

分子動力学によるシリコンの原子レベル弾性の解明
と有限要素法との結合手法の研究

平成 11 年 5 月

泉 聡 志



分子動力学によるシリコンの原子レベル弾性の解明
と有限要素法との結合手法の研究

平成 11 年 5 月

泉 聡 志

1	序論	11
1.1	研究の目的	12
1.2	本論文に関連する研究の動向	13
1.2.1	原子系の弾性定数	13
1.2.2	連続体-分子動力学結合手法	16
1.3	分子動力学の最近の研究	16
2	分子動力学法シミュレータの作成	18
2.1	分子動力学計算の手法	19
2.1.1	周期境界条件	19
2.1.2	Book-Keeping 法	20
2.1.3	力の算出	20
2.1.4	アンサンブルに基づいた運動方程式	21
2.1.5	Verlet の差分法	26
2.1.6	無次元化	27
2.2	共役勾配法による最適化	28
2.2.1	共役勾配法	28
2.2.2	有限温度の取り扱い	29
2.3	物理量の算出 (統計集合)	29
2.3.1	応力	29
2.3.2	弾性定数	34
2.3.3	比熱・熱膨張率の定義	35
2.4	Tersoff ポテンシャルの適用	36
2.4.1	シリコンの経験的ポテンシャル	36
2.4.2	Tersoff ポテンシャル	36
2.4.3	Tersoff ポテンシャルの力の計算	37
2.4.4	Tersoff ポテンシャルの応力の計算	39
2.4.5	Tersoff ポテンシャルの弾性定数の計算	40
2.5	結言	43
3	ポテンシャルの改良及び妥当性検討	44
3.1	Tersoff ポテンシャルの改良	45
3.2	解析条件	47
3.3	結果	47
3.3.1	300K の弾性定数	47
3.3.2	弾性定数・熱膨張率・比熱の温度依存性	47
3.4	考察	51
3.4.1	fluctuation 項について	51

3.4.2	ポテンシャル改良による効果	51
3.4.3	収束性について	51
3.5	結言	52
4	原子系の応力・弾性定数	55
4.1	問題点	56
4.2	提案する解析手法	58
4.2.1	応力・弾性定数・変位の定義 (Martin の手法)	58
4.2.2	原子応力・原子弾性定数の定義	62
4.2.3	Martin の手法の分子動力学への適用	62
4.3	結晶シリコンへの適用	65
4.3.1	解析条件	65
4.3.2	結果	66
4.3.3	考察	68
4.3.4	結論	70
4.4	シリコン粒界への適用	71
4.4.1	解析条件	71
4.4.2	連続体モデル	71
4.4.3	結果	75
4.4.4	考察	79
4.4.5	結論	84
4.5	シリコン薄膜への適用	85
4.5.1	解析条件	85
4.5.2	連続体モデル	85
4.5.3	結果	86
4.5.4	考察	88
4.5.5	結論	89
4.6	粒界への適用 (原子応力の有効性の検討)	94
4.6.1	解析条件	94
4.6.2	結果	94
4.6.3	考察	94
4.6.4	結論	95
4.7	結言	97
5	有限要素法 - 分子動力学結合手法	98
5.1	従来の FEM-MD 結合手法	99
5.2	提案する計算手法	100
5.2.1	節点と原子の対応	100

5.2.2	内部変位の考慮	102
5.2.3	原子応力・ひずみ	102
5.2.4	収束計算法	102
5.3	解析条件	104
5.4	結果	104
5.4.1	原子応力と連続体応力の違い	104
5.4.2	引張りひずみ場への適用	105
5.4.3	せん断ひずみ場への適用	105
5.5	考察	105
5.5.1	内部変位の効果	105
5.5.2	収束性の検討	106
5.6	結言	107
6	有限要素法 - 分子動力学結合手法の応用 (炭素原子周りの応力分布変化)	116
6.1	解析モデル	117
6.2	結果	117
6.3	考察	117
6.3.1	変位	117
6.3.2	応力	118
6.4	結言	119
7	結論・展望	121
7.1	結論	122
7.2	展望	123
7.3	謝辞	126
8	付章	127
8.1	Appendix.A 有限要素法シミュレータの開発	128
8.1.1	要素	130
8.1.2	連立一次方程式の解法	130
8.1.3	節点平均ひずみ・応力の算出	131
8.1.4	要素内局所座標の算出	132
8.2	Appendix.B (EhN) ミクロカノニカルアンサンブルの変動公式	134
8.3	Appendix.C Fluctuation formula と内部変位	135
8.4	Appendix.D Tersoff ポテンシャルの応力/弾性定数	140
8.4.1	応力	140
8.4.2	弾性定数 C_{ijkl}^0	140
8.4.3	3 次のビエロ弾性定数 D_{ijk}^0	141

8.4.4 格子間力定数 E_0^g 142

参考文献

143

図一覽

1.1	The hieratical model of fracture mechanics	13
1.2	Flow of the paper	15
1.3	lattice invariance	17
2.1	The definition of periodic boundary condition	20
2.2	The definition of the book-keeping range	21
2.3	The definition of MD cell	22
2.4	The effect of wall weight W on the fluctuation of cell length	26
2.5	Diamond lattice of the silicon	38
3.1	Second derivative of original(Eq.2.84) and modified(Eq.3.1) cutoff function f_c	45
3.2	Time history of energy (Tersoff potential) ~ The energy changes discontinuously.	46
3.3	Time history of energy (Modified Tersoff potential) ~ The energy changes continuously.	46
3.4	Temperature dependence of elastic constants , specific heat and thermal expansion coefficient	50
3.5	Internal displacement of the silicon	51
3.6	Temperature dependence of C_{11}	52
3.7	Temperature dependence of C_{12}	53
3.8	Convergence curve of C_{44} (300K)	53
3.9	Convergence curve of C_{44} (1477K)	54
4.1	Internal displacement of the atomic system	57
4.2	Non-local property of atomic system	57
4.3	The definition of sublattice	59
4.4	Internal displacement of the atomic systems	61
4.5	Convergent curve of the fluctuation term and relaxation elastic constant (300K)	69
4.6	Convergent curve of the fluctuation term(1477K)	70
4.7	$\Sigma=3,\theta=109.47^\circ$ grain boundary model	72
4.8	Deformation of $\Sigma=3,\theta=109.47^\circ$ grain model due to one axial stretch	73
4.9	Elastic displacement U_x^e and internal displacement U_x^i of continuum model	74
4.10	Elastic displacement U_y^e and internal displacement U_y^i of continuum model	75
4.11	Elastic displacement u_x^e and internal displacement u_x^i of MD model	77
4.12	Elastic displacement u_y^e and internal displacement u_y^i of MD model	77
4.13	Internal displacement of grain boundary (Δu_x)	78
4.14	Internal displacement of grain boundary (Δu_y)	78
4.15	The atomic structures of unstable grain boundary	80
4.16	Variation in elastic constants	81
4.17	Variation in born and relax. term (model0)	82
4.18	Variation in born and relax. term (model1)	82
4.19	Variation in born and relax. term (model2)	82
4.20	The relationship between atomistic and continuum displacements	83
4.21	Thin silicon film with (001)surface	86
4.22	The thickness dependence of thin film's elastic constants	88

4.23	The thickness dependence of the thin film's born term	89
4.24	The thickness dependence of the thin film's relaxation term	90
4.25	Distribution of Z_{11}, Z_{31}	91
4.26	Distribution of Z_{16}, Z_{36}	91
4.27	Atomistic elastic constant C_{11} distribution of the thin film in the direction of the thickness. (Born term and total term overlap each other in the center)	92
4.28	Atomistic elastic constant C_{12} distribution of the thin film in the direction of the thickness. (Born term and total term overlap each other in the center)	92
4.29	Atomistic elastic constant C_{44} distribution of the thin film in the direction of the thickness.	93
4.30	The distribution of atomistic stress after $\epsilon_x = 1.0 \times 10^{-3}$ stretch deformation	95
4.31	The distribution of atomistic stress after $\gamma_{xy} = 2.0 \times 10^{-3}$ shear deformation	96
5.1	The relationship between Si atoms and FEM mesh	101
5.2	The patch model	101
5.3	The interpretation of force balance between FEM and MD	101
5.4	Analysis model	108
5.5	Atomistic stress(MD) σ_{xx} distribution along a plot-line	109
5.6	Atomistic stress(MD) σ_{xy} distribution along a plot-line	109
5.7	The history of normalized residual force vector	110
5.8	Displacement(U_x, U_y) distribution along a plot-line (stretch strain field)	110
5.9	Averaged node stress(FEM) and atomistic stress(MD) σ_{xx} distribution along a plot-line (stretch strain field)	111
5.10	Displacement(U_x, U_y) distribution along a plot-line (shear strain field)	111
5.11	Averaged node stress(FEM) and atomistic stress(MD) σ_{xx} distribution along a plot-line (shear strain field)	112
5.12	Averaged node stress(FEM) and atomistic stress(MD) σ_{xy} distribution along a plot-line (shear strain field)	112
5.13	Same as Fig.5.11 but the effect of internal displacement was ignored	113
5.14	Convergence of the accelerated Newton-Raphson method	114
5.15	Effect of the number of MD steps on convergence	114
5.16	History of α	115
5.17	Convergent difference between the accelerated Newton-Raphson method and the conjugate gradient method	115
6.1	Analysis model (A silicon atom was replaced by a carbon atom.)	117
6.2	Displacement distribution along a plot line (Effect of a C atom)	118
6.3	Displacement distribution along a plot line (Logscale)	119
6.4	Stress distribution along a plot line (Effect of a C atom)	120
7.1	A dislocation loop around LOCOS edge	124
7.2	64MDRAM stress simulation	124
7.3	Combination of MD and FEM	125

7.4 Nano-indentation model	125
8.1 Flow chart of FEM program	129
8.2 A hexahedral 8-node isoparametric element	130
8.3 Hyper surface of Γ space	135
8.4 Phase-space	137

表一覽

2.1	Correlation between R_c and renewal steps($r_c = 3.2\text{\AA}$)	21
2.2	Conservation of energy	27
2.3	Non dimensional parameter of the silicon (basic constants)	28
2.4	Tersoff parameter	37
3.1	Analysis condition of crystalline silicon	47
3.2	Elastic constants of Tersoff potential[GPa]300K	48
3.3	Comparison of Tersoff potential and experimental data[GPa]300K	48
3.4	Temperature dependence of elastic constants	48
3.5	Temperature dependence of specific heat and thermal expansion coefficient	48
3.6	Temperature dependence of elastic constant's terms	49
4.1	Analysis condition(0K)	65
4.2	Analysis condition(300K,1477K)	65
4.3	Elastic constants using the Martin's method(0K)	67
4.4	Elastic constants using the Martin's method(300K)	67
4.5	Elastic constants using the Martin's method(1477K)	67
4.6	Comparison of elastic constants with our method and deformation tests (0K)	68
4.7	Comparison of the elastic constants with our method and <i>fluctuation formula</i> [GPa]	68
4.8	Elastic constants of silicon grain model, $C_{44} = C_{2323}, C_{55} = C_{1313}, C_{66} = C_{1212}$ [GPa]	72
4.9	Elastic constants of grain boundary model : () are the value of continuum model [GPa]	76
4.10	Verification of the elastic constants by deformation test	79
4.11	Variation in elastic constants : $\alpha_{ij} \times 100$	79
4.12	The number of covalent and non-covalent bonds	81
4.13	Analysis condition of thin silicon film	85
4.14	Elastic constants of thin silicon film (1.6nm in thickness) [GPa] () is the value of continuum model	87
8.1	Fluctuation formula terms with Pearson's method (1477K)[GPa]	138
8.2	Fluctuation formula terms with Ray's method (1477K) [GPa]	139

第 1 章

序論

1.1章に本論文の研究の目的を示し、1.2章に、本論文に関連する研究の動向と、本論文の位置づけについて述べる。最後に1.3章に最近の古典分子動力学の動向について示す。

1.1 研究の目的

近年、固体材料の特性を明らかにするために、材料の微視的評価が盛んになってきている。分子動力学(Molecular Dynamics: 以後MD)は、原子の動きを直接シミュレーションする手法であり、有限要素法(Finite Element Method: 以後FEM)などの連続体力学では取り扱えなかった、き裂先端や転位発生などが取り扱えることから、数多くの研究がなされてきている。ポテンシャルを非経験的に計算する分子軌道法や第一原理分子動力学法は、新しい材料の設計や、実験不可能な現象のメカニズム解明に用いられている。ただし、扱える系が原子数十個と小さいのが欠点である。経験的ポテンシャルを使用する古典分子動力学は、計算の精度は落ちるが格段に大きな系を扱うことが可能であり、最近ではき裂先端からの転位発生による塑性域の形成を扱える1億個規模の計算も行なわれている[40]。

しかしながら、MD法のみによって、現実の系の大きさを取り扱うことは不可能であり、現実の系へのMDの適用のためには、必要な部分はMD用い、それ以外の部分はFEM等の連続体力学で近似する階層的なモデルの構築が必要である(図1.1)。モデルの階層化において重要なことは、それぞれの階層のモデルがどのような関係を持ち、どのようにつながるかという点である。本論文の目的はマクロな連続体力学としてFEMを、ミクロな原子系の力学としてMDを階層化のモデルとして採用し、FEMとMDを弾性的に結合する手法を作成することである。

FEMとMDを結合させるためには、連続体系と原子系の弾性的性質の共通点・相違点を明らかにしなければならない。連続体と原子系では基本的な概念が本質的に異なる¹ため、それらを直接結び付けることは容易ではない。特に半導体材料として重要なシリコンなどの非ブラベー格子を持つ複雑な結晶構造系では、原子固有の内部変位の問題が生じ、現象を難しくしている。本論文では、このような結晶構造の弾性的性質(応力・弾性定数・ひずみ・変位)を求めることが可能な手法を提案し、原子系の弾性的性質を連続体との相違に着目して検討する。具体的には結晶シリコン・シリコン粒界・薄膜シリコンについて検討する。その後、結晶シリコンについての知見をもとに原子系と連続体の弾性的性質の違いを考慮したFEM-MD結合手法を提案し、妥当性を示す。最後に、原子レベル固有の問題にFEM-MD結合手法を適用し、妥当性と有効性を示す。

本論文の構成は以下の通りである。

第2章に、原子計算を可能にする分子動力学シミュレータの基本的な手法について述べる。

第3章では、作成した分子動力学シミュレータを使い、本論文で採用したシリコンの多体ポテンシャルである Tersoffポテンシャルの妥当性を検討し、妥当でない部分の改良を行う。

第4章では、シリコンの非ブラベー格子などの複雑な、または不均質な結晶構造の弾性的性質(応力・弾性定数・ひずみ)を求めることが可能な手法を提案する。最初に適用対象として結晶シリコンを選び、ダイヤモンド構造の内部変位が弾性的性質に及ぼす影響を明らかにする。また、従来の手法と比較して、提案した弾性定数算出法の有効性を示す。次に適用対象として、シリコン粒界・薄膜シリコンを選び、原子構造が不均質な粒界や表面が及ぼす弾性的性質の変化について検討する。最後に粒界シリコンの原子応力分布を考えることによって、原子応力の有効性と問題点について検討する。

¹有限要素法と分子動力学との最も大きな差異は、前者は変位や応力分布を連続的なモデルで扱うが、後者は原子という離散的なモデルを扱う計算法であるという点である。

第5章では、第4章の結果を反映して、シリコンを対象に離散的かつ不均質な原子系(MD)と連続的かつ均質な連続体系(FEM)を、それぞれの弾性的性質の差異を考慮して、つなぎ合わせるための手法を提案し、FEM-MD結合シミュレータの作成を行う。

第6章では、FEM-MD結合シミュレータを炭素原子周りの応力分布を求める問題に適用し、妥当性と有効性を示す。

第7章では、本研究の結論と今後の展望について述べる。

本論文の構成を図1.2に示す。

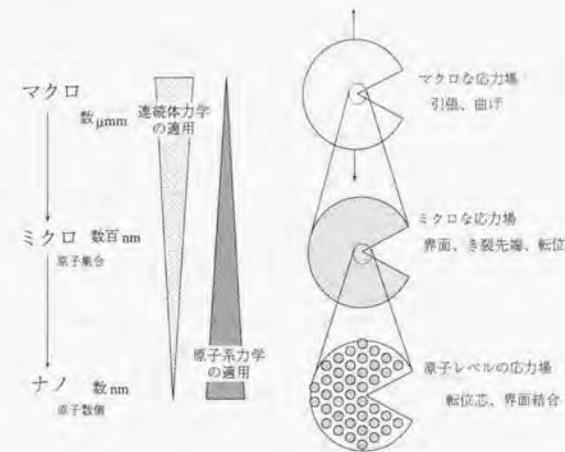


図 1.1: The hierarchical model of fracture mechanics

1.2 本論文に関連する研究の動向

本論文に関連する原子系の弾性的性質及び、原子系と連続体系の結合手法の過去の研究を紹介し、本論文の位置づけを示す。

1.2.1 原子系の弾性定数

原子系の弾性定数を求める研究は、これまで数多くなされてきた。手法としては、熱のゆらぎから求める統計熱力学的アプローチと静的な構造から求める格子力学的アプローチの2種類がある。

統計熱力学的アプローチは、Ray[48]らの研究によって確立された。分子動力学で取り扱う統計集合には、ミクロカノニカルアンサンブル、カノニカルアンサンブル、圧力一定(Parrinello[81])アンサンブルがある。RayはSprk[58]らが指摘した収束性が悪い圧力一定のアンサンブルを用いずに、ミクロカノニカルアンサ

ルを用いることを提案し、弾性定数を求める *fluctuation formula* を確立した。そして、結晶シリコン、アモルファスシリコンに適用して、妥当性を示した [49] - [57]。

格子力学的アプローチの最も簡単な手法は、実際に系にひずみを加えて、応力を計算し、応力-ひずみの傾きから弾性定数を算出する方法である。系の変形にはマイクロカノニカルアンサンブル [59]、圧力一定のアンサンブルが適用可能である。しかし、前者は、ひずみは正確に規定できるが設定したい応力値が正確に実現できないという問題がある。後者は、応力は正確に設定できるが、ひずみの収束性が悪いという問題が Sprik [58] によって示された。また、弾性定数は完全異方性の場合 27 個の成分を持つため、それらを 1 個 1 個求めるには非常に効率が悪いという問題がある。

応力-ひずみ曲線から弾性定数を求めるのではなく、エネルギーをひずみで 2 階微分して直接弾性定数を求める手法が有効であるが、不均質な構造を扱う場合には内部変位の影響を考慮する必要がある。Martin [62][63] は、内部変位の影響を考慮した弾性定数算出式を提案した。しかしながら、Martin の論文には分子動力学への適用方法と妥当性については示されていない。本論文では Martin の手法を複雑な多体ポテンシャルに基づく分子動力学法に適用する手法を確立し、統計熱力学的手法との比較によって、妥当性を検討する [60]。加えて、粒界・表面などの不均質な系へ応用し、不均質な原子系の弾性定数を求める。また、Martin の定義を拡張し、原子レベルの原子応力・原子弾性定数を定義し、有効性を示す。第 4 章に詳細を述べる²⁾。

²⁾ 原子系の弾性定数については、巻末 [64] の解説記事が詳しい

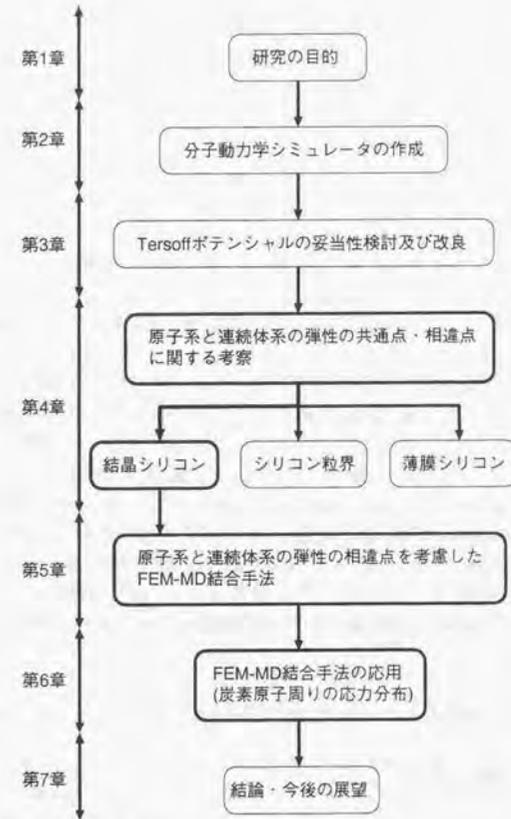


図 1.2: Flow of the paper

1.2.2 連続体-分子動力学結合手法

連続体と分子動力学を結合させて解く手法の研究は古くからなされてきた。最も単純な手法は、原子領域の最外周に弾性論より導かれる変位を与える fixed boundary condition である。これは Kanninen[65]ら、多くの研究者が用いている。Sinclair[66]は、fixed boundary condition ではき裂先端で起こっている非線形現象(き裂の進展・線形弾性論では記述できない効果)に対応できないとして、それらを考慮した flexible boundary condition を提案した。deGels[12]らは、境界の変位を規定する方法では、き裂から生じた転位が境界外へ抜けないことを問題とし、stress boundary condition を提案した。原子の初期位置を線形弾性解で規定し、その後境界の外の原子を取り除く。取り除いた時に発生する力を外周の原子に負荷し続けることによって、転位が境界を抜ける境界条件を実現した。stress boundary condition は、その後 Cheung[14]によって、MD 領域の角に非物理的な応力集中が生じないモデルに改良されている。

Mullins[67]は flexible boundary condition の計算の複雑さを指摘し、より汎用性が高く簡便な有限要素法(FEM)を使った手法を提案した。Mullinsらのモデルでは、外周の原子は FEM の要素内に埋め込まれ、原子間力が要素に集中荷重として働くことによって、結合が行われている。Kohlhoff[32]らは、原子間力・応力の非局所性に着目し、Mullinsらの原子間力を用いる手法の正確さを指摘し、原子間力ではなく、変位を受け渡す patch 法を提案した。patch 法では、FEM と MD の間に遷移層を設け、変位を相互にやり取りすることによって結合を実現しており、結合部の応力がなめらかに遷移することを実証している。本論文では、patch 法を一部用いて結合を試みた。加えて、Mullins, Kohlhoff らの手法では扱えないダイヤモンド構造等の非ブラベー格子や不均質な結晶構造への適用を考えた手法を提案する。第5章に詳細を述べる。中谷らは、同じく変位を使った手法で、FEM に動的陽解法を採用し、FEM も MD もニュートン方程式で統一的に解く手法を提案している [36]。

Tadmor(Phillips)[68]らは、全く新しい概念である。Quasicontinuum 法を提案している。均質な原子系は連続体と同様局所的な振る舞いをするが、不均質な原子系(粒界・転位)は非局所的な振る舞いが大きくなることを考え、Quasicontinuum 法では、基本的に要素は連続体と同じ局所的な振る舞いをするが、応力集中領域や、粒界などの不均質領域の要素は周囲の要素の影響を受ける非局所的な振る舞いをするとした。これにより、表面エネルギー・積層欠陥エネルギーの算出や、 \dagger lattice invariance の記述が可能になった。

このように、原子系と連続体系の結合手法は現在も活発な議論がなされており、世界的に大きな課題となっている。

 \dagger Lattice invariance

格子が基本周期だけずれる場合、エネルギーも周期的になり、不要であるということ(図 1.3参照)。

1.3 分子動力学の最近の研究

固体の分子動力学において、最も成果を発揮するのは、連続体では直接解析できない、破壊に関する現象の解明である。ここに示す研究例は1990年以降の比較的新しいものである。1980年代の研究は教科書 [1]~[6]や解説記事 [7]~[10]を参考にされたい。

S.Yip らのグループは、古くから固体の破壊に取り組んでいる。1980年代より、き裂先端の現象についての研究が数多くなされ、[11][12][13][13]、マイクロき裂進展評価法や、脆性-延性遷移の研究などが行われている。原子格子の安定性に関する研究 [15][16][17][18] においては、弾性剛性マトリクスを使った原子系の新しい破壊基準の提案がなされた。シリコンの転位の研究においては、熱活性化過程であるシリコンの転位の移動現

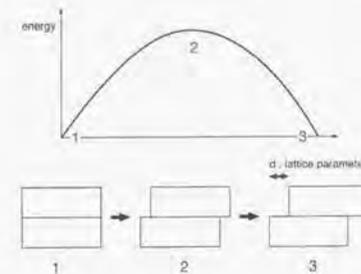


図 1.3: lattice invariance

象に対して、新しいエネルギー最小化、形状サンプリング法を用いた解析により、シリコンの 30° 部分転位の移動の活性化エネルギーを求めている [19][20]。

V.Vitek らは、結晶粒界の弾性的性質の解明 [22][23][24]、ミスフィット転位 [25]、金属の転位のすべり挙動 [26] などの研究を行っている。

J.Rice らは、き裂先端からの転位の発生について有名な Rice-Thomson 理論 [27] を提案し、さらに 1992 年にバイエルの考えに基づいた unstable stacking energy (不安定積層エネルギー) による転位発生理論を提唱した [28][29]。この理論の実証は Cleri(S.Yip)[21] や Gumbsch[31] によって行われている。

Gumbsch らは、弾性的に有限要素法と分子動力学法を結合させるパッチ法 [32] を用いて、き裂の進展、転位の発生の評価 [32] [33][34] を行っている。

北川、中谷らは、き裂先端現象を結晶塑性論と、分子動力学の両方で評価を行い、モデルの階層化の必要性と、分子動力学の有用性を示した [35][36][37][38]。

分子動力学を現実の系に近づけるためには、大規模な計算が必要である。IBM では、並列計算機を使った大規模計算が行われており、2次元のき裂の進展挙動 [39] が 100 万個の原子で、3次元でのき裂先端の転位発生による塑性域形成 [40][41] が、1 億個の原子でシミュレーションされている。Vashishta らも、並列計算機を用いて、セラミックスの 100 万個レベルの計算を行い、き裂進展速度とき裂面の表面積との相関に関して実験値との比較を行っている [42]。また、1000 万個の原子により Si-SiN 界面の応力分布の検討を行っている [43]。

Brenner らは、C 原子の共有結合性を表現する配位数依存型の高精度なポテンシャルを作成し [44]、ダイヤモンド・グラファイト表面のナノインデンテーション [45] や、原子レベルの吸着・摩擦 [46][47] をシミュレーションしている。

第 2 章

分子動力学法シミュレータの作成

第 2 章 分子動力学法シミュレータの作成

本章では原子系の弾性を明らかにし、原子系と連続体系の結合を実現するための原子シミュレーションに必要な分子動力学法(MD法)の基礎理論について述べる。また、マクロな物性である応力・弾性定数を、ミクロな計算より得る手法(統計熱力学的手法)について述べる。最後にMD法のシリコン系(Tersoffポテンシャル)への具体的な適用方法の詳細を述べる。なおFEMシミュレータの開発については付録のAppendix.Aに述べる。

2.1 分子動力学計算の手法

分子動力学法とは、計算機上の分子・原子にある経験的ポテンシャルを与えることによって原子に働く力を求め、与えられた系の運動方程式に基づいて原子を動かし、挙動を捉える計算手法である。有限温度であるなら、熱は原子の揺らぎで表現され、統計熱力学的観点からマクロ物性と対応が可能である。原子レベルでの挙動が容易に計算できることから多くの研究がなされてきた。

実際に計算する手順を示すと。

- (1) 原子を配置する(境界条件を設定する)
- (2) 互いに力を計算する原子対を求める
- (3) 設定されたポテンシャルによって原子間力を求める
- (4) 統計集合(アンサンブル)に基づいた運動方程式によって、 Δt 後の原子の位置・速度を差分法によって求める。
- (5) (2)に戻る

このように Δt 秒ごとに原子の位置・速度が更新され、原子の運動をシミュレーションできる。

2.1.1 周期境界条件

2.1章の(1)については、例えばシリコンならダイヤモンド構造に原子を配置する。境界が設定されなければ計算対象がクラスターになってしまうので通常バルクの性質を表すためには周期境界条件を用いる。バルクの性質を見る場合には境界として周期境界条件を使うのが一般的である¹。

周期境界条件とは、原子の集合を長さ L の1つの単位胞と考え、その周りに同じものが周期的に並んでいると考える境界条件(図2.1)で、擬似的な無限系を作ることができ、エネルギーが正確に保存され、物理的矛盾が少ない。周期境界条件下の原子間距離を考えると、式(2.1)のように鏡像(コピー原子)からの影響を考慮しなければならない。後の記述には \min は省略している。ここで \mathbf{r}_a は原子 a の位置、 r_{ab} は原子 a と原子 b の距離、 L は単位胞の長さを表す。

$$r_{ab}^{\min} = |r_{ab}| = \min |r_a - r_b + nL|, \quad n = (0, \pm 1, \pm 2, \dots) \quad (2.1)$$

¹ 厳密に統計熱力学に基づいた系を作成する場合は周期境界条件が前提となる

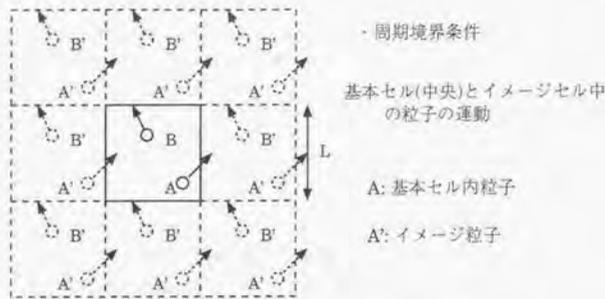


図 2.1: The definition of periodic boundary condition

2.1.2 Book-Keeping 法

2.1章の(2)については Book-keeping 法を用いた。原子間の力は原子間距離が長くなれば非常に小さくなるので、せいぜい数単位格子長さ範囲を計算すれば近似的に良いとされている。原子間力を計算する範囲を半径 r_c とすると、ある原子の半径 r_c の球内の原子をあらかじめ覚えておいて、その原子との間の力のみを求めれば計算時間を削減できる。また、登録する原子を r_c 内だけに設定すると原子の位置が更新されるたびに再登録をする必要がある。登録する範囲を r_c より少し大きい $R_c (> r_c)$ とすれば毎回の再登録が必要でなくなり効率的である。以上の方法を Book-Keeping 法と呼ぶ。 R_c 、または有効ステップ N_{up} は以下のように決定される。

温度 T K での粒子の運動エネルギーから平均粒子速度 v_{ave}^T を出す。粒子の最大速度は平均速度の 3 倍程度なので(分布より確認)、 $v_{max}^T \approx 3v_{ave}^T$ 。これと計算時間(有効ステップ) $N_{up} \Delta t$ を掛け合わせたものがその時間ステップに粒子が動ける最大距離 $\Delta r_c = v_{max}^T N_{up} \Delta t$ なので、 r_c に Δr_c を足せば少なくとも N_{up} ステップでは、 $R_c (= r_c + \Delta r_c)$ 外の粒子は r_c 内に入らないという条件が得られる。図 2.2 参照。

例えば、 Tersoff ポテンシャルの場合、温度 300K と 600K の時の R_c と登録更新ステップ N_{up} を示すと、(ここでは $r_c = 3.2 \text{ \AA}$) 表 2.1 のようになり、カットオフのマージン Δr_c を大きくすると、計算更新 step (N_{up}) が長くなり、マージンが小さいと、計算更新 step が短くなる。計算時間が一番少なくなるポイントを見つけていることが重要である。また、温度が上がると粒子の動きが活発になり、これらの条件が厳しくなることがわかる。

2.1.3 力の算出

2.1章の(3)の原子間力を求めるためには、ヘルマン・ファイマン則を用いる。分子動力学においてポテンシャルは全粒子の位置の関数として扱われる。よって力はポテンシャルを Φ とすると、 $\mathbf{F}_a = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_a}$ として得られる。主なポテンシャルに 2 原子間の距離のみの関数である 2 体ポテンシャルとして、レナード・ジョーンズ型、モース型、ジョンソン型などがあり、3 原子の位置関係の関数である 3 体ポテンシャルとして、テルソフ型、キーテング型が挙げられる。また、電子の密度を関数として埋め込んだ EAM[69][70][71], MEAM 法

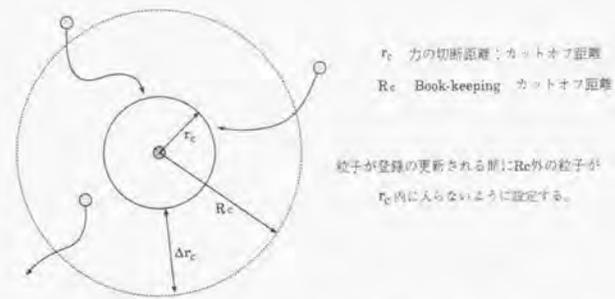


図 2.2: The definition of the book-keeping range

300K	$R_c (\text{\AA})$	登録更新 Step (N_{up})
	3.3	33steps
	3.4	67steps
	3.5	100steps
	3.8	200steps
600K	R_c	登録更新 Step
	3.5	75steps
	3.6	100steps

表 2.1: Correlation between R_c and renewal steps ($r_c = 3.2 \text{ \AA}$)

[72][73] も広く使われ成果を挙げている。バンド計算に基づく TB(Tight Binding) 法 [74]、有効媒質法 (EMT 法)[75] など高精度なポテンシャルの開発が盛んになってきている。

このルーチンでは、基本的に全粒子の位置を情報として受けとって全粒子に働く力を出力する。よって、ポテンシャルの種類が変わっても関数を変更すれば良いのみなので他のルーチンには影響しない。本論文では Tersoff 型ポテンシャルを用いている。詳細は 2.4 章に述べる。

分子動力学計算で一番計算時間が多いのは力を求めるルーチンなので、プログラムの高速化が必要である。

2.1.4 アンサンブルに基づいた運動方程式

2.1章の(4)の運動方程式は、設定する統計集合(アンサンブル)によって異なる。ここでは、分子動力学においてよく用いられている統計集合の性質・及び得られる運動方程式を紹介する。

マイクロカノニカルアンサンブル

もっともよく用いられる系で、原子個数 (N)・体積 (V)・エネルギー (E) 一定の系として (EVN) 法と呼ばれる。この系の運動はハミルトニアン (全エネルギー) 式 (2.2) から得られる [76]。ハミルトニアンとはエネルギー E の微視的な量で $E = \langle H_0 \rangle$ の関係がある。

$$\tilde{H}_0(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_a \frac{p_a^2}{2m_a} + \Phi(\mathbf{q}) \quad (2.2)$$

a は原子 a を意味する。m_a は粒子の質量、q_a は一般化座標、p_a は正準共役な運動量である。
 $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_N), \mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_N)$ と略している。これより粒子の正準運動方程式は以下のようになる [79]。

$$\frac{dq_a}{dt} = \frac{p_a}{m_a}, \quad \frac{dp_a}{dt} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q_a} \quad (2.3)$$

ヘルマン・ファイマンの定理よりポテンシャルの原子位置による微分は、原子間力となるので、結局系の運動方程式として、式 (2.4) が得られる。これはニュートンの運動方程式と一致する。

$$m_a \frac{d^2 q_a}{dt^2} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q_a} = F_a \quad (2.4)$$

これらを原子 N 個について求めることによって、N 粒子からなる系の状態の時間変化を計算できる。
 また (EVN) 法を拡張すれば、系に変形を与えることが可能である。すなわち単位胞の形を 3 つの基本ベクトル $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$ を辺とする平行六面体 (図 2.3) と考え、粒子の座標を式 (2.5) のように規格化して表す。格子マトリクス (格子形状) h の値を決めることによって、系に任意の変形を与えることができ、引張やせん断変形が可能となる。(EVN) アンサンブルに対してこれを (EhN) アンサンブルと呼ぶ [49], [48]。

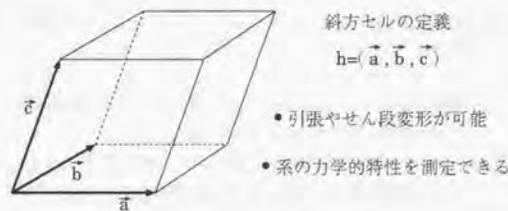


図 2.3: The definition of MD cell.

$$\mathbf{q}_a = \rho_{ax}\mathbf{a} + \rho_{ay}\mathbf{b} + \rho_{az}\mathbf{c} = h\rho_a \quad (0 < \rho_{ax}, \rho_{ay}, \rho_{az} < 1) \quad (2.5)$$

$$h = \begin{pmatrix} a_x & b_x & c_x \\ a_y & b_y & c_y \\ a_z & b_z & c_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{11} & h_{12} & h_{13} \\ h_{21} & h_{22} & h_{23} \\ h_{31} & h_{32} & h_{33} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

カノニカルアンサンブル

分子動力学の温度 (T) は粒子の運動 (v) の揺らぎで記述される。

$$\frac{3}{2} N k_B T = \sum_a \frac{1}{2} m_a v_a^2 \quad (2.7)$$

この定義は有限温度の分子動力学の出発点となる定義であり、他の様々な熱的物理量の定義はこれをもとに行なわれる。

カノニカルアンサンブルは温度 (T) が一定のアンサンブルのことで、(TVN) アンサンブルと呼ばれる。(TVN) アンサンブルを実現する手法としては、束縛法と能勢によって提案された [77] 拡張系の方法がある。どちらの方法もカノニカル分布を作り出していることが証明されているので [1]、どちらを使っても良いとされている。簡単に両者を紹介すると、束縛法は時間毎の原子の速度を強制的にスケールリングすることによって等温状態を実現する。方法が簡単であるため本論文のシミュレーションでは束縛法を用いた。(ただし、スケールリングは毎ステップ行なうことが条件である。) 一方能勢の方法では、拡張された仮想系のハミルトニアンを式 (2.8) のように定義している [2]。

$$\tilde{H}(\mathbf{p}, \mathbf{q}) = \sum_a \frac{p_a^2}{2m_a f^2} + \Phi(\mathbf{q}) + \frac{\zeta^2}{Q} + (3N + 1) k_B T \ln(f) \quad (2.8)$$

f は熱浴と粒子のエネルギーの授受を受け持つ付加自由度であり、ζ はその正準共役運動量、Q は自由度 f の質量に当たる。これに対して正準方程式を解くと、結局

$$m_a \frac{d^2 q_a}{dt^2} = -\frac{\partial \Phi}{\partial q_a} - \zeta p_a, \quad Q \frac{d^2 \zeta}{dt^2} = \left(\sum_a \frac{p_a^2}{m_a} - 3(N + 1) k_B T \right) \quad (2.9)$$

となる。式 (2.9) を求めることによって温度一定の系が実現する。

圧力 (応力) 一定 (isoenthalpic-isostress) のアンサンブル

格子マトリクス h にも運動方程式を設定して変化させる手法は Andersen [80] によって初めて提案され、Parrinello-Rahman [81][82][78] によって、あらゆる変形に対応するように拡張されるなど (応力一定のアンサンブル)、様々な検討がなされてきた [78], [51]。Ray は弾性エネルギーの項を有限変形弾性論に沿うように改良した (HtN) アンサンブルを提案した [49]。本シミュレーターでは、変形には (HtN) アンサンブルを採用した。これらアンサンブルのすべての基本的な考えは Andersen のものから変化はない。すなわち系を容器とすると、ピストンを介して重さ W のおもりが系に作用している。もし系が平衡状態ならばこの重さ W は容器の圧力と釣り合っているが、おもりの重さを変えてやるとピストンの位置が変動して系はそれにつる合う圧力の状態に達する運動を行なうというのが、基本的な概念である。
 ハミルトニアンには、粒子のエネルギーの他にピストンの項も入るので

$$\tilde{H}_1(\mathbf{s}, \boldsymbol{\pi}, h, \Pi) = \tilde{H}_0(\mathbf{s}, \boldsymbol{\pi}, h) + K_{cell}(h, \Pi) + U_{cell}(h) \quad (2.10)$$

となる。ここで、粒子の座標・運動量は、h が h(t) と時間変化するので、

$$\mathbf{s}_a = h^{-1} \mathbf{q}_a, \quad \boldsymbol{\pi}_a = h^i p_a \quad (2.11)$$

とカノニカル変換を施している。式(2.10)の第1項は(NVE)のハミルトニアンと同じなので $G = \hbar^2/m$ とすると²⁾、

$$\tilde{H}(s, \pi, h) = \sum_a \pi_a^2 G^{-1} \pi_a / 2m_a + \sum_a \Phi(hs_a) \quad (2.12)$$

また、 K_{cell} はピストンの運動エネルギーであり、 Π は h に共役な運動量である。

$$K_{cell} = \frac{1}{2} \text{Tr}(\Pi^2 \Pi) / W \quad (2.13)$$

U_{cell} は弾性エネルギーに対応するので、

$$U_{cell} = V_0 \text{Tr}(t\varepsilon) \quad (2.14)$$

となる。ここで、 t は第2Piola-Kirchhoff 応力に対応し ε はグリーン・ラグランジュひずみに対応している。 V_0 は応力ゼロの状態の体積である。Parrinelloらは、第2Piola-Kirchhoff 応力ではなく変形後の状態から求められるコーシ応力に対応した σ を用いているが、有限変形を考える場合は厳密性を欠くため、第2Piola-Kirchhoff 応力を採用する³⁾。

変形前の応力がゼロの状態を h_0 とおくと、変形勾配テンソルが $F = hh_0^{-1}$ で与えられるため、第2Piola-Kirchhoff 応力は⁴⁾、

$$t = V h_0 h^{-1} \sigma h^{-1} h_0^t / V_0 \quad (2.15)$$

グリーン・ラグランジュひずみは、

$$\varepsilon = \frac{1}{2} (h_0^{-1} G h_0^{-1} - 1) \quad (2.16)$$

と与えられる。以上の式より正準運動方程式を (s, π) と (h, Π) から導くと、結局以下の運動方程式が得られる。

$$m_a \ddot{s}_a = \hbar^{-1} F_a - m_a G^{-1} \dot{G} \dot{s} \quad (2.17)$$

$$W \dot{h} = \sigma A - \hbar \Gamma \quad (2.18)$$

$A = V h^{-1}$ は area テンソル、 t_{ap} を系に課せられた応力とすると、 $\Gamma = V_0 h_0^{-1} t_{ap} h_0^{-1}$ は一定値をとる。この運動方程式をとけば、式(2.19)に示されるエンタルピー H が一定で且つ、応力が一定の系が実現できることになる(ここで運動エネルギー K_{cell} は微小なので無視している)。

$$\begin{aligned} \tilde{H}_1 &= \tilde{H}_0 + V_0 \text{Tr}(t\varepsilon) \\ \langle \tilde{H}_1 \rangle &= \langle \tilde{H}_0 \rangle + V_0 \text{Tr}(t \langle \varepsilon \rangle) \\ H &= E + V_0 \text{Tr}(t \langle \varepsilon \rangle) \end{aligned} \quad (2.19)$$

²⁾ \hbar^2 は h の転置を表す

³⁾ σ の定義については2.31に述べる

⁴⁾ h^{-1} は h の逆の転置を表す

圧力・温度一定のアンサンブル

圧力・温度が一定の系を作るためには、それぞれのアンサンブルを組み合わせばよい。すなわち、1.束縛法を用いて Parrinello の圧力一定のアンサンブルを用いる。2. Nose の方法と Parrinello の方法を組み合わせて新しいアンサンブルを作る。の両者がある。本シミュレーションでは1.の方法を用いた。

圧力アンサンブルの使用上の注意

計算機の能力がどれだけ向上しても、 10^{23} 個のような統計学的に十分な原子の計算は不可能である。よって、アンサンブルのような統計学知識を借りた定義を使うのだが、有限個数で作ったアンサンブルには必然的に適用範囲が存在する。例えば応力一定のアンサンブル(HtN)は応力を一定値にするために、単位胞の形状 h に運動方程式を与えるので、その利点は

- (EVN) アンサンブルでは起こりにくい相転移が容易に起こせるため最安定構造を探すことが出来る。
- 圧力の調節を非常に早く行なえる。

などであるが、形状が大きく揺らいでしまうため時系列的データとしては現実的でない。また、'壁の重さ'として定義される W は物理的には意味がなく応力の収束の周期・振幅を表すに過ぎない(これらの影響は系が大きくなるとうまくいって行く)。図2.4に(HtN)法での格子長きの揺らぎの W の依存性を示す。 W が大きいほど振幅は小さく・周期は大きくなる。逆に W が小さいと振幅は大きく、周期は小さくなる。このように格子形状の揺らぎは、原子が持つ運動の性質または、系内の数個の原子集合の性質を破壊する恐れがあるため Pawley らが主張しているように個々の原子の sensitive な運動過程などを調べるには向かないと考えられる[83],[84]。

よって、

1. (HtN) アンサンブルによって系を設定応力に調節する。
2. 得られた平均格子形状 $\langle h \rangle$ を (EVN) アンサンブルの形状に使い種々の物性値(熱伝導率・弾性定数・拡散係数など)を測る。

といった手順を一般的に用いることとする。

一般の分子動力学

これまで紹介したアンサンブルはいずれも周期境界条件を課して無限個数の原子を設定した熱力学的に平衡な系である。しかし、実際に破壊などの非平衡なシミュレーションを行うためには、厳密な統計集合であるという枠を外す必要がある⁵⁾。

一般にはミクロカノニカルアンサンブルと同一の通常のニュートンの運動方程式を用い、温度制御には束縛法を用いて個々の原子の動きを計算し、き裂の進展や転位発生などの非平衡現象を直接シミュレーションすることがなされている。この場合、系の統計集合としての性質は失われる。

⁵⁾ 境界条件に自由境界や固定境界を用いる場合は、シミュレーションされている系は統計集合ではなくになってしまう

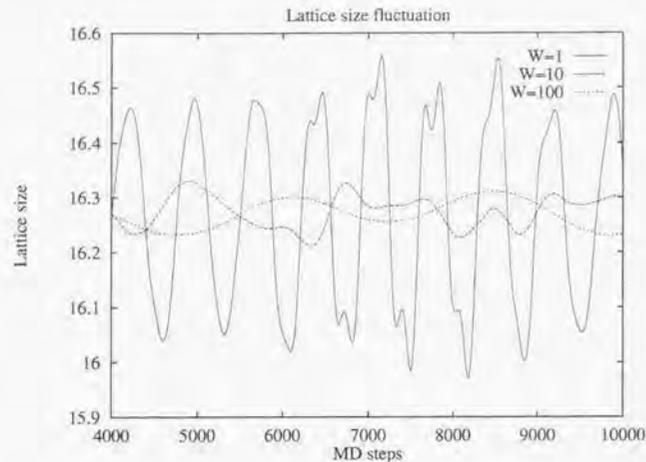


図 2.4: The effect of wall weight W on the fluctuation of cell length

2.1.5 Velret の差分法

設定された運動方程式を計算するためには時間刻 Δt を設定し、差分法で繰り返し計算を行う。本論文は差分法に Velret 法を用いた。詳しくは参考文献 [3] を参照されたい。

粒子の座標はマトリックス h で規格化された $\rho_a (0 < \rho_{ai} < 1)$ (式 (2.5) 参照) として扱う。この方法の利点は斜方セルを用いた場合に粒子間の距離の算出が容易であること、温度を求める際粒子の揺らぎのみを求めることが出来る点などが挙げられる。

(HiN) 法の場合の差分法の式を以下に示す。もし (EhN) 法を用いる場合は形状の変化がないので $G = \dot{h} = 0$ とすれば良い。 Δt は差分法の時間刻みで原子の運動周期の $\frac{1}{100} \sim \frac{1}{200}$ 程度にとった。 n は時間ステップ、 ρ^n, F^n は時間ステップ n の規格化された原子座標、原子間力を示す。

粒子座標・格子の算出については式 (2.20)(2.21) を用いて時間ステップ $n+1$ のものを計算した。

$$\dot{\rho}^{n+1} = \dot{\rho}^n + \Delta t \ddot{\rho}^n + \frac{1}{2} \frac{1}{m} h^{-1(n)} F^n \Delta t^2 - \frac{1}{2} G^{-1(n)} \dot{G}^n \dot{\rho}^n \Delta t^2 \quad (2.20)$$

$$h^{n+1} = h^n + \Delta t \dot{h}^n + \frac{1}{2} \frac{1}{W} \Delta t^2 (\sigma^n A^n - h^n \Sigma) \quad (2.21)$$

$A = V^n h^{-1(n)}, \Sigma = V_0 h_0^{-1} t_{op} h_0^{-1}$, σ は系のコーシー応力値、 t_{op} は系に加える応力値を示す。 W の値は数種類試し、適正值を選んだ (図 2.4 参照)。

粒子・格子の速度は部分速度を以下のように求め、

$$\dot{\rho}^{n+1} = \dot{\rho}^n + \frac{1}{2} \frac{1}{m} h^{-1(n)} F^n \Delta t - \frac{1}{2} G^{-1(n)} \dot{G}^n \dot{\rho}^n \Delta t \quad (2.22)$$

$$\dot{h}^{n+1} = \dot{h}^n + \frac{1}{2} \frac{1}{W} \Delta t (\sigma^n A^n - h^n \Sigma) \quad (2.23)$$

これらの座標・部分速度等を使って、 $n+1$ ステップの応力、原子間力等を求め、さらに原子速度を求める方法を用いた。

$$\dot{\rho}^{n+1} = \dot{\rho}^{n+1'} + \frac{1}{2} \frac{1}{m} h^{-1(n+1)} F^{n+1} \Delta t - \frac{1}{2} G^{-1(n+1)} \dot{G}^{n+1'} \dot{\rho}^{n+1} \Delta t \quad (2.24)$$

$$\dot{h}^{n+1} = \dot{h}^{n+1'} + \frac{1}{2} \frac{1}{W} \Delta t (\sigma^{n+1} A^{n+1} - h^{n+1} \Sigma) \quad (2.25)$$

以上の数値積分で注意する点は、 Δt^2 を含むことによる桁落ちの問題である。式 (2.20)(2.21) をそのまま計算してしまうと桁落ちが生じるため、2つに分けて計算する必要がある。

差分法の妥当性はエネルギーの保存性に示される。表 2.2 に (EVN) 法を用いた場合のエネルギーの値の変化をあるステップの値を 1 として示す。6 桁程度までエネルギーが保存されていることがわかり、差分法が精度良く計算されていることがわかる。さらに差分法の精度を上げる場合には Gear の手法などがある [2]。

step	energy
1	1.00000000000000
2	0.99999992148897
3	0.99999985142341
4	0.99999979009194
5	0.99999973770649
6	0.99999969440302
7	0.99999966024198
8	0.99999963520882
9	0.99999961921422
10	0.99999961209408

表 2.2: Conservation of energy

2.1.6 無次元化

物理量はすべて無次元化し、計算結果に一般性を持たせている。行なった無次元化を以下に示す。

$$\text{距離} \quad x^* = \frac{x}{d} \quad (r^* = \frac{r}{d}) \quad (2.26)$$

$$\text{質量} \quad m^* = \frac{m}{m_{Si}} \quad (2.27)$$

$$\text{時間} \quad t^* = \frac{t}{d \sqrt{\frac{m_{Si}}{\epsilon V}}} \quad (2.28)$$

$$\text{速度} \quad v^* = \frac{v}{\sqrt{\frac{\epsilon V}{m_{Si}}}} \quad (2.29)$$

$$\text{力} \quad F^* = \frac{F}{eV} \quad (2.30)$$

$$\text{加速度} \quad a^* = \frac{a}{\frac{eV}{m_{Si} \sigma^2}} \quad (2.31)$$

$$\text{温度} \quad T^* = \frac{T}{\frac{eV}{k_B}} \quad (2.32)$$

$$\text{圧力(応力)} \quad \sigma^* = \frac{\sigma}{\frac{eV}{\sigma^3}} \quad (2.33)$$

$$\text{ポテンシャル} \quad \Phi^* = \frac{\Phi}{eV} \quad (2.34)$$

m_{Si}	シリコン原子の質量	$4.6643445 \times 10^{-26}$ (kg)
k_B	ボルツマン定数	1.38062×10^{-23} (J/K ⁻¹)
eV	1 electron Volt	1.60219×10^{-19} (J)
d	原子径の無次元パラメータ	1.00×10^{-10} (m)

表 2.3: Non dimensional parameter of the silicon (basic constants)

例えば応力の場合、無次元応力 σ^* に 160.22×10^8 をかけると [Pa] の値になる。

2.2 共役勾配法による最適化

2.2.1 共役勾配法

分子動力学は原子に運動エネルギーを与え、熱平衡状態を実現する手法であるが、一般の分子動力学において原子構造を静的に扱う場合は、共役勾配法を用いて最適化構造を見つける手法が優れている [85]。

原子位置 \mathbf{x} の関数で表されるポテンシャル $\Phi(\mathbf{x})$ を最適化する共役勾配法の手順を以下に簡単に説明する。ただし、分子動力学で用いられる多体ポテンシャルのような複雑なポテンシャルは Hessian の算出における計算量が多いことを考慮して、Hessian を求める必要がない手法を用いた。

1. 初期の探索方向を設定する。 $\mathbf{d}_1 = -\nabla\Phi(\mathbf{x})$

2. 直線探索によって $\Phi(\mathbf{x}_k + \beta_k \mathbf{d}_k)$ を最小にする β_k を求める。

β の算出には、Armijo の基準を満たす値を 2 分法によって求めた。Armijo の条件とは $0 < \nu < 1$ を満たす k (共役勾配法のステップ数) に依存しない定数 ν に対して、

$$\Phi(\mathbf{x}_k + \beta \mathbf{d}_k) \leq \Phi(\mathbf{x}_k) + \nu \beta \nabla\Phi(\mathbf{x}_k)^T \mathbf{d}_k \quad (2.35)$$

を満たす β を β_k に選ぶという条件である。適切な ν を設定し、 β を 1.0 から Armijo の基準を満たすまで $1/2$ する。

3. 原子位置の更新

$$\mathbf{x}_{k+1} = \mathbf{x}_k + \beta_k \mathbf{d}_k \quad (2.36)$$

4. 探索方向の更新

γ には式 (2.38) Fletcher-Reeves の公式 [85] を用いた。

$$\mathbf{d}_{k+1} = -\nabla\Phi(\mathbf{x}_{k+1}) + \gamma_k \mathbf{d}_k \quad (2.37)$$

$$\gamma_k = \frac{\|\nabla\Phi(\mathbf{x}_{k+1})\|^2}{\|\nabla\Phi(\mathbf{x}_k)\|^2} \quad (2.38)$$

5. $k=k+1$ において 2. へ戻る。

収束性の向上のために再出発の周期を設定し、再出発時は $\mathbf{d}_k = -\nabla\Phi(\mathbf{x}_k)$ と探索方向を最急降下方向に取り直す。

2.2.2 有限温度の取り扱い

共役勾配法を用いた場合、静的な解析になるので、温度は絶対ゼロ度の扱いになる。温度の影響を取り入れるためには、quasiharmonic method(QH)[86] [87] や local harmonic method(LH)[88][89] [90] が有効である。両手法とも調和近似の範囲内で自由エネルギーを解析的に求めて、原子間力に有限温度の効果を入れる手法である。状態密度の近似の仕方に違いがある。Foiles[86] によって、それぞれの手法の有効性が試されている。

2.3 物理量の算出 (統計集合)

分子動力学では物理量は粒子の揺らぎとして求められる温度をもとに統計熱力学の知見を使って定義される。応力、弾性定数、比熱、熱膨張率の Fluctuation formula を用いた算出法について述べる。

2.3.1 応力

連続体力学において、応力 (Cauchy) とはある面素 ds に働く力 $d\mathbf{f}_n$ を出発点として定義される、力のつりあいがら求まるテンソル量である。原子 1 個 1 個まで、視点を移すと働いている力は原子間力であるため、非局所性 [91][92] を有し、連続体と同じ定義はできない。これらの議論は第 4 章に詳細に述べる。

以下の議論は周期境界条件を採用した統計集合 (アンサンブル) における定義である。統計集合では、形状マトリクス h - 系のひずみ - 系のエネルギーが明確に定義できる。十分に熱平衡状態に達してエントロピー一定であるとした。

系が統計熱力学に基づいている場合は、統計熱力学的アプローチが有効である。 $(\frac{\partial E}{\partial P})_S = -P$ の関係式⁶と同様な考えでハミルトニアン式 (2.12) を形状マトリクス h で微分する [48]。

$$\bar{\sigma}_A = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial h} \quad \left(\bar{\sigma}_{ik} A_{kj} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial h_{ij}} \right) \quad (2.39)$$

$$A = \frac{\partial V}{\partial h} = V h^{-1} \quad (2.40)$$

⁶E はエネルギー、S はエントロピー、P は圧力、V は体積である。

これらより微視的応力テンソル $\bar{\sigma}$ は式 (2.41) で表される。ここでは原子位置を $q \rightarrow r$ と書き直した。index は a, b, c, \dots は原子番号を表し、 i, j, k, \dots は指標を表す。よって r_{ai} は原子 a の指標 i の座標値を示す。

$$\bar{\sigma}_{ij} = V^{-1} \left(\sum_a \frac{p_{ai} p_{aj}}{m_a} - \sum_a r_{ai} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{aj}} \right) \quad (2.41)$$

ミクロカノニカルアンサンブルにおいては一般に、

$$\left\langle \frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right\rangle_S = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \varepsilon_{ij}} \right\rangle \quad (2.42)$$

が成立するので⁷[93]、平均値はコーシー応力と一致する。

† 統計熱力学 → 弾性論

熱力学の第 2 法則より、以下の関係が成立する [94]。† は有限変形に対応した第 2 Piola-Kirchhoff 応力、 ε はラグランジュひずみである。

$$T dS = dE + V_0 \text{Tr}(t d\varepsilon) \quad (2.43)$$

ひずみは式 (2.16) であらわされるので、

$$T dS = dE + V_0 \text{Tr}(h_0^{-1} t h_0^{-1} dG) / 2 \quad (2.44)$$

エントロピー一定の断熱状態では、 $dS=0$ なので dG で割ると

$$\left(\frac{\partial E}{\partial G_{kl}} \right)_S = -(V_0 h_0^{-1} t h_0^{-1})_{kl} / 2 \quad (2.45)$$

(EhN) アンサンブルでは一般的な関係式より、

$$\left(\frac{\partial E}{\partial G_{kl}} \right)_S = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial G_{kl}} \right\rangle \quad (2.46)$$

また、ハミルトニアンを G で微分すると以下の式が得られる (以後これを M とする)。

$$M_{kl} \equiv \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial G_{kl}} = -(V h^{-1} \bar{\sigma} h^{-1})_{kl} / 2 \quad (2.47)$$

平均をとって比較すると、以下の有限変形理論の式が導かれる。

$$t = V h_0 h^{-1} \langle \bar{\sigma} \rangle h^{-1} h_0^T / V_0 \quad (2.48)$$

⁷ $\langle \cdot \rangle$ は平均化

分子運動論からのアプローチ (ヒリアルルの定理)

ある領域 V の原子が受ける力を粒子同士の力 F_a と壁からの力 (外部からの力) W_a に分離すると [2]

$$m_i \frac{d^2 r_a}{dt^2} = F_a + W_a \quad (2.49)$$

原子の位置ベクトル r_a を両辺にかけて時間平均をとる

$$\int_{-t}^t m_i r_a \frac{d^2 r_a}{dt^2} dt = \int_{-t}^t r_a F_a dt + \int_{-t}^t r_a W_a dt \quad (2.50)$$

左辺は

$$(m_i \dot{r}_a r_a) \Big|_{-t}^t - \int_{-t}^t m_i \dot{r}_a \dot{r}_a \quad (2.51)$$

第 1 項は時間 $t \rightarrow \infty$ で 0 になることから、結局

$$m_a \overline{v_a v_a} + \overline{r_a F_a} + \overline{r_a W_a} = 0 \quad (2.52)$$

領域 V 内の各原子の総和を取ると、

$$\sum_{a \in V} m_a \overline{v_a v_a} + \sum_{a \in V} \overline{r_a F_a} = - \sum_{a \in V} \overline{r_a W_a} \quad (2.53)$$

右辺の壁からの力が等方的に働くものとする、

$$- \sum_{a \in V} \overline{r_a W_a} = - \int P n r dS = 3VP \quad (2.54)$$

と出来る。 n は考える領域の法線方向ベクトルである。

よって圧力は

$$PV = \frac{1}{3} \sum_{a \in V} \overline{p_a p_a} / m_a + \frac{1}{3} \sum_{a \in V} \overline{r_a F_a} \quad (2.55)$$

となる。これをテンソルに拡張すれば、結局、式 (2.41) と全く同じ定義になる。

ひずみから定義する式 (2.41) と力から定義する式 (2.55) は同じ式となる。ひずみが定義できなくても、応力 (コーシー応力) は定義可能であることを示す。

† 周期境界条件を使用した場合のパラドックス

統計熱力学・分子運動論という別々の視点より得られた応力定義式はどれも同じであり、応力の計算には式 (2.41) を使えば良いということが得られた。原子系の応力の意味を考察するとともに、周期境界条件下において実際に応力を求める際のパラドックスについて触れておく。

式 (2.49) を考えてみる。周期境界条件を用いた分子動力学計算を行なうと、外部からの力 W_a は計算の項には出てこない。つまり計算するのは粒子間の力のみであり壁からの力は考慮されない。また、実際に計算してみると明らかであるが、エネルギー保存の法則より、定義式 (2.41) (2.55) の表現のまま計算をするとこの理由により応力の値はどんな場合でもりになってしまう。

これは周期境界条件を用いた場合のパラドックスで注意しなければならない問題である。なぜなら、式 (2.49) を

計算する際の F_a は実際にその原子に働く力を表すが、 r_a はその原子の位置ではない。これは境界付近の原子間力を計算する際に、周期境界条件に基づいてイメージ粒子との相互作用を計算していることに起因している。

2体ポテンシャルを用いた場合を例として取り上げる。2体ポテンシャルは原子間の距離のみで、力が決まるので、

$$\sum_a \Phi(r_a) = \sum_{a < b} \Phi(r_{ab}^{min}) \quad (2.56)$$

$$r_{ab}^{min} = |r_{ab}^{min}| = \min |r_a - r_b + nL| \quad (2.57)$$

この r_{ab} は粒子の実際の距離ではないので r_{ab}^{min} と区別する。よって力は以下の記述となる。

$$\begin{aligned} F_a &= - \sum_{b=1}^N \frac{\partial \Phi(r_{ab})}{\partial r_a} \\ &= - \sum_{b=1}^N \frac{\partial \Phi(r_{ab}^{min})}{\partial r_{ab}^{min}} \frac{\partial r_{ab}^{min}}{\partial r_a} \\ &= - \sum_{b=1}^N \frac{\partial \Phi(r_{ab}^{min})}{\partial r_{ab}^{min}} \frac{r_{ab}^{min}}{r_{ab}^{min}} \end{aligned} \quad (2.58)$$

$$\begin{aligned} \sum_{a=1}^N r_{ai} F_{aj} &= \sum_{a,b=1}^N r_{aj} \frac{\partial \Phi(r_{ab}^{min})}{\partial r_{ab}^{min}} \frac{r_{ab}^{min}}{r_{ab}^{min}} \\ &= \sum_{a < b}^N r_{aj} \frac{\partial \Phi(r_{ab}^{min})}{\partial r_{ab}^{min}} \frac{r_{ab}^{min}}{r_{ab}^{min}} - r_{bi} \frac{\partial \Phi(r_{ab}^{min})}{\partial r_{ab}^{min}} \frac{r_{ab}^{min}}{r_{ab}^{min}} \\ &= \sum_{a < b}^N r_{abj} \frac{\partial \Phi(r_{ab}^{min})}{\partial r_{ab}^{min}} \frac{r_{ab}^{min}}{r_{ab}^{min}} \end{aligned} \quad (2.59)$$

しかし、実際にこの式を使うとおかしなことが起こる。なぜなら、力を求めるときには、 r_{ab}^{min} を使って周期境界条件を考慮しているのに、 r_{abj} にはその点が考慮されていない。つまり、上式の \sum は原子間の各結合についての和と考え、 r_{abj} は r_{abj}^{min} と改める必要がある。

結局真の応力の定義式は、式(2.60)になることが結論として得られる。

$$\sigma_{ij} V = \sum_{a=1}^N \frac{p_{ai} p_{aj}}{m_a} - \sum_{a < b=1}^N \frac{\partial \Phi(r_{ab}^{min})}{\partial r_{ab}^{min}} \frac{r_{ab}^{min} r_{abj}^{min}}{r_{ab}^{min}} \quad (2.60)$$

式(2.59)と式(2.60)の相違点は境界付近の原子対において、

$$r_{abj} \neq r_{abj}^{min} \quad (2.61)$$

となることによる。ここでの応力とは周期境界の設定により生じる原子間力のギャップの積算と考えられる。 r_{abj} を、そのままの表現で応力を計算すると0になるので、ギャップは(式2.59)-(式2.60)の定義を行なった、

$$\Delta \sigma_{ij} V = \sum_{a < b=1}^N \frac{\partial \Phi(r_{ab}^{min})}{\partial r_{ab}^{min}} \frac{r_{ab}^{min}}{r_{ab}^{min}} (r_{abj}^{min} - r_{abj}) \quad (2.62)$$

($r_{abj}^{min} - r_{abj}$) は a,b が境界をまたがっていれば(イメージ粒子の寄与を考慮して入れば) $\pm nL$ となり、境界をまたがっていない限りになる。

よって、応力を求める際には境界付近にある粒子のみについて考えればよいことになる。

この考えを弾性論の定義に従って解釈すると以下のようになる[94]。平衡(定常)釣合状態では、(以下テンソル表示)

$$\frac{\partial \sigma_{ik}}{\partial r_k} = 0 \quad (2.63)$$

今、ある領域 V を考え、外部からその表面にかかる力を P_i とすると、表面要素 df には $P_i df$ の力が働く。一方内部では応力 σ_{ik} と表面ベクトル df_k の積が表面に働く力なので、 $P_i df - \sigma_{ik} df_k = 0$ ここで、 $df_k = n_k df$ (n_k は外向単位法線ベクトル)なので、コーシーの釣合式に対応する以下の式が得られる。

$$\sigma_{ik} n_k = P_i \quad (2.64)$$

一方、

$$\int \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_j} r_k dV = \int \frac{\partial \sigma_{ij} r_k}{\partial r_j} dV - \int \sigma_{ij} \frac{\partial r_k}{\partial r_j} dV = 0 \quad (2.65)$$

$$= \oint \sigma_{ij} r_k df_j - \int \sigma_{ij} \delta_{kj} dV \quad (2.66)$$

$$= \oint \sigma_{ij} r_k n_j df - \int \sigma_{ik} dV \quad (2.67)$$

$$= \oint P_i r_k df - \bar{\sigma}_{ik} V = 0 \quad (2.68)$$

から、

$$\bar{\sigma}_{ik} = \frac{1}{V} \oint P_i r_k df \quad (2.69)$$

が得られる。この式は、領域 V 内の平均応力が $\bar{\sigma}_{ik}$ で表されるなら、平均応力値は外部から受ける力と位置ベクトルの積を境界表面で面積分したもので表されるということであり、 $P_i = W_i$ と考えれば、境界での力のギャップを境界に沿って求めるビリアル定理の考え方と同義であることがわかる。

前述の知見より分子動力学では W_i は境界の設定により境界面にかかる原子間力、つまり $r_{abi} \neq r_{abi}^{min}$ によって境界に生じる力のギャップに起因する量である。式(2.62)はその力のギャップを境界で面積分していることに相当するため、式(2.69)と式(2.62)は等価な定義であることが言える⁸。

結論として、式(2.49)は実際にはこれらのパラドックスを考慮したという意味で、

$$PV = \frac{1}{3} \sum_{a \in V} \overline{p_a p_a} / m_a + \frac{1}{3} \sum_{a \in V} \overline{r_a^{sT} F_a} \quad (2.70)$$

と改めなければならない。

⁸ 周期境界条件を用いているので、系は無限系の扱いになる。式(2.62)の和は無限大で面積分に等しくなる。

2.3.2 弾性定数

弾性定数を fluctuation formula で求める手法は、(HtN) と (EhN) アンサンブルの 2 つの系で求められている。

(HtN) アンサンブルで求める式として Parrinello[82], Ray[50] が圧力一定のアンサンブルの fluctuation 理論より導いている関係式を引用すると、式 (2.71) のような、ひずみのゆらぎを求める式となる。

$$(C_{ijkl}^{-1})^{-1} = V_0 (\langle \epsilon_{ij} \epsilon_{kl} \rangle - \langle \epsilon_{ij} \rangle \langle \epsilon_{kl} \rangle) / k_B T \quad (2.71)$$

この手法の利点は、複雑な弾性定数算出における偏微分が必要なく、単にひずみを求めれば良いという点であるが、Sprik[58] の指摘したように収束性が非常に悪い。Ray らは収束をしないと報告している [48]。

一方、Ray らは (HtN) による弾性定数の算出は収束性が悪く良い方法でないと結論し、(EhN) アンサンブルで求める方法を提唱した [49]。そして (EhN) 法が収束性に優れ、有効であるということを証明した [53]。

Ray によれば、弾性定数は、式 (2.72) で表されるように、ミクロカノニカルアンサンブルの fluctuation 項 (式 (2.72) 右辺第 1 項) と系のハミルトニアン \hat{H} をひずみで 2 階微分した項 (式 (2.72) 右辺第 2 項) で構成された式になる。

$$V_0 h_{0ip}^{-1} h_{0jq}^{-1} h_{0kr}^{-1} h_{0na}^{-1} C_{pqrs} = -4\delta(M_{ij} M_{kn}) / k_B T + 4 \langle \frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial G_{ij} \partial G_{kn}} \rangle \quad (2.72)$$

h_{0ij} , V_0 はそれぞれ初期基準状態の格子マトリクス・体積、 h_{ij} , V はそれぞれ求める系の格子マトリクス・体積であり、 $\det(\mathbf{h}) = V$ の関係がある。これらは有限変形に対応している。 $G_{ij} = h_{ki} h_{kj}$ 、 $\delta(AB) = \langle AB \rangle - \langle A \rangle \langle B \rangle$ 、 $\langle \dots \rangle$ はアンサンブル平均を表す。 $M_{ij} = \partial \hat{H} / \partial G_{ij} = -(V h^{-1} \sigma h^{-1})_{ij} / 2$ 、 T は温度、 σ_{ij} はコーシー応力である。

式 (2.72) 第 2 項は式 (2.73) のハミルトニアンを代入して、さらに式 (2.74) のようになる。ここで m_a は原子 a の質量、 \mathbf{v}_a は原子 a の速度、 N は原子数を示す。

$$\hat{H} = \sum_a \frac{1}{2} m_a \mathbf{v}_a^2 + \Phi \quad (2.73)$$

$$\langle \frac{\partial^2 \hat{H}}{\partial G_{ij} \partial G_{kn}} \rangle = \frac{1}{2} N k_B T (G_{in}^{-1} G_{jk}^{-1} + G_{ik}^{-1} G_{jn}^{-1}) + \langle \frac{\partial^2 \Phi}{\partial G_{ij} \partial G_{kn}} \rangle \quad (2.74)$$

式 (2.74) 右辺第 1 項は運動エネルギーをひずみで微分する Kinetic 項、第 2 項はポテンシャルエネルギーをひずみで微分する Born 項である。

(EhN) アンサンブルの fluctuation formula で弾性定数を求める利点は、

- 統計熱力学に基づくため、温度の影響を正確に取り入れることができる。
- 結晶に変形を与えずに力学的特性を調べられる。例えば弾性定数の応力依存性を容易に調べることが出来る。
- ミクロな 2 階の微分量の平均値を求めるので、揺らぎの影響が少なく誤差が小さい。

などが挙げられ、非常に有用な手法である。付章の Appendix B に詳細な理論を紹介して、物理的意味を考える。

2.3.3 比熱・熱膨張率の定義

等積比熱 C_V の算出式は Fluctuation formula を使って [54]、

$$\delta(K^2) = \frac{3}{2} N (k_B T)^2 \left(1 - \frac{3Nk_B}{2C_V} \right) \quad (2.75)$$

ここで、 K は系の運動エネルギー、 N は系の粒子の個数、 T は温度である。

同様に熱膨張率式 (2.76)

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (2.76)$$

$$\delta(PK) = (k_B T)^2 \frac{N}{V_0} \left(1 - \frac{9\alpha B_T V_0}{2C_V} \right) \quad (2.77)$$

ここで、 P は系の圧力、 B_T は等温体積弾性率、 V_0 は初期形状の体積である。シリコンのような Cubic 格子は独立する熱膨張係数は 1 つしかない。また、断熱体積弾性率 B_S は $(C_{11} + 2C_{12})/3$ となり、等温体積弾性率と断熱体積弾性率の逆数である等温・断熱圧縮率 k_T, k_S が以下の関係にあることを利用して α を求める。

$$k_T = k_S + T V_0 \alpha^2 / C_p \quad (2.78)$$

$$C_p = C_v + T V_0 \alpha^2 / k_T \quad (2.79)$$

C_p は等圧比熱である。

2.4 Tersoff ポテンシャルの適用

2.4.1 シリコンの経験的ポテンシャル

シリコンの経験的ポテンシャルとして、様々なモデルが提唱されてきた。主なものを紹介すると、

- Stillinger-Waber モデル [95]
- Tersoff モデル [96]
- Biswas-Hamann モデル [99]
- EAM モデル [100]

が挙げられる [6]。シリコンは結合の配向性が強く 2 体ポテンシャルでは表せないため、いずれも多体ポテンシャルであり、計算は複雑なものになる。それぞれに長短・適用範囲があるが、本シミュレータでは配位数による結合力の変化を考慮し、第一原理法にフッティングさせた Tersoff のモデルを採用した。シリコンのポテンシャルの比較は Balamane [101] も詳細に行っている。

2.4.2 Tersoff ポテンシャル

Tersoff はポテンシャルの複雑な表現を避け、物理化学的直観によって、配位数に依存するようにポテンシャルを 2 体の形式で記述し、3 体効果を暗に含ませた。

$r_{ab}, r_{ac}, \cos\theta_{abc}$ は図 2.5 に示す距離と角度である。

$$E = \sum_a E_a = \frac{1}{2} \sum_{a \neq b} V_{ab} \quad (2.80)$$

$$V_{ab} = f_c(r_{ab}) [a_{ab} f_R(r_{ab}) + b_{ab} f_A(r_{ab})] \quad (2.81)$$

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda_1 r) \quad (2.82)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\lambda_2 r) \quad (2.83)$$

$$f_c(r) = \begin{cases} 1, & r < R - D \\ \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sin\left[\frac{\pi}{2}(r - R)/D\right], & R - D < r < R + D \\ 0, & r > R + D \end{cases} \quad (2.84)$$

f_R は反発力、 f_A は引力を表現し、 b_{ab} に暗に 3 体項を含ませることによって配位数依存を取り入れている ($a_{ab} \approx 1$)。 b_{ab} は

- ボンドあたりのエネルギーは配位数の単調減少関数であること
- 3 ~ 12 の配位数ではエネルギーが一定であること

の条件を満たさなければならず、有効配位数 ζ_{ab} を導入している。さらに ζ_{ab} に近傍との相対距離・結合角の情報を含ませ、3 体力による結合力の変化を取り入れている。

$$b_{ab} = (1 + \beta^n \zeta_{ab}^n)^{-1/2n} \quad (2.85)$$

$$\zeta_{ab} = \sum_{c(\neq a,b)} f_C(r_{ac}) g(\theta_{abc}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ab} - r_{ac})^3] \quad (2.86)$$

$$g(\theta) = 1 + c^2/d^2 - c^2/[d^2 + (h - \cos\theta)^2] \quad (2.87)$$

$$a_{ab} = (1 + \alpha^n \eta_{ab}^n)^{-1/2n} \approx 1 \quad (2.88)$$

$$\eta_{ab} = \sum_{c(\neq a,b)} f_C(r_{ac}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ab} - r_{ac})^3] \quad (2.89)$$

各パラメーターの値は、表面の再配列に着目してフッティングされたモデルのもの (modelB) [96] と、弾性的性質を合わせるようにフッティングさせたもの (modelC) [97] が提案されている。Tersoff は両方を表現するフッティングは不可能であったと報告している。また、 R, D, λ_3 については最適化は行われていない。本論文では弾性的な性質が合う modelC を使った。パラメータの値を表 2.4 に示す。

	Si(modelB)	Si(modelC)
A(eV)	3.2647×10^3	1.8308×10^3
B(eV)	9.5373×10^1	4.7118×10^2
$\lambda_1(\text{\AA}^{-1})$	3.2394	2.4799
$\lambda_2(\text{\AA}^{-1})$	1.3258	1.7322
α	0.0	0.0
β	3.3675×10^{-1}	1.0999×10^{-5}
n	2.2956×10^1	7.8734×10^{-1}
c	4.8381	1.0039×10^6
d	2.0417	1.6218×10^1
h	0.0000	-5.9826×10^{-1}
$\lambda_3(\text{\AA}^{-1})$	1.3258	1.7322
R(\AA)	3.0	2.85
D(\AA)	0.2	0.15

表 2.4: Tersoff parameter

2.4.3 Tersoff ポテンシャルの力の計算

ポテンシャルより原子間力を計算するには、ヘルマン・フィアマンの法則より、ポテンシャルを原子位置で微分すればよい。すなわち、

$$\mathbf{F}_a = -\frac{\partial \Phi}{\partial \mathbf{r}_a} \quad (2.90)$$

$$= -\frac{1}{2} \sum_{b \neq a} \left[\frac{\partial V_{ab}}{\partial \mathbf{r}_a} + \frac{\partial V_{ba}}{\partial \mathbf{r}_a} + \sum_{c \neq a,b} \frac{\partial V_{bc}}{\partial \mathbf{r}_a} \right] \quad (2.91)$$

これを Tersoff について適用すればよいのだが、

$$V_{ab} = V_{ab}(r_{ab}, \zeta_{ab}(r_{ab}, r_{ac}, \theta_{abc})) \quad (2.92)$$

なる依存関係があるため、偏微分は複雑な項になる。ここでは、 V_{ab} についての項のみを示す。実際には全ての $a, b (a \neq b)$ について計算する。 $r_{ab}, r_{ac}, \cos\theta_{abc}$ の関係は図 2.5 に示す。

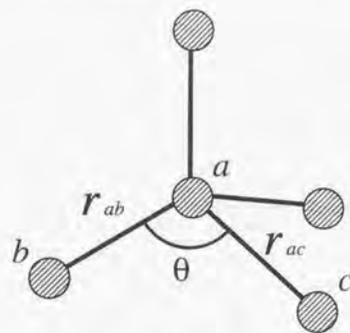


図 2.5: Diamond lattice of the silicon

$$\frac{\partial V_{ab}}{\partial r_a} = \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\partial r_{ab}}{\partial r_a} + \frac{\partial V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} \left[\frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\partial r_{ab}}{\partial r_a} + \sum_{c \neq a, b} \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ac}} \frac{\partial r_{ac}}{\partial r_a} + \sum_{c \neq a, b} \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial \cos\theta_{abc}} \frac{\partial \cos\theta_{abc}}{\partial r_a} \right] \quad (2.93)$$

$$\frac{\partial V_{ab}}{\partial r_b} = \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\partial r_{ab}}{\partial r_b} + \frac{\partial V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} \left[\frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\partial r_{ab}}{\partial r_b} + \sum_{c \neq a, b} \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial \cos\theta_{abc}} \frac{\partial \cos\theta_{abc}}{\partial r_b} \right] \quad (2.94)$$

$$\frac{\partial V_{ab}}{\partial r_c} = \frac{\partial V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} \left[\frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ac}} \frac{\partial r_{ac}}{\partial r_c} + \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial \cos\theta_{abc}} \frac{\partial \cos\theta_{abc}}{\partial r_c} \right] \quad (2.95)$$

以上に式より、次の関係が確認できる。

$$\frac{\partial V_{ab}}{\partial r_a} + \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_b} + \sum_c \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_c} = 0 \quad (2.96)$$

各項について記述すると、

$$\frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}} = A \exp(-\lambda_1 r_{ab}) \left\{ \frac{\partial f_C(r_{ab})}{\partial r_{ab}} - \lambda_1 f_C(r_{ab}) \right\} \quad (2.97)$$

$$- b_{ab} B \exp(-\lambda_2 r_{ab}) \left\{ \frac{\partial f_C(r_{ab})}{\partial r_{ab}} - \lambda_2 f_C(r_{ab}) \right\}$$

$$\frac{\partial V_{ab}}{\partial b_{ab}} = -B f_C(r_{ab}) \exp(-\lambda_2 r_{ab}) \quad (2.98)$$

$$\frac{\partial b_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} = \frac{b_{ab} (\beta \zeta_{ab})^n}{2[1 + (\beta \zeta_{ab})^n] \zeta_{ab}} \quad (2.99)$$

$$\frac{\partial V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} = \frac{\partial V_{ab}}{\partial b_{ab}} \frac{\partial b_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} \quad (2.100)$$

$$= \frac{B f_C(r_{ab}) \exp(-\lambda_2 r_{ab}) b_{ab} (\beta \zeta_{ab})^n}{2[1 + (\beta \zeta_{ab})^n] \zeta_{ab}} \quad (2.101)$$

$$\frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ab}} = 3\lambda_3^3 \sum_{c \neq a, b} f_C(r_{ac}) g(\theta_{abc}) (r_{ab} - r_{ac})^2 \exp[\lambda_3^3 (r_{ab} - r_{ac})^3] \quad (2.102)$$

$$\frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ac}} = \left[\frac{\partial f_C(r_{ac})}{\partial r_{ac}} - 3\lambda_3^3 f_C(r_{ac}) (r_{ab} - r_{ac})^2 \right] g(\theta_{abc}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ab} - r_{ac})^3] \quad (2.103)$$

$$\frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial \cos\theta_{abc}} = \frac{f_C(r_{ac}) \exp[\lambda_3^3 (r_{ab} - r_{ac})^3] 2c^2 (\cos\theta_{abc} - h)}{[d^2 + (h - \cos\theta_{abc})^2]^2} \quad (2.104)$$

$$\frac{\partial f_C(r_{ab})}{\partial r_{ab}} = \begin{cases} -\frac{r}{4D} \cos\left(\frac{\pi(r_{ab}-R)}{2D}\right), & R-D < r_{ab} < R+D \\ 0, & r_{ab} \leq R-D, \text{ or } R+D \leq r_{ab} \end{cases} \quad (2.105)$$

一番末端の項については、 r_a を成分 i について r_{ai} と表示すると、

$$\frac{\partial r_{ab}}{\partial r_{ai}} = \frac{r_{abi}}{r_{ab}} = -\frac{\partial r_{ab}}{\partial r_{bi}} \quad (2.106)$$

$$\frac{\partial r_{ac}}{\partial r_{ai}} = \frac{r_{aci}}{r_{ac}} = -\frac{\partial r_{ac}}{\partial r_{ci}} \quad (2.107)$$

よって、(2.107) から、力の計算において 2 体項であっても、3 体項であっても原子間距離依存の力の計算は 2 体ポテンシャルのように扱えることがわかる。

cos に関する微分は以下の式になる。

$$\frac{\partial \cos\theta_{abc}}{\partial r_{ai}} = \frac{1}{r_{ab}} \left[\frac{r_{aci}}{r_{ac}} - \frac{r_{abi} \cos\theta_{abc}}{r_{ab}} \right] + \frac{1}{r_{ac}} \left[\frac{r_{abi}}{r_{ab}} - \frac{r_{aci} \cos\theta_{abc}}{r_{ac}} \right] \quad (2.108)$$

$$\frac{\partial \cos\theta_{abc}}{\partial r_{bi}} = -\frac{1}{r_{ab}} \left[\frac{r_{aci}}{r_{ac}} - \frac{r_{abi} \cos\theta_{abc}}{r_{ab}} \right] \quad (2.109)$$

$$\frac{\partial \cos\theta_{abc}}{\partial r_{ci}} = -\frac{1}{r_{ac}} \left[\frac{r_{abi}}{r_{ab}} - \frac{r_{aci} \cos\theta_{abc}}{r_{ac}} \right] \quad (2.110)$$

$$\frac{\partial \cos\theta_{abc}}{\partial r_{ai}} + \frac{\partial \cos\theta_{abc}}{\partial r_{bi}} + \frac{\partial \cos\theta_{abc}}{\partial r_{ci}} = 0 \quad (2.111)$$

(2.108) ~ (2.110) からは、角度依存の力の計算においても、距離依存と同様に、2 体ポテンシャルのように扱えることがわかる。以上で力の計算が可能になる。

2.4.4 Tersoff ポテンシャルの応力の計算

応力は以下の式 (2.41) で表されるので、それに基づいて計算をすれば良い。

$$\bar{\sigma}_{ij} = V^{-1} \left(\sum_a \frac{p_{ai} p_{aj}}{m_a} - \sum_a r_{ai} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{aj}} \right) \quad (2.112)$$

右辺第 1 項 (Kinetic 項) は原子毎に容易に計算できるので、第 2 項 (Born 項) についてのみ考える。第 2 項の式はポテンシャルの位置による微分なので、以下のように原子間距離と角度による偏微分形式で簡単に書ける。

$$r_{ai} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{aj}} = \sum_b r_{ai} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{ab}} \frac{\partial r_{ab}}{\partial r_{aj}} + \sum_{b,c} r_{ai} \frac{\partial \Phi}{\partial \cos \theta_{abc}} \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{aj}} \quad (2.113)$$

第 1 項について考えると、力の計算は前述のように 2 体力のような扱いが可能だから、それを利用して、

$$\sum_{a,b} r_{ai} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{ab}} \frac{\partial r_{ab}}{\partial r_{aj}} = \sum_{a < b} \left[r_{ai} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{ab}} \frac{\partial r_{ab}}{\partial r_{aj}} + r_{bi} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{ab}} \frac{\partial r_{ab}}{\partial r_{bj}} \right] \quad (2.114)$$

$$= \sum_{a < b} (r_{ai} - r_{bi}) \frac{\partial \Phi}{\partial r_{ab}} \frac{r_{abj}}{r_{ab}} = \sum_{a < b} \frac{\partial \Phi}{\partial r_{ab}} \frac{r_{abi} r_{abj}}{r_{ab}} \quad (2.115)$$

第 2 項について考えると、(2.110) の関係式を使って、

$$\begin{aligned} \sum_{a,b,c} r_{ai} \frac{\partial \Phi}{\partial \cos \theta_{abc}} \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{aj}} &= \sum_{a < b, c} \left[r_{ai} \frac{\partial \Phi}{\partial \cos \theta_{abc}} \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{aj}} + r_{bi} \frac{\partial \Phi}{\partial \cos \theta_{abc}} \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{bj}} + r_{ci} \frac{\partial \Phi}{\partial \cos \theta_{abc}} \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{cj}} \right] \\ &= \sum_{a < b, c} \left[(r_{bi} - r_{ai}) \frac{\partial \Phi}{\partial \cos \theta_{abc}} \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{bj}} + (r_{ci} - r_{ai}) \frac{\partial \Phi}{\partial \cos \theta_{abc}} \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{cj}} \right] \\ &= - \sum_{a < b, c} \left[\frac{\partial \Phi}{\partial \cos \theta_{abc}} \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{bj}} r_{abi} + \frac{\partial \Phi}{\partial \cos \theta_{abc}} \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{cj}} r_{aci} \right] \end{aligned} \quad (2.116)$$

以上の結果より、ポテンシャル V_{ab} の部分に相当する応力値は、2 粒子の相対位置関係で表すことが可能になる。

$$\begin{aligned} \sigma_{ij}(V_{ab}) &= \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{r_{abi} r_{abj}}{r_{ab}} + \frac{\partial V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} \left[\frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{r_{abi} r_{abj}}{r_{ab}} + \sum_{c \neq a,b} \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ac}} \frac{r_{aci} r_{acj}}{r_{ac}} + \sum_{c \neq a,b} \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc}} \right. \\ &\quad \left. \left(\frac{1}{r_{ab} r_{ac}} r_{aci} r_{abj} - \frac{\cos \theta_{abc}}{r_{ab}^2} r_{abi} r_{abj} + \frac{1}{r_{ab} r_{ac}} r_{abi} r_{acj} - \frac{\cos \theta_{abc}}{r_{ac}^2} r_{aci} r_{acj} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.117)$$

式(2.117)の第 1 項を 2 体の Born 項、第 2,3 項を 3 体距離依存の Born 項、第 4 項を 3 体角度依存の Born 項と呼ぶことにする。実際には周期境界条件を使用しているため r_{ab} , r_{abi} は境界条件を適用した状態で計算する。よって本来は r_{ab}^{\min} , r_{abi}^{\min} と表記されなければならない(2.3 章参照)。

2.4.5 Tersoff ポテンシャルの弾性定数の計算

2.3.2 章の結果を参照すると、弾性定数は式(2.72)を使って求められる。右辺第 1 項は Fluctuation 項と呼ばれる。

$$V_0 h_{ij}^{-1} h_{ij}^{-1} h_{ok}^{-1} h_{ok}^{-1} C_{pqrs} = -4\delta(M_{ij} M_{kl}) / k_B T + 4 \left\langle \frac{\partial^2 \mathcal{H}}{\partial G_{ij} \partial G_{kl}} \right\rangle \quad (2.118)$$

$$M_{ij} = (V h^{-1} \sigma h^{-1})_{ij} / 2 \quad (2.119)$$

$$\delta(M_{ij} M_{kl}) = \langle M_{ij} M_{kl} \rangle - \langle M_{ij} \rangle \langle M_{kl} \rangle \quad (2.120)$$

式(2.118)の右辺第 2 項は応力を G で微分することと同義なので、

$$h_{ij}^{-1} h_{ij}^{-1} h_{ok}^{-1} h_{ok}^{-1} \sum_a r_{al} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_{ak}} \quad (2.121)$$

応力は運動エネルギーによる項とポテンシャルの項にわかれるので、そのうち運動エネルギーの項 (Kinetic 項) は以下ようになる。

$$2Nk_B T (G_{ij}^{-1} G_{jk}^{-1} + G_{ik}^{-1} G_{jl}^{-1}) \quad (2.122)$$

ポテンシャルの部分の計算は応力の計算と同様に必ずベアになる原子対の項が生じ、原子位置の相対関係で記述できる。ただし、応力の項をさらに高階の微分をするので計算式は非常に長いものになってしまう。式(2.117)の項 1 つ 1 つについて微分すれば良いので簡単に記述する。ここで、応力がゼロを基準とした弾性定数を考え、 $\frac{\partial \sigma_{ab}}{\partial r_{ab}} = \delta_{ik}$ の項は無視した。

- 式(2.117) 第 1 項 (2 体 Born 項)

$$r_{ai} \frac{\partial}{\partial r_{ak}} \left(\frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{r_{abi} r_{abj}}{r_{ab}} \right) \quad (2.123)$$

これを(2.121)に適用すると、

$$r_{ai} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_{ak}} = r_{bi} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_{bk}} - r_{ci} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_{ck}} \quad (2.124)$$

の (a, b, c) の組合せを考えてれば良いので、結局

$$= \left(\frac{\partial^2 V_{ab}}{\partial r_{ab}^2} - \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{1}{r_{ab}^2} \right) \frac{1}{r_{ab}} r_{abi} r_{abj} r_{abk} r_{acl} + \frac{\partial^2 V_{ab}}{\partial r_{ab} \partial b_{ab}} \frac{\partial b_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} \frac{1}{r_{ab}} f_{kl}^I r_{abi} r_{abj} \quad (2.125)$$

$$f_{kl}^I = \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{1}{r_{ab}} r_{abk} r_{abl} + \sum_c \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ac}} \frac{1}{r_{ac}} r_{ack} r_{acl} + \sum_c \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc}} f_{kl}^{II} \quad (2.126)$$

$$f_{kl}^{II} = \frac{1}{r_{ab} r_{ac}} r_{ack} r_{abl} - \frac{\cos \theta_{abc}}{r_{ab}^2} r_{abk} r_{abl} + \frac{1}{r_{ab} r_{ac}} r_{abk} r_{acl} - \frac{\cos \theta_{abc}}{r_{ac}^2} r_{ack} r_{acl} \quad (2.127)$$

- 式(2.117)の第 2 項の係数 (3 体 Born 項)

$$r_{ai} \frac{\partial}{\partial r_{ak}} \left(\frac{\partial V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} \right) [\dots] \quad (2.128)$$

係数のみを同様に偏微分する。

$$= \left(\frac{\partial^2 V_{ab}}{\partial \zeta_{ab} \partial r_{ab}} \frac{1}{r_{ab}} r_{abk} r_{abl} + \frac{\partial^2 V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}^2} f_{kl}^I \right) f_{ij}^I \quad (2.129)$$

- 式 (2.117) の第 2 項 (3 体 Born 項)

$$\frac{\partial V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} r_{al} \frac{\partial}{\partial r_{ak}} \left(\frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{r_{abj}}{r_{ab}} \right) \quad (2.130)$$

同様に偏微分する。 $\frac{\partial V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}}$ の記述は省略した。

$$= \left(\frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial r_{ab}^2} \frac{r_{abk} r_{abl}}{r_{ab}} + \sum_c \frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial r_{ab} \partial r_{ac}} \frac{r_{ack} r_{acl}}{r_{ac}} + \sum_c \frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial r_{ab} \partial \cos \theta_{abc}} f_{kl}^{\text{II}} \right) \frac{r_{abj} r_{abj}}{r_{ab}} - \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{1}{r_{ab}^3} r_{abj} r_{abj} r_{abk} r_{abl} \quad (2.131)$$

- 式 (2.117) の第 3 項 (3 体 Born 項)

$$\frac{\partial V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} r_{al} \frac{\partial}{\partial r_{ak}} \left(\frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ac}} \frac{r_{aci} r_{acj}}{r_{ac}} \right) \quad (2.132)$$

同様に偏微分する。

$$= \sum_c \left[\left(\frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial r_{ab} \partial r_{ac}} \frac{r_{abk} r_{abl}}{r_{ab}} + \frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial r_{ac}^2} \frac{r_{ack} r_{acl}}{r_{ac}} + \frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial r_{ac} \partial \cos \theta_{abc}} f_{kl}^{\text{II}} \right) \frac{r_{aci} r_{acj}}{r_{ac}} - \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ac}} \frac{1}{r_{ac}^3} r_{aci} r_{acj} r_{ack} r_{acl} \right] \quad (2.133)$$

- 式 (2.117) の第 4 項 (3 体 Born 項)

$$\frac{\partial V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} r_{al} \frac{\partial}{\partial r_{ak}} \left[\sum_c \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc}} \left(\frac{1}{r_{ab} r_{ac}} r_{aci} r_{abj} - \frac{\cos \theta_{abc}}{r_{ab}^2} r_{abi} r_{abj} + \frac{1}{r_{ab} r_{ac}} r_{abi} r_{acj} - \frac{\cos \theta_{abc}}{r_{ac}^2} r_{aci} r_{acj} \right) \right] \quad (2.134)$$

同様に偏微分する。

$$\begin{aligned} &= \sum_c \left(\frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc} \partial r_{ab}} \frac{r_{abk} r_{abl}}{r_{ab}} + \frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc} \partial r_{ac}} \frac{r_{ack} r_{acl}}{r_{ac}} + \frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc}^2} f_{kl}^{\text{II}} \right) f_{ij}^{\text{II}} \\ &+ \sum_c \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc}} \left(- \frac{r_{aci} r_{abj} r_{abk} r_{abl}}{r_{ab}^3 r_{ac}} + 2 \frac{r_{abi} r_{abj} r_{abk} r_{abl} \cos \theta_{abc}}{r_{ab}^4} - \frac{r_{abi} r_{acj} r_{abk} r_{abl}}{r_{ab}^3 r_{ac}} \right. \\ &\left. - \frac{r_{aci} r_{abj} r_{ack} r_{acl}}{r_{ab} r_{ac}^3} - \frac{r_{abi} r_{acj} r_{ack} r_{acl}}{r_{ab} r_{ac}^3} + 2 \frac{r_{aci} r_{acj} r_{ack} r_{acl} \cos \theta_{abc}}{r_{ac}^4} - \left(\frac{r_{abi} r_{abj}}{r_{ab}^2} + \frac{r_{aci} r_{acj}}{r_{ac}^2} \right) f_{kl}^{\text{II}} \right) \end{aligned} \quad (2.135)$$

以上の式をすべて計算すると弾性定数が得られる。

2.5 結言

本論文で必要な解析手法の基礎を述べた。

- ミクロレベルで現象を捉える分子動力学シミュレータの開発を行い、統計集合の応力・弾性定数・比熱・熱膨張率の算出が可能になった。
- シリコンの複雑な共有結合の挙動を表す Tersoff ポテンシャルを、パラメータの複雑な依存関係を考え、偏微分し、原子間力・応力・弾性定数の定義式を求めた。
- 応力の定義として統計熱力学的定義と、分子運動論的定義を行った。前者はひずみを定義し、エネルギーのひずみによる偏微分により定義される。これは弾性論では式 (2.136) の定義と同じである。後者は、原子間力から定義され、ひずみの定義を必要としない。これは弾性論では式 (2.137) の定義と同じである。結果的に両定義の式は全く同じになった。

$$\text{統計熱力学的定義} \sim \sigma_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial E}{\partial \varepsilon_{ij}} \right)_s \quad (2.136)$$

$$\text{分子運動的定義} \sim \bar{\sigma}_{ij} = \frac{1}{V} \oint F_i r_j df \quad (2.137)$$

E : エネルギー, S : エントロピ, ε : ひずみ, V : 体積, F : 力, r : 原子座標 $\oint df$ は面積分を表す。

第 3 章

ポテンシャルの改良及び妥当性検討

第 3 章 ポテンシャルの改良及び妥当性検討

本論文で用いる Tersoff ポテンシャルについて、高温物性を正しく表現出来るように cutoff 関数の改良を行う。そして、第 2 章で示した手法により統計集合の弾性定数・熱膨張率・比熱を求め、実験値と比較し妥当性を検討する。また、低温 (300K) から高温 (1477K) までの温度依存性についても検討する。

3.1 Tersoff ポテンシャルの改良

Tersoff ポテンシャルについて、高温物性を正しく表現できるように式 (2.84) の cutoff 関数の改良を行った。Tersoff が用いている cutoff 関数を距離 r で 2 階の微分を行った結果を図 3.1 点線で示す。関数が不連続になってしまうことがわかる。

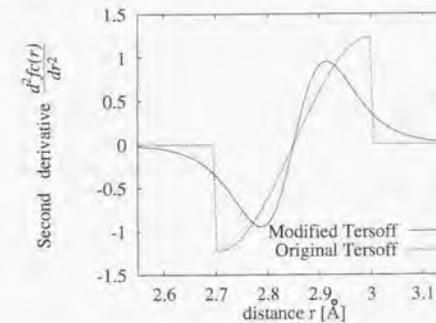


図 3.1: Second derivative of original (Eq.2.84) and modified (Eq.3.1) cutoff function f_c

このような関数を使って、分子動力学シミュレーションを行うと、最近接原子が第二近接原子側に、もしくは第二近接原子が最近接原子側に大きくゆらぐ高温域において、非物理的なエネルギーの不連続が生じる (図 3.2)。

エネルギーの不連続性を改良するため、式 (3.1) に示す減衰関数 \tanh を使った cutoff 関数を新たに定義した。且つ最も効果的に最近接原子の影響を取り入れ、第二近接の影響を切り捨てるように cutoff 距離 R を 2.85 \AA から 3.0 \AA に改めた。cutoff 範囲のパラメータ D は 0.15 \AA であるが、こちらは最適化しなかった。図 3.1 に改良後の cutoff 関数の 2 階微分を実線で示す。比較のため、 R は 2.85 の値を使ってプロットした。不連続性が解消され、連続関数になっていることがわかる。本改良によるエネルギーのゆらぎを図 3.3 に示す。エネルギーの不連続性が解消されていることがわかる。弾性定数値の改良の効果については、考察に述べる。

$$f_c(r) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \tanh \left[\frac{\pi}{2} (r - R) / D \right] \quad (3.1)$$

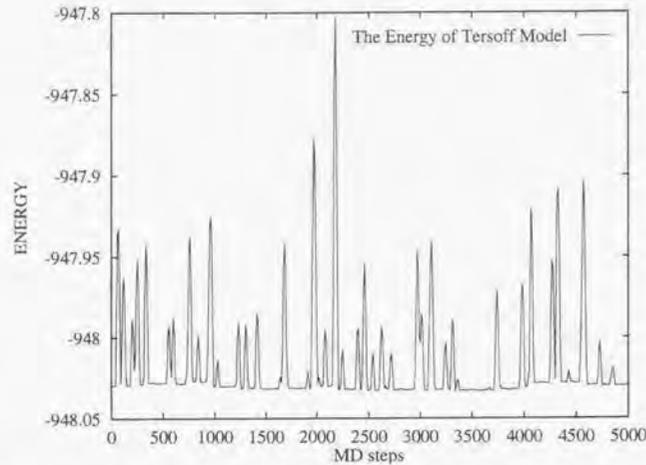


図 3.2: Time history of energy (Tersoff potential) ~ The energy changes discontinuously.

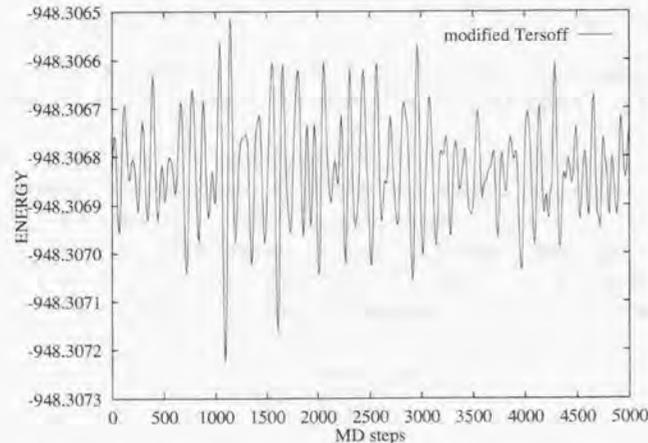


図 3.3: Time history of energy (Modified Tersoff potential) ~ The energy changes continuously.

3.2 解析条件

統計集合の弾性定数・比熱・熱膨張率及び、温度依存性を求めるための解析条件を表 3.1 に示す。

表 3.1: Analysis condition of crystalline silicon

potential	modified Tersoff
crystal orientation	x[100],y[010],z[001]
difference equation	Verlet algorithm $\Delta t = 5fs$
temperature	T=300K,888K,1164K,1477K
number of atoms	N=6 × 6 × 6=216
ensemble	Micro canonical(zero stress)

(TiN)法を用いて(温度・応力一定の方法)無応力状態を求めた後に、(EhN)法の fluctuation formula を用いて(エネルギー・体積一定の方法)物性値を求める。

fluctuation formula で求まる弾性定数は大きく分けて(2.3.2参照)。

1. 2 体の Born 項
2. 3 体の Born 項
3. kinetic 項
4. fluctuation 項

に分かれるため、それぞれの値についても求めた。

3.3 結果

3.3.1 300K の弾性定数

温度 300K の弾性定数を表 3.2 に示す。

C_{44} の fluctuation 項を求める際には 50 万ステップの平均を、 C_{11}, C_{12} は収束が早いので 10 万ステップの平均をとった。実際に結晶にひずみを加え、応力ひずみ曲線から求めた弾性定数と、実験値 [103] を表 3.3 に示す。また、応力-ひずみ曲線より求めた値も示す¹。実験値とは 15% 程度のずれが生じるが、これはポテンシャルの固有の性質であり、Tersoff によると表面エネルギー等の他の物性値との兼ね合いで、これ以上のフィッティングは不可能であったとある。

3.3.2 弾性定数・熱膨張率・比熱の温度依存性

300K,888K,1164K,1477K の弾性定数の温度依存性を表 3.4 に、比熱・熱膨張率の温度依存性を表 3.5 に示す。実験値との比較を図 3.4 に示す。また、表 3.6 に弾性定数の Born 項等の各項の傾向を示す。

¹(EhN)法のひずみのゆらぎが大きいため、正確な値が求められないので目安と示す。

Term	c_{11}	c_{12}	c_{44}
2-body Born	96.8	95.5	95.5
3-body Born	42.2	-21.2	18.8
Kinetic	0.8	0.0	0.4
fluctuation	-1.1	-0.2	-47.4±7.0
total	138.8	74.2	67.3±7.0

表 3.2: Elastic constants of Tersoff potential[GPa]300K

	c_{11}	c_{12}	c_{44}
応力ひずみ曲線より	142 ±10%	80 ±10%	68±10%
<i>fluctuation formula</i>	138.8	74.2	67.3 ±10%
実験値	167.4	65.23	79.57

表 3.3: Comparison of Tersoff potential and experimental data[GPa]300K

	300K	888K	1164K	1477K
C_{11}	138.8 (165.0)	129.8 (157.5)	126.0 (152.5)	122.8 (148.0)
C_{12}	74.2 (64.0)	70.5 (60.5)	69.2 (59.0)	68.1 (57.5)
C_{44}	67.3±7.0 (79.2)	63.8±1.6 (75.3)	62.1±3.5 (73.2)	59.2±1.8 (70.0)

表 3.4: Temperature dependence of elastic constants

	300K	888K	1164K	1477K
C_p	0.940±0.051 (0.710)	1.006 ± 0.047 (0.925)	0.975 ± 0.013 (0.964)	0.9822 ± 0.022 (1.01)
$\alpha(10^{-6})$	7.02 ± 0.20 (2.62)	7.22 ± 0.11 (4.18)	7.39 ± 0.13 (4.36)	8.95 ± 0.21 (4.54)

表 3.5: Temperature dependence of specific heat and thermal expansion coefficient

	2body-Born	3body-Born	Kinetic	Fluct.	total
$C_{11}(300K)$	96.8	42.5	0.8	-1.1	138.8
(888K)	94.6	37.5	2.4	-4.4	129.8
(1164K)	94.1	35.1	3.2	-6.4	126.0
(1477K)	94.0	33.0	3.8	-8.0	122.8
$C_{12}(300K)$	95.5	-21.2	0	-0.2	74.2
(888K)	90.6	-18.7	0	-1.3	70.5
(1164K)	88.6	-17.5	0	-1.9	69.2
(1477K)	86.9	-16.6	0	-2.2	68.1
$C_{44}(300K)$	95.5	18.8	0.4	-47.4±7.0	67.3±7.0
(888K)	90.6	15.2	1.2	-43.2±1.6	63.8±1.6
(1164K)	88.6	14.0	1.6	-42.1±3.5	62.1±3.5
(1477K)	86.9	13.4	2.0	-43.1±1.8	59.2±1.8

表 3.6: Temperature dependence of elastic constant's terms

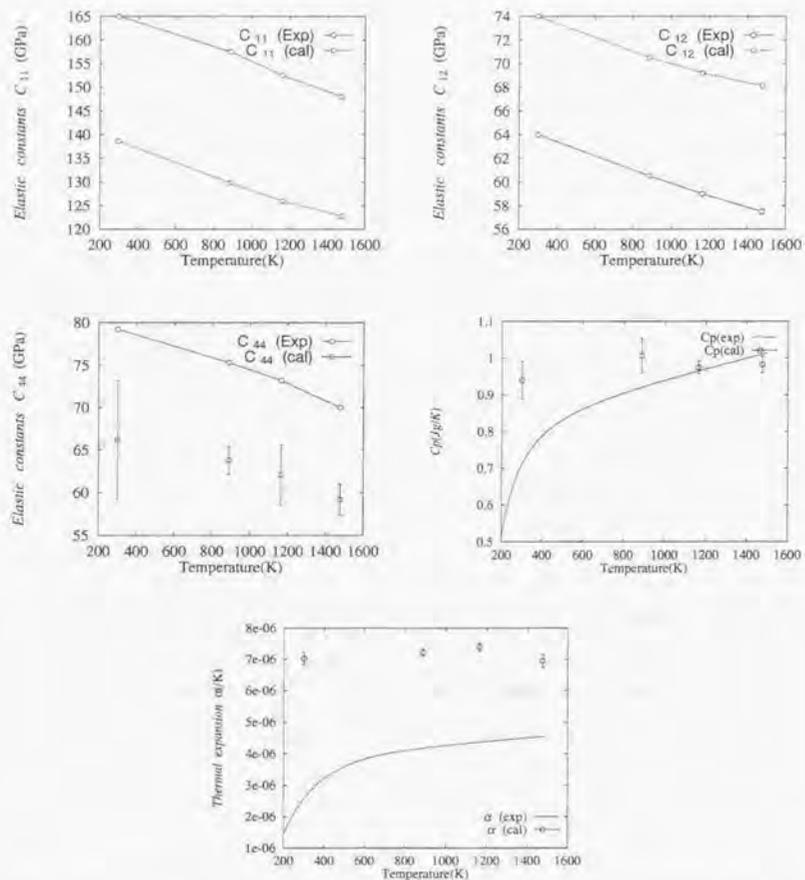


図 3.4: Temperature dependence of elastic constants, specific heat and thermal expansion coefficient. C_{11} (左上), C_{12} (右上), C_{44} (左中), 比熱 C_p (右中), 熱膨張率(下).

3.4 考察

3.4.1 fluctuation 項について

表 3.2 より, C_{44} の fluctuation 項が弾性定数に大きく影響していることがわかる。<100><010> 系の単結晶シリコンに xy 面内のせん断変形を加えると, ダイヤモンド構造を形成している 2 つの副格子が相対変位する "内部変位" が生じ, 原子は z 方向へ動く [104] (図 3.5)。内部変位による結晶の軟化の効果が fluctuation 項に表われたと考えられる。

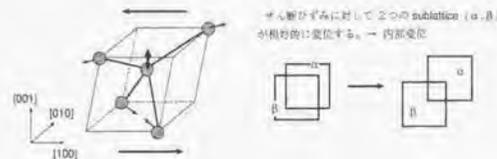


図 3.5: Internal displacement of the silicon

3.4.2 ポテンシャル改良による効果

式 (3.1) で行ったポテンシャルの改良の効果の一例として図 3.6, 3.7 に改良前後の Tersoff ポテンシャルの C_{11}, C_{12} の温度依存性を, 実験値と同時に示した。改良前のモデルでは, 高温において実験値とは逆に弾性定数が大きくなる傾向があるが, 改良によって, 実験値とはほぼ同じ傾向になることがわかる。つまり, ポテンシャルの改良によって高温域での弾性定数の温度依存性が表現できるようになった。

cut-off 関数範囲内に入る最近接原子は cut-off の効果によって本来の引力より強い引力を受ける (圧縮が働く)。人為的な cut-off 関数によって生じる圧縮応力が結晶を硬くしていると考えられる。よって, cutoff の影響を小さくするにはポテンシャルを長距離に改良する必要がある。cut-off 関数を 3.1 のように最近接原子の影響を優先するように長距離に改良することによって, 弾性定数・熱膨張率の温度依存性が定性的に正しく扱えるようになったと考えられる。すくなくとも 1477K 以下の温度では改良 Tersoff モデルが妥当であることがわかった²⁾。

C_{11}, C_{12} の fluctuation 項の効果は温度とともに増加し, 結晶を軟らかくしている。これは, 非調和振動による高次の項の影響であると考えられる。一方 C_{44} の fluctuation 項は温度とともに大きくなる。熱振動によって, 内部変位が起きにくくなっていると考えられる。

3.4.3 収束性について

300K における弾性定数算出において, fluctuation 項以外の項は数千ステップで収束し正確な値が得られる。 C_{11}, C_{12} の fluctuation 項は若干収束性が悪く, 数万ステップを要するが微小なため, 弾性定数値にはあまり影響しない。 C_{44} の fluctuation 項は非常に変動が激しく 10 万ステップ程度の平均では収束しない。図 3.8 に C_{44}, C_{66}, C_{80} の fluctuation 項の収束曲線を示す。収束性は悪く数十万ステップを要することがわかる。

²⁾大変形など, 原子間距離が大きく変化する場合は注意が必要

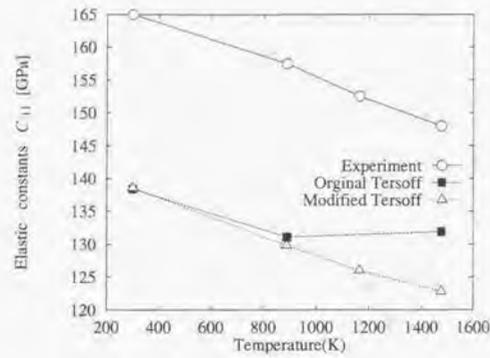


図 3.6: Temperature dependence of C_{11}

これは、低温ではゆらぎが相対的に小さいため、応力のゆらぎに対する2次モーメント $\delta(M_{ij} M_{kn})$ が求めにくくなっているためである。1477Kにおける C_{44} の fluctuation 項の収束曲線を図3.9に示す。温度が上がると、収束性が向上することがわかる。

収束性は原子個数を増やしたり、差分法を高精度化することによって上がると思われるがここでは深く立ち入らない。

3.5 結言

- Tersoff ポテンシャルに改良を加えることによって、高温物性の表現が可能になった。
- fluctuatin formula によって、Tersoff ポテンシャルの弾性定数を求めた。実験値と15%程度の誤差があることがわかった。
- fluctuatin formula における C_{44} の fluctuation 項は収束性は悪いが、内部変位の影響を求めることが出来ることがわかった。
- 弾性定数の温度依存性は実験値とほぼ同じ傾向になることがわかった。
- 統計熱力学的手法では、原子系の弾性の力学的挙動(内部変位)が不明である。

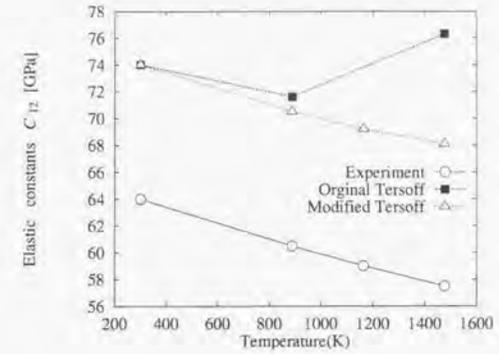


図 3.7: Temperature dependence of C_{12}

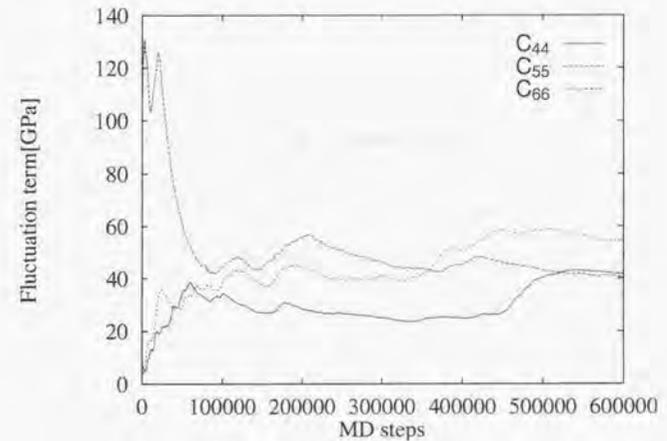


図 3.8: Convergence curve of C_{44} (300K)

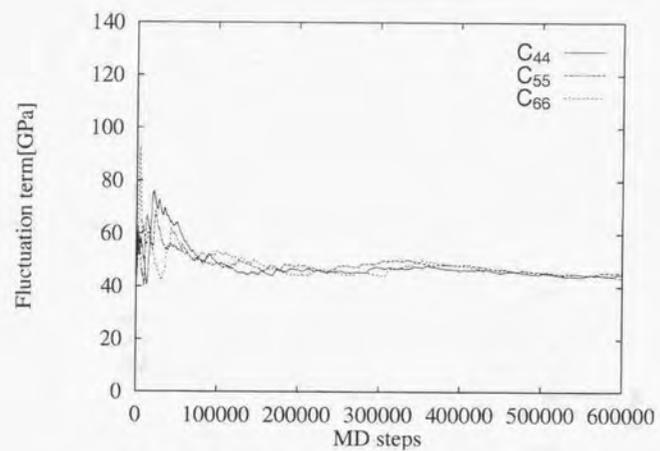


図 3.9: Convergence curve of C_{44} (1477K)

第 4 章

原子系の応力・弾性定数

前章までの結果により、シリコンを表現する分子動力学シミュレータが実現できた。また、統計熱力学的手法を用い、弾性定数などの物性を明らかにした。しかし、統計熱力学的手法では、原子系の弾性の力学的挙動(内部変位)が扱えない。

本章では、分子動力学シミュレータを用いて、原子系の弾性的性質(変位・ひずみ・応力・弾性定数)を統計熱力学の観点では捉えられない¹原子1個1個の挙動に注目して調べる。特に連続体弾性との相違点に着目する。

4.1 問題点

原子系と連続体との最も大きい違いは、原子系では原子が離散的かつ不均質に配列するが、連続体では無限小の物質点が均質に連続的に存在しているという点である。このため、物質点の変位が変形に対して線形である連続弾性体とは異なり、原子は個々に自由度を持ち、変形によってそれぞれ最も安定な位置へと変位する(図4.1)。つまり、原子系において物質点=原子と考えると原子変位と連続体の変位は異なり、よってひずみの定義も異なることになる。この原子固有の変位は内部変位(もしくは内部ひずみ)と呼ばれる。こういった現象が起こる例としては、シリコンのように結晶が2つ以上の基本格子を含み変形に際してそれらが相互に変位する場合や、界面・表面のような不均一な配列において、変形に際して原子が安定な位置へと移動する場合等が挙げられる。内部変位の存在により、原子系では原子変位の空間微分によってはひずみが定義できない。応力や弾性定数の定義においても内部変位の効果を考慮する必要があり、問題を難解にしている。

また、原子系は離散的モデルであるため、原子1個のひずみ・応力(原子ひずみ・応力と定義する)の定義が難しくなる。ひずみは、変位の連続的な分布が求められないため変位からの定義は不可能である。応力は、原子まわりの“応力を規定する領域”を設定し、力の釣り合いを考えることによって定義できる。しかしながら、原子系では、原子間力はある作用範囲を持つため、“応力を規定する領域”でのエネルギーの分割が不可能である。そのため応力・弾性定数は設定した領域の外からの影響を強く受ける非局所的な性質を持つ。連続体の力学では力の作用範囲は無限小であり、外部からの影響は領域表面からのみ受けるため、これは原子系と連続体と本質的に異なる点である。よって、原子系で定義される原子応力は、非局所性を持ち[91][92]、連続体と同様な応力にはならないことが知られている²(図4.2参照)。特に表面、界面など原子が不均質に配置している領域の応力・弾性定数は強い非局所性を持つため、連続体の応力とは異なる値となる。

本章では、内部変位・ひずみの定義の問題に対し、副格子間の相互作用を考慮することによって内部変位を直接求め、弾性定数を求める Martin の手法 [62][63] が有効であることに注目し、シリコンを表現する Tersoff ポテンシャル [96][97] を採用した分子動力学法に新たに適用した。これにより、内部変位の効果を明確にしつつ、粒界や、アモルファス構造、き裂先端など材料非線形が生じるような結晶構造など任意の系での弾性定数の算出が可能になった。また、Martin の手法を拡張して、原子レベルの応力・弾性定数を新たに定義し、妥当性を検討する。4.2章にこれらの手法について述べる。

適用対象として結晶シリコンを選び、ダイヤモンド構造の内部変位が弾性的性質に及ぼす影響を明らかにする。また、従来の統計熱力学的手法と比較して、内部変位に着目した本弾性定数算出法の有効性を示す(4.3章)。

¹統計熱力学では周期境界条件を用いることによって系を類似的に無限とし統計集合を構築している。得られる物性は統計集合としてのものであり原子1個1個についての情報は得られない。特に弾性定数では fluctuation 項が良い例である。

²系を大きくすれば、連続体の設定に近くなるため、非局所性の効果は小さくなると思われる [98]。特に周期境界条件を使えば、系を無限大と仮定できるため、非局所性の効果はなくなる。3章で取り扱った統計集合は無次元であり、系の応力・弾性定数は連続体の応力・弾性定数と一致する。4.3章から4.5章についても同様である。4.6章においては原子レベルの弾性を考える。

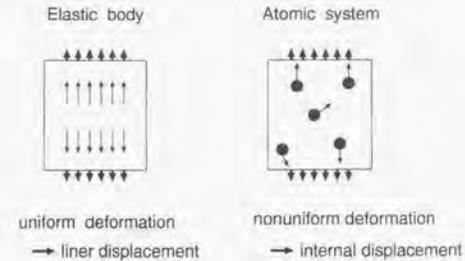


図 4.1: Internal displacement of the atomic system

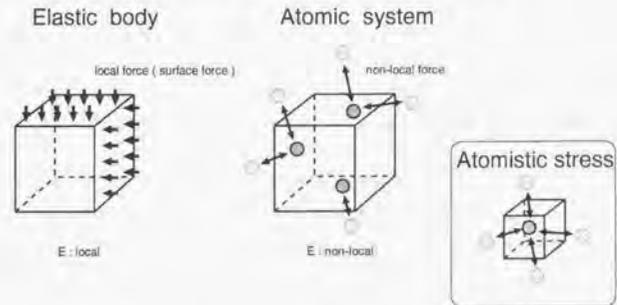


図 4.2: Non-local property of atomic system

次に適用対象として、シリコン粒界(4.4章)、薄膜シリコン(4.5章)を選び、原子構造が不均質な粒界や表面が及ぼす弾性的性質の変化について検討する。また、原子変位と連続体の変位の相違についての考察を行う。最後に粒界シリコンの原子応力分布を非局所性に着目して、考えることによって、定義した原子応力の有効性と問題点について検討する(4.6章)。

4.2 提案する解析手法

内部変位と、内部変位の影響を考慮した弾性定数を定義する Martin の手法を示す。また、原子変位の算出法を示す。Martin の手法を拡張した原子応力・原子弾性定数の定義についても示す。次に Martin の手法の分子動力学への適用のために必要な力定数の逆の算出方法、本手法の Tersoff ポテンシャルへの適用方法について示す。

4.2.1 応力・弾性定数・変位の定義 (Martin の手法)

分子動力学において、系のエネルギーは、系に含まれる原子間の距離の関数となる。Martin は、変形による原子間距離変化に、その中では変形に対して変位が線形な副格子同士の相対変位 (内部変位) を含ませ、弾性定数を定義した [63][64]。いかに手法を示す。

結晶内には、その中では変形が均一な副格子がいくつか含まれる (ここで基本格子が2個の場合は副格子は2つ、原子1個をひとつの副格子と置いてかまわない)。副格子同士の相対的な変位を考える (図 4.3)。いま \mathbf{x}^p を副格子 p の代表点とすると、 $\mathbf{R} = \sum_{p=1}^m \mathbf{x}^p$ として、副格子 1 ~ m の重心を定義できる。重心からの距離を $\mathbf{d}^p = \mathbf{x}^p - \mathbf{R}$ と定義し、副格子間の相対変位ベクトル $\mathbf{d}^p - \mathbf{d}^m$ を考える (\mathbf{d}^m を基準とする)。ある変形 \mathbf{F} (変形勾配テンソル) による相対変位ベクトルの変化は、式 (4.1) 右辺の均一な変形の項 (第1項) と、副格子 p の m に対する相対変位の項 (第2項) で表すことが出来る。変形前の相対変位ベクトルに下添字 0 を付ける。

$$\mathbf{d}^p - \mathbf{d}^m = \mathbf{F}(\mathbf{d}_0^p - \mathbf{d}_0^m) + \delta^p(\mathbf{F}) \quad (4.1)$$

いま、原子 a が副格子 $p(a)$ 、原子 b が副格子 $p(b)$ に含まれるとするならば、原子 a, b 間の距離 \mathbf{r}_{ab} は、 \mathbf{r}_{ab0} を変形前の距離として、容易に以下の式で表せる。

$$\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{F}\mathbf{r}_{ab0} + \delta^p(\mathbf{F}) - \delta^m(\mathbf{F}) \quad (4.2)$$

式 (4.2) の定義より、設定領域内に異なる弾性的性質の副格子が存在する場合、副格子の相互作用によって生じる内部ひずみの効果は、すべて式 (4.2) の右辺第 2, 3 項に含まれることになる。連続体力学と異なり、変位よりひずみが定義されない。

回転不変量とするために、内部変位ベクトルを新たに $\xi^p = \mathbf{F}^T \delta^p$ (\mathbf{F} は転置を表す) と定義すると、距離の回転不変量 $s_{ab} = \mathbf{r}_{ab}^T \mathbf{r}_{ab}$ は以下のように表すことができる。

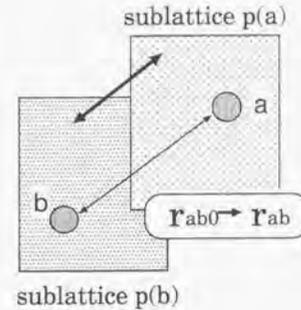


図 4.3: The definition of sublattice

$$s_{ab} = \mathbf{r}_{ab0}^T (2\boldsymbol{\eta} + \mathbf{I}) \mathbf{r}_{ab0} + 2(\xi^{p(b)} - \xi^{p(a)})^T \mathbf{r}_{ab0} + (\xi^{p(b)} - \xi^{p(a)})^T (2\boldsymbol{\eta} + \mathbf{I})^{-1} (\xi^{p(b)} - \xi^{p(a)}) \quad (4.3)$$

これによって、変形 \mathbf{F} (平均ひずみ $\boldsymbol{\eta}$) に対する、原子間距離の変化を記述できる。次に、単位体積あたりのエネルギー³ ϕ を格子のひずみ (η_{ij}) と内部変位 (ξ_i^p) で展開する。3 次以上の高次の項は省略する。

$$\phi = \phi_0 + \sigma_{ij}^0 \eta_{ij} + \frac{1}{2} C_{ijkl}^0 \eta_{ij} \eta_{kl} + \dots + D_i^p \xi_i^p + D_{ijk}^p \xi_i^p \eta_{jk} + \dots + \frac{1}{2} E_{ij}^{pq} \xi_i^p \xi_j^q + \dots \quad (4.4)$$

$$\sigma_{ij}^0 = \left. \frac{\partial \phi}{\partial \eta_{ij}} \right|_{\eta=0, \xi=0} \quad (4.5)$$

$$C_{ijkl}^0 = \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right|_{\eta=0, \xi=0} \quad (4.6)$$

$$D_i^p = \left. \frac{\partial \phi}{\partial \xi_i^p} \right|_{\eta=0, \xi=0} \quad (4.7)$$

$$E_{ij}^{pq} = \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i^p \partial \xi_j^q} \right|_{\eta=0, \xi=0} \quad (4.8)$$

³エネルギーの非局所性より単位体積あたりのエネルギーは通常定義できない。定義できる場合は、系が均質な場合のみである。また、周期境界条件を用いた場合は系を無限と仮定できるから設定領域内のエネルギーが定義できる。自由境界を用いたクラスターなども定義可能であるが、応力は定義上ゼロになる。3章、4.3節から4.5節は、この定義が可能な例である。

$$E_{ij}^{pq} = \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i^p \partial \xi_j^q} \right|_{\eta=0, \xi=0} \quad (4.9)$$

C_{ijkl}^0 を局所弾性定数 (Born term)、 D_{ijk}^p をピエゾ弾性定数、 E_{ij}^{pq} を副格子間の力定数と呼ぶ。

内部変位は、ひずみ η に対して系のエネルギーを最小にする値をとる。これは平衡状態の ξ が η で記述できることを意味する。よって、 ξ を平衡点まわりで展開する。

$$\begin{aligned} \xi_i^p |_{eq} &= \phi_i^p(\eta) \\ &= A_{ijk}^p \eta_k + A_{ijklm}^p \eta_k \eta_m \dots \end{aligned} \quad (4.10)$$

また平衡条件より、式 (4.4)(4.10) を使って、

$$G_i^p(\eta, \phi_i^p(\eta)) = \frac{\partial \phi}{\partial \xi_i^p} = D_i^p + D_{ikl}^p \eta_k + \dots + E_{ij}^{pq} \xi_j^q + \dots = 0 \quad (4.11)$$

$$D_i^p = 0, \quad D_{ikl}^p + E_{ij}^{pq} A_{jkl}^q = 0 \quad (4.12)$$

$$g_{ij}^{pq} E_{jkl}^{qr} = \delta_{pr} \delta_{ik} \quad (4.13)$$

とすると

$$A_{ijk}^p = -g_{ij}^{pq} D_{kl}^q \quad (4.14)$$

ひずみによる微分は内部変位ベクトルを含ませて、 $\frac{d}{d\eta_{ij}} = \frac{\partial}{\partial \eta_{ij}} + \frac{\partial \phi_i^p(\eta)}{\partial \eta_{ij}} \frac{\partial}{\partial \xi_i^p}$ を解けばよい。式 (4.4)(4.10)(4.12) を使って整理すると結局以下の定義が得られる。

$$\sigma_{ij} = \sigma_{ij}^0 \quad (4.15)$$

$$C_{ijkl} = C_{ijkl}^0 + C_{ijkl}^* \quad (4.16)$$

$$C_{ijkl}^* = -D_{ijm}^p g_{mn}^{pq} D_{kl}^q \quad (4.17)$$

内部変位の影響を含ませた応力は、結果的には内部変位の影響は受けず、統計熱力学で定義されたマイクロ応力 (式 (2.41)) を有限変形に拡張した定義と同じになる。応力は設定された領域全体の値なので、ひずみと同様にここで定義された応力は平均応力 (average stress) に相当する。弾性定数は平均応力と平均ひずみを対応させる量であるため、平均弾性定数 (average elastic constants) に相当する。式 (4.16) の右辺第 1 項を局所弾性定数 (Born 項 C_{ijkl}^0)、第 2 項を緩和弾性定数 (Relaxation 項 C_{ijkl}^*) と呼ぶことにする。前者は、内部変位が生じないと考えた場合の弾性定数であり、後者は内部変位の影響を含む弾性定数である。弾性的性質のメカニズムを考察する上で両項の値も求める。ただし、前にも触れたが、ここでの応力・弾性定数は系のエネルギー ϕ が非局所性の問題なく規定でき、かつひずみが形状マトリックスによって規定できる場合に定義可能であるため、周期境界条件の設定が必要である。

内部変位ベクトルは式 (4.10) より以下の式になる。 Z を内部変位テンソルと定義する。

$$\xi_i^p |_{eq} = Z_{ijk}^p \eta_k = -g_{il}^{pq} D_{ijk}^q \eta_k : Z_{ijk}^p = -g_{il}^{pq} D_{ijk}^q \quad (4.18)$$

弾性変形による原子変位 u_k^i は

$$u_k^i = \int (F_{ki} - \delta_{ki}) dX_l \quad (4.19)$$

内部変位による個々の原子変位 u_k^i は

$$u_k^i = F_{kl}^{-1} Z_{imn} \eta_m \quad (4.20)$$

となり、両者の和が原子変位となる。

微小変位で回転がない場合、原子変位は式 (4.21) のような簡単な形になる。 ε は微小ひずみである。

$$\begin{aligned} u_k^i &= \int \varepsilon_{ki} dx_l \\ u_k^i &= Z_{klm}^i \varepsilon_m \end{aligned} \quad (4.21)$$

内部変位ベクトルと内部変位パラメータの関係

図 4.4 のような結晶シリコン原子が $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yz} = \varepsilon_{zx} = \varepsilon$ の変形を受けた際の中心原子の変位は内部変位がない場合はゼロになるが、ダイヤモンド構造では内部変位によって、 $\frac{a_0}{2} \zeta(\varepsilon, \varepsilon, \varepsilon)$ だけ移動する。 a_0 は基本単位格子長さである。この時の ζ の値を内部変位パラメータと呼ぶ [106][107][105]。

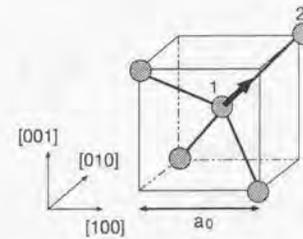


図 4.4: Internal displacement of the atomic systems

Martin の手法を使えば内部変位が直接求められるため、内部変位パラメータの算出は容易に行える。

中心原子の内部変位を $\xi(1, 1, 1)$ 、もう一方の格子を $-\xi(1, 1, 1)$ とすると、内部変位パラメータは、2つの格子の相対変位なので式 (4.22) となる。

$$\begin{aligned} 2\xi &= \frac{a_0}{2} \zeta \\ \zeta &= \frac{4}{a_0} \xi \end{aligned} \quad (4.22)$$

4.2.2 原子応力・原子弾性定数の定義

4.1章にも述べたように、原子1個1個においての原子間力・エネルギーは非局所性を持つためマクロスコピックな観点から定義される連続体応力・弾性定数と同じ定義はできない。しかしながら、原子計算から得られる局所的な量はその領域特有の性質を表すものであり、不均質な物質の性質を考える際には特に、応力・弾性定数の定義を原子系に拡張した原子応力・原子弾性定数を原子系独自の値として求めることは定性的に意義は大きい。

原子応力を式(4.23)のように、1原子が関連するエネルギーの均質性による偏微分として定義した。内部変位の影響は式(4.15)と同様ないと考えた。 r_{ab} は原子a,b間の距離を表す。 Ω^a は原子1個分の体積を意味する⁴。周期境界条件の系において原子応力の平均値が系全体の応力になるように定義する。 Φ は系全体のポテンシャルである。式(4.23)の定義により、原子応力はポテンシャルが有効な範囲の情報がすべて入るので非局所的な量になることは明らかである。ただし、系が均質な場合は非局所性の影響は小さいため、原子応力を使った応力分布は弾性解と一致することが報告されている[108]。4.6章で妥当性を検討する。

$$\sigma_{ij}^a = \frac{1}{\Omega^a} \sum_b \frac{\partial \Phi}{\partial r_{ab}} \frac{\partial r_{ab}}{\partial \eta_{ij}} \quad ; \quad \left(\sigma_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{a=1}^N \sigma_{ij}^a \right) \quad (4.23)$$

原子レベルの局所弾性定数(C_{ijkl}^{0a})は系全体の応力に対して個々の原子が応答する力学的性質、原子レベルの緩和弾性定数(C_{ijkl}^{*a})は原子1つずつの副格子が存在すると考えた場合の個々の副格子が応答する力学的性質と考え、式(4.24)のような定義を行った。同じく、原子弾性定数の平均値は系全体の弾性定数になるように定義した⁵。

$$C_{ijkl}^a = C_{ijkl}^{0a} + C_{ijkl}^{*a} \quad \left(\sum_a C_{ijkl}^{0a} = C_{ijkl} \right) \quad (4.24)$$

$$C_{ijkl}^{0a} = \frac{1}{\Omega^a} \sum_b \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial r_{ab}} \frac{\partial r_{ab}}{\partial \eta_{kl}} \quad \left(\sum_a C_{ijkl}^{0a} = C_{ijkl}^0 \right) \quad (4.25)$$

$$C_{ijkl}^{*a} = - \sum_{b,n,m} D_{ijm}^a g_{mn}^b D_{klm}^b \quad \left(\sum_a C_{ijkl}^{*a} = C_{ijkl}^* \right) \quad (4.26)$$

4.2.3 Martinの手法の分子動力学への適用

力定数テンソルの逆の算出

Martinの論文には触れられていないが、分子動力学において、式(4.13)の g_{ij}^a は直接には求められない。原子個数N個の系の自由度は系全体並進自由度があるため(3N-3)である。しかし、Eは3N×3Nのマトリックスであるため、 $\det(E)$ がゼロになり、逆行列が存在しない。

この問題を解決するために、行列Eを直行化する手法を適用する[109]。Eマトリクス(3N×3N)の固有値 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_{3N}$ を求め、これに対応する固有ベクトル v_1, v_2, \dots, v_{3N} を求める。固有値を大きい順に並べると

⁴以後の計算では、原子体積の物理的意味が不明なため、すべての原子で同じ値を用いている。

⁵Alber, BassaniらもEAMポテンシャルにおいて類似の定義を行なっているが[22]、彼らの定義はEAMポテンシャルのエネルギー表記が厳密的に2体ポテンシャルと同様になる点を利用しているものであり、本定義とは異なる。

$\lambda_{3N-2}, \lambda_{3N-1}, \lambda_{3N}$ はゼロになるから、それ以外の(3N-3)個の固有値が対角成分となった行列 A_{in} を作る。また、1~(3N-3)の固有ベクトルを並べた行列 L_{in} を作る。

$$A_{in} = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ & \lambda_2 & 0 & \dots & 0 \\ & & \lambda_3 & \dots & \dots \\ & & & \dots & \dots \\ & & & & \lambda_{3N-3} \end{pmatrix} \quad (4.27)$$

$$L_{in} = (v_1, v_2, \dots, v_{3N-3}) \quad (4.28)$$

$$L_{in}^{-1} L_{in} = I \quad (4.29)$$

式(4.27)~(4.29)より、以下のような直行化の式が成り立つ。

$$A_{in} = L_{in}^{-1} E L_{in} \quad (4.30)$$

よって、逆行列は式(4.31)のように求まる。

$$g = E^{-1} = L_{in} A_{in}^{-1} L_{in}^{-1} \quad (4.31)$$

行列の数値解法は、以下のような手順で行った[110]。

- 行列をハウスホルダ変換によって三重対角行列に変換
- 三重対角行列の固有値を2分法で計算(大きい順に並べる)
- 固有ベクトルを逆反復法で計算

Tersoffポテンシャルへの適用

応力や弾性定数などのひずみによる微分量を求めるためには、ポテンシャルをすべての依存関係に注意して偏微分を行なう必要がある。例えば応力ならば総エネルギーをひずみで1階微分すれば良いので、式(4.32),(4.33)のようになる。 Ω_0 は変形前の体積である。

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial \Phi}{\partial \eta_{ij}} \Big|_{\eta=0, \xi=0} = \frac{1}{2} \frac{1}{\Omega_0} \sum_{a \neq b} \frac{\partial V_{ab}}{\partial \eta_{ij}} \Big|_{\eta=0, \xi=0} \quad (4.32)$$

$$\frac{\partial V_{ab}}{\partial \eta_{ij}} = \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\partial r_{ab}}{\partial \eta_{ij}} + \frac{\partial V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} \left[\frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\partial r_{ab}}{\partial \eta_{ij}} + \sum_{c \neq a, b} \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ac}} \frac{\partial r_{ac}}{\partial \eta_{ij}} + \sum_{c \neq a, b} \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc}} \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial \eta_{ij}} \right] \quad (4.33)$$

$(\partial r_{ab} / \partial \eta_{ij})$ は式(4.3)を使って式(4.34)のように求めることができる。ただし、 $(r_{ab})_0$ は変形前の原子間距離 r_{aba} のi成分を意味する。

$$\frac{\partial r_{ab}}{\partial \eta_{ij}} = \frac{1}{2r_{ab}} \frac{\partial s_{ab}}{\partial \eta_{ij}} = \frac{(r_{ab0})_i (r_{ab0})_j}{r_{ab}} \quad (4.34)$$

同様に、偏微分の依存関係に注意して、 Tersoff ポテンシャルへの Martin の手法の適用を行なった。例えば式 (4.6) の局所弾性定数 C_{ijkl}^0 は総エネルギーをひずみで 2 階微分すれば良いので式 (4.35)、(4.36) のようになる。

$$C_{ijkl}^0 = \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right|_{\eta=0, \xi=0} = \frac{1}{2} \frac{1}{\Omega_0} \sum_{a \neq b} \left. \frac{\partial^2 V_{ab}}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right|_{\eta=0, \xi=0} \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 V_{ab}}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} = & \frac{\partial^2 V_{ab}}{\partial r_{ab}^2} \frac{\partial r_{ab}}{\partial \eta_{ij}} \frac{\partial r_{ab}}{\partial \eta_{kl}} + \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\partial^2 r_{ab}}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} + \frac{\partial^2 V_{ab}}{\partial r_{ab} \partial \zeta_{ab}} \left[\frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\partial r_{ab}}{\partial \eta_{kl}} + \sum_{c \neq a, b} \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ac}} \frac{\partial r_{ac}}{\partial \eta_{kl}} + \right. \\ & \left. \sum_{c \neq a, b} \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc}} \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial \eta_{kl}} \right] \frac{\partial r_{ab}}{\partial \eta_{ij}} + \dots \dots \dots \end{aligned} \quad (4.36)$$

ここでの表記は、式 (4.33) の右辺第一項のみの微分形のみを示し、総項数が 100 近くにも及ぶため、それ以下の記述は Appendix.D に示す。同時に D, E も示す。

4.3 結晶シリコンへの適用

完全結晶シリコンの弾性的性質を 4.2 章で提案した弾性定数算出法を用いて調べ、妥当性を検討する。特に、3.4.1 章で考えたダイヤモンド構造固有の内部変位に着目する。ダイヤモンド構造は 2 つの F.C.C. 結晶から成り立っているため、それらの 2 つの副格子の相対変位が内部変位となる。この変位をダイヤモンド構造固有の内部変位と呼ぶことにする。

温度が 0K, 300K, 1477K の場合について調べた⁶。0K においては、熱的ゆらぎがないため、*fluctuation formula* を使って弾性定数が求められない。よって、本論文の手法が有効になる。0K の結果は結晶に実際に変形を加えることによって弾性定数を求め、検証を行った⁷。300K, 1477K の有限温度の計算は 3 章で検討した *fluctuation formula* によって検証を行う。

4.3.1 解析条件

0K の検討の原子数は、最小限必要な 8 個で行い、300K, 1477K は 3.3 章の *fluctuation formula* の結果と合わせるため同数の 216 個とした。解析条件を表 4.1, 4.2 に示す。

表 4.1: Analysis condition(0K)

ポテンシャル	改良 Tersoff モデル (3.1 章)
最適化法	共役勾配法 (2.2 章)
温度	0K
原子個数	N = 8 個
境界条件	x, y, z 方向周期境界条件
面方位	x[100], y[010], z[001]

表 4.2: Analysis condition(300K, 1477K)

ポテンシャル	改良 Tersoff モデル (3.1 章)
差分法	Verlet 法 $\Delta t = 5fs$
温度	300K or 1477K
原子個数	N = 6 × 6 × 6 = 216 個
アンサンブル	Micro canonical
面方位	x[100], y[010], z[001]

⁶低温解析の温度は調和近似が成り立つ領域として、Debye 温度 (640K) よりも十分低い 300K に選んだ。高温解析は結晶の 90% 程度にあたる 1477K を選んだ。

⁷有限温度ではゆらぎが大きく、変形を加える方法では正確な弾性定数値は得られない [58]

4.3.2 結果

結晶シリコンは2つの面心立方格子を含むため、内部変位を考える際は一方の副格子ともう一方との相対変位のみを考えればよいので問題は非常に単純化される。すなわち式(4.8)の D_{ijk} マトリクス、式(4.9)の E_{ij} マトリクスは pq の指標が消えて以下の形となる。 D_{ijk} の表記には略記を用いた [111]⁸。

$$D_{ij}(i=1-3, j=1-6) = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 & d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d \end{pmatrix} \quad (4.37)$$

$$E_{ij} = \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix} \quad (4.38)$$

緩和弾性定数は式(4.39)となる。

$$C_{44}^* = C_{55}^* = C_{66}^* = -\frac{d^2}{\epsilon} \quad (4.39)$$

内部変位ベクトル・テンソルは式(4.41)となる⁹。

$$\begin{aligned} \xi_x &= \pm \frac{d}{\epsilon} \eta_{yz} \\ \xi_y &= \pm \frac{d}{\epsilon} \eta_{zx} \\ \xi_z &= \pm \frac{d}{\epsilon} \eta_{xy} \end{aligned} \quad (4.40)$$

$$Z_{123} = Z_{213} = Z_{312} = \pm \frac{1}{2} \frac{d}{\epsilon} \quad (4.41)$$

内部変位パラメータは、式(4.22)より以下の値になる。

$$\zeta = \frac{4d}{a_0 \epsilon} \quad (4.42)$$

1. 0K の結果

得られた弾性定数の値を表 4.3 に示す。 $d = 5.52 \times 10^2$ [GPa/nm]、 $\epsilon = 5.95 \times 10^3$ [GPa/nm²] となった。内部変位パラメータは 0.683 となった。内部変位パラメータの実験値は 0.73 であり [112]、若干のずれが生じる。

内部変位の効果(緩和弾性定数)により C_{44} のみが軟化していることがわかる。これは、本解析のような結晶方位 $\langle 100 \rangle \langle 010 \rangle$ シリコン結晶にせん断応力を加えることによって内部変位が生じ、弾性的性質に寄与するという事実と一致している [104]。

また、個々の原子の内部変位ベクトルは式(4.44)となった。原子変位は、弾性ひずみによる変位と内部変位が加わった値になる。

⁸ $D_{111} = D_{11}, D_{112} = D_{21}, D_{113} = D_{31}, D_{221} = D_{12}, D_{222} = D_{22}, D_{223} = D_{32}$

⁹ $\xi_x = (Z_{123} + Z_{312}) \eta_{yz}$

表 4.3: Elastic constants using the Martin's method(0K)

	Relax.	Born	Total[GPa]
C_{11}	0.0	142.7	142.7
C_{12}	0.0	75.6	75.6
C_{44}	-50.0	119.0	69.0

$$\begin{aligned} \xi_x &= \pm 0.91738 \cdot \eta_{yz} [\text{\AA}] \\ \xi_y &= \pm 0.91738 \cdot \eta_{zx} [\text{\AA}] \\ \xi_z &= \pm 0.91738 \cdot \eta_{xy} [\text{\AA}] \end{aligned} \quad (4.43)$$

$$Z_{123} = Z_{213} = Z_{312} = \pm 0.45869 \quad (4.44)$$

ここで求めた値は問題を単純化して副格子を2個として求めたが、個々の原子ごとに副格子があるととして求めることも可能である。副格子を8個として求めた緩和弾性定数と副格子が2個として求めた場合の誤差は 1.0×10^{-6} 以下となり、両手法は完全に一致した。

2. 300K, 1477K の結果

得られた弾性定数の値を低温の 300K について表 4.4 に、高温の 1477K について表 4.5 に示す。値は 10000step 平均の値である ($\overline{d^2/\epsilon}$)。内部変位パラメータは 300K で 0.669、1477K で 0.675 となった。

表 4.4: Elastic constants using the Martin's method(300K)

	Relax.	Born	Total[GPa]
C_{11}	0.0	139.1	139.1
C_{12}	0.0	74.4	74.4
C_{44}	-47.6	114.3	66.7

表 4.5: Elastic constants using the Martin's method(1477K)

	Relax.	Born	Total[GPa]
C_{11}	0.0	127.0	127.0
C_{12}	0.0	70.3	70.3
C_{44}	-43.4	100.3	56.9

4.3.3 考察

値の検証

0K の結果の妥当性を検討するために、結晶に変形を加え、応力の変化を求めることによって弾性定数を求めた。

x 方向に 0.1% のひずみを負荷し、y 及び z 方向のひずみは拘束する。具体的には、x 方向のみの形状マトリックス h_{11} (式 (2.6) 参照) を変化させて他を拘束し、共役勾配法によって構造の最適化を行い、応力値を求めた。 $C_{11} = \sigma_x / \eta_x$ 、 $C_{12} = \sigma_y / \eta_x$ により C_{11}, C_{12} が求まる。

また、同様にせん断ひずみ $\eta_{xy} = 0.001$ を h_{12} のみを変化させることによって負荷して応力を求めた。 $C_{44} = \sigma_{xy} / \eta_{xy} / 2$ より¹⁰⁾、 C_{44} が求まる。得られた弾性定数結果を表 4.6 に示す。4.3.2 章の結果と比較して誤差は 0.4% 以内であり、ほぼ一致する。本論文で提案した手法が妥当であることがわかる。

表 4.6: Comparison of elastic constants with our method and deformation tests (0K)

	Our method	Deformation tests
C_{11}	142.7	142.5
C_{12}	75.6	75.3
C_{44}	69.0	69.0

有限温度域での本論文の手法の妥当性を検証するために、*fluctuation formula* の結果と比較する。分子動力学は統計熱力学に基づく統計集合を計算機上に実現するシミュレーションであり、弾性定数の算出を、統計的な位相空間の概念を用いて行えば、極めて妥当な値が得られることが保証される。300K, 1477K の *fluctuation formula* の結果を表 3.4 に示されている。表 4.7 に比較した値を示す。

表 4.7: Comparison of the elastic constants with our method and *fluctuation formula* [GPa]

	300K	300K(fluct.)	1477K	1477K(fluct.)
C_{11}	139.1	138.8	127.0	122.8
C_{12}	74.4	74.2	70.3	68.1
C_{44}	66.7	67.3 ± 13.8	58.9	59.2 ± 1.0

300K における本論文の手法との値の差は 1% 程度であり、ほぼ一致する。よって、低温での本論文の手法の妥当性が示された。また、 C_{44} の緩和弾性定数と *fluctuation* 項がほぼ一致することがわかる。Ray はこの統計的ゆらぎに起因した *fluctuation* 項は内部変位の影響を含むという推測をしているが、ここでの結果により、 C_{44} の *fluctuation* 項は内部変位に対応するということが明確になった。逆に *fluctuation formula* は内部変位の物理的意味を考えずに、その影響を見積もれるという利点を持つことがわかる。

1477K については 300K より誤差は大きくなり 5% 程度になるが、ほぼ妥当な値が得られると言える。そ

¹⁰⁾ $\sigma_{xy} = (C_{1212} + C_{1221})\eta_{xy}$

の差は C_{11}, C_{12} においては、*fluctuation* 項の効果が大きい。これは熱のゆらぎによる効果と考えられる。つまり、本論文の手法は熱のゆらぎを取り込むことが出来ないが、*fluctuation formula* は内部変位を求めるだけではなく熱のゆらぎによる効果も求めることが出来ると考えられる。 C_{44} においては、本論文の手法と *fluctuation formula* の手法の結果がほぼ一致しており、比較的熱のゆらぎによる影響が小さいと考えられる。

収束性の検討

本論文の手法の効率性を示すために、 C_{44}, C_{55}, C_{66} の *fluctuation* 項の収束曲線を図 4.5 に示す。収束性が悪く、数十万 step 程度の平均を行ってもバラツキが大きい。よって、本論文 (3 章) では 60 万 step の平均を行ない、さらに対称性より C_{44}, C_{55}, C_{66} の平均を行ない誤差を少なくした。表 4.7 中の土の誤差は、この 3 つのバラツキを示す。一方、本論文の手法による緩和弾性定数の収束曲線を同じく図 4.5 上に示す。数千 step で収束してしまい、かつ変動が小さいためほぼ直線となる。つまり比較にならない程、収束性が早いことがわかる。よって、低温域での弾性定数算出には、正確な値が得られ、かつ効率的に求められる本論文の手法がかなり有効であると結論できる。

同様に 1477K における *fluctuation* 項の収束曲線を図 4.6 に示す。本論文の手法の収束曲線は図 4.5 と同様に直線になるため記載しなかった。低温より収束性が良くなっていることがわかる。これは低温ではゆらぎが相対的に小さいため、応力のゆらぎに対する 2 次モーメント $\delta(M_{ij}, M_{kn})$ が求めにくくなっているが、高温では求めやすくなっているためである。高温では、本論文の手法の精度が落ちることと、*fluctuation formula* の収束性が上がることを考えると、統計熱力学的手法の有効性が比較的大きくなることが分かった。

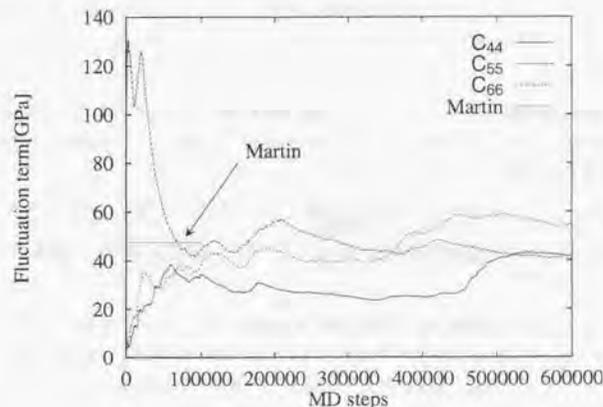


図 4.5: Convergent curve of the fluctuation term and relaxation elastic constant (300K)

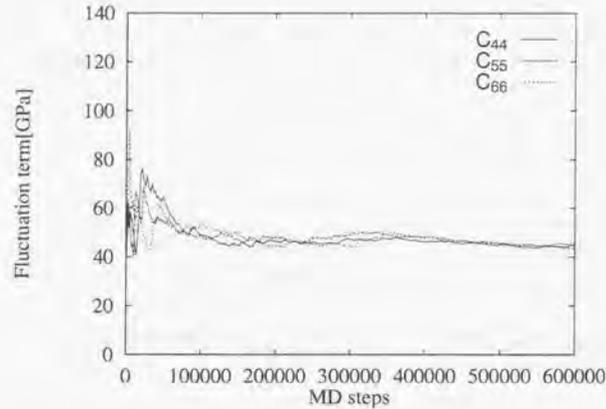


図 4.6: Convergent curve of the fluctuation term(1477K)

4.3.4 結論

内部変位を直接求める Martin の手法を分子動力学法 (Tersoff ポテンシャル) に適用した弾性定数算出法により、シリコン結晶のダイヤモンド構造固有の内部変位の影響を明らかにした弾性定数の算出が可能になった。結果を、応力・ひずみ曲線及び統計熱力学に基づいた fluctuation formula によって検証した。以下に得られた結果をまとめる。

- (1) 本論文の弾性定数算出法は低温 (特に 0K) では極めて妥当な結果を得ることができ、収束性が良いため非常に有効であることがわかった。高温では、熱のゆらぎによる誤差が生じるが妥当な値が得られ、同様に有効であることがわかった。
- (2) fluctuation formula の fluctuation 項が内部変位と熱のゆらぎによる効果であることを明らかにした。
- (3) fluctuation formula の収束性は低温では悪いが、高温では比較的良くなるため、高温での手法の有効性が高くなることがわかった。

4.3章では、Martin の手法を取り入れた本論文の手法を副格子を2つのみ含む結晶シリコンへの適用を行ったが、本論文の手法の大きな利点は統計集合に基づかないような任意の結晶構造へ適用が可能であるという点である。発展としてシリコン結晶・薄膜シリコンへの応用を4.4章、4.5章に述べる。

4.4 シリコン結晶への適用

従来の連続体力学より結晶結界を扱うことは可能であるが、結界の構造にまで踏み切った本質を捉えることは難しい。分子動力学は結界のような連続体で扱い難い問題に対して非常に成果を奏する手法である。本章では、シリコンの結界の不均質性が弾性的性質に及ぼす影響について検討する。また、原子系と連続体の変位の相違について考察する。複数の結晶粒をモデル化した場合、内部変位として、ダイヤモンド構造固有の内部変位以外に、結界固有の内部変位・2つの結晶粒同士の内部変位が生じると予測できるため、これに着目した。

原子応力について4.6章で別途検討した。

4.4.1 解析条件

解析対象として $\Sigma=3$ 対応結界を取り扱った。 $\Sigma=3, \theta=109.47^\circ$ 結晶結界は、文献の量子計算 [113] によると $x[112], y[111], z[\bar{1}10]$ 、 $x[\bar{1}12], y[111], z[1\bar{1}0]$ の方位のシリコン単結晶が図 4.7 のように結合されている形をとるものが安定である。左の結晶粒を A、右を B とする。モデルに周期性を持たせ、 $\Sigma=3, \theta=109.47^\circ$ 結晶結界で隔てられた層状の結晶粒を解析対象とした。

結界間の距離を $L_x/2=29.3\text{\AA}$ とし、計算範囲は $L_x = 58.66\text{\AA}, L_y = 18.86\text{\AA}, L_z = 7.71\text{\AA}$ である。これらを x, y, z 方向に周期的に並べた。 $L_x/2$ のパターンが x 方向に無限に並んでいる。原子個数は 416 個である。共役勾配法で最適化を行い、4.2章で提案した手法を用いて弾性定数・内部変位を求めた。

このような系では、ダイヤモンド構造固有の内部変位・結界固有の内部変位・2つの結晶粒同士の内部変位が生じると考えられる。

4.4.2 連続体モデル

本結界モデルは、弾性定数が異方性によって異なる A と B の2つの結晶粒を含むため、2つの結晶粒同士の内部変位が生じる。MD で求まる弾性定数は平均応力と平均ひずみを対応づける系全体の平均弾性定数なので、それぞれの結晶粒の弾性定数値と MD の値は直接比較できない。よって、完全結晶が2つ接された連続体モデルの平均弾性定数をあらかじめ求めて比較することによって、結界の効果を明らかにする。

また、連続体モデルにおいて4.3章で求めたダイヤモンド構造固有の内部変位を求め、MD の変位と比較することによって、結界固有の内部変位の存在を明らかにする。

$x[112], y[111], z[\bar{1}10]$ 及び $x[\bar{1}12], y[111], z[1\bar{1}0]$ の方位の結晶の弾性定数は式 (4.45) のような異方性を有する。± の + が $x[112], y[111], z[\bar{1}10]$ 系の弾性定数であり、- が $x[\bar{1}12], y[111], z[1\bar{1}0]$ 系である。

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & \pm C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & 0 & 0 & \mp C_{16} \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & \mp C_{16} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \mp C_{16} & C_{55} & 0 \\ \pm C_{16} & 0 & \mp C_{16} & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (4.45)$$

すべての成分についての比較は内部変位の考慮が必要で複雑なため、問題をわかりやすくするために、実際にモデルに変形を加えた場合を考えて比較した。

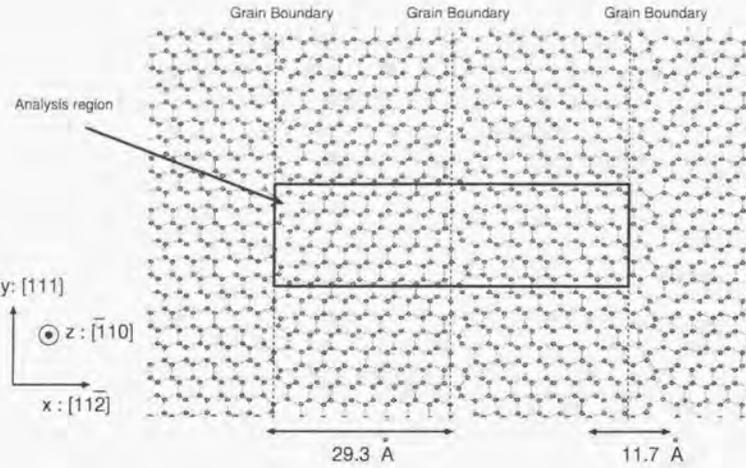


図 4.7: $\Sigma=3, \theta=109.47^\circ$ grain boundary model

表 4.8: Elastic constants of silicon grain model, $C_{44} = C_{2323}, C_{55} = C_{1313}, C_{66} = C_{1212}$ [GPa]

C_{11}	C_{22}	C_{12}	C_{13}	C_{44}	C_{55}	C_{16}
178.1	190.0	52.0	63.8	45.3	57.1	16.6

x 方向へ引張変形を加えた場合

x 方向へ引張変形を加えた場合は系は周期境界条件の設定により、図 4.8 のような変形をする。つまり、2 つの結晶粒の異方性により、領域内にひずみ γ_{xy} が生じ、以下のような応力・ひずみ関係が成立する¹¹⁾。

$$\sigma_x = C_{11}\epsilon_x \pm C_{16}\gamma_{xy} \quad (4.46)$$

$$\sigma_y = C_{12}\epsilon_x \quad (4.47)$$

$$\sigma_z = C_{13}\epsilon_x \mp C_{16}\gamma_{xy} \quad (4.48)$$

$$\tau_{xy} = C_{44}\gamma_{xy} \pm C_{16}\epsilon_x = 0 \quad (4.49)$$

τ_{xy} はゼロになるので、式(4.50)の関係が成り立ち、系中にひずみ分布 γ_{xy} が生じることがわかる。これらを式(4.46)～(4.48)に代入することによって式(4.51)を得る。

¹¹⁾ $\gamma_{xy} = 2\gamma_{xy}$ とする

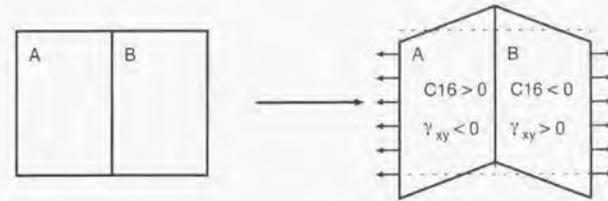


図 4.8: Deformation of $\Sigma=3, \theta=109.47^\circ$ grain model due to one axial stretch

$$\gamma_{xy} = \mp \frac{C_{16}}{C_{44}} \epsilon_x = \mp \alpha \epsilon_x \quad (4.50)$$

$$\begin{aligned} \sigma_x &= C_{11}^* \epsilon_x = \left(C_{11} - \frac{C_{16}^2}{C_{44}} \right) \epsilon_x \\ \sigma_y &= C_{12}^* \epsilon_x = C_{12} \epsilon_x \\ \sigma_z &= C_{13}^* \epsilon_x = \left(C_{13} + \frac{C_{16}^2}{C_{44}} \right) \epsilon_x \end{aligned} \quad (4.51)$$

$C_{11}^*, C_{12}^*, C_{13}^*$ は系の平均弾性定数に対応する。 $C_{11}^*=172.0, C_{12}^*=52.0, C_{13}^*=69.9$ [GPa] となる。次に原子変位を考える。4.3章の結果によりシリコン結晶にはダイヤモンド構造固有の内部変位が生じることがわかっている。両結晶方位で座標変換により式(4.52)となる¹²⁾。

$$Z_{ij} = \begin{pmatrix} \pm Z_{11} & 0 & \mp Z_{11} & 0 & 0 & -Z_{12} \\ -Z_{12} & Z_{22} & -Z_{12} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -Z_{12} & \mp Z_{11} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.52)$$

$Z_{11} = 0.3743[\text{\AA}], Z_{12} = 0.265[\text{\AA}], Z_{22} = 0.53[\text{\AA}]$ によって、予測されるダイヤモンド構造固有の内部変位 U_z^i は、微小変形ならば式(4.21)より以下の値になる。

$$U_z^i = \pm Z_{11}^* \epsilon_x = \pm \left(Z_{11} - \frac{C_{16}}{C_{44}} Z_{12} \right) \epsilon_x \quad (4.53)$$

$$U_y^i = -Z_{12}^* \epsilon_x = -Z_{12} \epsilon_x \quad (4.54)$$

$$U_z^e = 0.0 \quad (4.55)$$

一方、弾性変形による変位は γ_{xy} を考慮して以下の値になる。

$$U_x^e = \epsilon_x x \quad (4.56)$$

$$U_y^e = \int \gamma_{xy} x dx \quad (4.57)$$

¹²⁾ 4.3章と同様、一つの結晶粒のなかで、どちらの面心立方格子に属するかで土がある。

弾性変形による変位と内部変位を合わせれば原子の変位が予測できる $U = U^e + U^i$ 。ただし、これは境界近傍の不均質性を全く考慮に入れない場合の変位値である。逆に、MD 計算の全変位から、連続体で予測される変位 U を引けば、粒界特有の内部変位が得られることになる。

U^e, U^i の図 4.7 の x 軸方向の分布を図 4.9, 4.10 に示す。ひずみを 0.001 に設定した。 U_x^e は値が大きいので省略しているが、x に対する単調な一次関数である。± は属する面心立方格子に依存する (4.3 章参照)。

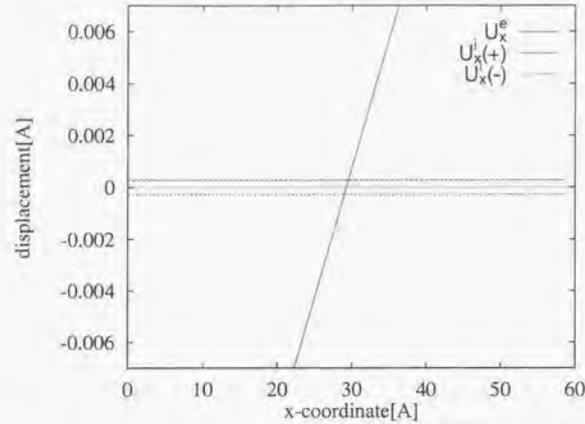


図 4.9: Elastic displacement U_x^e and internal displacement U_x^i of continuum model

せん断ひずみ γ_{xy} を加えた場合

同様にせん断ひずみ γ_{xy} を加えた場合は、領域内にひずみ ϵ_x が生じる。

$$\begin{aligned} \sigma_x &= C_{11}\epsilon_x \pm C_{16}\gamma_{xy} = 0, \\ \sigma_y &= C_{12}\epsilon_x \\ \sigma_z &= C_{13}\epsilon_x \mp C_{16}\gamma_{xy} \\ \tau_{xy} &= C_{44}\gamma_{xy} \pm C_{16}\epsilon_x \end{aligned}$$

これより、平均弾性定数 $C_{66}^*, C_{20}^*, C_{30}^*$ が求まる。

$$\begin{aligned} \epsilon_x &= \mp \frac{C_{16}}{C_{11}} \gamma_{xy} = \beta \gamma_{xy} \\ \sigma_y &= \mp C_{20}^* \gamma_{xy} = \mp \frac{C_{12}C_{16}}{C_{11}} \gamma_{xy} \end{aligned}$$

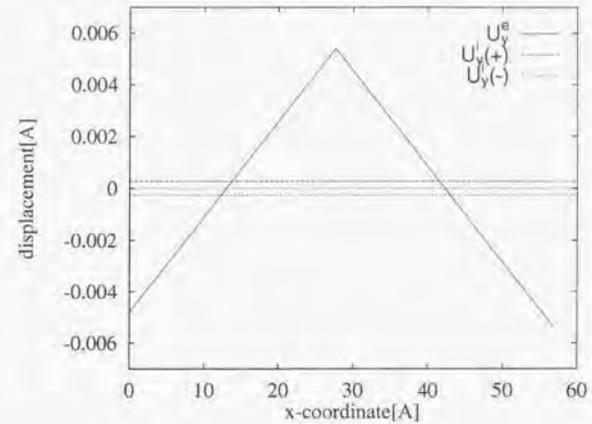


図 4.10: Elastic displacement U_y^e and internal displacement U_y^i of continuum model

$$\begin{aligned} \sigma_x &= \mp C_{36}^* \gamma_{xy} = \mp \left(C_{16} + \frac{C_{16}C_{13}}{C_{11}} \right) \gamma_{xy} \\ \tau_{xy} &= C_{66}^* \gamma_{xy} = \left(C_{66} + \frac{C_{16}^2}{C_{11}} \right) \gamma_{xy} \end{aligned}$$

同様な手順で、他の平均弾性定数も求めた。

4.4.3 結果

本論文の弾性定数算出法を用いて得られた粒界モデルの弾性定数と原子変位 (弾性ひずみ変位 + 内部変位) の結果を示す。

弾性定数

弾性定数を表 4.9 に連続体モデルの平均弾性定数値と比較して示す。Born 項と Relax 項についても示す。4.4.2 章にも述べた通り、本手法で得られる弾性定数値は平均応力と平均ひずみをむすびつける量であるため、連続体モデルの平均弾性定数と比較しなければならない。ただし、粒界固有の内部変位は予測できないため、連続体モデルの Relax 項には、ダイヤモンド構造固有の内部変位による効果と 2 結晶粒の相対変位の効果を含ませた。

$$C_{ij}^{MD} = \begin{pmatrix} C_{11}^{MD} & C_{12}^{MD} & C_{13}^{MD} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12}^{MD} & C_{22}^{MD} & C_{23}^{MD} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13}^{MD} & C_{23}^{MD} & C_{33}^{MD} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44}^{MD} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55}^{MD} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66}^{MD} \end{pmatrix} \quad (4.58)$$

表 4.9: Elastic constants of grain boundary model : () are the value of continuum model [GPa]

	C_{11}^{MD}	C_{22}^{MD}	C_{33}^{MD}	C_{12}^{MD}	C_{13}^{MD}	C_{23}^{MD}	C_{44}^{MD}	C_{55}^{MD}	C_{66}^{MD}
Born	225.1 (228.2)	246.2 (256.6)	215.6 (228.2)	23.8 (18.6)	41.2 (47.0)	21.0 (18.6)	62.0 (62.1)	81.7 (90.6)	65.2 (62.1)
Relax.	-55.7 (-56.2)	-63.6 (-66.7)	-55.1 (-56.2)	31.7 (33.3)	23.1 (22.8)	30.5 (33.3)	-24.0 (-21.5)	-33.8 (-39.4)	-21.3 (-18.2)
Total	169.3 (172.0)	182.7 (190.0)	160.4 (172.0)	55.5 (52.0)	64.3 (69.9)	51.5 (52.0)	38.0 (40.4)	47.9 (51.0)	43.9 (43.7)

内部変位

内部変位には、2つの結晶粒の内部変位と、4.3章で述べたダイヤモンド構造固有の内部変位と、不均質な粒界近傍の内部変位が含まれると考えられる。ここでは、4.4.2章の連続体モデルで検討した ε_x が加わった引張の場合について検討する。

MD のひずみは平均ひずみであるから、弾性変形による変位は微小変形において、

$$\begin{aligned} u_x^e &= \varepsilon_x x \\ u_y^e &= 0 \end{aligned} \quad (4.59)$$

内部変位は

$$\begin{aligned} u_x^i &= Z_{11}^{MD} \varepsilon_x \\ u_y^i &= Z_{21}^{MD} \varepsilon_x \\ u_z^i &= Z_{31}^{MD} \varepsilon_x \approx 0 \end{aligned} \quad (4.60)$$

原子変位は $\mathbf{u} = \mathbf{u}^e + \mathbf{u}^i$ となる¹³。

¹³ MD の値を小文字で、連続体モデルの値を大文字にした

図 4.11.4.12 に $u_x^e, u_y^e, u_z^e, u_x^i$ の x 方向の分布を示す ($\varepsilon_x = 0.001$)。 u_x^e は値が大きいため省略しているが、x に対する単調な一次関数である。原子変位 \mathbf{u} から、連続体モデルの変位 \mathbf{U} を引いた $\Delta \mathbf{u}$ の x 方向分布を図 4.13.4.14 に示す。

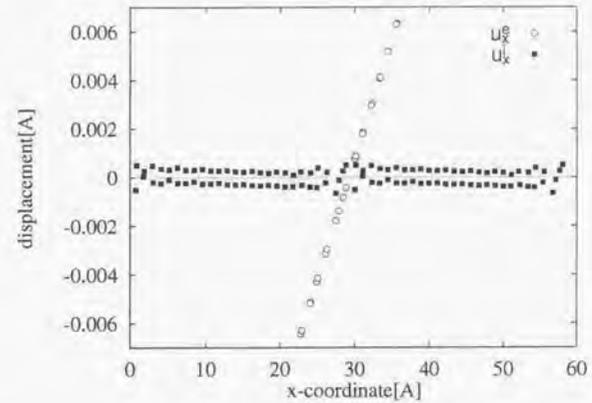


図 4.11: Elastic displacement u_x^e and internal displacement u_x^i of MD model

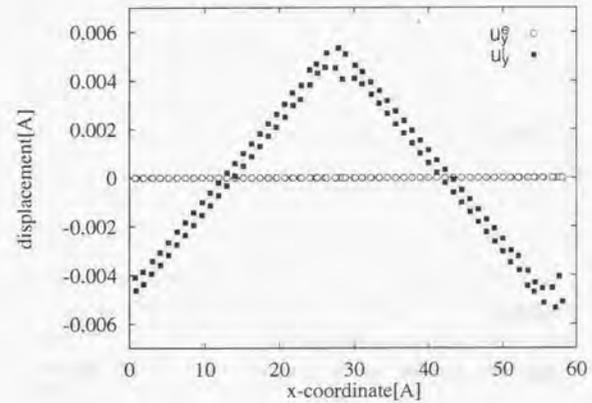


図 4.12: Elastic displacement u_y^e and internal displacement u_y^i of MD model

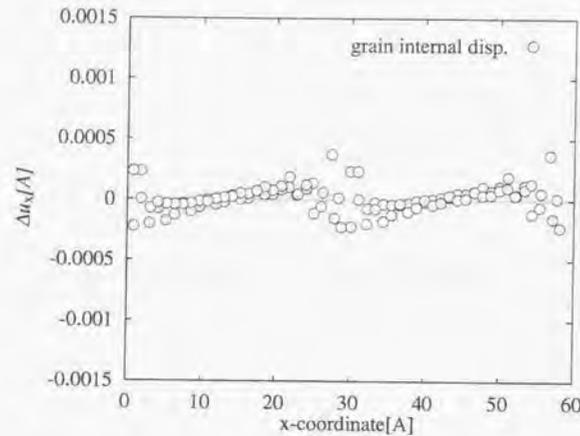


図 4.13: Internal displacement of grain boundary (Δu_x)

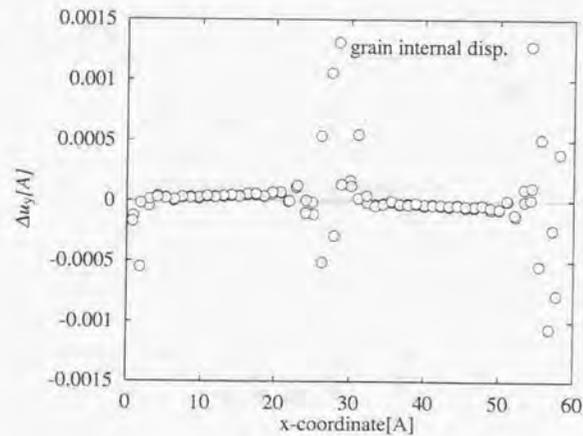


図 4.14: Internal displacement of grain boundary (Δu_y)

4.4.4 考察

弾性定数値の検証

系に実際に変形を加え、応力ひずみ曲線より弾性定数を計算して、本弾性定数算出法の妥当性を検証する。
 $\epsilon_x = 1.0 \times 10^{-3}$ の引張と、 $\gamma_{xy} = 2.0 \times 10^{-3}$ のせん断によって得られた平均弾性定数値を弾性定数算出法で得られた値と比較して表 4.10 に示す。最大誤差は 3% 程度であり、正確に弾性定数が求まっていることがわかる。

表 4.10: Verification of the elastic constants by deformation test

	C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{66}
Our method	169.3	55.5	64.3	43.9
Deformation test	170.0	54.4	64.8	44.0

弾性定数値について

連続体モデルとの比較として、弾性定数の変化率 α を定義する。小文字が MD の値、大文字は連続体モデルの値を示す。

$$\alpha_{ij}^x = \frac{c_{ij}^x - C_{ij}^x}{C_{ij}^{total}} \quad (4.81)$$

x には、born, relax, total のいずれかが入る。弾性定数の各項の α_{ij} の値を表 4.11 に示す¹⁴。

表 4.11: Variation in elastic constants : $\alpha_{ij} \times 100$

	α_{11}	α_{22}	α_{33}	α_{12}	α_{13}	α_{23}	α_{44}	α_{55}	α_{66}
Born	-1.8	-5.5	-7.3	+9.9	-8.4	+4.6	-0.1	-17.9	+7.5
Relax	+0.3	+1.7	+0.6	-3.3	+0.4	-5.5	-6.2	+11.2	-7.0
Total	-1.5	-3.8	-6.7	+6.6	-8.0	-1.0	-6.1	-6.0	+0.5

不均質な粒界の効果によって、弾性定数は低下することがわかる。低下においては Relax 項 (内部変位の効果) も関与するが、Born 項の影響が比較的大きい。これは、粒界近傍の結晶構造の乱れにより、単純に原子結合状態 (原子配列) が変化した効果である。原子結合状態の変化による内部変位の発生の影響は比較的小さいことがわかった。弾性定数値の低下量が小さいのは、ここで取り扱った粒界は非常に安定なため、粒界部の不均質性の影響が小さいからであると考えられる。

そこで、本モデルより粒界近傍より原子を抜き取り、粒界構造を故意に不安定にしたモデルを作成して弾性定数の低下傾向を調べた。図 4.15 に、作成した model1 と model2 の図 4.7 と同じ方向からの原子構造図を

¹⁴ C_{26}, C_{36} については、2 つの粒界で平均されてゼロになっているため比較できなかった。

示す。比較のため、原子を抜き取る前の安定な原子構造図も model0 として示した。model1 は、粒界近傍の原子を 6 個抜き取り、バリネロ・ラーマン法で応力がゼロになるように形状の緩和を行ったモデルである。model2 は、同様に粒界近傍の 6 原子を抜き取るが、形状の緩和を行わなかったモデルである。よって、model2 は 1[GPa] 程度の高い引張の真性応力を有する。

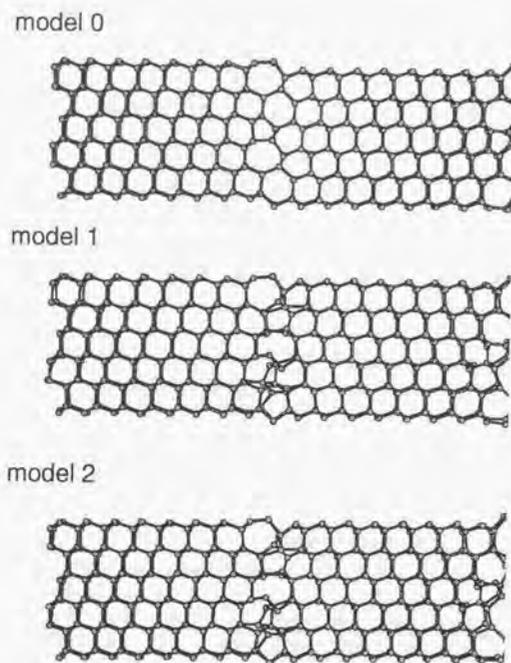


図 4.15: The atomic structures of unstable grain boundary

図 4.16 に各モデルの弾性定数の変化率 α_{ij} 値を示す。model1 は model0 とほぼ同様な弾性定数値となるが、model2 は著しく低下することがわかる。弾性定数低下に及ぼす結合強さ (Born 項) と内部変位 (Relax. 項) の影響を調べるために、各モデルの Born 項、Relax 項の変化率 α_{ij} を図 4.17、図 4.18、図 4.19 に示す。model1 の born 項は model0 より大きくなり、Relax. 項は小さくなる。このため、全体の値はほぼ同じになる。model2 の born 項は model0 より若干小さい。しかしながら Relax. 項は著しく小さく、特に model2 の軟化は内部変位の効果が支配的であることがわかる。

model1 の共有結合数 (結合距離が 2.5\AA 以下の結合数) とそれ以外の非共有結合数を model0 と比較したものを表 4.12 に示す。結合状態の不均質性の増加のため、model0 に比べて共有結合数は減少するが、非共有結合数は著しく増大することがわかる。また、原子一個あたりの体積を比較すると model1 は 20.05\AA^3 、model0

は 20.36\AA^3 となり、model1 がより密な構造になっていることがわかる。よって、model1 がより密な構造と多くの結合数を有するため、born 項 (結合強さ) が増すと考えられる。一方、Relax. 項 (内部変位の影響) は結晶の構造の不均質性を反映するものであるため、粒界の不均質性により減少すると考えられる。

model2 の共有・非共有結合数を表 4.12 に示す。model1 に比べて結合数が減少していることがわかる。原子一個あたりの体積は 20.66\AA^3 となった。これは、形状の緩和を行わなかったためである。よって、結合数の減少と粗な構造が born 項を減少させ、さらに不均質性の増大により Relax. 項 (内部変位の影響) が減少すると考えられる。また、真性応力によって弾性定数が応力依存で低下する効果も含まれると考えられる。これは、単軸の引張の MD 計算よりおよそ 5% 程度であることがわかっている。

表 4.12: The number of covalent and non-covalent bonds

	model0	model1	model2
Covalent bond	824	789	785
Non-covalent bond	8	136	112

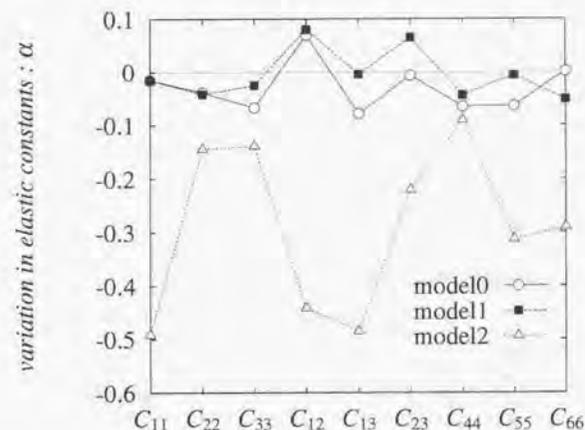


図 4.16: Variation in elastic constants

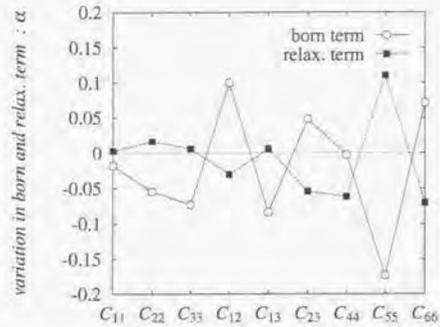


図 4.17: Variation in born and relax. term (model0)

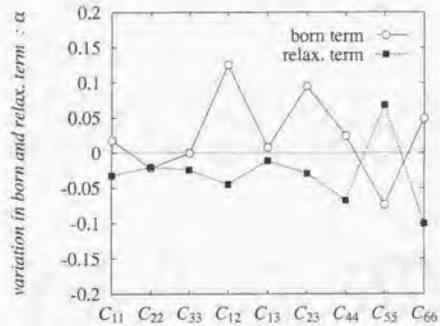


図 4.18: Variation in born and relax. term (model1)

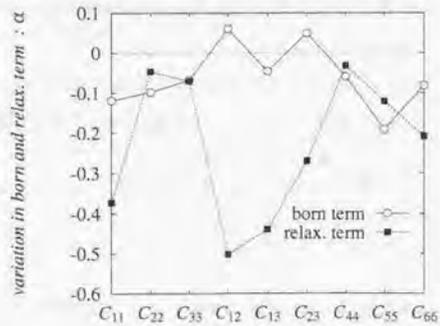


図 4.19: Variation in born and relax. term (model2)

原子変位について

x 方向に引張を加えた場合について、連続体モデルと MD の結果を比較する。図 4.9 と図 4.11 の比較、及びその差をとった図 4.13 より、連続体モデルは MD の x 方向変位を正確に予測できていることがわかる。また、粒界部は不均質な結晶構造を反映して特有な内部変位が生じていることがわかる。

図 4.10 と図 4.12 の比較、及びその差をとった図 4.14 より、連続体モデルの y 方向変位の和は MD の y 方向内部変位に等しいことがわかる。また、MD では考慮できない連続体モデルで生じる系内のひずみ γ_{xy} による変位が、MD においては内部変位によって表現されていることがわかる。これは、Martin の手法の仮定において、ひずみは系内で均質としているため、系内に生じるひずみ分布 ($\pm\gamma_{xy}$) による変位が内部変位に含まれてしまうためである (4.2.1 章参照)。図 4.13 同様、粒界部に特有な内部変位が生じていることがわかる。特に粒界部 10Å に生じる。

以上の結果より、MD と連続体モデルの変位の対応について図 4.20 のような関係が成り立つと考えられる。MD の内部変位には、セル内部の異なる結晶方位を持つ 2 つの結晶粒の内部変位 (連続体ではひずみで定義される) とダイヤモンド構造固有の内部変位、粒界の不均質構造固有の内部変位が含まれることがわかった。

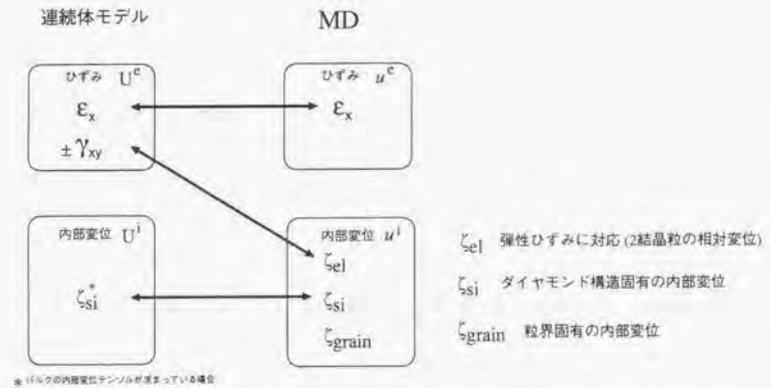


図 4.20: The relationship between atomistic and continuum displacements

4.4.5 結論

シリコン結晶粒界を含む系について、本論文で提案した Martin の手法を含む弾性定数算出法を適用した。内部変位にはダイヤモンド構造固有の内部変位以外に、2つの結晶粒起因の内部変位と粒界構造固有の内部変位が含まれることを明らかにし、その影響を考慮して弾性定数を求め、連続体モデルの値と比較した。以下に得られた結果をまとめる。

- (1) 結晶粒界を含む系は粒界の不均質な原子構造の影響を受けて弾性定数が低下する。低下量は粒界の結合状態と不均質性に依存することがわかった。
- (2) 結晶粒界部では、原子構造の不均質性により特有な内部変位が発生することがわかった。
- (3) Bron 項は、粒界の結合状態を反映し、Relax 項は粒界の不均質性を反映して弾性定数を低下させることがわかった。

4.5 シリコン薄膜への適用

半導体分野で扱われる薄膜は $1\mu\text{m}$ 以下の厚さであり、バルクと異なる弾性的性質(ヤング率等)を有することが報告されている [114]。その原因として多くは薄膜がバルクと異なる結晶組織(アモルファス・多孔性・結晶粒)を持つことが挙げられる。これらの薄膜の弾性的性質を測定することは、半導体デバイスに生じる応力を予測する上でも意義が大きく、多くの研究がなされている [115]。

さらに、薄膜化が進み数十 nm オーダとなると、今度は薄膜が連続体力学で取り扱う範囲を越えてしまう可能性が生じる。現実には、近年の半導体プロセスでは微細技術の進歩により取り扱う薄膜は、数十 nm オーダ以下となりつつある。よって、連続体近似が可能な境界を明らかにし、数 nm に薄膜化した領域でどのような特異な現象が起こるのかを予測することは非常に意義が大きい。

本章では、連続体で扱えない可能性が生じる数十 nm ~ 数 nm の薄膜に現れる特異な現象の予測を行なうために、4.2章の手法を用い、薄膜シリコンの弾性的性質を求めた。薄膜をモルタル化した場合、内部変位としてダイヤモンド構造固有の内部変位と表面近傍の不均質性による内部変位が生じると予測されるため、これを考慮した。また、表面方向(ここでは x 方向)に自由境界条件を用いることによって、表面方向のひずみが定義できなくなるため生じると予測される内部変位についても考慮した。最後に薄膜の弾性定数の膜厚依存性を調べることによって薄膜化に伴う弾性定数変化について調べた。

4.5.1 解析条件

(001) 面を自由表面にもつ薄膜シリコンを対象に分子動力学解析を表 4.13 の条件で行なった。温度は熱振動の影響を小さくするために低温 (300K) に設定した。Parinello-Rahman 法で応力がゼロになるように形状の緩和を十分に行なうと、表面原子は再配列を起こす。図 4.21 に再配列後の厚さ 1.6nm の薄膜シリコンを [100] 方向から見た図を示す。その状態を初期として温度一定で原子の平均位置を求め、平均原子位置での弾性定数の算出を行った。

表 4.13: Analysis condition of thin silicon film

potential	modified Tersoff
crystal orientation	$x[100], y[010], z[001]$
difference equation	Verlet algorithm $\Delta t = 5\text{fs}$
temperature	$T=300\text{K}(\text{constant})$
number of atoms	$144(4 \text{ layers}) \sim 864(24 \text{ layers})$
boundary condition	x, y -periodic boundary, z -free boundary

4.5.2 連続体モデル

薄膜を連続体近似したモデルを検討し、MD の結果と比較する。薄膜の設定において x 方向に自由境界条件を用いた。MD ではひずみをセルの形状マトリックスによって定義しているため、自由境界条件を用いると、その方向に関するひずみ(ここでは $\epsilon_x, \gamma_{xz}, \gamma_{yz}$)が定義できなくなる。 ϵ_x を定義しないので、 ϵ_x による変位は 4.4章と同様、内部変位に含まれてしまう。

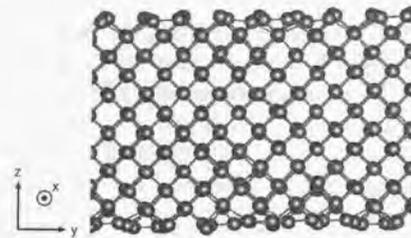


図 4.21: Thin silicon film with (001) surface

MDによって求まる弾性定数をバルクの値と比較するために、連続体モデルの平均弾性定数を求める。薄膜を弾性体と考えると、面方位は[100][010]系なので

$$\sigma_x = C_{11}\epsilon_x + C_{12}\epsilon_y + C_{13}\epsilon_z \quad (4.62)$$

$$\sigma_y = C_{12}\epsilon_x + C_{22}\epsilon_y + C_{23}\epsilon_z \quad (4.63)$$

$$\sigma_z = C_{13}\epsilon_x + C_{23}\epsilon_y + C_{33}\epsilon_z \quad (4.64)$$

$$\tau_{xy} = C_{66}\gamma_{xy} \quad (4.65)$$

今、 σ_z は常にゼロだから、

$$\epsilon_z = -\frac{1}{C_{33}}(C_{13}\epsilon_x + C_{23}\epsilon_y) \quad (4.66)$$

MD系では ϵ_z が定義されていないから、

$$\sigma_x = C_{11}^*\epsilon_x + C_{12}^*\epsilon_y = \left(C_{11} - \frac{C_{13}^2}{C_{33}}\right)\epsilon_x + \left(C_{12} - \frac{C_{13}C_{23}}{C_{33}}\right)\epsilon_y \quad (4.67)$$

$$\sigma_y = C_{12}^*\epsilon_x + C_{22}^*\epsilon_y = \left(C_{12} - \frac{C_{13}C_{23}}{C_{33}}\right)\epsilon_x + \left(C_{22} - \frac{C_{23}^2}{C_{33}}\right)\epsilon_y \quad (4.68)$$

$$\tau_{xy} = C_{66}^*\gamma_{xy} = C_{66}\gamma_{xy} \quad (4.69)$$

薄膜の弾性定数とバルクの値を比較する際は平均弾性定数 C_{ij}^* を使う必要がある。

4.5.3 結果

はじめに、代表的なモデルとして1.6nmの薄膜シリコンについての弾性定数を求め、結晶シリコン(バルク)の値との変化を詳細に調べる。次に薄膜厚さによる弾性定数の依存性について検討する。

1.6nm厚の薄膜シリコンの弾性定数

表 4.14: Elastic constants of thin silicon film (1.6nm in thickness) [GPa] () is the value of continuum model

	Relax	Born	Total
$C_{11}^* = C_{22}^*$	-44.7 (-39.8)	135.4 (139.1)	90.6 (99.3)
C_{12}^*	-40.1 (-39.8)	71.5 (74.4)	31.4 (34.6)
C_{66}^*	-46.6 (-47.6)	109.3 (114.3)	62.6 (66.7)

表 4.14に薄膜シリコンの弾性定数の結果を、緩和弾性定数、局所弾性定数と併せて示す。()は連続体モデルの値である。連続体モデルのRelax.項の値は、ダイヤモンド構造固有の内部変位と、z方向のひずみを考慮できないために生じる内部変位の影響を含ませた。

薄膜シリコンは表面構造(Born項)と内部変位の影響(Relaxation項)を受け、結晶シリコンに較べて軟化していることがわかる。これは表面付近の原子の不均質な表面構造とそれに伴う内部変位の効果によると考えられる。つまり、表面は原子の結合がなくなるためにバルクと異なる性質を持つ。また、薄膜表面原子は表面外方に対して自由に変位できるため、この変位によって弾性的に軟らかくなると考えられる。詳細は4.5.4章で考察する。

弾性定数の薄膜厚さ依存性

膜厚を1nm~13nm(4~48層)に変化させたときの弾性定数変化を図4.22に C_{11}, C_{12}, C_{66} について示す。また、連続体モデルの値を右端に示した。膜厚が薄くなる程、値が減少し、バルクの値から遠ざかる傾向を持ち、0~5nm付近はその傾向が大きいことがわかる。

次に、局所弾性定数と緩和弾性定数の膜厚による変化(C_{11}, C_{12}, C_{66})をそれぞれ図4.23, 4.24に示す。同様に連続体モデルの値を右端に示した。局所弾性定数は、弾性定数の傾向と同様に0~5[nm]で減少する。 C_{11} の緩和弾性定数についても同様な傾向が見られた。一方 C_{12}, C_{66} の緩和弾性定数は減少しない。

内部変位テンソル

図4.25に内部変位テンソル Z_{11}, Z_{31} の薄膜厚さ方向の分布を示す¹⁵。 Z_{11} とはひずみ ϵ_x に対するx方向の内部変位、 Z_{31} とはひずみ ϵ_y に対するz方向の内部変位で、結晶シリコンの場合、[100][010]の面方位ではどちらもゼロになるが、 D_{31} は膜厚方向に線形に、 D_{11} は表面付近で値を持つ。

図4.26に内部変位テンソル Z_{16}, Z_{36} を示す。 Z_{16} とはひずみ γ_{xy} に対するx方向の内部変位である。 Z_{36} はひずみ γ_{xy} に対するz方向の内部変位である。結晶シリコンの場合、 $Z_{36} = \pm 0.45869[\text{\AA}]$ (式(4.44))になる。結晶シリコンの値も図中点線で示す。両方ともに、特に表面付近で、結晶シリコンと異なる値になる傾向がある。

¹⁵ $Z_{21} \approx Z_{11}$

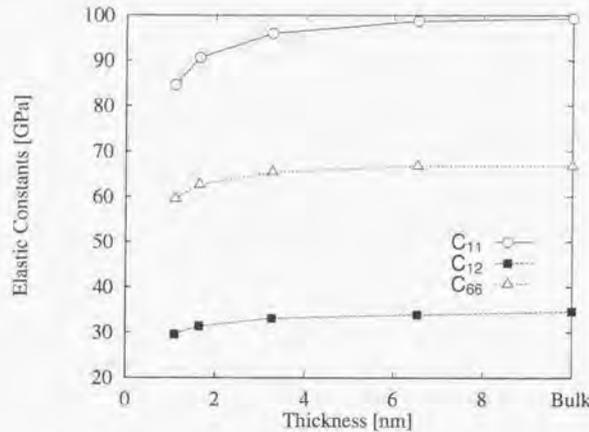


図 4.22: The thickness dependence of thin film's elastic constants

4.5.4 考察

薄膜シリコンの軟化について

薄膜シリコンの軟化現象を考察するために、膜厚方向(図4.21の z 方向)の原子弾性定数分布を求めた。図中横軸の両端が表面にあたる。 C_{11}, C_{12}, C_{44} についての分布をそれぞれ図4.27, 図4.28, 図4.29に示す。それぞれの局所弾性定数、緩和弾性定数も同時に示した。4.2.2章でも述べたが、原子弾性定数は、その原子が系全体の弾性定数に及ぼす影響を定性的に示したもので、マクロな弾性定数とは定義が異なる。

原子集合(ミクロ系)の弾性定数は連続体(マクロ系)とは違って均質とはならず、不均質に分布する。これは、その部分(ここでは表面)の弾性的性質が、他の部分と異なるということ、つまり原子系では構造に応じて、材料非線形が生じるということである。表面付近の原子弾性定数は膜の内部に比べ、一層目は非常に小さくマイナスになり、二層目は少し大きくなる傾向がある。この変動は原子層3層程度(0.3nm程度)までに及んでいる。原子弾性定数の平均が薄膜全体の弾性定数となることから、薄膜を軟らかくしているのは、表面から2~3層までの原子の効果が支配的であると結論できる。これは不均質な表面構造の効果と、変形が生じた際に表面原子が表面外方に自由に変位できることによる効果であり、不連続な原子系特有の現象である。 C_{44} については傾向が異なり、弾性定数はあまり変動しない。結晶シリコンと考えた場合のもとの内部変位が生じる方向が自由表面方向(z 方向)のため、比較的表面的影響を受けにくいものと考えられる。

弾性定数の膜厚依存性

図4.23, 4.24の局所弾性定数と緩和弾性定数の傾向より、薄膜化に伴う弾性定数の低下は膜厚に依存して、以下の2つのメカニズムによって生じると考えられる。第一に、薄膜全体に対する不均質な表面部分¹⁶⁾の割合が

¹⁶⁾ 表面構造は、表面で結合が途切れるため不均質である

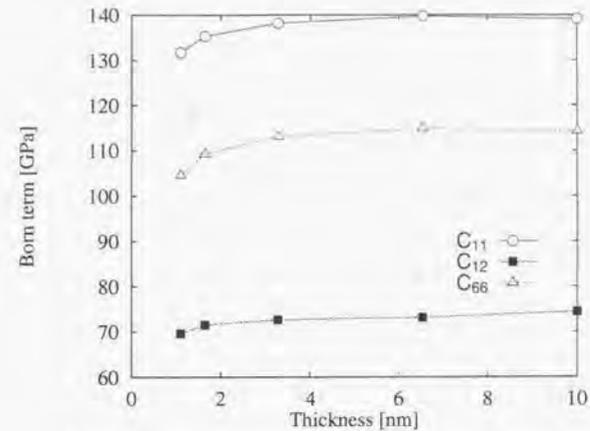


図 4.23: The thickness dependence of the thin film's born term

高くなり、表面原子の内部変位の影響を膜全体が受けるようになることによる弾性定数の低下。第二に、物質自体の性質が変化することによる弾性定数の低下。この領域では図4.23に示すように原子結合硬さを表す局所弾性定数が低下し、内部変位の効果と併せて薄膜の弾性定数を低下させる。さらに薄膜化が進むと最終的には薄膜は構造をなす、弾性定数はゼロになってしまうと考えられる。

内部変位テンソル

図4.25より、 Z_{31} が非常に大きな値をとることがわかる。これは、 x 方向の変形に対する z 方向の収縮(膨張)を示している。つまり、本計算手法では、 z 方向ひずみを定義しないため、 z 方向の原子変位は内部変位に含まれる。これは、粒界モデルで生じる2結晶粒によるひずみが内部変位によって表されるという結果と同様である。

図4.25, 4.26より、 Z_{11}, Z_{16} は結晶シリコンではゼロとなるが、薄膜表面の不均質性の影響を受けて、内部変位が生じている。 Z_{36} は薄膜内部ではバルク値(点線)とほぼ一致するが、 Z_{11}, Z_{16} と同様、表面の不均質性を反映して、表面付近では大きく乱れることがわかる。影響範囲は原子弾性定数と同様に3層程度に及ぶことがわかる。

4.5.5 結論

4.2章で定義した弾性定数算出手法を薄膜シリコンに適用した。内部変位には、ダイヤモンド構造固有の内部変位と表面の不均質性による内部変位以外に、表面方向のひずみを定義しないことによる内部変位が含まれることを明らかにした。これらの影響を考慮して弾性定数を求めた。得られた結論を以下に示す。

- (1) 薄膜の弾性定数は表面原子の構造不均質性(表面構造)とそれに伴う内部変位の影響を受けて低下することがわかった。また、表面の原子弾性定数・内部変位の変動は原子層3層程度に及ぶことがわかった。

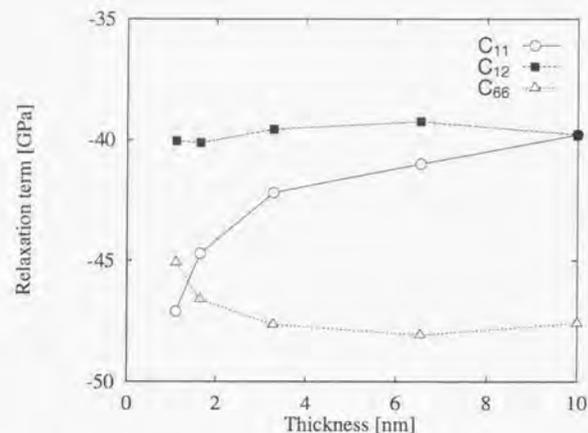


図 4.24: The thickness dependence of the thin film's relaxation term

(2) 膜厚の減少により、薄膜の弾性定数は低下することがわかった。これは表面部分の膜全体に対する割合が増加し、軟らかい表面の影響を受けるからである。

本論文で用いた分子動力学法はニュートン力学に基づくシミュレーションであるため、薄膜化に伴い現れると予想される量子効果の影響は予測できない。特に2nm以下のように薄膜が十分に薄くなると、量子効果によって、原子の結合状態は変化すると考えられるため、その影響がどの程度かは課題として残される。

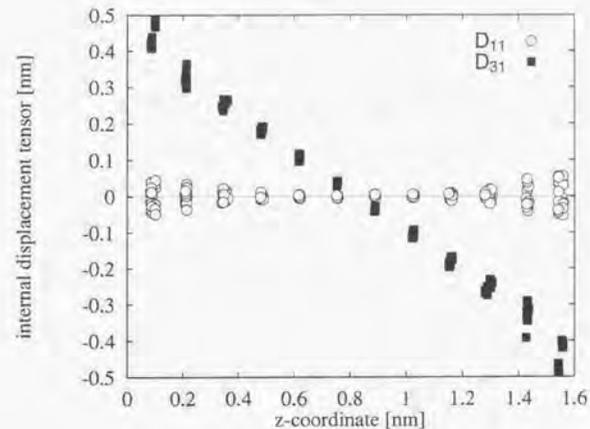


図 4.25: Distribution of Z_{11}, Z_{31}

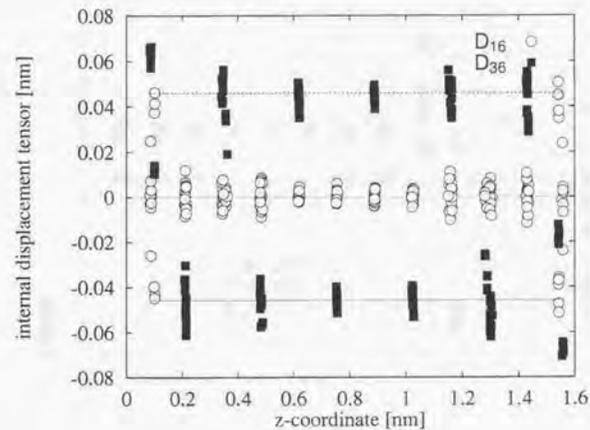


図 4.26: Distribution of Z_{16}, Z_{36}

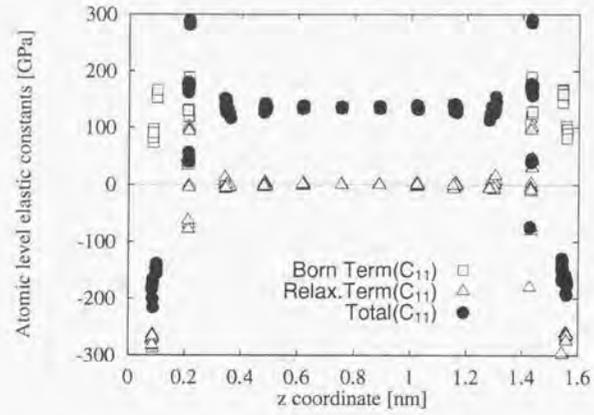


図 4.27: Atomistic elastic constant C_{11} distribution of the thin film in the direction of the thickness. (Born term and total term overlap each other in the center)

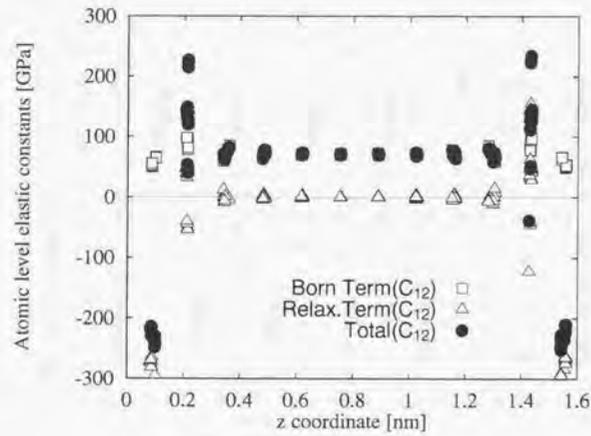


図 4.28: Atomistic elastic constant C_{12} distribution of the thin film in the direction of the thickness. (Born term and total term overlap each other in the center)

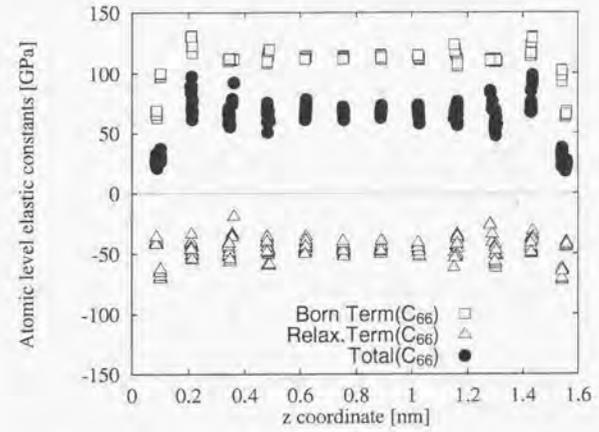


図 4.29: Atomistic elastic constant C_{44} distribution of the thin film in the direction of the thickness.

4.6 粒界への適用 (原子応力の有効性の検討)

4.2章の式(4.23)で定義された原子応力の不均質な構造 ($\Sigma=3, \theta=109.47^\circ$ 結晶粒界)への適用の有効性を検討する。原子系においては、力・エネルギーの非局所性より、連続体と同じ応力の定義が出来ない(4.1章参照)。特に非局所性が大きくなる不均質構造(粒界・表面)では、連続体の応力と離れた値になると考えられる。よって、特に粒界の原子応力分布について検討する。

4.6.1 解析条件

解析モデルは4.4章で対象とした $\Sigma=3, \theta=109.47^\circ$ 結晶粒界モデル(図4.7)と同様である。共役勾配法によって、十分に緩和させて初期状態を作成した後、変形を加えて、原子応力分布がどのように変化するかを求めた。原子応力は、変形による変化だけを見るために、変形後の値から変形前の初期状態の値を引いた値を評価した。

$$\sigma_{ij}^{\text{eff}} = \sigma_{ij}^t - \sigma_{ij}^0 \quad (4.70)$$

変形は4.3章と同様に、x方向の引張とxy面のせん断を行う。引張は、x方向のみの形状マトリックス h_{11} (式2.6参照)を変化させて、他は拘束した。せん断は h_{12} のみを変化させた。格子マトリックスを変化させた後、共役勾配法によって構造の最適化を行った。

4.6.2 結果

引張変形

$\varepsilon_x = 1.0 \times 10^{-3}$ の引張の結果、系全体の応力は $\sigma_x=170.0$ [MPa], $\sigma_y=54.4$ [MPa], $\sigma_z=64.8$ [MPa]となった。この値は4.4章で計算した弾性定数値 ($C_{11}^{MD}=169.3$ [GPa], $C_{12}^{MD}=55.5$ [GPa], $C_{13}^{MD}=64.3$ [GPa])とほぼ対応する。

x方向の全原子の原子応力分布を図4.30に示す。応力が乱れている部分が粒界部に相当する。式(4.51)による連続体モデルの予測応力も同時に点線で示す。

せん断変形

$\gamma_{xy} = 2.0 \times 10^{-3}$ のせん断の結果¹⁷、系全体の応力は $\sigma_{xy}=88.0$ [MPa]となり、他の成分はほぼゼロになった。この値は前節で計算した弾性定数値 ($C_{66}^{MD}=43.9$ [GPa])とほぼ対応する。

また、x方向の原子応力分布を図4.31に示す。応力が乱れている部分が粒界部に相当する。式(4.58)の連続体モデルの予測応力も同時に点線で示す。

4.6.3 考察

粒界周辺は原子応力の非局所性によって、乱れた値となることがわかる。しかし、結晶粒内はほぼ一定となり、系の応力状態を表していると考えられる。

¹⁷ γ_{xy} は工学ひずみ。 $\gamma_{xy} = 2\varepsilon_{xy}$

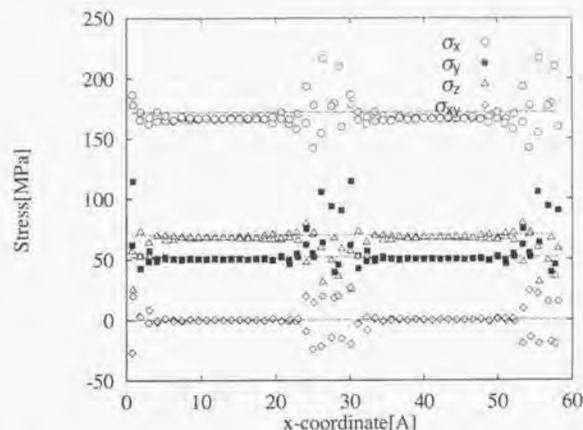


図4.30: The distribution of atomistic stress after $\varepsilon_x = 1.0 \times 10^{-3}$ stretch deformation

引張変形の応力分布は連続体モデルの一種応力場とほぼ一致する。粒界部分は乱れた原子構造をとるため物性が結晶粒内と大きく異なり、その影響が応力の非局所性のため10Å程度にわたって広がっていると考えられる。

せん断変形については、 σ_y, σ_z の系全体の値はゼロであるが、原子応力は連続体モデルの予測通り、セル内で±の分布を持っていることがわかる。

応力はひずみの定義には関係なく、力学的な釣り合いでも決定される量である(2.3章)。これは、Martinの定義において、応力が内部変位/ひずみの定義に依存しない量であるということと等価である。よって、原子応力は非局所性の問題は生じるが、ひずみとは異なり系の応力状態を連続体モデルと同様に表現できていると考えられる。

4.6.4 結論

粒界モデルに変形を加え、生じる原子応力分布を求めた。結果を以下にまとめる。

- (1) 原子応力は不均質な結晶構造部では、非局所性の問題により乱れるが、完全結晶部分では、系の応力分布を正確に表現している。
- (2) 定義された原子応力は非局所性が存在しないような均質な部分では、系の応力状態を連続体と同様に表現するため、有効である。

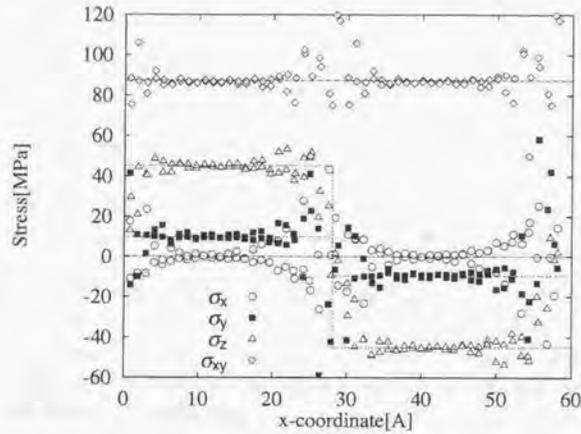


図 4.31: The distribution of atomistic stress after $\gamma_{xy} = 2.0 \times 10^{-3}$ shear deformation

4.7 結言

原子系と連続体との最も大きい違いは、原子系では原子が離散的にかつ不均質に配列するが、連続体では無限小の物質点が均質に連続的に存在しているという点である。このため、原子変位と連続体の変位は異なり、ひずみが変位から定義できなくなる。

原子領域にひずみの定義を持ち込む場合、あるひずみを規定する最小単位領域の設定が必要になる。ひずみはその領域内で一定であり、応力も、領域の平均応力となる。この時、原子変位はひずみに線形にならず、内部変位が生じる。内部変位は応力には影響しないが、弾性定数に影響する。連続体は無限に細かい物質点の集合であるため、ひずみも応力も局所量として定義され、内部変位も存在しない。

この問題に対して、従来の統計熱力学的手法では個々の原子の力学的特性が扱えないため、原子系特有の内部変位を扱うことができる Martin の手法を分子動力学法 (Tersoff ポテンシャル) に適用し、内部変位の影響を考慮した原子系の弾性定数算出法を作成した。

定義した手法を適用した結論を示す。

- 結晶シリコンへの適用結果から、本論文の弾性定数算出法によって、ダイヤモンド構造固有の内部変位の効果が明らかになった。また、*fluctuation formula* に対して取束が速いなどの手法の有効性を示した。
- 不均質な原子構造を含むシリコン結晶粒界への適用結果から、不均質な粒界が弾性定数を低下させることを示した。また、結晶粒界部で特有の内部変位が生じることがわかった。
- 薄膜シリコンへの適用結果から、薄膜の弾性定数が不均質な表面の影響を受けて低下することがわかった。また、表面部で特有の内部変位が生じることがわかった。
- Martin の手法を拡張させ、原子レベルの原子応力・原子弾性定数を定義した。原子応力をシリコン粒界へ適用し、不均質な粒界部では非局所性の問題により原子応力と連続体の応力は異なるが、均質な完全結晶部分では、原子応力は系の応力分布を連続体と同様に表現することがわかり、均質な系における原子応力の有効性が確認された。

第 5 章

有限要素法 - 分子動力学結合手法

第 5 章 有限要素法 - 分子動力学結合手法

第 2,3 章では、分子動力学のシミュレータを作成し、妥当性を立証した。第 4 章では、原子系の弾性的性質と連続体の共通点・相違点を明らかにした。分子動力学と有限要素法を結合する上での問題は、原子系と連続体の“変位・ひずみ”の違いと原子応力の非局所性である。原子系では、原子の変位はひずみに線形にはならず、それぞれ最も安定な位置に移動する。原子構造特有の内部変位が存在する。よって、ひずみは原子変位からは定義できない。また、応力はエネルギー、原子間力の非局所性(作用範囲をもってしまう性質)により特に不均質構造においては、連続体の応力とは異なる値になってしまう。

第 5 章では、これらの原子系の弾性と連続体弾性の結合における問題点を解決する有限要素法 - 分子動力学結合手法を作成する。適用対象として、第 4 章で検討した結晶シリコンを選ぶ。

5.1 章に従来の FEM-MD 結合手法について述べる。5.2 章に FEM-MD 結合において提案する手法を述べる。5.3 章に手法の検証のためのモデルを示し、5.4 章で結果を述べる。5.5 章では内部変位の考慮の効果と収束性についての考察を加える。

5.1 従来の FEM-MD 結合手法

FEM と MD を結合させる方法は、古くから様々な試みがなされている。Mullins[67]らは FEM-MD 境界において、FEM 領域に原子を埋め込み、原子間力を FEM の集中荷重と対応させる“力”を用いた結合手法を提案している。しかしながら、原子間力は FEM の節点力のように近接の原子にのみ働くものではなく、長距離に作用する(非局所性を持つ)ため、境界での力の釣り合いが取れず、非物理的な応力が生じてしまい、応力の連続性が保証されない。また、ダイヤモンド構造など方向性が強い結合を持った結晶に対して原子間力を集中荷重と対応させて良いかは疑問である。

力ではなく、変位を受け渡せば、Mullins らの手法で問題になった原子間力の非局所性 / 結合の方向性の問題は生じないため有効である。よって、従来より弾性解を境界原子に与える変位拘束の手法が用いられてきた[66]。しかし、この手法では原子領域で生じる挙動を FEM 領域へ伝えることが出来ず、真に FEM と MD が連成しているとは言えない。つまり FEM-MD 双方から情報を受け渡す必要がある。本論文では、これらを解決する手法として、Kohlhoff[32]らが提案している変位を双方向から受け渡すパッチ法と呼ばれる手法の概念を用いる。

従来は FCC 構造や BCC 構造等に均質な結晶構造に対する FEM-MD 結合が行われてきた。しかしながら、ダイヤモンド構造やアモルファス構造など、不均質に原子が配列している系において FEM-MD を結合させるには、いくつかの特有な問題点が生じる。第一に、原子系では変形に際して内部変位が生じるため[80]、原子の変位は連続体の変位とは一致しないという点。第二に、原子配列が不均質な場合、Kohlhoff[32]らのように原子と節点を 1 対 1 に対応させることは困難であるという点である。このような問題点により、現在までダイヤモンド構造等へ適用出来る FEM-MD 結合手法は提案されていない。

本論文では、これらの問題を解決できる FEM-MD 結合手法を提案する。すなわち、第 4 章で提案した弾性定数算出法を用いることによって内部変位を求め、原子系と連続体の変位の違いを考慮した手法を提案する。MD の応力には、4.6 章で有効性を示した 4.2 章の式(4.23)を用いる。また、原子=節点とせず、アイソパラメトリック要素の規格化された座標系 (ξ, η, ζ) に原子を埋め込む手法を提案する。これによって、FEM-MD の結合手法がダイヤモンド構造などの複雑な、内部変位を含む結晶構造に対応可能となった。また、平衡状態を見つけるための収束計算においても、精度 / 計算効率の点で優れた手法を提案する。

5.2 提案する計算手法

ダイヤモンド構造などの不均質な、内部変位を含む結晶構造に対応することが出来る変位を用いた FEM-MD 結合手法について述べる。

5.2.1 節点と原子の対応

FEM と MD を結合する領域において、節点と原子を対応させる必要がある。ダイヤモンド構造やアモルファス構造を扱う場合、節点と原子を 1 対 1 に対応させることは構造上困難である。しかし、節点と原子の対応において、原子が存在しない領域に節点がある場合は非物理的なひずみが生じると考えられる。これを避けるために、例えばダイヤモンド構造の場合、原子の存在しない部分に節点がないように、図 5.1 のように単位基本格子 (原子 8 個を含む) を一次要素の 1 メッシュとして、原子と節点を規格化した座標系 (ξ, η, ζ 座標) に埋め込む。規格化した座標系は 8.1.4 章の手法によって求める。FEM から MD へ変位を受け渡す場合は形状関数を用いて内挿を行う。MD から FEM へ変位を受け渡す場合は節点に対応する原子の変位を節点変位とする。よって、境界における変位場は FEM の形状関数の形に依存することになる。一次要素を用いるため、計算結果はある程度の誤差を含んでしまう。

FEM 領域の節点と MD 領域の原子の変位を相互にやり取りする手法には、Kohlhoff[32] が提案したパッチ法と呼ばれる手法の概念を用いる。パッチ法では系を 4 つの領域に分け、そのうち第 2, 3 領域を遷移層とする (図 5.2)。原子は第 1, 2, 3 領域に存在し、FEM のメッシュは第 2, 3, 4 領域に存在する。第 3 領域の原子は FEM の変位で固定され、これを境界条件に第 1, 2 領域の MD 計算が行われる。ただし、第 3 領域は表面張力が無視できるように原子間力のカットオフ距離以上の大きさにする必要がある。第 2 領域の節点は原子変位で固定され、これを境界条件に第 3, 4 領域の FEM 計算が行われる。第 2 領域は FEM 領域の境界にあたるため、領域でなく原子列でもかまわない。FEM-MD の相互から変位を受け渡し、平衡状態を求めれば、応力/変位が連続した平衡系が求まる。

これらの手順には以下の解釈が出来る (図 5.3 参照)。FEM から MD へ情報を伝える場合、FEM の変位場によって MD の第 3 領域の変位を固定する。これによって、第 3 領域から第 2 領域へ非局所的に原子間力を伝えることができる。逆に MD から FEM へ情報を伝える場合は MD の変位によって FEM の第 2 領域の表面に強制変位を設定する。これによって、境界節点に反力が負荷され、FEM へ局所的に力を伝えることができる。ただし、反力は、弾性定数 (剛性マトリックス) と強制変位で得られる値なので、境界において FEM と MD の弾性定数が完全に一致していることが条件である。繰り返し計算を行い、系が平衡状態に達することは、第 2 領域と第 3 領域の境界において力の釣り合いが成立したと等価である。

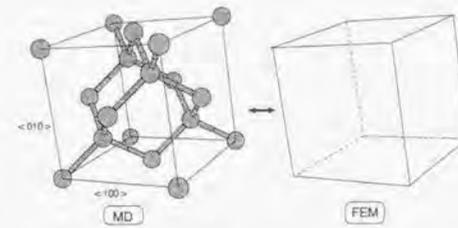


図 5.1: The relationship between Si atoms and FEM mesh

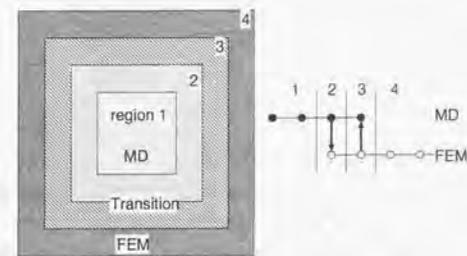


図 5.2: The patch model

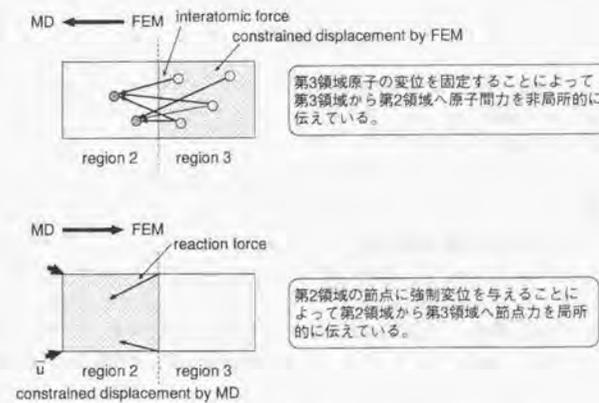


図 5.3: The interpretation of force balance between FEM and MD

5.2.2 内部変位の考慮

第 4 章に示したように、連続体の変位と原子変位は一致しない。原子系では、原子の変位はひずみに線形にはならず、それぞれ最も安定な位置に移動する原子構造特有の内部変位が存在する。本論文の FEM-MD 結合手法においては、内部変位を考慮する。4.2 章より、ひずみ η による原子 p の内部変位ベクトル ξ^p は式 (5.1) に示すように、力定数テンソルの逆 g とピエゾ効果に関連する三階のテンソル量 D とひずみ η の積になる。原子系の変位は、弾性ひずみによる変位に内部変位が加わることになる。

$$\xi_i^p = -g_{im}^{pq} D_{mkl}^q \eta_{kl} \quad (5.1)$$

$$E_{ij}^{pp} g_{im}^{pq} = \delta_{ij} \delta_{im} \quad (5.2)$$

$$E_{ij}^{rp} = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i^r \partial \xi_j^p} \quad ; \quad D_{mkl}^q = \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_m^q \partial \eta_{kl}} \quad (5.3)$$

FEM で変位を求めて MD に引き渡す場合には内部変位を足し、逆に MD の変位を FEM に引き渡す場合は内部変位を引く必要がある。

5.2.3 原子応力・ひずみ

内部変位ベクトル ξ を求めるために必要なひずみ η は、任意の系では第 4 章のように系の形状マトリックス h が定義できないため、求められない。よって、結晶シリコンを均質体と考え、弾性定数・内部変位テンソルはあらゆる領域で一定であると仮定し、MD の原子ひずみを原子応力 (式 (4.23)) にコンプライアンスマトリックスをかけることによって式 (5.4) のように求める。MD の原子応力は非局所性を持つが、4.6 章の結果より、FEM-MD 境界領域を比較的ひずみ勾配が小さく原子構造が均質な場所¹⁾ にとれば、非局所性の効果は小さくなり、連続体の応力と同等に扱えると考えられる。不均質な場合は課題として残される。5.4.1 章で本論文で定義した原子応力の妥当性を検討する。

$$\eta_{ij}^p = C_{ijkl}^{-1} \sigma_{kl}^p \quad (5.4)$$

FEM の場合のひずみ η には節点平均ひずみを用いる。節点平均ひずみの算出法は 8.1.3 章に示した。

また、MD 領域と FEM 領域の弾性定数を一致させなければ、境界でひずみが生じてしまうため、MD 領域の弾性定数を求め、FEM 領域に与える。

5.2.4 収束計算法

FEM-MD 系の平衡状態探索のための収束計算においては Kohlhoff らは、ニュートンラプソン法を用いているが [32]、シリコンなどの多体ポテンシャルを扱う MD においてはポテンシャルの 2 階微分である Hessian の算出が困難であるためニュートンラプソン法は適さず、Hessian 計算が必要のない共役勾配法が適している。よって、MD 計算では共役勾配法を用いる。FEM 計算は MD 計算との相互作用を含めた形でニュートンラプソン法が適用できるため、これを用いた。手法が異なる 2 つの解析をつなぐために以下のような繰り返し計算を設定した。

¹⁾ 結合数が変わらない。

1. MD 領域の原子初期変位と FEM 領域の境界条件を定める。
 2. 領域 2 の原子ひずみを求め、内部変位を求める。
 3. 領域 2 の原子変位から内部変位を引いた値を領域 2 の節点に強制変位として与え、これを境界条件として FEM の力ベクトル f_{i-1} (反力) を求める。
 4. 領域 3,4 の FEM 計算を行い全節点の変位 a_i を求める。
 5. 領域 3 の節点ひずみから内部変位を求める。
 6. 節点変位 a_i に内部変位を足した値を領域 3 の原子に与える。領域 3 の原子を固定して、領域 1,2 の共役勾配法による MD 計算を行い全原子の変位を求める。
 7. 収束すれば終了、収束しなければ 2. に戻る。
- i 回目の変位 a_i は式 (5.5) のように求める。

$$a_i = a_{i-1} + \alpha_i \Delta a_i \quad (5.5)$$

$$\Delta a_i = -K'^{-1} \Phi_{i-1} \quad (5.6)$$

$$\Phi_{i-1} = K a_{i-1} - f_{i-1}(a_{i-1}, MD) \quad (5.7)$$

K は全体剛性マトリックス、 Φ は残差力ベクトルである。反力 $f_{i-1}(a_{i-1}, MD)$ の表記は、 f_{i-1} が前回の FEM の変位の結果を境界条件とした MD 計算の結果より決まることを意味している。以後の表記を単に f_{i-1} と省略する。 K' はニュートンラプソン法の定義より、

$$K' = \frac{\partial \Phi_{i-1}}{\partial a_{i-1}} = K - \frac{\partial f_{i-1}}{\partial a_{i-1}} \quad (5.8)$$

$\frac{\partial f_{i-1}}{\partial a_{i-1}}$ は解析的に計算不可能であり、かつ K' が毎回変化すると、逆行列計算を毎回行わなければならないため、ここでは $K'^{-1} = K^{-1}$ とする。

式 (5.7) は式 (5.5)(5.6) より、式 (5.9) のような簡単な形になる。

$$\begin{aligned} \Phi_{i-1} &= K \cdot (a_{i-2} + \alpha_{i-1} \Delta a_{i-1}) - f_{i-1} \\ &= K a_{i-2} - \alpha_{i-1} \Phi_{i-2} - f_{i-1} \\ &= \Phi_{i-2} + f_{i-2} - \alpha_{i-1} \Phi_{i-2} - f_{i-1} \\ &= (1 - \alpha_{i-1}) \cdot \Phi_{i-2} + f_{i-2} - f_{i-1} \end{aligned} \quad (5.9)$$

通常のニュートンラプソン法の場合 α_i は 1 であるが、収束を高速にするため加速条件を設定する。系のポテンシャルエネルギー $\pi(a_i)$ を低減させる α_i を考えるために、ポテンシャルを α_i で偏微分する。

$$\frac{\partial \pi(a_i)}{\partial \alpha_i} = \frac{\partial \pi(a_i)}{\partial a_i} \cdot \frac{\partial a_i}{\partial \alpha_i} \quad (5.10)$$

式 (5.5) と、 $\pi(a_i) = \frac{1}{2} a_i^T K a_i - f_i a_i$ より、

$$\Gamma = \frac{\partial \pi(\alpha_i)}{\partial \alpha_i} = (K\alpha_i - f_i - \frac{\partial f_i}{\partial \alpha_i}) \cdot \Delta \alpha_i \quad (5.11)$$

$\frac{\partial f_i}{\partial \alpha_i}$ は式(5.8)と同様に解析的に計算不可能であるのでゼロとする。 $\Gamma = 0$ となるような α_i を見つければポテンシャルエネルギーが最小になる。効率的に α_i の近似値を求めるために、 $\alpha_i = 0$ と $\alpha_i = 1$ の2ケースについての計算結果を線形補間して $\Gamma = 0$ となる α_i を求めた [116]。 $\alpha_i = 0$ ならば、 $\alpha_i = \alpha_{i-1}$ なので、 $\Gamma = \Phi_{i-1} \Delta \alpha_i$ 、 $\alpha_i = 1$ ならば、式(5.9)より $\Gamma = \Phi_i^* \Delta \alpha_i = (f_{i-1} - f_i^*) \cdot \Delta \alpha_i$ となる。 Φ_i^*, f_i^* は $\alpha_i = 1$ として α_i を計算した際の残差力ベクトルおよび力ベクトルである。また、計算の安定のため、 α の最大値を 4.0 とした。

ここで、MD 領域の初期変位を工夫して、例えば全領域を FEM でモデル化した際の変位解を与えれば、収束が早くなると考えられる。しかし、5.3章における検証においては、モデルの収束性をチェックするために初期は変位ゼロとして計算した。

5.3 解析条件

本手法の妥当性の検討のために、本論文では結晶シリコンを解析対象として用いる。結晶シリコンがせん断変形に応じてのみ内部変位が生じることを考え、解析は引張りひずみ場とせん断ひずみ場の2通りを設定した。MD と FEM のそれぞれの解析条件/手法の詳細についても述べる。

解析モデル(メッシュと原子)を図5.4に示す。下部に領域1~4の分割を示す。領域3の外周はメッシュにして 8×8 の大きさ、領域2は 6×6 、領域1は 4×4 である。原子と節点は図5.1のように単位基本格子を1メッシュとした(原子8個につき1メッシュ)。単純化のため z 方向は一層とし変位は拘束した(平面ひずみ状態)。MD 領域は表面の効果を除くため z 方向を周期境界条件とした。引張の場合、図中左右端の節点に $\bar{u}_x = 0.1 [\text{\AA}]$ の強制変位を与え、上下端を拘束した。せん断の場合には、 $\bar{u}_x = 0.01 [\text{\AA}]$ 、 $\bar{u}_y = 0.1 [\text{\AA}]$ の強制変位を与え、左端の節点を固定することによって、せん断ひずみが支配的な場を作成した。原子の個数は領域1が113個、領域2が152個、領域3が280個である。FEM の節点数は領域2(領域2の最内層の原子列に対応)に32、領域3に280、領域4に920個である。要素数は560個である。図中プロットラインと示したラインは結果における応力分布表示に使用する。

分子動力学のポテンシャル、弾性定数計算手法は2.4.2章を参照されたい。構造の最適化には共役勾配法を用いた。2.2章を参照されたい。収束判定は、エネルギー変化率が 1.0×10^{-14} 以下になるか、試行回数が80回になった時点で試行を打ち切った。この条件は試行錯誤により十分収束するように決定した。

有限要素法の手法は8.1章を参照されたい。メッシュは1次要素である八節点六面体アイソパラメトリック要素を用いた。積分次数は2次(8積分点)を用いた。

原子応力と結果の妥当性検討のため、MD 領域にも FEM メッシュを作成したモデルも作り、全領域を FEM で解いた。

5.4 結果

5.4.1 原子応力と連続体応力の違い

モデル全体にメッシュを作成した有限要素法の変位解に内部変位を加えた原子変位で原子領域を拘束した時の図5.4中のプロットライン上の原子応力分布 σ_x, σ_{xy} を図5.5.5.6に示す。ただし、MD の最表面の応力値は

表面の影響を受けるので除外した。有限要素法解も同時に示す。解析はせん断ひずみが支配的なひずみ場で行った。連続体と原子系の平均誤差は σ_x で 0.08%、 σ_{xy} で 0.22% であった。

本モデルのような均質な結晶構造におけるひずみ場では、連続体応力と原子応力の差は微小であり、同一に扱って良いと考えられる。すなわち、4.6章同様、式(4.23)の定義の妥当性が証明された。

5.4.2 引張りひずみ場への適用

上記5.2.4章の2.~7.の手順を10回反復計算を行った結果、残差力ベクトルのノルム $\|\Phi\|$ が初期の残差力ベクトルのノルム $\|\Phi_0\|$ の 1.0×10^{-4} 以下になった。図5.7白丸に初期値で規格化した残差力ベクトルのノルムの履歴を示す。また、図5.4中のプロットライン上の変位分布を図5.8に、応力分布 σ_x, σ_{xy} (MD 領域は原子応力、FEM 領域は節点平均応力)を図5.9に示す。ただし、FEM, MD の最表面の応力値は表面の影響を受けるので除外した。理論解も合わせて示した。変位は図中で示した境界領域 (Region3) においてスムーズにつながり、かつ一定勾配になった。弾性解との U_x, U_y の平均誤差は 0.001% 以下である。応力についても同様に、一定値となり理論値と全く一致した。引張変形において、本論文の FEM-MD 結合手法は妥当であるといえる。

5.4.3 せん断ひずみ場への適用

上記5.2.4章の2.~7.の手順を30回反復計算を行った結果、残差力ベクトルのノルム $\|\Phi\|$ が初期の残差力ベクトルのノルム $\|\Phi_0\|$ の 2.0×10^{-4} 倍になった。図5.7黒四角に初期値で規格化した残差力ベクトルのノルムの履歴を示す。引張りひずみの時に較べると応力場が複雑なため収束は遅い。図5.4中のプロットライン上の変位分布を図5.10に、応力分布 σ_x, σ_{xy} (MD 領域は原子応力、FEM 領域は節点平均応力)を図5.11, 5.12に示す。ただし、FEM, MD の最表面の応力値は表面の影響を受けるので除外した。また、検証のため、全領域を FEM で計算した値(以後弾性解)も示す。変位は図中で示した境界領域 (Region3) においてスムーズにつながり、全領域において弾性解とほぼ同じ値が得られた。弾性解との U_x, U_y の平均誤差は MD 領域で 0.18% である。応力についても境界で微少な乱れが生じるが、スムーズにつながり、ほぼ弾性解と同じ値が得られた。弾性解との σ_x, σ_{xy} の平均誤差は MD 領域でそれぞれ 0.27%、0.53% であった。よって、本論文の FEM-MD 結合手法は妥当であるといえる。

境界領域の応力の微小な乱れに関しては、境界の変位が一次の形状関数に支配される点、FEM 領域は微小変形モデルを採用している点、原子応力と連続体の応力との定義の違いなど、何らかのモデルの違いによるひずみが生まれていると考えられる。大変形モデルの考慮など、さらなる検討を加える必要がある。

5.5 考察

5.5.1 内部変位の効果

本論文で提案した内部変位を考慮した FEM-MD 結合手法の有効性を考察するために、内部変位を考慮しない FEM-MD 結合手法による計算を行なった。内部変位が関わってくるため、せん断ひずみ場で評価した。結果として図5.4上のプロットラインの応力分布 (σ_{xy}) を図5.13に示す。図5.12とくらべると、境界付近で著しく応力が乱れていることがわかる。これは内部変位を考慮しなかったためである。ただし、MD 領域内部はほぼ正しい値が得られている。これは今回用いた Tersoff ポテンシャルが近接の原子との力のみを考慮する短距離ポテンシャルであるため、モデルの矛盾が境界領域に集中したため、また、内部変位が z 方向であり、かつ

ラスマイナスに分布するため、マクロには相殺されてMD領域に伝わっているためと考えられる。いずれにせよ、境界領域での乱れた応力分布は問題が大きく、内部変位の考慮が必要であることがわかった。

5.5.2 取束性の検討

取束性の検討を取束が遅いせん断モデルについてのみ行った。

加速条件の効果

本モデルのニュートン法の加速条件の効果を検討するため、 $\alpha = 1.0$ とする通常のニュートン法との比較を行う。初期の残差で規格化された残差のノルム $\|\Phi\|/\|\Phi_0\|$ の履歴を図5.14に示す。本論文で提案した加速手法が2倍程度取束が早く有効であることがわかる。通常のニュートン法による30回の反復計算後の誤差は U_x, U_y で2.2%、 σ_x, σ_y で1.2%となり取束性が悪く正しい結果が得られない。

MD 最大試行回数の影響

本モデルのMD計算の試行回数(60ステップ)は、十分に取束する条件を選んでいる。計算効率を考えると、反復回数の低減と同様、MD計算の試行回数の低減が有効である。MDの最大試行回数を10,30,60ステップとした場合の残差のノルムの履歴を図5.15に示す(5ステップでは取束しなかった)。誤差は U_x, U_y が10ステップ、30ステップの計算でそれぞれ0.5%、0.28%、 σ_x, σ_y で0.6%、0.4%である。MD試行回数を少なくすると取束はするが、傾向が不安定になる。不安定性と α の値には、相関が見られる。図5.16に α の履歴を示す。60ステップの計算では α は4.0を超えることなく1.0~2.0付近で安定していたが、10,30ステップの計算では4.0を超えることが非常に多くなった。よって、MD計算の取束性が悪いことにより、正確な α が見積もれないため取束が不安定になったと考えられる。

FEMを共役勾配法で解く場合との比較

次にGumbach[33]らと同じくFEM計算にも共役勾配法を用いた手法との比較を行なう。FEMの共役勾配法計算には前処理に不完全コレスキー分解を行うPCG法を用いた[117](8.1.2参照)。通常のFEMの共役勾配法との違いは、残差力ベクトルを求める際5.2.4章の手順3のようにMD計算の結果より力ベクトルを更新する点である。MD計算は10ステップもしくはエネルギーの変化率が 1.0×10^{-14} 以下になった時点で打ち切った。MD計算をより多く、例えば30ステップにすると計算の安定性は増すが、計算量も増してしまうため、取束性を落とさない程度に可能な限り小さいステップ数にした(5ステップでは発散した)。

規格化した残差のノルム $\|\Phi\|/\|\Phi_0\|$ の履歴を図5.17に示す。共役勾配法の取束は遅く加速ニュートン法の5倍程度の反復計算が必要となる。本モデルはモデルサイズが小さく全体の計算量のFEM計算が占める割合は小さい。よって、MD計算をより行わなくて済む加速ニュートン法がより効率的な手法である。

系が大きくなった場合でもMD計算の比重が大きい時は、より反復回数が少ない加速ニュートン法が有効であるが、FEM計算の比重が大きくなった時は、FEM計算が疎行列の処理の工夫や、共役勾配法の前処理の工夫で計算速度が大きく変化するため、一概にどちらの方法が効率的かは判断できなくなる。

FEMの計算とMDの計算の比率に依存するため、一般的な議論は別途検討する必要がある。

5.6 結言

不均質な結晶構造を持つシリコンを扱えることが出来るFEM-MD結合手法を新たに検討した。

- (1) ダイヤモンド構造や、アモルファス構造など不均質な結晶構造に対応するFEM-MD結合を、アインバラメトリック要素に原子を埋め込み、かつ内部変位を考慮することによって可能にする手法を提案した。
- (2) MDは、その性質に最も適した共役勾配法、FEMはニュートン法を用いつつ、FEM-MD連成計算を高精度/高取束性で行うため、ニュートン法に加速条件を設定する手法を提案した。ただし、FEMとMD計算の比重によっては、FEM計算への共役勾配法の適用も有効である。

本手法によりFEM-MD境界において変位/応力がスムーズにつながり、かつ定量値は理論値と一致した。これにより本手法の妥当性が証明された。

本論文では、力学的(応力)に結合させることを目的にして、解析はすべて静的に行った。熱振動の取り扱いは課題として残される。

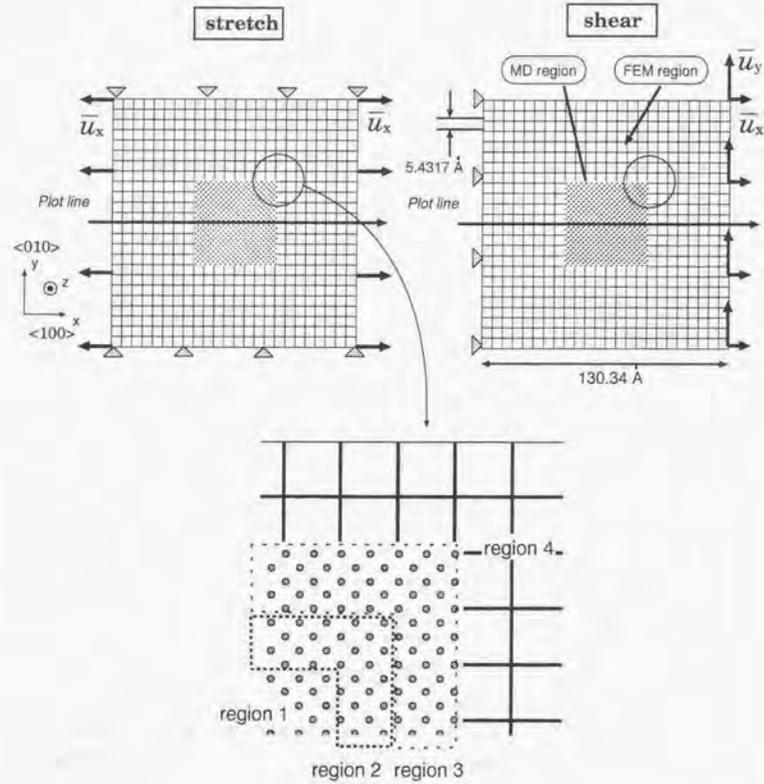


图 5.4: Analysis model

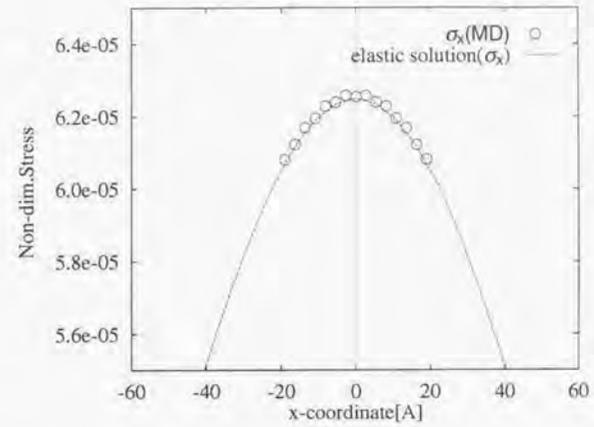


图 5.5: Atomistic stress(MD) σ_{xx} distribution along a plot-line

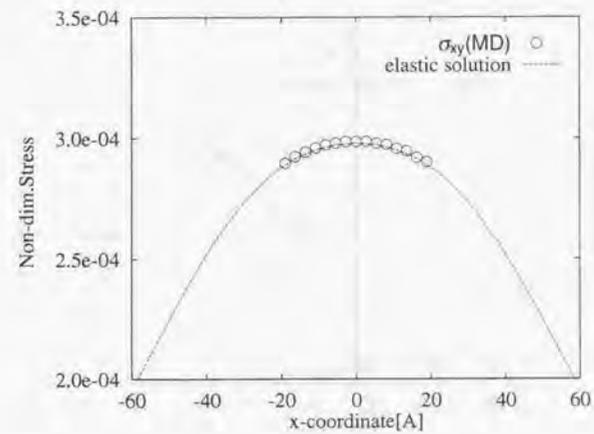


图 5.6: Atomistic stress(MD) σ_{xy} distribution along a plot-line

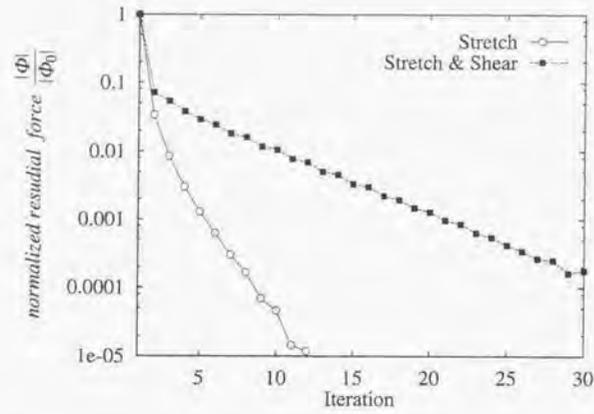


图 5.7: The history of normalized residual force vector

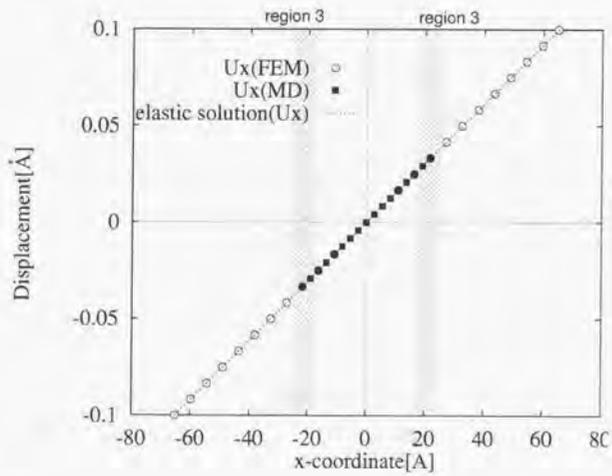


图 5.8: Displacement(U_x, U_y) distribution along a plot-line (stretch strain field)

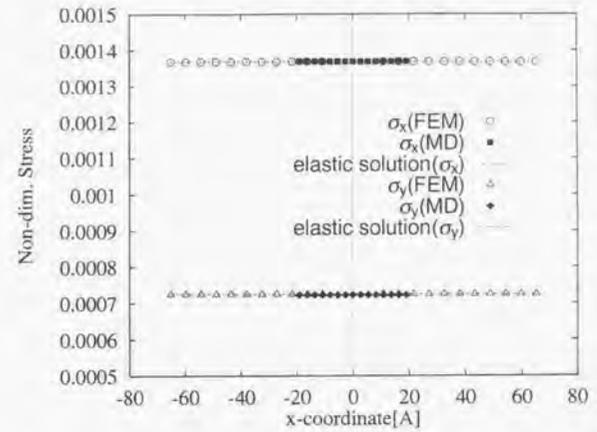


图 5.9: Averaged node stress(FEM) and atomistic stress(MD) σ_{xx} distribution along a plot-line (stretch strain field)

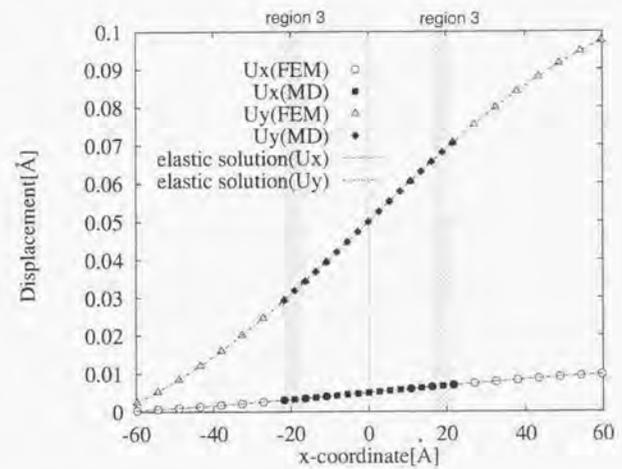


图 5.10: Displacement(U_x, U_y) distribution along a plot-line (shear strain field)

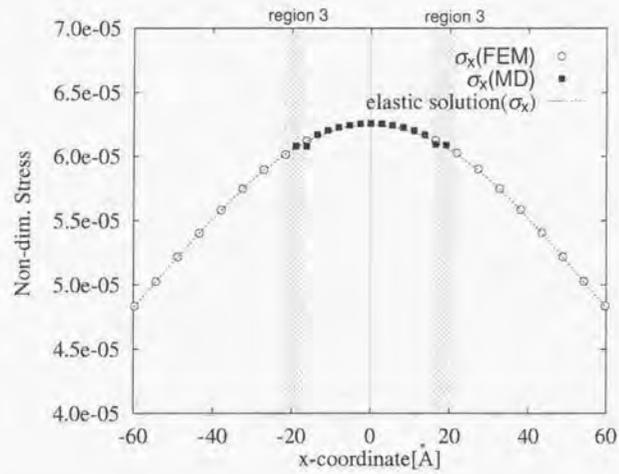


図 5.11: Averaged node stress(FEM) and atomistic stress(MD) σ_{xx} distribution along a plot-line (shear strain field)

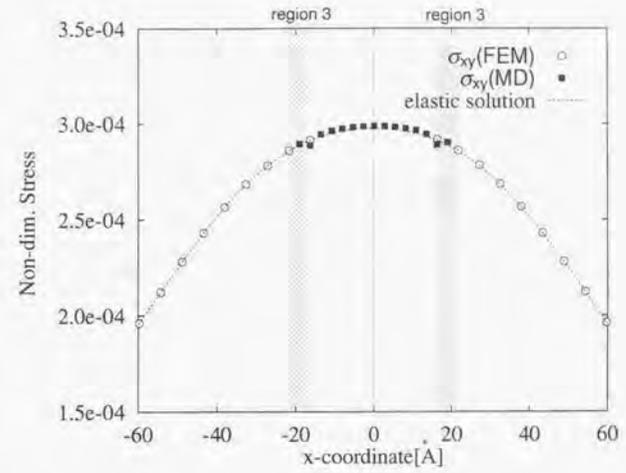


図 5.12: Averaged node stress(FEM) and atomistic stress(MD) σ_{xy} distribution along a plot-line (shear strain field)

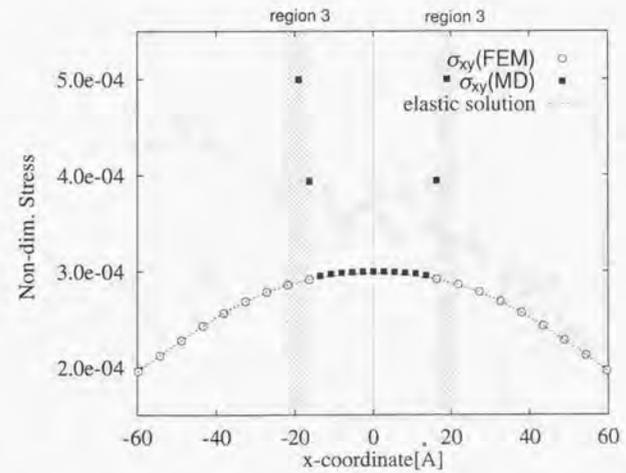


図 5.13: Same as Fig.5.11 but the effect of internal displacement was ignored

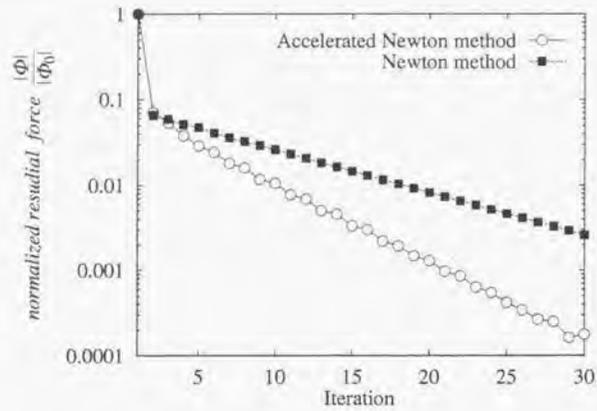


図 5.14: Convergence of the accelerated Newton-Raphson method

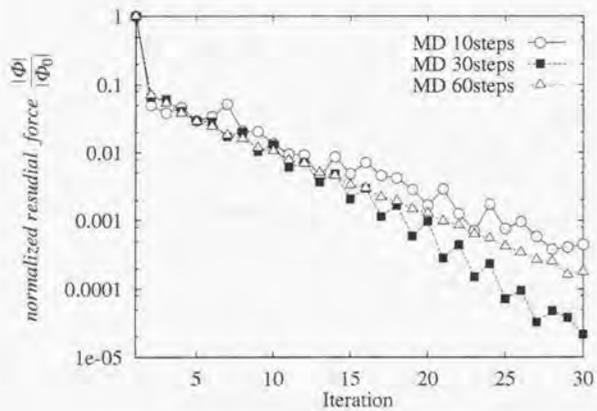


図 5.15: Effect of the number of MD steps on convergence

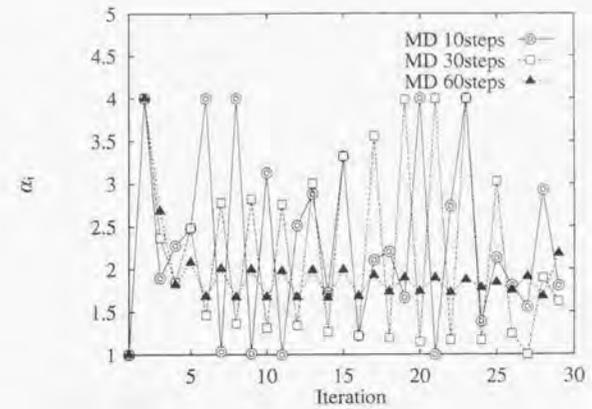


図 5.16: History of α

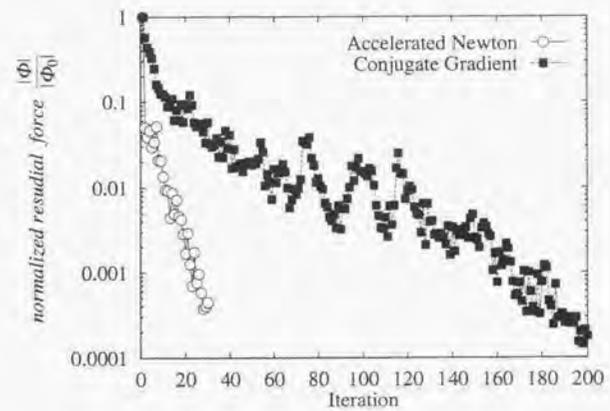


図 5.17: Convergent difference between the accelerated Newton-Raphson method and the conjugate gradient method

第 6 章

有限要素法 - 分子動力学結合手法の応用 (炭素原子周りの応力分布変化)

第 6 章 有限要素法 - 分子動力学結合手法の応用 (炭素原子周りの応力分布変化)

第 5 章で取り扱った検証モデルは、FEM のみでも解が得られる問題であった。本章では、FEM-MD 結合手法の有効性を示すために、本手法を FEM では解が得られない問題に適用する。具体的には、応力ゼロのシリコン完全結晶中のシリコン原子を炭素原子に置き換えて、応力変化を調べた。炭素原子の原子半径はシリコンより小さいため収縮し、応力が生じると考えられる。また、炭素原子置換の弾性率変化も影響すると考えられる。

6.1 解析モデル

解析モデルは 5 章の図 5.4 とほぼ同様であるが、MD 領域の中心原子をシリコンから炭素に置き換えた。ポテンシャルは Tersoff が提案したパラメータを使った [98]。また、FEM 領域外周の変位はすべて固定した。数千ステップの緩和計算の結果 Si-C 結合 (1.95 Å) が生じて系は平衡状態に達した。図 6.1 に原子モデル図を示す。

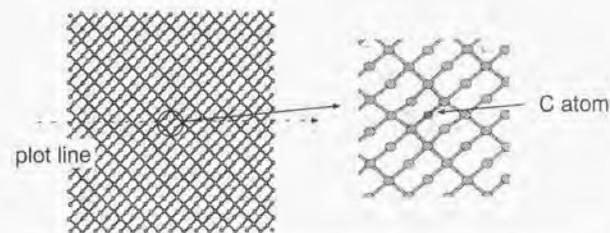


図 6.1: Analysis model (A silicon atom was replaced by a carbon atom.)

6.2 結果

図 6.2 に plot line 上の変位分布を示す。両対数グラフにしたものを図 6.3 に示す。C 原子の領域が収縮して変位勾配が生じていることがわかる。応力分布を図 6.4 に示す。変位・応力は境界において滑らかにつながり、FEM-MD 結合が実現出来ていることがわかる。

6.3 考察

6.3.1 変位

得られた変位の結果の妥当性を検討する。弾性解によると、炭素原子の収縮による変位分布は、 δA を炭素原子の置換による面積変化とし、 R をモデルサイズとすると、有限サイズによる効果を考慮して式 (6.1) のようになる [120]。ただし、これは等方弾性体の軸対称の式であり、 r は炭素原子からの距離を表す。

$$u_r = \frac{\delta A}{2\pi} \left(\frac{1}{r} - \frac{r}{R^2} \right) \quad (6.1)$$

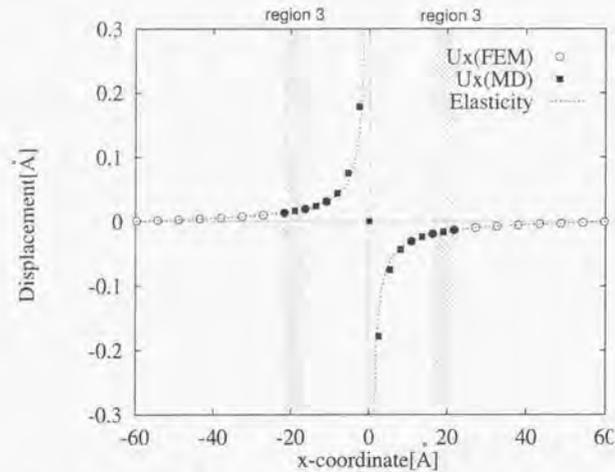


図 6.2: Displacement distribution along a plot line (Effect of a C atom)

シリコンと炭素の結合長はそれぞれ $d_{si} = 2.35199 \text{ \AA}$, $d_c = 1.54 \text{ \AA}$ である。今、仮に原子の占有面積を上部からの正方形の投影面積とみなすと、

$$\delta A = g_{si}^2 - g_c^2 \quad (6.2)$$

$$g_{si} = \frac{\sqrt{6}}{3} d_{si} \quad (6.3)$$

$$g_c = \frac{\sqrt{6}}{3} d_c \quad (6.4)$$

これより $\delta A = 2.1068 [\text{Å}^2]$ が得られる。これを式 (6.1) に代入した値を図 6.2、図 6.3 に示す。本結果の変位とはほぼ一致することがわかる。しかしながら図 6.3 より、FEM-MD の結果は、炭素原子近傍では傾きが $\frac{1}{r}$ から変化することがわかる。これは炭素原子を実質体積ゼロとみなす弾性論と、より原子モデルに近い分子動力学の差であり、炭素の体積・炭素の弾性率とシリコンの弾性率の差による非線形効果であると考えられる。違いが生じる領域は 5 \AA 程度である。このような解析結果は MD のみで得られる。

6.3.2 応力

弾性解によると、応力分布は横弾性定数 G を用いて式 (6.5) で得られる。ただし、この式は等方性の式である。異方性材料では G の値は方向によって異なるため、問題は難解になる。FEM-MD の結果に相当する G の値を求めると、 σ_x で $G=0.433$ 、 σ_y で $G=0.209$ が得られた。図 6.4 上に示す。応力の傾向はほぼ $\frac{1}{r}$ であることがわかるが、炭素原子近傍ではずれが生じる。変位同様、炭素原子近傍では非線形効果が大きくなったと考えられる。このような問題には FEM-MD 結合手法は有効である。

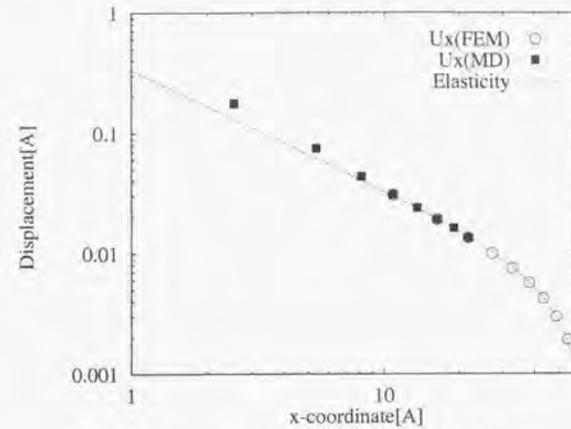


図 6.3: Displacement distribution along a plot line (Logscale)

$$\sigma_r = -\sigma_\theta = -2G \frac{\delta A}{2\pi} \left(\frac{1}{r^2} + \frac{1}{R^2} \right) \quad (6.5)$$

6.4 結言

FEM-MD 結合手法の応用として、炭素原子周りの応力分布変化を求めた。FEM と MD の結合が実現し、弾性論で予測される傾向と同じ、変位・応力分布が得られた。ただし、炭素原子近傍 5 \AA では、弾性論では予測できない非線形性による効果が生じることがわかった。

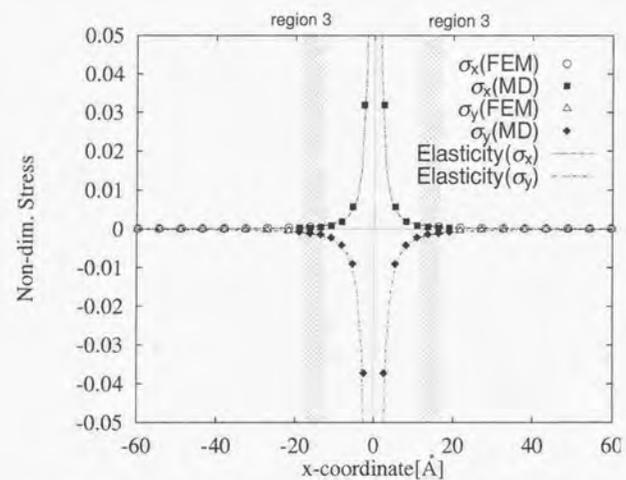


図 6.4: Stress distribution along a plot line (Effect of a C atom)

第 7 章

結論・展望

7.1 結論

本論文の目的はマクロな連続体力学として有限要素法 (FEM) を、ミクロな原子系の力学として分子動力学法 (MD) をマクロとミクロの階層化モデルとして採用し、FEM と MD を弾性的に結合する手法を作成することである。

第2章では、ミクロレベルで現象を捉える分子動力学シミュレータの開発を行った。さらに、シリコンの複雑な共有結合の挙動を表す Tersoff ポテンシャルに適用し、統計集合の応力・弾性定数・比熱・熱膨張率の算出が可能になった。第3章では、ポテンシャルに改良を加えることによって、温度依存性を正しく表現させ、弾性定数の温度依存性を求めた。

第4章では、第2,3章で開発したシミュレータを用いて原子系の応力・弾性に関する基礎的な検討を行った。原子系と連続体との最も大きい違いは、原子系では原子が離散的にかつ不均質に配列するが、連続体では無限小の物質点が均質に連続的に存在しているという点である。このため、原子変位と連続体の変位は異なり、ひずみが変位から定義できなくなる。

原子領域にひずみの定義を持ち込む場合、あるひずみを規定する最小単位領域の設定が必要になる。ひずみは領域内で一定であり、応力も領域の平均応力となる。この時、原子変位はひずみに線形にならず、内部変位が生じる。内部変位は応力には影響しないが、弾性定数に影響する。連続体は無限に細かい物質点の集合であるため、ひずみも応力も局所量として定義され、内部変位も存在しない。

この問題に対して、統計熱力学的手法では取り扱うことが不可能であった原子系特有の内部変位を扱うことができる Martin の手法を分子動力学法 (Tersoff ポテンシャル) に適用し、内部変位の影響を明らかにしつつ、原子系の弾性定数を算出する手法を確立した。弾性定数算出手法を結晶シリコン・シリコン粒界・薄膜シリコンに適用することによって、複雑/不均質な原子構造における弾性的性質を明らかにした。

また、原子の局所量として原子応力を定義した。原子応力は均質な領域において連続体応力と一致することを明らかにした。

第5章では、第4章で検討した原子系の弾性と連続体弾性の相違を考慮したシリコンの有限要素法-分子動力学結合手法を作成した。応力は非局所性の問題が生じるため、変位を用いて結合させた。複雑な結晶構造への対応を可能にするため、FEM-MD 結合部においては、アインパラメトリック要素に原子を埋め込んだ。また、第4章の弾性定数算出手法より内部変位を求め、原子系と連続体の変位の違いを考慮した。FEM と MD 領域の変位のやりとりには、遷移層を設けて変位を相互にやりとりする Patch 法を用いた。MD は共役勾配法、FEM はニュートンラプソン法を用い、連成計算の収束性を高めるために、ニュートンラプソン法に加速条件を設定した。

作成した FEM-MD 結合シミュレータを検証モデルに適用した。結果、FEM と MD の変位・応力はなめらかにつながり、かつ定量値は理論値と一致した。また、収束計算の加速条件により、収束性は2倍程度向上した。これにより、FEM と MD のマクロ・ミクロ階層モデルの弾性的結合が実現した。

FEM-MD 結合手法の応用として、炭素原子回りの応力分布変化を求めた。FEM と MD の結合が実現し、炭素原子から離れた領域では弾性論で予測される傾向と同じ、変位・応力分布が得られた。ただし、炭素原子近傍では、弾性論では予測できない非線形性による効果が生じることがわかった。

7.2 展望

本論文では、FEM-MD シミュレータを結晶シリコンへ適用したが、本論文の手法は不均質な原子構造への対応が可能である。今後、薄膜シリコン・シリコン粒界はもとより、アモルファスシリコンなど、様々な原子構造へ適用を検討する。

また、実問題への応用として、本手法を半導体微細素子の応力問題に適用することを予定している。

半導体微細素子における応力集中領域に発生する¹⁾ 転位ループ²⁾ は電気的なリーク源となり、素子の特性を著しく劣化させる。転位の抑制が歩留まり向上のための重要な課題となっている。図7.1に、素子分離のために用いられる LOCOS 構造に発生した転位ループを示す [121]。従来の多数の転位を扱う金属材料の非弾性現象と異なり、ここでは無転位完全結晶から生じる1本の転位ループを扱う必要がある。

従来は、このような問題に対して有限要素法を用いた応力解析を行い、転位の駆動力となるすべり面の分解せん断応力を評価することによって、転位の発生地点の同定を行ってきた。図7.2に DRAM の応力解析例を示す。応力が高い地点と、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察による実際の転位ループの発生状況から、転位の発生地点が予測できる。

しかしながら、FEM で取り扱う1メッシュの大きさは数 [nm] に達し、シリコンの単位格子サイズ 0.35 [nm] に等しいサイズに近づいてきている。このような領域を連続体近似してよいかどうかには疑問が残る。また、連続体力学 (弾性論・転位論) からは、格子がずれて転位ループが発生する現象を取り扱うことは難しいという問題がある。よって、このようなミクロな現象には原子構造を捉える分子動力学の適用が有効であると考えられる。

半導体素子の構造をすべて MD で計算することは、計算機の制約上不可能であり、且つ効率的ではない。本論文で提案した FEM-MD 結合手法を用いれば、従来の FEM 解析に加えて、転位が発生すると考えられる高応力場のみを MD で解析することが可能になる¹⁾。これにより、転位ループの発生がシミュレーションより予測できると考えられる (図7.3)。

本論文では FEM と MD の階層化モデルの結合を試みだが、このような、モデルを階層化してシミュレーションする手法は、Stanford 大学でも積極的に行われており、次世代半導体プロセスシミュレーションのための実用化への開発が産学官共同で進められている [122]。

また、同じく微小構造物の破壊現象である AFM による超微小押し込み試験への計算的アプローチとしての本手法の適用を行う予定である。超微小押し込み試験機の圧子の先端は数 nm の領域であり、連続体近似が成立するかどうかは疑わしく、また、そのような領域での破壊現象は従来の塑性理論によっては説明できないことがわかっており²⁾、破壊の素過程を微視的に検討する必要がある。そのような問題に対し図7.4のように圧子先端を原子でモデル化し、それ以外の部分を FEM で解く本手法は有効である。

¹⁾ MD モデルが小さい場合に生じる転位発生に対する拘束がなくなる

²⁾ 非常に高い応力まで弾性挙動が見られなかったり、変位-荷重曲線にギャップアップといふ¹⁾とび²⁾が見られたりする。これらは従来の塑性理論による計算では説明できない。



图 7.1: A dislocation loop around LOCOS edge

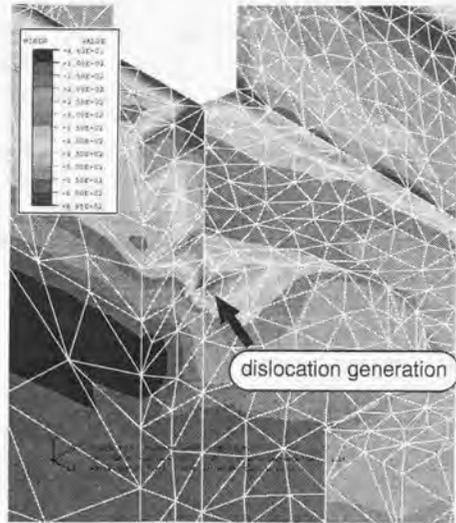
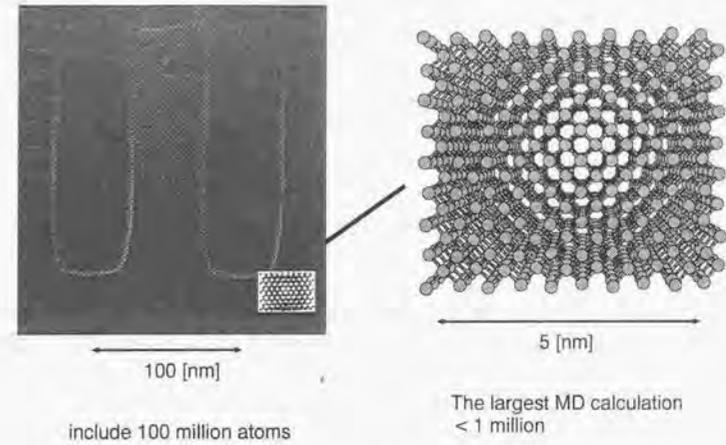


图 7.2: 64MDRAM stress simulation



include 100 million atoms

图 7.3: Combination of MD and FEM

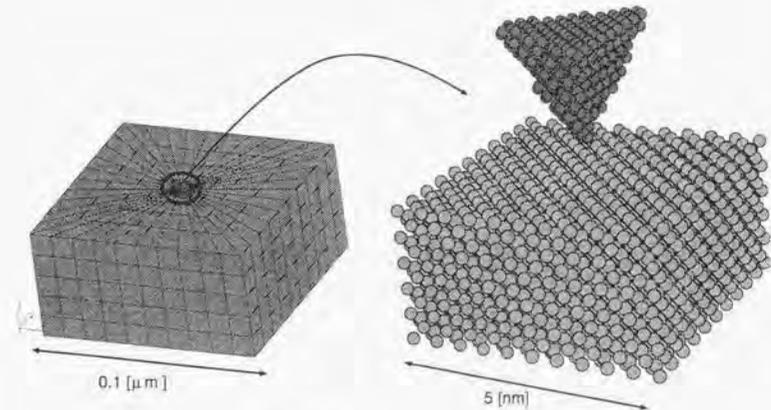


图 7.4: Nano-indentation model

7.3 謝辞

本研究を進めるにあたり、研究のポイント・論文のまとめかた等の基本的な研究姿勢から懇切丁寧に指導して下さいました東京大学工学部沼井信介教授に深く感謝致します。また、本研究を行う環境を作って頂き、また様々なアドバイスを頂いた、東芝研究開発センター旧機械システム研究所 山本節雄所長(現東芝研究開発センター研究企画室参事)ならびに、大富浩一 旧研究第一担当ラボ長(現機械システムラボラトリー研究主幹)に深く感謝致します。

東芝研究開発センター機械システム研究所の旧構造信頼性テーマの川上 崇テーマ長(現機械システムラボラトリー研究主幹)におきましては、公私に渡って支援して頂き、また私の研究を理解して頂き、研究を進めるにあたっての心強い支援を得られました。この場を借りて深く感謝致します。また、旧構造信頼性のテーマの方々にも、多方面に渡ってお世話になりました。また、シリコンの分子動力学を入社当時にはじめるにあたって良く指導して頂いた旧先端半導体研究所の恩賀 伸二主任研究員(現 LSI 基盤技術ラボラトリー研究主幹)、統計熱力学から有限要素法まで研究の全般を指導して頂いた東芝 CAE システム(株)の中久保 幸氏に感謝いたします。

最後に、本研究において、材料学会・機械学会の分子動力学研究会は、勉強と議論において最良の場となりました。主査ならびに幹事である大阪大学の北川浩先生、中谷 彰宏先生、渋谷 陽二先生、京都大学の北村 隆行先生に感謝致します。

第8章

付章

8.1 Appendix.A 有限要素法シミュレータの開発

分子動力学法との結合を行うことを目的に微小変形理論に基づく 3 次元弾性解析 FEM プログラムの開発を行った。原子レベルのメッシュを扱う場合、原子が存在しない領域でひずみ勾配が高次近似されることを避けるため、高次要素は用いず、1 次要素である八節点六面体アイソパラメトリック要素を用いた。積分次数は 2 次 (8 積分点) を用いた。

連立一次方程式解法においては、収束計算を行うことを想定して、

- 修正コレスキー法による LU 分解
- 共役勾配法

のいずれの手法でも対応出来るようにした。

また、節点と原子を対応させているため、出力においては、積分点ひずみ・応力を形状関数によって節点に外挿し、節点の属する全要素についての平均をとる節点平均ひずみ・応力を求めた。

有限要素法の手法の詳細は文献 [118][119] を参考にした。ここでは、分子動力学法を結合させるにあたって工夫した点のみを示す。図 8.1 にプログラムのフローチャートを示す。

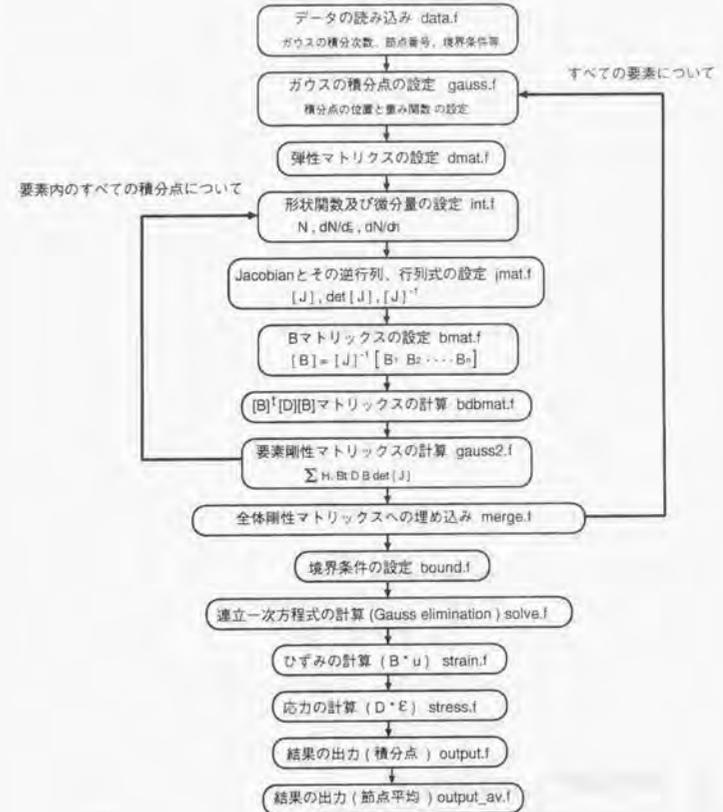


図 8.1: Flow chart of FEM program

8.1.1 要素

用いた要素は、六面体八節点アイソパラメトリック要素である。形状関数 N_i はごく一般的なものを用いた。式(8.1)に示す。積分は 2 次のガウス積分を用いた。積分点は 8 つで、規格化された座標系で $s = (\xi, \eta, \zeta) = (\pm\frac{\sqrt{3}}{3}, \pm\frac{\sqrt{3}}{3}, \pm\frac{\sqrt{3}}{3})$ に位置する。図 8.2 に節点・積分点の位置を示す。

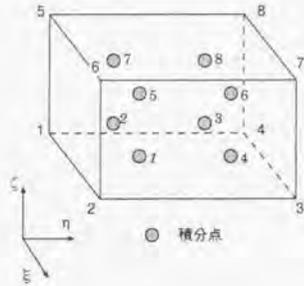


図 8.2: A hexahedral 8-node isoparametric element

$$\begin{aligned}
 N_1 &= \frac{1}{8}(1-\xi)(1-\eta)(1-\zeta) \\
 N_2 &= \frac{1}{8}(1+\xi)(1-\eta)(1-\zeta) \\
 N_3 &= \frac{1}{8}(1+\xi)(1+\eta)(1-\zeta) \\
 N_4 &= \frac{1}{8}(1-\xi)(1+\eta)(1-\zeta) \\
 N_5 &= \frac{1}{8}(1-\xi)(1-\eta)(1+\zeta) \\
 N_6 &= \frac{1}{8}(1+\xi)(1-\eta)(1+\zeta) \\
 N_7 &= \frac{1}{8}(1+\xi)(1+\eta)(1+\zeta) \\
 N_8 &= \frac{1}{8}(1-\xi)(1+\eta)(1+\zeta)
 \end{aligned} \tag{8.1}$$

8.1.2 連立一次方程式の解法

有限要素法では、最終的に以下の連立一次方程式を解くことになる。ここで、 K : 全体剛性マトリックス、 a : 変位ベクトル、 f : 力ベクトルである。

$$Ka = f \tag{8.2}$$

この方程式を速く解くために、様々な研究が行われている [118]。本研究の目的は有限要素法と分子動力学を結合させることであるため、方程式を速く解く手法の詳細には立ち入らないが、用いた解法について簡単に述べる。

修正コレスキー法による LU 分解

分子動力学計算との反復計算においては、力ベクトル f が頻繁に変わることが予想されるため本手法を用いた。本手法では剛性マトリックス K を下三角行列 L と対角行列 D を用いて $K = LDL^T$ の形に分解する。¹ は転置を表す。このような分解が可能ならば、連立方程式の解は

$$LDz = f \tag{8.3}$$

$$L^T a = z \tag{8.4}$$

を解くことによって得られる¹。 D_{ij}, L_{ij} は $i \geq j$ で $L_{ij} \neq 0, L_{ii} = 1$ となることに注意して、

$$K_{ii} = \sum_{j=1}^i L_{ij} D_{jj} L_{ij} = L_{ii}^2 D_{ii} + \sum_{j=1}^{i-1} L_{ij}^2 D_{jj} \tag{8.5}$$

$$K_{ik} = \sum_{l=1}^j L_{yl} D_{ll} L_{lk} = L_{ij} D_{jj} L_{jk} + \sum_{l=1}^{j-1} L_{il} D_{ll} L_{lk} \tag{8.6}$$

の関係式より、それぞれ以下のように求めることができる。

$$D_{ii} = K_{ii} - \sum_{j=1}^{i-1} L_{ij}^2 D_{jj} \tag{8.7}$$

$$L_{ij} = \left(K_{ij} - \sum_{k=1}^{j-1} L_{ik} L_{jk} D_{kk} \right) / D_{jj} \tag{8.8}$$

共役勾配法による解法

修正コレスキー法などの直接法に対し、共役勾配法を使った手法を反復法と呼ぶ。反復法の利点は、剛性マトリックスの非ゼロ成分のみをデータとして持てばよいのでメモリーが少なく、問題によってはかなり高速に解けるといえる。分子動力学との反復計算においては、力ベクトルが変化するため、反復計算の途中で力ベクトルを更新しつつ計算を行った。

本手法の詳細は参考文献 [117] を参考にした。

8.1.3 節点平均ひずみ・応力の算出

FEM-MD の結合において、原子と節点が一致している場合、節点での応力・ひずみに関する情報が必要である。しかしながら、アイソパラメトリック要素において、出力されるのは積分点の応力・ひずみである。積分点の値から外挿して節点の応力を求める。

各節点応力を $\sigma_1, \sigma_2, \dots$ とし、積分点応力を $\sigma_j, \sigma_{1j}, \dots$ とすると、積分点応力と節点応力の間には、ひとつの要素内で式(8.9)の関係が成り立つ。関係式は積分点の数だけ定義する(8個)。 s_j は積分点の局所座標である。 N は形状関数である。

¹前者は前進代入、後者は後退代入によって形変に計算可能である

$$\begin{aligned} \sum_i \sigma_i N_i(s_j) &= \bar{\sigma}_j \\ \sum_i \sigma_i N_i(s_{ij}) &= \bar{\sigma}_{ij} \\ &\dots \dots \dots \end{aligned} \quad (8.9)$$

これは、 $N_i(s)$ を成分とするマトリックス N_s を使って、以下のように書ける。節点応力を求めるためには N_s の逆マトリックスを求め、積分点応力にかければ良い。 σ は σ_i をベクトル化したものである。

$$N_s \sigma = \bar{\sigma} \quad (8.10)$$

$$\hat{\sigma} = N_s^{-1} \bar{\sigma} \quad (8.11)$$

すべての要素において節点応力を求め、重なった節点について平均をとった。

8.1.4 要素内局所座標の算出

FEM-MD 結合手法において、原子を FEM メッシュに埋め込む手法を使う。要素内のある点の位置を、その要素の局所座標系 (ξ, η, ζ) で表す手法を示す。要素の節点の座標値を (x_i, y_i, z_i) (i は 1~8) とすると、注目する点の座標 (x_a, y_a, z_a) は、その点の局所座標値 (ξ_a, η_a, ζ_a) を使えば、以下の式で表すことができる。

$$\begin{aligned} x_a &= \sum_{i=1}^8 N_i(\xi_a, \eta_a, \zeta_a) x_i \\ y_a &= \sum_{i=1}^8 N_i(\xi_a, \eta_a, \zeta_a) y_i \\ z_a &= \sum_{i=1}^8 N_i(\xi_a, \eta_a, \zeta_a) z_i \end{aligned} \quad (8.12)$$

式 (8.12) を以下のように書き直す。

$$\begin{aligned} f_x(\xi_a, \eta_a, \zeta_a) &= \sum_{i=1}^8 N_i(\xi_a, \eta_a, \zeta_a) x_i - x_a = 0 \\ f_y(\xi_a, \eta_a, \zeta_a) &= \sum_{i=1}^8 N_i(\xi_a, \eta_a, \zeta_a) y_i - y_a = 0 \\ f_z(\xi_a, \eta_a, \zeta_a) &= \sum_{i=1}^8 N_i(\xi_a, \eta_a, \zeta_a) z_i - z_a = 0 \end{aligned} \quad (8.13)$$

この連立一次方程式を解くために式 (8.15) の $(\Delta\xi, \Delta\eta, \Delta\zeta)$ を使った反復計算 (式 (8.16)) を行った。

$$A = \begin{pmatrix} \frac{\partial f_x}{\partial \xi} & \frac{\partial f_x}{\partial \eta} & \frac{\partial f_x}{\partial \zeta} \\ \frac{\partial f_y}{\partial \xi} & \frac{\partial f_y}{\partial \eta} & \frac{\partial f_y}{\partial \zeta} \\ \frac{\partial f_z}{\partial \xi} & \frac{\partial f_z}{\partial \eta} & \frac{\partial f_z}{\partial \zeta} \end{pmatrix} \quad (8.14)$$

$$\begin{Bmatrix} \Delta\xi \\ \Delta\eta \\ \Delta\zeta \end{Bmatrix} = -A^{-1} \begin{Bmatrix} f_x(\xi_k, \eta_k, \zeta_k) \\ f_y(\xi_k, \eta_k, \zeta_k) \\ f_z(\xi_k, \eta_k, \zeta_k) \end{Bmatrix} \quad (8.15)$$

$$\begin{aligned} \xi_{k+1} &= \xi_k + \Delta\xi \\ \eta_{k+1} &= \eta_k + \Delta\eta \\ \zeta_{k+1} &= \zeta_k + \Delta\zeta \end{aligned} \quad (8.16)$$

8.2 Appendix.B (EhN) ミクロカノニカルアンサンブルの変動公式

式 (2.72) の意味を考察するためその算出方法について述べる。

統計熱力学 [123] によると粒子のハミルトニアンは、粒子の運動量 p_i 、質量 m 、系のポテンシャルエネルギー U を用いて、

$$\mathcal{H}_0 = \sum_{i=1}^{3N} p_i^2 / (2m_i) + U \quad (8.17)$$

q, p を一般化座標、それに正準共役な運動量とすると、微視的状態量 $f(q, p)$ の平均値は、熱平衡状態の確率分布 $\rho(q, p)$ 、 $d\tau = d^3q d^3p / h^3$ (6次元の位相体積要素) を使って、

$$\langle f \rangle = \int_{\Gamma} f \rho(q, p) d\tau \quad (8.18)$$

Γ は位相空間を示す。小正準集合では、

$$\rho(q, p) = \delta(\mathcal{H}_0 - E) / \omega \quad (8.19)$$

$$\omega = \int_{\Gamma} \delta(\mathcal{H}_0 - E) d\tau \quad \text{: ヒンチンの構造関数(状態密度)} \quad (8.20)$$

E は系のエネルギーである。これらより、以下の式が得られる。

$$\langle f \rangle = \frac{1}{\omega} \int_{\Gamma} f \delta(\mathcal{H}_0 - E) d\tau \quad (8.21)$$

また、位相体積 Φ はエネルギー超平面の内側で表され、

$$\Phi(E, V, N) = \int_{\Gamma} \Theta(\mathcal{H}_0 - E) d\tau \quad \text{: 位相体積} \quad (8.22)$$

$$\omega(E) = \frac{\partial \Phi}{\partial E} \quad (8.23)$$

$$\text{ステップ関数 } \Theta(x) = \begin{cases} 1, & (x > 0) \\ 0, & (x < 0) \end{cases} \quad (8.24)$$

エントロピー S は下式で与えられ、式 (8.26) が得られる。

$$S(E, V, N) = k_B \ln \Phi(E, V, N) \quad \text{: エントロピーの定義} \quad (8.25)$$

$$T = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_{V, N}^{-1} = \frac{\Phi}{k_B \omega} \quad (8.26)$$

Ray ら [48] は新しい関数 X_{ij} を導入し、これをひずみに対応する G_{kl} で微分することによって弾性定数を求めた。

$$X_{ij} = \int_{\Gamma} M_{ij} \Theta(E - \mathcal{H}_0) d\tau \quad \text{ここで、} M_{ij} = \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial G_{ij}} \quad (8.27)$$

$$\frac{\partial X_{ij}}{\partial G_{kl}} = \int_{\Gamma} \frac{\partial M_{ij}}{\partial G_{kl}} \Theta(E - \mathcal{H}_0) d\tau + \int_{\Gamma} M_{ij} \delta(E - \mathcal{H}_0) \left(\left(\frac{\partial E}{\partial G_{kl}} \right)_{V, N} - \frac{\partial \mathcal{H}_0}{\partial G_{kl}} \right) d\tau \quad (8.28)$$

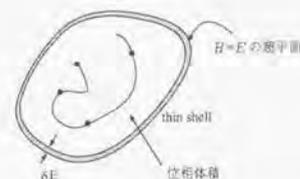


図 8.3: Hyper surface of Γ space

エネルギーの値はほとんどが E に集中しているのので、マクロな系では、 $X_{ij} = \overline{M_{ij}} \Phi$ と近似ができる。同様に式 (8.28) の右辺第 1 項は $(\partial M_{ij} / \partial G_{kl}) \Phi$ とできる。右辺第 2 項は、式を (8.21) 使って

$$\begin{aligned} \text{右辺第 2 項} &= \int_{\Gamma} M_{ij} (\overline{M_{kl}} - M_{kl}) \delta(E - \mathcal{H}_0) d\tau \\ &= \int_{\Gamma} (M_{ij} \overline{M_{kl}} - M_{ij} M_{kl}) \delta(E - \mathcal{H}_0) d\tau \\ &= (\overline{M_{ij} M_{kl}} - \overline{M_{ij}} \overline{M_{kl}}) \omega \\ &= -\delta(M_{ij} M_{kl}) \omega \end{aligned} \quad (8.29)$$

これらを式 (8.28) に代入すると

$$\begin{aligned} \frac{\partial \overline{M_{ij}}}{\partial G_{kl}} \Phi / \omega &= \frac{\partial \overline{M_{ij}}}{\partial G_{kl}} \Phi / \omega - \delta(M_{ij} M_{kl}) \\ \frac{\partial \overline{M_{ij}}}{\partial G_{kl}} k_B T &= \frac{\partial \overline{M_{ij}}}{\partial G_{kl}} k_B T - \delta(M_{ij} M_{kl}) \end{aligned} \quad (8.31)$$

左辺がマクロな弾性定数にあたるので、結局式 (2.72) が得られる。つまり、式 (2.72) 左辺のマクロな弾性定数と、式 (2.72) 右辺第 2 項のミクロな弾性定数を結び付ける項として、式 (2.72) 右辺第 1 項の変動項があるという形になる。

ダイヤモンド構造特有の格子内の不均一ひずみによる“内部変位” [106][107] の影響が、この項に含まれと推測される。

8.3 Appendix.C Fluctuation formula と内部変位

3.1 で C_{44} の内部変位は Fluctuation formula の Fluctuation term にほぼ対応することがわかった。これにはどのような物理的意味が含まれているのだろうか？

統計熱力学は、ハミルトニアンに原子のすべての情報を取り込み、位相空間の概念を使ってこれを整理する。得たい物理量は、すべて位相空間上で偏微分等の処理がなされ、定義される。

内部変位とは結晶同士の相対変位であり、明確な意味を持つ。これが、統計熱力学においてどのように処理されて、求められているかに触れる。

Ray [48] らの方法は簡易的な方法であるため、ここではより正確な Laplace-transform technique を使った Peason [93] らの方法について紹介し、考察する。

系のハミルトニアンは運動エネルギーとポテンシャルエネルギーの和で表せる。

$$H = K + U, \quad E = \langle H \rangle \quad (8.32)$$

ミクロカノニカルアンサンブルでは、系の位相体積 Ω と、そのエネルギーによる微分の状態密度 ω 、物理量 A の平均値は以下の式で表せる。ただし、 x は座標、 p は運動量である。

$$\Omega(N, V, E) = \frac{1}{C_0} \int dx^1 dp^1 \dots \int dx^N dp^N \Theta(E - H(x^1, p^1, \dots, x^N, p^N)) \quad (8.33)$$

$$\omega(N, V, E) = \frac{\partial \Omega}{\partial E} \quad (8.34)$$

$$\omega(N, V, E) = \frac{1}{C_0} \int dx^1 dp^1 \dots \int dx^N dp^N \delta(E - H(x^1, p^1, \dots, x^N, p^N)) \quad (8.35)$$

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\omega C_0} \int dx^1 dp^1 \dots \int dx^N dp^N A \delta(E - H(x^1, p^1, \dots, x^N, p^N)) \quad (8.36)$$

エントロピーの定義として、

$$S(E, V) = k_B \log \Omega \quad (8.37)$$

$$S(E, V) = k_B \log \omega \quad (8.38)$$

が考えられる。統計熱力学では一般に下の状態密度の対数が定義されているが、系が大きき $N \rightarrow \infty$ となれば、上の定義と $\frac{1}{N}$ のオーダーで一致するため、 $S = k_B \log \Omega$ を用いる。この式を微分して、 $(\frac{\partial S}{\partial E})_V = \frac{1}{T}$ を用いると以下の関係が得られる。

$$k_B T = \frac{\Omega}{\omega} \quad (8.39)$$

$\Omega, \omega, \langle A \rangle$ をさらに扱いやすくするため、運動量 p と座標 x が分離可能な古典的ハミルトニアンの場合を生かして運動量での積分を行なう。つまり、運動量位相空間を半径 $\sqrt{2mK} = \sqrt{2m(E-U)}$ の球と考え、ラプラス変換を用いて積分を行なうと、

$$\int_{E_U < K} d^{3N} p = \frac{[2m\pi(E-U)]^{3N/2}}{\Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} = \frac{(E-U)^{3N/2}}{C_0 \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \quad (8.40)$$

$$\Omega = \frac{1}{C_0 \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \int (E-U)^{3N/2} \Theta(E-U) d^{3N} x \quad (8.41)$$

$$\omega = \frac{1}{C_0 \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \int (E-U)^{3N/2-1} \Theta(E-U) d^{3N} x \quad (8.42)$$

$$\langle A \rangle = \frac{1}{\omega C_0 \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \int A (E-U)^{3N/2-1} \Theta(E-U) d^{3N} x \quad (8.43)$$

一方応力 τ_{ij} ・断熱弾性定数 C_{ijkl}^S の定義は、エントロピーをひずみ η で微分して得られる。 T は温度、 V は体積である。

$$\tau_{ij} = -\frac{T}{V} \left(\frac{\partial S}{\partial \eta_{ij}} \right)_{E, \eta'} \quad (8.44)$$

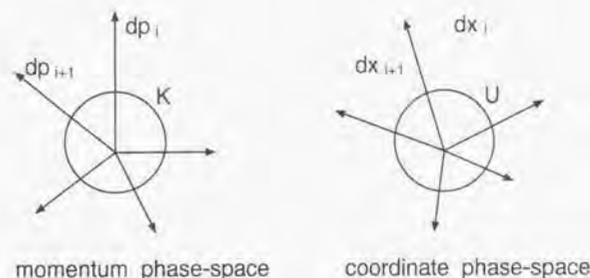


図 8.4: Phase-space

$$C_{ijkl}^S = -\frac{T}{V} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right)_{E, \eta''} - VT \tau_{ij} \tau_{kl} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \right)_\eta - T \left[\tau_{kl} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \eta_{ij} \partial E} \right)_\eta + \tau_{ij} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial \eta_{kl} \partial E} \right)_\eta \right] \quad (8.45)$$

で表せる。ここで η', η'' は参照する初期状態を示す。エントロピーの定義式を (8.37) を使うと、

$$\tau_{ij} = -\frac{T}{V} \left(\frac{1}{\omega} \frac{\partial \Omega}{\partial \eta_{ij}} \right)_{E, V, \eta'} \quad (8.46)$$

$$C_{ijkl}^S = -\frac{1}{V} \left(\frac{1}{\omega} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right)_{E, V, \eta''} - VT \tau_{ij} \tau_{kl} \left(\frac{1}{\omega} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial E^2} \right)_{V, \eta'} - \left[\tau_{kl} \left(\frac{1}{\omega} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \eta_{ij} \partial E} \right)_{V, \eta'} + \tau_{ij} \left(\frac{1}{\omega} \frac{\partial^2 \Omega}{\partial \eta_{kl} \partial E} \right)_{V, \eta'} \right] \quad (8.47)$$

式 (8.41) をひずみ・エネルギーで微分して、式 (8.43) 等を使って整理する。 $d^{3N} x$ もひずみで微分されることに注意が必要である。結果、以下の応力・弾性定数が得られる。

$$\tau_{ij} = -\rho k_B T \delta_{ij} + \frac{1}{V} \langle U_{ij} \rangle \quad (8.48)$$

$$C_{ijkl}^S = \rho k_B T \left[\underbrace{\frac{D_{ijkl}}{Kinetic} + \frac{Nk_B}{C_V} \delta_{ij} \delta_{kl}}_{Born} \right] + \frac{1}{V} \langle U_{ijkl} \rangle + \underbrace{\rho k_B T \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \left[\langle U_{ij} \rangle \langle U_{kl} K^{-1} \rangle - \langle U_{ij} K^{-1} \rangle \langle U_{kl} \rangle + \langle U_{kl} \rangle \langle U_{ij} K^{-1} \rangle - \langle U_{kl} K^{-1} \rangle \langle U_{ij} \rangle \right]}_{Quasiharmonic} \quad (8.49)$$

$$+ \frac{1}{V} \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \left(\underbrace{\langle U_{ij} \rangle \langle U_{kl} K^{-1} \rangle + \langle U_{kl} \rangle \langle U_{ij} K^{-1} \rangle}_{Fluct. 1} - \underbrace{\langle U_{ij} U_{kl} K^{-1} \rangle - \langle U_{ij} \rangle \langle U_{kl} \rangle}_{Fluct. 2} - \underbrace{\langle U_{kl} \rangle \langle U_{ij} \rangle - \langle U_{kl} K^{-1} \rangle}_{Fluct. 3} \right)$$

ただし、

$$U_{ij} = \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right)_{E, V, \eta'} \quad ; \quad U_{ijkl} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right)_{E, V, \eta'} \quad (8.50)$$

$$D_{ij} = \begin{pmatrix} 2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (8.51)$$

ここで、Pearson の手法における Fluct.2 の項と、Ray の手法の fluctuation の項がシリコンの内部変位に対応すると推測できる。応力の導出を少し細かく書くと

$$\begin{aligned} \bar{\tau}_{ij} &= \frac{1}{C_0 \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \int d^{3N} x \frac{N}{V} \delta_{ij} (E - U)^{3N/2} \Theta(E - U) \\ &- \frac{3N/2}{C_0 \Gamma(\frac{3N}{2} + 1)} \int d^{3N} x \frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} (E - U)^{(3N/2-1)} \Theta(E - U) \end{aligned} \quad (8.52)$$

$$= -\rho k_B T \delta_{ij} + \left\langle \left(\frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}} \right)_{E, V, \eta'} \right\rangle \quad (8.53)$$

弾性定数の Born 項は式 (8.52) の $\frac{\partial U}{\partial \eta_{ij}}$ を微分したもの、Kinetic 項は式 (8.52) の $d^{3N} x$ をひずみで微分したもの、Fluct.2 は式 (8.52) の $(E - U)^{(3N/2-1)}$ をひずみで微分した項にあたる。Fluct.2 は式 (8.41)(8.42) より応力の Born 項の状態密度 (位相体積) 部分をひずみで微分していることにあたり、2 次微分量における 1 次の微分量の寄与である。これには格子が持つ変位や、振動による変位の影響が含まれていると予想されるが、明確な意味づけは難しい。

1477K(無応力)で、Pearson の定義の弾性定数を求めた結果を表 8.1 に示す。また、Ray らの方法での結果を表 8.2 に示す。Ray の手法の Fluct.1 は $\langle \sigma_{ij} \sigma_{kl} \rangle$ の項であり、Fluct.2 は $\langle \sigma_{ij} \rangle \langle \sigma_{kl} \rangle$ の項である。値の収束性が悪いため、定量的には意味がないため定性的に比較する。理論の上では Pearson の方法が精巧であり、Ray の手法は近似であるが、Pearson と Ray の方法で求まる弾性定数値はほぼ等しく、Ray の方法でも十分正確な値が得られることがわかる。

表 8.1: Fluctuation formula terms with Pearson's method (1477K)[GPa]

(Fluct) is the sum of all fluctuation terms									
	Kinetic	Cv-dep.	Gruneisen-dep.	Born	Fluct.1	Fluct.2	Fluct.3	(Fluct)	Total
C_{11}	1.47	-0.29	0.90	127.0	407.9	-211.0	-204.4	(-7.45)	122.1
C_{12}	0.00	-0.29	0.91	70.3	386.9	-196.3	-193.8	(-3.38)	67.6
C_{44}	0.98	-0.00	0.00	100.0	0.02	-39.2	-0.00	(-39.2)	61.8

表 8.2: Fluctuation formula terms with Ray's method (1477K) [GPa]

(Fluct) is the sum of all fluctuation terms						
	Kinetic	Born	Fluct.1	Fluct.2	(Fluct)	Total
C_{11}	3.43	127.0	-8.44	0.18	(-8.26)	122.7
C_{12}	0.00	70.3	-2.49	0.25	(-2.24)	68.1
C_{44}	1.96	100.0	-38.5	0.00	(-38.5)	61.9

8.4.4 格子間力定数 E_{ij}^{pq}

ポテンシャル V_{ab} 部分のみを示す。 $E_{ik}^{pq} = E_{ik}^{pq1} + E_{ik}^{pq2}$

$$E_{ij}^{pq} = \left. \frac{\partial^2 \phi}{\partial \xi_i^p \partial \xi_j^q} \right|_{\eta=0, \xi=0} = E_{ik}^{pq1} + E_{ik}^{pq2} \quad (8.59)$$

$$E_{ik}^{pq1} = \delta_{ik} \left\{ \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\delta r_{ab}}{r_{ab}} + \frac{\partial V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} \left[\frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\delta r_{ab}}{r_{ab}} + \sum_c \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ac}} \frac{\delta r_{ac}}{r_{ac}} \right. \right. \\ \left. \left. + \sum_c \frac{\partial V_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc}} \left(\frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ab}} \frac{\delta r_{ab}}{r_{ab}} + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ac}} \frac{\delta r_{ac}}{r_{ac}} + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{bc}} \frac{\delta r_{bc}}{r_{bc}} \right) \right] \right\} \quad (8.60)$$

$$E_{ik}^{pq2} = \left(\frac{\partial^2 V_{ab}}{\partial r_{ab}^2} - \frac{\partial V_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{1}{r_{ab}} \right) \frac{1}{r_{ab}^2} r_{ab} \delta r_{ab} r_{ab} \delta r_{ab} + \frac{\partial^2 V_{ab}}{\partial r_{ab} \partial \zeta_{ab}} \left[\frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\delta r_{ab}}{r_{ab}} + \sum_c \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ac}} \frac{\delta r_{ac}}{r_{ac}} \right. \\ \left. + \sum_c \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc}} \left(\frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ab}} \frac{\delta r_{ab}}{r_{ab}} + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ac}} \frac{\delta r_{ac}}{r_{ac}} + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{bc}} \frac{\delta r_{bc}}{r_{bc}} \right) \right] \frac{r_{ab} \delta r_{ab}}{r_{ab}} \\ + \frac{\partial^2 V_{ab}}{\partial \zeta_{ab} \partial r_{ab}} \left[\frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\delta r_{ab}}{r_{ab}} + \sum_c \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ac}} \frac{\delta r_{ac}}{r_{ac}} + \sum_c \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc}} \left(\frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ab}} \frac{\delta r_{ab}}{r_{ab}} + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ac}} \frac{\delta r_{ac}}{r_{ac}} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{bc}} \frac{\delta r_{bc}}{r_{bc}} \right) \right] \times \frac{r_{ab} \delta r_{ab}}{r_{ab}} \\ + \frac{\partial^2 V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}^2} \left[\frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\delta r_{ab}}{r_{ab}} + \sum_c \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ac}} \frac{\delta r_{ac}}{r_{ac}} + \sum_c \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc}} \left(\frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ab}} \frac{\delta r_{ab}}{r_{ab}} + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ac}} \frac{\delta r_{ac}}{r_{ac}} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{bc}} \frac{\delta r_{bc}}{r_{bc}} \right) \right] \\ \times \left[\frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ab}} \frac{\delta r_{ab}}{r_{ab}} + \sum_c \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ac}} \frac{\delta r_{ac}}{r_{ac}} + \sum_c \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc}} \left(\frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ab}} \frac{\delta r_{ab}}{r_{ab}} + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ac}} \frac{\delta r_{ac}}{r_{ac}} + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{bc}} \frac{\delta r_{bc}}{r_{bc}} \right) \right] \\ + \frac{\partial V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} \left[\left(\frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial r_{ab}^2} - \frac{1}{r_{ab}} \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ab}} \right) \frac{r_{ab} \delta r_{ab}}{r_{ab}} + \sum_c \frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial r_{ab} \partial r_{ac}} \frac{r_{ac} \delta r_{ac}}{r_{ac}} \right. \\ \left. + \sum_c \frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial r_{ab} \partial \cos \theta_{abc}} \left(\frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ab}} \frac{\delta r_{ab}}{r_{ab}} + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ac}} \frac{\delta r_{ac}}{r_{ac}} + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{bc}} \frac{\delta r_{bc}}{r_{bc}} \right) \right] \frac{r_{ab} \delta r_{ab}}{r_{ab}} \\ + \frac{\partial V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} \sum_c \left[\frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial r_{ac} \partial r_{ab}} \frac{r_{ab} \delta r_{ab}}{r_{ab}} + \left(\frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial r_{ac}^2} - \frac{1}{r_{ac}} \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial r_{ac}} \right) \frac{r_{ac} \delta r_{ac}}{r_{ac}} \right. \\ \left. + \frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial r_{ac} \partial \cos \theta_{abc}} \left(\frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ab}} \frac{\delta r_{ab}}{r_{ab}} + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ac}} \frac{\delta r_{ac}}{r_{ac}} + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{bc}} \frac{\delta r_{bc}}{r_{bc}} \right) \right] \frac{r_{ac} \delta r_{ac}}{r_{ac}} \\ + \frac{\partial V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} \sum_c \left[\frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc} \partial r_{ab}} \frac{r_{ab} \delta r_{ab}}{r_{ab}} + \frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc} \partial r_{ac}} \frac{r_{ac} \delta r_{ac}}{r_{ac}} + \frac{\partial^2 \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc}^2} \left(\frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ab}} \frac{\delta r_{ab}}{r_{ab}} + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ac}} \frac{\delta r_{ac}}{r_{ac}} \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{bc}} \frac{\delta r_{bc}}{r_{bc}} \right) \right] \\ \times \left[\frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ab}} \frac{\delta r_{ab}}{r_{ab}} + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ac}} \frac{\delta r_{ac}}{r_{ac}} + \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{bc}} \frac{\delta r_{bc}}{r_{bc}} \right] \\ + \frac{\partial V_{ab}}{\partial \zeta_{ab}} \sum_c \frac{\partial \zeta_{ab}}{\partial \cos \theta_{abc}} \left[\left(\frac{\partial^2 \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ab}^2} - \frac{1}{r_{ab}} \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ab}} \right) \frac{r_{ab} \delta r_{ab}}{r_{ab}} + \frac{\partial^2 \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ab} \partial r_{ac}} \frac{r_{ac} \delta r_{ac}}{r_{ac}} + \frac{\partial^2 \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ab} \partial r_{bc}} \frac{r_{bc} \delta r_{bc}}{r_{bc}} \right] \frac{r_{ab} \delta r_{ab}}{r_{ab}} \\ + \left\{ \frac{\partial^2 \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ac} \partial r_{ab}} \frac{r_{ab} \delta r_{ab}}{r_{ab}} + \left(\frac{\partial^2 \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ac}^2} - \frac{1}{r_{ac}} \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ac}} \right) \frac{r_{ac} \delta r_{ac}}{r_{ac}} + \frac{\partial^2 \cos \theta_{abc}}{\partial r_{ac} \partial r_{bc}} \frac{r_{bc} \delta r_{bc}}{r_{bc}} \right\} \frac{r_{ac} \delta r_{ac}}{r_{ac}} \\ + \left\{ \frac{\partial^2 \cos \theta_{abc}}{\partial r_{bc} \partial r_{ab}} \frac{r_{ab} \delta r_{ab}}{r_{ab}} + \frac{\partial^2 \cos \theta_{abc}}{\partial r_{bc} \partial r_{ac}} \frac{r_{ac} \delta r_{ac}}{r_{ac}} + \left(\frac{\partial^2 \cos \theta_{abc}}{\partial r_{bc}^2} - \frac{1}{r_{bc}} \frac{\partial \cos \theta_{abc}}{\partial r_{bc}} \right) \frac{r_{bc} \delta r_{bc}}{r_{bc}} \right\} \frac{r_{bc} \delta r_{bc}}{r_{bc}} \right]$$

発表論文リスト

- 1 泉 聡志、小竹 進、" 固体変形の分子動力学的研究 " 機械学会論文集、A59(1993)、p263
- 2 泉 聡志、川上 崇、酒井 信介、" シリコンにおける内部変位と弾性的性質 " 機械学会論文集、A64(1998)、P988 (第 1 報 シリコン Tersoff モデルへの適用)
- 3 泉 聡志、川上 崇、酒井 信介、" シリコンにおける内部変位と弾性的性質 " 機械学会論文集、A64(1998)、P995 (第 2 報 シリコンの弾性定数評価)
- 4 泉 聡志、川上 崇、酒井 信介、" 不均質な結晶構造に對する FEM-MD 結合手法 " 機械学会論文集、投稿中

講演論文リスト

- 1 泉 聡志、酒井 信介、岡村 弘之、" 分子動力学を用いたき裂先端現象の研究 " 日本機械学会、材料力学部門講演会、(1993)、p7
- 2 泉 聡志、酒井 信介、岡村 弘之、" 分子動力学を用いたき裂先端現象の研究 " 日本機械学会、材料と構造物の強度と破壊シンポジウム、(1994)p87
- 3 泉 聡志、川村 法精、野賀 伸二、南田 多佳子、川上 崇、" Tersoff ポテンシャルを用いたシリコンの弾性定数の評価 " 日本機械学会、第 8 回計算力学講演会、(1995)、p471
- 4 泉 聡志、川上 崇、" Tersoff モデルの弾性定数・熱膨張率の温度依存性 " 日本機械学会、第 73 期通常総会講演会 (II)、(1996)、p392
- 5 泉 聡志、川上 崇、" シリコンの内部変位と力学的性質 " 日本機械学会、第 9 回計算力学講演会、(1996)、p345
- 6 泉 聡志、川上 崇、" シリコンの弾性定数の分子論 " 日本材料学会、第 2 回分子動力学シンポジウム、(1996)p68
- 7 泉 聡志、川上 崇、酒井 信介、" 高純度シリコンの弾性的性質 " 日本機械学会、第 10 回計算力学講演会、(1997)、p303
- 8 泉 聡志、川上 崇、酒井 信介、" シリコンの FEM-MD 結合手法の基礎検証 " 日本機械学会、第 11 回計算力学講演会、(1998)、p75
9. S. Izumi, T. Kawakami, S. Sakai, 発表予定, SISPAD'99, Kyoto, (1999)

参考文献

- [1] 計算物理学と計算化学, 田中, 山本, 海文堂
- [2] コンピューター・シミュレーション, 上田, 朝倉書店
- [3] シミュレーション物理学, D.W. ベールマン(1990)p49
- [4] 分子シミュレーション入門, 岡田, 大澤, 海文堂
- [5] 分子蒸気体, 小竹, 丸善(1990)p73
- [6] コンピュータによるシリコンテクノロジー, 山本, 海文堂
- [7] 澤村, 山本, 日本金属学会会報, 31(1992), 19
- [8] 松宮, 材料, 40-452(1991), 1
- [9] 松宮, 鉄と鋼, 74-5(1988), 1
- [10] 堂山, 日本金属学会会報, 29(1990), 327
- [11] deCelis, B., Argon, A. S., Yip, S., J. Appl. Phys. 54(1983), 4864
- [12] Cheung, K. S., Yip, S., Phys. Rev. Lett., 65(1990), 2804
- [13] Cheung, K. S., Argon, A. S., Yip, S., J. Appl. Phys. 69(1991), 2088
- [14] Cheung, K. S., Yip, S., Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 2(1994), 865
- [15] Wang, J., Yip, S., Phillot, S., Wolf, D., Phys. Rev. Lett., 71(1993), 4182
- [16] Cleri, F., Wang, J., Yip, S., J. Appl. Phys., 77(1995), 1440
- [17] Tang, M., Yip, S., J. Appl. Phys., 76(1994), 2719
- [18] Tang, M., Yip, S., Phys. Rev. B., 52(1995), 15150
- [19] Bulatov, V. V., Yip, S., Argon, A. S., Philo. Mag. A72(1995)458
- [20] Bulatov, V. V., Nester, M., Yip, S., Nucl. Inst. method Phys. Res B121(1997)261
- [21] Cleri, F., Yip, S., Wolf, D., Phillipot, S. R., Phys. Rev. Lett., 79(1987)1309
- [22] Alber, I., Bassani, J. L., Khantha, M., Vitek, V., Wang, G. J., Phil. Trans R. Soc. Lond. A, 339(1992), 555
- [23] Vitek, V., Wang, G. J., Alber, I., Bassani, J. L., J. Phys. Chem. Solids, 55(1994), 1147
- [24] Bassani, J. L., Vitek, V., Alber, I., Acta Metall. mater. 40(1992), S307
- [25] Vitek, V., Gutküst, G., Mayer, J., Rühle, M., Philo. Mag. A71(1995), 1219
- [26] Duesbery, M. S., Vitek, V., Acta Mater. 46(1998), 1481
- [27] Rice, J. R., Thomson, R., Philo. Mag., 29(1974), 73
- [28] Rice, J. R., J. Mech. Phys. Solids, 40(1992), 239
- [29] Rice, J. R., Beltz, G. E., J. Mech. Phys. Solids, 42(1994), 333
- [30] Sun, Y., Beltz, G. E., Rice, J. R., Mater. Sci. Eng., A170(1993), 67
- [31] Gumbach, P., Beltz, G. E., Modelling Simul. Mater. Sci. Eng., 3(1995), 597
- [32] Kohlhoff, S., Gumbach, P., Fischmeister, H., Philo. Mag. A64(1991), 851-878
- [33] Gumbach, P., J. Mater. Res., 10(1995), 2897-2907
- [34] Ludwig, M., Gumbach, P., Acta mater., 46(1998), 3135
- [35] Kitagawa, H., Nakatani, A., Shibutani, Y., Mater. Sci. Eng., A176(1994)263

[36] 中谷 彰宏, 博士論文, 大阪大学 (1992)

[37] 北川 浩, 中谷 彰宏, 機論 A59(1993)

[38] Kitagawa, H., Nakatani, A., JSME Int. J. A Mech. Mater. Eng., 38(1995), 1

[39] Abraham, F.F., Brodbeck, D., Rafeey, B.A., Rudge, W.E., Phys. Rev. Lett., 73(1994), 272

[40] Abraham, F.F., Schneider, D., Land, B., Lifka, D., Skovira, J., Gerner, J., Rosenkrantz, M. J. *Mech. Phys. Solids* 45(1997), 1461-1471

[41] Bultov, V., Abraham, F.F., Kubio, L., Devincere, B., Yip, S., NATURE, 391(1998), 669

[42] Vashishta, P., Nakano, A., Kalra, R.K., Ehtaj, I., Mater. Sci. Eng. B37(1996), 56

[43] Bachlechner, M.E., Ometchenko, A., Nakano, A., Kalra, R.K., Vashishta, P., Appl. Phys. Lett., 72(1998), 1958

[44] Brenner, D.W., Phys. Rev. B42(1990), 9458

[45] Harrison, J.A., Colton, R.J., White, C.T., Brenner, D.W., Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 239(1992), 673

[46] Harrison, J.A., White, C.T., Colton, R.J., Brenner, D.W., Phys. Rev. B46(1992), 9700

[47] Harrison, J.A., White, C.T., Colton, R.J., Brenner, D.W., Surf. Sci., 271(1992), 67

[48] J.R. Ray, Comp. Phys. Rep. 8(1988), 109

[49] Ray, J.R., Rahman, A., J. Chem. Phys. 80(1984), 4423

[50] Ray, J.R., J. Appl. Phys. 53(1982), 6441

[51] Ray, J.R., J. Chem. Phys. 79(1983), 5128

[52] Ray, J.R., Phys. Rev. B 38(1988), 7940

[53] Ray, J.R., Phys. Rev. B 32(1985), 733

[54] Ray, J.R., Phys. Mol. Phys. 43(1981), 1293

[55] J.R. Ray, M. Moody, A. Rahman, Phys. Rev. B 32(1985), 733

[56] M. Kluge, J. R. Ray, A. Rahman, J. Chem. Phys. 85(1986), 4028

[57] M. Kluge, J. R. Ray, Phys. Rev. B 37(1988), 4132

[58] M. Sprk, R. Impey, M. L. Klein, Phys. Rev. B 29(1983), 4368

[59] 泉 聡志, 小竹 透, 機論, A59-357(1993), 263

[60] 泉 聡志, 川上 崇, 酒井 信介, 機論, 64-620, A(1998), 988-994

[61] 泉 聡志, 川上 崇, 酒井 信介, 機論, 64-620, A(1998), 995-999

[62] Martin, J. W., J. Phys. C, 8(1975), 2837

[63] Martin, J. W., J. Phys. C, 8(1975), 2858

[64] 渋谷, 材料 3(1997), 218

[65] Kannanen, M.F., Gahlen, P.C., Int. J. Fract. Mech., 7(1971), 471

[66] Sinclair, J.E., Philo. Mag., 31(1975), 647-671

[67] Mullins, M., Dokanish, M., Philo. Mag., A46(1982), 771-787

[68] Tadmor, E.B., Ortiz, M., Phillips, R., Philo. Mag., A73(1999), 1329

[69] Daw, S.M., Bakes, M.J., Phys. Rev. B29(1984), 6443

[70] Foiles, S.M., Bakes, M.L., Daw, S.M., Phys. Rev. B33(1986), 7983

[71] Baskes, M.J., Phys. Rev. Lett., 59(1987), 2666

[72] Baskes, M.J., Phys. Rev. B46(1992), 2727

[73] Baskes, M.J., Nelson, J.S., Wright, A.F., Phys. Rev. B40(1989), 6083

[74] Wang, C.Z., Chan, C.T., Ho, K.M., Phys. Rev. B39(1989), 8586

[75] Jacobsen, K.W., Norikov, J.K., Puska, M.J., Phys. Rev. B35(1987), 7423

[76] 能勢, 固体物理 24, 232(1985)

[77] Nose, S., J. Chem. Phys. 52(1984), 265

[78] Nose, S., Klein, M.L., Mol. Phys. 50(1983), 1055

[79] 熱・統計力学入門, 関爪 岩波 p181

[80] Andersen, H.C., J. Chem. Phys., 72(1980), 2884

[81] Parrinello, M., Rahman, A., J. Appl. Phys. 52(1981), 7182

[82] Parrinello, M., Rahman, A., J. Chem. Phys. 76(1982), 2662

[83] Dove, M.T., Pawley, G.S., J. Phys. C Solid State Phys. 17(1984), 6581

[84] Dove, M.T., Pawley, G.S., J. Phys. C Solid State Phys. 16(1983), 5969

[85] ASNOP 研究会, 非線形最適化プログラミング, (1991), 15, 日刊工業新聞社

[86] Foiles, S.M., Phys. Rev. B49(1994), 14930

[87] Maradudin, A.A., Montroll, E.W., Theory of lattice dynamics in the Harmonic Approximation, 2nd ed. (Academic, New York, 1971)

[88] Sutton, A.P., Philo. Mag. A60(1989), 147

[89] Sutton, A.P., Trans. R. Soc. London, Ser. A341(1992), 233

[90] LeSar, R., Najafabadi, R., Srolovitz, D.J., Phys. Rev. Lett., 63(1989), 624

[91] Kröner, E., Int. J. Solids Structures, 3(1967), 731

[92] Eringen, A.C., J. Appl. Phys., 54(1983), 4703

[93] Pearson, E.M., Halicioglu, T., Tiller, W.A., Phys. Rev. A, 32(1985), 3030

[94] Landau, L.D., Lifshitz, E., *Theory of elasticity* (1959)

[95] Stillinger, F., Weber, T., Phys. Rev. B31(1985), 5262

[96] Tersoff, J., Phys. Rev. B37(1988), 6991

[97] Tersoff, J., Phys. Rev. B38(1988), 9902

[98] Tersoff, J., Phys. Rev. B39(1989), 3556

[99] Biwazm, R., Hamann, D., Phys. Rev. B36(1987), 6434

[100] Baskes, M., Phys. Rev. Lett. 59(1987), 2666

[101] Balamane, H., Halicioglu, T., Tiller, W.A., Phys. Rev. B46(1992), 2250

[102] Okada, T., Onga, S., MRS Symp. Proc., vol. 283(1993), 615

[103] Landolt-Börnstein: "Crystal and Solid State Physics" vol. 11 (Springer, Berlin 1979) 116

[104] ハリラン, W.A., 固体の電子構造と物性(上), 現代工学社, P192

- [105] Nielsen, O., Martin, R., Phys. Rev. B 32(1985), 3780
- [106] Keating, P. N., Phys. Rev. 145(1966), 637
- [107] Gutmann, L., Rothstein, J., Phys. Rev. B 19(1979), 6062
- [108] Paskin, A., Massoumzadeh, B., Shukla, K., Acta. metall. 33(1985), 1987
- [109] 大澤 映二, 町田 勝之輔, 分子力学法, (1994), 講談社
- [110] 小国 力, 行列計算ソフトウェア, (1991), 209, 丸善.
- [111] Nye, J. F., Physical Properties of crystal, (1985), 110, Oxford press
- [112] H. d'Amour, Denner, W., Schulz, H., Carodna, M., J. Appl. Crystallogr. 15(1982), 148
- [113] H.-J. Möller, Philo. Mag. A 43(1981), 1045
- [114] Petersen, K. E., Guarnieri, C. R., J. Appl. Phys. 50(1979), 6761
- [115] 松岡, 宮原, 長島, 田中, 機論 A 62(1996)134
- [116] 久田 俊明, 非線形有限要素法の基礎と応用, (1995), 252, 丸善
- [117] 小国 力, 行列計算ソフトウェア, (1991), 173, 丸善.
- [118] Zienkiewicz, O. C., Talor, R. L., マトリックス有限要素法, (1996), 科学技術出版者
- [119] G. ダッド, G. トゥルー, 有限要素法全解, パーソナルメディア
- [120] Hirsh, J. P., Loth, J., *Theory of dislocations*, Wiley-Interscience(1982), p54
- [121] Vanhellemont, J., J. Appl. Phys. 61(1987), 2176
- [122] <http://www.tcad.stanford.edu/tcad.html>
- [123] 熱・統計力学入門, 橋爪, 岩波

