

mdspass2 チュートリアルと演習

last update: Dec 2020

パート II: 表面・粒界構造

1. シリコン(001)の表面再構成

- Control パネル下部の File control and config creation エリアにある Create Config をクリックし、Create Config パネルを開きます。
- Atom は Si, Potential は Tersoff とします。その下のラジオボタンは Diamond をチェックします。# of rep in x/y/z はそれぞれ、4, 4, 3 とします。Lattice const. は 5.43 と入力します。これで、Create ボタンをクリックしてセルを作成します。Create config パネルは Close で閉じてください。
- Control パネルで、PBC x/y にチェックを入れ、PBC z のチェックを外します。dt (fs) は 2.0 程度でよいでしょう。
※このようにすると、xy 面に平行な（無限に大きい）板状構造のモデルとなります。これを「スラブモデル」と呼びます。(slab = 板)
- Algorithm を Relaxation (atom) とします。Set param をクリックして Set parameter パネルを開き、Relax algo を GLOC にします。Deformation settings で、ex/ey/ez がすべて 0 となっていることを確認します。
- 後で構造を観察しやすいように設定をしておきます。Draw bond にチェックを入れ、Bond length を 3.0 としておきます。Atom color は Energy にし、Autorange にチェックを入れておきます。Close で Set parameter パネルを閉じます。
- MD on/off ボタンを押し、MD 計算を実行します。原子構造の緩和計算が行われます。数百ステップ計算すれば OK です。再度 MD on/off ボタンを押して MD 計算を一旦停止します。
- Temp set に 100 を入力し、Algorithm を NVT とします。MD on/off で MD 計算を再開します。しばらくすると、表面の原子が結合をし、ダイマー構造を形成することがわかります。Control パネルの Rotation 等のコントローラを操作して、色々な角度からセルを観察して確認してみてください。
- どのような構造ができるかは、乱数で与えた初期原子速度などに依存します。おかしい構造になってしまったら、Control パネル一番下の Reset ボタンを押すと、MD を開始する前の原子構造に戻りますので、上記の手続きをやり直すことができます。温度を少し変えてみたり、セルの大きさを変えてみたりして試してみるのも良いでしょう。
- ダイマーを形成した表面原子、ダイマーを形成しない原子が現れたら、いったん MD on/off で MD を停止してみます。両者はエネルギーが大きく異なるので、異なる

る色で着色されているはずですが、MD viewer のウインドウにマウスカーソルを持っていき、それぞれの原子を左クリックしてみてください（この際、原子が画面垂直方向に重なっていると特定の原子をクリックできないので、なるべく重ならないようにモデルを回転させたり、perspective モードで描画するなど工夫してください）。

コンソールウインドウ（Windows では黒い背景のテキスト画面）に、クリックした原子の情報が現れます。原子が持っているポテンシャルエネルギーも表示されます。ダイマーを形成しない原子は、ダングリングボンドを持っているためエネルギーが非常に高いことが分かります。

2. アルミ(001)表面構造

1. シリコンの場合に倣い、アルミ(001)表面構造を作成します。Create Config パネルを開き、Atom は Al, Potential は EAM とします。その下のラジオボタンは fcc をチェックします。# of rep in x/y/z はそれぞれ、3, 3, 4 とします。Lattice const. は 4.049 と入力します。Create ボタンをクリックしてセルを作成したのち、Create config パネルを Close で閉じます。
2. Control パネルの Algorithm が Relaxation(atom)になっており、PBC x と PBC y にチェックが入っていて PBC z のチェックが外れていることを確認し、MD を実行してみます。画面上下方向が z 軸に沿うようにモデルを回転させると、表面層およびその一つ内側の層の原子の色が、中央部の原子の色と異なっていることが確認できます。
3. 適当なステップの後に MD を停止します。原子にカーソルを合わせて左クリックすると各原子の情報が得られます。原子ごとの位置座標・エネルギー・応力成分などをチェックすることができます。表面原子と中央部（バルク部）の原子で、エネルギーだけでなく応力成分も異なっていることを確認してください。

3. 粒界モデルの作成

ある面を境に結晶を反対方向に回転させてくっつけると、（対称）結晶粒界を作ることができます。回転軸が粒界面に平行な場合を傾角粒界(tilt grain boundary)、垂直な場合をねじり粒界(twist grain boundary)と呼びます。ここでは傾角粒界モデルを作成してみます。

1. Create config を開き、Atom は Al, Potential は Mishin とします。# of rep を上から 10, 2, 10 として、Create します。y 軸方向に薄く、x, z 方向に大きめのサイズを持った結晶構造ができます。

※ここで、y 軸方向から眺めるように視点を回転させておくとよいでしょう。

2. <モデルの回転>Rotation をロールアウトします。x, y, z 軸周りに指定の角度だけモデルを回転させる機能です。ここでは Y の欄に 30 を入力して Rotate を押しします。原子構造が y 軸周りに 30°回転されます。（セル境界を示す box も一緒に回転されます）

3. <セル box の変更>Cell dimension をロールアウトすると、セルの形状マトリクスが表示されます。(上から順に、セル形状マトリクス (**h** とします) を張る 3 本のベクトルが示されています) この値を変更して Enter キーを押すとセル形状を変更できます。

Fix atoms にチェックを入れ (原子配置を固定したままセル形状だけ変更するため)、**h** の対角成分をゼロとします (h_{13} , h_{31} 成分にゼロを入力)。

※この際、数値を入れて Enter キーを押しても無視されることがあります (おそらく glui のバグ)。その場合は適当な数値 (1 とか) を入れて Enter を押した後、目的値を入れなおして Enter を押してください。
4. <原子全体をシフト>Edit atom を押すと新たなポップアップが現れます (ここで原子の座標をいじることができます)。x や z に適当な値を入れて”Shift all”を押すと、全原子の座標が入力値に従ってシフトされます。ここでは x 方向に -6.4 \AA 、z 方向に 4.6 \AA シフトします。

※なお、マウスクリックあるいは原子の番号入力により指定した個別の原子だけを動かしたり削除したり、また新たな原子を追加する機能も備わっていますが、ここでは無視して構いません。
5. <不要な原子を削除>Create config ウィンドウの Slicer をロールアウトします。x, y, z 座標 (セルに対する相対座標となっているため、範囲は 0.0~1.0 です) がここに示されている範囲にない原子を削除する機能です。3 max に 0.5 を入力し、Slice を押します。(z 座標が相対値で 0.5 までの原子 (セルの下半分) だけが残り、その他は削除されます)

この時、セルの境界あたりに原子が残っているかもしれません。その場合、のちに周期境界条件を課した時にレプリカセルの原子と衝突してしまうので、これを取り除きます。1 min と 2 min の値をともに 0.02 とし、再度 Slice を押します。
6. この原子構造をファイルに書き出しておきます。メインの Control ウィンドウの下の方に Write Config があるのでこれを押すと、構造がファイル CONFIG.OUT に書き出されます。できたファイルを CONFIG.BOTTOM などとリネームしておきます。
7. 同じ要領で、逆方向に同じだけ (30°) 回転させ、セルの下半分の原子を消去した構造モデルを作成します (上記 1.~6.に倣い、自分でトライしてみてください)。出来上がったら念のため、原子構造をファイルに書き出し、ファイル名を CONFIG.TOP などとしておくといでしょう。
8. 原子がセルの上半分にある状態 (7.の操作の直後、あるいは CONFIG.TOP を Read Config から読み込んでも良い) より、Read Config を押します。Merge にチェックを入れた後にファイル名を選択してダブルクリックすると、今ある原子を消去することなく読み込んだファイルの原子配置が追加されます)。この機能を使って、下半分の原子を追加してください (CONFIG.BOTTOM を読み込む)。

※セルサイズについては、現在の構造 (ここでは CONFIG.TOP) のサイズと読み

込もうとするもの (CONFIG.BOTTOM) のサイズが等しいことを仮定しています。

9. 構造緩和計算をして、うまく粒界構造ができるかどうか試してください。至近距離に原子が存在していると発散 (原子が爆発的にどこかに飛んでいく) などが起こるので、上記 4.でのシフトの値や 5.での範囲範囲を微妙に調整するなどして試行錯誤してください。

[演習]

1. シリコン表面構造

- 1) シリコン (001)表面の構造について、初期状態から表面構造緩和が進んでいく様子 of スナップショットを示せ。
- 2) その過程で、エネルギーがどの程度変化するか、すなわち表面にダイマー構造が形成されることによるエネルギー変化を見積ってみよ。
- 3) ダイマー1個当たりのエネルギーはおよそ何 eV と言えるか、計算してみよ。

2. 金属表面の構造緩和と表面エネルギー

- 1) アルミ(100)表面構造モデルを作成し、構造緩和計算を行ってみよ。このとき、構造緩和計算においては、面内方向の応力緩和 (セルサイズ調整) は行わないことに注意せよ。表面構造緩和によって、表面に平行な原子面の間隔が (理想格子のそれに比べて) わずかに変化することを確認せよ。
- 2) アルミ(100)表面の表面エネルギーを求めよ。なお、表面エネルギーは

$$\gamma = \frac{E_{slab} - E_{perfect}}{2A}$$

で与えられる。ここで、 E_{slab} はスラブモデルのエネルギー、 $E_{perfect}$ は理想格子モデルのエネルギー、 A は一方の表面の面積である。

※ $E_{perfect}$ の計算にはスラブモデルと同じサイズのセルを用いる必要はなく、小さなセルを使って原子 1 個当たりのエネルギーを求めておき、スラブの原子数を掛けて E_{slab} と差し引きすればよい。

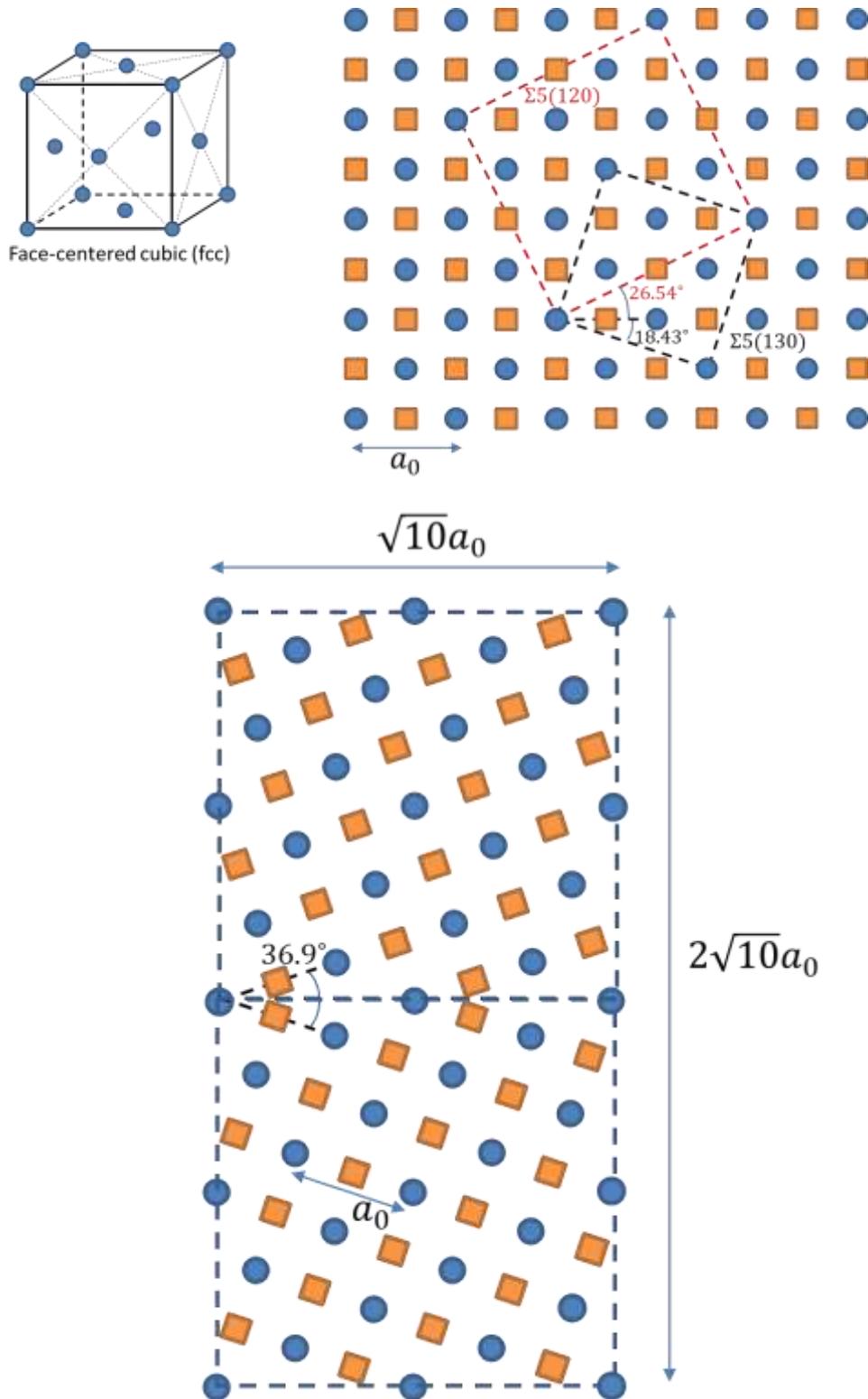
- 3) 上と同様に、銅の(100)表面の構造緩和および表面エネルギーを調べよ。格子定数は 3.61\AA とし、ポテンシャルは EAM-Mishin を選択するとよい。

3. 粒界エネルギー

- 1) アルミあるいは銅原子について、適当な回転角の傾角粒界モデルを作成し、構造緩和前と緩和後の原子配置を比較せよ。
- 2) 上で作成した粒界のエネルギーを計算せよ。
- 3) [発展] 粒界面を境に、粒界面に平行に原子群をずらすとより安定な構造となり、粒界エネルギーが減少する場合がある。これを試してみよ。

参考までに、fcc 構造の $\Sigma 5(120)$ 傾角粒界構造の例を載せておく。

$\Sigma 5(120)$ 粒界とは、(120) 結晶面が粒界面となり、粒界面からみて片方の原子を粒界面に投影した際に 5 分の 1 の原子が重なる、という意味である。



$\Sigma 5(120)$ 傾角粒界モデルの例