

## 金〔110〕傾角粒界原子配列の解析(Ⅲ)

## 一粒界原子配列の計算機シミュレーション

Analysis of Atomic Configuration at the〔110〕Tilt Boundaries of Gold(Ⅲ)

—Computer Simulations of the Atomic Configuration—

橋本 稔\*・石田 洋一\*・山本 良一\*\*・堂山 昌男\*\*

Minoru HASHIMOTO, Yoichi ISHIDA, Ryoichi YAMAMOTO and Masao DOYAMA

## 1. はじめに

粒界原子配列の計算は最近各所で精力的にすすめられている<sup>1)</sup>。対応規則粒界のように配列の単純なものに対しては、一応の定説すらできあがった。そこで格子像解析は第一にこのような計算結果の是否を検討する役割りを果たすと期待される。結晶ポテンシャルの実測のような、より高度な解析はその後のテーマである。ここでは配列計算を速報(Ⅱ)、(Ⅲ)で解析した対応規則粒界に対して行い、その結果を比較した。格子像において比較的容易に検出される成分をこの配列から求め、比較することは、電顕にあるさまざまな難点克服が早急には望めない現在、とるべき有効な方策といえよう。

## 2. 計算方法

## (1) ポテンシャル

使用したポテンシャルは、Cotterill, 堂山<sup>2)</sup>により金の原子空孔の形成エネルギーから決められた Morse ポテンシャルである。ポテンシャルの形は次式で表される。

$$\phi(r_{ij}) = 0.158020 \{ \exp[-2 \times 2.840901(r_{ij} - 2.882197)] - 2 \exp[-2.840901(r_{ij} - 2.882197)] \} \text{ (eV)} \quad (1)$$

このポテンシャルは第2近接原子と第3近接原子との間で切断された。

## (2) 粒界原子配列の計算

対応格子モデルをもとに原子を緩和させることにより、最低エネルギーで安定な原子配列を求めた。用いたモデルは格子像で観察された〔110〕軸を回転軸とする $\Sigma = 11$ 傾角粒界である。この構造は非常に周期性のよい規則粒界で計算時間を短縮することができる。

対応格子モデルを用いることにより2つの結晶の方位関係と、粒界面の方位が決まるので、結晶の相対的な位置関係と原子配列をエネルギーが最低になるように決め

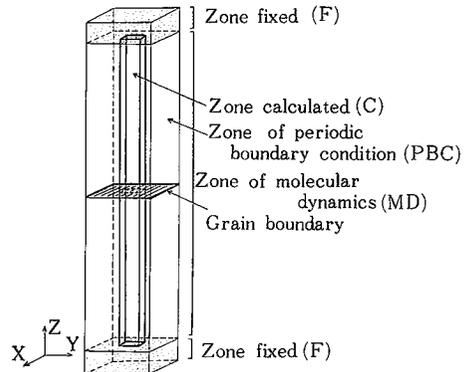


Fig. 1 計算領域区分, 分子動力学で配列計算したのは中央部(MD)で, 原子層にして両側30層である。1800原子の運動を計算している。

ることが計算機シミュレーションの仕事である。次のような2段階に分けて計算を行った。

まず結晶の相対的位置関係を決めるための並進操作を行う。一方の結晶を固定し、もう一方の結晶を原子を結晶格子点に固定したまま粒界面に平行な方向と垂直な方向にわずかずつ並進させ、それぞれの位置でエネルギーを計算し、エネルギー最低の位置を決めた。1回に並進させる量は粒界面に平行方向が0.04 nmで垂直方向が0.015 nmであった。

次に上で決めた位置を出発の構造として、各原子を分子動力学の方法で緩和した。分子動力学法による粒界の計算はDahlら<sup>3)</sup>、Cotterillら<sup>4)</sup>によってなされているが、対応規則粒界に適用したのはこれが初めてである。緩和した部分は界面から両側にそれぞれ30層ずつである。その外側は緩和せずに結晶格子点に原子を固定したまま計算した。粒界の規則性を利用して1周期に含まれる部分のみを緩和し、他は周期的境界条件を用いた。分子動力学法は各原子に働く力を計算し、ニュートンの運動方程式から差分方程式を用いて速度を計算し、その

\* 東京大学生産技術研究所 第4部

\*\* 東京大学工学部 金属材料科学科

速度で微小時間 ( $\Delta t$ ) 各原子を同時に変位させて安定な原子配列を求める方法である。この方法は  $\Delta t$  の決り方によって収束性が左右されるが、ここでは  $\Delta t = 10^{-14}$  (秒) を用いた。Fig. 2 に示すように初め運動エネルギーは上昇するが安定位置に近づくとその上昇は止まる。そこで全原子の運動エネルギーをゼロにして、また再びその原子配列から緩和を続けるという方法を繰り返した。ここでは 500 step まで計算を行った。

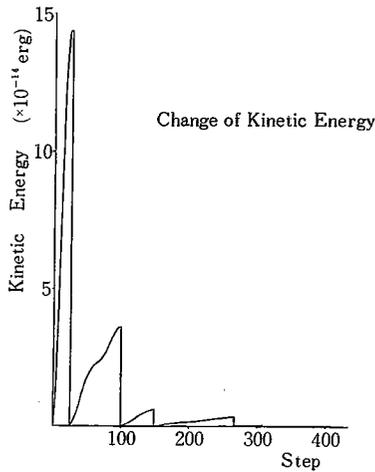
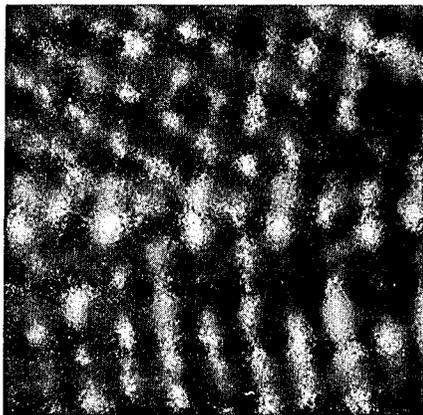


Fig. 2 分子動力学法による計算の各段階における運動エネルギー合計値

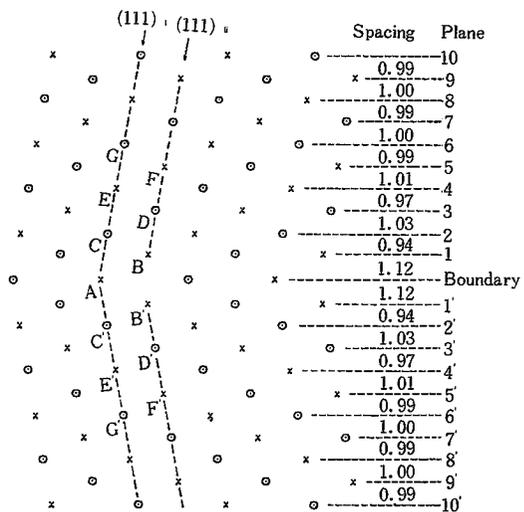
3. 結果および考察

Fig. 3 (b) に計算結果の1例を示した。粒界のエネルギーは  $937 \text{ (erg/cm}^2\text{)}$  である。この構造は粒界面であ



(a)

る。この構造は粒界面である  $(11\bar{3})$  面に関して鏡面対称で、界面に垂直な方向にのみ対応格子モデルからズレルからズレたものになっている。界面に平行な  $[3\bar{3}2]$  方向と  $[110]$  方向にはほとんど変化がなかった。原子面 5 と 5' の間隔は  $1.247 \text{ nm}$  で対応格子モデルの  $1.230 \text{ nm}$  に比べて  $0.017 \text{ nm}$  大きく、金の格子定数を  $a_0$  とすると  $0.04 a_0$  だけ粒界面に垂直方向に広がっていることがわかる。しかし、この広がりは界面に隣りあう面どうしが  $0.04 a_0$  だけ広がってできたというような単純なものではない。Fig. 3 (b) の面間隔の列に示したように、 $(11\bar{3})$  面の間隔は 1 面おきに伸びと縮みを繰り返し、バルクの間隔に近づいている。そしてそれらの和として結晶粒どうしの位置関係が決められているのである。このような面間隔の変動は界面近くで最も顕著である。粒界面と原子面 1 の間隔はバルクの  $(11\bar{3})$  面の間隔よりも 12% も大きく、それとは逆に原子面 1 と 2 の間隔は 6% 減少している。このような変動を示す原因は  $\Sigma = 11$  対応粒界の方位関係にある場合、原子面 1 と 1' との間隔が接近せざるをえない点にある。このような小さな面間隔はポテンシャルの急上昇の位置と対応し、粒界のエネルギーを非常に上げるため原子面 1 と 1' の間隔を広げることによって、エネルギーを下げているものと考えられる。計算結果では原子面 1 と 1' の間隔は  $2.77 \text{ \AA}$  であった。これは金の最近接原子間距離 ( $r_0$ )  $2.88 \text{ \AA}$  に近いが、それより  $0.11 \text{ \AA}$  小さい値である。 $r_0$  より小さいことは原子面 1, 1' と粒界面や原子面 2, 2' などとの相互作用を考慮すれば説明できる。ところでこの原子面 1 と 1' の



(b)

Fig. 3 金のコインシデンス粒界 ( $\Sigma = 11$ ) の (a) 格子像と (b) 計算配列

研究速報

面間隔の拡がりは、原子面 2, 2' よりもむしろ同じ最稠密面 (110) II 上にある原子面 3, 3' に大きな影響を与え、原子面 3, 3' を粒界面から遠ざける方向に変位させる。このような緩和の繰返しによって粒界近傍のエネルギーは減少し (113) 面の間隔の周期的な変動を示すものと考えられる。

以上述べた金の  $\Sigma = 11$  対応粒界の計算結果は、アルミニウムの Morse ポテンシャルを用いた  $\Sigma = 11$  対応粒界の計算においてもまったく同じであった。またアルミニウムの同様の計算において緩和する原子数を倍に増やしたり、緩和する際両端を固定せずに自由表面として計算した場合においてもほとんど同じ結果が得られた。さらに Pondら<sup>6)</sup> がアルミニウムの長範囲 2 体力ポテンシャルを用いて  $\Sigma = 11$  対応粒界を計算した結果にも、鏡面对称な同様の構造が報告されている。これらのことから、先に述べた金についての計算結果は計算中に両端を固定しておくなどの様々な計算方法や、ポテンシャルの選択のしかたによって変わるものではなく、2 体力ポテンシャルを使うかぎり最も安定な原子配列であることがわかる。

これに対して、Fig. 3 (a) に示した電顕格子像<sup>6)</sup> から得られた金の  $\Sigma = 11$  対応粒界は、粒界面に垂直な [113] 方向に約  $0.1 a_c$ 、平行な [332] 方向に約  $0.1 a_c$  対応格子モデルからズレている。回転軸方向の [110] 並進に関する情報はこのような (110) 格子像からは検出できない。[113] 方向に関しては計算結果と同様に拡がっているが、計算結果よりも拡がりぐあいが大きくなっている。そのような膨張が計算で得られたような周期的な面間隔の変動によるものか、それとも粒界面近くの 2 層のみによって担われているものかは、この写真からは正確にわからないが、粒界が存在することによって母相に比べ原子密度が低下するという点では計算結果と実験結果が一致している。しかし [332] 方向のズレは計算結果と異なっている。計算からはこのようなせん断変形を与える並進はかならずエネルギーを増加させるが、その大きさは [113] 方向の並進と比べどの程度だろうか。アルミニウムについてそれを計算したのが Fig. 4 である。横軸が [332] 方向の並進であり、縦軸が [113] 方向の並進である。曲線がエネルギーの等高線を示し、隣接する線の間隔が粒界の最低エネルギーの 1% のエネルギー変化を表している。これからわかるように、せん断方向の並進はそれが格子定数の約 0.15 倍 (アルミニウムで  $0.6 \text{ \AA}$ ) になるまでは膨張や圧縮の方向の並進に比べてエネルギーを上げずにすむ。格子像を撮影するための試料は数 10 ~ 数 100  $\text{\AA}$  の薄膜で、粒径も小さいから表面や周囲の結晶粒などによる内部応力の影響でもっとも

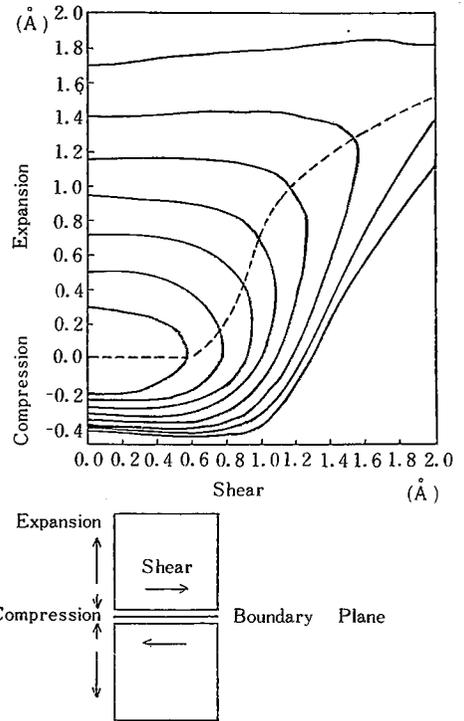


Fig. 4 両側の結晶粒を相互に並進移動させたときの粒界エネルギーの変化。等高線は各 1% のエネルギー変化に相当する。

エネルギー的に楽なせん断方向にわずかにずれた可能性がある。

以上のようなわずかな相違はあるものの大局的には計算結果は格子像とよく一致し、このような計算が妥当な方法であることを示している。(1980年4月21日受理)

参考文献

- 1) これまでの研究の集録として, R. J. Harrison, G. A. Bruggmann and G. H. Bishop: in Grain Boundary Structure and Properties, Eds. G. A. Chadwick and D. A. Smith, Academic Press (1976) P. 45
- 2) R. M. J. Cotterill and M. Doyama: Argonne National Lab. Rept, Chicago (1965)
- 3) R. E. Dahl, J. R. Beeler and R. D. Bourquin: Comp. Phys. Comm. 2 (1971) 301
- 4) R. M. J. Cotterill, T. Leffer and H. Lilholt: Philos. Mag. 30 (1974) 265
- 5) R. C. Pond, D. A. Smith and V. Vitek: Acta Metall. 27 (1979) 235
- 6) 市野頼英喜, 石田洋一, 森 実: 日本金属学会誌 43 (1979) 1056