

修士論文

SiO₂表面における Co クラスターの 拡散シミュレーション

平成 23 年 2 月 10 日 提出

指導教員 泉 聡志 准教授

96254 森 一真

目次

第 1 章	緒言	1
1.1	本研究の背景	1
1.1.1	単層カーボンナノチューブ	1
1.1.2	単層カーボンナノチューブ合成手法	1
1.1.3	実験による観察の現状	3
1.2	本研究に関連した従来の研究	4
1.2.1	SWNT 生成プロセスに関する研究	4
1.2.2	クラスター形成メカニズムに関する研究	4
1.2.3	Si-O-Co 系分子動力学ポテンシャルの開発	7
1.3	本研究の目的	9
1.4	本論文の構成	9
第 2 章	解析手法	10
2.1	分子動力学法	10
2.1.1	Si-O-Co 系分子動力学ポテンシャル	11
2.1.2	周期境界条件	15
2.1.3	Book-Keeping 法とその高速化法	15
2.1.4	運動方程式	16
2.2	共役勾配法	19
2.3	分子動力学法の加速化手法	20
2.3.1	遷移状態理論	20
2.3.2	Hyperdynamics	21
2.3.3	Bond-boost 法	22
2.3.4	Bond-boost 法を用いる利点	23
2.3.5	Bond-boost 法の本研究への適用に関する注意点	24
第 3 章	R 面上の拡散	26

3.1	R 面の表面状態	27
3.2	解析条件	29
3.3	解析結果	30
3.3.1	1 個	30
3.3.2	9 個	32
3.3.3	45 個	34
第 4 章	Co 吸着 R 面上の拡散	36
4.1	Co 吸着 R 面の表面状態	36
4.2	解析条件	38
4.3	解析結果	40
4.3.1	0 個	40
4.3.2	1 個	40
4.3.3	9~225 個	42
4.4	実験温度条件下での bond-boost 法による加速化	47
第 5 章	アモルファス表面上の拡散	49
5.1	アモルファス構造の作成	49
5.2	解析条件	50
5.3	解析結果	52
5.3.1	1 個	52
5.3.2	9 個	52
5.3.3	45~225 個	54
第 6 章	考察	58
6.1	SiO ₂ 表面における Co の成長モード	58
6.2	Co クラスターの形状	58
6.3	Co クラスターの脱離エネルギー	63
6.4	Co クラスターの移動度	65
6.5	SWNT 生成量が最大となる Co クラスターサイズ	69
第 7 章	結言	71
	参考文献	72

第 1 章

緒言

1.1 本研究の背景

1.1.1 単層カーボンナノチューブ

カーボンナノチューブ (CNT, carbon nanotube) は飯島ら⁽¹⁾による発見以来, その高い利用可能性から広く注目を集めている物質であり, 多層カーボンナノチューブ (MWNT, multi-walled nanotube) と単層カーボンナノチューブ (SWNT, single-walled nanotube) の 2 つに分類されることが知られている. MWNT は筒状に丸められたグラフェンシートが何層にも入れ子になっている構造を持っているのに対し, SWNT は筒状のグラフェンシート 1 層を丸めた構造をしている. この SWNT は軸方向への高い熱伝導性や, 炭素の sp^2 結合由来の高い機械的強度, さらにカイラリティと呼ばれるグラフェンシートの巻き方によって導体および半導体に変化するという特異な電気的特性により, 複合材料や電子デバイスなど様々な分野への応用が期待され, 現在盛んに研究が行われている.

1.1.2 単層カーボンナノチューブ合成手法

SWNT 合成の代表的手法にはアーク放電法, レーザーオープン法, 触媒化学蒸着 (CCVD, catalytic chemical vapor deposition) 法などがある. アーク放電法は炭素と金属を含んだ電極を用意し, ヘリウムなどの不活性ガス中で放電により陽極側を蒸発させることで, 反応炉の内壁および陰極側に SWNT を付着させて生成する手法である. またレーザーオープン法はアーク放電と同じような金属触媒を加えた炭素材料を不活性ガス中に置き, レーザー照射により蒸発させることで SWNT を合成させる手法である. しかしながら上述の 2 つの手法では SWNT の純度と大量合成の両立は難しく, 次に述べる CCVD 法は高純度の SWNT を大量かつ安価に合成することができていることが知られている.

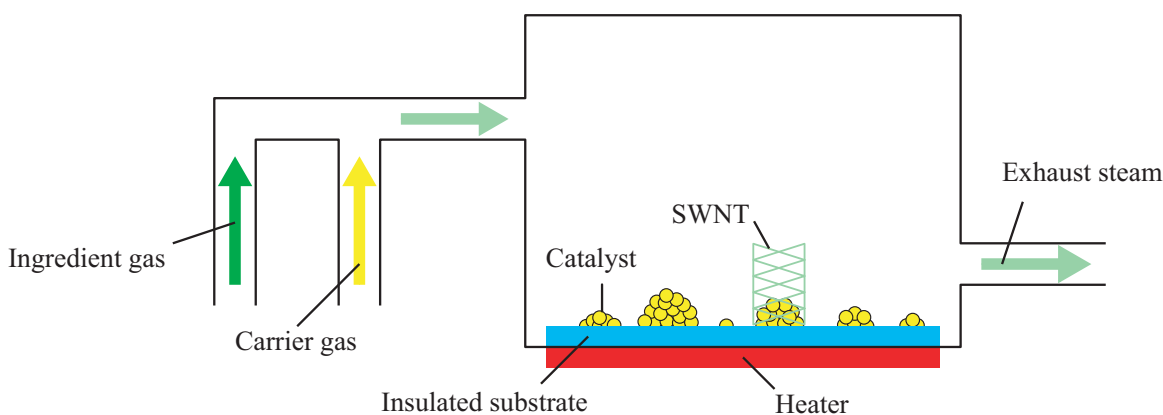


Fig. 1.1 Schematic illustration of experimental ACCVD apparatus.

CCVD 法は図 1.1 のように、石英ガラスやサファイア基板表面上に、Co や Mo, Fe などの触媒となる金属微粒子を担持させて 600~900 °C 程度の反応炉中に入れ、その反応炉に SWNT を構成するための炭素源となる原料ガスと、アルゴンなどのキャリアガスを混入し、触媒金属微粒子と原料ガスとの反応によって SWNT を生成する方法である。特に原料ガスにアルコールを用いる場合にはアルコール CCVD(ACCVD) 法と呼ばれる。

触媒金属微粒子は通常、基板上に直接は担持されず、ディップコート法、マイクロコンタクトプリンティング (μ CP) 法、ゼオライトを用いる方法などがよく用いられるが、近年、酢酸コバルトと酢酸モリブデンの溶液から石英ガラス基板上に直接 Co と Mo を担持させて ACCVD を行うことで SWNT を合成する手法が開発された⁽²⁾。さらに Combinational masked deposition(CMD) 法⁽³⁾と呼ばれる、ナノサイズの穴のあいたマスクの上からスパッタリングを行うことでアモルファス SiO_2 基板上に Co を直接担持させる手法を用いて、他の手法と比べて少ない触媒担持量で ACCVD により SWNT が合成できることが発見されている⁽⁴⁾。この手法で実際に合成された SWNT を図 1.3 に示す。

このとき基板表面上の触媒金属微粒子は ACCVD における焼成や還元過程において基板表面を拡散しながら分離、吸着を繰り返し、様々な大きさ、形状のクラスターを形成することが知られている。この基板表面の触媒金属微粒子の状態が、生成される SWNT の特性に大きな影響を与えることが数多くの実験によって示されており、SWNT の選択的生成には触媒金属クラスターの制御が不可欠であると言える。そして効果的な制御のためには、基板表面における触媒金属クラスターの拡散メカニズムの理解が必須である。

よって本研究では触媒金属クラスター制御手法提案の第一歩として、まずは最も単純な系である Co のみを触媒金属に用いた、 SiO_2 基板上の Co クラスターの拡散挙動の解析を行う。

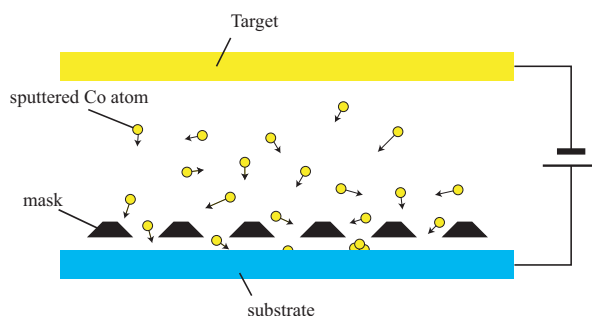


Fig. 1.2 Schematic illustration of CMD method applied to a sputter-deposition system.

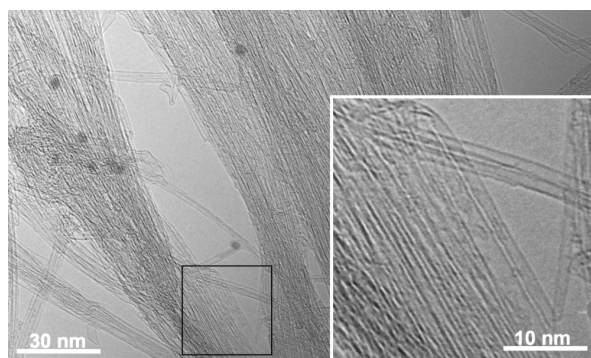


Fig. 1.3 HR-TEM images of as-grown SWNTs. Inset shows the higher-magnification image of the location indicated with a solid square in the lower-magnification image⁽⁴⁾.

1.1.3 実験による観察の現状

現在までに、走査型電子顕微鏡 (SEM) や原子間力顕微鏡 (AFM) を用いて、生成された SWNT の観察が行われており、基板表面の結晶方位と SWNT 成長の配向性の関係などが解析されている⁽⁵⁾⁽⁶⁾。しかし、解像度の問題や測定機器特有の測定メカニズムに起因する問題のために、基板表面の状態および基板表面上の触媒金属クラスターの様子まで詳細に観察することはできない。また先の図 1.3 のように透過型電子顕微鏡 (TEM) や電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用いれば、触媒金属クラスターの分布を 2 次元的に観察することがある程度可能となっているが⁽⁷⁾、依然として実際の ACCVD 過程における反応炉内の触媒金属微粒子の振る舞いを連続的に観察することは不可能である。このため第一原理 (ab initio) 計算や分子動力学 (MD) 法などの計算力学的手法を援用した、基板表面上の触媒金属クラスターの挙動の解明が期待されている。

1.2 本研究に関連した従来の研究

1.2.1 SWNT 生成プロセスに関する研究

SWNT の生成に関するシミュレーションは数多く行われている．特に CCVD 過程における触媒金属クラスターと C 原子の挙動を詳細に解析した一例として，Raty ら⁽⁸⁾による，基板に担持された直径 1nm 程度 (原子 55 個) の Fe クラスターから SWNT の成長過程を再現した第一原理分子動力学 (AIMD, *ab initio* molecular dynamics) 計算がある．その結果によれば，SWNT は

1. Fe クラスター表面に吸着された C 原子がクラスター表面を拡散しながら凝集する．
2. 凝集した C 原子がダイマー，チェーン構造と次々に結合して Fe クラスターを覆うサイズのグラフェンとなり，後に SWNT の先端となるキャップ構造が形成される．
3. キャップ構造形成後に 1. のように集まってきた C 原子がキャップ構造と Fe 原子の間に組み込まれ，SWNT の壁面部分を形成する．

という過程を経て生成される．

さらに Au クラスターにおいても同じ条件で計算を行ったところ，Au と C の結合が Fe と C の結合に比べて弱いため，Au クラスター表面では 2. のように C 原子がグラフェンを形成するが，3. のように壁面部分を形成するより前に Au クラスターから脱離してしまい，SWNT が生成されなかった．このように，実験における Fe と Au の SWNT 生成における触媒作用の強さの違いがシミュレーションより明らかとなっている．

しかしながら，この計算には，*ab initio* 計算における計算資源上の原子数の制約のため，基板と Fe クラスターの相互作用に関する情報は一切含まれていない．このため，基板表面上の触媒金属クラスターの表面拡散が SWNT 生成プロセスにどのような影響を与えるかという検討は不十分である．

1.2.2 クラスター形成メカニズムに関する研究

下地となる基板の表面に基板原子とは別の種類の原子を吸着させて結晶相を作る過程をヘテロエピタキシーと呼ぶが，一般的な蒸着による金属クラスターの形成は，このヘテロエピタキシーの成長初期段階として捉えることができる．通常，エピタキシャル成長の成長モードは図 1.4 に示すような

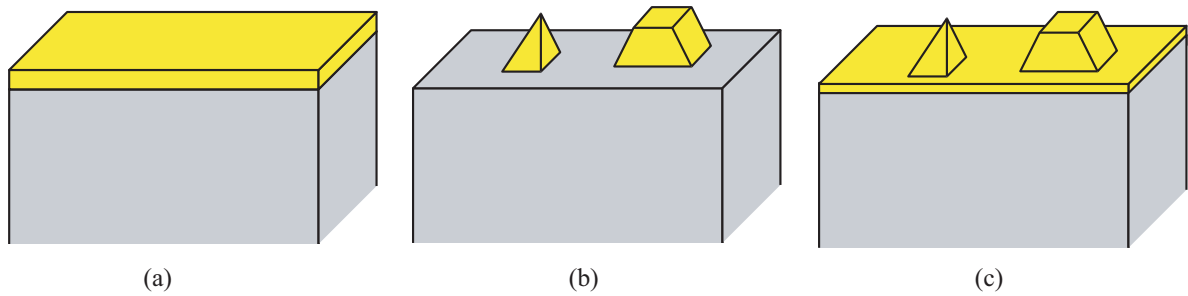


Fig. 1.4 Typical epitaxial growth modes (a)Frank-van der Merwe growth, (b)Volmer-Weber growth, and (c)Stranski-Krastanov growth.

(a) 基板上に 2 次元核が形成され、この核の成長により成膜が進む

Frank-van der Merwe(FW) 型成長

(b) 2 次元核を形成せず、成膜初期から 3 次元的な島が成長していく

Volmer-Weber(VW) 型成長

(c) 2 次元核形成後の成長によって膜厚が一定値を超えると、3 次元的な島を形成する

Stranski-Krastanov(SK) 型成長

の 3 つに分類される．さらにあるエピタキシャル成長の成長モードは

- 基板，析出相の表面自由エネルギーおよびその界面自由エネルギーの大きさ
- 基板，析出相間の格子不整合度の大きさ

によって決定されることが知られている⁽⁹⁾．しかしながら，実験により表面自由エネルギーおよび界面自由エネルギーを正確に測定することは非常に困難である．また，基板の表面の原子構造が複雑になると格子不整合度の見積もりも難しい．

そこで Hu ら⁽¹⁰⁾は多くの実験により報告されている $\text{TiO}_2(110)$ 面における金属原子蒸着の際の金属原子の成長モードを，金属原子の表面自由エネルギーと金属/ TiO_2 界面自由エネルギーをそれぞれ金属原子 1mol 当たりの昇華熱および酸化熱に置き換えることで次の図 1.5 のように分類している．

それによれば，昇華熱 > 酸化熱となる金属原子については 3 次元的な島が形成され，昇華熱 < 酸化熱となる金属原子については 2 次元的な層状構造が形成される．一方 Cr, Fe, V, Nb 等の昇華熱と酸化熱に大きな差がない金属原子の場合には，その金属原子と基板との格子不整合の大きさが成長モードの決定に強く影響する．例えば $\text{TiO}_2(110)$ 面との格子不整合の大きい Cr, V は quasi-2D 成長と呼ばれる特殊な成長モードを持ち， $\text{TiO}_2(110)$ 面との格子不整合の小さい Nb 原子は 2 次元的な成長をすることが報告されている．加え

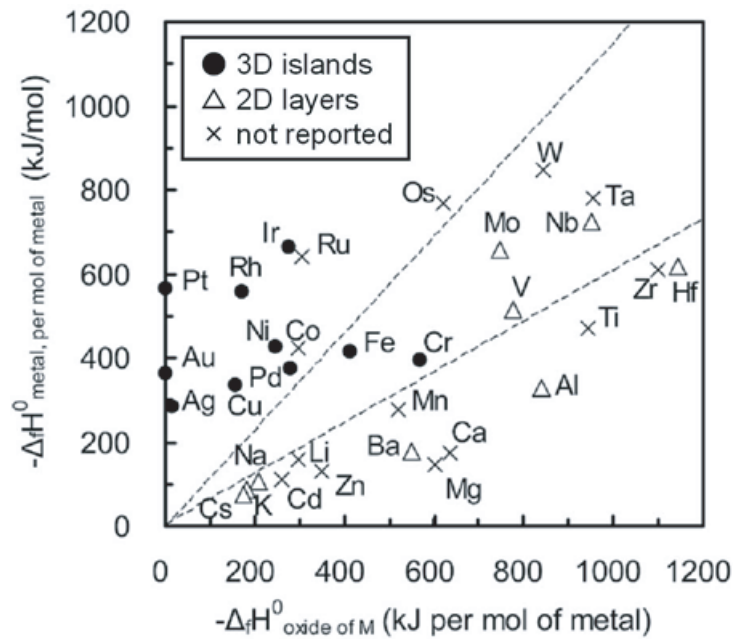


Fig. 1.5 Mapping of metal islands growth on TiO_2 (110) surface.

てこれらの金属原子の成長モードの決定は速度論的要因にも左右され、Fe 原子は 300K においては 3 次元的な、160K においては 2 次元的な成長が進行することが知られている。

本研究で基板に蒸着される Co 原子については、 $\text{TiO}_2(110)$ 表面における物理蒸着実験の結果が報告されていないため、どのように成長が進行するかは不明である。しかしながら上記の分類によれば、Co 原子も昇華熱と酸化熱の値が近いために格子不整合度および速度論的要因に依存した特殊な成長モードを持つ可能性がある。また本研究で基板に使用される SiO_2 表面における金属原子の蒸着に関しては sp^3 由来の共有結合による結合の強さおよび結合方向の異方性により、 TiO_2 表面に比べて表面拡散に必要な活性化自由エネルギーが高くなるという予想も述べられている。

以上をまとめると SiO_2 表面上の Co クラスターの拡散を議論するためには

- SiO_2 基板と Co クラスターとの結合の強さ
- SiO_2 基板, Co クラスター間の格子不整合度の大きさ

に注意する必要があると考えられる。

1.2.3 Si-O-Co 系分子動力学ポテンシャルの開発

蒸着過程における金属クラスター形成および成長の素過程としては、

- 基板への吸着，基板からの脱離
- 基板上における表面拡散および拡散原子の凝集，格子欠陥へのトラップ，
- 金属クラスターの表面拡散・合体・変形
- 金属クラスターへの吸着，金属クラスターからの脱離

などが想定される．このような原子拡散を始めとする微視的スケールの現象解明には，各原子の位置や結合状態の情報を逐一確認できる MD 法が多く用いられている．しかしながら，MD 法は系を構成する各原子の種類や観察したい現象などによって MD ポテンシャルを使い分ける必要がある．既存の SiO_2 用の MD ポテンシャルで表面や結晶，アモルファス構造を表現できるものは少なく⁽¹¹⁾，可能なものでも関数形が複雑なため多くの計算資源を必要とする⁽¹²⁾．また既存の MD ポテンシャルに Co 等の他原子との関係を新たに加えることも困難である．

そこで，熊谷によって提案されたポテンシャルフィッティングフレームワーク⁽¹³⁾を用いて SiO_2 結晶，アモルファス SiO_2 および， SiO_2 表面における Co 原子の状態を再現可能な Si-O-Co 系 Brenner 型 Tersoff ポテンシャルが開発された⁽¹⁴⁾．

さらにこのポテンシャルを用いた Nudged Elastic Band(NEB) 法による最小エネルギー経路 (MEP) 探索により，図 1.6 のような low-quartz R 面 ($\overline{[1011]}$ 面) に吸着された，Co 単原子の拡散に必要な活性化エンタルピーが 2.55eV，図 1.7 のような R 面に吸着された Co 原子の上を Co 単原子が拡散する際の活性化エンタルピーが 1.0eV と算出された (図 1.8)．

しかしながら，実際の ACCVD 反応炉内温度での Co クラスターの拡散の MD による詳細な解析は行われていない．これは，原子拡散は熱活性化過程に支配されるが，上述の NEB 法による MEP の計算結果から Co 原子の拡散に必要な活性化自由エネルギーが非常に高いことが予想され，ナノ秒程度が限界である MD の時間スケールでは現象の再現がほぼ不可能なためと考えられる．よって実際の ACCVD 過程における Co 原子の拡散挙動を MD で再現するためには，何らかの加速化手法が必要となる．

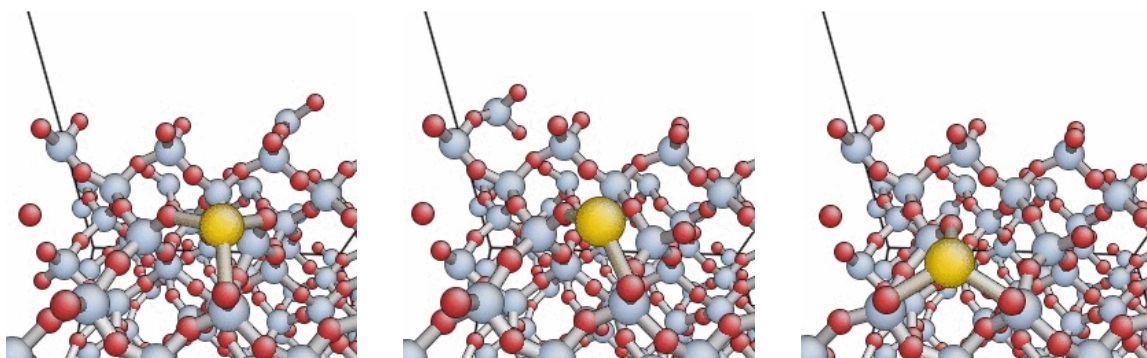


Fig. 1.6 Minimum energy path of Co adatom diffusion on low-quartz R surface.

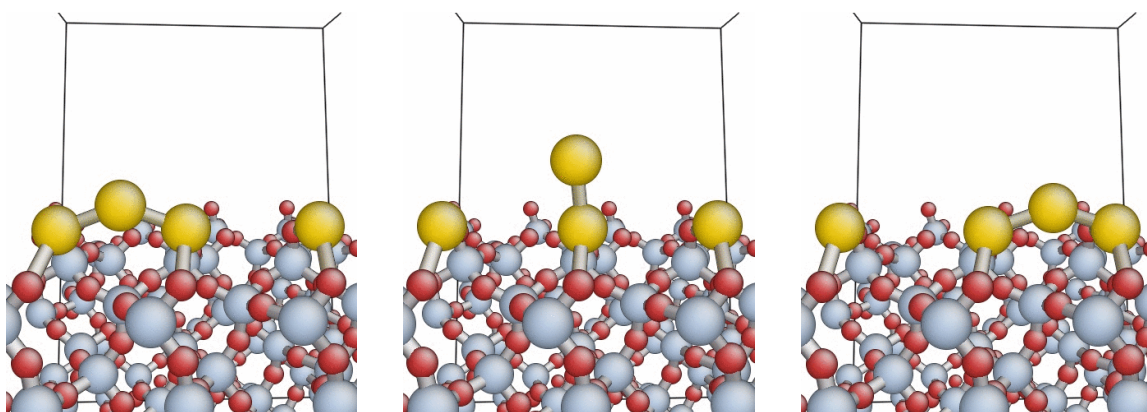


Fig. 1.7 Minimum energy path of Co adatom diffusion on surface terminated Co atoms.

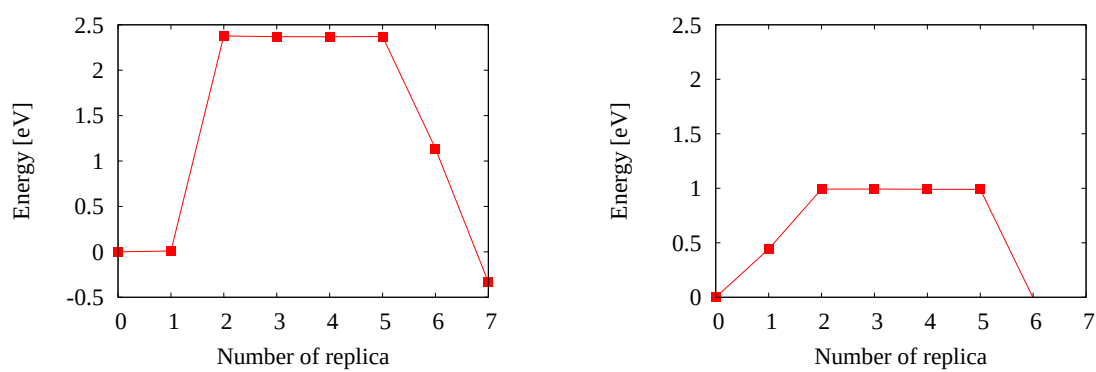


Fig. 1.8 Activation enthalpy of Co surface diffusion.

1.3 本研究の目的

そこで本研究では、単層カーボンナノチューブ選択的生成のための触媒金属クラスターの制御手法提案の第一歩として、実験での SiO_2 表面の状態と、 SiO_2 表面における Co クラスターの拡散挙動を明らかにすることを目的とする。

その際に MD 計算と実験の時間スケールのギャップを克服するため、hyperdynamics に基づく bond-boost 法による加速化手法を適用することで、Co クラスターが SiO_2 表面を拡散するメカニズムを明らかにする。

1.4 本論文の構成

本論文は全 7 章から構成される。以下に各章の概要を述べる。

第 1 章「**緒言**」では、本研究の背景と関連する従来の研究、および目的を述べた。

第 2 章「**解析手法**」では、まず古典的分子動力学法と本研究で用いる分子動力学ポテンシャルについて説明する。次に、本研究で用いる分子動力学法の加速化手法である bond-boost 法とその基礎となる状態遷移理論および hyperdynamics について詳しく述べる。

第 3 章「**R 面上の拡散**」および第 4 章「**Co 吸着 R 面上の拡散**」では、第 2 章で述べた手法を用いて、low-quartz R 面上の Co クラスターの挙動を解析した結果について述べる。

第 5 章「**アモルファス表面上の拡散**」では、第 2 章で述べた手法を用いて、アモルファス SiO_2 表面上の Co クラスターの挙動を解析した結果について述べる。

第 6 章「**考察**」では、第 3～5 章で得られた解析結果から SiO_2 表面における Co の成長様式や、Co クラスターの形状、界面相互作用、脱離エネルギーおよび移動度についてまとめ、実験結果との比較検討を行う。

第 7 章「**結言**」では、本研究を通して得られた結言を述べる。

第 2 章

解析手法

本章ではまず分子動力学法および，Si-O-Co 系に適用可能な Brenner 型 Tersoff ポテンシャルについての詳細を述べてから，本研究で用いる分子動力学加速化手法である bond-boost 法について述べる．ただし分子動力学法の枠組みは既に完成しているため，一般的概論は関連図書⁽¹⁵⁾⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾を参考とし，ここでは本研究で用いる技法についてのみ簡潔に記述する．

2.1 分子動力学法

分子動力学法では，原子間相互作用を特徴づける経験的ポテンシャルを定義することで各原子に働く力を評価し，原子の位置，速度を動的に解析していく．その際に各原子に古典的力学法則を適用し，Newton の運動方程式を数値的に解く．例えば原子数 N の系において，原子 N 個の初期条件 (初期位置および初期速度) を規定すれば， $6N$ 次元の位相空間にただ一つの軌跡が定まり，各原子の時間発展を決定論的に追従できる．このとき各時刻において系の力学量の瞬間値が定義でき，瞬間値の長時間平均が位相空間平均に等しいといえるエルゴード仮説を用いれば，マクロな物理量を得ることができる．以下に実際のシミュレーションアルゴリズムを示す．

1. 初期状態作成 (初期位置，初期速度)
2. 周期境界条件に基づき，原子間力を計算する原子対を算出 (Book-keeping 法)
3. 原子位置と経験的ポテンシャルにより原子間力を算出
4. Verlet 法により Δt 経過後の原子位置・速度を評価
5. 各種物理量の算出
6. 2. へ戻り計算を繰り返す

2.1.1 Si-O-Co 系分子動力学ポテンシャル

まず、昨年度伊藤によって開発された Si-O-Co 系に対応した分子動力学ポテンシャルである Brenner 型 Tersoff ポテンシャルについて述べる。Tersoff ポテンシャル⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾はポテンシャルの複雑な表現を避け、物理化学的直感によって、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ものである。 r_{ij} , $\cos \theta_{ijk}$ は i 番目の原子と j 番目の原子の距離と、 i 番目の原子を中心として j 番目の原子と k 番目の原子がなす角度を表わしている。 $A_{a_i a_j}$ などがポテンシャルパラメータとなり、 A は i 番目の原子の種類 a_i と j 番目の原子の種類 a_j によって決定される。 f_R は反発力、 f_A は引力を表現し、 b_{ij} に暗に3体項を含ませることによって配位数依存性を取り入れている ($a_{ij} \approx 1$)。 b_{ij} は、ボンドあたりのエネルギーは配位数の単調な減少関数であり、3~12 の配位数ではエネルギーが一定であるという条件を満たさなければならず、有効配位数 ζ_{ij} を導入している。さらに ζ_{ij} 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。

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij} \quad (2.1)$$

$$\phi_{ij} = f_{c,a_i a_j}(r_{ij}) \left[a_{ij} f_{R,ij}(r_{ij}) + b_{ij} f_{A,ij}(r_{ij}) \right] \quad (2.2)$$

$$f_{R,ij}(r) = A_{a_i a_j} \exp(-\lambda_{1,a_i a_j} r) \quad (2.3)$$

$$f_{A,ij}(r) = -B_{a_i a_j} \exp(-\lambda_{2,a_i a_j} r) \quad (2.4)$$

$$b_{ij} = (1 + \zeta_{ij}^{\eta_{a_i a_j}})^{-\delta_{a_i a_j}} \quad (2.5)$$

$$\zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) g_{a_i a_j a_k}(\theta_{ijk}) \exp \left[p_{a_i a_j a_k} \left\{ (r_{ij} - R_{e,a_i a_j}) - (r_{ik} - R_{e,a_i a_k}) \right\}^{q_{a_i a_j a_k}} \right] \quad (2.6)$$

$$g_{abc}(\theta) = \beta_{abc} \left\{ 1 + \frac{c_{abc}^2}{d_{abc}^2} - \frac{c_{abc}^2}{d_{abc}^2 + (h_{abc} - \cos \theta)^2} \right\} \quad (2.7)$$

$$f_{c,ab}(r) = \begin{cases} 1 & r < R_{1,ab} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left(\pi \frac{r - R_{1,ab}}{R_{2,ab} - R_{1,ab}} \right) & R_{1,ab} \leq r \leq R_{2,ab} \\ 0 & r > R_{2,ab} \end{cases} \quad (2.8)$$

本ポテンシャルでは、結合角依存 $g(\theta)$ を、オリジナルの項と等価であるがわかりやすいよう式 2.9 のような形に変形している。オリジナルとの対応は、 $c_1 = \beta$, $c_2 = \beta c^2/d^2$, $c_3 = d^2$ となっている。

$$g_{abc}(\theta) = c_{1,abc} + \frac{c_{2,abc}(h_{abc} - \cos \theta)^2}{c_{3,abc} + (h_{abc} - \cos \theta)^2} \quad (2.9)$$

また、カットオフ関数も式 2.10 のように二次の導関数まで連続なマーティタイプ⁽²¹⁾のものに変更している。

$$f_{c,ab}(r) = \begin{cases} 1 & r < R_{1,ab} \\ \frac{1}{2} - \frac{9}{16} \sin\left(\pi \frac{r-R_{1,ab}}{R_{2,ab}-R_{1,ab}}\right) - \frac{1}{16} \sin\left(3\pi \frac{r-R_{1,ab}}{R_{2,ab}-R_{1,ab}}\right) & R_{1,ab} \leq r \leq R_{2,ab} \\ 0 & r > R_{2,ab} \end{cases} \quad (2.10)$$

以下に本ポテンシャルに用いるパラメータを示す。

	Si 单元型	O 单元型	Co 单元型
A	1.8308×10^3	1.3718×10^2	1.8712×10^3
B	4.7118×10^2	7.3180×10^1	2.8373×10^1
λ_1	2.4799	2.6003	3.4463
λ_2	1.7322	1.5742	1.1304
η	7.8734×10^{-1}	1.4923	4.6421
$\delta \times \eta$	5.0000×10^{-1}	5.0000×10^{-1}	5.0000×10^{-1}
p	1.7322	1.5742	1.1304
q	1.0000	1.0000	1.0000
c_1	1.0999×10^{-6}	1.3949	1.4774×10^{-1}
c_2	4.2150×10^1	1.6560	7.0720
c_3	2.6299×10^2	5.1159	3.2398×10^1
h	-5.9825×10^{-1}	8.5134×10^{-1}	1.8852×10^{-1}
R_1	3.4000	2.8000	3.0000
R_2	3.7000	3.1000	3.3000
R_e	3.0809	2.6626	2.4972

Table 2.1 Potential parameters of Si-Si, O-O and Co-Co interaction.

A_{SiO}	3.9930×10^3	q_{SiSiO}	1.0000	$c_{3,SiSiO}$	4.1975
B_{SiO}	6.7025×10^1	q_{SiOO}	1.0000	$c_{3,SiOO}$	4.3601×10^1
$\lambda_{1,SiO}$	4.8806	q_{OSiSi}	1.0000	$c_{3,OSiSi}$	2.5593×10^1
$\lambda_{2,SiO}$	1.2138	q_{OOSi}	1.0000	$c_{3,OOSi}$	1.0664×10^2
η_{SiO}	6.1634	$c_{1,SiSiO}$	3.8290×10^{-3}	h_{SiSiO}	-4.9426×10^{-1}
$\delta_{SiO} \times \eta_{SiO}$	5.0000×10^{-1}	$c_{1,SiOO}$	6.4308	h_{SiOO}	-3.3333×10^{-1}
η_{OSi}	1.4040×10^1	$c_{1,OSiSi}$	7.0994×10^{-1}	h_{OSiSi}	-9.4558×10^{-1}
$\delta_{OSi} \times \eta_{OSi}$	5.0000×10^{-1}	$c_{1,OOSi}$	1.6785×10^{-2}	h_{OOSi}	3.6365×10^{-1}
p_{SiSiO}	2.7711	$c_{2,SiSiO}$	6.3408	$R_{1,SiO}$	2.6500
p_{SiOO}	2.4327	$c_{2,SiOO}$	3.0578	$R_{2,SiO}$	2.9500
p_{OSiSi}	2.5024	$c_{2,OSiSi}$	8.2824×10^1	$R_{e,SiO}$	1.6200
p_{OOSi}	5.9238	$c_{2,OOSi}$	6.2187×10^{-1}		

Table 2.2 Potential parameters of Si-O interaction.

A_{SiCo}	1.4491×10^2	q_{SiSiCo}	1.0000	$c_{3,SiSiCo}$	2.2754×10^1
B_{SiCo}	9.9818	q_{SiCoCo}	1.0000	$c_{3,SiCoCo}$	2.9734
$\lambda_{1,SiCo}$	2.5510	q_{CoSiSi}	1.0000	$c_{3,CoSiSi}$	9.3278
$\lambda_{2,SiCo}$	5.2554×10^{-1}	q_{CoCoSi}	1.0000	$c_{3,CoCoSi}$	2.4492×10^2
η_{SiCo}	3.8363×10^1	$c_{1,SiSiCo}$	9.4321×10^{-4}	h_{SiSiCo}	-8.5539×10^{-1}
$\delta_{SiCo} \times \eta_{SiCo}$	5.0000×10^{-1}	$c_{1,SiCoCo}$	8.6172×10^{-1}	h_{SiCoCo}	-3.6940×10^{-1}
η_{CoSi}	1.0562×10^1	$c_{1,CoSiSi}$	8.2442×10^{-2}	h_{CoSiSi}	-2.8320×10^{-1}
$\delta_{CoSi} \times \eta_{CoSi}$	5.0000×10^{-1}	$c_{1,CoCoSi}$	2.8962×10^{-1}	h_{CoCoSi}	7.9129×10^{-1}
p_{SiSiCo}	4.8124	$c_{2,SiSiCo}$	4.0811	$h_{1,SiCo}$	2.6500
p_{SiCoCo}	3.7131×10^{-1}	$c_{2,SiCoCo}$	2.7197	$h_{2,SiCo}$	2.9500
p_{CoSiSi}	3.6698×10^{-1}	$c_{2,CoSiSi}$	2.5700×10^1	$h_{e,SiCo}$	2.2474
p_{CoCoSi}	2.0732	$c_{2,CoCoSi}$	4.6118×10^{-1}		

Table 2.3 Potential parameters of Si-Co interaction.

A_{OCo}	7.7755×10^1	q_{OOCo}	1.0000	$c_{3,OOCo}$	3.2931×10^1
B_{OCo}	1.8392×10^1	q_{OCOCo}	1.0000	$c_{3,OCOCo}$	3.0000×10^1
$\lambda_{1,OCo}$	2.3234	q_{CoOO}	1.0000	$c_{3,CoOO}$	5.5417×10^1
$\lambda_{2,OCo}$	7.0331×10^{-1}	q_{CoCoO}	1.0000	$c_{3,CoCoO}$	3.0000×10^2
η_{OCo}	2.1492×10^1	$c_{1,OOCo}$	1.0766×10^{-3}	h_{OOCo}	-1.0000
$\delta_{OCo} \times \eta_{OCo}$	5.0000×10^{-1}	$c_{1,OCOCo}$	1.7190	h_{OCOCo}	-8.6180×10^{-1}
η_{CoO}	2.4914	$c_{1,CoOO}$	2.3857×10^{-1}	h_{CoOO}	-7.1426×10^{-1}
$\delta_{CoO} \times \eta_{CoO}$	5.0000×10^{-1}	$c_{1,CoCoO}$	5.0796×10^{-1}	h_{CoCoO}	-7.0709×10^{-2}
p_{OOCo}	8.5436	$c_{2,OOCo}$	4.5444	$R_{1,OCo}$	2.6500
p_{OCOCo}	3.1789×10^{-1}	$c_{2,OCOCo}$	1.0000×10^1	$R_{2,OCo}$	2.9500
p_{CoOO}	1.1495	$c_{2,CoOO}$	5.0000×10^1	$R_{e,OCo}$	2.2380
p_{CoCoO}	3.4658	$c_{2,CoCoO}$	3.4090×10^{-1}		

Table 2.4 Potential parameters of O-Co interaction.

p_{SiOCo}	9.1121×10^{-3}	$c_{2,SiOCo}$	3.5000×10^1
p_{OCOSi}	5.7423	$c_{2,OCOSi}$	3.5000×10^1
p_{CoSiO}	1.4981×10^{-1}	$c_{2,CoSiO}$	3.4394
q_{SiOCo}	1.0000	$c_{3,SiOCo}$	5.0000×10^1
q_{OCOSi}	1.0000	$c_{3,OCOSi}$	1.1762×10^2
q_{CoSiO}	1.0000	$c_{3,CoSiO}$	1.0850×10^2
$c_{1,SiOCo}$	2.9594	h_{SiOCo}	1.0000
$c_{1,OCOSi}$	7.6933×10^{-1}	h_{OCOSi}	-8.073×10^{-1}
$c_{1,CoSiO}$	2.8323	h_{CoSiO}	-2.507×10^{-1}

Table 2.5 Potential parameters of Si-O-Co interaction.

2.1.2 周期境界条件

年々計算能力は向上しているものの、アボガドロ数個もの原子を扱うことはできず、スーパーコンピュータの力を借りても現状では 10^9 個程度が限界である。そこで分子動力学法では通常、バルクの性質を現すために周期境界条件が用いられる。周期境界条件とは、原子の集合を1つの単位胞 (unit cell) と考え、その周囲に同じもの (image unit) が周期的に並んでいると考える境界条件であり、擬似的な無限系を作ることができる (図 2.1)。本研究においては、アモルファス構造の作成等のバルクの計算には全方向への周期境界条件を、表面の計算には表面を構成する2方向のみへの周期境界条件を適用した。

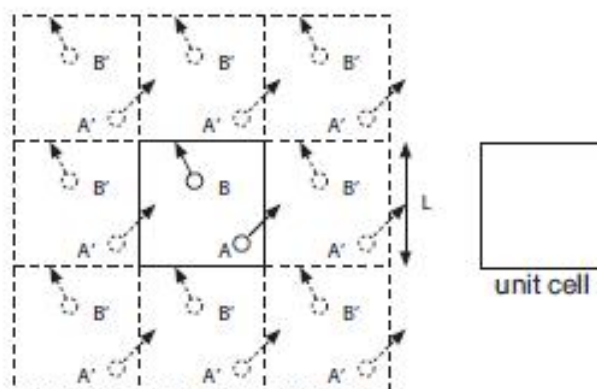


Fig. 2.1 Schematic diagram of periodic boundary condition.

2.1.3 Book-Keeping 法とその高速化法

クーロン力のような長距離に及ぶ原子間力を考慮しない場合、一般的に原子間力の計算には数 Å 程度のカットオフ距離が導入される。このとき、原子間の相互作用の及ぶ範囲を半径 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リストアップしておき、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。さらに、登録する範囲を r_c より少し大きい $R_c (> r_c)$ としておけば、毎ステップの再登録が必要なくなり効率的である。以上の方法を book-keeping 法と呼ぶ。図 2.2 にその概念図を示す。 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 TK での粒子の運動エネルギーから平均粒子速度 v_{ave}^T を求めれば、粒子の最大速度は平均速度の3倍程度となる ($v_{max}^T \approx 3v_{ave}^T$)。この速度と計算時間 (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中に粒子

が動ける最大距離 $r_c = v_{max}^T N_{up} t$ となる．これより， N_{up} ステップ中では， $R_c (= r_c + \Delta r_c)$ 外の粒子は r_c 内に入らないという条件が得られる．上述した book-keeping 法を用いると，更新登録のたびにかかる計算時間が $O(N^2)$ に比例する．毎ステップ登録を行うわけではないが，大規模な系を扱う場合，好ましいアルゴリズムとはいえない．そこで本論文では，領域分割法を用いることで登録に要する計算時間を $O(N)$ に削減した．図 2.2 に領域分割法の 2 次元概念図を示す．MD セル全体を一边 R_c 以上の小さなサブセルに分割し，全計算原子をサブセルに登録する．この時，あるサブセルに登録された原子が力の計算を行うために登録すべき結合原子は，そのサブセル内あるいは隣接するサブセル内に属することとなる．2 次元であれば計 9 個，3 次元であれば計 27 個のサブセルに対してのみ登録計算を行えばよく，計算時間の短縮が可能となる．

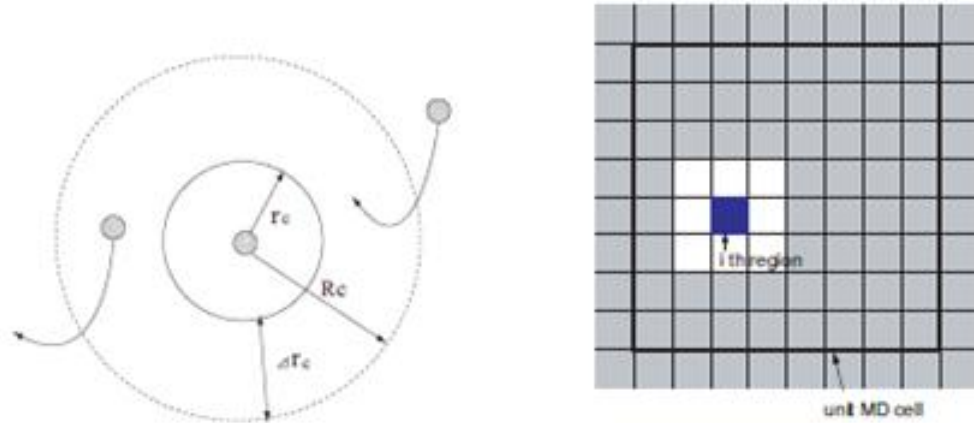


Fig. 2.2 Schematic diagram of book-keeping method and domain decomposition method.

2.1.4 運動方程式

分子動力学法では，設定したアンサンブルに応じて異なる運動方程式を用いる．最も基礎的な原子 (N) ・ 体積 (V) ・ エネルギー (E) が一定のミクロカノニカル (NVE) アンサンブルの場合，解くべき運動方程式は Newton の運動方程式 2.11 に他ならない．

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.11)$$

本研究では，後述する温度制御法を用いた温度 (T) が一定に保たれるカノニカル (NVT) アンサンブルを使用した．

温度制御法

分子動力学法において、系の温度 T は粒子の運動 v の揺らぎとして統計熱力学観点から式 2.12 で記述できる.

$$\frac{3}{2}Nk_B T = \sum_a \frac{1}{2}m_a v_a^2 \quad (2.12)$$

この温度 T の制御を実現する有用な方法として、能勢の方法⁽²⁸⁾と速度スケールリング法が広く用いられている. 本論文ではより実装が簡便な後者を用いた. 速度スケールリング法では、各原子の速度 v_a を強制的にスケールリングすることで、系の運動エネルギーを調節し、系の温度を設定温度へと近づける. すなわち、ある時刻 t での原子速度から測定した温度を T 、設定温度を T_c とした時、式 2.13 による速度変換を適用すればよい.

$$v'_a = \sqrt{\frac{T_c}{T}} v_a \quad (2.13)$$

運動方程式の数値積分法

系の全自由度に対する連立微分方程式を解析的に解くことは不可能であるため、数値積分法を用いて運動方程式を解くことが必要となる. Newton の運動方程式を解くだけの場合には差分近似法のひとつである Verlet 法がよく用いられる.

微小時間 Δt について、Newton の運動方程式の 2 階導関数を 2 次精度の中央差分で近似すると、次のようになる.

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.14)$$

また、速度は位置の時間微分を中央差分で近似した次式より得られる.

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{1}{2\Delta t} \mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) \quad (2.15)$$

初期値 $\mathbf{r}_i(0)$, $\mathbf{r}_i(\Delta t)$ を適切に与えれば、式 2.15 より質点の位置を追跡していくこともできるが、式 2.14 と式 2.15 から $\mathbf{r}_i(t - \Delta t)$ を消去して、

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \quad (2.16)$$

とすることで、初期状態として質点の位置 $\mathbf{r}_i(0)$ と速度 $\mathbf{v}_i(0)$ を与えることでシミュレーションを開始することも可能である.

Verlet 法は初期状態以外ではまったく速度を用いないで質点を移動させることが特徴である. また速度は式 2.16 から得られるが、この式では微小時間間隔での位置の差を計算するので、数値計算上の桁落ちに注意しなくてはならない. そこで本研究では Verlet 法を速度制御に適用でき、また桁落ちを防ぐことができるように改良した Velocity Verlet 法⁽²²⁾

を用いる。Velocity Verlet 法では、質点の位置と速度を 2 次までのテイラー級数展開し、速度の展開式の 1 階微分を前進差分で近似して次式を得る。

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}_i(t)}{2m_i} \quad (2.17)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\Delta t}{2m_i} \mathbf{F}_i(t + \Delta t) + \mathbf{F}_i(t) \quad (2.18)$$

Verlocity Verlet 法の計算アルゴリズムの具体的手順は以下の通りである。

1. 初期位置 $\mathbf{r}_i(0)$ および初期速度 $\mathbf{v}_i(0)$ を与える。
2. 初期の力 $\mathbf{F}_i(0)$ を計算する。
3. 時間ステップ $(n + 1)$ の位置 $\mathbf{r}_i((n + 1)\Delta t)$ を計算する。
4. 時間ステップ $(n + 1)$ の位置 $\mathbf{F}_i((n + 1)\Delta t)$ を計算する。
5. 時間ステップ $(n + 1)$ の位置 $\mathbf{v}_i((n + 1)\Delta t)$ を計算する。
6. $(n + 1)$ を n として 3. へ戻り計算を繰り返す。

2.2 共役勾配法

分子動力学法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、分子動力学法において原子構造を静的に扱う場合には、共役勾配 (CG) 法⁽²³⁾を用いて安定な構造を探索する手法が優れている。共役勾配法の手順について以下に簡単に説明する。ただし、分子動力学法における多体ポテンシャルのような複雑なポテンシャルに対して二階偏導関数を求めることは計算量の観点から困難なため、Hessian を求める必要がない手法を用いた。

共役勾配法では、ポテンシャルエネルギーの最急降下方向と直前の探索方向を用いて次の探索方向を決定する。決定した探索方向において直線探索を行い、ポテンシャルエネルギーが最小となる変位量を求め、原子位置を更新していく。具体的な手順は以下の通りである。

1. 初期の探索方向を最急降下法により決定する。

$$d_1 = -\nabla\Phi(x) \quad (2.19)$$

2. 直線探索によって $\Phi(x_k + \beta_k d_k)$ を最小にする β_k を求める。 β_k 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 の条件では、 $0 < \nu < 1$ 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、

$$\Phi(x_k + \beta d_k) < \Phi(x_k) + \nu \beta \nabla\Phi(x_k)^T d_k \quad (2.20)$$

を満たす最大の β を β_k に選ぶという条件である。設定した ν に対して、Armijo の条件を満たすまで、 β に $1/2$ を乗じる。

3. 原子位置の更新を行う。

$$x_{k+1} = x_k + \beta_k d_k \quad (2.21)$$

4. 探索方向の更新を行う。

$$d_{k+1} = -\nabla\Phi(x_{k+1}) + \gamma_k d_k \quad (2.22)$$

5. $k = k + 1$ とし、2. へ戻り計算を繰り返す。

2.3 分子動力学法の加速化手法

量子拡散を除き，原子の拡散の多くは熱活性化過程に支配されることが知られている．そこでまずは遷移状態理論 (TST) について簡単に説明してから，TST に基づいた MD の加速化手法である hyperdynamics の基本的な考え方と，本研究で使用する hyperdynamics を応用した bond-boost 法について述べる．

2.3.1 遷移状態理論

TST によると，あるポテンシャル曲面上で local minimum A から B へと遷移する熱活性化過程について，その遷移確率 $k_{A \rightarrow B}^{TST}$ は

$$k_{A \rightarrow B}^{TST} = A_0 \exp\left(-\frac{\Delta Q}{k_B T}\right) \quad (2.23)$$

で表わされる．ここで A_0 は固体内 (または表面) の原子衝突の頻度などから決定される頻度因子， ΔQ は過程の活性化自由エネルギー， k_B はボルツマン定数，そして T は系の温度である．この式 2.23 から，ある熱活性化過程の発生頻度は活性化自由エネルギーが低く，高温ほど高くなると言える．よって高温で MD を行う場合，または活性化自由エネルギーが低い現象を扱う場合には，過程の発生頻度が高いために MD の時間スケールでも十分に現象観察が可能である．

しかしながら，MD シミュレーションの時間スケールではナノ秒程度が限界であり，低温で MD を行う場合，または活性化自由エネルギーが高い現象を扱う場合には通常の MD による現象観察は難しい．そこでこの時間スケールの問題を解決すべく，Voter によって hyperdynamics⁽²⁴⁾が考案された．

2.3.2 Hyperdynamics

Hyperdynamics では図 2.3 に示されるような，原子 N 個で構成される系のポテンシャル曲面 V 上の local minimum A の周辺に boost ポテンシャル ΔV を加えることにより，系の構造を安定状態から積極的に追い出し，現象の加速を促す手法である。

その際，dividing surface と呼ばれる local minimum A に隣接する local minima との境界上では常に

$$\Delta V = 0 \quad (2.24)$$

である必要がある。

この条件が満たされる場合，実行されるダイナミクス計算の時間増分 Δt_{phys} は MD によるシミュレーション時間 Δt_{MD} を用いて

$$\Delta t_{phys} = \Delta t_{MD} \times e^{\beta \Delta V} \quad (2.25)$$

で表わされ ($\beta = 1/k_B T$)，通常の MD に対する平均加速化率 b_{ave} が統計量 $\langle e^{\beta \Delta V} \rangle_b$ として得られる．ここで $\langle \rangle_b$ は NVT アンサンブル下での平均を表わす。

しかしながら， $3N$ 次元で構成され，非常に複雑な形状を持つポテンシャル曲面において上記の条件を満たし，かつ効率的な加速を可能にする ΔV の構築は困難である．そこで ΔV 構築手法の 1 つとして，後述する bond-boost 法⁽²⁵⁾が提案された。

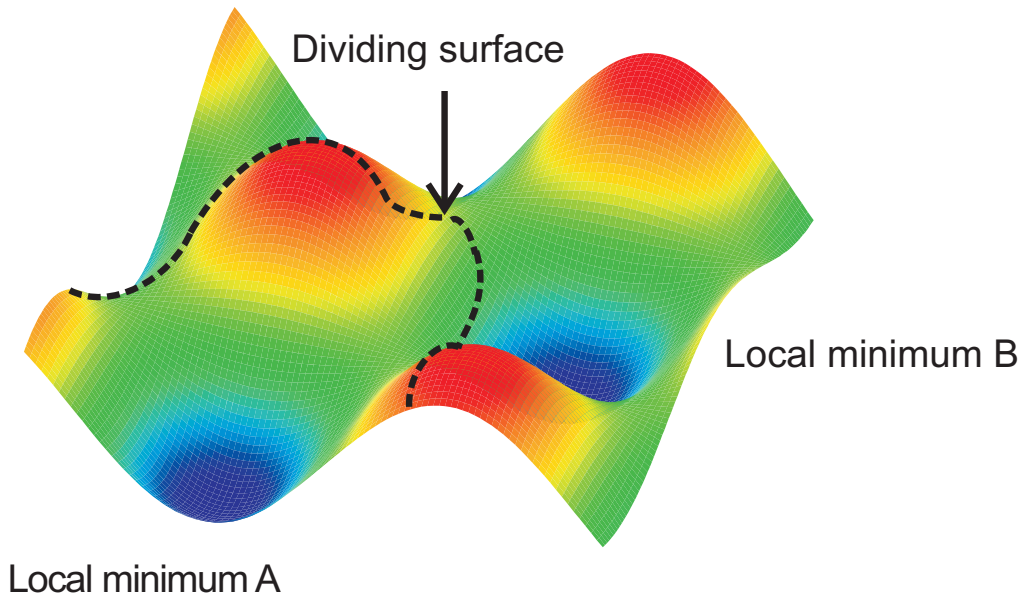


Fig. 2.3 Schematic representation of 3N-dimensional potential energy surface.

2.3.3 Bond-boost 法

Miron らは原子間の結合距離の関数 ϵ_i を用いて式 2.26～2.29 のように ΔV を包絡関数 A と bias ポテンシャル δV の積で表現することで, Cu(100) 面における吸着原子の表面拡散を再現した.

$$\Delta V = A(\epsilon^{\max}) \sum_{i=1}^{N_b} \delta V(\epsilon_i) \quad (2.26)$$

$$A(\epsilon^{\max}) = \begin{cases} 0 & \epsilon^{\max} > q \\ \left[1 - \left(\frac{\epsilon^{\max}}{q} \right)^2 \right] \frac{1 - (\epsilon^{\max}/q)^2}{1 - P_1^2 (\epsilon^{\max}/q)^2} & \epsilon^{\max} \leq q \end{cases} \quad (2.27)$$

$$\delta V(\epsilon_i) = \frac{\Delta V^{\max}}{N_b} \left[1 - \left(\frac{\epsilon_i}{q} \right)^2 \right] \quad (2.28)$$

$$\epsilon_i = \frac{r_i - r_i^{eq}}{r_i^{eq}} \quad (2.29)$$

ここで N_b は boost 対象結合の数, q は ΔV のポテンシャル空間上の広がりを表わす数値係数, P_1 , $\Delta V^{\max}$ は ΔV の形状を決定する数値係数, そして r_i , r_i^{eq} は i 番目 boost 対象結合の結合距離および平衡結合距離を表わしている. つまり ϵ_i は i 番目結合の平衡結合距離からのひずみである. これらの式から $\epsilon^{\max} \leq q$ のとき, i 番目 boost 対象結合を持つ原子に

$$\delta F_i = -\frac{d}{dr_i} \Delta V = \begin{cases} -A(\epsilon^{\max}) \frac{d}{dr_i} \delta V(\epsilon_i) & \epsilon^{\max} = q \\ -A(\epsilon^{\max}) \frac{d}{dr_i} \delta V(\epsilon_i) - \frac{d}{dr_i} \sum_{j=1}^{N_b} \delta V(\epsilon_j) & \epsilon^{\max} < q \end{cases} \quad (2.30)$$

で表わされる外力が加わることで加速が適用される.

式 2.27 より, hyperdynamics の成立条件である式 2.24 が満たされるためには, 再現したい現象ごとに適切な q と $\Delta V^{\max}$ の設定を行う必要がある.

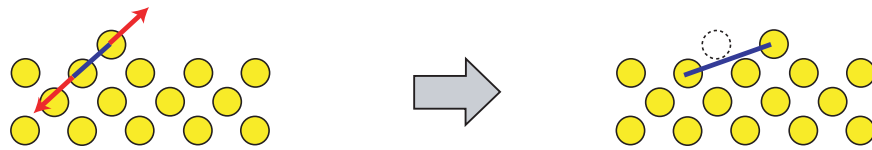


Fig. 2.4 Schematic representation of bond-boost method.

2.3.4 Bond-boost 法を用いる利点

Bond-boost 法を用いる際の利点として

- 結合距離の関数という幾何学量に基づいて外挿する ΔV を決定できる
- 時間発展との関連付けが容易である

という 2 点が挙げられる。

分子動力学法の加速化手法としては hyperdynamics の他にも metadynamics⁽²⁶⁾, basin filling method⁽²⁷⁾などが考案されており, その多くが hyperdynamics と同様に local minimum 周辺に ΔV を加えて加速を行う手法である。しかしながら, 他の手法には ΔV 構築についての明確な基準がなく, ΔV を加えることにより本来存在しない local minimum を新たに作ってしまったり, MEP が変えられてしまうという理由から, 実現象と異なる現象が観察されるといった問題があった。Bond-boost 法では, ΔV が平衡結合距離からのひずみという幾何学量に基づいて規定され, dividing surface 内に収まった ΔV により local minimum が埋められた上でのダイナミクス計算を行うので, 他の加速化手法と比べて実現象に即した加速が行えると言える。

また他の加速化手法では時間発展の計算にマルコフネットワークモデルなどに基づく確率論的な統計的処理を必要とするが, hyperdynamics では計算の過程で, $\langle e^{\beta \Delta V} \rangle_b$ を用いて容易に求めることができる。

以上の理由から本研究では分子動力学加速化手法として hyperdynamics に基づく bond-boost 法を採用した。

2.3.5 Bond-boost 法の本研究への適用に関する注意点

本研究への bond-boost 法の適用に関して留意しなければならないのは

1. r_i^{eq} の設定方法
2. Boost 対象結合の種類
3. Boost 対象結合のカットオフ距離

の3つである。

r_i^{eq} の設定方法

Miron らは Cu 原子の表面拡散を表現する際に、 r_i^{eq} を Cu の安定結晶である fcc 構造の最隣接原子間距離 (= (格子定数)/ $\sqrt{2}$) に設定している。この Cu 単元系における fcc 構造のように、系がただ1つの最安定構造を持つ場合には、 r_i^{eq} を定数に設定できるが、ヘテロエピタキシャル成長における界面やアモルファス表面など安定構造が一意に決定できない系に bond-boost 法を用いる場合には、 r_i^{eq} を設定するための前処理が必要となる。

Fichthorn らは AIMD 計算により、Cu(001) 面上の Co 原子のヘテロエピタキシャル成長について、bond-boost 法を用いたシミュレーションを行っている⁽³⁰⁾。このとき、Cu/Co 界面における Cu-Co 結合の r_i^{eq} は bond-boost 法を適用した MD 計算の各ステップにおける $\epsilon^{\max}$ をモニターしておき、 $\epsilon^{\max}$ が閾値 q を超えた場合に、系が元々存在していた local minimum を出たと判定して、新たな local minimum での平衡な原子配置および r_i^{eq} を CG 法による静的な緩和を用いることで決定している。ここで $\epsilon^{\max}$ が q を超えるときには式 2.27 より $\Delta V = 0$ となるために、加速が適用されない通常の MD 計算が行われることを利用し、 $\epsilon^{\max} > q$ があるステップ数だけ連続して満たされる場合にのみ local minimum を出たと判定することで、MD による動的な構造緩和を行った後に、CG による静的な緩和が行われ、よりエネルギーの低い平衡な原子配置を得ることができる。

Fichthorn らはこの手法を用いて界面の r_i^{eq} のみを更新し、Cu-Cu 結合および Co-Co 結合については Miron らによる手法と同じく fcc の最隣接原子間距離を設定している。これは Co の格子定数は 3.529Å⁽²⁹⁾、Cu の格子定数は 3.615Å であり、Co クラスターおよび Cu 基板界面の格子不整合度が 2.38 %程度と小さく、Co クラスターが fcc 構造を維持しながらコヒーレント成長するためである。

本研究では共有結合性結晶である low-quartz 基板と fcc 構造を持つ Co クラスターの界面の計算を行うため、格子不整合度は Cu 基板と Co クラスターの場合と比較して大きく

なることが予想され、Co クラスターも fcc 構造を維持するかどうかは不明である。よって本研究では Co クラスターについても r_i^{eq} には fcc 構造の最隣接原子間距離は用いず、全 boost 対象結合についてこの手法を適用し、 r_i^{eq} を決定する。

Boost 対象結合の種類

式 2.28 より、 ΔV は boost 対象結合の数である N_b が少ないほど大きくなる。よって boost 対象結合は出来るだけ限定されることが望ましい。そこで本研究では、boost 対象結合の種類は解析対象とする Co 原子の拡散の表現を目的とするため、主にアモルファス SiO_2 内部で起こると予想される構造緩和を無視し、Co 原子が関係するもの (Si-Co 結合、O-Co 結合、および Co-Co 結合) のみとした。

Boost 対象結合のカットオフ距離

Miron らは boost 対象結合のカットオフ距離を $3.0\text{\AA}$ としている。本研究では、boost 対象結合のカットオフ距離は Brenner 型 Tersoff ポテンシャルのカットオフ距離 R_2 とした。

第 3 章

R 面上の拡散

3～5 章では、2 章で述べた手法を用いて SiO_2 表面における Co クラスターの拡散の様子を解析する。最終的に MD による計算結果と比較したい実験結果はアモルファス SiO_2 表面上の Co クラスターの拡散であるが、アモルファス表面は結晶と異なり構造にランダム性を持つので、表面状態が一意に決まっておらず、拡散挙動が複雑になる可能性がある。このため、本章と 4 章で low-quartz R 面上の Co クラスターの拡散シミュレーションから詳細な拡散メカニズムを解明してから、5 章でアモルファス表面上の Co クラスターの拡散シミュレーションを行う。

具体的な解析の流れを以下に示す。

1. 人工的に表面上に Co クラスターを配置してから構造緩和を行い、初期構造とする。
2. ACCVD の反応炉温度 (1073K), Co 結晶および low-quartz 融点付近の 2000K, そしてその中間の 1500K の 3 つの条件下で通常の MD 計算を行い、各温度における拡散の有無および拡散メカニズムの観察を行う。
3. 2. で拡散が観察されない場合、bond-boost 法による加速を適用した計算を行い、2. と同様の観察を行う。

また、上記 1. の初期構造作成と構造緩和は次のような手順で行った。

1. SiO_2 表面に、高温での Co の最安定構造である fcc 構造から円盤状に切り出した Co クラスターを配置する。
2. CG による原子構造の静的な構造緩和を行う。
3. 1073K の条件下で 100ps の MD 計算による構造緩和を行い、拡散の計算に用いる初期構造とする。

3.1 R 面の表面状態

Low-quartz の自然面である R 面は図 3.1 に示した六角柱の水晶の先端部にある 3 つの大きな面のことであり, $[10\bar{1}1]$ 面を指す.

この R 面を原子スケールで見ると, low-quartz の原子配置から, 図 3.2 に示す表面に配位数 3 の Si 原子が規則的に並んだ Si-rich 面と表面に配位数 1 の O 原子が規則的に並んだ O-rich 面の 2 種類の表面状態が考えられる.

なお図 3.2 以降からの原子配置を示す図において, Si 原子は灰色, O 原子は赤色, Co 原子は黄色で表現し, 配位数と各原子の色分けとの対応は次の表 3.1 の通りである.

ここで, Si-rich 面上の Si 原子と Co 原子は Si-Co 結合を作らないことが第一原理計算の結果で検証されており, そのデータを用いてフィッティングされた MD ポテンシャルを用いているため, MD 計算においても Co クラスタはその大きさに関わらず, Si-Co 結合を作らずに活性化自由エネルギーがゼロで拡散する. よって以降の R 面の計算は O-rich 面に限って論じることとする. また bond-boost 法を用いる際には, boost 対象結合から Si-Co 結合を除外する.



Fig. 3.1 Low-quartz R surface.

Coordination number	Color name
1	turquoise
2	bulywood
3	forest green
4	gray
5	red

Table 3.1 Coordination number color-coding.

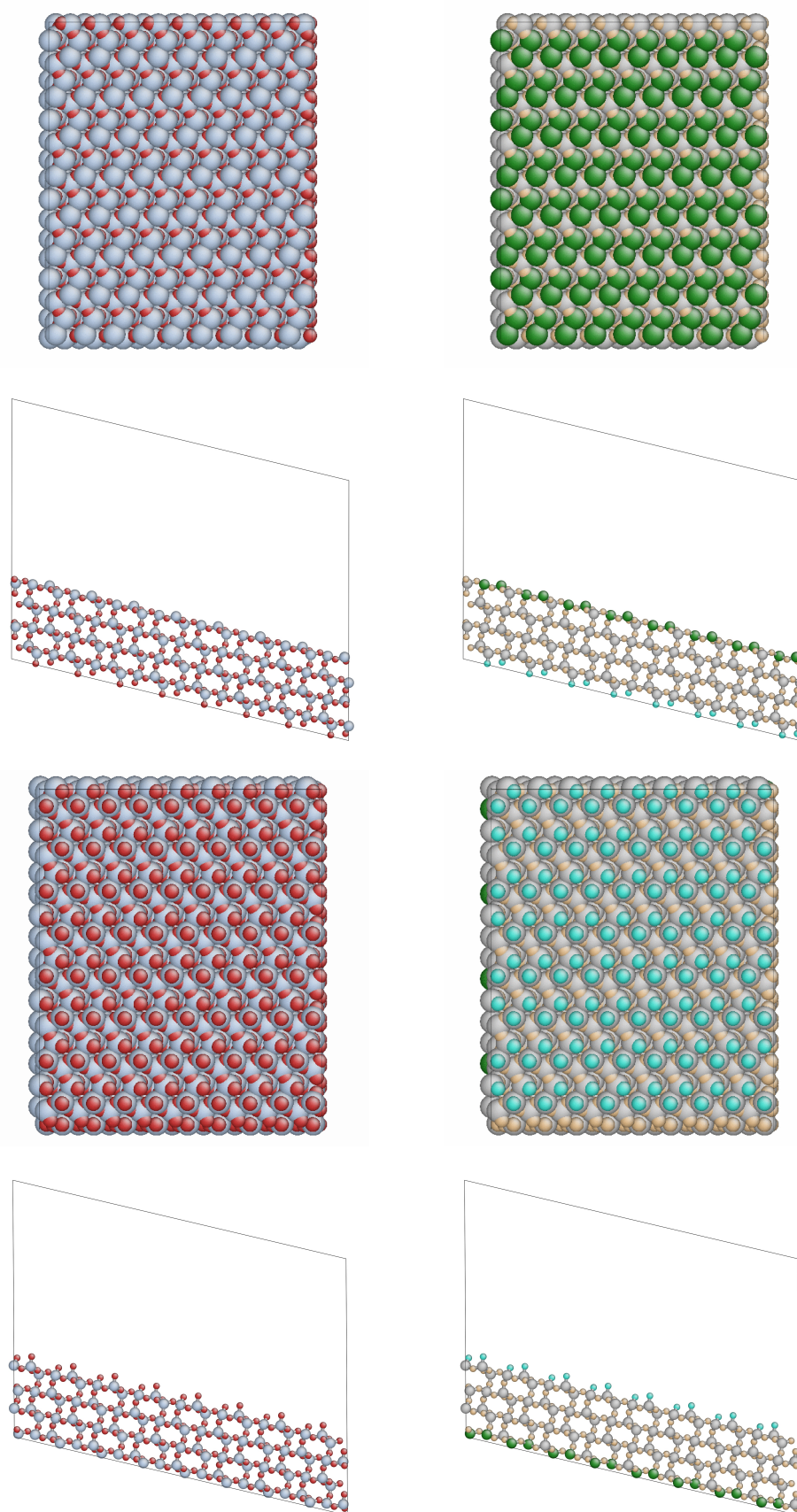


Fig. 3.2 Top views and side views of Si-rich and O-rich surface
(left)atomic configurations,
(right)atomic configurations color-coded by coordination number.

3.2 解析条件

Si 原子 864 個, O 原子 1728 個で構成される low-quartz R 面に Co 原子 1 個, または Co 原子 9 個, 45 個からなるクラスターを配置して MD 計算を行った. セルサイズは $4.4563\text{nm} \times 5.5458\text{nm} \times 6.9323\text{nm}$, 時間刻みを 0.135fs とし, 1073K , 1500K , および 2000K で 1ns の計算を行った. 先程述べた手順で作成したそれぞれの初期構造を次の図 4.3 に示す. また, この R 面では $2471.4\text{\AA}^2$ の表面積あたり, 144 個の O-ダングリングボンドが存在している. よって表面の O-ダングリングボンド密度は $0.05827[\text{\AA}^{-2}]$ である.

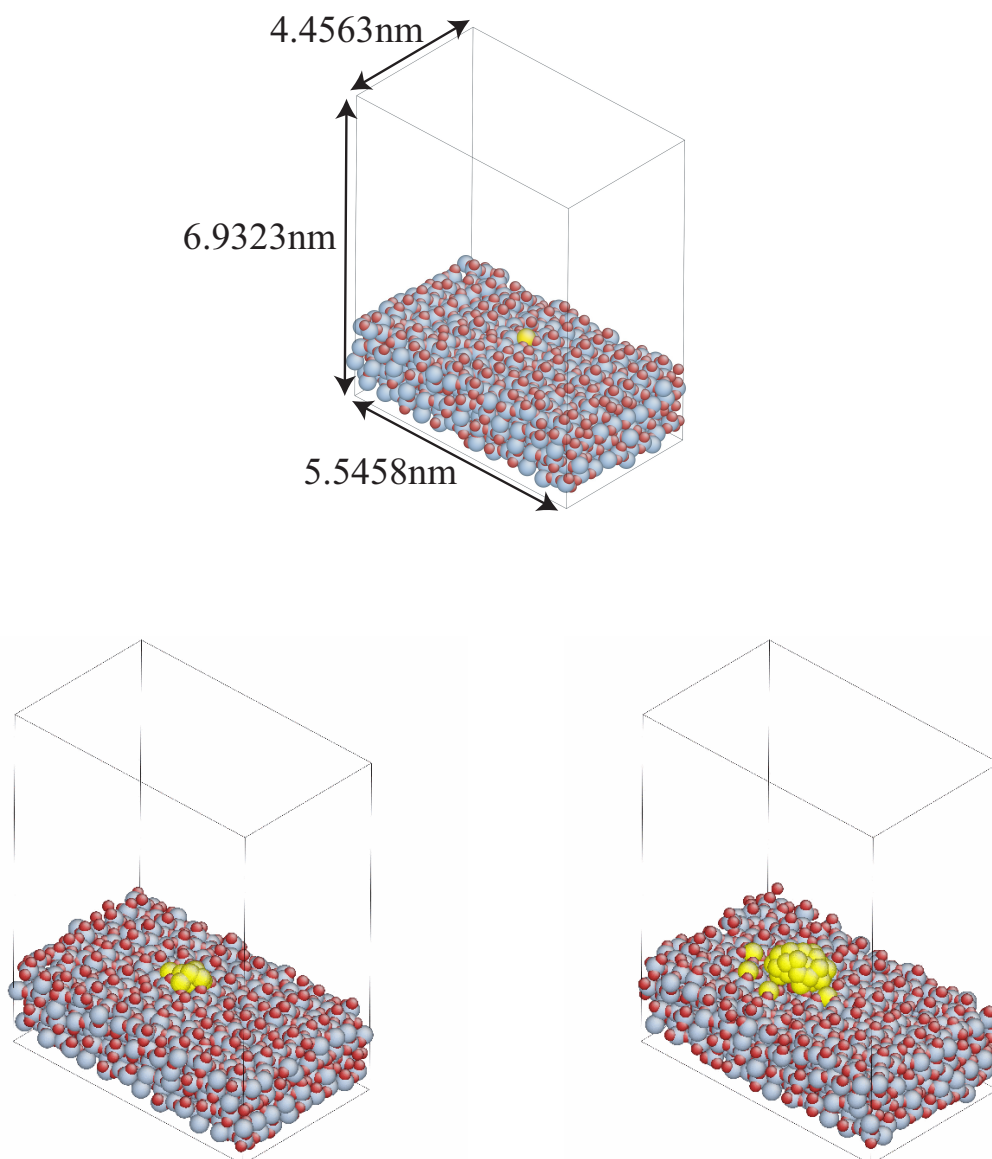


Fig. 3.3 Computaitonal models of Co adatom and Co cluster on low-quartz R surface.

3.3 解析結果

MD 計算の結果，各温度における拡散の有無は次の表 3.2 の通りである．次の 3.3.1～3.3.3 において，拡散プロセスの詳細な観察の結果を示す．

Co 原子数 \ 温度 [K]	1073	1500	2000
1	×	×	○
9	×	○	○
45	×	○	○

Table 3.2 Result of Co cluster surface diffusion on low-quartz R surface.

3.3.1 1 個

R 面に Co 原子を 1 つ吸着させて MD 計算を行った結果，1073K，1500K では Co 吸着原子は R 面上の O-ダングリングボンド 3 つとの O-Co 結合を維持して表面拡散しなかったが，2000K において次のようなプロセスを繰り返して表面を拡散した．

1. 3 つの O-Co 結合により安定化している Co 原子の O-Co 結合が，熱揺らぎにより 1 つ切断される．
2. Co 原子とその周辺に存在する O-ダングリングボンドが新たに O-Co 結合を作る．
3. 1. で残っている O-Co 結合 2 つと，2. で作られた新たな O-Co 結合 1 つを合わせた 3 つの O-Co 結合により，Co 原子が新たなサイトで安定となる．

これは 1.2.3 の NEB 計算による MEP の反応経路に一致している．2000K における表面拡散の様子を次の図 3.4 に示す．

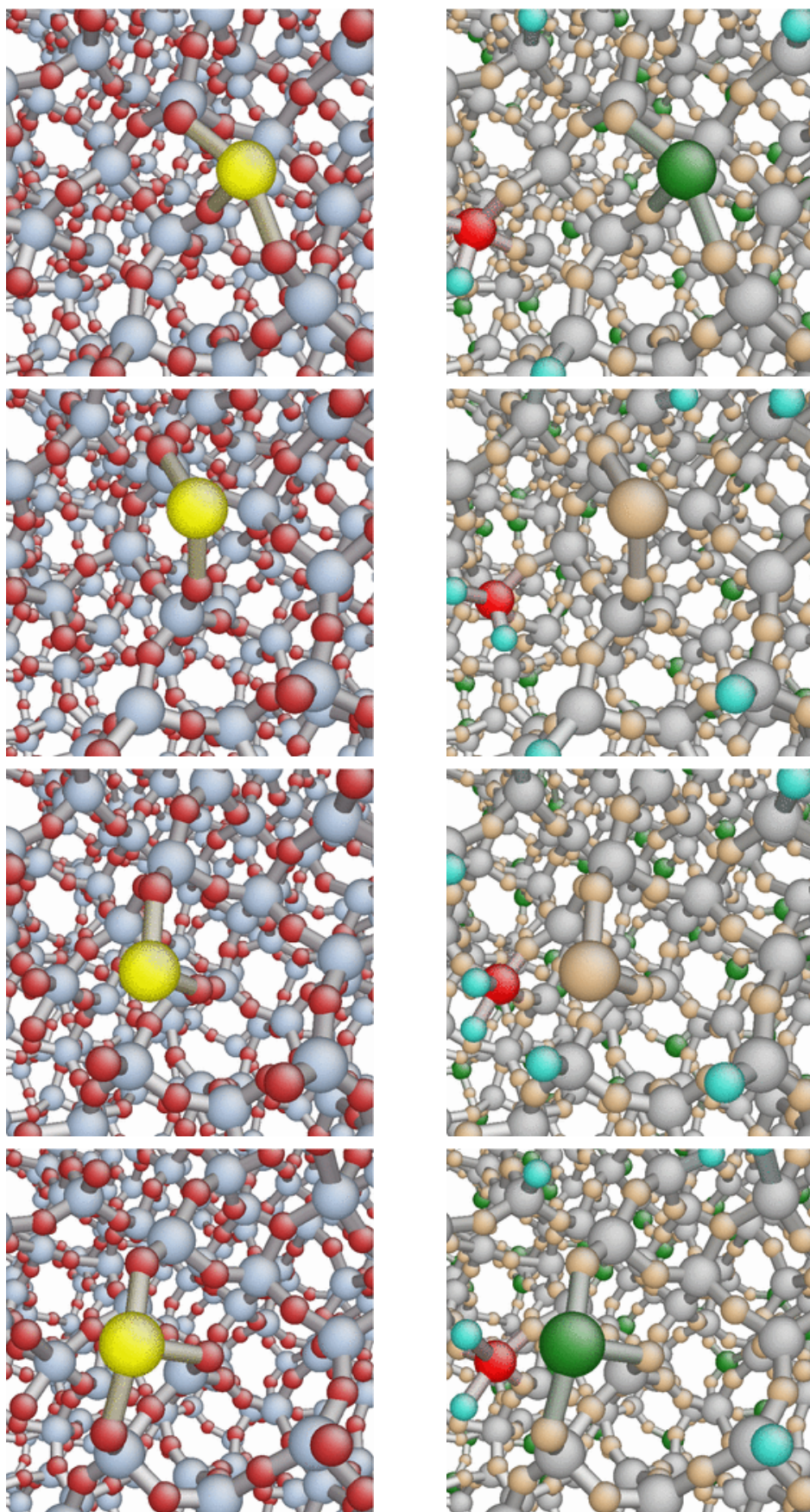


Fig. 3.4 Snapshots of Co adatom diffusion on low-quartz R surface.

3.3.2 9 個

R 面に Co 原子 9 個からなるクラスターを吸着させて MD 計算を行った結果、1073K では表面拡散は起きなかったが、1500K、2000K において表面拡散が確認された。次の図 3.5 に 2000K における各時刻の表面の様子を示す。

このときの詳細な拡散メカニズムは、次のようなプロセスに分けることができる。

1. 熱揺らぎによって Co クラスター下部の Co-Co 結合が切断され、
Co クラスターが動きやすくなり、Co クラスターが表面上を転がる。
このとき R 面の O 原子との結合を持ち、Co-Co 結合が切断された Co クラスター最下部の原子は O-Co 結合を維持し、表面に吸着されたままである。
2. Co クラスターが転がった先の領域に存在する
R 面上の O-ダングリングボンドと Co 原子が新たな O-Co 結合を作る。

この 1. と 2. を繰り返して、Co クラスターが小さくなりながら表面を拡散し、最終的にはクラスターを構成する原子すべてが表面上に分散した。

さらに、Co クラスター構成原子が分散した後の表面に CG による緩和を行うと、図 3.6 に示すように、ほとんどの表面の Co 原子の配位数が 3 となっている。このことから、分散した Co 原子は Co 単原子を R 面に吸着させた場合と同様に、3 つの O-ダングリングボンドと O-Co 結合を作って安定化すると言える。

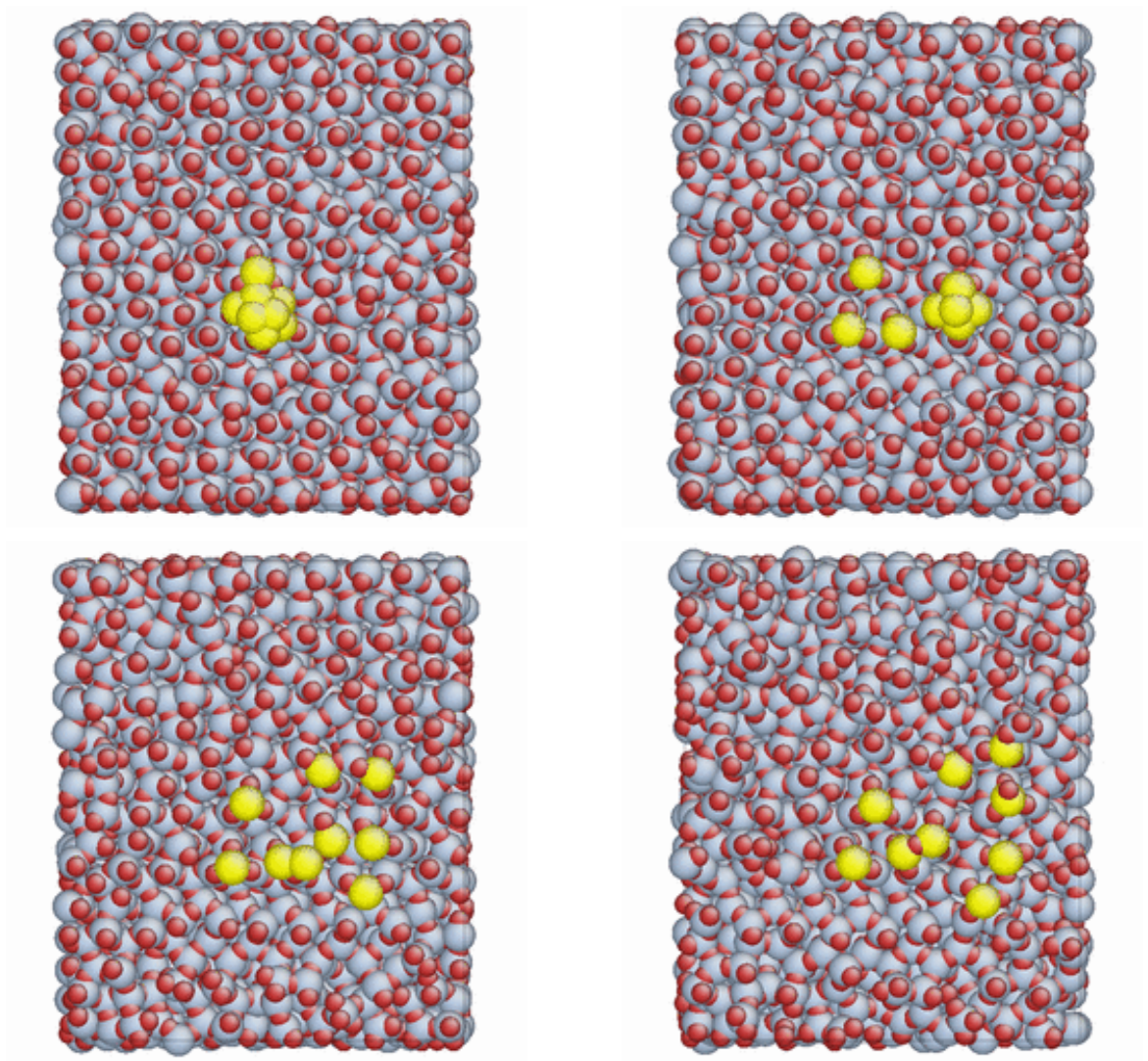


Fig. 3.5 Snapshots of 9 atom Co cluster diffusion on low-quartz R surface at 2000K
(a)initial state,(b)50ps,(c)100ps,(d)1ns.

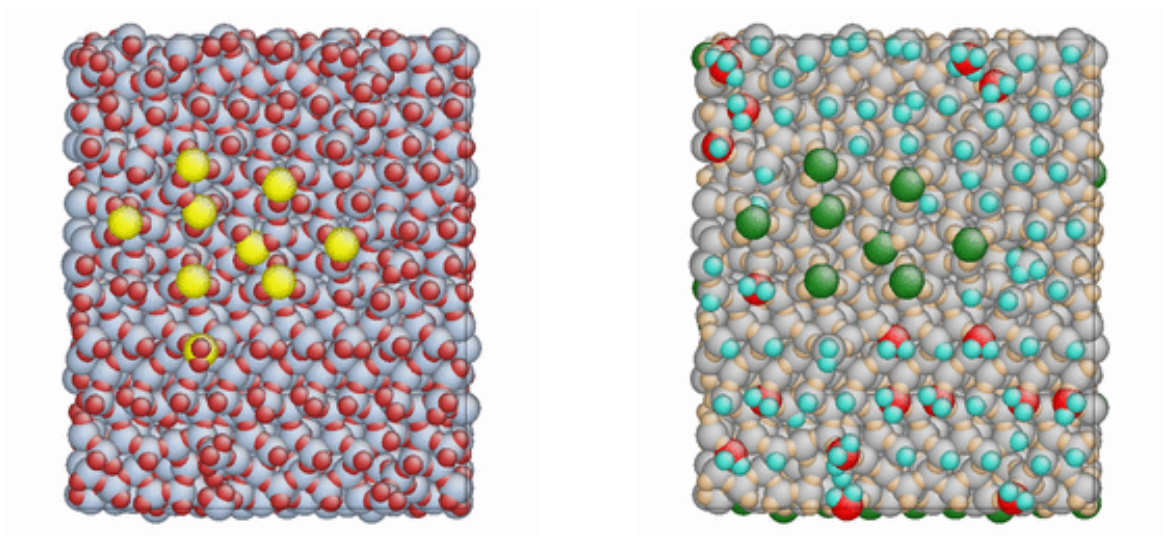


Fig. 3.6 Snapshot of 9atom Co cluster diffusion result after CG relaxation
(left)atomic configurations,
(right)atomic configurations color-corded by coordination number.

3.3.3 45 個

R 面に Co 原子 45 個からなるクラスターを吸着させて MD 計算を行った結果、3.3.2 と同様に 1500K, 2000K において表面拡散が確認された。2000K における表面の様子を次の図に示す。

3.3.2 と同様の拡散プロセスを繰り返し、Co クラスターがその構成原子を表面に残して小さくなりながら拡散した。

また拡散の過程においてクラスターから分離された Co 原子が吸着した表面を、クラスターが R 面上を拡散する場合と比べて速いスピードで拡散した。このことから、R 面上の Co クラスターは O-ダングリングボンドが並んだ R 面上より O-ダングリングボンドと結合した Co 原子の上の方が拡散しやすいと言える。

これは 1.2.3 で述べた NEB 計算による、Co 原子が O-Co 結合を切断して SiO₂ 表面を拡散するより Co 原子に吸着した Co 原子が Co-Co 結合を切断して拡散するほうが活性化エンタルピーが低い、という結果に合致している。このため、表 3.2 のように、1 個の Co 吸着原子と比べて、9 個、45 個からなる Co クラスターのほうが表面を動きやすかった。

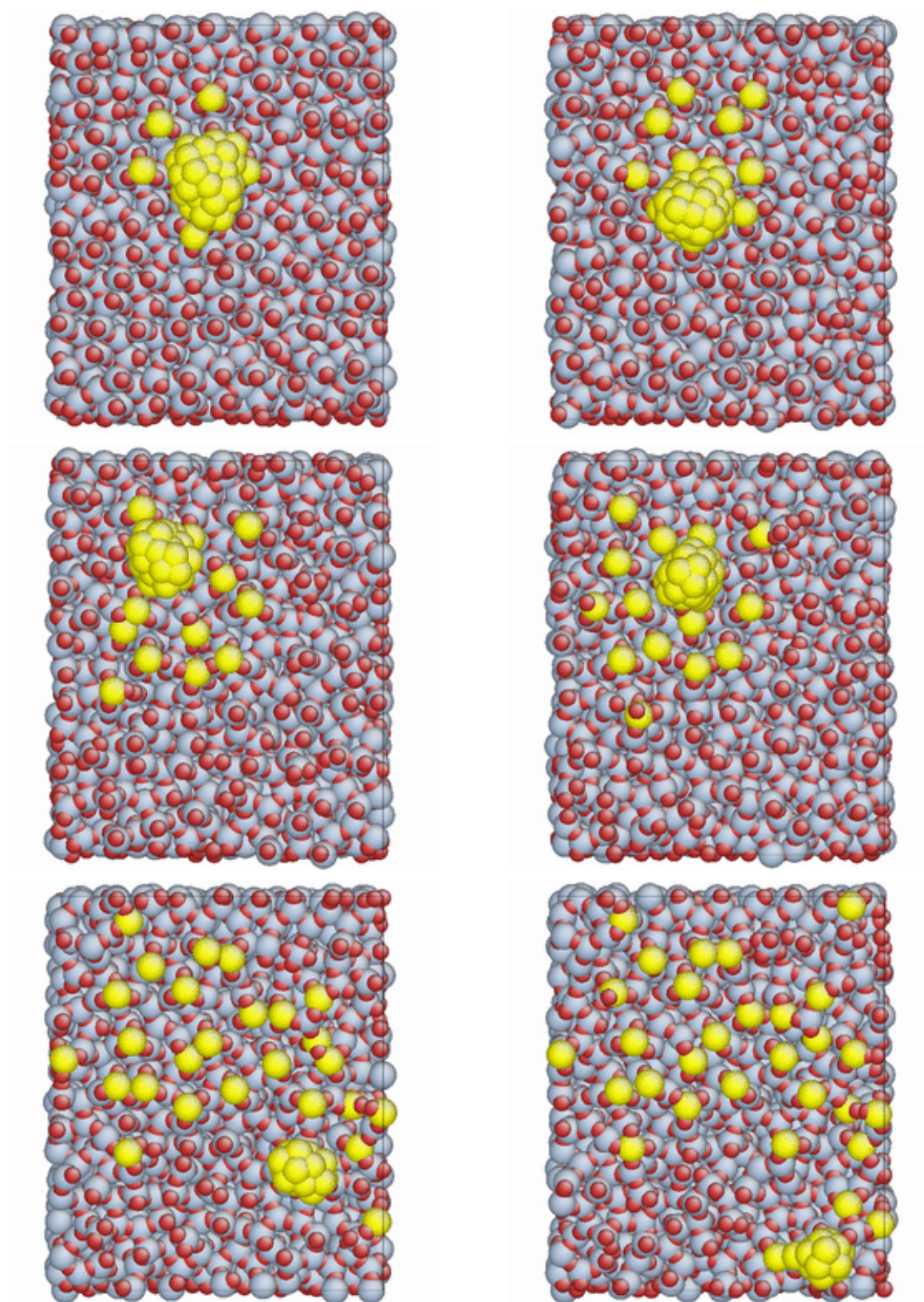


Fig. 3.7 Snapshots of 45 atom Co cluster diffusion on low-quartz R surface at 2000K
(a) initial state, (b) 200ps, (c) 400ps, (d) 600ps, (e) 800ps, (f) 1ns.

第 4 章

Co 吸着 R 面上の拡散

3 章の R 面上の Co クラスターの解析結果から，十分な時間経過による Co クラスターの拡散の進行により全ての O-ダングリングボンドが Co 原子と結合することで安定化し，Co クラスターが O-ダングリングボンドと結合した Co 原子の上を拡散すると考えられる．

そこで，R 面の O-ダングリングボンド 3 個につき Co 原子 1 個を吸着させた Co 吸着 R 面モデルを構築し，その表面に Co クラスターを配置して 3 章と同様の MD 計算を行った．

4.1 Co 吸着 R 面の表面状態

Co 吸着 R 面の詳細な原子配置を次の図 4.1 に示す．

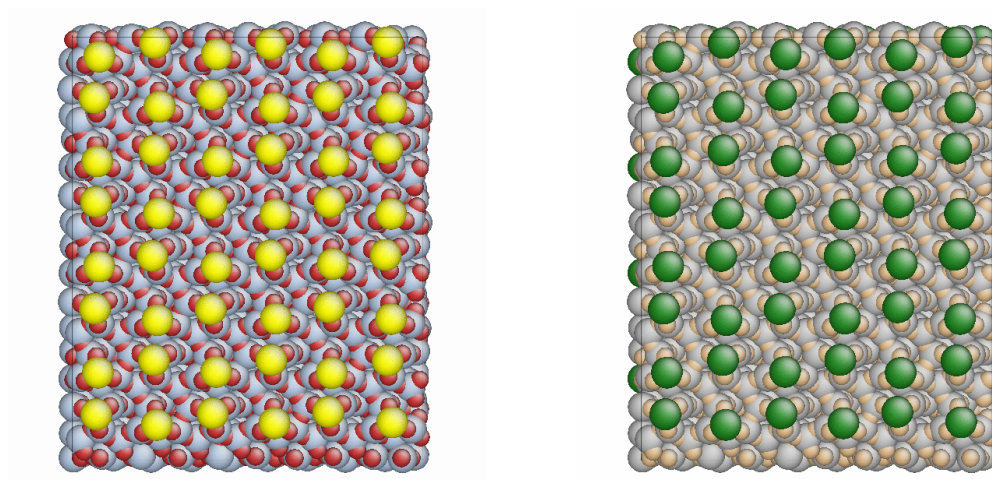


Fig. 4.1 Atomic configuration of Co terminated R surface.

Co 吸着 R 面では、表面の Co 原子は R 面の O-ダングリングボンドの配列特性のために表面に吸着した Co 原子同士の原子間距離が一定にならず、次の図 4.2 のような (a)~(d) の 4 種類の隣接原子を持ち、その距離は約 5.5~10Å 程度となっている。

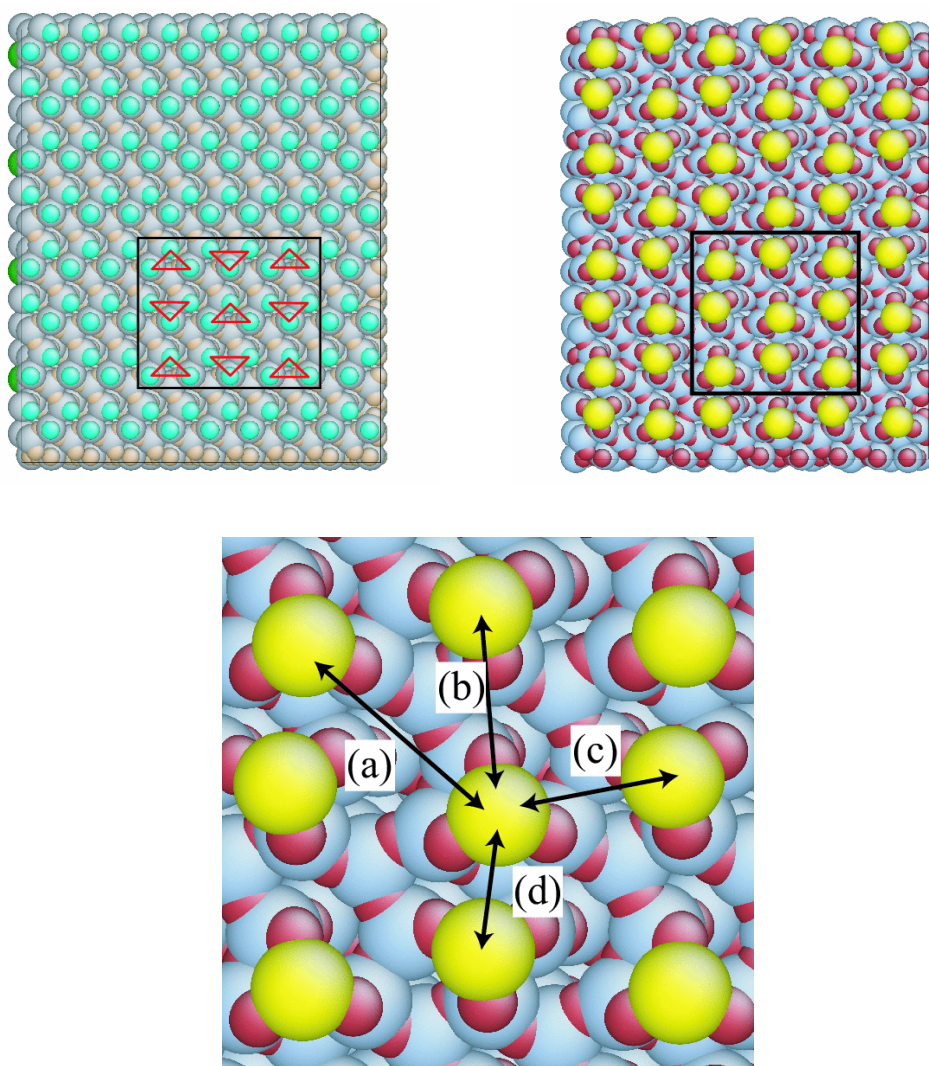


Fig. 4.2 Atomic configuration of Co terminated low-quartz R surface ((a)10.17Å, (b)8.22Å, (c)7.04Å, and (d)5.75Å).

4.2 解析条件

Si 原子 864 個, O 原子 1728 個で構成される low-quartz R 面には 144 個の O-ダングリングボンドが存在している. そこでこの R 面に, Co 原子 48 個をすべて O-ダングリングボンド 3 つと結合するように配置し, MD および CG による緩和を行って Co 原子を吸着させた Co 吸着 R 面を作成した.

この Co 吸着 R 面に, Co 原子を新たに吸着させない場合および, **3.2** と同様の初期構造作成手順を用いて Co 原子 1 個, または Co 原子 9 個, 45 個, 101 個, 225 個からなるクラスターを配置し, MD 計算の初期構造とした. 計算条件は 3 章と同様にセルサイズを $4.4563\text{nm} \times 5.5458\text{nm} \times 6.9323\text{nm}$, 時間刻みを 0.135fs とし, 1073K, 1500K, および 2000K で 1ns の計算を行った. それぞれの MD 計算に用いる初期構造を次の図 4.3 に示す.

ここで, 黄色で表わされた原子は R 面の O-ダングリングボンドにあらかじめ吸着させておいた Co 原子を表わし, 黒色で表わされた原子は Co 吸着 R 面に配置された Co クラスター構成原子を表わしている.

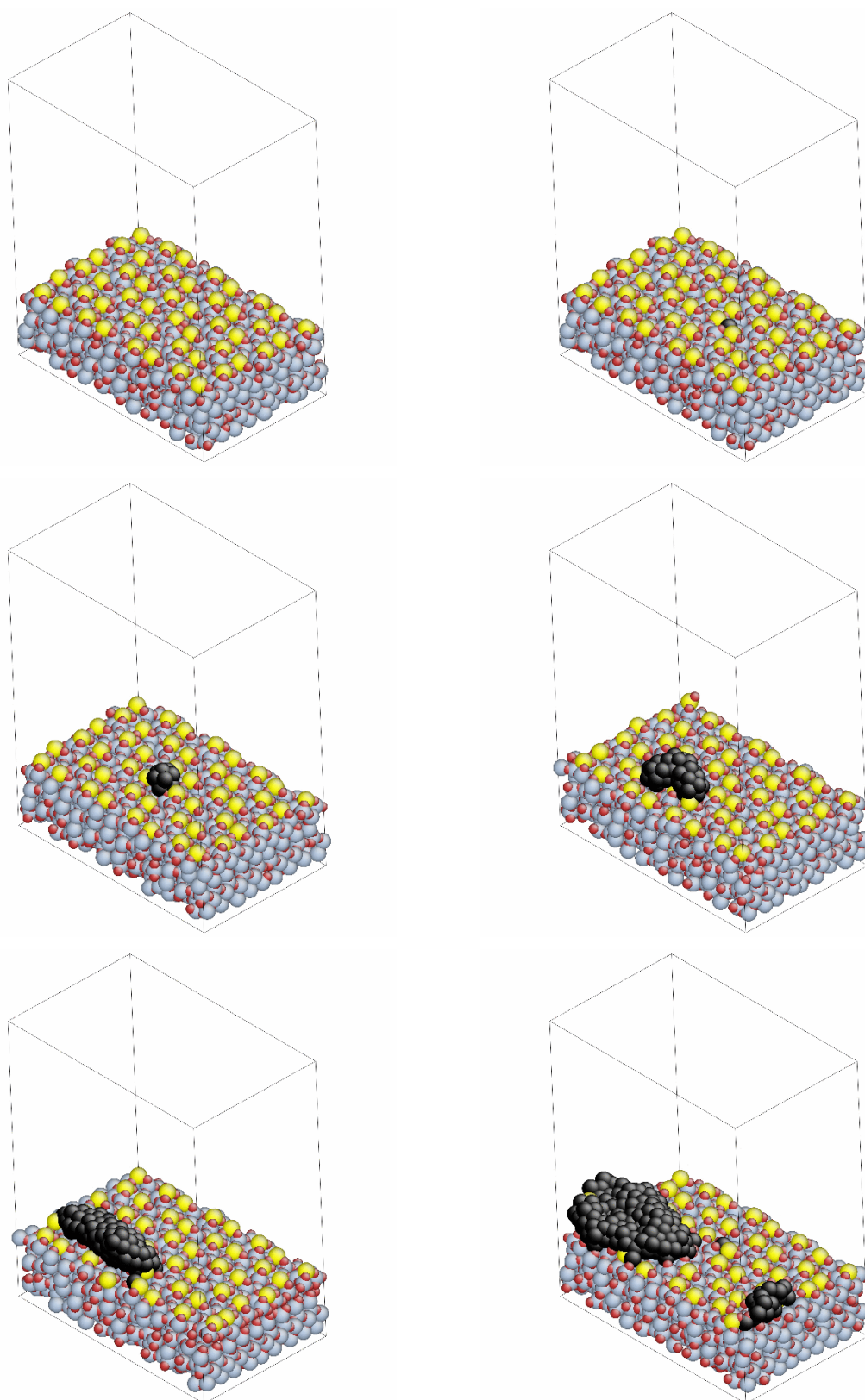


Fig. 4.3 Computaitonal models of Co adatom and Co cluster on Co ansorbed low-quartz R surface.

4.3 解析結果

4.3.1 0 個

Co 吸着 R 面に新たに Co 原子を吸着させずに 1ns の MD 計算を行った結果, 1073, 1500, 2000K のすべての温度において, 表面拡散は起きなかった. これは, **3.3.1** のように O-Co 結合を組み替えることのできる O-ダングリングボンドが Co 原子周辺に存在せず, また熱揺らぎによって O-Co 結合が 1 つ切断されても, 切断する前に結合していた O 原子と結合し直し, Co 原子が元いたサイトへと戻るためと考えられる. よって O-ダングリングボンドが Co 原子の周辺にない場合は表面拡散が起こらない.

またこの結果から, Co 吸着 R 面上の Co クラスターに bond-boost 法を適用する際には, O-Co 結合も boost 対象結合から除外する. よって, 以降の boost 対象結合は **3.1** より Si-Co 結合も除外されるため, Co-Co 結合のみとする.

4.3.2 1 個

Co 吸着 R 面に Co 原子を 1 個吸着させて MD 計算を行った結果, 1500K, 2000K において **1.2.3** の R 面に吸着された Co 原子の上を Co 単原子が拡散する際の NEB 計算では考慮されていなかった,

1. 元々表面に吸着されていた Co 原子と, 後から吸着された Co 原子が入れ替わる.
2. 入れ替わって新たに表面に出た Co 原子が, さらに別の表面に吸着されている Co 原子と入れ替わる.

という過程を繰り返して拡散が進行した. 図 4.4 に拡散の様子を示す.

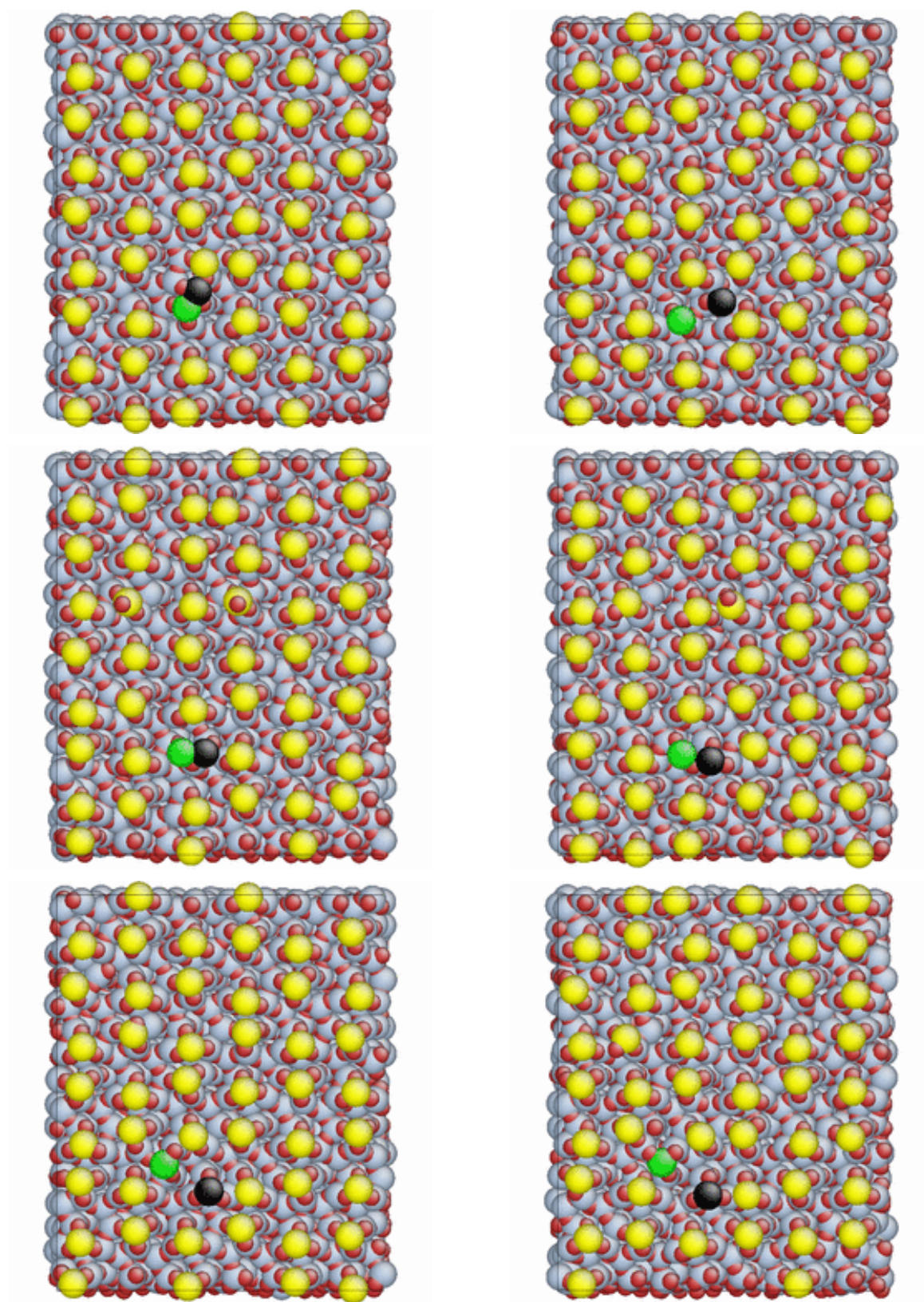


Fig. 4.4 Snapshots of Co adatom diffusion on Co terminated low-quartz R surface at 2000K (a)initial state,(b)2.27ps,(c)7.13ps,(d)35.3ps,(e)85.0ps,(f)89.2ps.

4.3.3 9～225 個

Co 吸着 R 面に Co 原子 9 個, 45 個, 101 個, 225 個からなる Co クラスターを吸着させて MD 計算を行った. それぞれの Co クラスターの 2000K における各時刻の表面の様子を次の図 4.5～4.8 に示す. その結果, 1500K および 2000K で

1. Co クラスターが配置された領域表面に元々吸着されていた Co 原子と, Co クラスターを構成する原子が入れ替わる.
2. 熱揺らぎによって Co クラスター下部の Co-Co 結合が切れ, Co クラスターが動きやすくなり, Co クラスターが表面上を転がる.
3. Co クラスターが転がった先の領域表面に元から吸着されていた原子と, Co クラスターを構成する原子が入れ替わる.

という 3.3.2, 3.3.3 の R 面上を Co クラスターが拡散する過程と, 4.3.2 の Co 吸着 R 面を Co 単原子が拡散する過程とを合わせたメカニズムで拡散が進行した.

また, 各温度における拡散の有無は次の表 4.1 の通りである. ただし△は 2. の Co クラスターの移動は起こらず, 1. の Co クラスター構成原子と表面吸着 Co 原子の入れ替わりだけが起きたことを示している.

Co 原子数 \ 温度 [K]	1073	1500	2000
0	×	×	×
1	×	○	○
9	×	○	○
45	×	△	○
101	×	○	○
225	×	○	○

Table 4.1 Result of Co cluster surface diffusion on Co terminated low-quartz R surface.

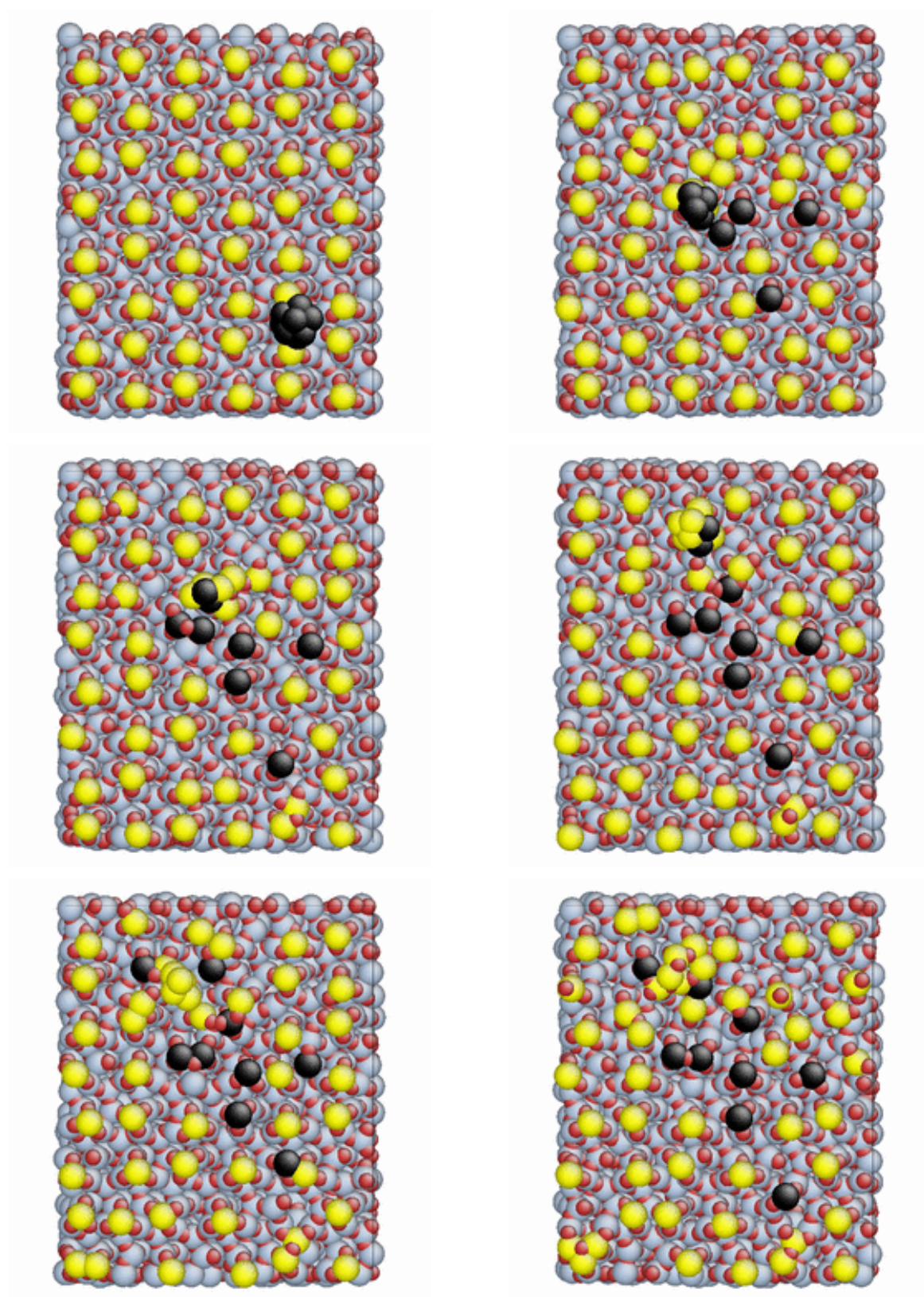


Fig. 4.5 Snapshots of 9 atom Co cluster diffusion on Co terminated low-quartz R surface at 2000K (a)initial state,(b)200ps,(c)400ps,(d)600ps,(e)800ps,(f)1ns.

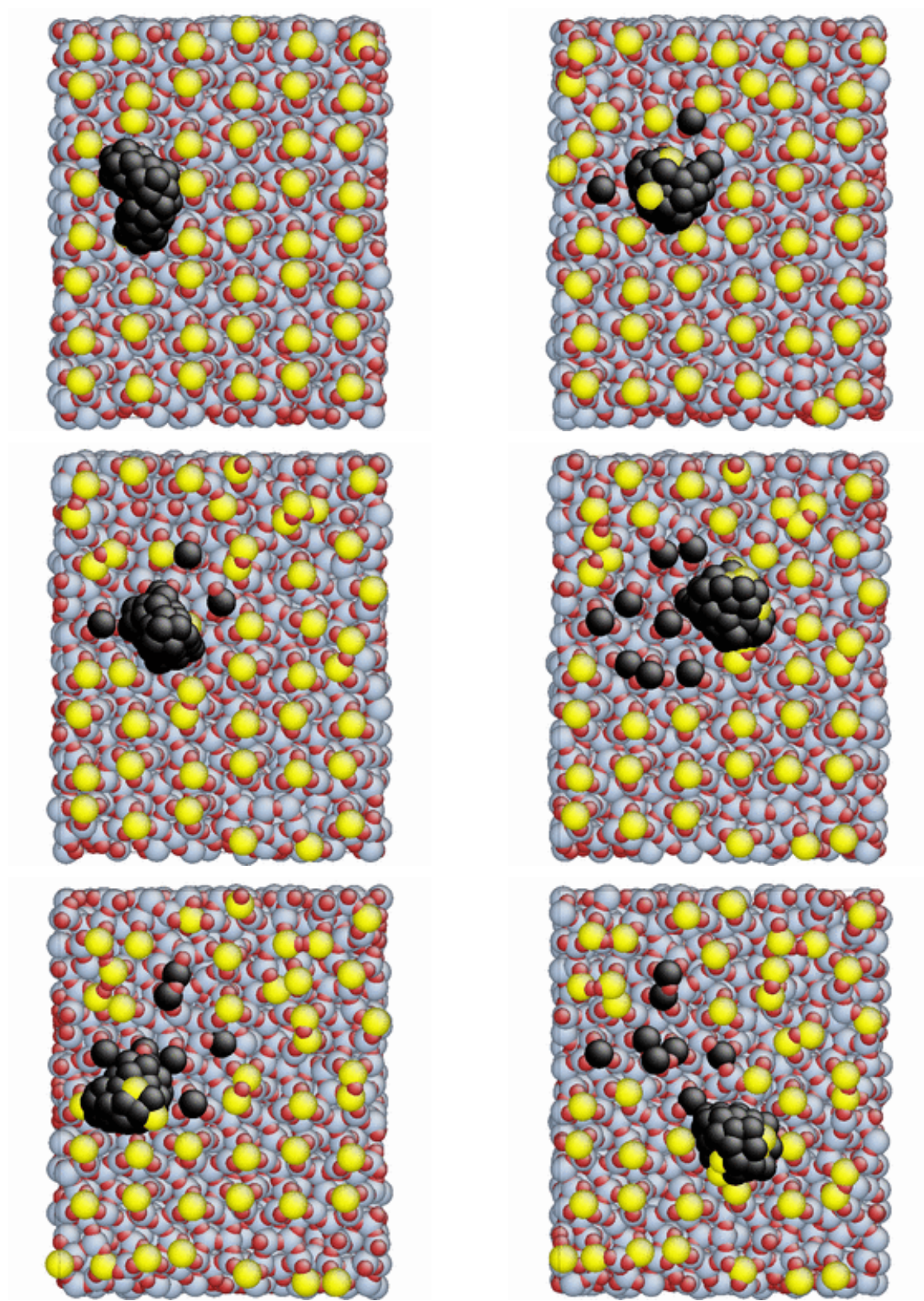


Fig. 4.6 Snapshots of 45 atom Co cluster diffusion on Co terminated low-quartz R surface at 2000K (a)initial state,(b)200ps,(c)400ps,(d)600ps,(e)800ps,(f)1ns.

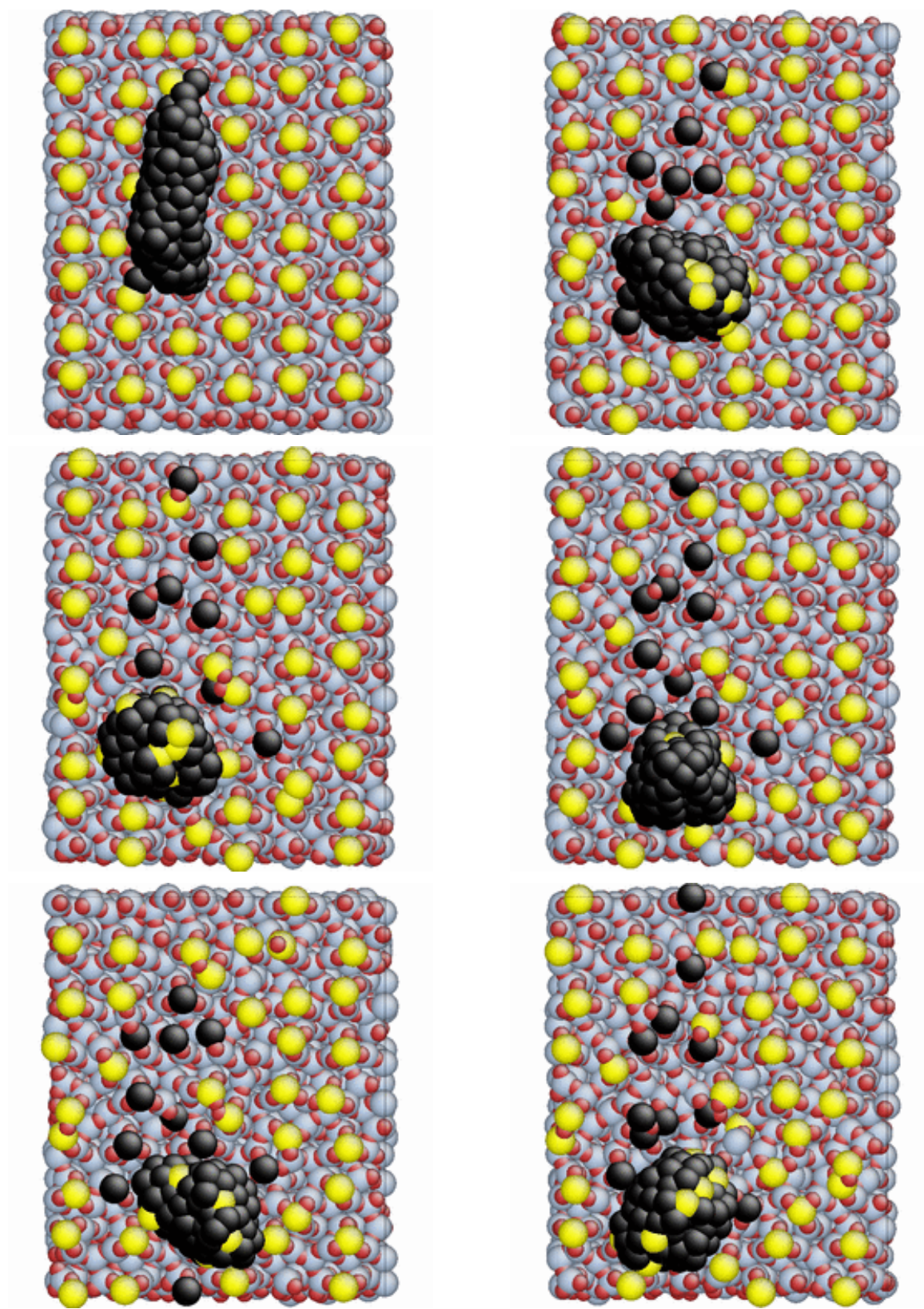


Fig. 4.7 Snapshots of 101 atom Co cluster diffusion on Co terminated low-quartz R surface at 2000K (a)initial state,(b)200ps,(c)400ps,(d)600ps,(e)800ps,(f)1ns.

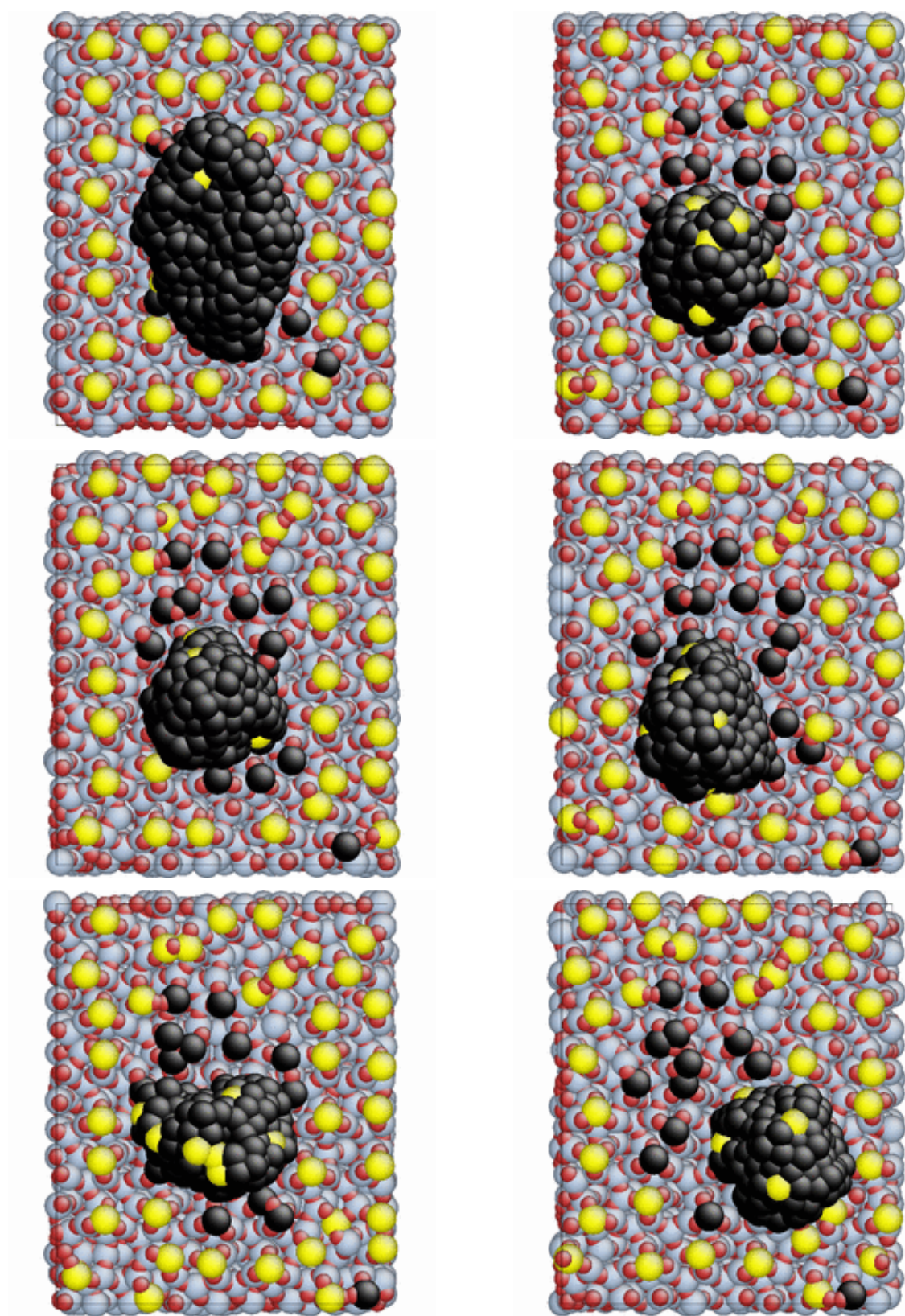


Fig. 4.8 Snapshots of 225 atom Co cluster diffusion on Co terminated low-quartz R surface at 2000K (a)initial state,(b)200ps,(c)400ps,(d)600ps,(e)800ps,(f)1ns.

4.4 実験温度条件下での bond-boost 法による加速化

4.3 の結果より，実際の ACCVD 反応炉内温度である 1073K の条件下での MD 計算では表面拡散は起こらなかった．そこで Co 原子 45 個からなる Co クラスターを吸着させた系において bond-boost 法を適用した MD 計算を行った．

セルサイズは先程と同様に $4.4563\text{nm} \times 5.5458\text{nm} \times 6.9323\text{nm}$ とし，時間刻みは 0.1079fs とした．また bond-boost 法適用のため，基板 SiO_2 の約半分の下部原子 1314 個を固定し，パラメータを $V^{\text{max}} = 2.0\text{eV}$ ， $q = 0.4$ ， $P_1 = 0.9$ に設定した．

この計算の結果，平均加速化率 5.074×10^7 の加速が得られ，Co クラスターの表面拡散が観察された．各時刻の表面の様子を次の図 4.9 に示す．その結果，

1. Co クラスターが配置された領域表面に元々吸着されていた Co 原子と，Co クラスターを構成する原子が入れ替わる．
2. 熱揺らぎによって Co クラスター下部の Co-Co 結合が切れ，Co クラスターが動きやすくなり，Co クラスターが表面上を転がる．
3. Co クラスターが転がった先の領域表面に元から吸着されていた原子と，Co クラスターを構成する原子が入れ替わる．

という高温 MD と同じ過程を経て拡散が進行した．なお，Co クラスターが転がる過程がわかりやすいよう 1 個の Co クラスター構成原子の色を緑色で表わしている．

このように bond-boost 法を用いて適切なパラメータの設定を行えば，通常の MD では不可能なミリ秒スケールの解析を行うことができ，MD では拡散が起こらない ACCVD 実験温度においても，高温の MD と同じようなメカニズムで表面拡散が起こると言える．

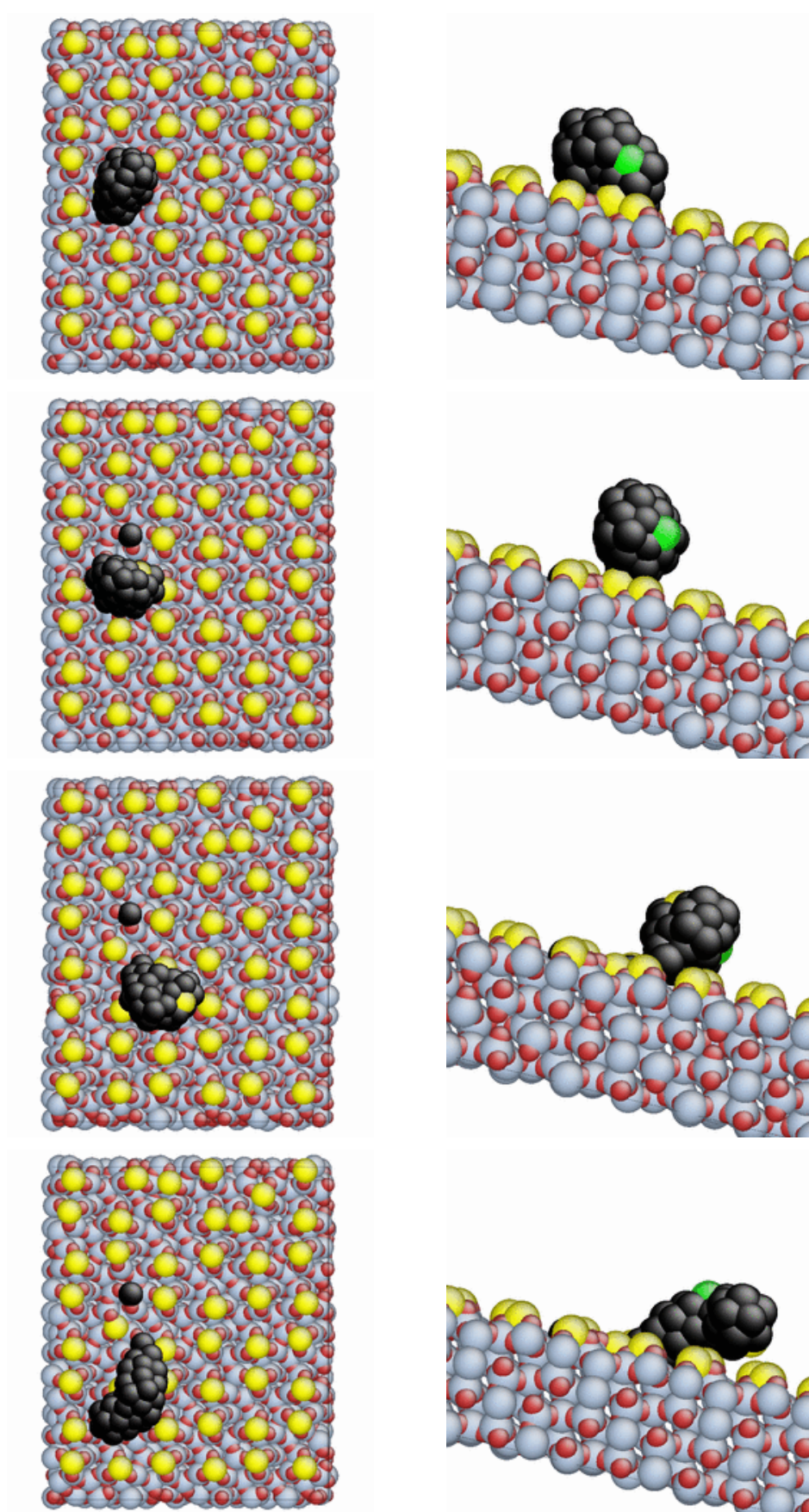


Fig. 4.9 Snapshots of 45 atom Co cluster diffusion on Co terminated low-quartz R surface at 1073K (a)initial state,(b)0.755ms,(c)0.842ms,(d)1.068ms.

第 5 章

アモルファス表面上の拡散

5.1 アモルファス構造の作成

アモルファス構造作成手法として、本研究では Melt-Quench(MQ) 法を用いた。具体的な手順を下に示す。

1. Low-quartz に NVT アンサンブル下で 5000K, 100ps の加熱を行い、溶解させて液体 SiO_2 を作成する。
2. 液体 SiO_2 を $10^{14}[\text{K/s}]$ の速度で 5000K から 1073K まで急冷する。
3. 1073K で 100ps の構造緩和を行う。

図 5.1 より、原子間距離などの構造に結晶とは異なるばらつきを有するが、大半の Si 原子が 4 配位に、O 原子が 2 配位になっていることから、MQ 法によりアモルファス SiO_2 が作成されていることが確認できる。

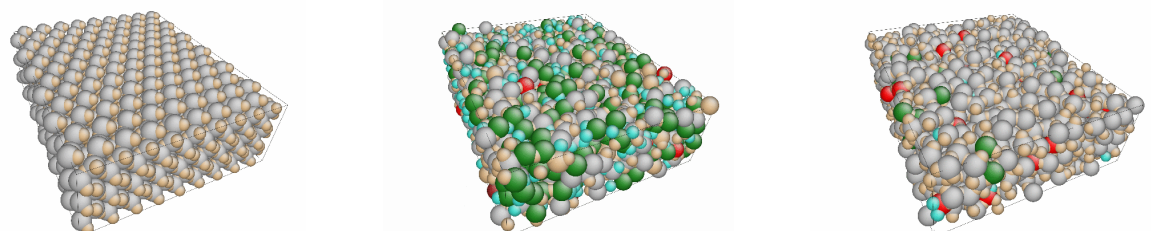


Fig. 5.1 Atomic configuration during Melt-Quench method (color-coding) (left)initial state, (center)liquid SiO_2 , and (right)amorphous structure.

5.2 解析条件

Si 原子 972 個, O 原子 1944 個で構成されるアモルファス表面に Co 原子 1 個, 9 個, 45 個, 101 個, 225 個からなる Co クラスターを吸着させて MD 計算を行った. セルサイズは $4.4563\text{nm} \times 5.1456\text{nm} \times 5.0\text{nm}$, 時間刻みを 0.135fs とし, 1073K , 1500K , および 2000K で 1ns の計算を行った. アモルファス表面の状態, および 3 で述べた手順を用いて作成したそれぞれの初期構造を次の図 5.2 に示す. また, このアモルファス表面には $2293.0\text{\AA}^2$ の表面積あたり, 59 個の O-ダングリングボンドが存在している. よって表面の O-ダングリングボンド密度は $0.02573[\text{\AA}^{-2}]$ となっている.

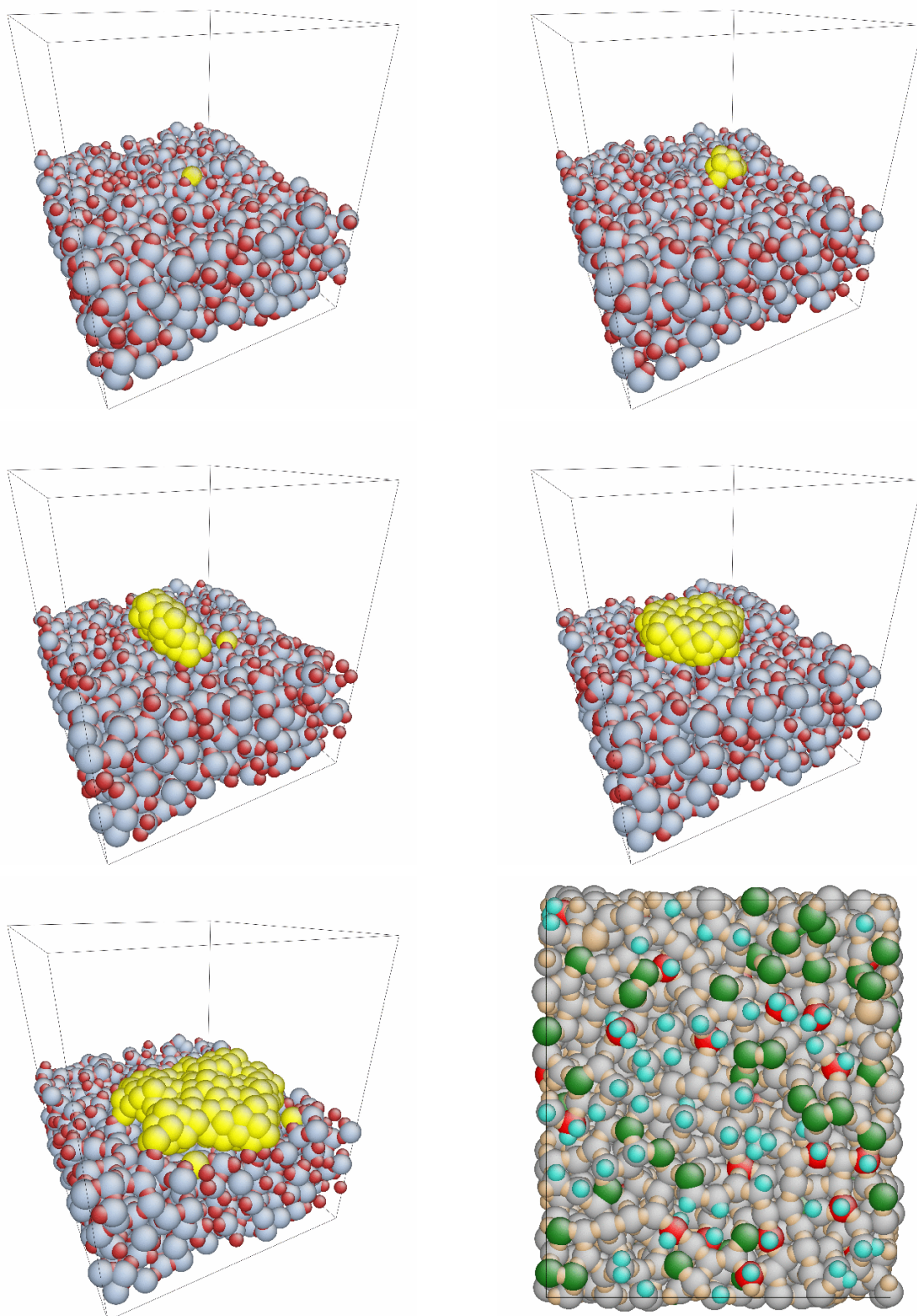


Fig. 5.2 Computaitonal models of Co adatom and Co cluster on amorphous surface.

5.3 解析結果

MD 計算の結果，各温度における拡散の有無は次の表 5.1 の通りである．R 面における拡散の有無を表わした表 3.2 と比較すると，Co 原子 1 個～45 個において R 面では拡散しない温度領域で拡散が起こっている．よってサイズの小さい Co クラスターは，R 面よりアモルファス表面の方が拡散しやすい．これはアモルファス表面の O-ダングリングボンド密度が R 面の O-ダングリング密度より低いためと考えられる．

次の 5.3.1～5.3.3 において，拡散プロセスの詳細な観察を行う．

Co 原子数 \ 温度 [K]	1073	1500	2000
1	×	○	○
9	○	○	○
45	×	○	○
101	×	○	○
225	×	○	○

Table 5.1 Result of Co cluster surface diffusion on Co terminated low-quartz R surface.

5.3.1 1 個

アモルファス表面に Co 原子を 1 個吸着させて MD 計算を行った結果，1073K では Co 吸着原子は R 面上の O-ダングリングボンド 3 つとの O-Co 結合を維持して表面拡散しなかったが，1500K，2000K において 3.3.1 と同様のプロセスを繰り返して表面を拡散した．

5.3.2 9 個

アモルファス表面に 9 個からなる Co クラスターを吸着させて MD 計算を行った結果，全ての温度条件において 3.3.2 と同様の拡散メカニズムで表面拡散し，1500K，2000K についても同様にクラスターを構成する原子全てが表面上に分散した．分散した Co 原子の半分程度は 3 配位となったが，O-ダングリングボンド密度が低いために 2 配位の Co 原子も多い．しかしながら Co クラスターが拡散した領域の O-ダングリングボンドが分散した Co 原子により塞がれている，という点では 3.3.2 と同じであると言える．

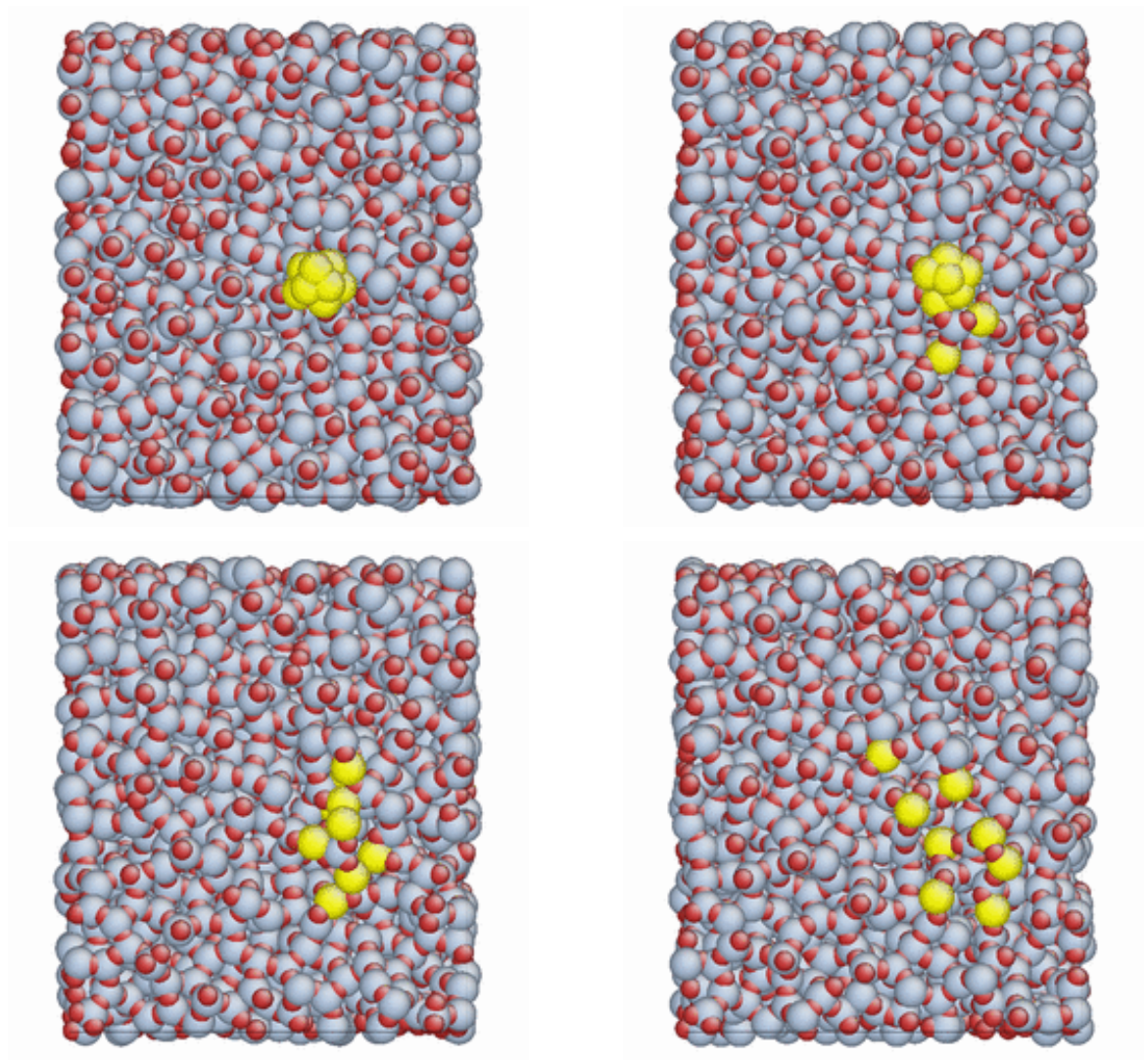


Fig. 5.3 Snapshots of 9 atom Co cluster diffusion on amorphous surface at 2000K
(a)initial state, (b)100ps, (c)400ps, and (d)1ns.

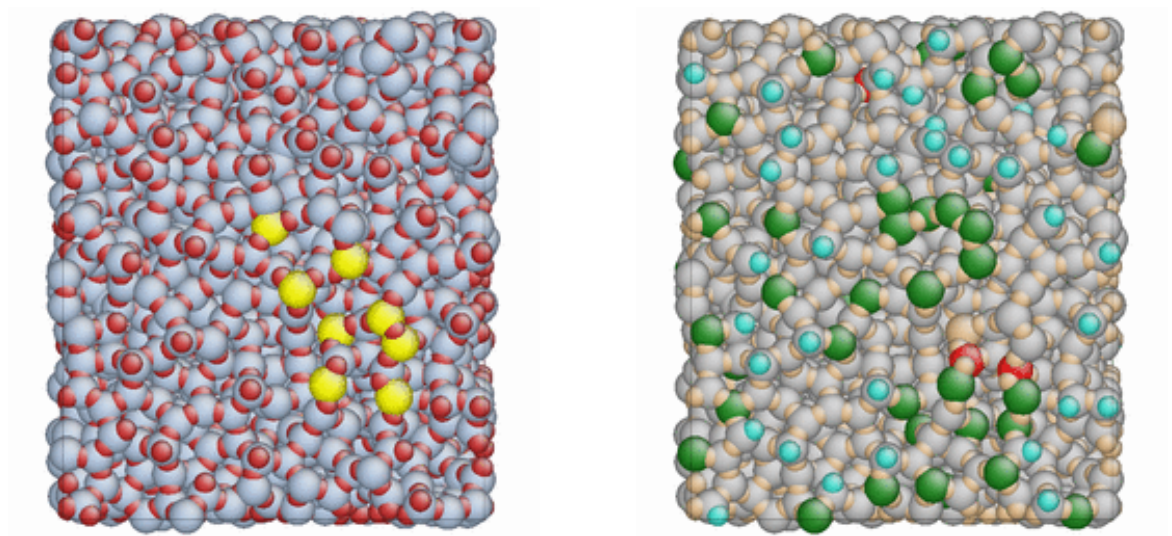


Fig. 5.4 Snapshot of 9 atom Co cluster diffusion result after CG relaxation
(left)atomic configurations,
(right)atomic configurations color-coded by coordination number.

5.3.3 45～225 個

アモルファス表面に 45 個～225 個からなる Co クラスターを吸着させて MD 計算を行った結果, **3.3.3** と同様に 1500K, 2000K において表面拡散が確認され, 拡散の過程においてクラスターから分離された Co 原子が吸着した表面を, クラスターがアモルファス表面上を拡散する場合と比べて速いスピードで拡散した. このことから, アモルファス表面においても, Co クラスターは O-ダングリングボンドが並んだアモルファス表面上より O-ダングリングボンドと結合した Co 原子の上の方が拡散しやすいと言える.

R 面上の拡散との違いとして, クラスターが拡散の過程で通過しても, Co 原子が表面にトラップされない領域が見られた. これは, この領域には O-ダングリングボンドが存在せず, かつアモルファス表面に存在する Si 原子とは Co クラスターは結合を作らない, という 3 章で述べた Si-rich な R 面とよく似た表面状態であるためと考えられる.

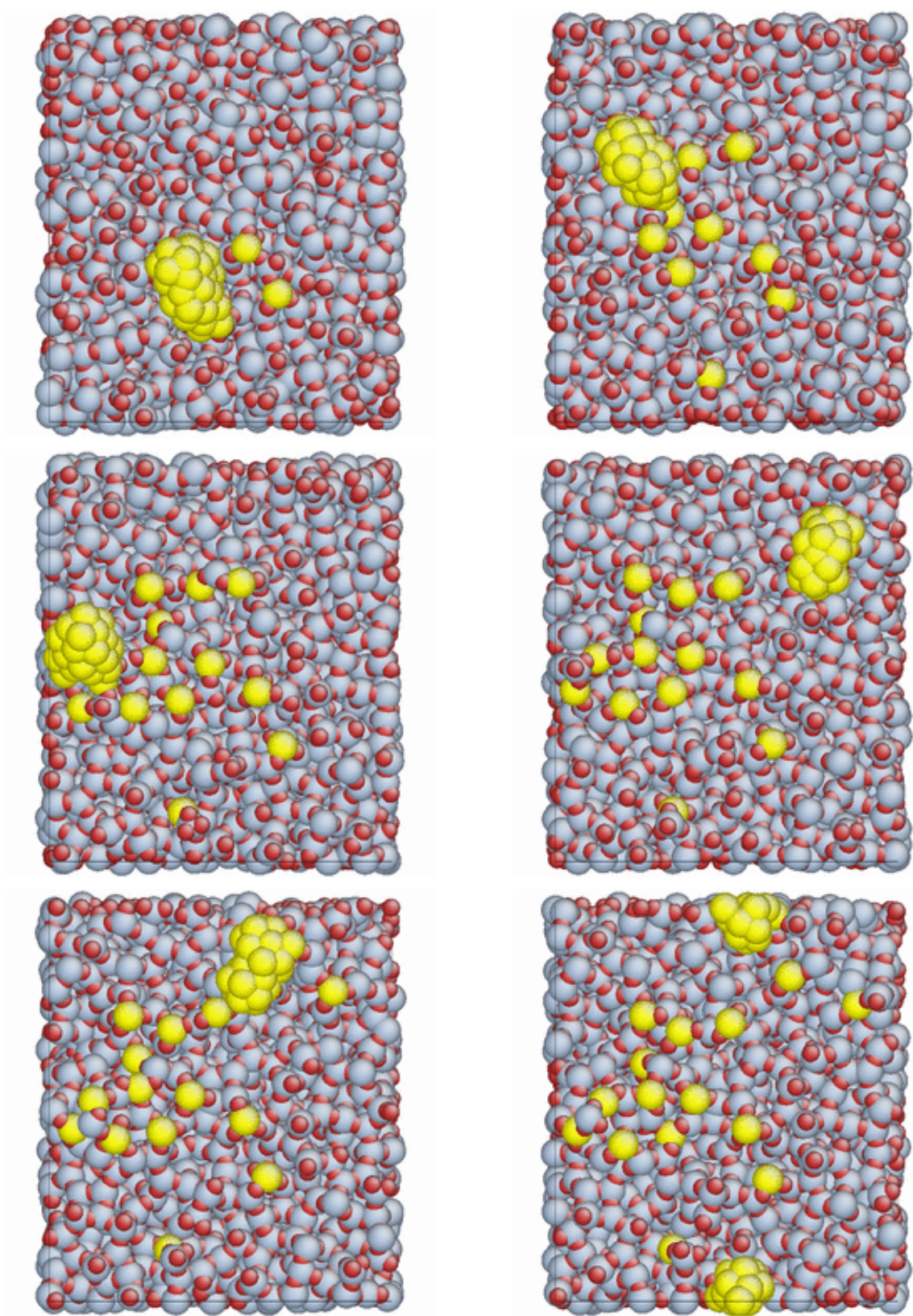


Fig. 5.5 Snapshots of 45 atom Co cluster diffusion on amorphous surface at 2000K
(a)initial state,(b)200ps,(c)400ps,(d)600ps,(e)800ps,(f)1ns.

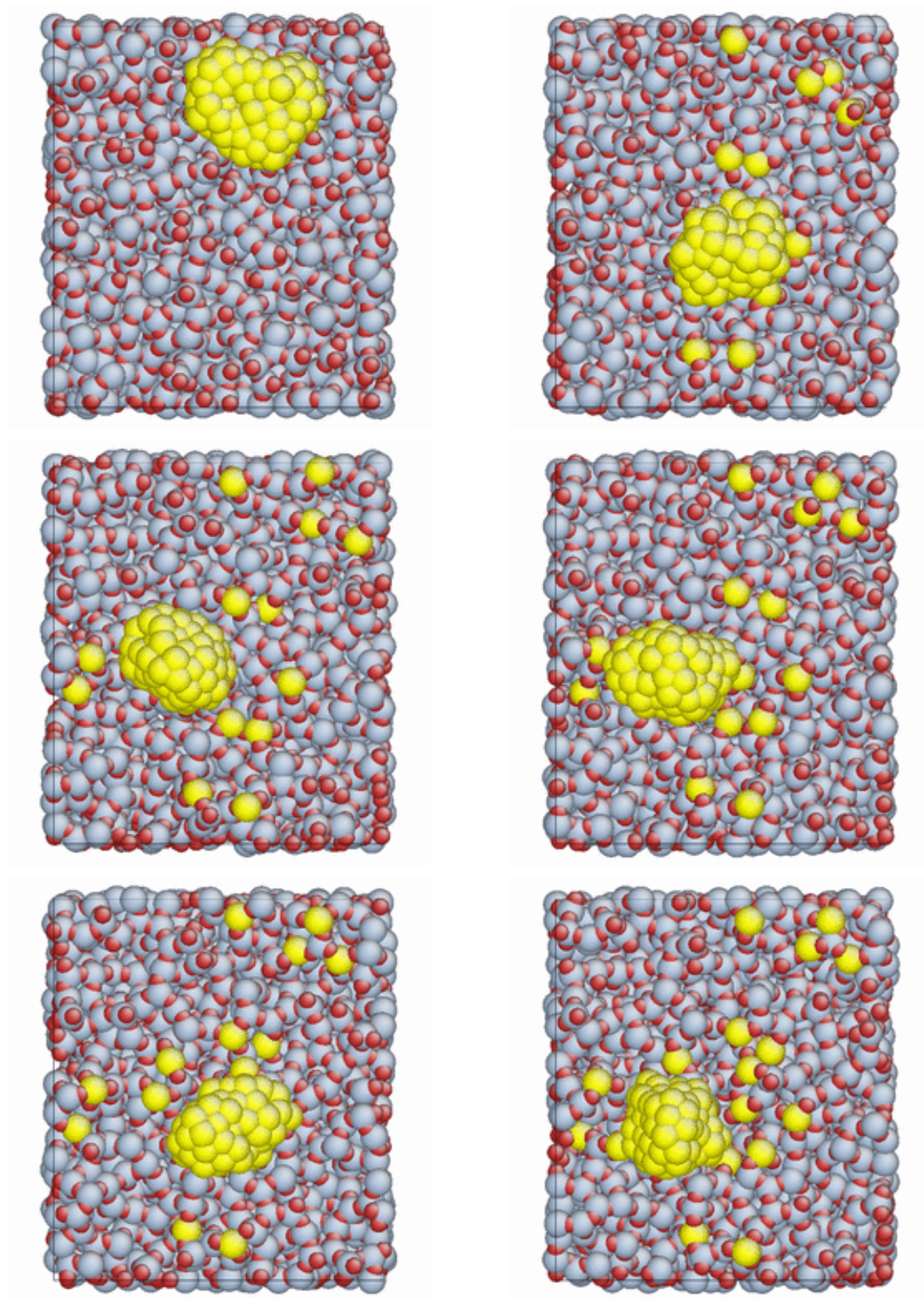


Fig. 5.6 Snapshots of 101 atom Co cluster diffusion on amorphous surface at 2000K
(a)initial state,(b)100ps,(c)200ps,(d)500ps,(e)750ps,(f)1ns.

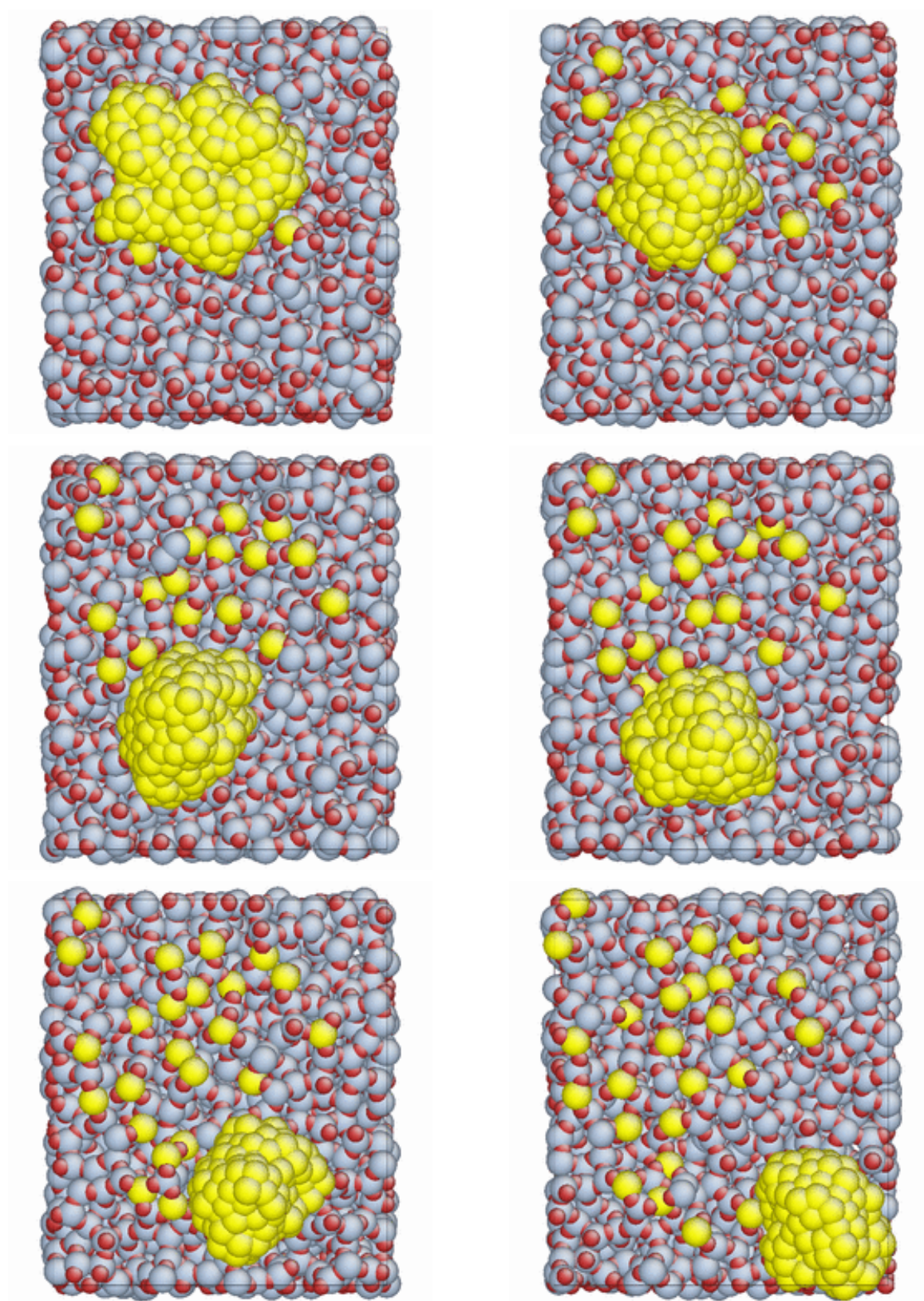


Fig. 5.7 Snapshots of 225 atom Co cluster diffusion on amorphous surface at 2000K
(a)initial state,(b)200ps,(c)400ps,(d)600ps,(e)800ps,(f)1ns.

第 6 章

考察

6.1 SiO₂ 表面における Co の成長モード

Co 吸着 R 面の表面に吸着された Co 原子の最隣接原子間距離は 5.5~10Å であり, Co の安定結晶である fcc の格子定数が 3.529Å であることから, Co 吸着 R 面と Co クラスターの格子不整合度は 35.8~64.7 % と計算できる. この格子不整合度の大きさにより, R 面における Co のヘテロエピタキシーにおいては表面に吸着された第 1 層目の Co 原子の格子ひずみエネルギーが非常に大きくなるため, コヒーレントに第 2 層目以降を作ることができず, Stranski-Krastanov 型成長に類似した成長が進行すると考えられる.

またアモルファス表面には R 面より O-ダングリングボンドが少ないため, 表面に吸着される Co 原子も少ない. よってアモルファス表面における Co のヘテロエピタキシーにおいては R 面より大きな格子不整合度の発生が予想され, 格子ひずみエネルギーも R 面より大きな値を取ると予想される. このためアモルファス表面においては, Co は R 面に比べて Volmer-Weber 型寄りの成長モードを持つ.

6.2 Co クラスターの形状

3~5 章の各温度条件による 1ns の MD 計算終了後の原子配置に CG による緩和を適用し, R 面, Co 吸着 R 面, およびアモルファス表面上のクラスター形状の違いを調べた. その結果を次の図 6.1~6.7 にまとめる.

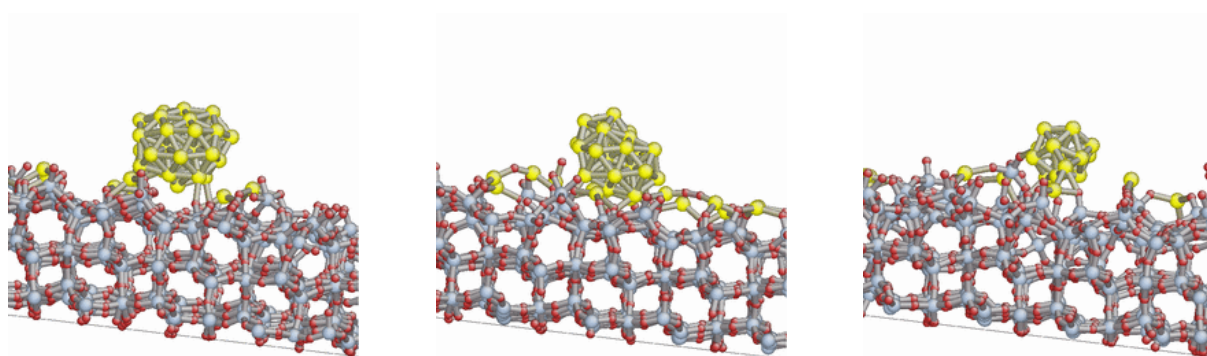


Fig. 6.1 45 atom Co cluster shape on low-quartz R surface (a)1073K, (b)1500K, and (c)2000K.

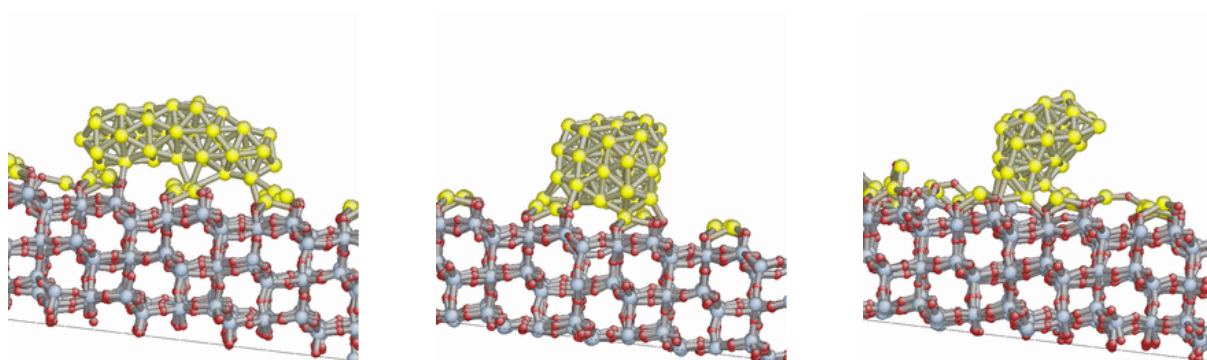


Fig. 6.2 45 atom Co cluster shape on Co terminated R surface (a)1073K, (b)1500K, and (c)2000K.

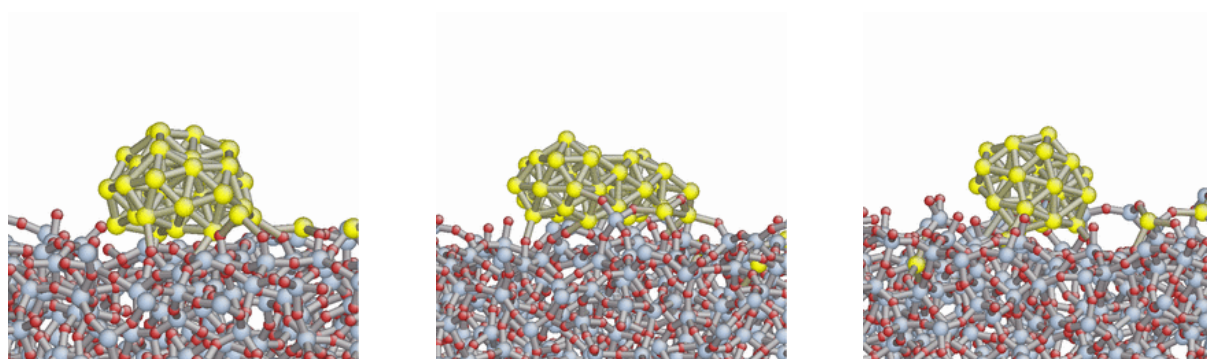


Fig. 6.3 45 atom Co cluster shape on amorphous surface (a)1073K, (b)1500K, and (c)2000K.

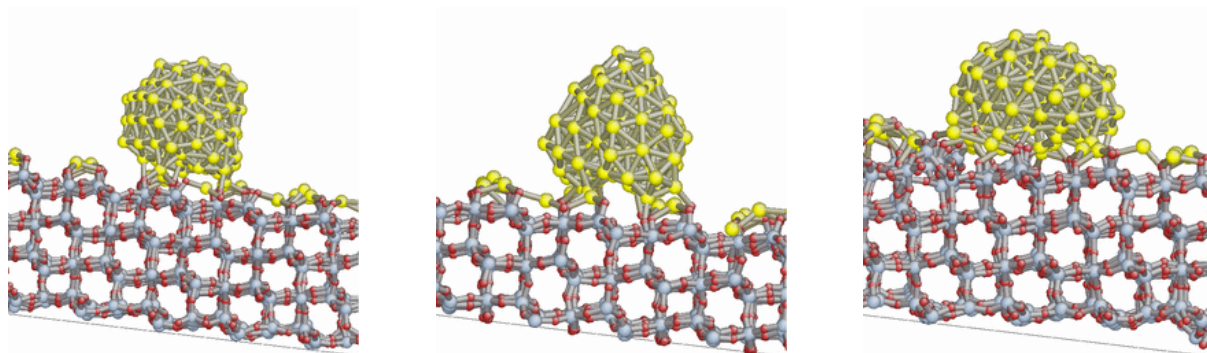


Fig. 6.4 101 atom Co cluster shape on Co terminated R surface (a)1073K, (b)1500K, and (c)2000K.

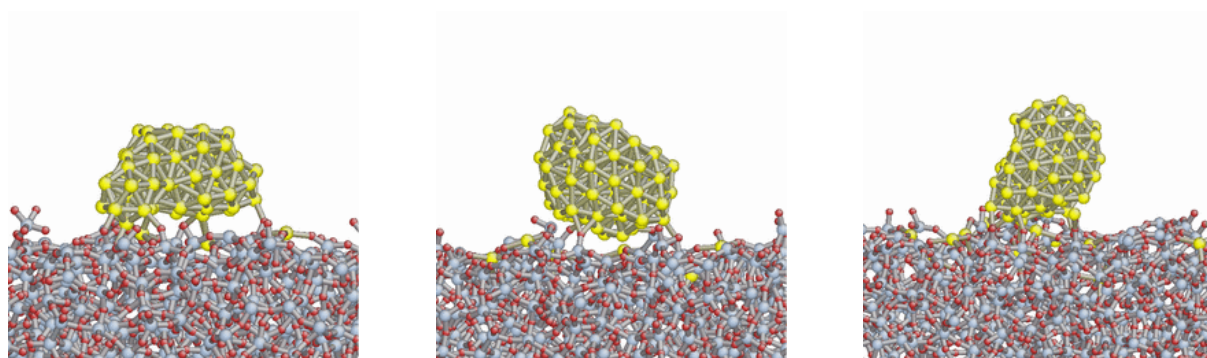


Fig. 6.5 101 atom Co cluster shape on amorphous surface (a)1073K, (b)1500K, and (c)2000K.

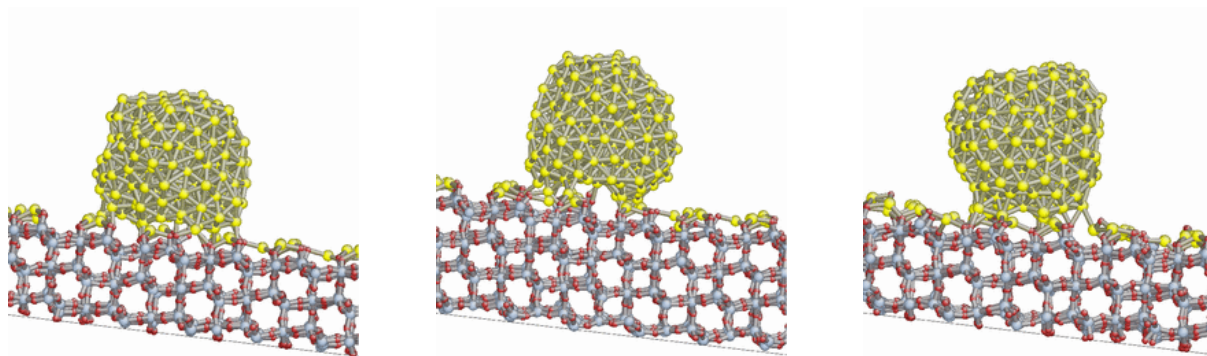


Fig. 6.6 225 atom Co cluster shape on Co terminated R surface (a)1073K, (b)1500K, and (c)2000K.

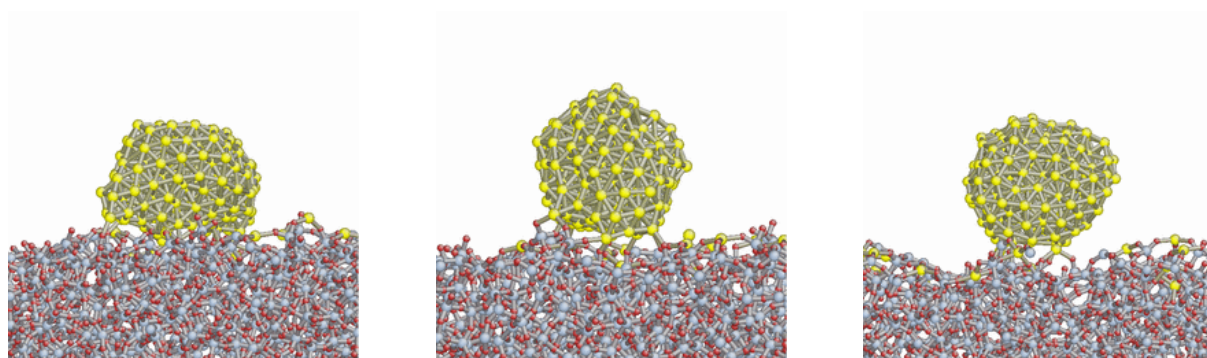


Fig. 6.7 225 atom Co cluster shape on amorphous surface (a)1073K, (b)1500K, and (c)2000K.

不均一核生成におけるクラスターと基板との接触角 θ は、ヤングの式と呼ばれる基板水平方向の表面張力の釣り合いから、基板の表面自由エネルギー α_s 、基板とクラスターの界面自由エネルギー α_{sc} 、およびクラスターの表面自由エネルギー α_c を用いて以下の式 6.1 で表わされる.

$$\alpha_s = \alpha_{sc} + \alpha_c \cos \theta \quad (6.1)$$

さらにこの式は次のように変形できる.

$$\cos \theta = \frac{\alpha_s - \alpha_{sc}}{\alpha_c} \quad (6.2)$$

式 6.2 より、表面自由エネルギーの相対的な大きさによって、クラスター形状を次の図 6.8(a)~(c) の 3 つに分類することができる.

- (a) $\alpha_{sc} > \alpha_s + \alpha_c$: クラスターは基板表面と結合を作らない.
- (b) $-\alpha_c < \alpha_s - \alpha_{sc} < -\alpha_c$: クラスターは基板表面と部分的に結合を作る.
 α_{sc} が小さくなると θ も小さくなる.
- (c) $\alpha_s > \alpha_{sc} + \alpha_c$: $\theta = 0$ でクラスターは完全に表面と結合する.

この (b) は 1 章で述べた Volmer-Weber 型成長を、(c) は Frank-cand Merwe 型成長を示している.

図 6.1~6.7 で、特に図 6.1 の 1073K の各表面における Co クラスターと SiO_2 基板との接触角を見ると、R 面では約 120° 、Co 吸着面では約 70° 、そしてアモルファス表面では約 90° となっている. よって各表面のクラスター接触角は R 面 > アモルファス表面 > Co 吸着 R 面となっているため、Co クラスターと SiO_2 表面の界面相互作用の強さは

$$\text{R 面} > \text{アモルファス表面} > \text{Co 吸着 R 面}$$

であると言える.

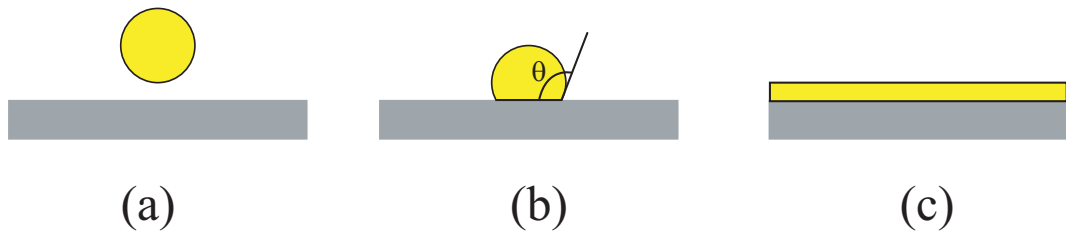


Fig. 6.8 Schematic illustrations of cluster on substrate.

6.3 Co クラスターの脱離エネルギー

次に、R 面、Co 吸着 R 面、およびアモルファス表面における Co クラスターの脱離エネルギーを以下の手法を用いて計算した。

1. 3 章で述べた手法を用いて各表面上に Co クラスターを配置し、構造緩和を行う。
2. CG 法により 0K における系のエネルギー E_{attach} を算出する。
3. 1. で作成した Co クラスターを表面との結合がなくなるよう分離し、
2. と同様に CG 法により 0K での系のエネルギー E_{detach} を算出する。
4. $E_{detach} - E_{attach}$ を計算し、各表面における Co クラスターの脱離エネルギーとする。

x 軸に各クラスターの構成原子数、y 軸に脱離エネルギーをプロットした結果を次の図 6.9 に示す。ただしアモルファス表面はその構造のランダム性から、クラスターを吸着させる位置によって、その脱離エネルギーもばらつきを持つことが予想される。よってアモルファス表面については、Co クラスターを吸着させる位置を変えて 3 つのモデルを用意し、さらにその 3 つのモデルの平均値をプロットした。

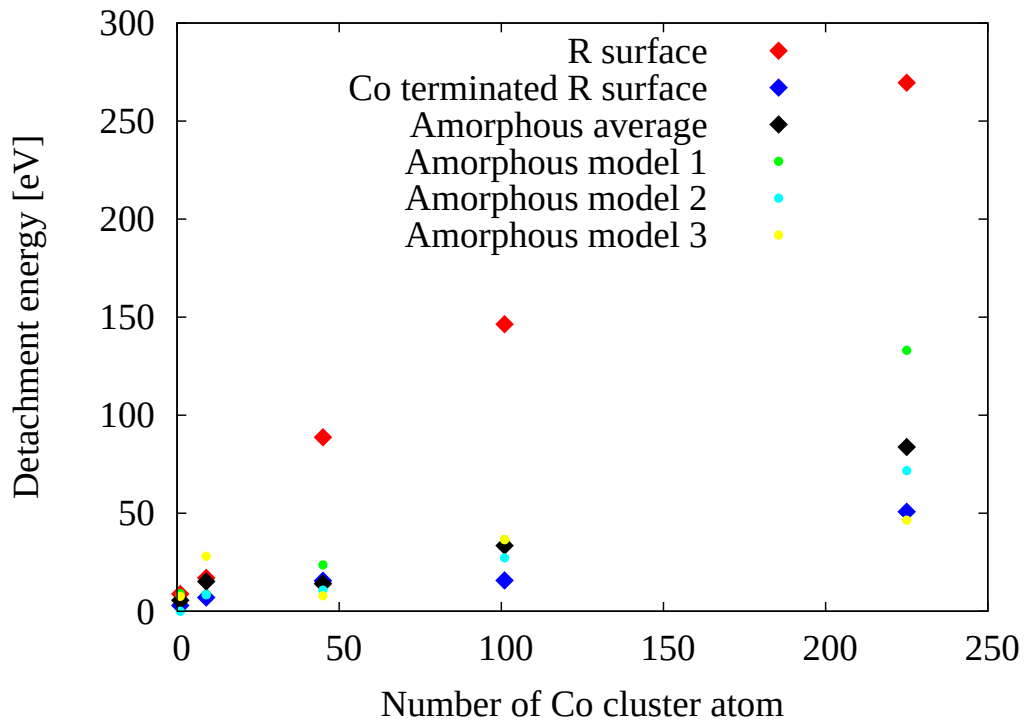


Fig. 6.9 Detachment energy versus number of Co cluster atoms.

この結果から、Co クラスターのサイズが小さい場合には各表面における脱離エネルギーには大きな差はないが、クラスター構成原子数が 45 個以上の Co クラスターの脱離エネルギーについては常に R 面の方が Co 吸着 R 面より高い値であった。

さらにアモルファス表面上の Co クラスターの脱離エネルギーは R 面よりは常に低い値を取り、また Co クラスターを吸着させる位置によって、Co 吸着 R 面より高い値と低い値の両方を取ることがわかった。しかしながらアモルファス表面の脱離エネルギーについては 3 つのモデルの平均値を取れば、脱離エネルギーの大きさは、クラスター構成原子数が 45 個以上の Co クラスターについて R 面 > アモルファス表面 > Co 吸着 R 面であるため、Co クラスターと基板との界面相互作用の強さも

$$\text{R 面} > \text{アモルファス表面} > \text{Co 吸着 R 面}$$

であると言える。これは 6.2 で述べた、界面相互作用の強さの Co クラスターと基板の接触角からの見積もりと一致している。

6.4 Co クラスターの移動度

さらに各種表面状態と Co クラスターの移動度の関係調べるため、各表面における Co クラスターの中心位置の 100ps 毎の時刻歴を次の図 6.10~6.12 に示した。なお、これらの図では初期状態の Co クラスターの中心位置を原点にそろえている。さらに、各時刻における Co クラスター構成原子数の変化、クラスターの中心位置の変位および変位の合計をそれぞれ図 6.13~6.15 に示す。

図 6.10~6.12 および、図 6.14 の R 面、アモルファス表面上の変位が Co 吸着 R 面と比べてばらつきが大きいことから、R 面およびアモルファス表面上の Co クラスターの拡散メカニズムは Co 吸着 R 面上の Co クラスター拡散メカニズムとは異なると言える。

ここで 6.2 および 6.3 から、Co クラスターと SiO_2 基板の界面相互作用の強さは R 面 > アモルファス表面 > Co 吸着 R 面であるため、各表面における Co クラスターの拡散長は Co 吸着 R 面 > アモルファス表面 > R 面となるのが自然である。しかしながら図 6.15 では拡散長が、R 面 > アモルファス表面 > Co 吸着 R 面となっている。

これは図 6.13 に示したように、R 面およびアモルファス表面においては Co クラスターを構成する原子が表面の O-ダングリングボンドにトラップされ、Co クラスターが小さくなるために、Co クラスターの移動度が上がって拡散しやすくなるためと考えられる。R 面とアモルファス表面では R 面のほうが O-ダングリングボンドが多いため、表面にトラップされる Co 原子も多くなり、それに伴い Co クラスターも小さくなりやすい。

よって Co クラスターが小さくなることによる移動度増加の影響は、各表面の界面相互作用の強さの違いによる影響より大きく、結果的に R 面の拡散長が一番大きくなったと考えられる。

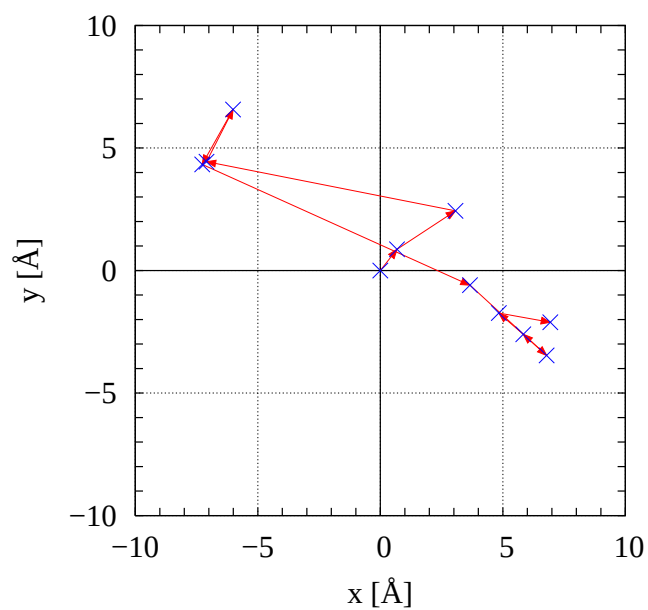


Fig. 6.10 Center position of 45 atom Co cluster on R surface at 1500K.

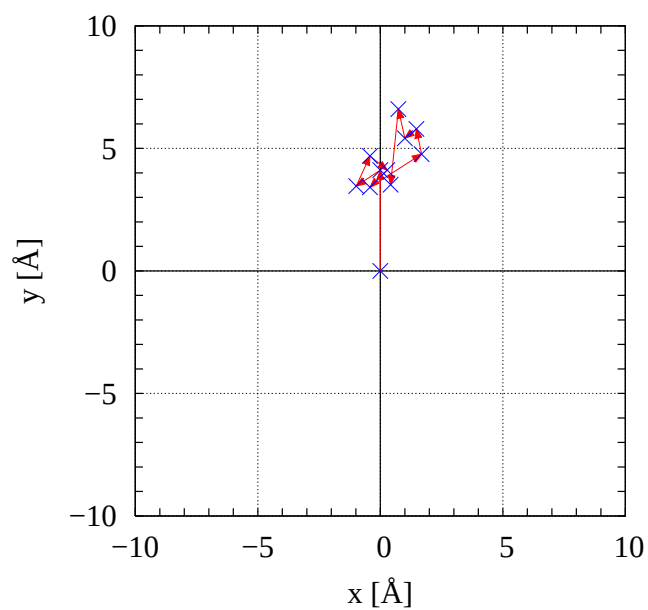


Fig. 6.11 Center position of 45 atom Co cluster on Co terminated R surface at 1500K.

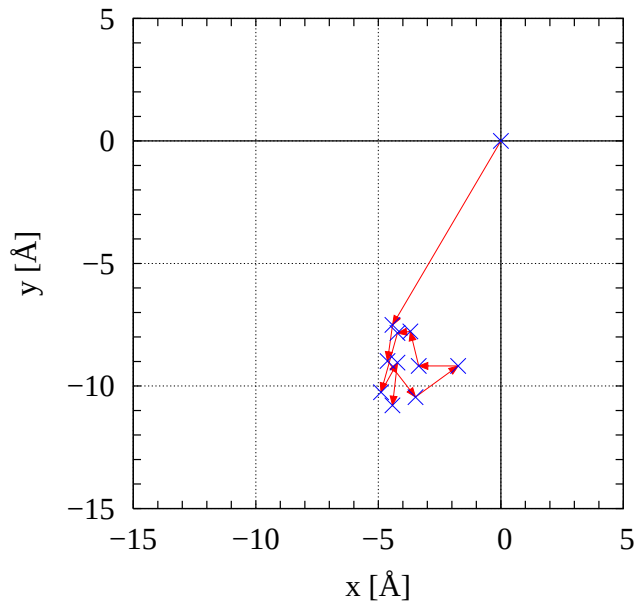


Fig. 6.12 Center position of 45 atom Co cluster on Amorphous surface at 1500K.

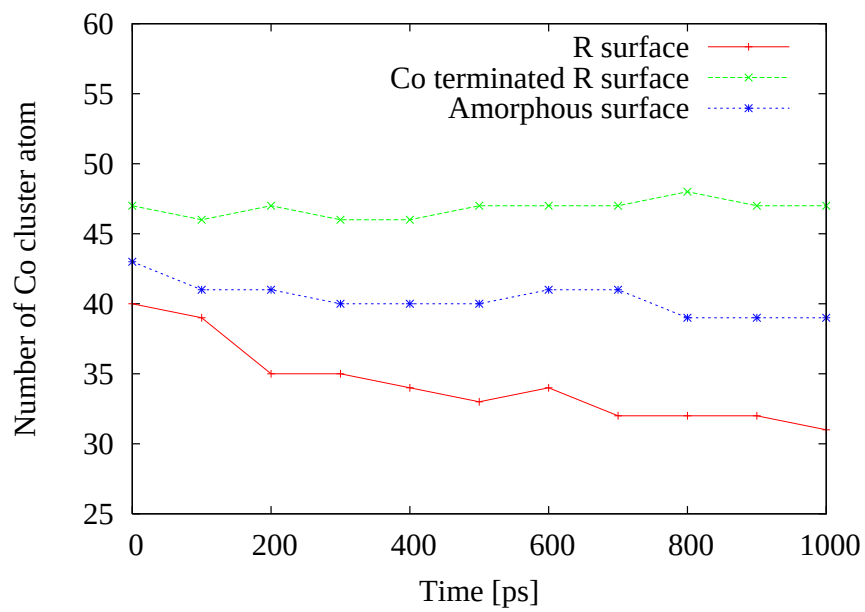


Fig. 6.13 Number of 45 atom Co cluster atom on each surface at 1500K.

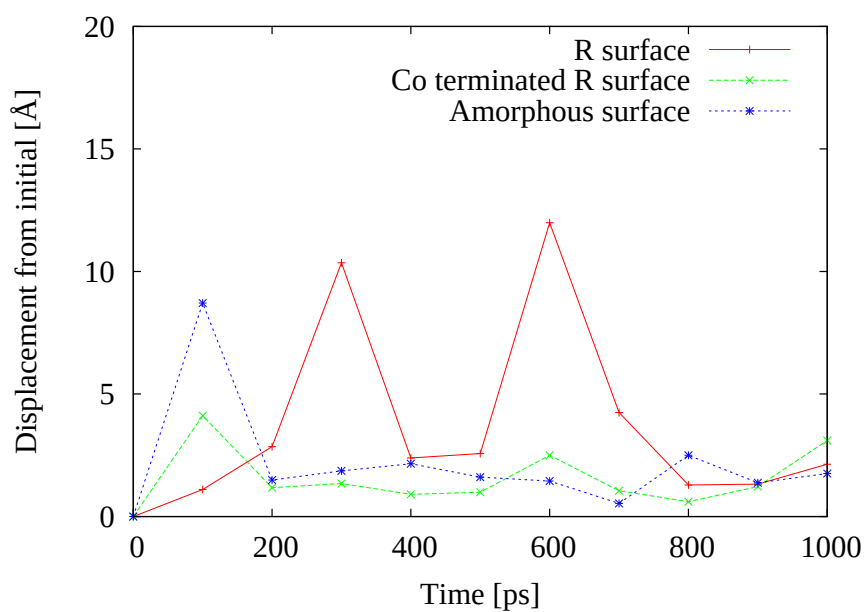


Fig. 6.14 Migration length of 45 atom Co cluster atom on each surface at 1500K.

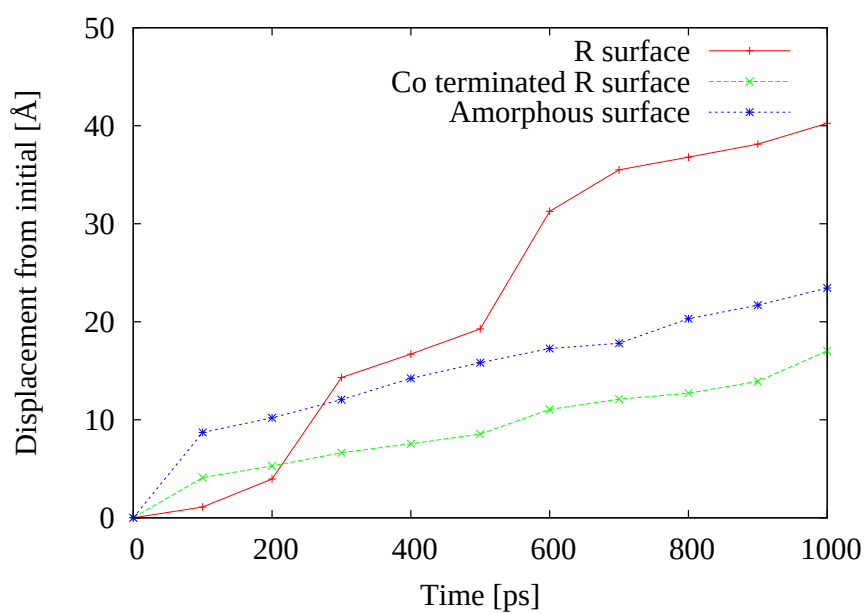


Fig. 6.15 Migration length summation of 45 atom Co cluster atom on each surface at 1500K.

6.5 SWNT 生成量が最大となる Co クラスターサイズ

Noda らは Co 原子を担持させたアモルファス SiO₂ 表面にラマン分光測定を行うことで、Co 原子の基板上的平均膜厚と SWNT 生成量の関係を調べている。その結果が図 6.16 であり、SWNT 生成量のピークは膜厚 $t_{\text{Co}} = 0.55 \sim 1.0 \text{ \AA}$ の間にあることが知られている。

しかしながら SWNT 生成量が最大となる Co クラスターの直径は、実験により直接測定することは不可能である。現状では、ACCVD によって生成される SWNT の直径が、生成に用いられた Co クラスターの直径にほぼ等しいという仮定の下で、その大きさが $0.7 \sim 1.8 \text{ nm}$ と見積もられているが、その真偽は定かではない。

一方、本研究で解析した各表面上の Co 原子の厚みは次の方法で求めることができる。Co 原子の高温での安定構造である fcc の格子定数は $3.529 \text{ \AA}$ なので、 $12.454 \text{ \AA}^2$ あたり 1 個の Co 原子を持ち、その厚みは $1.7645 \text{ \AA}$ である、と言い換えることができ、実験によって求められた Co 平均膜厚 $t_{\text{Co}} = 0.55 \sim 1.0 \text{ \AA}$ とは、fcc 換算で $0.312 \sim 0.567$ 原子層分に相当する。よって、 $2293.0 \text{ \AA}^2$ のアモルファス表面上に $58 \sim 105$ 個の Co 原子が存在する状態が最も SWNT が生成しやすいと言える。

ここで $2471.4 \text{ \AA}^2$ の Co 吸着 R 面上に吸着されている Co 原子は 48 個であり、R 面の O-ダングリングボンド密度は $0.05827 [\text{\AA}^{-2}]$ 、アモルファス表面の O-ダングリングボンド密度は $0.02573 [\text{\AA}^{-2}]$ であることから、拡散の進行によりアモルファス表面に吸着される Co 原子は $48 \times (0.02573/0.05827) = 22$ 個と見積もることができる。

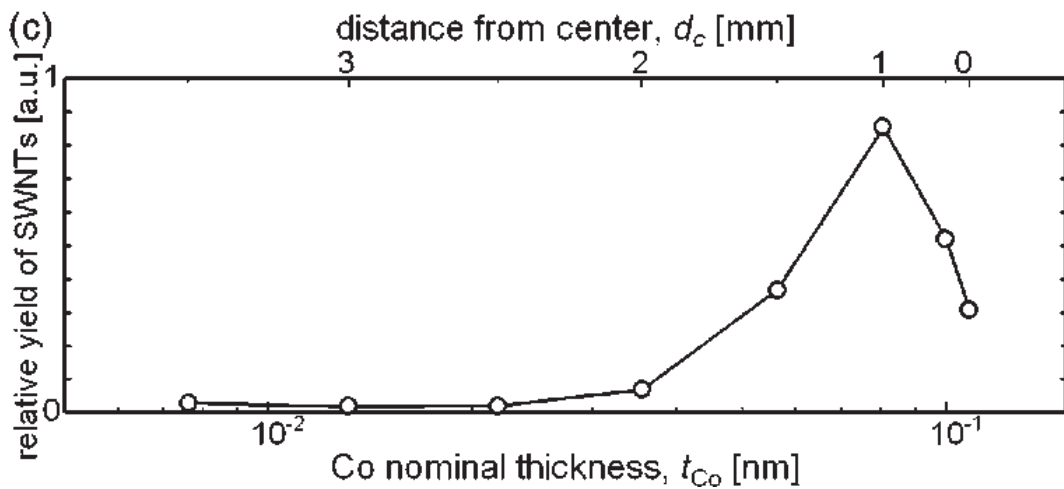


Fig. 6.16 Relative yields of SWNTs calculated from the peak ratio of G band (1590 cm^{-1}) to Si (520 cm^{-1})⁽⁴⁾.

以上をまとめると、実験による Co 平均膜厚の測定結果と本解析による表面状態の検討から、アモルファス表面において表面の O-ダングリングボンドが 22 個の Co 原子で塞がれ、さらにその上に 36 個～83 個からなる Co クラスターが存在するとき、または Co クラスターが複数個存在し、Co クラスター原子数の合計が上記の範囲にあるとき、SWNT 生成量が最大となると考えることができる。

6.2 で調べたクラスター形状において 9 個からなる Co クラスターの直径は約 0.5nm であり、45 個では約 0.75nm、さらに 101 個では約 1.0nm であることから、SWNT 生成量が最大となるときの 36 個～83 個からなる Co クラスターの大きさは、図 6.17 のように生成される SWNT の直径 0.8～1.7nm よりもかなり小さくなることがわかる。

このように実験によって測定された平均 Co 膜厚のデータと、アモルファス表面の O-ダングリングボンド密度から、SWNT 生成量が最大となる Co クラスターの大きさは生成される SWNT の直径より小さく、1.0Å 以下であることが示された。

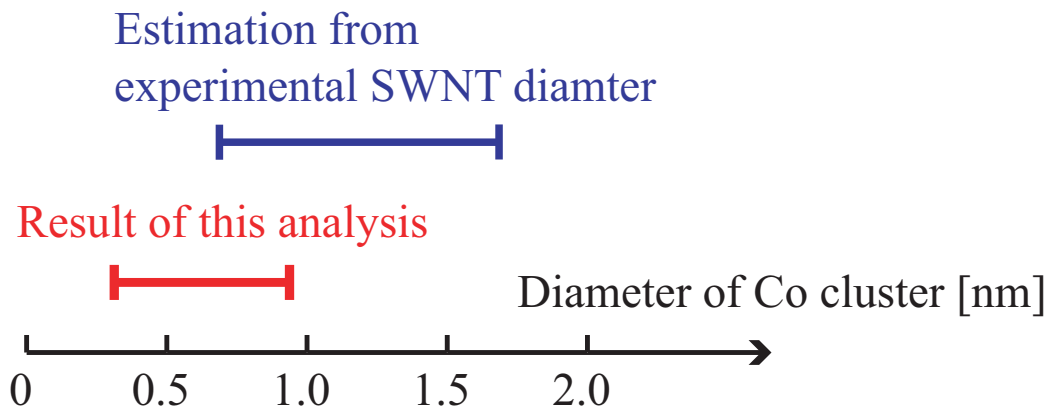


Fig. 6.17 Appropriate Co cluster size for SWNT generation.

第 7 章

結言

高温条件の MD 計算により、O-rich な low-quartz R 面およびアモルファス SiO_2 表面上の Co クラスターは、表面にその構成原子をトラップさせて O-ダングリングボンドを塞ぎながら拡散し、また全ての O-ダングリングボンドを Co 原子で塞いだ Co 吸着 R 面上では、Co クラスターはその構成原子と表面に吸着された Co 原子を入れ替えながら拡散する、という拡散メカニズムを持つことがわかった。

また、ACCVD 反応炉内温度の条件下において、bond-boost 法による加速を適用した MD 計算を行うことで、通常の MD の時間スケールでは解析できないミリ秒スケールの解析が可能となり、高温の MD 計算と同じような Co クラスターの拡散が起こることがわかった。

SiO_2 表面と Co クラスターの格子不整合度が大きいために、R 面とアモルファス表面の両方で、Co 原子は fcc 換算で 1 原子層以下の Co 薄膜を作ってから Co クラスターを形成する、という Stranski-Krastanov 型に類似した成長モードを持つ。

R 面、Co 吸着 R 面、およびアモルファス表面における Co クラスターと SiO_2 表面における界面自由エネルギーの大小関係が、クラスター形状および脱離エネルギーの観点から説明できた。

また、各表面上の Co クラスターの中心位置の変化から、MD 計算で示した表面に O-ダングリングボンドを有する R 面およびアモルファス表面と O-ダングリングボンドを持たない Co 吸着 R 面上の Co クラスターの拡散メカニズムと移動度の違いを確認できた。

さらに、実験によって測定された SiO_2 表面上の Co の平均膜厚の値と、本解析によって求められた R 面およびアモルファス表面の O-ダングリングボンド密度から、SWNT 生成量が最大となる Co クラスターのサイズを見積もることができた。

参考文献

- [1] Sumio Iijima, and Toshinari Ichihashi, “Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter”, *Nature*, Vol. 363, 603 - 605, (1993).
- [2] Minghui Hu, Yoichi Murakami, Masaru Ogura, Shigeo Maruyama, and Tatsuya Okubo, “Morphology and chemical state of Co-Mo catalysts for growth of single-walled carbon nanotubes vertically aligned on quartz substrates”, *Journal of Catalysis*, Vol. 225, 230-239, (2004).
- [3] Suguru Noda, Yuya Kajikawa, and Hiroshi Komiyama, “Combinatorial masked deposition: simple method to control deposition flux and its spatial distribution”, *Applied Surface Science*, Vol. 225, 372-379, (2004).
- [4] Suguru Noda, Yoshiko Tsuji, Yoichi Murakami, and Shigeo Maruyama, “Combinatorial method to prepare metal nanoparticles that catalyze the growth of single-walled carbon nanotubes”, *APPLIED PHYSICS LETTERS*, Vol. 86, 173106, (2005).
- [5] Hiroki Ago, Naoyasu Uehara, Ken-ichi Ikeda, Ryota Ohdo, Kazuhiro Nakamura, Masaharu Tsuji, “Synthesis of horizontally-aligned single-walled carbon nanotubes with controllable density on sapphire surface and polarized Raman spectroscopy”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 421, 399-403, (2006).
- [6] 岡部 寛人, “水平配向単層 CNT の CVD 合成制御”, 東京大学修士論文, (2010).
- [7] 香山 正憲, 秋田 知樹, 田中 真悟, 前田 泰, 田中 孝治, 岡崎 一行, 吉川 純ユビキタスエネルギーデバイス開発のための材料基礎解析ー リチウムイオン電池正極材料、燃料電池電極、金触媒での展開 ー , *Synthesiology*, 2, 42-50 (2009) .
- [8] Jean-Yves Raty, Francois Gygi, and Giulia Galli, “Growth of Carbon Nanotubes on Metal Nanoparticles: A Microscopic Mechanism from Ab Initio Molecular Dynamics Simulations”, *PHISICAL REVIEW LETTERS*, Vol. 95, 096103, (2005).
- [9] 上羽 牧夫, “結晶成長のしくみを探る その物理的基礎”, 共立出版, (2002).
- [10] Minghui Hu, Suguru Noda, and Hiroshi Komiyama, “A new insight into the growth

- mode of metals on $\text{TiO}_2(110)$ ", Surface Science, Vol. 513, 530-538, (2002).
- [11] S. Tsuneyuki, M. Tsukada, H. Aoki, "First-Principles Interatomic Potential of Silica Applied to Molecular Dynamics", PHYSICAL REVIEW LETTERS, Vol. 61, 869-872, (1988).
- [12] P. Vashishta, Rajiv K. Kalia, José P. Rino, Ingvar Ebbsjö, "Interaction potential for SiO_2 : A molecular-dynamics study of structural correlations", PHYSICAL REVIEW B, Vol. 41, 12 197-12 209, (1990).
- [13] 熊谷 知久, "個体系における原子間ポテンシャル作成のための枠組みの提案-共有結合・金属結合系への適用-", 東京大学博士論文, (2007).
- [14] 伊藤 紘基, "Si-O-Co 系の分子動力学ポテンシャルの開発と Co クラスターの石英ガラス上の拡散シミュレーション", 東京大学修士論文, (2010).
- [15] 岡崎進, "コンピュータ・シミュレーションの基礎", 化学同人, (2000).
- [16] 上田顕, "分子シミュレーション", 裳華房, (2003).
- [17] 川添良幸, 三上益弘, 大野かおる, "コンピューター・シミュレーションによる物質化学分子動力学とモンテカルロ法", 共立出版, (1996).
- [18] P. M. Morse, "Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. vibrational levels.", PHYSICAL REVIEW, Vol. 34, 57-64, (1929).
- [19] J. Tersoff, "New empirical approach for the structure and energy of covalent systems", PHYSICAL REVIEW B, Vol. 37, 6991-7000, (1988).
- [20] J. Tersoff, "Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties", PHYSICAL REVIEW B, Vol. 38, 9902-9905, (1988).
- [21] M. V. R. Murty, H. A. Atwater, "Empirical interatomic potential for Si-H interactions", PHYSICAL REVIEW B, Vol. 51, 4889-4993, (1995).
- [22] Loup Verlet, "Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules", PHYSICAL REVIEW, Vol. 159, 98-103, (1967).
- [23] Magnus R. Hestenes, Eduard Stiefel, "Methods of Conjugate Gradients for Solving Linear Systems", Journal of Research of the National Bureau of Standards Vol. 49, 6, (1952)
- [24] Arthur F. Voter, "Hyperdynamics: Accelerated Molecular Dynamics of Infrequent Events", PHYSICAL REVIEW LETTERS, Vol. 78, 3908-3911, 1997.
- [25] Radu A. Miron, Kristen A. Fichthorn, "Accelerated molecular dynamics with the bond-boost method", Journal of Chemical Physics, Vol. 119, 6210-6216, 2003.

-
- [26] R. Martonak, A. Laio, and M. Parrinello, “Predicting Crystal Structures: The Parrinello-Rahman Method Revisited”, *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, Vol. 90, 075503, 2003.
- [27] Akihiro Kushima, Xi Lin, Ju Li, Jacob Eapen, John C. Mauro, Xiaofeng Qian, Phong Diep, and Sidney Yip, “Computing the viscosity of supercooled liquids” *Journal of Chemical Physics*, Vol. 130, 224504, 2009.
- [28] Shuichi Nose, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods”, *The Journal of Chemical Physics*, Vol. 81, 511-519, (1984).
- [29] Charles Kittel, 宇野良清他訳, “キッテル固体物理学入門 第6版”, 丸善, (1988).
- [30] Kristen A. Fichthorn, Radu A. Miron, Yushan Wang and Yogesh Tiwary, “Accelerated molecular dynamics simulation of thin-film growth with the bond-boost method”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, Vol. 21, 084212, (2009).

以上

P.1 ～ P.75

平成23年2月10日提出

指導教員 泉 聡志 准教授

96254 森 一真

