1

<u>卒業論文</u>

<u>薄膜成長過程における分子動力学シミュレーション</u> <u>1-49 完</u>

平成13年2月9日提出

指導教官 丸山 茂夫 助教授

90207 岸本 昌平

目次

記	号表	3
第	1章 序論	4
	1.1 研究背景	5
	1.2 研究の目的	5
第	2 章 計算方法	6
- -	2.1 分子間ポテンシャル	
	2.1.1 自由分子間ポテンシャル	
	2.1.2 固体壁面分子間ポテンシャル	
	2.1.3 自由分子 - 固体壁面分子間ポテンシャル	9
	2.2 カットオフ	10
	2.3 数值積分法	11
	2.3.1 Verlet 法	11
	2.3.2 時間刻み	12
	2.3.3 Multiple time step 法	13
	2.4 周期境界条件	14
	2.5 初期条件	15
	2.6 温度制御	16
	2.6.1 スケーリングによる温度制御	
	2.6.2 phantom 分子による温度制御	
	2.7 結晶	18
	2.7.1 結晶	
	2.7.2 動径分布関数	
	2.7.3 fcc 配置の判別	
	2.7.4 ボロノイ 多面体解析	
第	3章 結果と考察	
	3.1 結晶化	22
	3.2 壁面の温度と結晶化の関係	23
	3.3 最近接分子間距離と結晶化の関係	35
第	4章 結論	44
	4.1 結論	45
	4.2 今後の課題	45
謝	辞	46
	録	
נו	☆	
<u>~</u>	A 十岁至山かナンフャル	4 /
ᅏ	← \/ M 	/1 🗸

記号表 3

記号表

- F 力
- f 多面体面数
- g 動径分布関数
- *k* バネ定数
- k_B ボルツマン定数
- L 系の一辺の長さ
- *m* 質量
- n⁽²⁾ 2体相関関数
- N 分子数
- r 半径,分子間距離
- r₀ 最近接分子間距離
- r_c カットオフ距離
- T 温度
- T_C 設定温度
- t 時間
- **V** 体積
- ν 速度
- x 位置

ギリシャ文字

- α 減衰定数
- Δt 時間刻み
- ε Lennard-Jones ポテンシャル エネルギーパラメータ 数密度
- ϕ ポテンシャル関数
- σ Lennard-Jones ポテンシャル距離パラメータ
- σ_{F} phantom 加振力の標準偏差
- τ 時間スケール
- ω_{D} デバイ周波数

添字

- AR アルゴン分子
- INT アルゴン分子 固体壁面分子間
- S 固体壁面分子

第1章序論 4

第1章 序論

第1章 序論 5

1.1 研究背景

今日,薄膜の作成技術は原子尺度の制御が求められるまでに発展し、その応用も産業界のあらゆる分野に及んでいる。そのため、薄膜技術は今や多くの先端技術を支える重要な技術であり、 又新たなる発展をもたらす牽引力となっている。

例えば、これから急速な成長が見込まれる光通信分野で光ファイバーや超小型半導体などをは じめとする重要なデバイスの製造において不可欠な技術であり、これから更なる高性能化高速化 を計るに際していかに精度の高い膜を生成できるかが重要となる。他にも、機能性薄膜などの少 ない資源でより有効な物性を示す材料が研究開発されており、これからの省資源化ならびに環境 対策の大きな波の中で切り札になると思われる。このように、あらゆる分野の材料に応用が見込 まれ、将来は薄膜技術が超伝導技術や太陽発電技術のカギになるとも言われ注目されている。

特に CDV による薄膜生成プロセスは,今日の急速な半導体デバイスの微小化に伴って,数 オーダーでの単結晶,多結晶,アモルファスなど選択的な結晶形成が求められている.しかしな がら,その動的な特性は明らかではない.

1.2 研究の目的

現在,実験的に固体壁面での結晶化を観察する場合には STM 等の手法がとられるが,未だ動的な観察は装置の特性や,結晶化が非常に短時間の現象であることから困難である.また,極めてミクロな領域での現象の解析を行う場合,壁面の状態や分子の振る舞いに不確定要素が多く含まれるため,実験的な観察では結果を統一的に扱うことは難しい.

一方で,近年コンピューターの高速化にともなって,蒸発や凝縮,結晶化などの相変化を伴う 伝熱現象を分子シミュレーションで取り扱う研究が盛んになってきている.そこで本研究では, 系の大きさに限界はあるものの,実験的にとらえることの困難な瞬間的な結晶化のプロセスの観 察が可能であり,分子レベルからの知見が得られる分子動力学シミュレーションを用いて,薄膜 生成時における結晶化のプロセスを研究する.

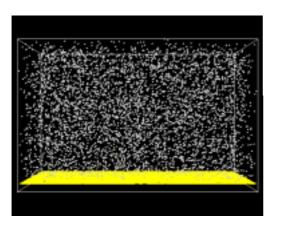
本研究では低温壁面での結晶化過程をテーマとし、壁面温度、壁面の最近接分子間距離などを 主なパラメータとしてシミュレーションを行い、結晶化速度や結晶粒サイズ、成長の様子などを 観察する. 第2章 計算方法

2.1 分子間ポテンシャル

Fig. 2.1 のように本研究では,下面に固体壁面を置き,上面を鏡面反射条件とし,他の 4 方の側面を周期境界条件とした三相共存状態を考える.なお,Fig. 2.1 では可視化に際して結晶格子との比較が容易であるように,壁面は第 1 層のみを原子間を結ぶ網目で表示させているものである.

分子動力学法では,系を構成する原子についてニュートンの運動方程式をたて,数値積分を行い,原子の位置と速度のデータを求める.これを解析して系全体のマクロの性質,系の起こす現象の特徴を調べていく.この際に分子に働く力のポテンシャルを定める必要があり,それを分子間ポテンシャルと呼ぶ.

分子動力学法を用いてこの系を計算する上で,自由分子間,固体壁面分子間,自由分子 - 固体壁面分子間の 3 種類の分子間ポテンシャルを定める必要がある.ここで自由分子とは壁面に計算上固定されていない分子のこととする.以下にそれぞれの分子間ポテンシャルについて述べる.



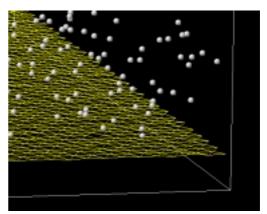


Fig. 2.1 Snapshots of argon between mirror and solid surface.

2.1.1 自由分子間ポテンシャル

自由分子の分子間相互作用は,non-polar 分子のポテンシャルとして広く用いられている Lennard-Jones ポテンシャルで表現した.Lennard-Jones ポテンシャルは,分子間距離 r の一価関数 として以下のように表せる.

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\}$$
 (2.1)

 ε はエネルギーのパラメータで,ポテンシャルの谷の深さを, σ は長さのパラメータで,見かけの分子径を表す.その概形を示す.Lennard-Jones 粒子系では, ε , σ と分子の質量 m ですべての変数を無次元化することができ,それによって,物質によらない一般性のある系を記述することが可能である.しかし,ここでは物理的な理解のために自由分子をアルゴンと仮定し,Lennard-Jones ポテンシャルのパラメータとしては,気体の第二ビリアル定数の実験値から決められた値, $\varepsilon_{AR}=1.67\times10^{-21}\,\mathrm{J}$,及び $\sigma_{AR}=3.40\,\mathrm{\AA}$ を元にし,分子質量は $m_{AR}=6.63\times10^{-26}\,\mathrm{kg}$ とした.

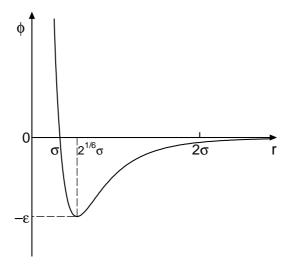


Fig 2.2 Lennard-Jones potential

第2章 計算方法 9

2.1.2 固体壁面分子間ポテンシャル

固体壁面分子は振動範囲が極めて小さいため,最近接分子との相互作用のみを考慮したバネマス分子として表現できる.すなわち固体壁面分子間相互作用は,バネ定数をk,固体結晶における最近接分子間距離を r_0 として,

$$\phi(r) = \frac{1}{2}k(r - r_0)^2 \tag{2.2}$$

という Harmonic ポテンシャルで記述できる.

なお本研究では,白金を基本壁面として,質量 $m_S = 3.24 \times 10^{-24} \, \mathrm{kg}$, $k = 46.8 \, \mathrm{N/m}$,とし,白金の本来持つ $r_0 = 2.77 \, \mathrm{Å}$ をパラメータとして Table2.1 のように変化させた.

2.1.3 自由分子 - 固体壁面分子間ポテンシャル

自由分子であるアルゴンと固体壁面分子との相互作用も,Lennard-Jones ポテンシャルで表現した.固体壁面上の液滴の分子動力学シミュレーションより,壁面とアルゴン分子の干渉の強さを表すパラメータとして,

$$\varepsilon_{SURF} = (4\sqrt{3}/5)(\sigma_{INT}^2/r_0^2)\varepsilon_{INT}$$
(2.3)

と表せることが分かっている (付録 A.1 参照)ので , $_{\text{INT}}$ を r_0 にあわせて変化させることで , 最近接分子間距離の変化に応じた壁面の持つポテンシャルの変化を押さえ , パラメータを最近接分子間距離に限定している . [5]

Table 2.1 Calculation Conditions.

Label	r_o	INT []
R1	2.77	3.085
R2	2.63	2.931
R3	2.49	2.777
R4	2.35	2.622
R5	2.22	2.468

2.2 カットオフ

Lennard-Jones ポテンシャルは式(2.1)から分かるように,分子間距離の6 乗に反比例する.また一般に等方的な系では1つの分子に対して距離 $r \rightarrow r + dr$ の球殻の内部に存在する分子の数はrの2 乗に比例する.そのため Lennard-Jones ポテンシャルによる力の和は距離の増加にともなって収束する.そこで実際の計算では,負荷を軽減するために Lennard-Jones ポテンシャルに関してあるカットオフ距離 r_c で計算をうち切る.

一般にカットオフ距離 r_c の値としては , 2.5σ から 5.5σ 程度が用いられることが多いが , 圧力 や表面張力のような力が問題となる場合にはカットオフが極めて重要な影響を及ぼすことが知られている . 本研究で問題となる相変化と結晶化についてもいくつかの予備的計算から , ある程度 r_c を小さくすると相変化にかなり変化が見られることが分かった . そこで本研究では , 現実的に計算時間との兼ね合いで妥協できる値として $r_c=3.5\sigma$ を採用した .

2.3 数值積分法

2.3.1 Verlet 法

分子を古典力学の Newton の運動方程式に従う質点であるとみなせるとする.このとき分子 iの運動は、位置 x_i に関する微分方程式

$$\boldsymbol{F}_{i} = m_{i} \frac{d^{2} \boldsymbol{x}_{i}}{dt^{2}} \tag{2.4}$$

で表される.ここで F_i は分子 i に働く分子間力の総和であり, m_i は分子の質量である.分子動力学法ではこの運動方程式を数値積分することにより,分子 i の時刻 t における位置 $x_i(t)$ を計算する. 微小時間 Δt について x_i を 2 次の項まで Taylor 展開すると,

$$\boldsymbol{x}_{i}(t+\Delta t) = \boldsymbol{x}_{i}(t) + \Delta t \frac{d\boldsymbol{x}_{i}(t)}{dt} + \frac{\Delta t^{2}}{2} \frac{d^{2}\boldsymbol{x}_{i}(t)}{dt^{2}} = \boldsymbol{x}_{i}(t) + \Delta t \boldsymbol{v}_{i}(t) + \frac{\Delta t^{2}}{2} \frac{\boldsymbol{F}_{i}(t)}{m}$$
(2.5)

$$\mathbf{x}_{i}(t - \Delta t) = \mathbf{x}_{i}(t) - \Delta t \frac{d\mathbf{x}_{i}(t)}{dt} + \frac{\Delta t^{2}}{2} \frac{d^{2}\mathbf{x}_{i}(t)}{dt^{2}} = \mathbf{x}_{i}(t) - \Delta t \mathbf{v}_{i}(t) + \frac{\Delta t^{2}}{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$
(2.6)

ここで, v_i は分子iの速度である.両式の和と差から,

$$\mathbf{x}_{i}(t+\Delta t) = 2\mathbf{x}_{i}(t) - \mathbf{x}_{i}(t-\Delta t) + (\Delta t)^{2} \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{m_{i}}$$
(2.7)

$$\mathbf{v}_{i}(t) = \frac{1}{2\Delta t} \left\{ \mathbf{x}_{i}(t + \Delta t) - \mathbf{x}_{i}(t - \Delta t) \right\}$$
(2.8)

が導かれる .これが Verlet 法である .しかしこの方法では ,(2.8)式において 2 つの大きな項($O(\Delta t^0)$) の差に , 小さな項 ($O(\Delta t^0)$) を加えるため誤差が大きい .

そこで本研究では速度を

$$\mathbf{v}_{i}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) = \mathbf{v}_{i}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) + \Delta t \frac{\mathbf{F}_{i}(t)}{m}.$$
(2.9)

から求め,位置を

$$\boldsymbol{x}_{i}(t+\Delta t) = \boldsymbol{x}_{i}(t) + \Delta t \boldsymbol{v}_{i}\left(t + \frac{\Delta t}{2}\right) \tag{2.10}$$

から求める方法を使用した.この方法を蛙跳び法 (leap-frog method) と呼び, Verlet 法と特に区別 する場合もある.(2.10)式において,

$$\mathbf{v}_{i}\left(t - \frac{\Delta t}{2}\right) = \frac{1}{\Delta t} \left\{\mathbf{x}_{i}(t) - \mathbf{x}_{i}(t - \Delta t)\right\}$$
(2.11)

と置けば (2.8)式が導出されることから 蛙跳び法と Verlet 法は本質的に同じであることが分かる.

第2章 計算方法 12

2.3.2 時間刻み

差分化による誤差には局所誤差と累積誤差の二種類がある.局所誤差は1 ステップの計算過程で生じる差分化に伴う誤差であり,時間刻み Δt が小さいほど小さくなる.一方,累積誤差はこの局所誤差が全積分区間で累積されたもので,全ステップ数 $\propto 1/\Delta t$ が大きいほどこの誤差は増える.したがって Δt は小さければよいというものでもない.また,物理的な観点からも Δt の大きさを考える必要がある.

(a) Lennard-Jones ポテンシャル系の評価

Lennard-Jones ポテンシャルのように 2 分子間の距離 r に対してポテンシャルが r/σ の関数で表現される場合 , 運動方程式を無次元化することにより時間刻み Δt についての基準が得られる . 一般にポテンシャルが $\varepsilon \cdot \phi(r/\sigma)$ で表される場合 , 一次元の運動方程式は ,

$$-\varepsilon \frac{\partial \phi(r/\sigma)}{\partial r} = m \frac{d^2 r}{dt^2} \tag{2.12}$$

となる.ここで無次元距離 $r'=r/\sigma$, 無次元時間 $t'=t/\tau$ を用いると ,

$$-\frac{\partial \phi(r')}{\partial r'} = \frac{m\sigma^2}{\varepsilon \tau^2} \frac{d^2 r'}{dt'^2} \tag{2.13}$$

となる.ここで両辺の微分項を1としてオーダを比較すると,

$$\frac{m\sigma^2}{\varepsilon\tau^2} = 1\tag{2.14}$$

となるので,

$$\tau = \sqrt{\frac{m\sigma^2}{\varepsilon}} \tag{2.15}$$

として時間スケールau が求まる.このau は r'=1 となるのに要する時間のオーダであるので,時間刻み Δt はau に対して差分誤差が出ない程度のオーダに設定する必要がある.本研究のアルゴンのパラメータでは $au_{AR}=2.1 imes10^{-12}~\mathrm{s}$ である.従って $\Delta t_{AR}=1.0 imes10^{-14}~\mathrm{s}$ 程度の値であればよい.

(b) Harmonic ポテンシャル系の評価

Harmonic ポテンシャルの極小点での 2 階微分の値が, Lennard-Jones ポテンシャルのそれと一致するとすると,

$$k = \left(\frac{d^2\phi_{L-J}(r)}{dr^2}\right)_{r=0/2\sigma} = \frac{72\varepsilon_S}{\sqrt[3]{2}\sigma_S^2}$$
(2.16)

となる.これと(2.15)式より,

$$\tau_S = \sqrt{\frac{72m_S}{\sqrt[3]{2k}}} \tag{2.17}$$

となり,本研究のパラメータを代入すると, $\tau_S = 6.3 \times 10^{-13} \mathrm{s}$ である.従って $\Delta t_S = 5.0 \times 10^{-15} \mathrm{s}$ とする.

2.3.3 Multiple time step 法

前述の時間刻みの考察によると Lennard-Jones 系であるアルゴン分子の時間刻みは、Harmonic 系である固体壁面分子の時間刻みの 2 倍であり,固体壁面分子の時間刻みでアルゴン分子の作用 を計算するのは,計算時間上好ましくない.そこでアルゴン分子の作用と固体壁面分子の作用を 異なる時間刻みで計算する以下のような差分展開を行った.

$$\mathbf{v}_{S}\left(t - \frac{\Delta t_{S}}{2}\right) = \mathbf{v}_{S}\left(t - \frac{\Delta t_{S}}{2}\right) + \Delta t_{AR} \frac{\mathbf{F}_{S,AR}(t)}{m_{S}}$$

$$\mathbf{v}_{AR}\left(t + \frac{\Delta t_{AR}}{2}\right) = \mathbf{v}_{AR}\left(t - \frac{\Delta t_{AR}}{2}\right) + \Delta t_{AR} \frac{\mathbf{F}_{AR}(t) + \mathbf{F}_{AR,S}(t)}{m_{AR}}$$

$$\mathbf{x}_{AR}(t + \Delta t_{AR}) = \mathbf{x}_{AR}(t) + \Delta t_{AR} \mathbf{v}_{AR}\left(t + \frac{\Delta t_{AR}}{2}\right)$$

$$\mathbf{2} \text{ steps} \qquad \mathbf{v}_{S}\left(t + \frac{\Delta t_{S}}{2}\right) = \mathbf{v}_{S}\left(t - \frac{\Delta t_{S}}{2}\right) + \Delta t_{S} \frac{\mathbf{F}_{S}(t)}{m_{S}}$$

$$\mathbf{x}_{S}(t + \Delta t_{S}) = \mathbf{x}_{S}(t) + \Delta t_{S} \mathbf{v}_{S}\left(t + \frac{\Delta t_{S}}{2}\right)$$

$$(2.20)$$

$$\mathbf{v}_{AR}\left(t + \frac{\Delta t_{AR}}{2}\right) = \mathbf{v}_{AR}\left(t - \frac{\Delta t_{AR}}{2}\right) + \Delta t_{AR} \frac{\mathbf{F}_{AR}(t) + \mathbf{F}_{AR,S}(t)}{m_{AR}}$$
(2.19)

$$\boldsymbol{x}_{AR}(t + \Delta t_{AR}) = \boldsymbol{x}_{AR}(t) + \Delta t_{AR} \boldsymbol{v}_{AR} \left(t + \frac{\Delta t_{AR}}{2} \right)$$
 (2.20)

2 steps
$$v_S \left(t + \frac{\Delta t_S}{2} \right) = v_S \left(t - \frac{\Delta t_S}{2} \right) + \Delta t_S \frac{F_S(t)}{m_S}$$
 (2.21)

2.4 周期境界条件

物質の諸性質を考えるとき,通常のマクロな性質を持つ物質には 10²³ 個程度の分子が含まれることになるが,計算機でこれらすべてを取り扱うのは計算時間,解析時間を考えると実現的ではない.そこで,一部の分子を取り出してきて立方体の計算領域(基本セル)の中に配置するが,ここで境界条件を設定する必要が生じる.一般に物質は表面付近と内部とでは異なる性質を示すため,表面の影響のない内部の状態(バルク状態)をシミュレートしようとすると,表面の影響を無視できる程度の多数の分子を用いたマクロな系を構成し,その内部に関して性質を調べなければならない.しかし周期境界条件を用いることにより,表面の影響のない内部の状態をマクロな系に比べて圧倒的に少ない分子数で表現できる.

周期境界条件では,基本セルの周りすべてに基本セルと全く同じ運動をするイメージセルを配置する.(Fig. 2.3 は,二次元平面内の場合を表す.)基本セル内から飛び出した分子は反対側の壁から同じ速度で入ってくる.また,基本セル内の分子には基本セル内だけではなくイメージセルの分子からの力の寄与も加え合わせる.このような境界条件を課すと計算領域が無限に並ぶことになり,これによって表面の存在しないバルクの状態が再現できたといえる.

実際の計算においては、計算時間の短縮、空間等方性の実現のため、分子に加わる力を計算する際、分子間距離 r がカットオフ距離 r_c より離れた分子からの力の寄与は無視する.

また,本研究では壁面を調べるため,鉛直方向には周期境界を設けず,上面には鏡面反射条件を,下面には固体壁面を配置することで,無限に続く壁面を想定した.

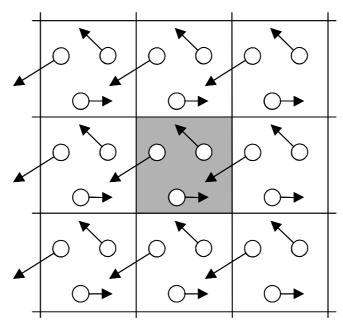


Fig. 2.3 Periodic boundary condition.

2.5 初期条件

初期配置としては,Fig. 2.4 に示すように計算領域の下側に,固体壁面分子を最も面密度が高くなるように fcc <111> 面の形状に 3 層配置した.最近接分子間距離は Table 2.1 に示した通りである.そして,空間にアルゴン分子 4608 個を配置し,各分子の初速度の方向は乱数で決定,大きさは設定温度 T_C を使って,

$$v = \sqrt{\frac{3k_B T_C}{m}} \tag{2.24}$$

で与え,壁面温度を300Kとし,系全体の密度が十分一定となり壁面温度と同じ300Kで安定するまで温度制御を行って計算し,Fig.2.5に示すような状態を作り出した.

この計算を各際近接分子間距離 R1 から R5 までそれぞれ計算し,初期条件とした.

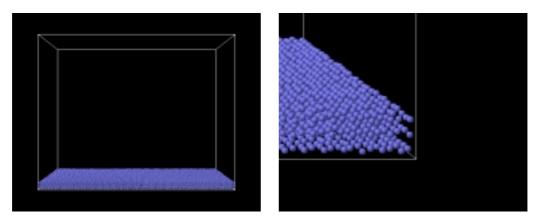


Fig. 2.4 Initial condition of solid surface

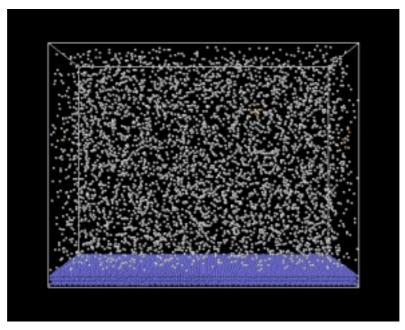


Fig.2.5 Initial condition

2.6 温度制御

2.6.1 スケーリングによる温度制御

分子動力学法の計算では系は力学系として保存されるため,数値計算の誤差がなければ系の全体のエネルギーは一定に保たれる.従って,系の全運動エネルギーの平均として計算される温度は,全ポテンシャルエネルギーの変動に影響される.初期配置で分子はポテンシャルエネルギーが低い状態におかれていたため,計算開始直後にポテンシャルが急激に高くなる.もし温度制御を行わなければ,運動エネルギーが急激に下がり,温度も目標値から大きく離れてしまう.そこで,設定温度を T_C ,温度Tをとすると,各分子の速度を

$$v' = v \sqrt{\frac{T}{T_C}} \tag{2.25}$$

とvからv'へ補正することで,設定温度を保つようにする.この補正を行っている間は系の全体エネルギーは保存されない.本研究では,初期条件である気体を作り出す計算において,系の温度が落ち着くまでの $100~{\rm ps}$ の間,この制御を行った.

2.6.2 phantom 分子による温度制御

本研究は壁面上での核生成を取り扱うため、壁面分子の運動、および壁面での熱の授受が極めて重要になると考えられる。上記に挙げたスケーリングによる温度制御では、分子の速度に直接手を加えてしまうため、分子の運動、熱の伝達を正確に取り扱うことができない。そこで最も外側の3層目の壁面分子に温度一定のボルツマン分布に従う phantom 分子を配置し、4層目以降に白金の phonon の伝播速度で熱の授受を行い、かつ一定温度に保たれた熱浴を擬似的に実現した。Fig.2.6 はこの様子を2次元で模式的に示したものである。

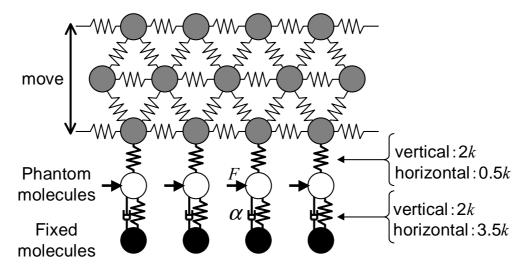


Fig. 2.6 Temperature control of solid surface with phantom method.

具体的には,まず 3 層目の分子と phantom 分子,phantom 分子と固定分子とをバネで結ぶが,前者のバネは実際に fcc <111>で並べたときの,上の層の分子との間につながる 3 本のバネを表すように,上下方向にバネ定数 2k,水平 2 方向に 0.5k とし,後者のバネは同一層の分子につながる 6 本と,下の層の分子につながる 3 本の計 9 本のバネを表すように,上下方向にバネ定数 2k,水平 2 方向に 3.5k とする.

また, phantom 分子と固定分子との間にはダンパーも取り付ける. その減衰定数 α はデバイ周波数 ω_0 を用いて,

$$\alpha = m_S \frac{\pi}{6} \omega_D \tag{2.26}$$

で与えられる.白金のパラメータを用いると, $\alpha=5.18\times10^{-12}~{
m kg/s}$ となる.このダンパーによって phonon の伝播速度で出ていく熱エネルギーを表現する.

さらに phantom 分子には標準偏差

$$\sigma_F = \sqrt{\frac{2\alpha k_B T_C}{\Delta t_S}} \tag{2.27}$$

の正規分布に従うランダムな力 F を差分の時間刻み Δt_S 毎に 3 方向からそれぞれ与える .この加振力 F によって与えられるエネルギーの期待値が ,ちょうど温度 T_C の時にダンパーで奪われるエネルギーに相当 U , 一定温度 U の熱浴から入ってくるエネルギーを表現する . [4]

2.7 結晶

2.7.1 結晶

本研究におけるシミュレーションでは、分子動力学法により分子の結晶化の挙動を観察するため、あるひとつの分子が結晶であるか、否かという明確な区分けはない、本研究では動径分布関数、簡便な fcc 配置の判別とボロノイ多面体解析を用いて各分子の結晶化の度合を定義することで、結晶の判別を行っている。

2.7.2 動径分布関数

結晶中の原子は,その並行位置を中心として熱振動を行い,平衡位置は結晶構造に従って規則的格子配置を取る.したがって原子の存在確率は格子点上で最大となり,格子点から離れるに連れて確率は急速に減少する.この構造を反映する原子の分布は静的構造因子を知ることによってわかる.これは実験的な手法ではX線などをあてて得られる回折像を見ることに相当する.

動径分布関数は 1 個の粒子が r に存在する時,位置 r'の体積要素 dr'=(dx',dy',dz')内に存在する 平均粒子数を g(r,r')dr'に等しいと置くことによって定義される。dr'内の平均粒子数 gr'は体積要素 dr'の大きさが同じであれば,r'をどこにとっても変わらない.ところが,位置 r'に他の粒子が存在した時,その影響が r'に存在する粒子にどう現れるのかを表すのが g(r,r')である.2 体相関関数 $n^{(2)}(r,r')$ を体積 V について r と r'で積分した値が

$$\iint n^{(2)}(r',r'')dr'dr'' = \frac{N!}{(N-2)!}$$
(2.28)

となるように規格化すると $f(\mathbf{r},\mathbf{r}')$ との間には N/V を一定に保って N としたとき

$$n^{(2)}(r',r'') = \rho^2 g(r',r'') \tag{2.29}$$

の関係があることが示される.

分子動力学法で得られた粒子の座標データから動径分布関数を求めるために $,n_k(r,t)$ を時刻 t に粒子 kを中心とした半径 r- r/2 と r+ r/2 の 2 球面ではさまれた球殻中の粒子数とする.これから ,

$$\langle n(r) \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{l=0}^{N-1} \sum_{k=1}^{N} n_k (r, t_0 + l\Delta \tau)$$
 (2.30)

の平均の公式によって求めると,

$$\langle n(r) \rangle = \rho g(r) 4\pi r^2 \Delta \tau \tag{2.31}$$

から g(r)が得られる.[1]

2.7.3 fcc 配置の判別

本来,fcc 配置を厳密に判別するためには,各分子間の距離と角度を考えなくてはならない.しかし,それには計算時間が膨大にかかり現実とは言えない.そこで,本研究では各分子間の距離のみを計算し,互いに等距離にある4個の分子が存在し,その距離が結晶の最近接分子間距離と近い(正四面体の頂点にあたる)時にその分子は最密配置をとっていると見なした.ある分子を取り出したときに幾つの正四面体の頂点として共有されているかで重み付けを行い,可視化の際に色の基準として採用した.

2.7.4 ボロノイ多面体解析

空間内に粒子配置が与えられたとき,他の粒子よりも粒子iに近い点からなる領域をボロノイ領域という.この領域は凸多面体を形成するので,これをボロノイ多面体と呼ぶ.ボロノイ多面体はわずかな粒子配置の変化に敏感に反応することから,結晶の解析に向いていると考えた.

具体的に粒子iのボロノイ多面体を考える時には,粒子iとi近傍の粒子とを結ぶ線分の垂直2等分面の集合として多面体の頂点を計算し,各頂点から見て粒子iよりも近い粒子が存在しないかを確認する.実際の計算では,まず解析対象の分子の近傍にある分子を3つ選び出し,各分子から等距離にある点を求める.これは各分子との垂直二等分面の交点であるから,ボロノイ多面体の頂点となる可能性を持つ.次に,この点の近傍にある分子との距離をはかり,解析対象との距離と比較,ボロノイ多面体の定義より,解析対象を含む4つの分子が最近接であることが確認されれば頂点となる.この判別を繰り返し,ボロノイ多面体の面の数と多角形の構成を調べ,3角形から7角形までを順に(n3,n4,n5,n6,n7)と列挙した形で表される.[2][3]

次に Fig. 2.7 に fcc 配置に見られる代表的な多面体を示す .

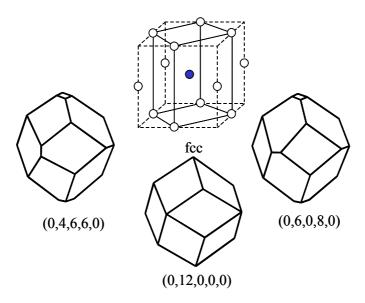


Fig.2.7 Voronoi number

尚,本研究において,予備計算を行った結果,上記の3種のボロノイ多面体のほかにも Table 2.2 に示す全44種の多面体を判別し,結晶を構成する多面体としてカウントした.

ただし、この解析方法の場合、前述の方法と異なり、固体壁面と結晶の接触面に考察を加えることは出来ない、そのため、本研究では fcc 配置の判別の可視化で結晶粒のサイズを調べ、全体の結晶化の進行度合をボロノイ多面体解析を用いて調べた。

Table 2.2 Voronoi polyhedron numbers

f	(n3,n4,n5,n6,n7)	
	(0,0,12,0,0)	
12	(0,2,8,2,0)	
12	(0,3,6,3,0)	
	(0,4,4,4,0)	
	(0,1,10,2,0)	
	(0,2,8,3,0)	
	(0,3,6,4,0)	
	(0,4,4,5,0)	
	(0,5,2,6,0)	
13	(1,2,5,5,0)	
	(1,2,6,3,1)	
	(1,3,3,6,0)	
	(1,3,4,4,1)	
	(1,3,5,2,2)	
	(1,4,3,3,2)	
	(0,2,8,4,0)	
	(0,3,6,5,0)	
	(0,4,4,6,0)	
	(0,6,0,8,0)	
14	(1,2,6,4,1)	
	(1,2,7,2,2)	
	(1,3,4,5,1)	
	(1,3,5,3,2)	
	(1,4,3,4,2)	
	(1,5,1,5,2)	

f	(n3,n4,n5,n6,n7)	
15	(0,2,8,5,0)	
	(0,3,6,6,0)	
	(0,5,2,8,0)	
	(1,2,5,7,0)	
	(1,2,6,5,1)	
	(1,2,7,3,2)	
	(1,3,4,6,1)	
	(1,3,5,4,2)	
	(1,4,3,5,2)	
16	(0,2,8,6,0)	
	(0,3,6,7,0)	
	(0,4,4,8,0)	
	(0,5,2,9,0)	
	(1,3,4,7,1)	
	(1,3,5,5,2)	
	(1,4,3,6,2)	
17	(0,5,2,10,0)	
	(1,4,2,9,1)	
	(1,4,3,7,2)	

第3章 結果と考察

3.1 結晶化

まず,計算開始直後の $100~\rm ps$ の間,設定温度に応じた速度スケーリングによる温度制御を行った後,phantom による温度制御によって壁面温度を $300\rm K$ にし, $200~\rm ps$ まで計算して分子を $300\rm K$ の均一な気体状態にした.

初期状態を Fig.3.1 に示す.これより,アルゴン分子が気体状態にあることが分かる.壁面付近の密度が大きくなることもなく,初期条件として適当と言える.

次に, phantomによる温度制御によって壁面温度を変化させ 1000 ps 計算した.

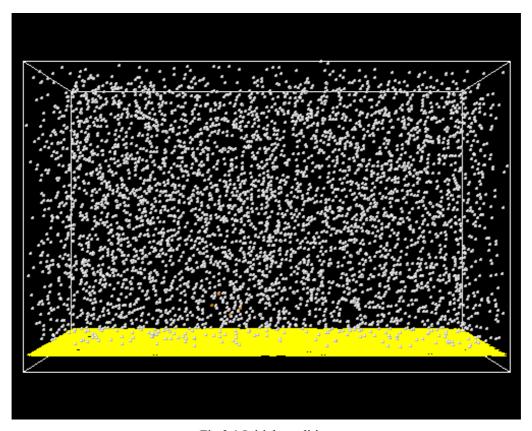


Fig.3.1 Initial condition

3.2 壁面の温度と結晶化の関係

次に Fig.3.2 から Fig.3.9 までは最近接分子間距離 R1 で壁面の初期温度を 10K から 80K まで変化させた時の様子を時間を追って示す.尚,向かって右側は結晶の壁面と接する第一層のみを表示し,壁面は 3 層中最上面のみを分子間を結んだ線で表現している.可視化の基準は Table 3.1 に示したとおりである.

以下で, Fig.3.2 から Fig.3.6 で示す 10K から 50K までいずれの場合も, 250ps から 500ps にかけて壁面に fcc 配置を多く持つ緑色に色分けされた結晶の核と考えられる状態が多く見られるようになり, その後, そのうちのいくつかを中心にして 50 ほどの大きさの結晶粒に成長していくのが観察される. いずれの場合も, 結晶の方向と壁面格子の方向に明らかな一致はみられない.

Fig.3.7 から Fig.3.9 で示す 60K から 80K の場合は,はきりとした結晶化の様子はみられず,結晶粒としてのサイズの判別も不可能である.ただし,壁面上の第一層にはある程度規則的な配置がみられ,冷却により結晶化する可能性を持っていると考えられる.

尚, Fig.3.10 に 1000ps 後の結晶の第一層を示す.60K 以上の場合にも規則性は見られるが,ゆがみが大きくなり,fcc 判定にかからない.

over 7
6
5
4

Table 3.1 fcc numbers and colors

3

2

1

0

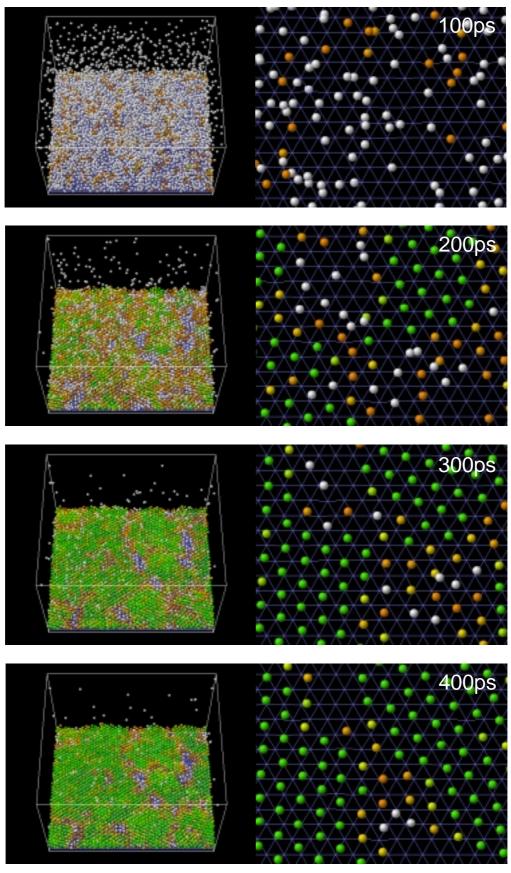


Fig.3.2 Snapshots of 10K,R1

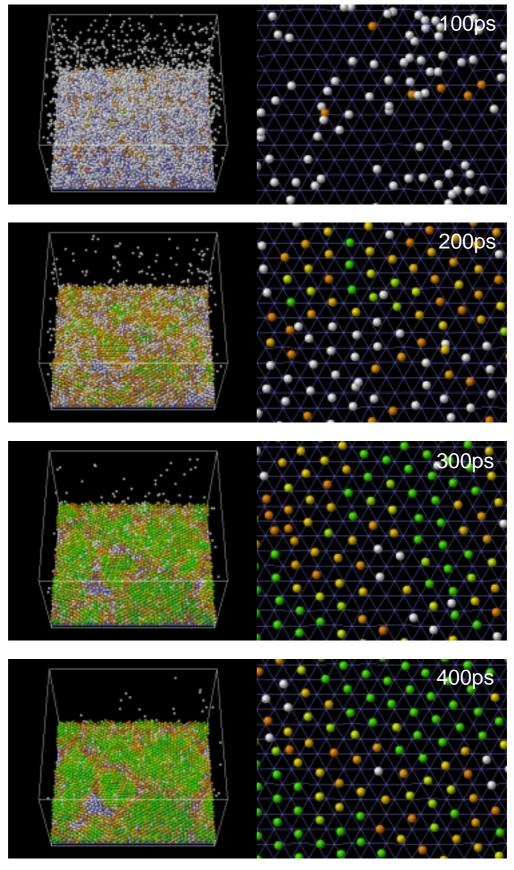


Fig.3.3 Snapshots of 20K,R1

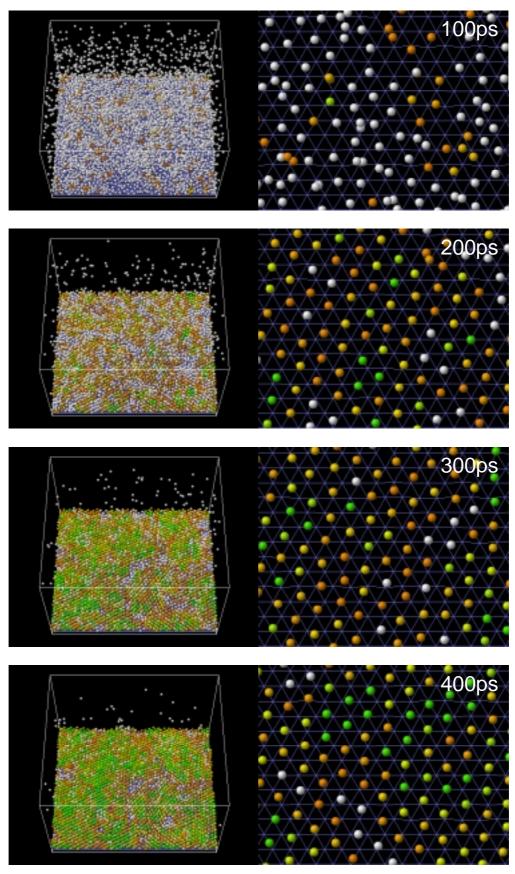


Fig.3.4 Snapshots of 30K,R1

27

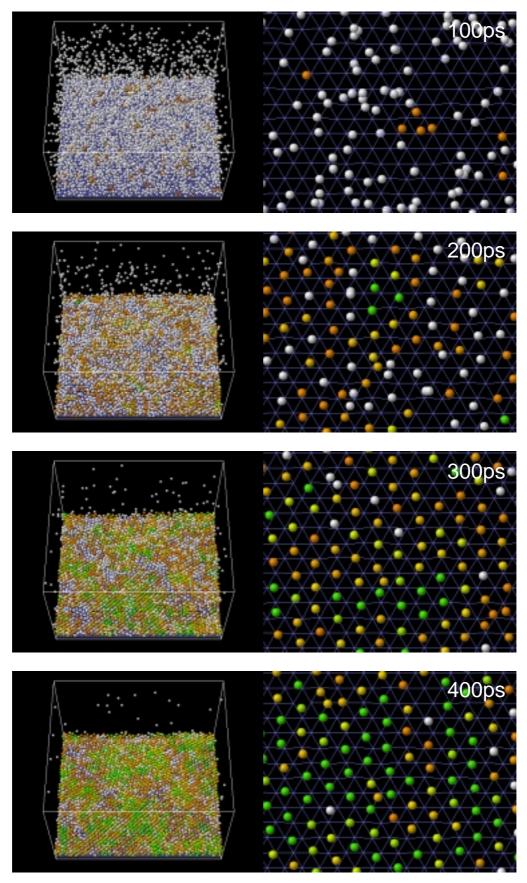


Fig.3.5 Snapshots of 40K,R1

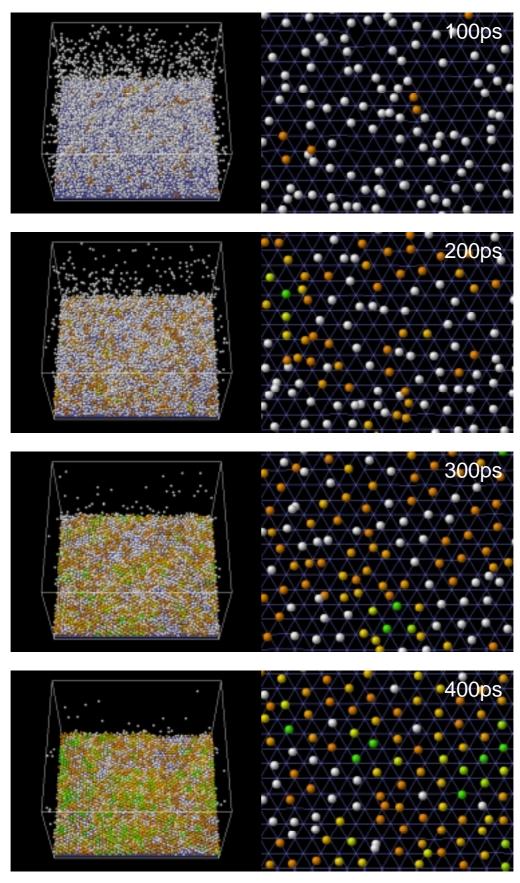


Fig.3.6 Snapshots of 50K,R1

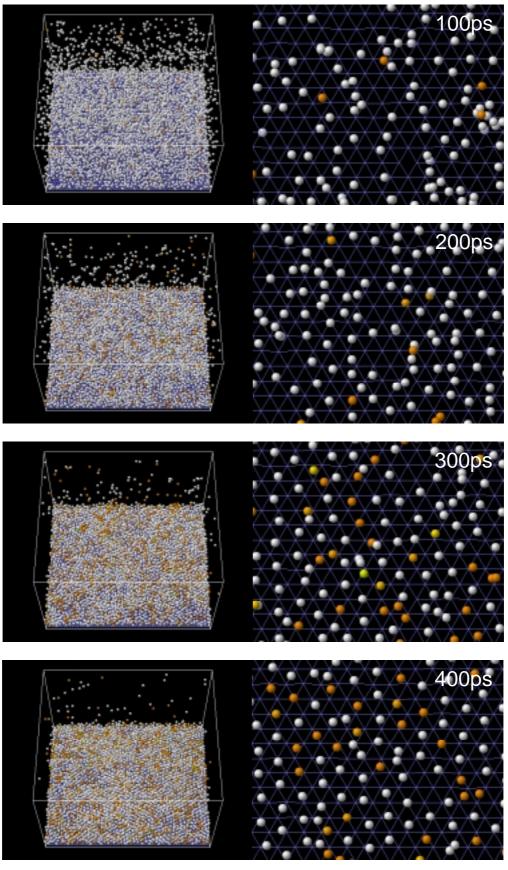


Fig.3.7 Snapshots of 60K,R1

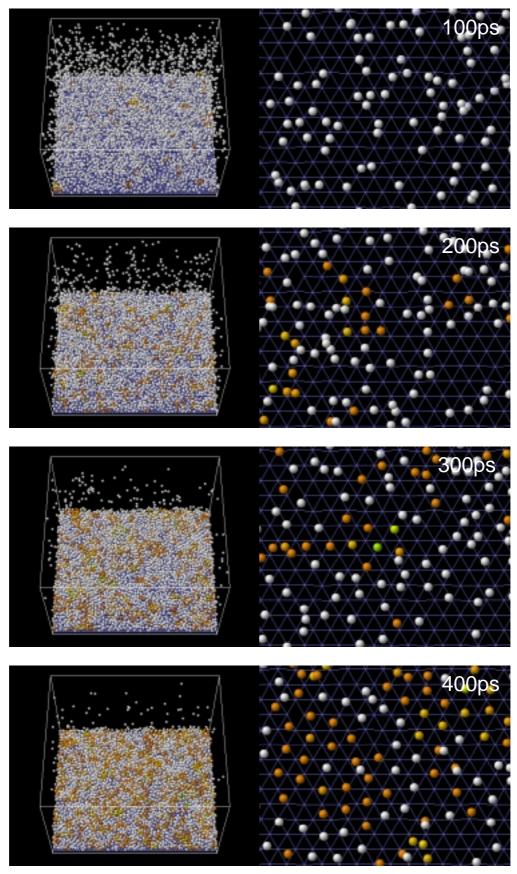


Fig.3.8 Snapshots of 70K,R1

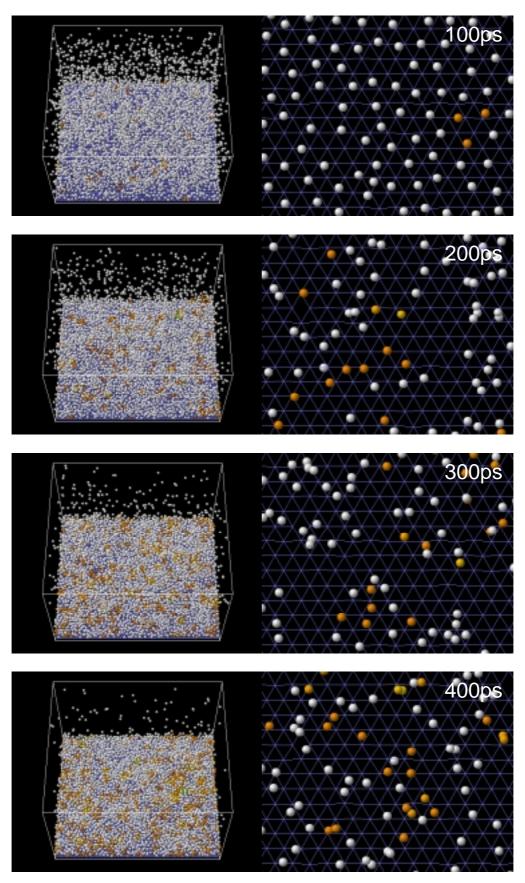


Fig.3.9 Snapshots of 80K,R1

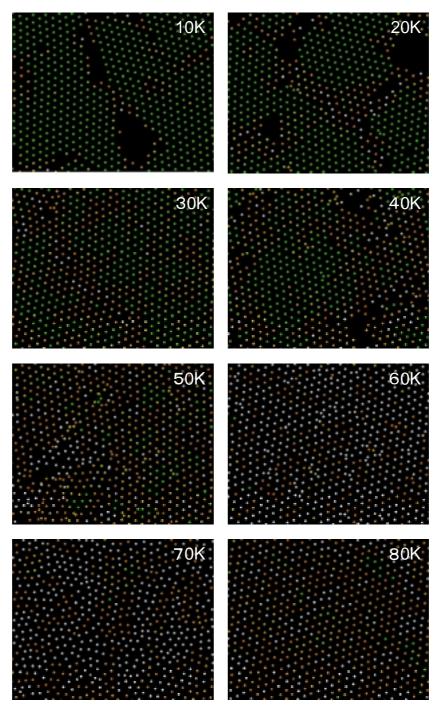


Fig.3.10 Snapshots of crystal 1000ps,R1

次に,以上の結果のボロノイ多面体解析と温度変化の様子を Fig.3.11 に示す.

Fig.3.11 を見ると,明らかに 10K から 60K までと 70K,80K のデータの間に違いが見られ,可 視化の結果と合わせて,60K が境界に近いといえる.ボロノイ多面体数の増加度は結晶化が見られる場合,温度によらずほぼ一定で,立ち上がり位置が温度によって若干ずれる.また,その場合は結晶粒のサイズは,ある一定の大きさに収束している.また,可視化により 1000ps で結晶化がはっきりと見られない場合は上記の場合と異なり,多面体の増加の傾きが温度の上昇と共に減少し収束先も小さなサイズにとどまっている.このことがアモルファス状ではっきりとした粒界は見られない可視化の結果と対応していると考えられる.

以上の結果から,ある一定温度を境にして結晶化する領域と結晶化しない領域に分けられ,結晶化する温度であれば,温度変化の影響はきわめて小さいことが分かる.このことはマクロな領域での一般的な結晶化の事実である,急速に冷却すればアモルファス化し,ゆっくりと冷却すれば結晶化するということに反するように思われるかも知れないが,時間軸が ps オーダーであり,全ての場合が実験における急速な冷却に相当する.つまり,実験として見たときには 300K に保たれた気体を壁面温度一定の系に一気に導入した場合にあたる.

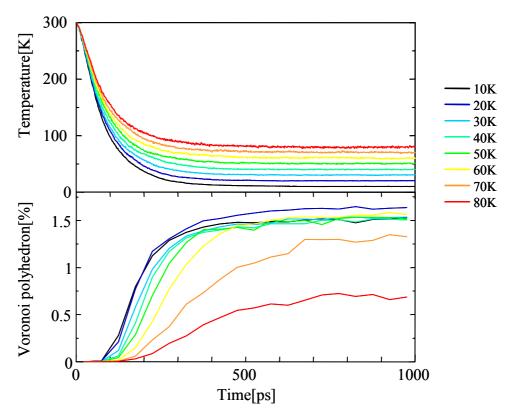


Fig.3.11 Temperature and Voronoi polyhedron

ただし、本研究であつかった自由分子はアルゴンのように等方性を持つ分子であるため、シリコンなど方向性を強く持った原子と比べ非常に結晶化しやすい、そのため、この結果を一般化して考えることは難しいが、壁面上での薄膜生成に際してある壁面温度を境に構成に原子オーダの小さな結晶粒から成る薄膜とほぼ完全にアモルファス化した薄膜に分かれる可能性を示唆することができる.

3.3 最近接分子間距離と結晶化の関係

Fig.3.12 に格子間隔を変化させた場合の動系分布関数を示す.これより,最近接分子間距離を変化させても微視的な結晶に変化はみられず,自由分子の結晶の最近接分子間距離は変わらないことがわかる.

Fig.3.13 から Fig.3.17 に最近接分子間距離を変化させた時の結晶化の様子を 時間を追って示す . 尚 , 向かって右側は結晶の壁面と接する第一層のみを表示し , 壁面は 3 層中最上面のみを分子間を結んだ線で表現している .

続いて Fig.3.18 に 1000ps 後の結晶の第一層を示す. 結晶の方向がそろっていく様子が観察される.

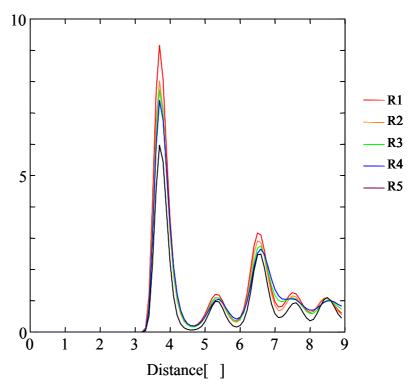


Fig.3.12 Radial distribution function

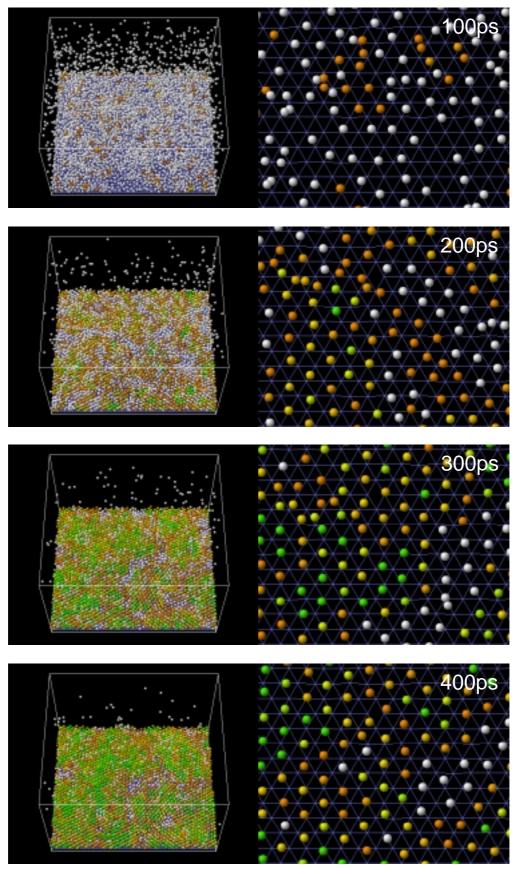
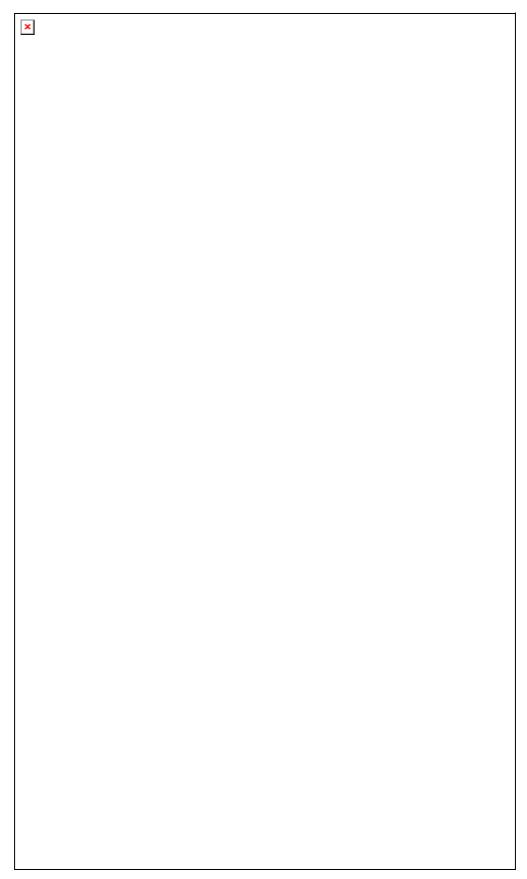


Fig.3.13 Snapshots of 30KR1



Ffig.3.14 Snapshots of 30K,R2

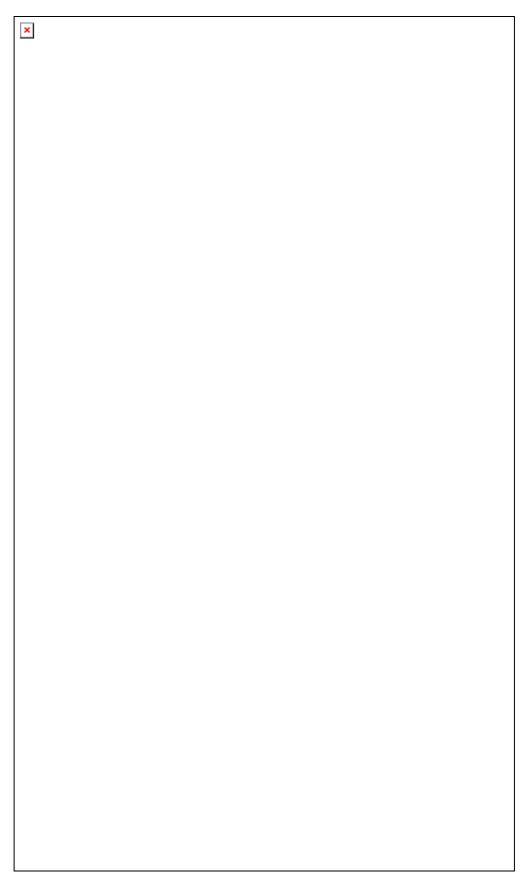


Fig.3.15 Snapshots of 30K,R3

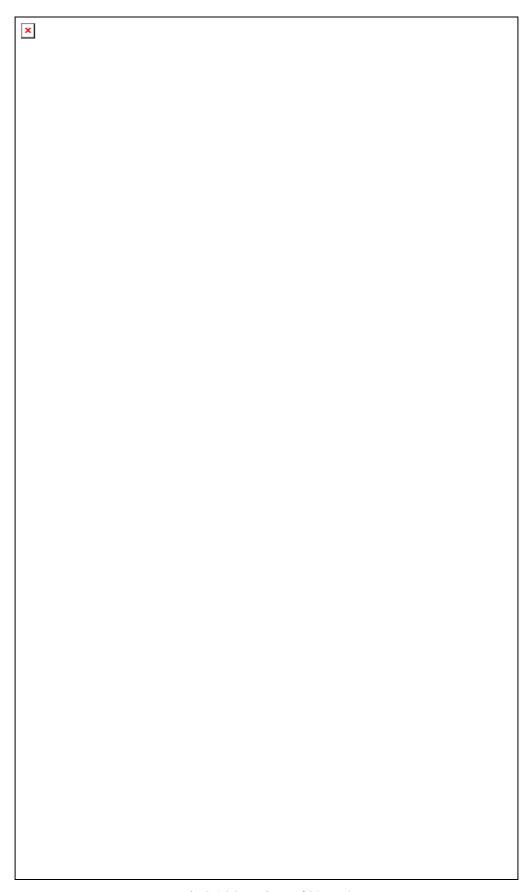


Fig.3.16 Snapshots of 30K,R4

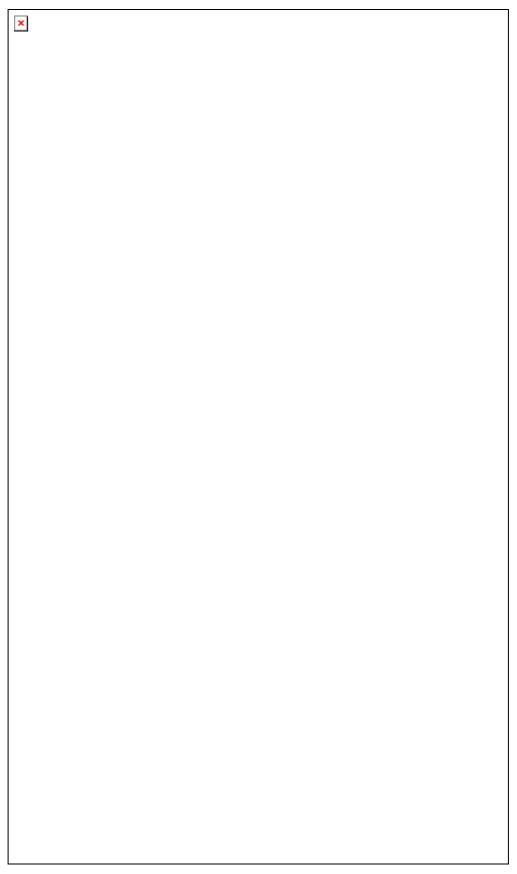
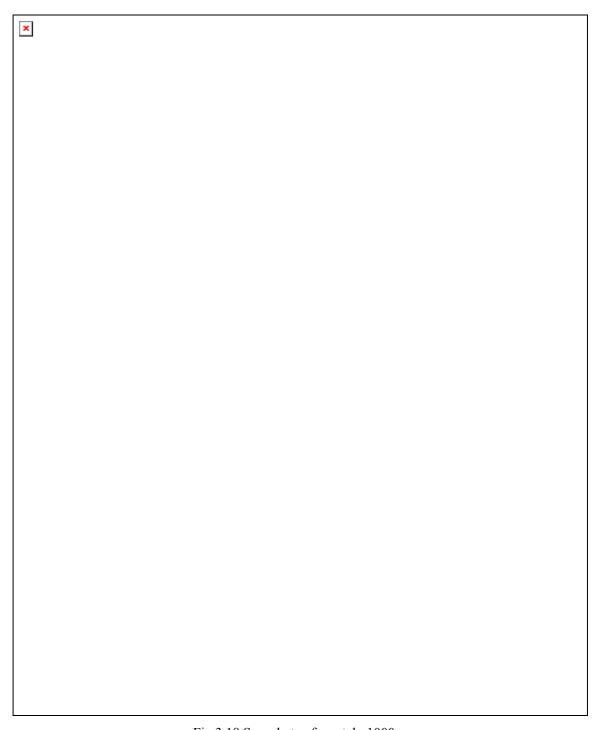


Fig.3.17 Snapshots of 30K,R5



 $Fig. 3.18 \; Snapshots \; of \; crystal \; , \; 1000 ps$

壁面の格子の作る正三角形と自由分子結晶の第一面の正三角形が Fig.3.19 のように幾何的に合致する時に,結晶は単結晶となり,結晶粒の集合ではなくなることが分かる.このことから,薄膜生成時の結晶生成において壁面の最近接分子間距離が重要な要素となっていることが推察される.尚,本研究の R5 は結晶に対して $1/\sqrt{3}$ となる値であり,R1 は 1/1.39 である.

次に以上のデータのボロノイ解析の結果を Fig.3.20 に示す.

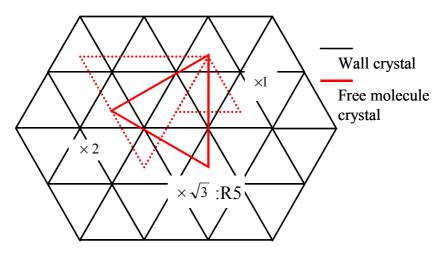


Fig.3.19 Geometrical coincidence

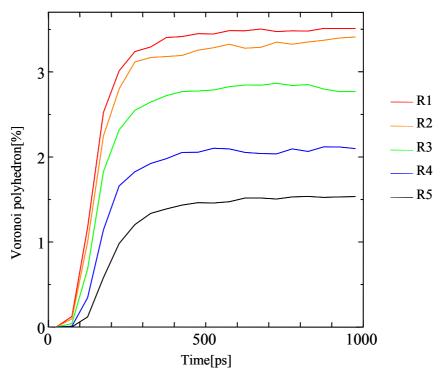


Fig.3.20 Voronoi polyhedron

ここから分かるように, R5 の幾何的に合致する場合が一番 fcc 配置に適合するボロノイ多面体の全体に占める割合の臨界が高くなっていることが分かる.そして,その値は R5 の幾何的に合致する場合に向けて漸近していくものと推察される.

また,各最近接分子間距離によって結晶の臨界量に達するまでの時間には違いは見られず,ほぼ一定と言え,見た結晶化の速度は結晶の臨界量に 比例する.このことから,極めて結晶化のスピードは早いものと推察され,本研究では正確にその速度をもとめるだけの系のサイズを持たない.

第 4 章 結論 44

第4章 結論

第 4 章 結論 45

4.1 結論

分子動力学法により,ミクロな観点からの薄膜生成時における結晶化をシミュレートした.具体的には3層の固体壁面と気体状態の分子を配置し,phantom 法を用いて壁面温度一定条件で気体分子を冷却すると,壁面上で結晶化が観察された.

パラメータとして壁面温度と壁面の最近接分子間距離を変化させることで,生成される薄膜の結晶化の挙動を検討した.その結果,まず壁面温度を変化させた時に,ある壁面温度を境にして,低温側で急速に結晶化が見られ,高温側で結晶構造が観察されずにアモルファス状に固体化する可能性が示唆された.また,壁面の最近接分子間距離を変化させた時,壁面の格子と結晶化する分子の格子が幾何的に合致する時に最も結晶化率が高くなり,合致から遠ざかるごとに結晶粒が見られるようになり,結晶化率が下がることが分かった.

また,極めて小さいオーダーでは結晶粒によらずその生成時間は一定となり,結晶化速度は結晶粒のサイズに比例することが分かった.

4.2 今後の課題

本研究では生成される結晶が 3 層程度と非常に薄いものであり,系としても実際の結晶粒の大きさを出ないものである。そのため,マクロな視点からの結晶とアモルファスの取り扱いと,本研究での結晶とアモルファスの取り扱いには差があり,その結び付けが必要と思われる。具体的には,本研究で取り扱ったサイズの結晶も実験的な観点からはアモルファスに含まれている可能性がある。そのため,細かな実験データ等の検討が求められる。

また,本研究で触れた壁面と結晶の格子間隔の幾何的合致がどのていどの比重をもって結晶化に影響を与えるのか,より広い範囲でのパラメータの検証が必要であり、材料力学的観点からの考察も求められる.

謝辞

最後に、本研究が完成するまで支えて下さった多くの方々に御礼申し上げたく思います.研究中、自由でオリジナルな解析方法を発想できるようにと、いつもはげまし導いて下さった丸山助教授に感謝いたします.そして直接研究と関係はないものの、4年生をいつも心配し、研究室での生活をサポートしてくださった河野助手に深く感謝すると共に、今後の益々のご活躍をお祈り申し上げます.そして、博士2年の木村さんと修士2年の井上さんには、プログラミングについて何も知らない僕を一年間かけてここまで育てて頂き、研究が行き詰まった時にはいつも助けていただきました.本当にお礼の申し上げようもありません、有難うございました.博士2年の崔さんの研究に対する真面目でひたむきな姿勢は、これからも自分に対する戒めとさせていただきます.修士2年の渋田さんにはいつも親身に話を聞いて頂き、公私共にお世話になりました、ご無理をなさらず体をいたわってください.博士1年の井上さんと修士2年の向江さんには、いつも僕のくだらない話を聞かせてしまい、ご迷惑をおかけしました.修士1年の吉野さんのようにプログラミングをマスターすることは出来ませんでしたが、これからの目標とさせてもらいます、ありがとうございました.そして小島さんには研究室での生活全般を助けていただき、なによりも毎日研究室に来る習慣を早いうちにつけてくださったことに感謝します.研究生の大西さんはお仕事にもかかわらず、いつも公私共に相談に乗って頂きご迷惑をおかけしました.

庄司研の皆様とは週に一度の研究会でしかお会いできませんでしたが,自分とは全くことなる 研究を毎週聞くことで自分の研究を別の視点からながめることが出来ました,感謝いたします.

最後になりましたが,同じ4年の千足君と森元君には四六時中くだらないことをしゃべりつづけていたにもかかわらず,最後までつきあってくれたことを感謝します,これからのご活躍を応援しています.

その他にも数限りない方々のおかげでこの論文を書き上げることが出来ました.この感謝の気持ちは忘れません,ほんとうに,ありがとうございました.

付録

A 平均壁面ポテンシャル

壁面分子全体が作る平均的なポテンシャルとして,以下のような関数を定義する.壁面を一定面密度 ρ_S の平面と考え,Fig. A.のように壁面からの距離zのところに1個の分子iをおいたとする.壁面分子と分子iの分子間ポテンシャルが Lennard-Jonesポテンシャル $\phi(r)$ で表せるとすると,分子iが壁面から受ける全ポテンシャルは,

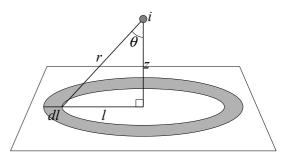


Fig. A.1 Integrated effective surface potential.

$$\Phi = \int_{0}^{\pi} (2\pi l \rho_{S} \phi(r)) dl$$

$$= \int_{0}^{\pi} 8\pi \rho_{S} \varepsilon_{INT} \left\{ \left(\frac{\sigma_{INT} \cos \theta}{z} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{INT} \cos \theta}{z} \right)^{6} \right\} \frac{z^{2} \sin \theta}{\cos^{3} \theta} d\theta$$

$$= \frac{2\pi \rho_{S} \varepsilon_{INT}}{5} \left\{ 2 \left(\frac{\sigma_{INT}}{z} \right)^{12} - 5 \left(\frac{\sigma_{INT}}{z} \right)^{6} \right\} z^{2} \tag{A.1}$$

となり,壁面からの距離 z のみの関数として表すことができる.この関数を平均壁面ポテンシャルと呼ぶ.固体壁面上に接触する液滴の分子動力学シミュレーション $^{(5,6)}$ によって,このポテンシャルの深さと接触角を $\cos\theta$ で表したものが直線関係になるとことが分かっている.

また,本研究で用いているカットオフ Lennard-Jones ポテンシャル $\phi_{SF}(r)$ を用いると,平均壁面 ポテンシャルは.

$$\Phi_{SF} = \frac{2\pi\rho_{S}\varepsilon_{INT}}{5} \left[\left[\left\{ 2\left(\frac{\sigma_{INT}}{z}\right)^{12} - 5\left(\frac{\sigma_{INT}}{z}\right)^{6} \right\} - 15\left\{ 2\left(\frac{\sigma_{INT}}{r_{c}}\right)^{12} - 5\left(\frac{\sigma_{INT}}{r_{c}}\right)^{6} \right\} \left(\frac{z}{r_{c}}\right)^{2} + 10\left\{ 7\left(\frac{\sigma_{INT}}{r_{c}}\right)^{12} - 4\left(\frac{\sigma_{INT}}{r_{c}}\right)^{6} \right\} \right] z^{2} - 6\left\{ 7\left(\frac{\sigma_{INT}}{r_{c}}\right)^{12} - 5\left(\frac{\sigma_{INT}}{r_{c}}\right)^{6} \right\} r_{c}^{2} \right]$$
(A.2)

となる. なおこれは 1 層の壁面が作るポテンシャルであり, 3 層の場合は 2 層分のポテンシャルを加える必要がある.

参考文献

- [1] 上田顕, コンピューターシミュレーション, 朝倉書房
- [2] 種村正美、「点配置・空間パターンのモデルと応用:方位相互作用・球面上の配置」
- [3] 村島定行, 「離散ボロノイ図」http://suuri.ics.kagoshima-u.ac.jp/
- [4] 木村達人・丸山茂夫、「固体面上の凝縮核生成の分子動力学法シミュレーション」
- [5] 丸山茂夫・木ノ下誠二・山口康隆,「固体表面に接触する液滴の分子シミュレーション(第2報:固体内振動の影響)」

<u>1-49 完</u>

卒業論文

平成13年2月9日提出

90207 岸本 昌平