晶質に分けられる．多くの物質は多結晶に属している．多結晶とは図 2.1 のように単結晶の粒がランダムに隣接しているような状態であり，それぞれの粒には方位がある．方位の違う粒同士が隣接している部分には境界ができ，それを粒界という．

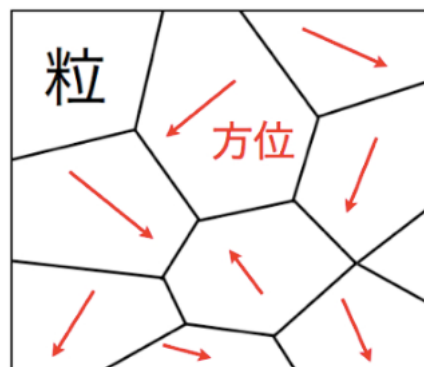


図 2.1: 粒，粒界，結晶方位の模式図．

2.2 刃状転位

物質の格子欠陥には 0 次元的な欠陥の点欠陥，1 次元的な欠陥の線欠陥，2 次元的な面欠陥の積層欠陥などがある．線欠陥は転位と呼ばれ，材料の変形を左右する重要な欠陥である．転位にも刃状転位やらせん転位などのいくつかの種類がある．本研究では刃状転位を扱うため，刃状転位について解説する．図 2.2 のように上の結晶がすべり面上を AD まですべってくると，すべりの影響は AD のまわりにしわ寄せされ，ADEF は余分の原子面 (extra half plane) となっている．しわ寄せされた AD が刃状転位であり，そこで順序が乱れることを意味している．刃状転位は，図 2.3 のように記号 で表される．縦の線は extra half plane を，横はすべり面を表している [1].

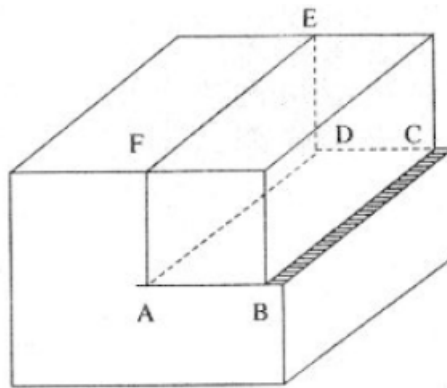


図 2.2: 刃状転位の立体的なスケッチ [1] .

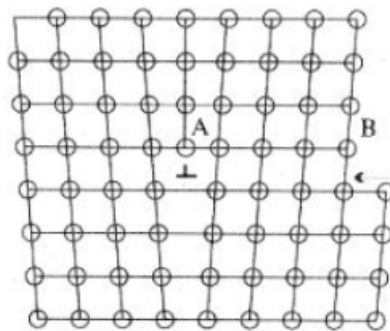


図 2.3: 刃状転位の原子模型 [1] .

2.3 対称傾角粒界

対称傾角粒界とは図 2.4 のように二つの立方晶が回転角 θ 度ずれて結合したものである． で表される刃状転位が周期的に並ぶことで構成される．(100) 面に対称である場合 $[100]$ 対称傾角粒界と呼ばれる．角度 θ が $0^\circ \sim 15^\circ$ 程度のものを小傾角粒界と呼ぶ．

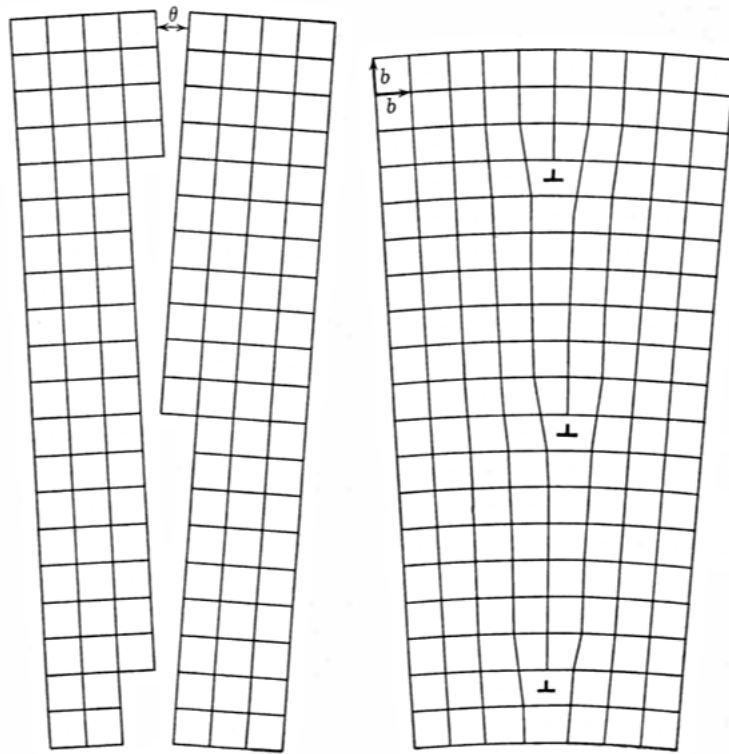


図 2.4: $[100]$ 対称傾角粒界 [1] .

2.4 バーガースベクトル

バーガースベクトルとは図 2.2 の下の結晶に対する上の結晶の変位を表すベクトルであり，転位を特徴づける重要な量である．結晶の中で完全な規則正しい原子配列をしている部分を結晶の good region とし，不完全な原子配列を含む部分を bad region とする．図 2.5(a) の様に各辺 6 原子ずつ進んでゆくと，good region だけを含む 1 つの回路が得られる．また，点欠陥あるいは点欠陥の列を含む回路も図 2.5(b) の様に回路が閉じる事が出来る．しかし，刃状転位が 1 本含まれている領域では，図 2.6 において K から出発して 6 原子ずつの回路を作るとその終端は K' であり，回路は閉じることが出来ない．この閉じそこないのベクトル KK' が

バーガースベクトルであり， b で表される．また，この様な回路のことをバーガスサーキットという [1] ．

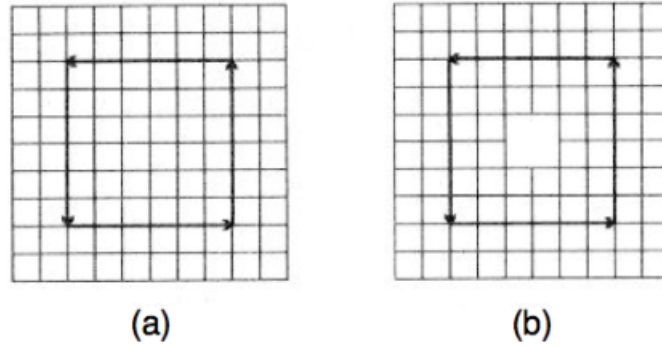


図 2.5: (a) 完全な規則正しい原子配列部分のバーガースサーキット，(b) 不完全な原子配列を含む部分のバーガースサーキット [1] ．

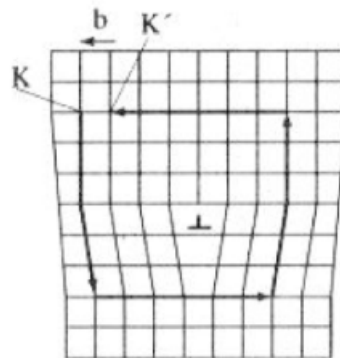


図 2.6: 刃状転位を含むバーガースサーキット [1] ．

2.5 粒界エネルギー

粒界が存在しない物体に比べ，存在する物体の方がエネルギーが高い状態にある．そのエネルギー差を粒界エネルギーと呼ぶ．単位面積あたりの粒界エネルギー E は従来以下の Read-Shockley の式 (2.2) で与えられる [2]．

$$E = E_0 \theta (A - \log \theta) \quad (2.1)$$

$$E_0 = \frac{\mu b}{4\pi(1 - \nu)}$$

A は高次の弾性エネルギーや芯のエネルギーに関するエネルギー項, μ と ν は剛性率とポアソン比, b はバーガースベクトルの大きさ, θ は結晶粒の傾角を示している．この Read-Shockley による予測では角度 0° 及び 90° のバーガースベクトルが異なるため対称傾角粒界のエネルギーの角度 0° 及び 90° に相当する立ち上がりの傾きが異なることが予測される．実際に Hasson らによる Morse ポテンシャルを用いたシミュレーションでは図 2.7 に示すように 0° 及び 90° 付近で異なる傾きが得られ [3], Read-Shockley の理論予測を支持している．ところが大槻の実験では図 2.8 に示すように角度 0° および 90° に相当する立ち上がりの傾きが全く同じであるという矛盾が生じた [4]．本研究ではこれを粒子シミュレーションから解明することを試みる．

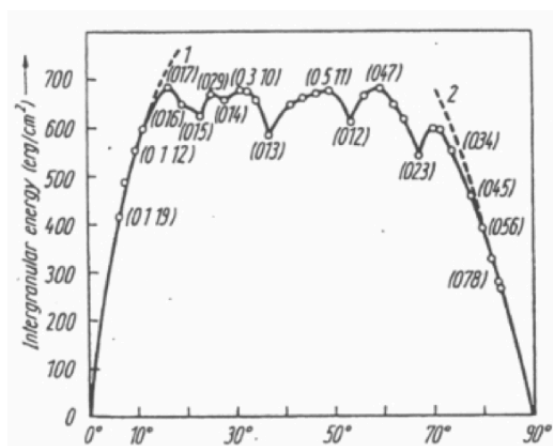


図 2.7: Hasson らによるシミュレーション結果 [3] .

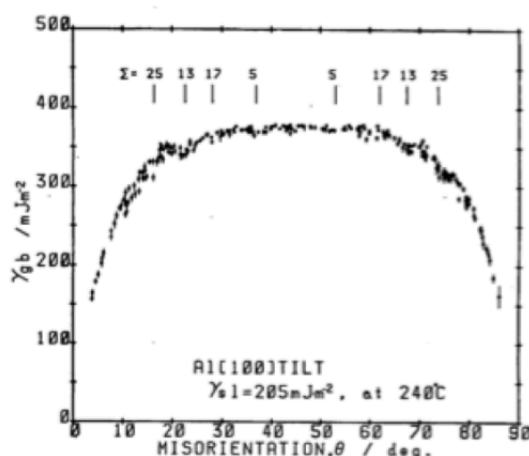


図 2.8: 大槻による実験結果 [4] .

第3章 粒子シミュレーションの手法

ここでは、本研究で作成した原子間ポテンシャルを使用した粒子シミュレーションについて説明する。シミュレーションに実装した、モデル作成アルゴリズム、粒界エネルギー計算アルゴリズムを詳しく記載する。

3.1 モデル作成アルゴリズム

粒界の原子座標モデルを以下のアルゴリズムで作成する。

1. POSCAR に記載された座標データの読み込み，unit cell(結晶の周期性の最小単位)として扱う。
2. unit cell を任意のサイズの super cell に拡張する。
3. 2 で作成した super cell を任意の回転角 θ だけ回転させる。
4. 3 の super cell と y 軸に鏡面对称なモデルを作成する。

以下では、具体的な手順についての解説を行う。

3.1.1 POSCAR の読み込み

原子座標モデルのデータソースとして、POSCAR.txt を用いる。POSCAR.txt は第一原理計算ソフト VASP の原子位置入力ファイルとして用意されているものである。POSCAR.txt の内容は図 3.1 である。この POSCAR.txt の Direct より下の 4 行を読み込み原子座標モデルの最小単位として扱う。Direct 以下の各行が 1 原子分の座標を示し、数字は左から順に x 座標、y 座標、z 座標を記している。現時点では 4 原子の座標モデルとなり、視覚化すると図 3.2 となる。原子の色の違いは z 軸方向の座標の違いを表している。

```

(Al)4 (Fm-3m) ~ 533 initial: 532 minimi
1.0000000000000000
5.718886265000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 5.7188862650000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 5.7188862650000000
1
Direct
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.5000000000000000 0.5000000000000000
0.5000000000000000 0.0000000000000000 0.5000000000000000
0.5000000000000000 0.5000000000000000 0.0000000000000000

```

図 3.1: POSCAR.txt の内容 .

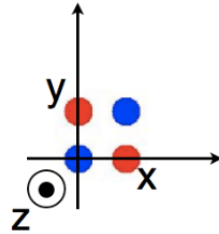


図 3.2: POSCAR.txt の視覚化 .

3.1.2 モデルの拡張

前の項で作成した原子座標モデルを x, y, z 方向に指定した大きさだけ拡張する .
 x 方向 , y 方向 , z 方向に原子の数を増加させると図 3.4 となる .

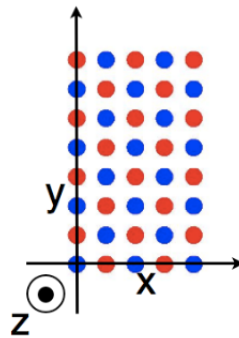


図 3.3: 拡張後の原子座標モデルの視覚化 .

3.1.3 モデルの回転

拡張させた結晶モデルを角度 θ で原点を中心に回転させる．回転角 θ は幾何学的に y 軸方向の原子数 n に応じた値をとる必要が有る為 $\arctan(1/n)$ を使用し θ の値を定義する．

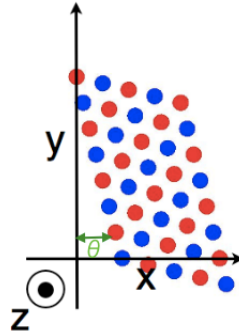


図 3.4: 回転後の原子座標モデルの視覚化．

3.1.4 粒界の作成

$x=0$ の平面を中心にミラーを作成し， $x = 0$ の平面を界面として扱う．図 3.5 に示す原子座標モデルが作成される．

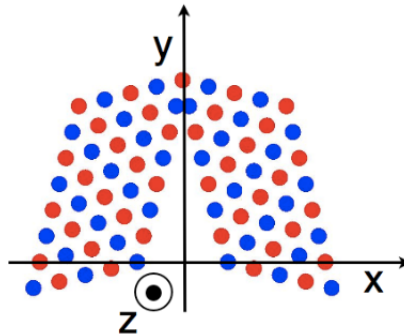


図 3.5: 界面作成後の原子座標モデルの視覚化．

3.2 粒界エネルギー計算アルゴリズム

第 3.1 項で作成した初期原子座標モデルを使用し，以下のアルゴリズムで粒界エネルギーを計算する．

1. 第 3.1 項で作成した super cell の座標データを読み込む。
2. 第 3.2.2 項の固定境界条件を適用するため、任意の範囲の原子を基底状態とみなす。
3. 第 3.2.3 項の外部緩和を適用する。
4. 第 3.2.4 項の内部緩和を適用する。
5. 第 3.2.5 項の Neighbor List に原子を登録し、各原子の計算範囲を決める。
6. 各原子のエネルギー値の和を計算する。
7. 手順 3, 4 を指定した回数繰り返す。
8. 最も低いエネルギー値を算出した構造を粒界構造とし、その構造でのエネルギー値を粒界エネルギーとする。

3.2.1 原子座標データの読み込み

初期原子座標データとして第 3.1 節で作成した図 3.6 に示すファイルを用いる。1 行目は、原子数、 x 軸方向の 1 周期分の距離、 y 軸方向の 1 周期分の距離、 z 方向の 1 周期分の距離、回転角 θ の値を左から順に記述している。2 行目以降は各原子の x 座標、 y 座標、 z 座標を左から順に記述している。

```
896 10.606602 22.627417 2.000000 1.847610
0.000000 8.000000 0.000000
0.000000 8.500000 0.500000
0.500000 8.000000 0.500000
0.500000 8.500000 0.000000
0.000000 8.000000 1.000000
0.000000 8.500000 1.500000
0.500000 8.000000 1.500000
0.500000 8.500000 1.000000
0.000000 9.000000 0.000000
0.000000 9.500000 0.500000
:
```

図 3.6: 初期原子座標データの内容。

3.2.2 境界条件

周期的境界条件

結晶モデルのエネルギー計算は隣接する結晶モデルと連続した状態であることを仮定して行われる。そのため、原子間距離を求める式に周期的境界条件の式を

実装する必要がある．周期的境界条件を実装すると，図 3.7 のように主体となるセルの端に原子が当たると当たった原子が反対側から出てくるような状況を作ることが出来る．そのため，1つの結晶モデルを使用し同じセルが周囲に無数に並列しているモデルの計算を行うことが出来るようになる．本シミュレーションでは原子間距離 r の計算に以下の式 (3.1) を加えることで実装した． r_{period} は距離を求める座標方向の1周期分の距離， i は r/r_{period} の整数部分を示している．

$$r = r - i \times r_{period} \quad (3.1)$$

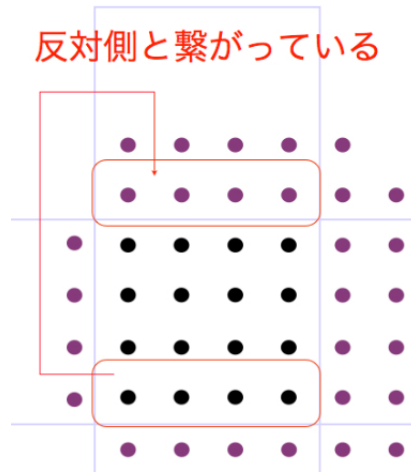


図 3.7: 周期的境界条件．

固定境界条件

x 軸方向に対しては周期的境界条件を適用せず，固定境界条件を適用する．固定境界条件とは未知数の部分を既知の値に固定する手法である．図 3.8 に示されるように x 軸方向の両端の任意の基準値よりも外側の原子が持つエネルギー値を計算せず，基底状態のエネルギー値である-1 に固定する．粒界結晶の粒界面から遠い位置にある構造は基底状態とほぼ同じ構造となるので，この手法を用いる．

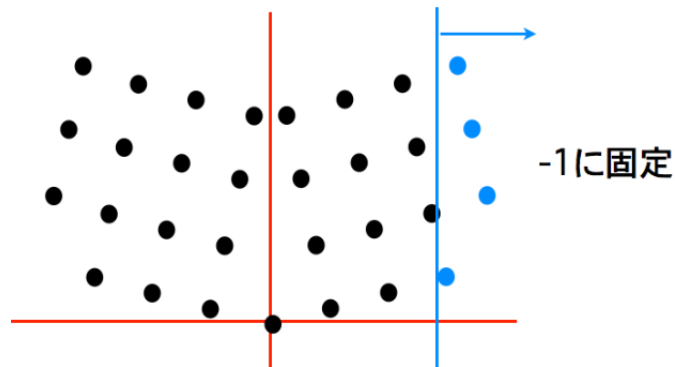


図 3.8: 固定境界条件 .

3.2.3 外部緩和

外部緩和として、ブロック移動を実装した。これは、図 3.9 のように結晶モデルの界面よりも右側をブロック単位で動かし原子の安定位置を摸索する手法である。本シミュレーションでは界面よりも右側の原子を 1 つのブロックと見なして、そのブロックを x 軸、 y 軸、 z 軸方向に任意の値だけ動かし安定位置を摸索する。

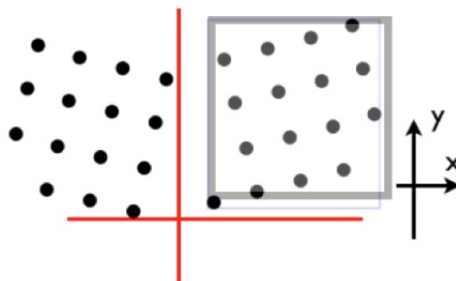


図 3.9: ブロック移動の模式図 .

3.2.4 内部緩和

内部緩和とは、図 3.10 のように結晶モデル内の原子を 1 つずつバラバラに x 方向、 y 方向、 z 方向に動かして最安定位置を求める手法である。本シミュレーションでは、ランダムに原子を動かし、動かす前後のエネルギーを比較することで原子を動かすモンテカルル法を実装した。

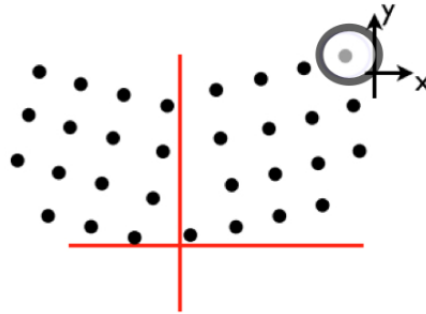


図 3.10: 内部緩和の模式図 .

3.2.5 Neighbor List

Neighbor List は近接原子の集合である . 1つの原子のエネルギーを計算する際 , 全ての原子との相互作用を考慮すると計算に多大な時間が必要となる . そこで , エネルギー計算を行う原子から遠い位置にある影響力の弱い原子との相互作用を遮断し , 計算を高速化する . 図 3.11 のように赤色で示す 1つの原子から青色で示す既定の範囲内にある原子を Neighbor List に登録する . Neighbor List に登録した原子との間の相互作用エネルギーの総和が 1つの原子の持つエネルギーと考える . 本シミュレーションでは , 第二近接原子の手前までの距離を登録の範囲に指定することで最近接原子のみを Neighbor List に登録する .

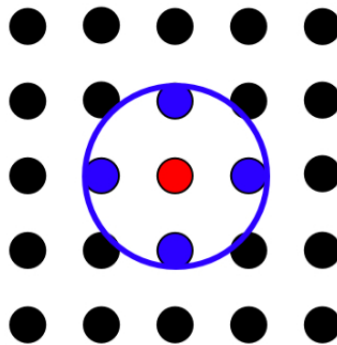


図 3.11: Neighbor List の模式図 . 青の範囲内の原子を赤の原子の Neighbor List に登録する .

3.2.6 粒界エネルギーの計算に使用する原子間ポテンシャル

粒界エネルギー $E(r)$ の計算に使用する原子間ポテンシャルとして , 式 (3.2) の Lennard-Jones 型ポテンシャルと式 (3.3) の EAM 型ポテンシャルの 2 種類の関数

形を実装した． z は配位数， r は原子間距離を示しており， A ， B ， p ， q は物性値に合わせた定数である．

$$E(r) = \sum_z \psi(r) E_0 \left\{ \left(\frac{1}{A_0 r} \right)^q - \left(\frac{1}{A_0 r} \right)^p \right\} \quad (3.2)$$

$$\left. \begin{aligned} E(r) &= z\psi_{rep} - \sqrt{Bz(hop)^2} \\ \psi_{rep} &= A \exp(-pr) \\ hop &= \exp(-qr) \end{aligned} \right\} \quad (3.3)$$

Lennard-Jones 型ポテンシャルは，ばねモデルを数学的に記述する一般的によく使用されるポテンシャルであり，Hasson らのシミュレーションで使用された Morse 型ポテンシャルと同じ 2 体間ポテンシャルである．EAM 型ポテンシャルは，電子の振る舞いを配位数 z の依存性として表現し金属系のシミュレーションに多用される多体ポテンシャルである [5]．

3.2.7 原子間ポテンシャルの規格化

本シミュレーションに使用する Lennard-Jones 型ポテンシャル及び EAM 型ポテンシャルを規格化する．各原子間ポテンシャルの平衡原子間距離が $1/\sqrt{2}$ ，凝集エネルギーが - 1 となり，距離依存性が似た形をとるような任意のパラメータを与える．規格化した各原子間ポテンシャルの距離依存性は図 3.12 および図 3.13 となる．

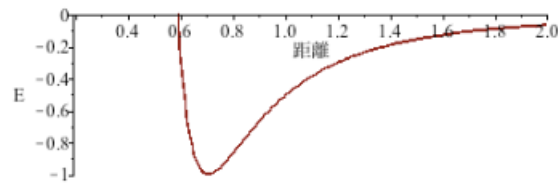


図 3.12: Lennard-Jones 型ポテンシャルの距離依存性．

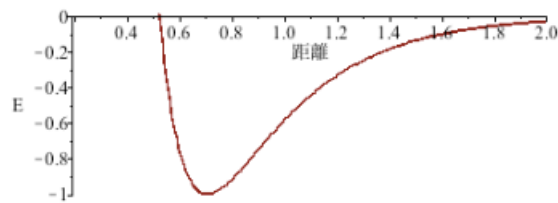


図 3.13: EAM 型ポテンシャルの距離依存性．

3.2.8 EAM ポテンシャルのパラメータの検証

パラメータ p/q

式 3.3 の EAM 型ポテンシャルのパラメータ p, q の値は距離依存性の曲率を決定するパラメータであり，粒界エネルギーの絶対値の大きさにのみ影響し， 0° 付近及び 90° 付近の粒界エネルギーの角度依存性を検証する本シミュレーションの結果に大きな影響は無いと考えた．そこで， $p = 4.0$ ， $q=2.0$ の値を適当な値として代入し，計算を行った．これらのパラメータを使用し，規格化した EAM 型ポテンシャルの距離依存性は図 3.14 となる．

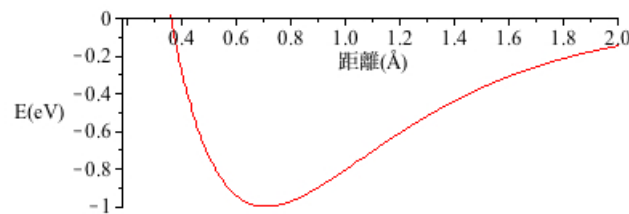


図 3.14: EAM 型ポテンシャルの距離依存性 ($p=4.0$ ， $q=2.0$) ．

しかし，この図 3.14 のポテンシャルを使用し計算を行うと，緩和後の原子配置が図 3.15 となり，乱れる問題が生じた．

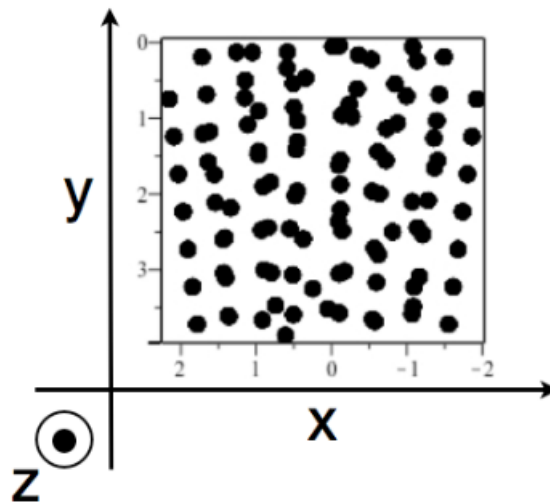


図 3.15: 緩和後の原子配置 ($p=4.0$ ， $q=2.0$) ．

そこで，外部緩和ごとの界面エネルギー値の推移を検証した．計算した界面エネルギー値を縦軸に， x 軸方向への外部緩和の値を横軸としてグラフ化すると図

3.16 となった。

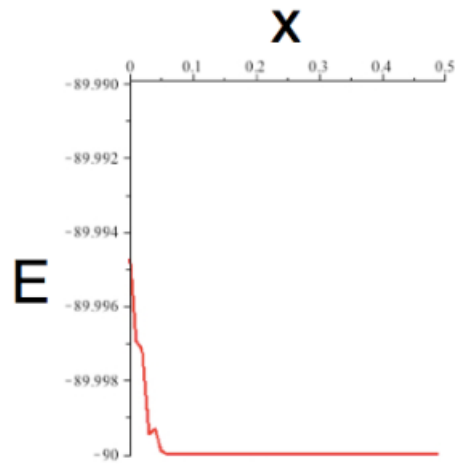


図 3.16: 外部緩和ごとの界面エネルギー値推移 ($p=4.0$, $q=2.0$) 。

図 3.16 から、エネルギー値が-90 に収束することが分かる。シミュレーションに使用した粒界モデルの原子数は 90 原子であり、界面のエネルギーが完全結晶のエネルギーと同値となる、意図しない結果が得られた。エネルギーの計算過程を詳しく調べると、配位数が 12 以外の原子であっても-1 のエネルギー値を算出していた。そこで EAM 型ポテンシャルの配位数別の距離依存性をグラフ化し比較すると図 3.17 となった。

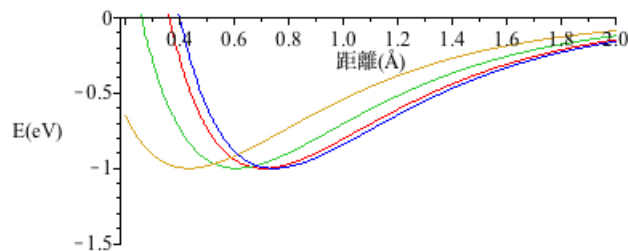


図 3.17: EAM 型ポテンシャルの配位数別の距離依存性 ($p=4.0$, $q=2.0$, $p/q=2.0$) 。
黄:4 配位, 緑:8 配位, 赤:12 配位, 青:14 配位。

図 3.17 から $p=4.0$, $q=2.0$ つまり $p/q=2.0$ の場合、配位数がどの値であっても凝集エネルギーの値が-1 と算出されると分かった。次に $p=6.0$, $q=2.0$ つまり $p/q=3.0$ の値に変更し、配位数別の距離依存性をグラフ化し比較すると図 3.18 となった。

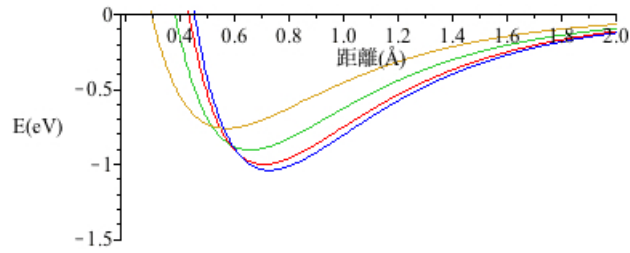


図 3.18: EAM 型ポテンシャルの配位数別の距離依存性 ($p=6.0$, $q=2.0$, $p/q=3.0$) .
黄:4 配位 , 緑:8 配位 , 赤:12 配位 , 青:14 配位 .

図 3.18 から , パラメータ p/q の値が 3.0 の場合は配位数によって凝集エネルギーの値の異なる距離依存性が得られていることが分かる . 図 3.17 及び図 3.18 からパラメータ p/q には少なくとも 2.0 以外の値を代入する必要があると言える . $p=6.0$, $q=2.0$ つまり $p/q=3.0$ の値で界面エネルギーを計算すると図 3.19 となった . パラメータ p/q の値を 3.0 にすることで , 緩和後の原子配置の大きな乱れや , 界面エネルギー値と完全結晶のエネルギー値との一致が無く , より意図する結果が得られた .

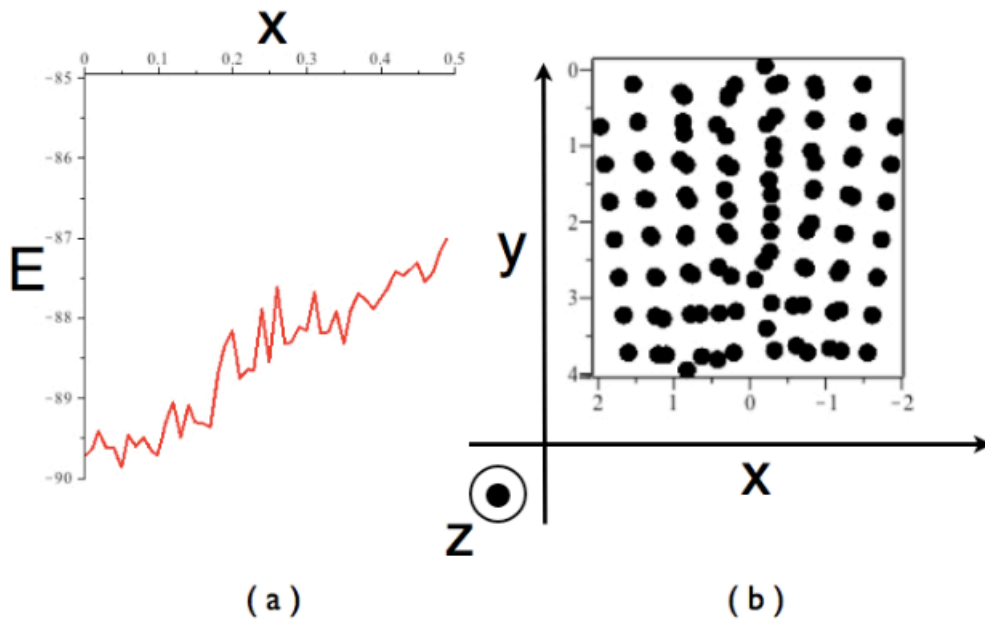


図 3.19: (パラメータ $p/q=3.0$ を使用した結果 . (a) 外部緩和ごとの界面エネルギー値推移 . (b) 緩和後の原子配置 .

パラメータ q

外部緩和を x 軸方向だけでなく y 軸方向及び z 軸方向を加えて計算すると図 3.20 となった．赤い点が緩和後の界面エネルギーを示しており， -90.2 の値であった．界面エネルギーが完全結晶のエネルギー -90 よりも低い値となり，意図しない結果となった ..

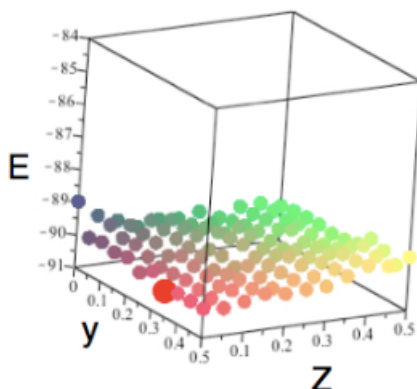


図 3.20: y 軸及び z 軸方向の外部緩和を加えた界面エネルギー値 ($p=6.0$, $q=2.0$, $p/q=3.0$) , 赤い点が最安定のエネルギーを示す .

この原因として図 3.18 で青い線で示す 14 配位で安定している原子の存在を考えた．そこで，パラメータ q の値 2.0 から 3.0 に変更することで，斥力がより大きい EAM 型ポテンシャル図 3.21 を作成し検証した．

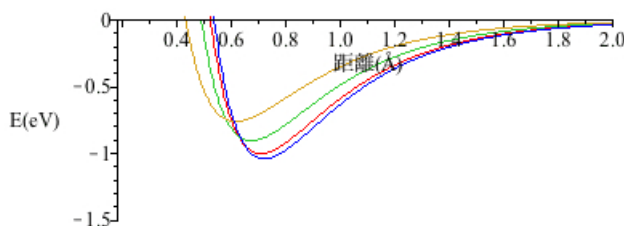


図 3.21: EAM 型ポテンシャルの配位数別の距離依存性 ($p=9.0$, $q=3.0$, $p/q=3.0$) . 黄:4 配位 , 緑:8 配位 , 赤:12 配位 , 青:14 配位 .

図 3.21 の EAM 型ポテンシャルに置き換えた再計算の結果，緩和後の界面エネルギー値は -89.6 となった．斥力を大きくすることで，幾何学的に 12 配位が 14 配位よりも安定となり，より意図する結果が得られた．つまり，小傾角粒界の粒子シミュレーションを行うにあたり，緩和によって粒界構造を再現する為には，EAM 型ポテンシャルのパラメータには $p=3.0$ かつ $p/q \neq 2.0$ の値を代入するべきである

ことが示唆された．今後，本研究の EAM 型ポテンシャルにはパラメータ $p=9.0$, $q=3.0$, $p/q=3.0$ を使用する．

第4章 シミュレーションの結果

4.1 小傾角粒界の角度依存性

本シミュレーションで粒界エネルギーを計算し，算出した小傾角粒界の角度依存性は図 4.1 及び図 4.2 となる．図 4.1 は Lennard-Jones 型ポテンシャルを使用した結果であり，図 4.2 は EAM 型ポテンシャルを使用した結果である．

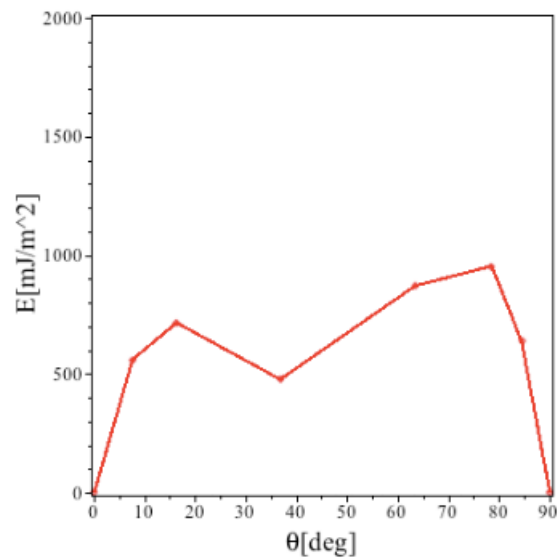


図 4.1: Lennard-Jones ポテンシャルを使用したシミュレーション結果．

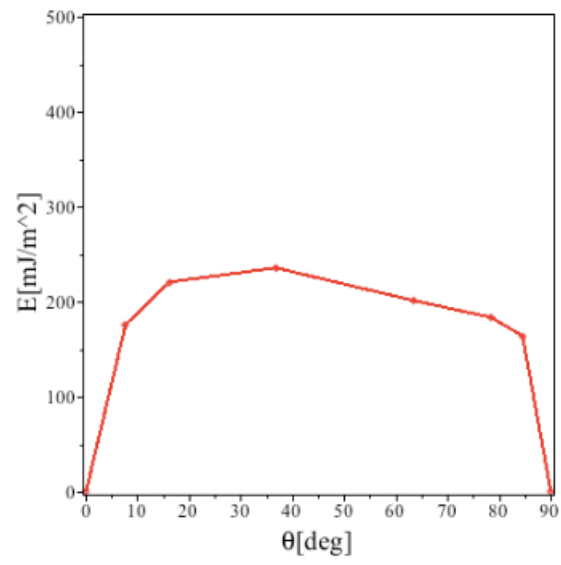


図 4.2: EAM ポテンシャルを使用したシミュレーション結果 .

4.2 log を使用した検証

第1章で紹介したとおり，Read-Shockley による粒界エネルギー E の式は式 (4.1) である．

$$E = E_0 \theta (A - \log \theta) \quad (4.1)$$

式 (4.1) の両辺を θ で割ると，式 (4.2) となる．

$$\frac{E}{\theta} = E_0 A - E_0 \log \theta \quad (4.2)$$

粒界エネルギーの値を角度 θ で割ることで， $\log \theta$ の一次関数式で表すことが出来る．式 (4.2) を $\log \theta$ の一次関数式と考えると，傾きは E_0 となる．ここで第1章から E_0 は式 (4.3) であり，傾きにバーガースベクトル b が含まれる．

$$E_0 = \frac{\mu b}{4\pi(1 - \nu)} \quad (4.3)$$

つまり，Read-Shockley の式では 0° 付近及び 90° 付近で異なる傾きの一次関数となることが予測される．Hasson らによる Morse ポテンシャルを用いたシミュレーションの結果を $\log \theta$ の一次関数式で表すと図 4.3 となる． 0° 付近及び 90° 付近での一次関数式の傾きが異なっており，Read-Shockley の理論予測を支持している．

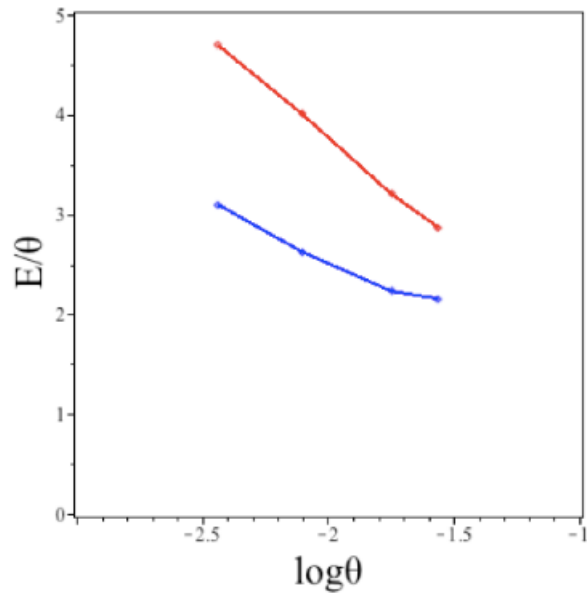


図 4.3: Hasson らによるシミュレーション結果 [3]．赤色が 0° 付近，青色が 90° 付近を表している．

しかし，大槻の実験結果を $\log \theta$ の一次関数式で表すと図 4.4 となり， 0° 付近及び 90° 付近の一次関数式の傾きは全く同じとなる．

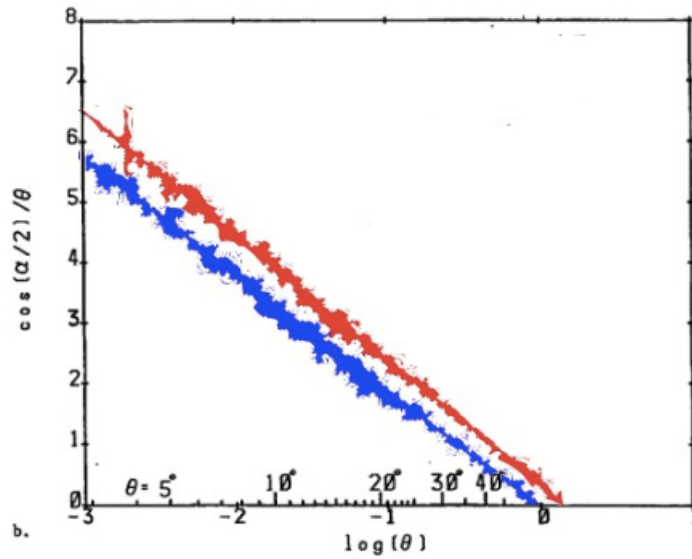


図 4.4: 大槻による実験結果 [4] . 赤色が 0° 付近 , 青色が 90° 付近を表している .

本シミュレーションによる結果は図 4.5 及び図 4.6 となった . 図 4.5 は Lennard-Jones ポテンシャルを使用した結果 , 図 4.6 は EAM ポテンシャルを使用した結果である . Lennard-Jones ポテンシャルを使用した結果では , 角度 0° 及び 90° で異なる傾きの一次関数が得られた . しかし , EAM ポテンシャルを使用した結果では , 角度 0° 及び 90° で同じ傾きの一次関数が得られた .

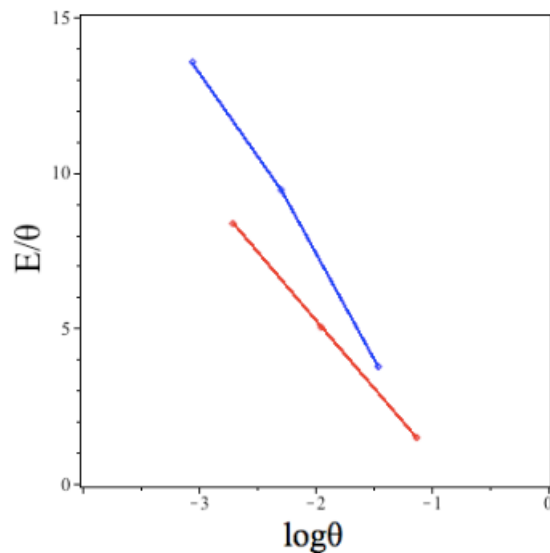


図 4.5: Lennard-Jones ポテンシャルを用いた本シミュレーション結果 . 赤色が 0° 付近 , 青色が 90° 付近を表している .

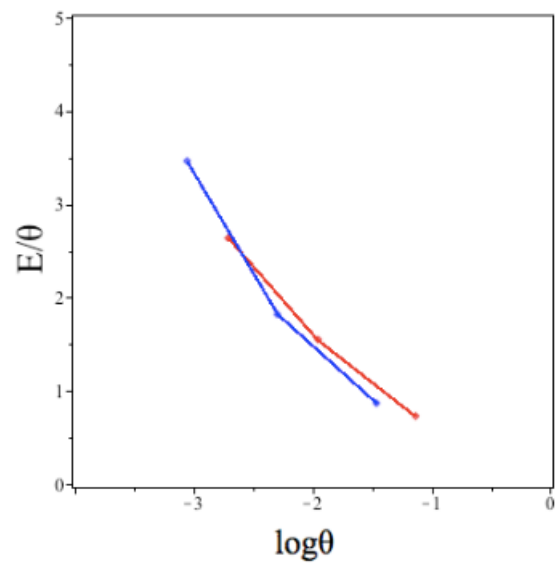


図 4.6: EAM ポテンシャルを用いた本シミュレーション結果．赤色が 0° 付近，青色が 90° 付近を表している．

4.3 シミュレーション結果の考察

Lennard-Jones ポテンシャルを使用した結果では，角度 0° 及び 90° で異なる傾きの一次関数が得られた．しかし，EAM ポテンシャルを使用した結果では，角度 0° 及び 90° で同じ傾きの一次関数が得られた．この結果から，小傾角粒界の粒界エネルギーの角度依存性は，シミュレーションに使用するポテンシャルに依存すると示唆される．

2 体間ポテンシャルである Morse 型ポテンシャルを使用した Hasson らのシミュレーション結果と同様に，本シミュレーションにおいても 2 体間ポテンシャルである Lennard-Jones 型ポテンシャルを使用すると 0° 付近及び 90° 付近の角度依存性の立ち上がりの傾きが異なった．しかし，本シミュレーション結果と Hasson らのシミュレーション結果との間に以下の相違が生じた．

- Hasson らの結果では 0° 付近の傾きが 90° 付近と比べ急であるが，本結果は 90° 付近の方が傾きが急であった．
- Hasson らの結果では 0° 付近の粒界エネルギー値が 90° 付近と比べ高い値であるが，本結果では 90° 付近の方が高くなった．

これらの、本シミュレーション結果と Hasson らのシミュレーション結果の相違の原因として使用した粒界モデルを考えた．本シミュレーションに使用した原子座標データは、2つの完全結晶を回転させ、重なる原子を取り除き作成した．この手法で作成した原子座標データは図 4.7 となり以下の問題点が考えられる．

- (a) の構造では、両界面が異なる構造をとる．
- (b) の構造では、両界面に大きな斥力が生じる．

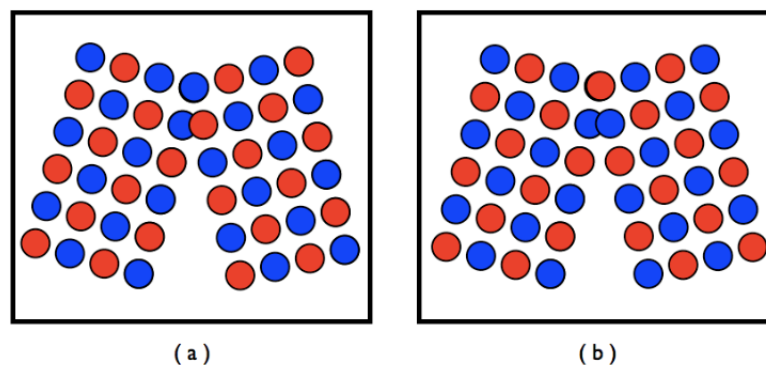


図 4.7: (a) 両界面が異なる構造となるモデル，(b) 両界面に大きな斥力が生じるモデル．

上記より、完全結晶モデルを回転させ、1 原子抜いたモデルでは、幾何学的に斥力が大きくなると示唆される．つまり、より幾何学的に安定な原子配置を使用した計算が必要であると考えた．

第5章 Sutton Vitekの粒界モデルを使用したシミュレーションの結果

5.1 Sutton Vitekの粒界モデル

これまで，完全結晶モデルを回転させ，1原子抜いたモデルを粒界のシミュレーションに使用してきた．しかし，先行研究のシミュレーション結果とは反対の傾向を示していた．そこで，より幾何学的に安定であるとされる Sutton Vitek による粒界モデルを参考に新たな粒界モデルを作成し，検証を行った．参考にした Sutton Vitek の粒界モデルは図 5.1 であり，回転角をつけた 2 つの完全結晶の間に，図 5.2 に示す 3 層構造から 1 層構造に変化する層 (以下 buffer layer) を差し込むことで粒界モデルを作成している [6]．

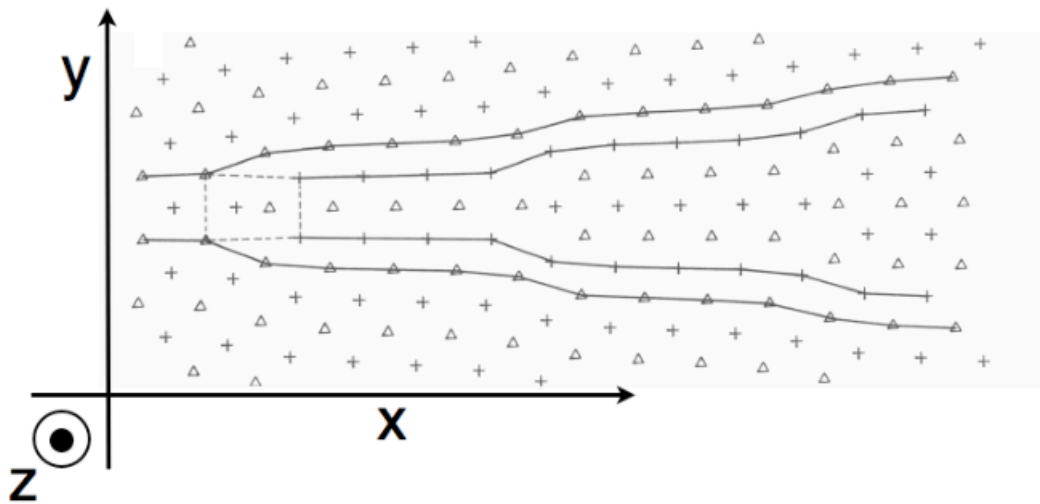


図 5.1: Sutton Vitek による粒界モデル [6]． \times は z 軸座標の相違を表す．

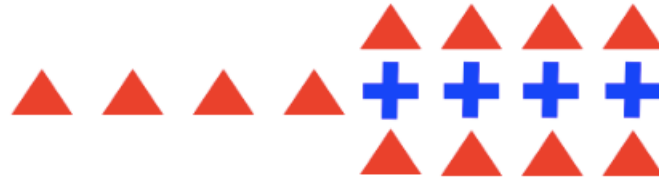


図 5.2: buffer layer の模式図． と \times は z 軸座標の相違を表す．

5.2 Sutton Vitek の粒界モデルを使用したシミュレーション結果

5.2.1 小傾角粒界の角度依存性

Sutton Vitek の粒界モデルを使用し，本シミュレーションで計算した角度依存性は図 5.3 および図 5.4 となる．図 5.3 は Lennard-Jones 型ポテンシャルを使用した結果であり，図 5.4 は EAM 型ポテンシャルを使用した結果である．

5.2.2 \log を使用した検証

x 軸に $\log \theta$ を y 軸に粒界エネルギーを θ で割ったものをとると図 5.5 および図 5.6 となる．

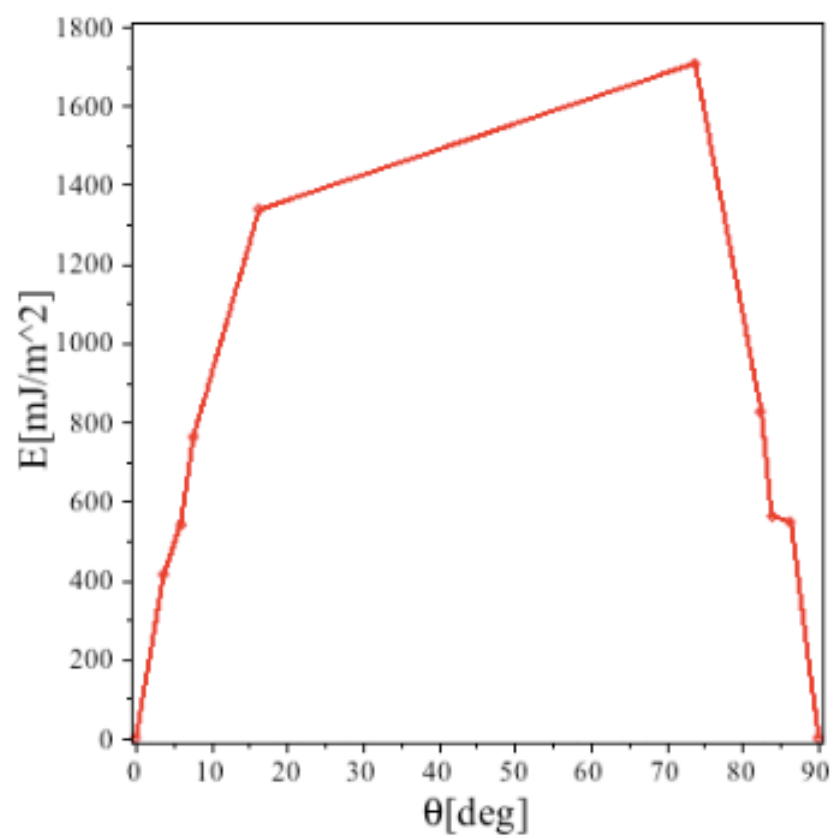


図 5.3: Lennard-Jones ポテンシャルを使用した Sutton Vitek モデルの fix でのシミュレーション結果 .

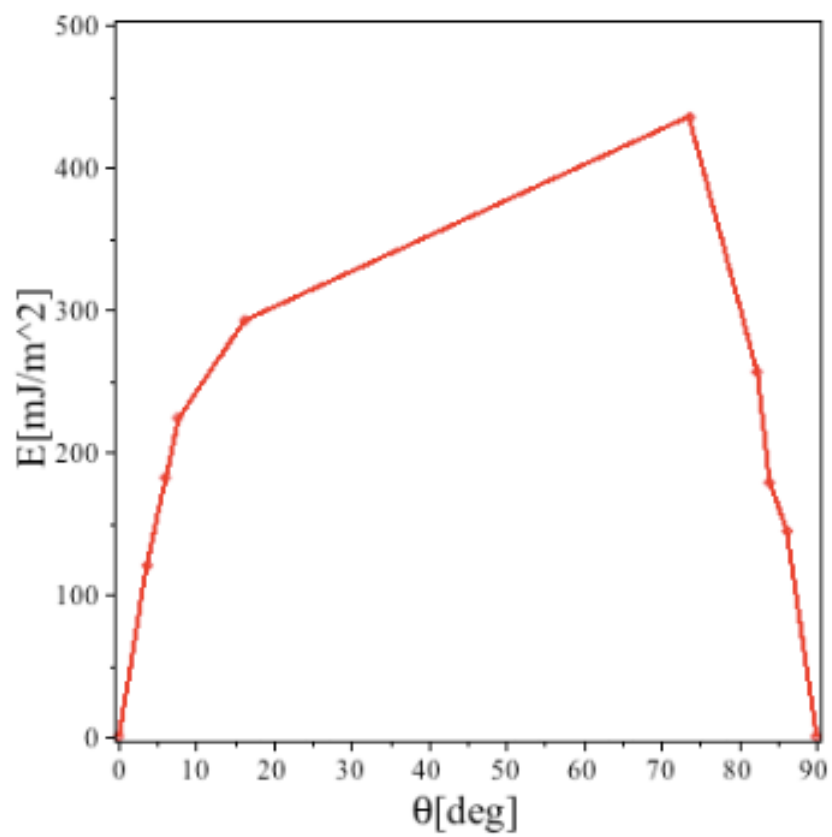


図 5.4: EAM ポテンシャルを使用した Sutton Vitek モデルの fix でのシミュレーション結果 .

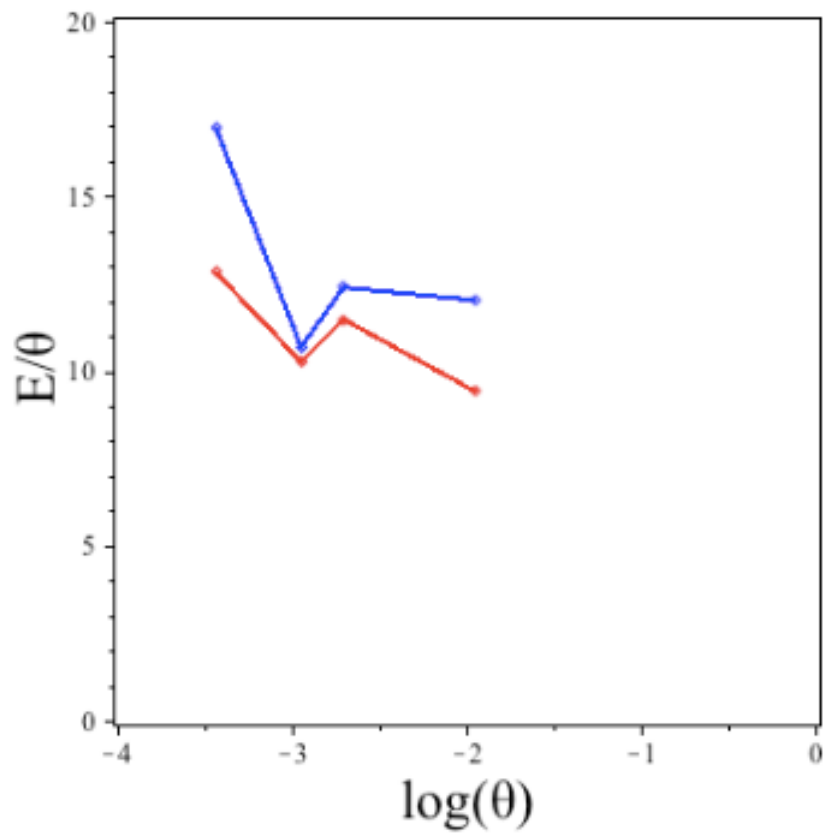


図 5.5: Lennard-Jones ポテンシャルを使用した Sutton Vitek モデルを使用したシミュレーション結果．赤色が 0° 付近，青色が 90° 付近を表している．

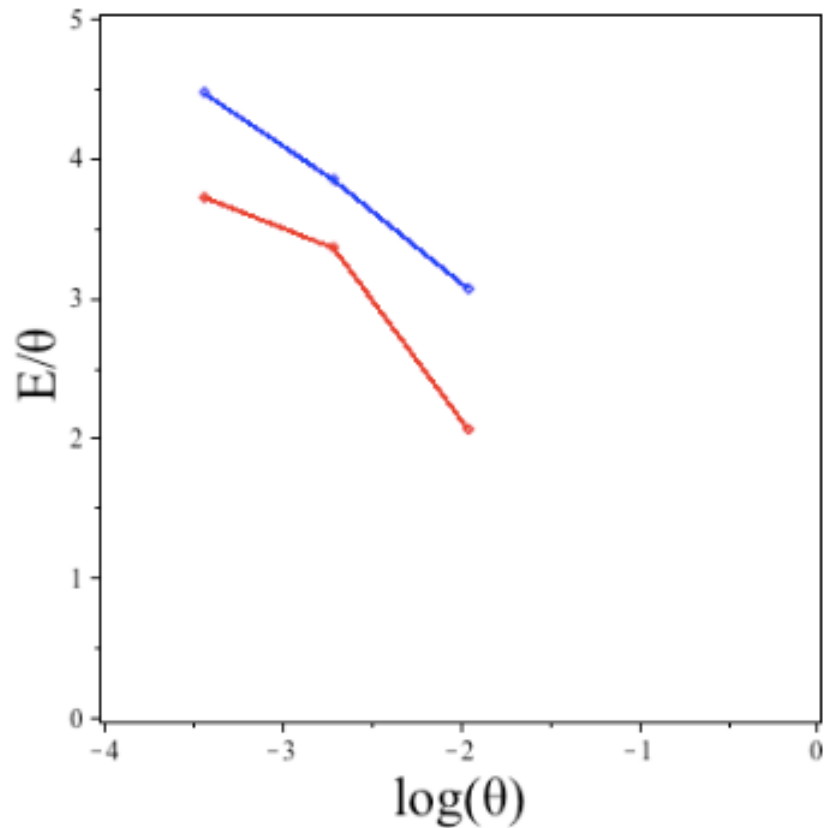


図 5.6: EAM ポテンシャルを使用した Sutton Vitek モデルを使用したシミュレーション結果．赤色が 0° 付近，青色が 90° 付近を表している．

5.2.3 Sutton Vitek モデルを使用したシミュレーション結果の考察

EAM 型ポテンシャルを用いたシミュレーション結果では，角度 0° 付近の方が角度 90° 付近と比べてエネルギーが大きくなり，Hasson らのシミュレーション結果と反対の傾向を示した．また，Lennard-Jones 型ポテンシャルを用いたシミュレーション結果では，プロットの結果が直線とならず，意図する結果を得られなかった．これらの結果から，本シミュレーション手法では上手く緩和が出来ていないと示唆される．

第6章 VASPを用いたシミュレーション結果

第4章で本シミュレーションでは，Sutton Vitek モデルを上手く緩和出来ていないと示唆された．そこで，より厳密な構造緩和が期待出来る第一原理計算ソフト VASP を用いて構造緩和を行いエネルギーを計算した．

6.1 第一原理計算

第一原理計算とは，量子力学を支配するシュレディンガー方程式を精確に解いて，原子の種類だけから電子構造を求め，様々な物性を予測する計算である．しかし，第一原理計算は非常に高い精度が要求される複雑なものである．そこで，本研究では第一原理計算ソフト VASP(Viena ab-initio Simulation Package) を用いることで，高精度の計算を実現する．

6.2 VASP

VASP は，密度汎関数理論による平面波・擬ポテンシャル法を用いた第一原理計算プログラムパッケージである．密度汎関数理論とは電子系等のエネルギーなどの物性は電子密度から計算できるという理論である．擬ポテンシャル法とは原子の内殻電子を除いた価電子だけを考慮する手法であり，全電子を計算するフルポテンシャル法に比べ比較的高速な計算が可能となる．また，内殻電子は化学結合や物性に影響を与えることが少ないため，擬ポテンシャル法であっても十分な精度で計算ができる．VASP の計算には，計算条件が記述された INCAR, 系すなわち計算モデルの構造が記述された POSCAR, 原子情報が記述された POTCAR, 計算精度を司る k - mesh が記述された KPOINTS の4種類の入力ファイルを使用する．上記の入力ファイルから計算を行い，計算モデル内における原子の安定位置やフォース，系の全体エネルギー等が記述された OUTCAR 等を入力する．

6.3 VASP に使用するモデル構築

VASP での計算に使用するファイルは周期的境界条件を満たしている必要がある。前章までで使用していたシミュレーションでは、 y 軸方向、 z 軸方向のみに周期的境界条件を適用していたが、VASP での計算の為に x 軸方向にも周期的境界条件を満たした初期座標配置を作成する必要がある。そこで、 x 軸方向にも周期的境界条件を適用する為、前章までで作成した初期座標配置の両端にも buffer layer を配置した図 6.1 に示すモデルを作成した。これを x 軸方向、 y 軸方向、 z 軸方向に拡張したモデルは図 6.2 となる。図 6.2 から周期的境界を満たしている事が確認できる。

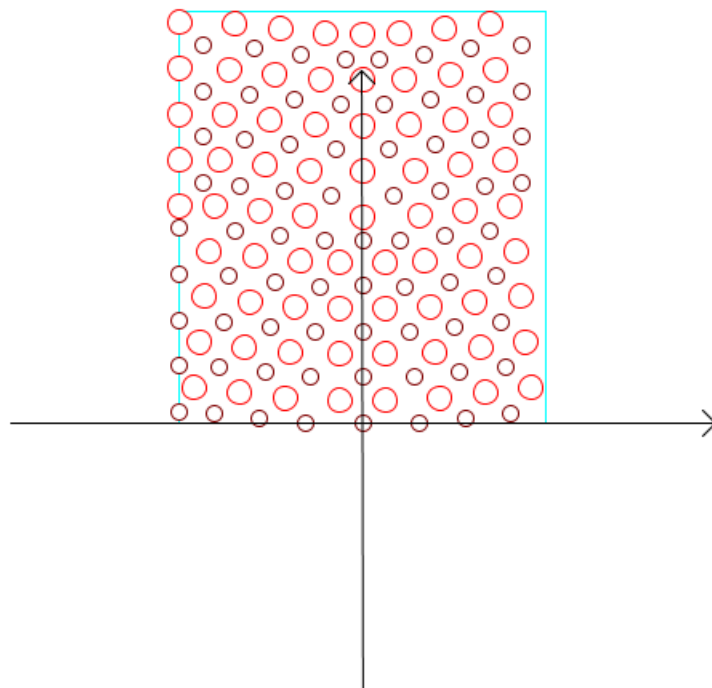


図 6.1: x 軸方向にも周期的境界条件を適用した初期座標配置。

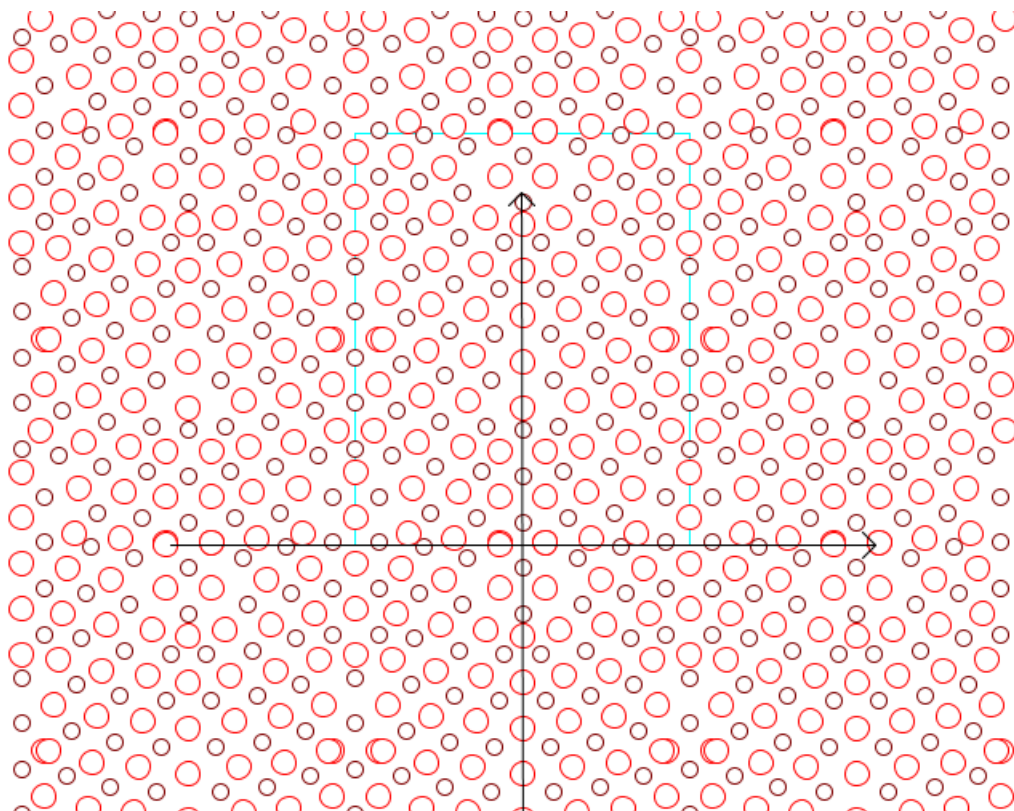


図 6.2: x 軸方向にも周期的境界条件を適用した初期座標配置を拡張したモデル .

6.4 VASP を使用した計算結果

Sutton Vitek の粒界モデルを使用し，第一原理計算ソフト VASP によって計算した角度依存性は図 6.3 となる．x 軸に $\log \theta$ を y 軸に粒界エネルギーを θ で割ると図 6.4 となる．第一原理計算ソフト VASP を用いた計算結果では Hasson らによるシミュレーション結果とよい一致を示し， 0° 付近の傾きが 90° 付近の傾きより大きくなっており，Read-Shockley を支持した．

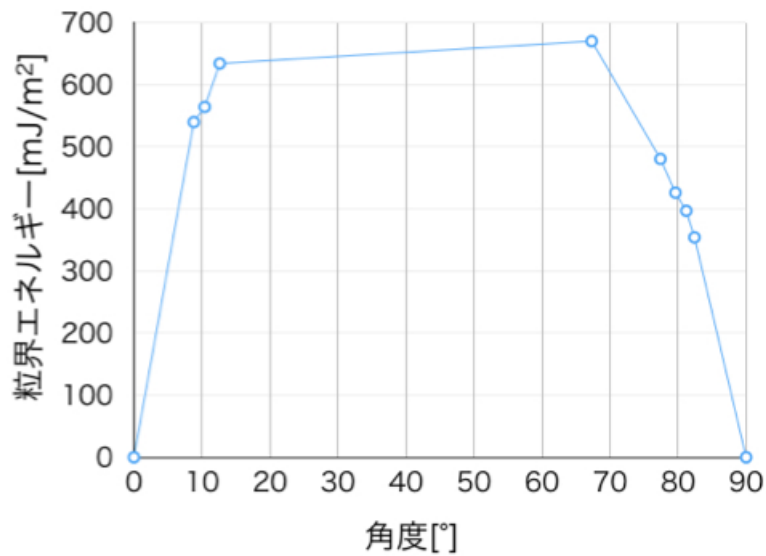


図 6.3: 第一原理計算ソフト VASP を使用し Sutton Vitek モデルを用いたシミュレーション結果.

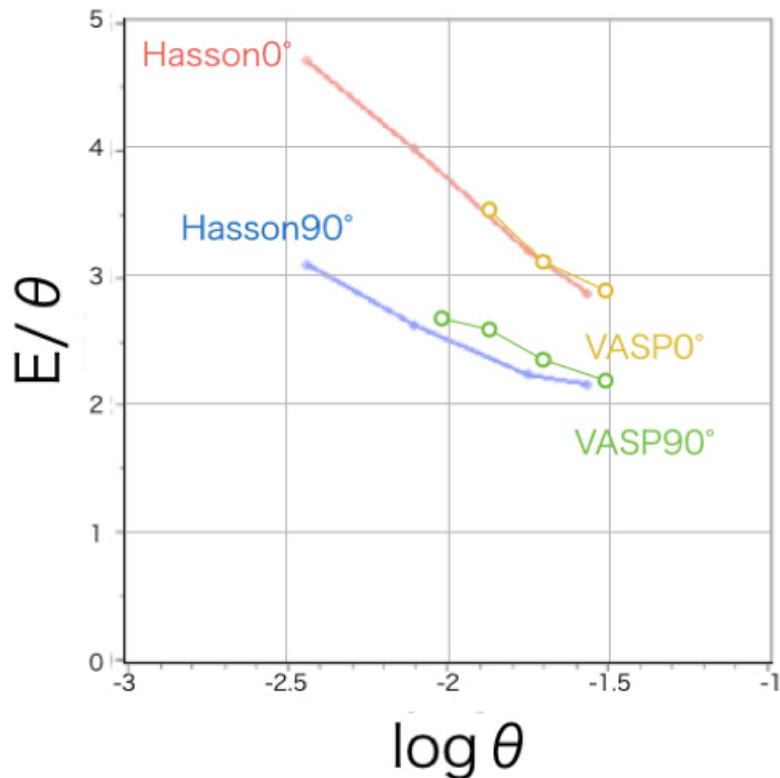


図 6.4: 第一原理計算ソフト VASP を使用し, Sutton Vitek モデルを用いたシミュレーション結果と Hasson らのシミュレーション結果との比較．赤色:Hasson らによる 0° 付近の結果, 青色:Hasson らによる 90° 付近の結果, 黄色:VASP による 0° 付近の結果, 緑色:VASP による 90° 付近の結果を表している．

6.5 VASP を使用した計算結果の考察

VASP での計算に使用した初期座標モデルを前章までで, 検証を重ねたエネルギーの低い原子座標モデルを元に作成した．その為十分にエネルギーが低く, 周期性が保証された原子座標モデルを初期座標モデルとして使用できた．緩和についてはポテンシャルの性能に頼ることなく, 信頼できる第一原理計算の精度で実行できた．その為, 計算が妥当な結果となったことが予想される．

図 6.5 は第一原理計算ソフト VASP を使用した計算結果, Hasson らのシミュレーション結果, 大槻の実験結果を一つの図で比較したものである．この結果より下記が考察される．

- 本シミュレーション結果では Hasson らによるシミュレーション結果と良く似た結果が得られた．

- 本シミュレーション結果は 0° 付近の傾きが 90° 付近の傾きより大きくなっており, Read-Shockley の理論を支持している .
- 本シミュレーション結果は大槻の実験結果よりも高いエネルギーを示している .

上記のとおり, 本シミュレーションでは Read-Shockley の理論を支持している Hasson らのシミュレーションと良く似た結果が得られた . しかし, 大槻の実験結果と比べ高いエネルギーを示しており, 本シミュレーションではまだ最安定の原子位置を再現出来ていないと示唆される .

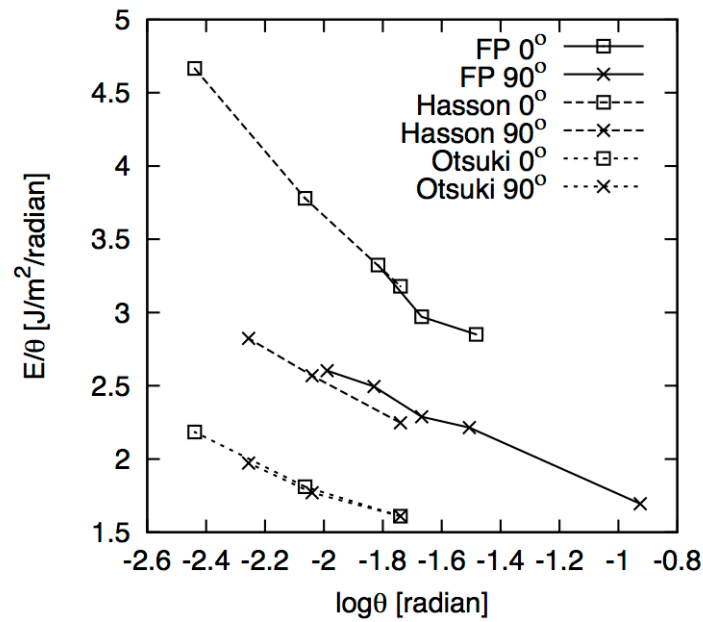


図 6.5: 第一原理計算ソフト VASP を使用し, Sutton Vitek モデルを用いたシミュレーション結果と Hasson らのシミュレーション結果, 大槻の実験結果との比較.

第7章 議論

7.1 粒界の初期座標モデルの重要性について

当初は，初期座標はそこまで重要でなく，内部緩和と外部緩和を組み合わせれば，緩和作業によって十分再現出来ると考えていた．しかし，緩和作業のみでは，シミュレーションが上手くいかず，初期座標の重要性が示唆された．

二つの完全結晶を任意の角度 θ だけ回転させ 1 原子取り除き結合した単純なモデルを緩和しただけでは幾何学的にエネルギーの高い原子が生じ，計算が上手く進まなかった．そこで，Sutton Vitek の考案した，二つの完全結晶の間に buffer layer を差し込んだモデルを使用し，上記の幾何学的に生じる問題を解消したモデルを作成した．小傾角粒界の粒子シミュレーションによる検証を進めるにあたり，二つの単純結晶の間に buffer layer を差し込んだ粒界モデルを初期座標モデルとして使用する必要性が示唆された．

実際に第一原理計算ソフト VASP を使用した計算において，二つの完全結晶を任意の角度 θ だけ回転させ 1 原子取り除き結合した単純なモデルを初期座標として使用した際には構造緩和だけでは意図する粒界モデルを再現出来ず計算が進まなかった．そこで，二つの単純結晶の間に buffer layer を差し込んだ粒界モデルを初期座標として使用すると計算が進み，意図する結果が得られた．これは，原子間ポテンシャルを使用したシミュレーションによって得られた十分にエネルギーの低い原子モデルを初期座標モデルとして使用した事が要因で有ると考えられる．

7.2 VASP による計算の必要性について

上記の二つの完全結晶の間に buffer layer を差し込んだモデルを初期座標に使用し，VASP によって計算を行うと Hasson らのシミュレーション結果とよい一致を示した．しかし，同一の粒界モデルを初期座標として使用した原子間ポテンシャルによるシミュレーションでは意図する計算結果を得られなかった．この結果から，小傾角粒界の粒界エネルギーの計算において，VASP を使用した精確な第一原理計算の必要性が示唆された．

この結果の理由として，本研究で使用した原子間ポテンシャルによる本シミュレーションでは，エネルギー計算の際に，第一近接原子でのみで計算を行っている事が考えられる．本シミュレーションでは近接している状態ではうまく計算が

進行するが、隙間を埋めるような原子移動が起こらない．なぜなら、空いている領域には力が働かず、それを働かせるためには遠方の原子との引力的な相互作用をうまく組み込む必要が有るためである．これは、物理的には電子的な相互作用の原子によるスクリーニング効果として知られている．しかし、この効果を単純な関数として表現する事は難しく、本シミュレーションで再現するには更なる検証が必要である．

第8章 総括

本研究では、Read-Shockley の理論と大槻の実験結果との間に生じた矛盾の解明を目的とした。

まず、原子間ポテンシャルである EAM 型ポテンシャルと Lennard-Jones 型ポテンシャルの 2 種類を組み込んだシミュレーションによる検証を試みた。構造緩和の手法として、外部緩和には原子をブロックごとに動かすブロック移動を、内部緩和には原子一つ一つをモンテカルロ法によって動かす手法を採用した。初期座標がエネルギーの高い構造であっても、完全結晶を回転させ 1 原子抜いたモデルであれば、この外部緩和と内部緩和を組み合わせた構造緩和によって十分粒界モデルを再現できると期待していた。しかし、回転させた完全結晶から 1 原子抜いたモデルを構造緩和させるだけでは幾何学的にエネルギーの高い面や原子が生じる事が分かった。つまり、構造緩和のみで、粒界モデルを再現することは難しく、シミュレーションに使用する初期座標の重要性が示唆された。そこで、Sutton Vitek の考案した 3 層構造から 1 層構造に変化する層 (buffer layer) を完全結晶の間に組み込むモデルを初期座標として組み込む事で、上記の幾何学的に生じる問題を解消した。

しかし、原子間ポテンシャルを使用したシミュレーションでは粒界エネルギーを E 、小傾角粒界の角度を θ とし、縦軸を E/θ 、横軸を $\log\theta$ でプロットした値を結ぶ線が一次関数系とならなかった。つまり原子間ポテンシャルを使用したシミュレーションでは意図する結果が得られなかった。

そこで、より精確な計算が期待出来る第一原理計算ソフト VASP を使用して計算をおこなった。VASP による計算でも回転させた完全結晶から 1 原子抜いたモデルでは上手く構造緩和出来なかった。Sutton Vitek の粒界モデルを初期座標として使用した VASP によるシミュレーション結果では、 0° 付近の傾きが 90° 付近の傾きより大きくなっており、Hasson らによるシミュレーション結果と良く似た結果となった。つまり、本シミュレーション結果は Read-Shockley の理論予測を支持した。

しかし、本シミュレーションでは大槻の実験結果と比べ高いエネルギー値を示しており、まだ最安定の原子配置を再現出来ていないと示唆される。

今後は、Sutton Vitek が近年の論文で提唱している Buffer layer での原子削除、ブロック移動等の操作による、よりエネルギーの低い構造の探索が必要となる。

参考文献

- [1] 高村仁一,「材料強度の基礎」(京都大学 1999) .
- [2] W. T. Read and W. Shockley, in "Imperfections in Nearly Perfect Crystals," (Wiley, N. Y. 1952), p.352.
- [3] G. C. Hasson and C. Goux, Scripta Met., **5** (1971), 889.
- [4] A. Otsuki, J. Material Science, **40** (2005), 3219.
- [5] 西谷滋人,「固体物理の基礎」(森北出版株式会社 2006) .
- [6] A. P. Sutton and V. Vitek, Phil. Trans. R. Soc. Lond., **A309** (1983), 1.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始多大なる有益なご指導およびご丁寧な助言を賜り、関西学院大学理工学部情報科学科西谷滋人教授に深く感謝するとともに心より御礼申し上げます。また、常に有益なご助言を頂戴しました山本洋佑氏、さらに関西学院大学理工学部情報科学科西谷研究室に在籍しております皆様およびご卒業された先輩後輩の方々にも深く感謝の意を表します。心より御礼申し上げます。最後になりましたが、大学生活、および研究活動を暖かく見守り、ご支援してくださったすべての皆様に心から深く感謝します。ありがとうございました。