

修 士 論 文

(題 目)

原子弾性剛性係数による異種金属界面  
の不安定モード解析: bcc Fe/fcc Ni界  
面+fcc Pd中間層での検討

令和2年度

岐阜大学大学院  
自然科学技術研究科 博士前期課程  
物質・ものづくり工学専攻

氏名 中村和康



# 目 次

第 1 章	緒言	1
第 2 章	解析手法の基礎	4
2.1	分子動力学法	4
2.2	原子間ポテンシャル	5
2.3	EAM ポテンシャル	6
2.4	高速化手法	6
2.5	速度スケーリング法	8
2.6	弾性剛性係数と格子不安定性	9
2.7	原子応力	9
2.8	原子弾性係数	11
2.9	原子弾性剛性係数	11
2.10	原子弾性剛性係数の固有値と固有ベクトル	12
第 3 章	Fe(001)/Ni(001) および Fe(001)/Pd(001)/Ni(001)	13
3.1	シミュレーション条件	13
3.2	シミュレーション結果および考察	16
3.2.1	引張前の界面構造	16
3.2.2	応力-ひずみ曲線と破断の様子	22
3.2.3	破断開始時の変形モード	25

第4章	Fe(101)/Ni(111) および Fe(101)/Pd(111)/Ni(111) . . . . .	33
4.1	シミュレーション条件 . . . . .	33
4.2	シミュレーション結果および考察 . . . . .	35
4.2.1	引張前の界面構造 . . . . .	35
4.2.2	応力-ひずみ曲線と破断の様子 . . . . .	41
4.2.3	破断開始時の変形モード . . . . .	45
第5章	結言 . . . . .	52
参考文献	. . . . .	55

# 第1章 緒言

異種金属材料を組み合わせることで、単一素材では実現が困難な材料特性を得る技術は工学的に広く用いられている。近年では、軽量化・高強度化を目的として異種金属材料を組み合わせ併用するマルチマテリアルという考え方も生まれている。こうした技術の発展には、異種金属界面の密着性評価が重要となる。Zhao, L.M. らは Mg と Al の拡散接合における Zn 中間層の効果を調べており、Zn が厚さ  $1\mu\text{m}$  の領域に粒子状に分散することで、接合部のせん断強度が2倍になることを示している<sup>(1)</sup>。Sheng らは冷間圧延と熱処理により作成した Cu/Al/Cu のサンドイッチ状クラッド板を用いて、Al/Cu 界面強度を SEM, TEM, はく離試験で調べ、低温熱処理によって界面形態が改善し結合強度が高められることを明らかにしている<sup>(2)</sup>。理想化した、より微小なスケールでの界面挙動をターゲットとした分子動力学 (MD) シミュレーション研究も数多くなされている。Taiwo らは計算機能力が低い 1992 年に Ni/Cu, Ni/Al 多層構造の格子静力学解析を EAM ポテンシャルで行っており、Ni/Cu 構造では整合界面と fcc 構造が保たれて弾性特性に特異性は現れないこと、Ni/Al では Ni 層が十分厚いと fcc から hcp 構造へのひずみ誘起相変態の経路が存在し、これによりヤング率が上昇することなどを報告している<sup>(3)</sup>。Kong らは Al/Pd ナノレイヤーの第一原理計算および MD シミュレーションを行っている。Al/Pd 界面が負の界面エネルギーを持つこと、Al/Pd マルチレイヤーのヤング率は低くとどまること、せん断破壊は Al 層で発生することなどを報告している<sup>(4)</sup>。Zhao, Y. らは異なる厚さ周期の Ag/Ni ナノレイヤーへのナノインデンテーションの MD シミュレーションを行い、レイヤー層の厚さが小さくなるにつれ硬度と最大押し込み力の両方が増加し、逆ホールペッチ関係と一致することを明らかにしている<sup>(5)</sup>。Tian らも Cu/Ag

ナノレイヤーへのナノインデンテーションを MD シミュレーションで行っており、塑性変形は Cu と Ag の積層欠陥エネルギーの違いよりも、格子不整合の影響を受けることを報告している<sup>(6)</sup>。Yadav らは Mg/Nb 界面のせん断シミュレーションを行い、界面と母相内を進行する転位の相互作用を議論している。界面せん断は負荷方向に依存し、Mg と Nb 間の層間すべりと、界面の Mg2 原子層へのショックレー転位の発生のどちらかになると報告している<sup>(7)</sup>。我々のグループでも Al 合金への Ni めっきを想定して様々な Ni/Al 界面の引張シミュレーションを行っており<sup>(8)</sup>、弾性係数、表面エネルギーともに低い Al 相で破断し、界面はく離は生じないというシンプルな結論を得ている。一方、我々のグループでは、各原子位置における局所の変形抵抗を表す原子弾性剛性 (Atomic Elastic Stiffness, 以下 AES と称す) 係数マトリクス  $B_{ij}^a = \Delta\sigma_i^a / \Delta\varepsilon_j$  を定義し、その固有値によって転位やき裂等の局所変形の開始クライテリアを議論することを試みてきた<sup>(9)-(10)</sup>。ここで  $\Delta\sigma_i^a$  は原子応力変化、 $\Delta\varepsilon_j$  はひずみ変化で添え字  $i, j$  は Voigt 表記  $i, j = 1 \sim 6 = xx, yy, zz, yz, zx, xy$  を表す。 $B_{ij}^a$  は原子のエネルギー寄与  $E^a$  のひずみに対する微分から定式化される原子弾性係数  $C_{ij}^a$  および原子応力  $\sigma_i^a$  から、 $B_{11}^a = C_{11}^a + \sigma_1^a$ ,  $B_{12}^a = C_{12}^a - (\sigma_1^a + \sigma_2^a)/2$ ,  $B_{44}^a = C_{44}^a + (\sigma_2^a + \sigma_3^a)/2$  のように瞬間瞬間の原子配置から評価できる<sup>(9)</sup>。6×6 のマトリクス  $B_{ij}^a$  の固有方程式  $B_{ij}^a \Delta\varepsilon_j = \eta^a \Delta\varepsilon_i$  が負の固有値  $\eta^a$  を持つとき、 $\Delta\sigma_i^a = \eta^a \Delta\varepsilon_i$  の関係から変形方向と逆に応力が増加(減少)する不安定状態とみなせる。対応する固有ベクトル  $\{\Delta\varepsilon_1, \Delta\varepsilon_2, \dots, \Delta\varepsilon_6\} = \{\Delta\varepsilon_{xx}, \Delta\varepsilon_{yy}, \dots, \Delta\varepsilon_{xy}\}$  からさらに 3×3 のひずみテンソル  $\Delta\varepsilon_{ij}$  を構築し、その主軸  $\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3$  から最大せん断方向  $(\mathbf{x}_3 - \mathbf{x}_1)/2$  を変形モードとして議論している。AES は弾性係数に応力の寄与が加わったものであるため、Ni/Al のシミュレーションで提起した弾性係数・表面エネルギーによる破断の傾向予測が AES で説明できるか興味深い。

そこで本研究では、3 章で Fe 単結晶と Ni 単結晶を (001) 面で積層させた Bimetal, および、Pd 単結晶を 2 層中間層として含む系、Pd/Fe/Pd/Ni をほぼ同じ厚さで積層させた Trimetal の引張破壊シミュレーションを行い、引張前の弾性係数と表面エネルギー、および引張変形下の各原子の  $B_{ij}^a$  の第一固有値  $\eta^{a(1)}$  の観点から界面強

度について議論する．Fe と Ni は下地めっきとして広く用いられているが，MD シミュレーションによる検討例はなく，また，Pd は弾性係数と表面エネルギーが Fe と Ni に近いことから採用した．4 章で結晶方位の違いによる影響を検討すべく，Fe 単結晶の (101) 面と Ni 単結晶の (111) 面を積層させた Bimetal2，Pd 単結晶を (111) 面で 3 層中間層として含む系，および，Pd/Fe/Pd/Ni をほぼ同じ厚さで積層させた Trimetal2 の引張シミュレーションを行い，同様の観点から界面強度についての議論を行う．

## 第2章 解析手法の基礎

### 2.1 分子動力学法

分子動力学法 (molecular dynamics method, 略して MD 法) は, 系を構成する各粒子についてニュートンの運動方程式

$$m^\alpha \frac{d^2 \mathbf{r}^\alpha}{dt^2} = \mathbf{F}^\alpha \quad (2.1.1)$$

をたて, これを数値積分することにより粒子の軌跡を求める方法である<sup>(11)</sup>. ここで,  $m^\alpha$ ,  $\mathbf{r}^\alpha$  はそれぞれ原子  $\alpha$  の質量および位置ベクトルである. 原子  $\alpha$  に作用する力  $\mathbf{F}^\alpha$  は, 系のポテンシャルエネルギー  $E_{\text{tot}}$  の各位置における空間勾配として次式により求められる.

$$\mathbf{F}^\alpha = -\frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \mathbf{r}^\alpha} \quad (2.1.2)$$

式 (2.1.1) の数値積分には, Verlet の方法, 予測子-修正子法等がよく用いられる<sup>(12)</sup>. 本研究では, 以下に示す Verlet の方法を用いた. 時刻  $t + \Delta t$  と  $t - \Delta t$  での原子  $\alpha$  の位置ベクトル  $\mathbf{r}^\alpha(t \pm \Delta t)$  を Taylor 展開すると

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) = \mathbf{r}^\alpha(t) + \Delta t \frac{d\mathbf{r}^\alpha(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2 \mathbf{r}^\alpha(t)}{dt^2} + O((\Delta t)^3) \quad (2.1.3)$$

$$\mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) = \mathbf{r}^\alpha(t) - \Delta t \frac{d\mathbf{r}^\alpha(t)}{dt} + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{d^2 \mathbf{r}^\alpha(t)}{dt^2} + O((\Delta t)^3) \quad (2.1.4)$$

となる. ここで,  $\mathbf{v}^\alpha$  を時刻  $t$  における原子  $\alpha$  の速度とすると,

$$\frac{d\mathbf{r}^\alpha}{dt} = \mathbf{v}^\alpha(t) \quad (2.1.5)$$

であり、式 (2.1.1) と式 (2.1.5) を式 (2.1.3) と式 (2.1.4) に代入すると、

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) = \mathbf{r}^\alpha(t) + \Delta t \mathbf{v}^\alpha(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}^\alpha(t)}{m^\alpha} + O((\Delta t)^3) \quad (2.1.6)$$

$$\mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) = \mathbf{r}^\alpha(t) - \Delta t \mathbf{v}^\alpha(t) + \frac{(\Delta t)^2}{2} \frac{\mathbf{F}^\alpha(t)}{m^\alpha} + O((\Delta t)^3) \quad (2.1.7)$$

となる。両式の和と差をとると、

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) + \mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}^\alpha(t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}^\alpha(t)}{m^\alpha} + O((\Delta t)^4) \quad (2.1.8)$$

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) - \mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) = 2\Delta t \mathbf{v}^\alpha(t) + O((\Delta t)^3) \quad (2.1.9)$$

が得られる。\$\Delta t^3\$ 以上の高次項は無視できるとすると、時刻 \$t + \Delta t\$ での位置ベクトルと \$t\$ での速度は

$$\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}^\alpha(t) - \mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) + (\Delta t)^2 \frac{\mathbf{F}^\alpha(t)}{m^\alpha} \quad (2.1.10)$$

$$\mathbf{v}^\alpha(t) = \frac{1}{2\Delta t} \{\mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) - \mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t)\} \quad (2.1.11)$$

と求められる。\$t + \Delta t\$ での座標を求めるには2つの時刻 \$t\$ と \$t - \Delta t\$ での座標が必要である。初期の計算 (\$t = 0\$) では、\$t = \Delta t\$ での座標 \$\mathbf{r}^\alpha(\Delta t)\$ は式 (2.1.6) と初速度から得ることができる。

## 2.2 原子間ポテンシャル

式 (2.1.2) で示したように、原子 \$\alpha\$ に作用する力 \$\mathbf{F}^\alpha\$ は系のエネルギー \$E\_{\text{tot}}\$ をポテンシャルとして決定される。したがって、系のポテンシャルエネルギー \$E\_{\text{tot}}\$ をいかに精度よく評価するかが重要となる。量子力学に基づき、電子や原子核のハミルトニアンから系のポテンシャルエネルギーを精密に求めて原子の運動を追跡する第一原理分子動力学<sup>(13)</sup>も試みられているが、計算量が極めて膨大になるため、ごく少数の原子しか扱うことができず、変形・破壊のような多数の原子の動的挙動への直接的な適用は困難である。そこで、原子間相互作用を簡略評価する原子間ポテンシャルが通常用いられる。

## 2.3 EAMポテンシャル

EAM(Embedded Atom Method) は金属中の多体効果を良好に再現することから広く用いられている。密度汎関数理論に基づき、まず金属材料における系のポテンシャルエネルギー  $E_{\text{tot}}$  は原子を価電子雲中に埋め込むエネルギーと原子間の2体間相互作用の和で与えられるとする。さらに、埋め込みエネルギーは埋め込む位置の電子密度にのみ依存すると仮定することによって、系全体のエネルギーは次式のよう表わされる。

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} F^{\alpha}(\rho^{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta(\neq\alpha)} \phi^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta}) \quad (2.3.1)$$

ここで、 $\rho^{\alpha}$  は原子  $\alpha$  の位置における多体効果を考慮する密度を表し、 $F^{\alpha}(\rho^{\alpha})$  は密度  $\rho^{\alpha}$  の位置に原子を埋め込むエネルギー、 $\phi^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta})$  は距離  $r^{\alpha\beta}$  離れた原子  $\alpha$  と  $\beta$  のクーロン相互作用である。密度  $\rho^{\alpha}$  は周囲 (neighbor) の原子  $\beta$  からの寄与  $f^{\beta}(r^{\alpha\beta})$  の重ね合わせで与えられると仮定し

$$\rho^{\alpha} = \sum_{\substack{\text{neighbor} \\ \beta(\neq\alpha)}} f^{\beta}(r^{\alpha\beta}) \quad (2.3.2)$$

で評価する。

## 2.4 高速化手法

原子数  $N$  の系において粒子間の全相互作用を評価すると、1ステップに  $N \times (N - 1)$  回の計算が必要となり、 $N$  が大きくなると極めて膨大な計算量となる。実際には、一定距離以上離れた粒子は影響を及ぼさないので、作用を及ぼす範囲 (カットオフ半径  $r_c$ ) 内の粒子からの寄与を効率よく計算することにより高速化できる。本研究で用いたブロック分割法は、シミュレートする系をカットオフ距離程度の格子状に分割し、各ブロックに属する粒子をメモリーに記憶する。着目している粒子に作用する力を評価する際には、Fig. 2.4.1 に示すように、その粒子が属するブロックおよ



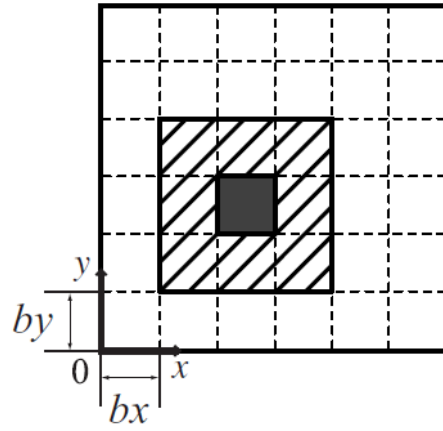


Fig. 2.4.1 Schematic of domain decomposition method.

び隣接するブロックから相互作用する粒子を探索して行う．粒子が属するブロックは，粒子の位置座標をブロックの辺長  $bx$ ,  $by$  で除した際の整数により判断できるので，ブロック登録時の計算負荷は粒子数  $N$  のオーダーとなる．

## 2.5 速度スケーリング法

分子動力学解析における温度制御には一般的には速度スケーリング法が用いられる．統計熱力学より，粒子系の運動エネルギーと温度には以下の関係が成立する．

$$\frac{1}{2}m^\alpha v_i^\alpha v_i^\alpha = \frac{3}{2}k_B T \quad (2.5.1)$$

ここで  $m^\alpha$  は粒子  $\alpha$  の質量， $v_i^\alpha$  は 温度  $T$  での粒子  $\alpha$  の速度の  $i$  方向成分， $k_B$  は Boltzmann 定数で  $k_B=1.38 \times 10^{-23}[\text{J/K}]$  である．したがって，目標の温度  $T_0$  における原子  $\alpha$  の速度成分を  $v_{i_0}^\alpha$  とおくと  $v_{i_0}^\alpha$  は

$$v_{i_0}^\alpha = \sqrt{\frac{3k_B T_0}{m^\alpha}} \quad (2.5.2)$$

となる．同様に，温度  $T$  の時の原子  $\alpha$  の速度成分は

$$v_i^\alpha = \sqrt{\frac{3k_B T}{m^\alpha}} \quad (2.5.3)$$

となる．式 (2.5.2) と式 (2.5.3) より以下の式が得られる．

$$\frac{v_{i_0}^\alpha}{v_i^\alpha} = \sqrt{\frac{T_0}{T}} \quad (2.5.4)$$

つまり，系の温度を  $T$  から  $T_0$  にするには，式 (2.5.4) の右辺を現在の速度に掛けてやればよい．ただ，これだけでは原子配置に反映されないので，Verlet 法における式 (2.1.10) を次式に置き換えて数値積分を行う．

$$\begin{aligned} \mathbf{r}^\alpha(t + \Delta t) = & \mathbf{r}^\alpha(t) + \\ & \sqrt{\frac{T_0}{T}} \left\{ \mathbf{r}^\alpha(t) - \mathbf{r}^\alpha(t - \Delta t) + \frac{\mathbf{F}^\alpha(t)}{m^\alpha} \Delta t^2 \right\} \end{aligned} \quad (2.5.5)$$

平衡状態では，能勢の方法<sup>(14)</sup> など外部との熱のやりとりをする変数を考慮した拡張系の分子動力学法によって得られるカノニカルアンサンブルに一致することが示されている．

## 2.6 弾性剛性係数と格子不安定性

応力  $\sigma_{ij}$  および弾性係数  $C_{ijkl}$  は、等温過程では

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial F}{\partial \eta_{ij}} \right), \quad C_{ijkl} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \right) \quad (2.6.1)$$

と定義される<sup>(15)</sup>。ここで、 $F$  は Helmholtz の自由エネルギー (断熱過程では内部エネルギー  $U$ )、 $V$  は結晶の体積、 $\eta_{ij}$  は平衡状態 (無負荷とは限らない) からの仮想的な微小ひずみである。一方、無負荷平衡状態を基準とするひずみ  $\varepsilon_{ij}$  と応力  $\sigma_{ij}$  の関係は、2つの平衡状態間の変形を考えて導出される次の弾性剛性係数によって表される<sup>(15)</sup>。

$$\begin{aligned} B_{ijkl} &\equiv \left( \frac{\Delta \sigma_{ij}}{\Delta \varepsilon_{kl}} \right) \\ &= C_{ijkl} + (\sigma_{il} \delta_{jk} + \sigma_{jl} \delta_{ik} + \sigma_{ik} \delta_{jl} + \sigma_{jk} \delta_{il} - \sigma_{ij} \delta_{kl} - \sigma_{kl} \delta_{ij})/2 \end{aligned} \quad (2.6.2)$$

ここで、 $\delta_{ij}$  はクロネッカーのデルタである。 $B_{ijkl}$  は非線形弾性における応力-ひずみ関係の勾配を表すことから、Wang, Yip らは、ひずみの対称性を考慮したテンソル  $B_{ijkl}^{\text{sym}} \equiv (B_{ijkl} + B_{lkji})/2$  の正值性によって結晶の安定性を評価することを提案している<sup>(16),(17)</sup>。 $B_{ijkl}$  の最小固有値が負であれば、対応するひずみに対して応力が負になる自発的変形モードが存在することになり、不安定と判別される。

## 2.7 原子応力

局所の安定性を評価するための原子弾性剛性係数  $B_{ijkl}^{\alpha}$  の算出に必要な原子応力  $\sigma_{ij}^{\alpha}$  ならびに原子弾性係数  $C_{ijkl}^{\alpha}$  は、各原子周りの微小ひずみに対するポテンシャルエネルギーの1次、2次変化量として導出される。簡単のため、結晶の内部エネルギー  $U$  が系全体のポテンシャルエネルギー  $E_{\text{tot}}$  に等しいとする。このとき、応力は平衡状態からの微小ひずみ  $\eta$  に対するポテンシャルエネルギーの単位体積当たりの変化として与えられる<sup>(15)</sup>。

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \eta_{ij}} \quad (2.7.1)$$

ここで、 $V$  は平衡状態における系の体積であり、下付添字のローマ文字はテンソルのデカルト座標成分を表す。(2.7.1) 式の微分を求めるため、平衡状態からの仮想的な均一変形を考える。結晶内の原子  $\alpha$  の位置ベクトルは仮想変形のヤコビ行列  $\mathbf{J}$  によって

$$\mathbf{r}^\alpha = \mathbf{J} \bar{\mathbf{r}}^\alpha \quad (2.7.2)$$

と変化する。ここで、「 $\bar{\cdot}$ 」は仮想ひずみによる変形前の値を示す。これより、原子  $\alpha$  と 原子  $\beta$  の間の距離  $r^{\alpha\beta}$  には

$$(r^{\alpha\beta})^2 = \bar{r}_i^{\alpha\beta} G_{ij} \bar{r}_j^{\alpha\beta} \quad (2.7.3)$$

なる関係が成立する。ただし、 $G_{ij} = J_{ki} J_{kj}$  である。ここで  $i, j$  は自由指標、 $k$  は総和規約に従うダミー指標であることに注意されたい。仮想変形の Lagrange ひずみテンソル  $\eta_{ij}$  は

$$\eta_{ij} = \frac{1}{2} [G_{ij} - \delta_{ij}] \quad (2.7.4)$$

であり、その微小量

$$d\eta_{ij} = \frac{1}{2} dG_{ij} \quad (2.7.5)$$

と式 (2.7.3) の関係から次の関係が得られる。

$$\frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial \eta_{ij}} = \frac{\bar{r}_i^{\alpha\beta} \bar{r}_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \quad (2.7.6)$$

これより EAM ポテンシャルにおける応力は次式で評価される。

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{1}{V} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial \eta_{ij}} = \frac{1}{V} \left( \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial \eta_{ij}} \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial r^{\alpha\beta}} \right) \\ &= \frac{1}{V} \sum_{\alpha} \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \left( \frac{1}{2} \phi'^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta}) + F'^{\alpha}(\rho^{\alpha}) f'^{\beta}(r^{\alpha\beta}) \right) \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \end{aligned}$$

ここで、原子体積を  $\Omega = V/N$  とすれば、各原子のエネルギー寄与

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} F^{\alpha}(\rho^{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_{\alpha} \sum_{\beta(\neq\alpha)} \phi^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta})$$

の微分から次のように原子応力を定義できる。

$$\sigma_{ij}^{\alpha} = \frac{1}{\Omega} \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \left( \frac{1}{2} \phi'^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta}) + F'^{\alpha}(\rho^{\alpha}) f'^{\beta}(r^{\alpha\beta}) \right) \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}}$$

## 2.8 原子弾性係数

弾性係数も応力と同様に  $U \approx E_{\text{tot}}$  の場合には

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial \eta_{ij} \partial \eta_{kl}} \quad (2.8.1)$$

であるので、平衡状態からの仮想均一変形を考えると弾性係数は以下ようになる。

$$\begin{aligned} C_{ijkl} &= \frac{1}{2V} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \frac{\partial r^{\alpha\beta}}{\partial \eta_{kl}} \frac{\partial}{\partial r^{\alpha\beta}} \left( \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \left\{ \frac{1}{2} \phi'^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta}) + F'^{\alpha}(\rho^{\alpha}) f'^{\beta}(r^{\alpha\beta}) \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right) \\ &= \frac{1}{V} \left[ \frac{1}{2} \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \left\{ \phi''^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta}) - \frac{\phi'^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta})}{r^{\alpha\beta}} \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \right. \\ &\quad + \sum_{\alpha}^N \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N F'^{\alpha}(\rho^{\alpha}) \left\{ f''^{\beta}(r^{\alpha\beta}) - \frac{f'^{\beta}(r^{\alpha\beta})}{r^{\alpha\beta}} \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \\ &\quad \left. + \sum_{\alpha}^N F''^{\alpha}(\rho^{\alpha}) \left\{ \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N f'^{\beta}(r^{\alpha\beta}) \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right\} \left\{ \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N f'^{\beta}(r^{\alpha\beta}) \frac{r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right\} \right] \quad (2.8.2) \end{aligned}$$

応力と同様に、各原子位置における原子弾性係数を以下のように定義する。

$$\begin{aligned} C_{ijkl}^{\alpha} &= \frac{1}{\Omega} \left[ \frac{1}{2} \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N \left\{ \phi''^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta}) - \frac{\phi'^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta})}{r^{\alpha\beta}} \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \right. \\ &\quad + \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N F'^{\alpha}(\rho^{\alpha}) \left\{ f''^{\beta}(r^{\alpha\beta}) - \frac{f'^{\beta}(r^{\alpha\beta})}{r^{\alpha\beta}} \right\} \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta} r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{(r^{\alpha\beta})^2} \\ &\quad \left. + F''^{\alpha}(\rho^{\alpha}) \left\{ \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N f'^{\beta}(r^{\alpha\beta}) \frac{r_i^{\alpha\beta} r_j^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right\} \left\{ \sum_{\beta(\neq\alpha)}^N f'^{\beta}(r^{\alpha\beta}) \frac{r_k^{\alpha\beta} r_l^{\alpha\beta}}{r^{\alpha\beta}} \right\} \right] \quad (2.8.3) \end{aligned}$$

これより、系の弾性係数は

$$C_{ijkl} = \frac{1}{N} \sum_{\alpha}^N C_{ijkl}^{\alpha} \quad (2.8.4)$$

のように原子弾性係数の平均となる。

## 2.9 原子弾性剛性係数

以上で定義した原子応力、弾性係数から、Voigt 対称性を持たせた原子弾性剛性係数は以下で評価できる。

$$B_{ijkl}^{\alpha} = C_{ijkl}^{\alpha} + (\sigma_{il}^{\alpha} \delta_{jk} + \sigma_{jl}^{\alpha} \delta_{ik} + \sigma_{ik}^{\alpha} \delta_{jl} + \sigma_{jk}^{\alpha} \delta_{il} - 2\sigma_{ij}^{\alpha} \delta_{kl})/2 \quad (2.9.1)$$

ここで  $i \sim l$  は直交座標の指標 (1,2,3) もしくは  $(x, y, z)$  であり,  $B_{ijkl}^\alpha$  は4階のテンソルであるが, Voigt 対称性を持たせた場合, 弾性係数テンソルと同じく独立な成分は21個となり,  $xx, yy, zz, yz, zx, xy$  を1-6とする Voigt 表記を用いれば  $6 \times 6$  のマトリックス  $B_{ij}^\alpha$  として次のように表すことができる.

$$[B_{ij}^\alpha] = [C_{ij}^\alpha] + \begin{bmatrix} 2\sigma_1^\alpha & -(\sigma_1^\alpha + \sigma_2^\alpha) & -(\sigma_1^\alpha + \sigma_3^\alpha) & -\sigma_4^\alpha & \sigma_5^\alpha & \sigma_6^\alpha \\ & 2\sigma_2^\alpha & -(\sigma_2^\alpha + \sigma_3^\alpha) & \sigma_4^\alpha & -\sigma_5^\alpha & \sigma_6^\alpha \\ & & 2\sigma_3^\alpha & \sigma_4^\alpha & \sigma_5^\alpha & -\sigma_6^\alpha \\ & & & \sigma_2^\alpha + \sigma_3^\alpha & \sigma_6^\alpha & \sigma_5^\alpha \\ & & & & \sigma_3^\alpha + \sigma_1^\alpha & \sigma_4^\alpha \\ \text{sym.} & & & & & \sigma_1^\alpha + \sigma_2^\alpha \end{bmatrix} / 2 \quad (2.9.2)$$

## 2.10 原子弾性剛性係数の固有値と固有ベクトル

$B_{ij}^\alpha$  の固有方程式

$$B_{ij}^\alpha \Delta \varepsilon_j = \eta^\alpha \Delta \varepsilon_i \quad (2.10.1)$$

を解くことは,  $6 \times 6$  マトリックス  $[B_{ij}^\alpha]$  を次のように対角化することと等しい.

$$\begin{vmatrix} B_{11}^\alpha & B_{12}^\alpha & B_{13}^\alpha & B_{14}^\alpha & B_{15}^\alpha & B_{16}^\alpha \\ & B_{22}^\alpha & B_{23}^\alpha & B_{24}^\alpha & B_{25}^\alpha & B_{26}^\alpha \\ & & B_{33}^\alpha & B_{34}^\alpha & B_{35}^\alpha & B_{36}^\alpha \\ & & & B_{44}^\alpha & B_{45}^\alpha & B_{46}^\alpha \\ & & & & B_{55}^\alpha & B_{56}^\alpha \\ \text{sym.} & & & & & B_{66}^\alpha \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} \eta^{\alpha(1)} & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \eta^{\alpha(2)} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \eta^{\alpha(3)} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \eta^{\alpha(4)} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \eta^{\alpha(5)} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \eta^{\alpha(6)} \end{vmatrix}$$

6つの固有値  $\eta^{\alpha(1)}, \eta^{\alpha(2)}, \dots, \eta^{\alpha(6)}$  に対応する固有ベクトル  $\Delta \varepsilon_i = \{\Delta \varepsilon_1, \dots, \Delta \varepsilon_6\} = \{\Delta \varepsilon_{xx}, \dots, \Delta \varepsilon_{yz}\}$  のせん断ひずみ成分を  $1/2$  してテンソルひずみに変換し, 各固有ベクトルに対して

$$\begin{pmatrix} \Delta \varepsilon_{xx} & \Delta \varepsilon_{xy} & \Delta \varepsilon_{xz} \\ & \Delta \varepsilon_{yy} & \Delta \varepsilon_{yz} \\ \text{sym.} & & \Delta \varepsilon_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.10.2)$$

の  $3 \times 3$  テンソルを求める. さらにこれの主軸, すなわちこのテンソルの固有ベクトル  $\mathbf{x}_1 < \mathbf{x}_2 < \mathbf{x}_3$  を求め,  $\mathbf{x}_3 - \mathbf{x}_1/2$  を最大せん断方向と定義して評価する.

## 第3章 Fe(001)/Ni(001) および Fe(001)/Pd(001)/Ni(001)

### 3.1 シミュレーション条件

原子間ポテンシャルにはこれまでの AES 解析に用いてきた, Zhou らによる GEAM ポテンシャルを用いた<sup>(18)</sup>. これまでの報告<sup>(10)</sup>にあるように大変形時の挙動にはやや疑問符が付くものの(本解析では使用しないが特に Al), 複数の金属元素を扱えるモデルポテンシャルとして採用している. 本ポテンシャルにおける Fe, Ni および Pd の弾性係数  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$ , ならびに, 0.1K で緩和した (001) 面の表面エネルギー  $E_s$ , 0K の完全結晶バルクでの AES の第一固有値  $\eta_{\text{bulk}}^{a(1)} (= C_{11} - C_{12})$  および格子長さ  $a$  を Table 3.1.1 に示す. なお無負荷純金属での物性はフィッティングされているので, 第一原理計算と比較しても遜色ない値である<sup>(19)</sup>. Fig. 3.1.1 に示すように,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  を fcc および bcc の  $[100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$  とする座標系で, fcc の Ni の上に bcc の Fe 完全結晶を積層させた Bimetal と, Fe(001)/Ni(001) 界面に Pd(fcc) を 2 原子層含有する Pd 2layer, そして Pd 層を Ni, Fe 層とほぼ同じ高さとした Trimetal を解析対象とする. いずれも全方向周期境界を適用した無限平板の周期積層構造である. 各相を構成する単位格子の数を Table 3.1.1 に示した. 断面は正方形で, 寸法は Fe, Ni, Pd の格子ミスフィットが小さくなるように決定している. 総原子数は Bimetal は 103 540, Pd 2layer は 105 852, Trimetal は 182 148 である. なお, 初期配置において各界面の原子面間隔は下の相の格子長さを基準としたため完全に同じではなく, Bimetal で 2 つある Fe/Ni 界面は, 中央の界面のすき間が周期境界部分のそれより広い(格子長さ  $a_{\text{Ni}} > a_{\text{Fe}}$  のため). 同様に Pd 2layer, Trimetal では Pd の格子長さが最も大きいため, Pd 相が下となる中央の Fe-Pd, 周期境界部の Ni-Pd 界面のすき間

が他に比べ大きくなる．ここで界面の上下相を区別するため，上相 - 下相で界面を表している．区別しない場合は Ni/Pd などとする．垂直応力が 0 となるようにセル寸法を制御しながら 20 000 fs の初期緩和を行った後， $z$  方向に毎ステップひずみを  $\Delta\varepsilon_{zz} = 0.5 \times 10^{-6}/\text{fs}$  ずつ増加させた．引張中は  $x$ ,  $y$  方向のセル寸法を固定している．熱による影響を除くため温度は 0.1K とし，速度スケーリング法で制御した．なお，Fig. 3.1.1 では Trimetal は 1/2 の縮尺で表示している．また  $B_{ij}^a$  の固有値と固有ベクトルの計算には LAPACK を用いた．



Table 3.1.1 (001) surface energy  $E_s$  [J/m<sup>2</sup>] , elastic modulus  $C_{11}$  ,  $C_{12}$  ,  $C_{44}$  [GPa] , 1st eigenvalue  $\eta^{a(1)}$  [GPa] , lattice constant  $a$  [nm] and number of unit lattices in three models of Bimetal, Pd 2layer and Trimetal.

	$E_s$ [J/m <sup>2</sup> ]	$C_{11}$ [GPa]	$C_{12}$ [GPa]	$C_{44}$ [GPa]	$a$ [nm]
Fe	1.70	229.6	135.5	116.7	0.287
Ni	1.88	246.2	147.0	124.5	0.352
Pd	1.64	234.5	176.0	71.5	0.389
	$\eta_{\text{bulk}}^{a(1)}$ [GPa]	Bimetal	Pd 2layer	Trimetal	
Fe	94.1	23×23×46	23×23×46	23×23×46	
Ni	99.4	19×19×38	19×19×38	19×19×38	
Pd	58.5		17×17×1	17×17×34	

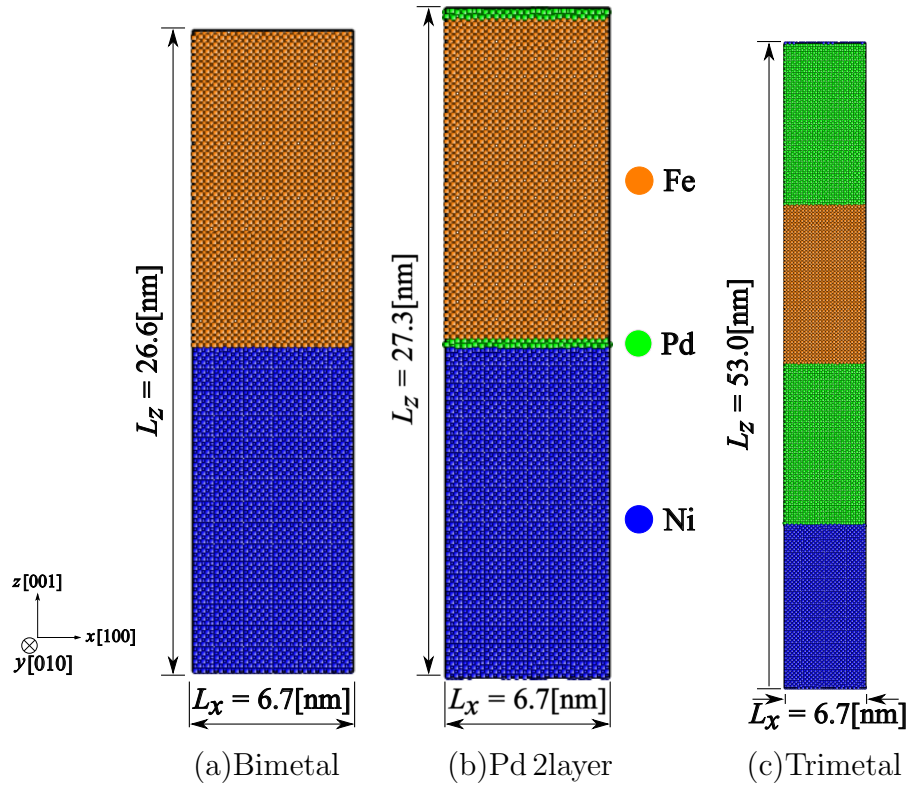


Fig. 3.1.1 Simulation models.

## 3.2 シミュレーション結果および考察

### 3.2.1 引張前の界面構造

Fig. 3.2.1 に Bimetal の引張前の原子配置と  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子分布を示す．左は原子種類による色分け，中央は  $\eta^{a(1)}$  が負の原子のみを各元素の色で着色（ここでは Ni のみ）したもの，右は  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子位置を明らかにするため拡大して表示した図である．右の図を見ると， $\eta^{a(1)}$  が負の原子は Fe/Ni 界面を構成する Ni 原子で，Fe 相には  $\eta^{a(1)}$  が負の原子は存在しない．Fig. 3.2.2 に Pd 2layer の引張前の  $\eta^{a(1)} < 0$  原子分布を示す．界面拡大図より，Pd 相の半分以上が負となっている（緑色の原子）．特に横から見た図では Ni 相に接する原子面はほぼ全てが負である．次いで Ni 原子，Fe 原子の順に界面を構成する原子層に負の原子がみられる．Fig. 3.2.3 に Trimetal の引張前の  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子分布を示す．拡大図より，Pd\_Ni 界面および Ni\_Pd 界面は， $\eta^{a(1)} < 0$  の原子は Ni 原子のみで Pd 相には  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子は存在しない．Fe と Pd の界面は，界面のすき間が広い Fe\_Pd 界面には  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子は Pd のみであるが，すき間が狭い Pd\_Fe 界面は Pd 原子だけでなく  $\eta^{a(1)} < 0$  の Fe 原子も存在する．

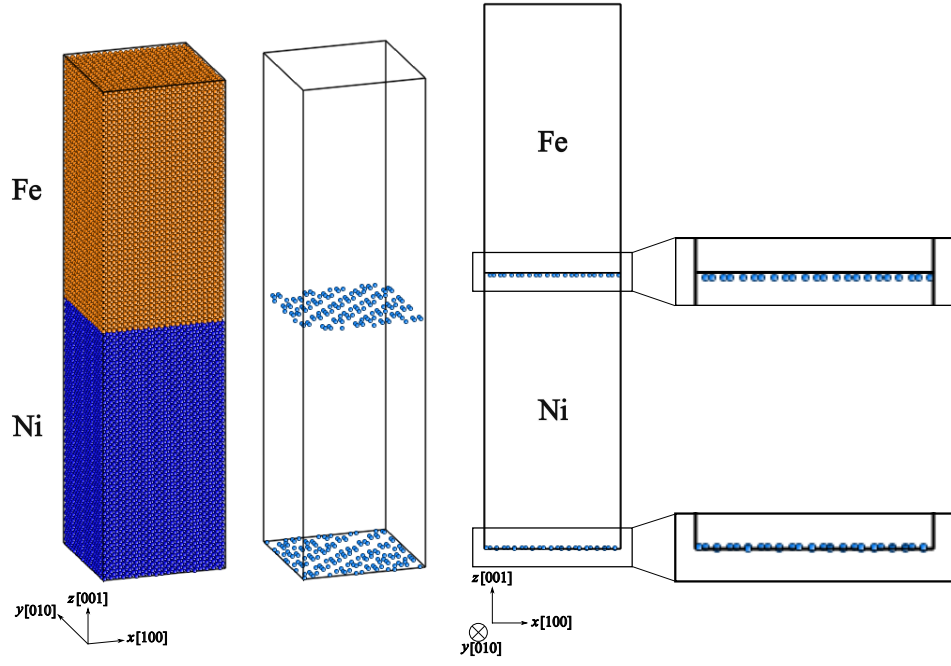


Fig. 3.2.1 Distribution of  $\eta^{a(1)} < 0$  atoms at  $\varepsilon_{zz} = 0.0$  (Bimetal).

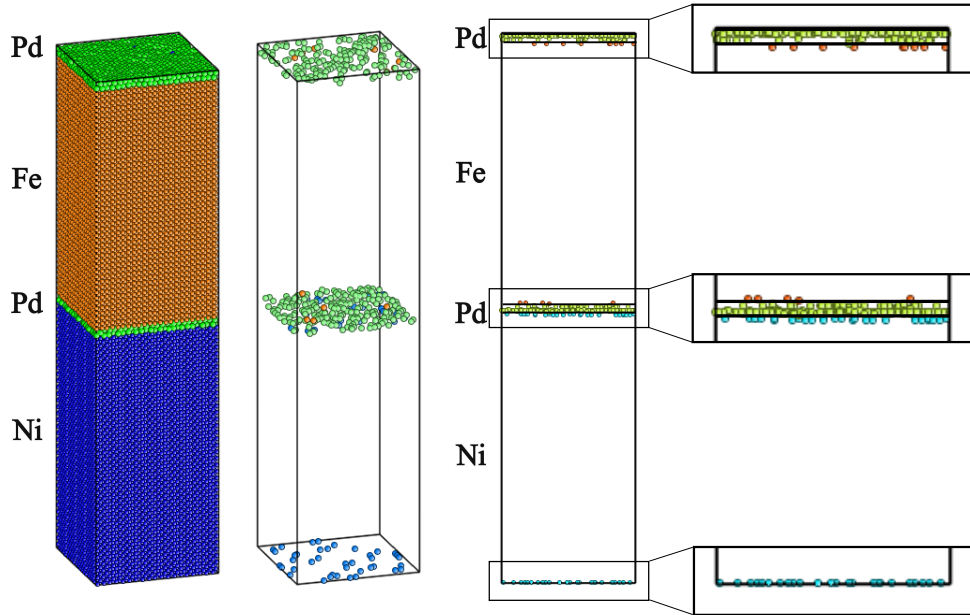


Fig. 3.2.2 Distribution of  $\eta^{a(1)} < 0$  atoms at  $\varepsilon_{zz} = 0.0$  (Pd 2layer).

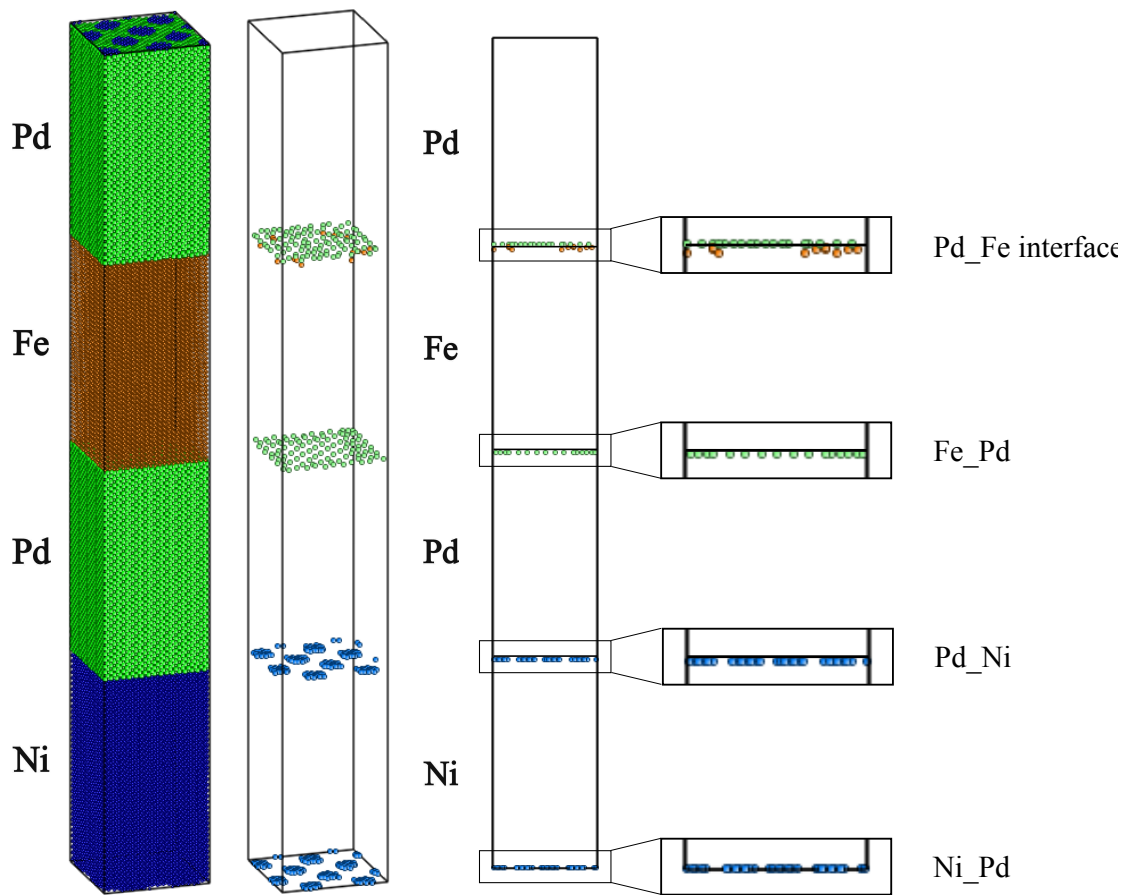


Fig. 3.2.3 Distribution of  $\eta^{a(1)} < 0$  atoms at  $\varepsilon_{zz} = 0.0$  (Trimetal).

Fig. 3.2.4 に引張前のそれぞれのモデルの  $z$  方向の原子応力  $\sigma_{zz}^a$  を各原子面毎に平均したグラフを示す．横軸に  $\sigma_{zz}^{\text{layer}}$  の値を，縦軸にその原子面の原子の平均座標  $z$  をとり，データ点を丸でプロットしている．なお，周期境界部分を見やすくするために，Bimetal と Pd 2layer は  $1/4$  セル分，Trimetal は  $1/8$  セル分だけ  $z[001]$  方向にシフトさせて示している．界面を構成する原子面とその原子種を矢印で示した．Bimetal, Trimetal は緩和時の弾性波のためバルク部が  $0$  を中心に正弦波状のゆらぎを生じている．Fig. 3.2.5 は Fig. 3.2.4(a) の Bimetal の分布 (20 000step) を，さらに計算時間を延長して 1 000step 毎にプロットして瞬間値のゆらぎの程度を示したものである．なお Pd 2layer にはこのような応力波は生じていない．Fig. 3.2.4 に戻り，Bimetal では Ni 相は Fe/Ni 界面を構成する原子面に強い引張応力を，その一原子面内側で圧縮応力を生じている．Fe 相は逆に界面が圧縮応力，一原子面内側が引張応力を示す．Pd 2layer では Bimetal での Fe 相のプロファイルは保たれたまま，界面の Fe 原子面の圧縮応力が強められている．Ni 相の引張応力はなくなり，Pd 原子面は 2 面とも引張応力で，Ni 相は小さな圧縮応力のみとなる．Trimetal では Pd 相は Fe/Pd, Ni/Pd どちらの界面でも界面の原子面は引張応力で，一原子面内側は圧縮応力を示し，特に Fe/Pd 界面での引張応力が著しい．Fe 相の応力分布形状はやはり Bimetal と同じプロファイル (界面の原子層は圧縮応力，一原子層内側が引張応力) で，Ni 相は Pd 2layer と同じく圧縮応力のみとなる．

Fig. 3.2.6 にそれぞれのモデルの横方向 ( $x$  方向) の原子応力  $\sigma_{xx}^a$  を各原子面毎に平均したグラフを示す．Fig. 3.2.4 と対応して Bimetal と Trimetal は応力波のゆらぎを含んでいる．なおこの動的なゆらぎは引張によって消滅する．系全体の垂直応力は  $0$  に制御しているが，ミスフィットのためバルク部は Ni 相で横方向に圧縮応力，Fe 相に引張応力を生じている．特に界面では Fe 原子面に強い引張応力を生じている．Pd 2layer では Pd が  $\sigma_{xx}^a$  も強い引張であり，Fig. 3.2.4(b) とあわせて Pd 相は三軸引張に近い．Trimetal でも界面の Pd 相は強い三軸引張状態であることがわかる．

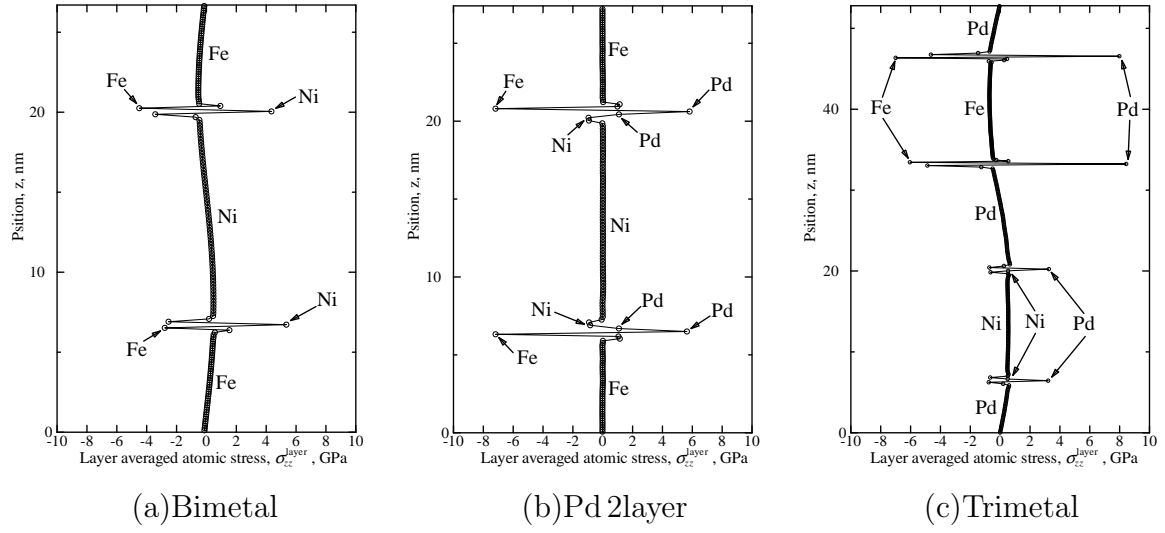


Fig. 3.2.4 Distribution of atomic stress in the  $z$  direction averaged each atom plane at  $\varepsilon_{zz} = 0.0$ .

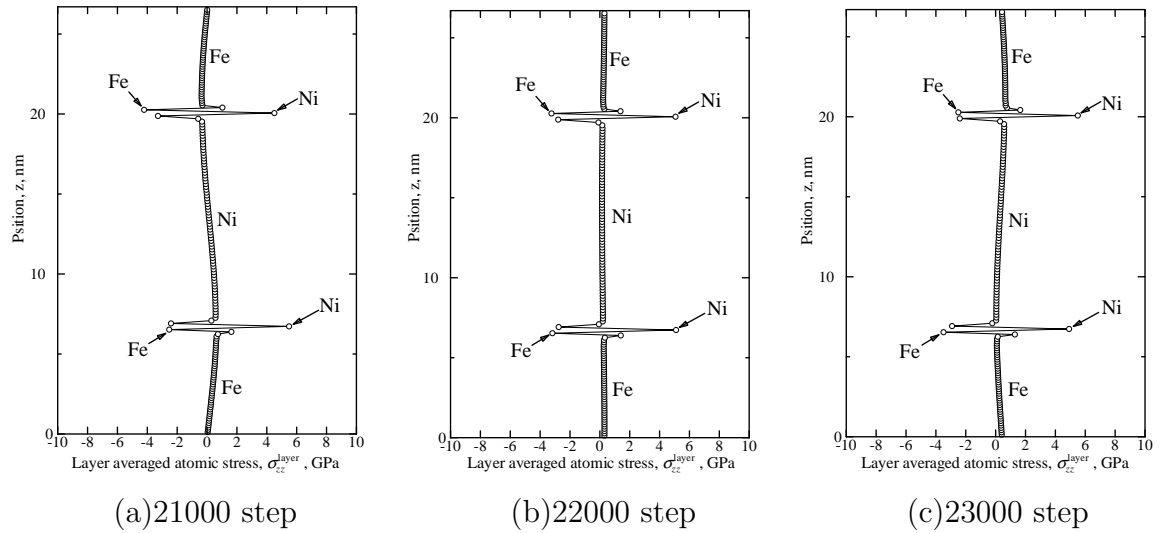


Fig. 3.2.5 Fluctuation of atomic stress averaged each atom plane (Bimetal).

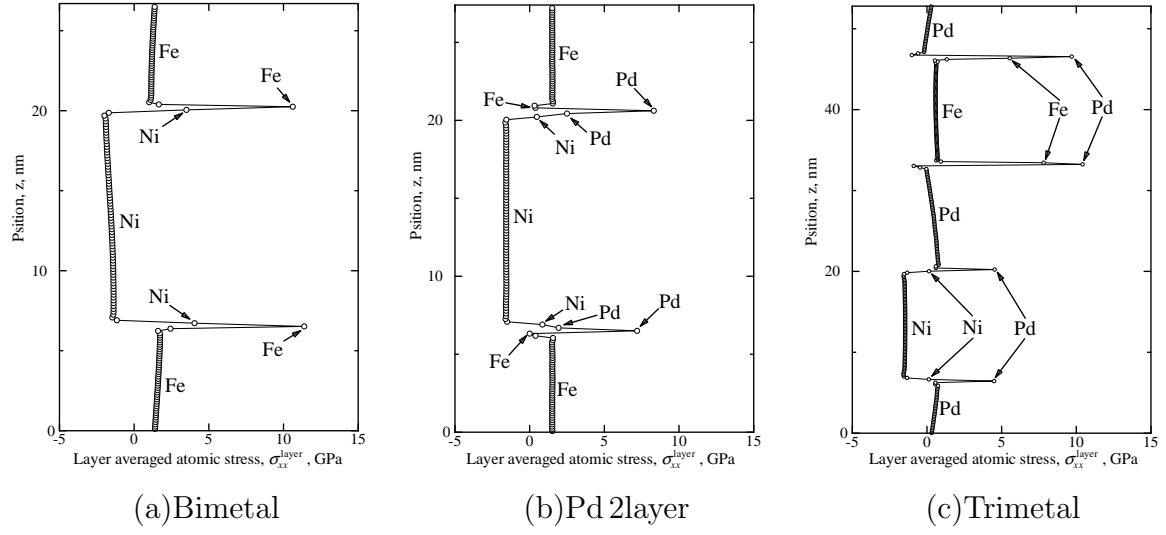


Fig. 3.2.6 Distribution of atomic stress in the  $x$  direction averaged each atom plane at  $\varepsilon_{zz} = 0.0$ .

### 3.2.2 応力-ひずみ曲線と破断の様子

引張シミュレーションで得られた応力-ひずみ線図を Fig. 3.2.7 に示す. いずれもひずみ 0.3 までに破断し応力が 0 となっている. Bimetal に比べて Pd 2layer はピークひずみ・応力が著しく低下した. Trimetal は最大応力はわずかに低下したものの, 応力ピーク位置は Bimetal よりわずかに高ひずみ側となっている.

Fig. 3.2.8 に Bimetal, Pd 2layer, Trimetal それぞれの破断後の様子をまとめて示す. 省スペースのため図は横向きにして表示し, また各破面を図中に示した視点から見たものを上に示した. Bimetal は Ni 破面には Fe 原子がほとんどなく, Fe 破面には Ni 原子が付着している. Pd 2layer はいずれの破面にも Pd があって Pd 相内で破断している. Trimetal は Fe/Pd 界面では Pd 側に Fe はなく, Fe 側も Pd で覆われている. したがって破断は Pd 相内で生じている. 周期境界部ではない Pd-Ni 界面では界面できれいに破断し, 周期境界部の Ni-Pd 界面では Pd 相内で破断が進行している. このように破断形態に差を生じたのは興味深い, Ni/Pd 界面の破断は Fe/Pd 界面からの破断が生じ始めた後に座標位置をスケールしつつける引張によって生じているので, 発生条件が複雑になっているものと考えここでは議論の対象としない. 完全結晶での弾性係数の値は  $\text{Ni} > \text{Pd} > \text{Fe}$ , 表面エネルギーの値は  $\text{Ni} > \text{Fe} > \text{Pd}$  であるため, Pd 相を加えた系では表面エネルギーの点から Pd 相の破面を生じる方がエネルギー的に有利と考えられる. Pd 2layer と Trimetal の Fe/Pd 界面の結果はこの推測に合致する. 一方, Bimetal の Fe/Ni 界面は界面はく離とともに Ni 相内での破断を生じている. 無負荷では Ni の表面エネルギーは Fe のそれよりわずかに高いが両者の差は小さいこと, 本条件下では fcc の方がすべり変形を生じやすいことなどが理由として考えられる.



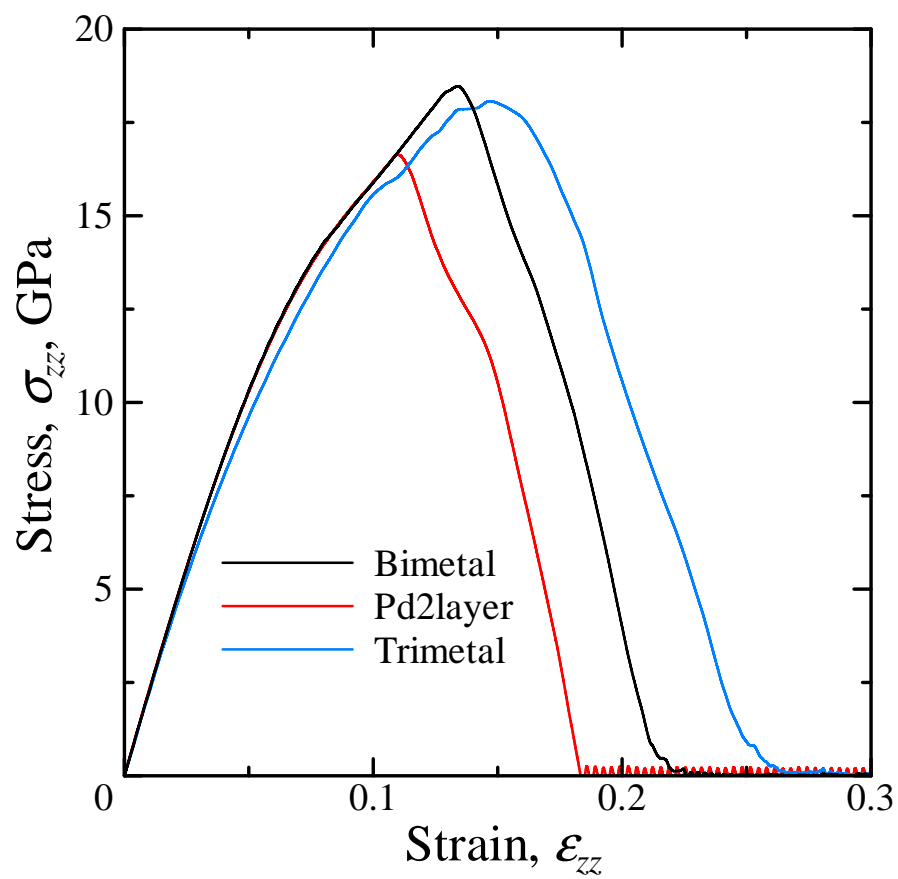


Fig. 3.2.7 Stress-strain curves.

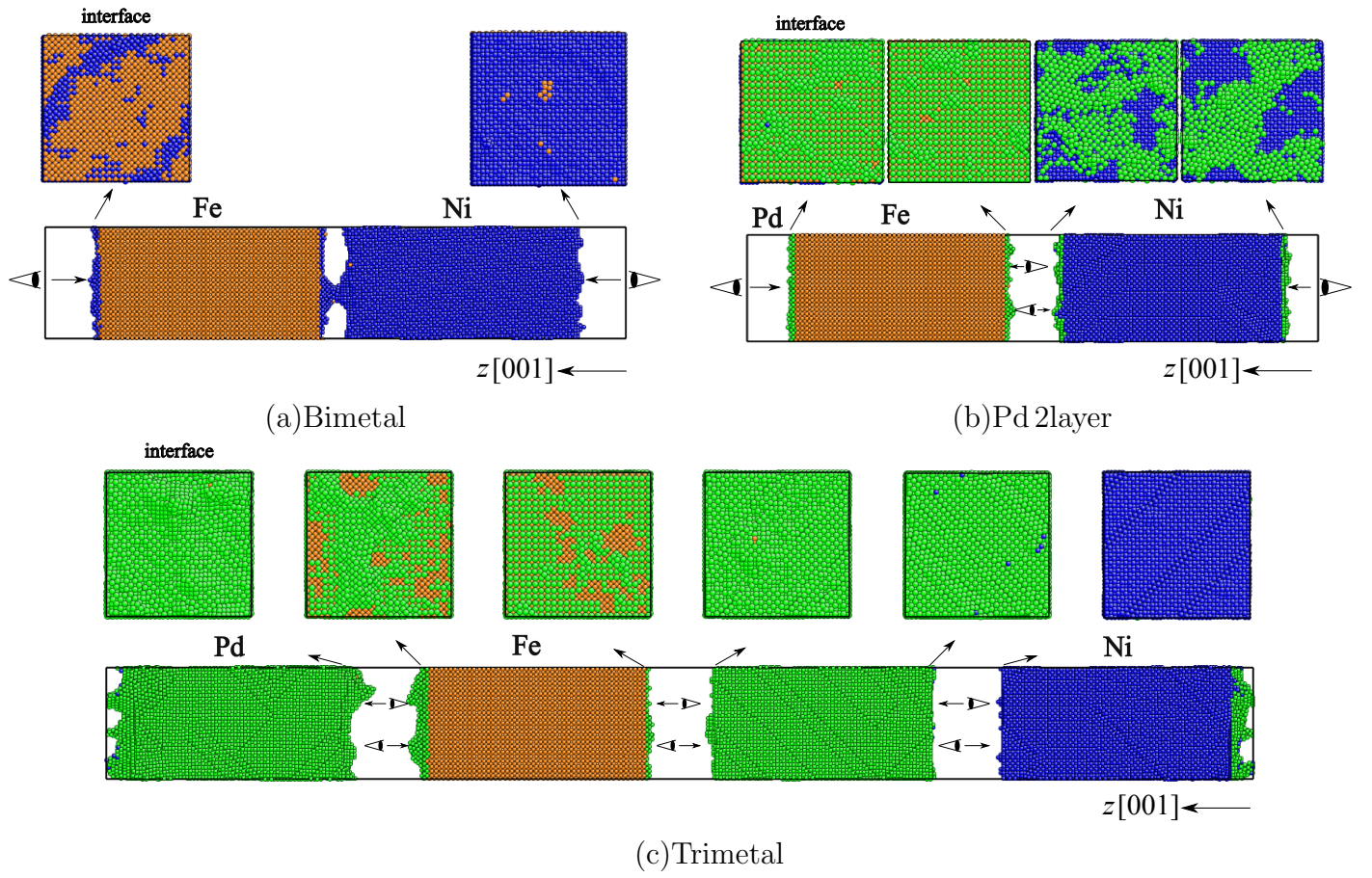


Fig. 3.2.8 Snapshots of final fracture at  $\varepsilon_{zz} = 0.3$ .

### 3.2.3 破断開始時の変形モード

Fig. 3.2.9 に Bimetal の破断の初期過程であるボイド発生の様子を示す。ボイド発生を見やすくするため、左端の図に示すように  $y$  方向に薄板状にスライスして一部を示している。また  $1/4$  周期  $z$  方向にシフトさせて表示している。下の Ni-Fe 界面近傍の Ni 相からボイドが発生している。Fig. 3.2.10 に Bimetal のボイド発生箇所の拡大図 (左図),  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子のみ表示したもの (中央),  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子の変形モード (右図, 緒言で述べた最大せん断方向を表す紫の矢印, 大きさは  $|\eta^{a(1)}|$  でスケールリング) を示す。図 (b), (c) にはボイドの位置を赤線で示している。左のスナップショットから Ni 相に  $45^\circ$  方向のずれが確認でき, ボイドはこのすべりと交差する部分から発生している。すべりは Fe 相内にも連続していて,  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子が Fe 相内に斜め方向に広がっている。ボイドが発生するとボイド左端の  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子の変形モードに上下方向の大きな矢印を確認できる (図 (c) 右)。

Fig. 3.2.11 に Pd 2layer のボイド発生過程を, Fig. 3.2.12 に  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子と変形モードを拡大したものを示す。Pd 相が原子面間で分離するようにボイドが発生している。Fig. 3.2.12(a) の  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子を見ると, 上の Ni-Pd 界面の Pd, Ni 原子が  $\eta^{a(1)} < 0$  となっていて, 下の Pd-Fe 界面では  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子はボイドが発生する部分の Pd 原子のみである。変形モードをみると, この場所には大きな矢印が認められる。(b)→(c) でボイドが発生して成長すると大きな変形モードはボイドの両端に生じている。

Fig. 3.2.13 に Trimetal のボイド発生箇所を, Fig. 3.2.14 に  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子とその不安定モードを示す。最初のボイドは Pd-Fe 界面の Pd 相から発生している。Fig. 3.2.13 で Pd 相には斜め方向の多数のずれと, 多数の対応する  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子が存在しており, すべり面に沿った相対的なずれが同時に多数生じていることが示唆される。ボイドが発生したのは Bimetal と同じようにすべりと界面の交差部からである。なお, すべりが完了した fcc のすべり面では  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子は回復し  $\eta^{a(1)} > 0$  となるため,  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子はボイドが発生するすべり面上には少ない (Fig. 3.2.10 の Ni 相も同

様). 変形モードはすべり途中の  $\eta^{a(1)} < 0$  の Pd 原子の矢印が多数表示されていて見にくい, ボイドの両端にはやはり上下方向に大きな矢印が存在する (図 (c)).

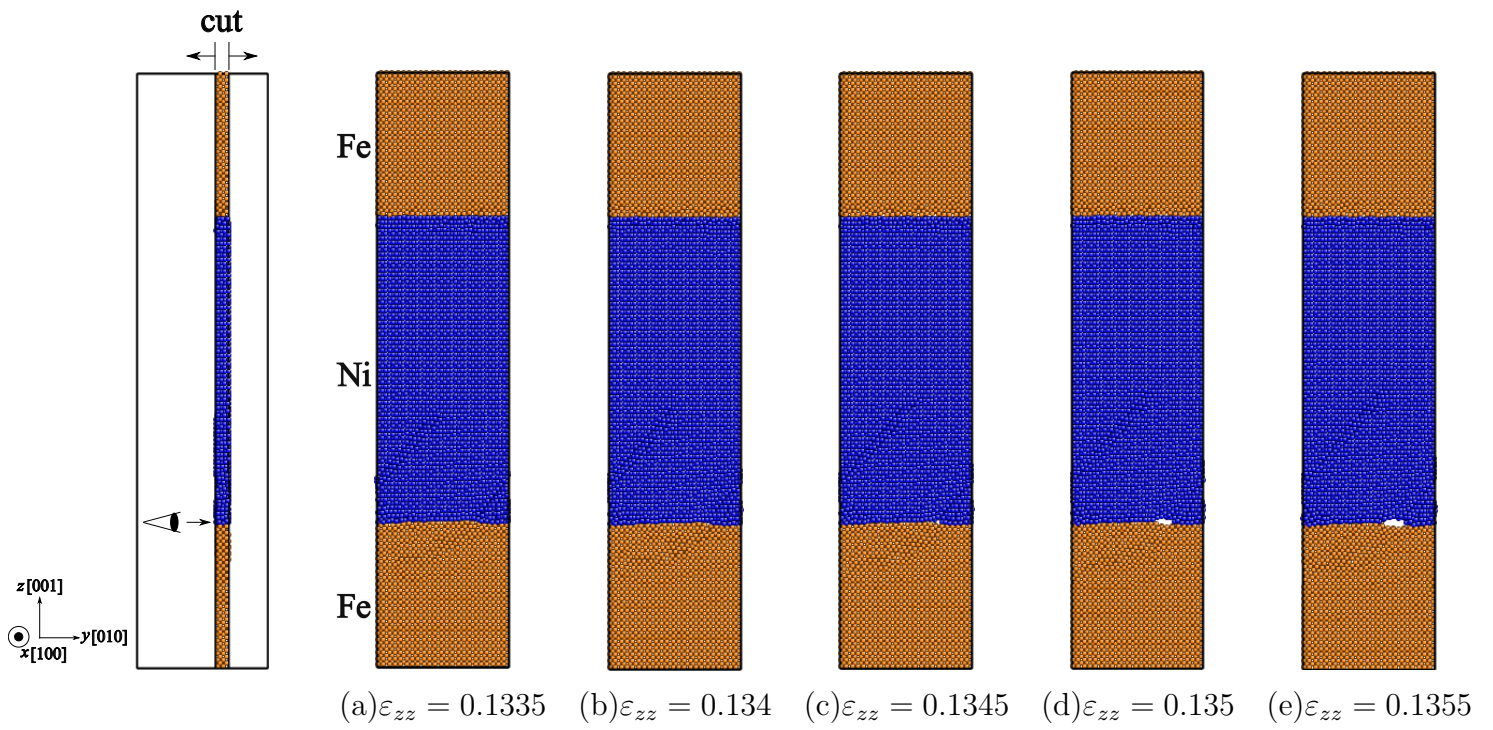


Fig. 3.2.9 Void nucleation process (Bimetal).

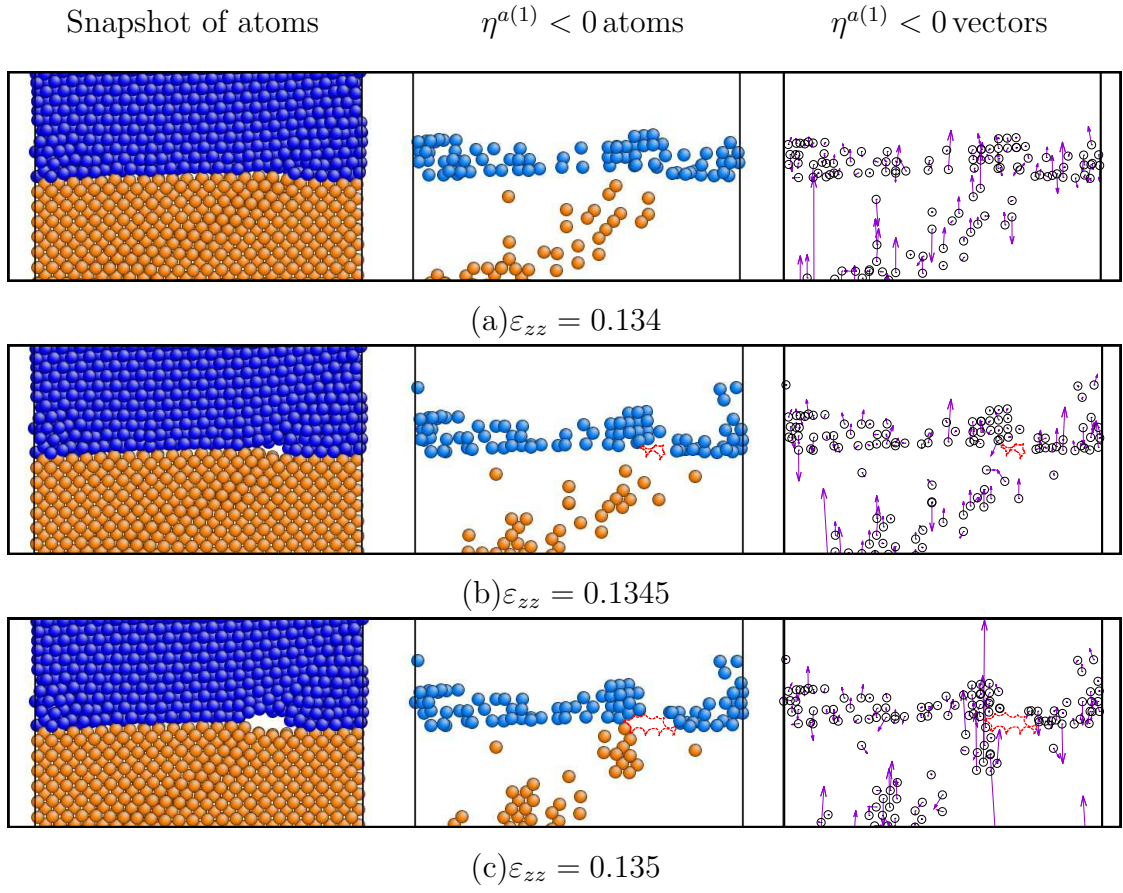


Fig. 3.2.10 Magnified snapshots of void nucleation,  $\eta^{a(1)} < 0$  atom distribution and deformation modes (Bimetal).

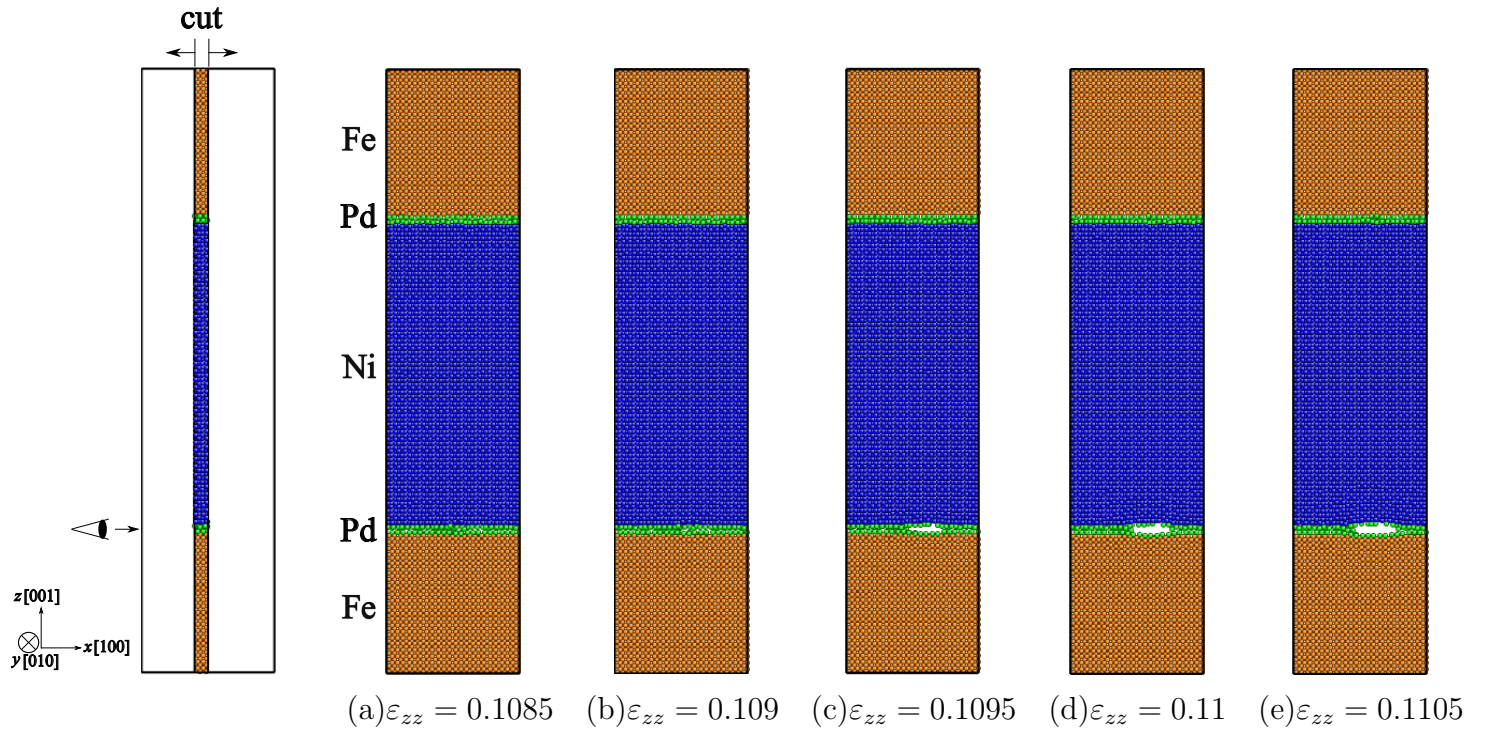


Fig. 3.2.11 Void nucleation process (Pd 2layer).



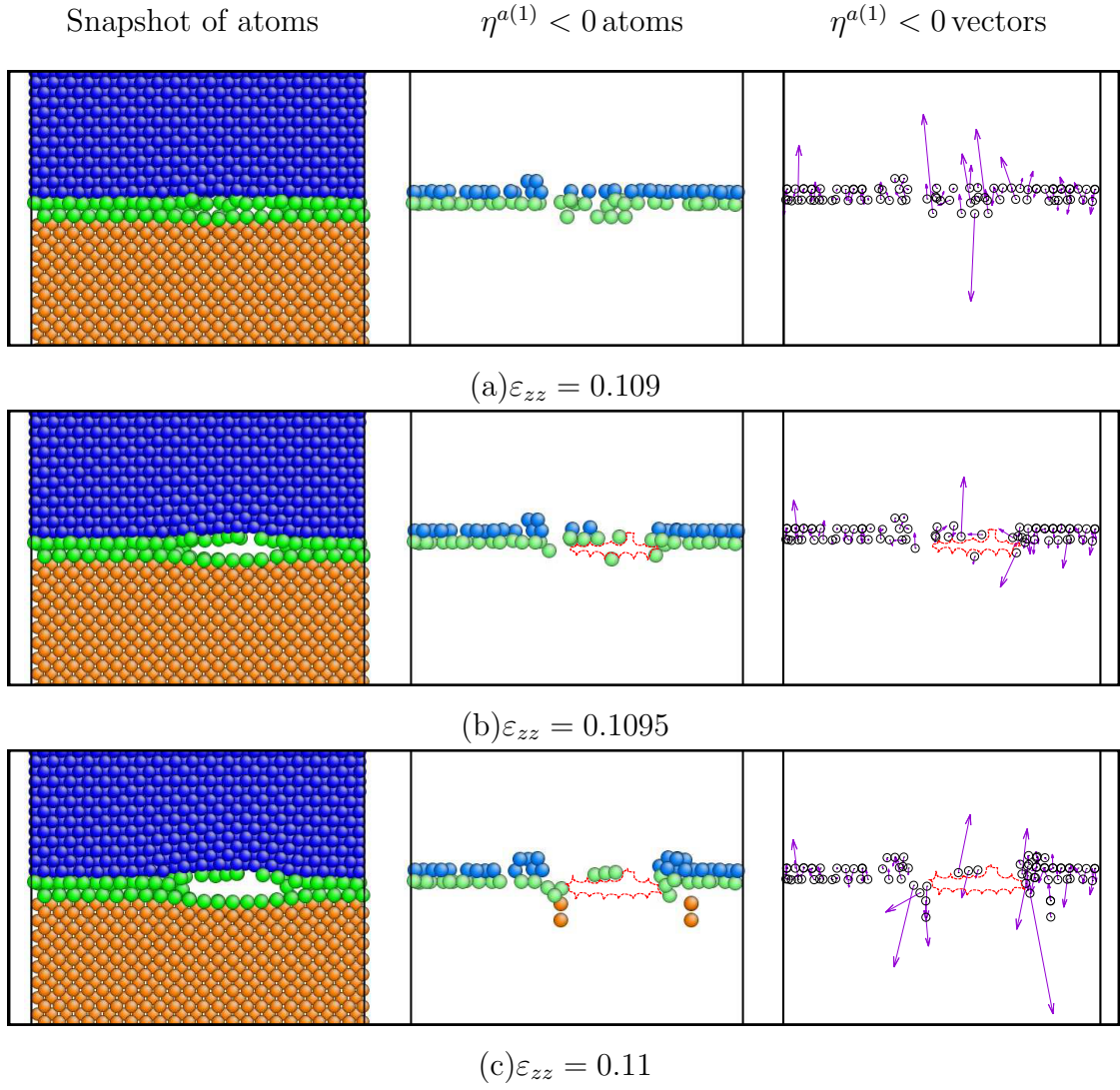


Fig. 3.2.12 Magnified snapshots of void nucleation,  $\eta^{a(1)} < 0$  atom distribution and deformation modes (Pd 2layer).



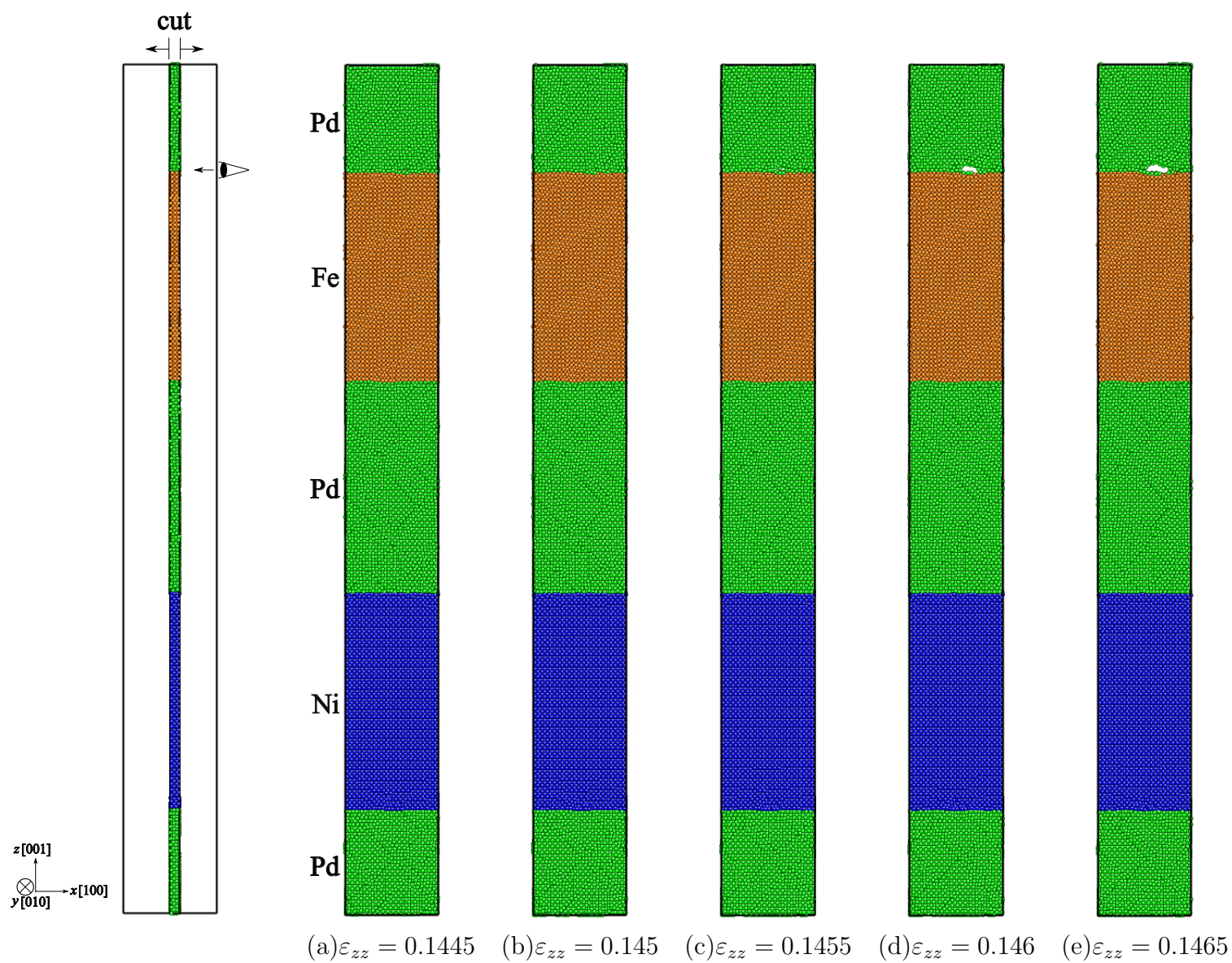


Fig. 3.2.13 Void nucleation process (Trimetal).

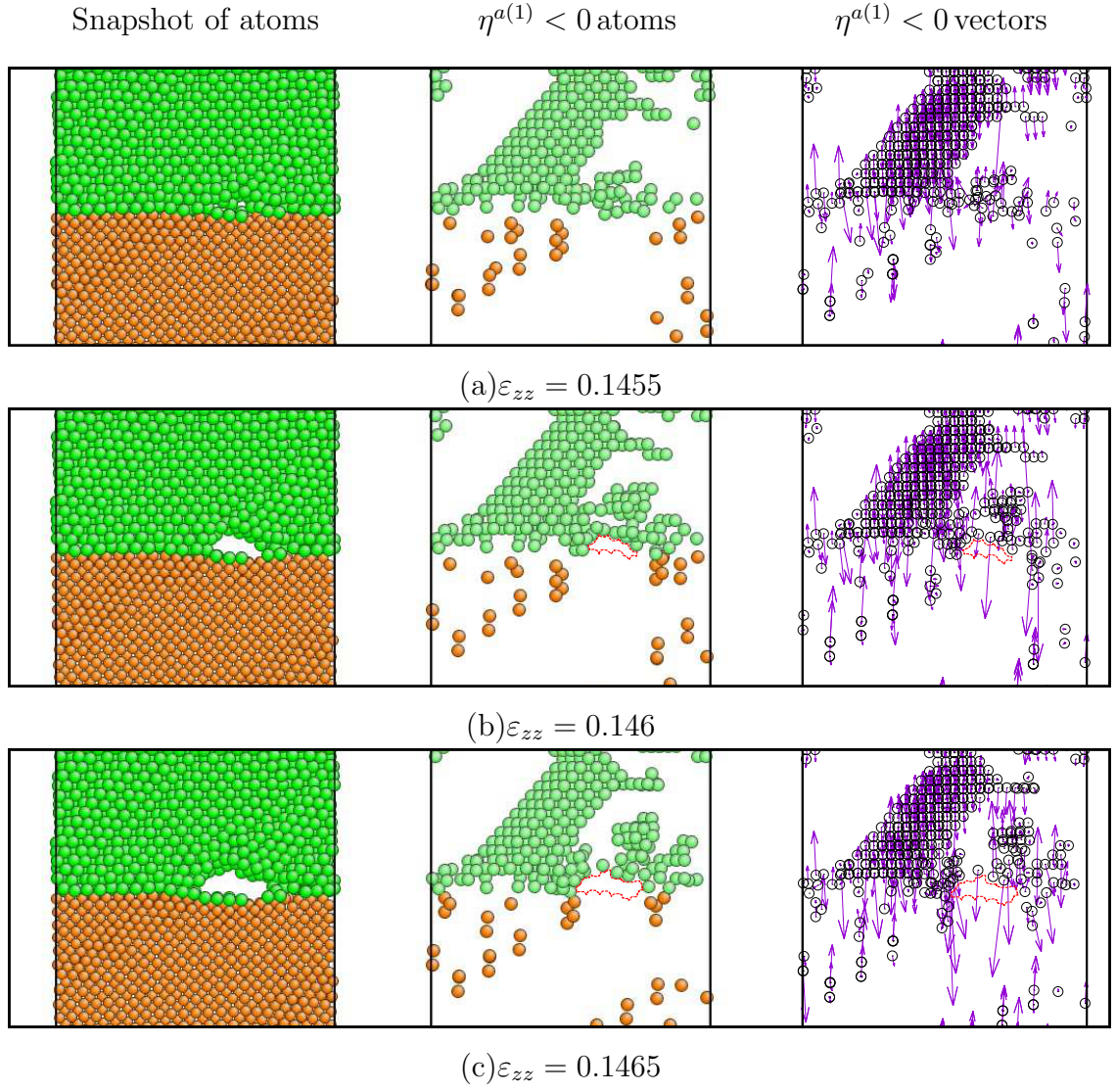


Fig. 3.2.14 Magnified snapshots of void nucleation,  $\eta^{a(1)} < 0$  atom distribution and deformation modes (Trimetal).

## 第4章 Fe(101)/Ni(111) および Fe(101)/Pd(111)/Ni(111)

### 4.1 シミュレーション条件

Fe の (101) 面, Ni と Pd の (111) 面の 0.1K で緩和した表面エネルギー  $E_s$ , 界面垂直方向の弾性係数  $C'_{33}$ , 0K の完全結晶バルクでの AES の第一固有値  $\eta_{\text{bulk}}^{a(1)}$  を Table 4.1.1 に示す. Fig. 4.1.1 に示すように,  $x, y, z$  を fcc は  $[\bar{1}10]$ ,  $[\bar{1}\bar{1}2]$ ,  $[111]$ , bcc は  $[10\bar{1}]$ ,  $[010]$ ,  $[101]$  とする座標系で, fcc の Ni(111) の上に bcc(101) の Fe 完全結晶を積層させた Bimetal2(前章と区別するため末尾に 2 をつけた) と, Fe(101)/Ni(111) 界面に Pd(111) を 3 原子層含有する Pd 3layer, そして Pd 層を Ni, Fe 層とほぼ同じ高さとした Trimetal2 を解析対象とする. 断面はほぼ正方形で, 総原子数は Bimetal2 は 158 328, Pd 3layer は 163 704, Trimetal2 は 276 600 である.

Table 4.1.1 Surface energy  $E_s$  [J/m<sup>2</sup>] , elastic modulus in the direction normal to the (101) or (111) plane  $C'_{33}$  , 1st eigenvalue  $\eta^{a(1)}$  [GPa] and number of unit lattices in three models of Bimetal2, Pd 3layer and Trimetal2.

	$E_s$ [J/m <sup>2</sup> ]	$C'_{33}$ [GPa]	$\eta^{a(1)}_{\text{bulk}}$ [GPa]	Bimetal2	Pd 3layer	Trimetal2
Fe(101)	1.44	299.5	47.1	19×27×38	19×27×38	19×27×38
Ni(111)	2.07	322.0	49.7	31×18×24	31×18×24	31×18×24
Pd(111)	1.80	276.0	29.2		28×16×1	28×16×22

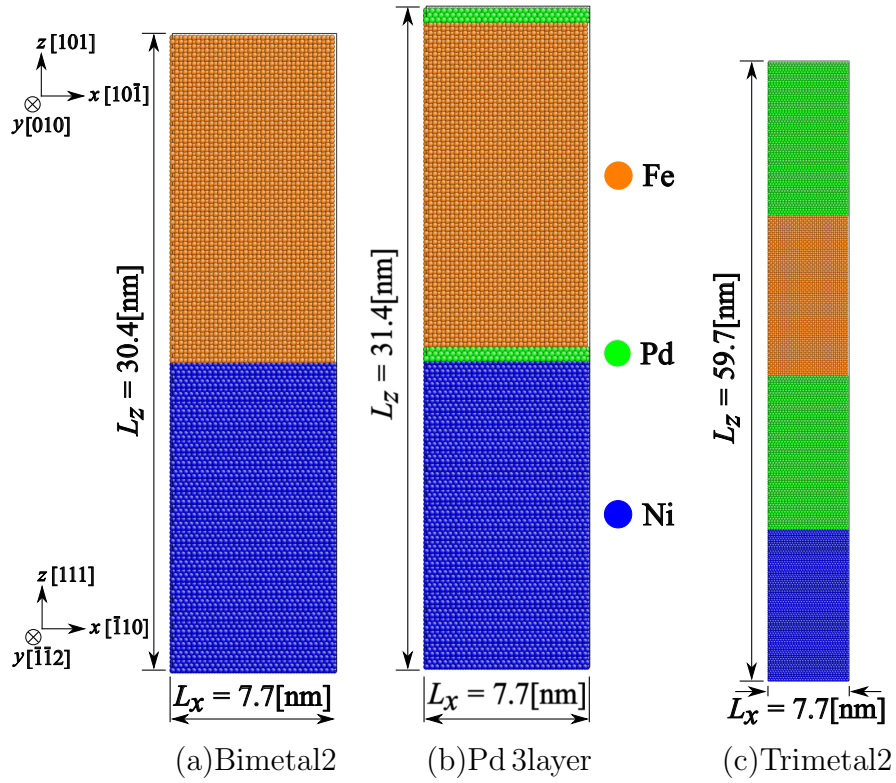


Fig. 4.1.1 Simulation models.

## 4.2 シミュレーション結果および考察

### 4.2.1 引張前の界面構造

Fig. 4.2.1 に Bimetal2 の引張前の  $\eta^{a(1)} < 0$  原子分布を示す。Bimetal2 は見やすさのため、 $1/4$  セル分だけ  $z$  方向にシフトさせて表示している。3 章の Bimetal と比較すると、界面に  $\eta^{a(1)} < 0$  の Fe 原子が存在する。また、原子面を構成する  $\eta^{a(1)} < 0$  の Fe と Ni 原子が  $y$  方向に規則的に線状に並んでいる。Fig. 4.2.2 に fcc と bcc の単位格子の模式図を示す。図中の青丸、橙丸が Fig. 4.2.1 の中央の Ni, Fe 原子の  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子に対応している。これらの原子列の原子間隔はそれぞれ  $\frac{\sqrt{6}}{2}a_{\text{Ni}} \times 2 = 0.862 \text{ nm}$ ,  $a_{\text{Fe}} \times 3 = 0.861 \text{ nm}$  で近い。Fig. 4.2.3 に Pd 3layer の引張前の  $\eta^{a(1)} < 0$  原子分布を示す。3 章の Pd 2layer では負の原子は Pd>Ni>Fe であったが、この結晶方位では Pd/Ni 界面には  $\eta^{a(1)} < 0$  の Ni 原子が存在しない。Fe/Pd 界面では Pd 原子と Fe 原子が  $\eta^{a(1)} < 0$  となっている。Fig. 4.2.4 に Trimetal2 の引張前の  $\eta^{a(1)} < 0$  原子分布を示す。Pd 3layer と同じく Ni/Pd 界面には  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子は Pd 原子が 4 原子存在するだけである。Fe/Pd 界面の Pd 原子および Fe 原子が  $\eta^{a(1)} < 0$  となっている。



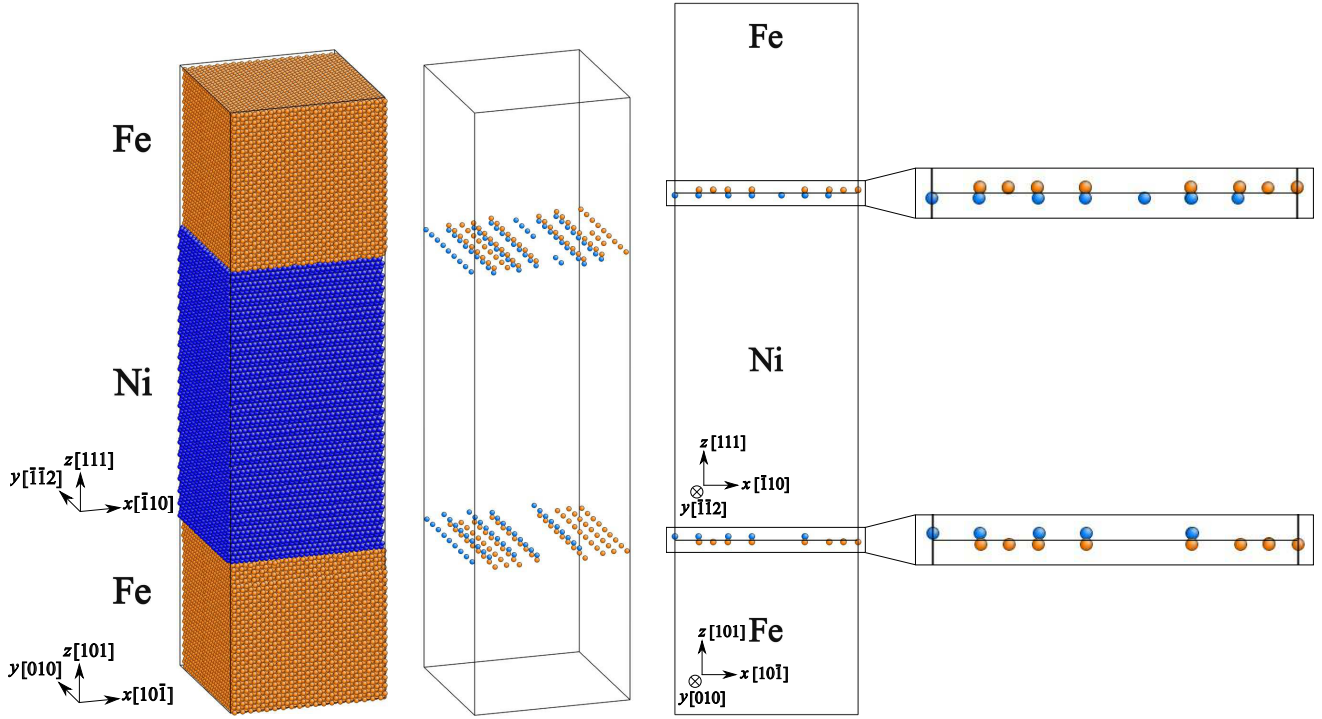


Fig. 4.2.1 Distribution of  $\eta^{a(1)} < 0$  atoms at  $\varepsilon_{zz} = 0.0$  (bimetal).

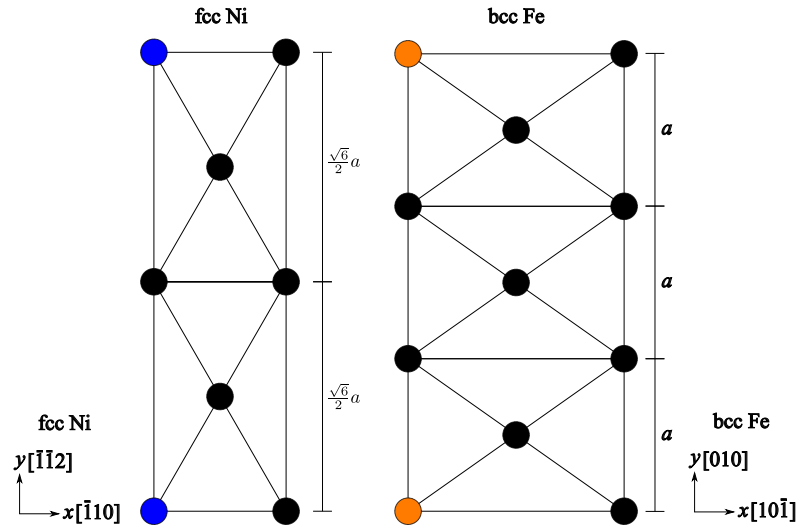


Fig. 4.2.2 Schematic diagram of unit cell (bcc and fcc).

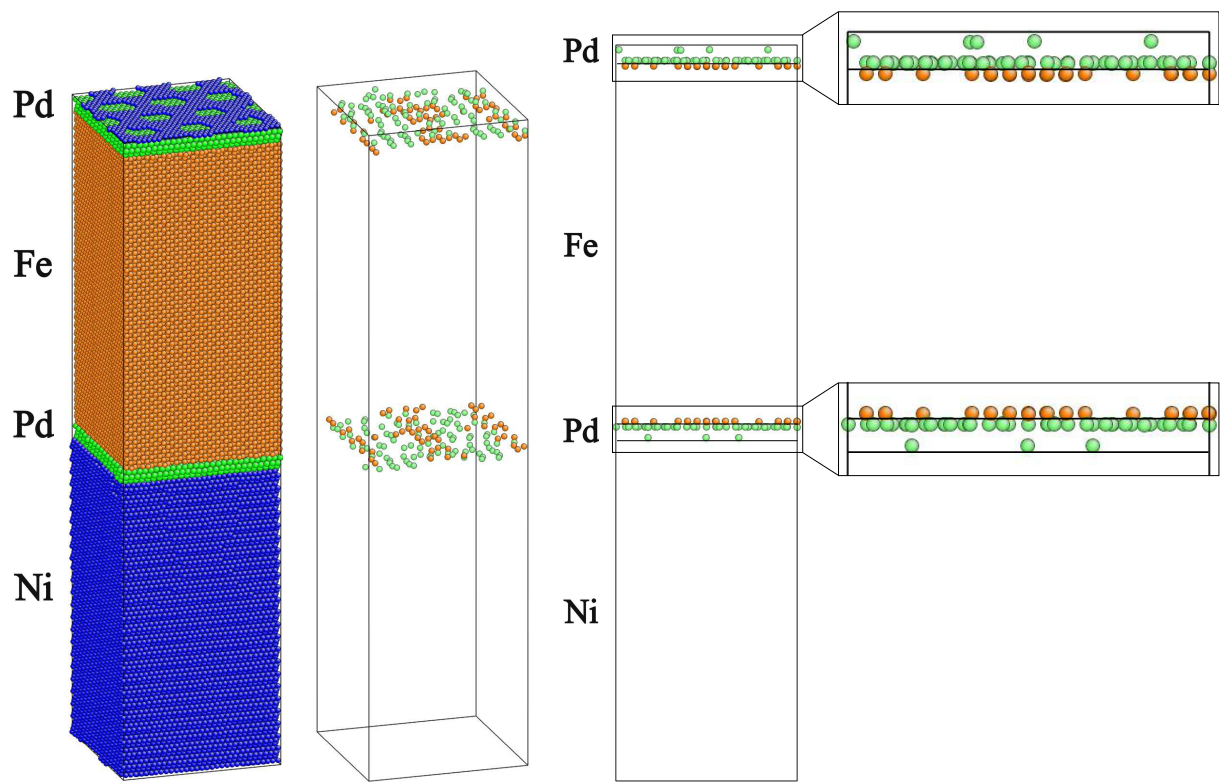


Fig. 4.2.3 Distribution of  $\eta^{a(1)} < 0$  atoms at  $\varepsilon_{zz} = 0.0$  (Pd 3layer).

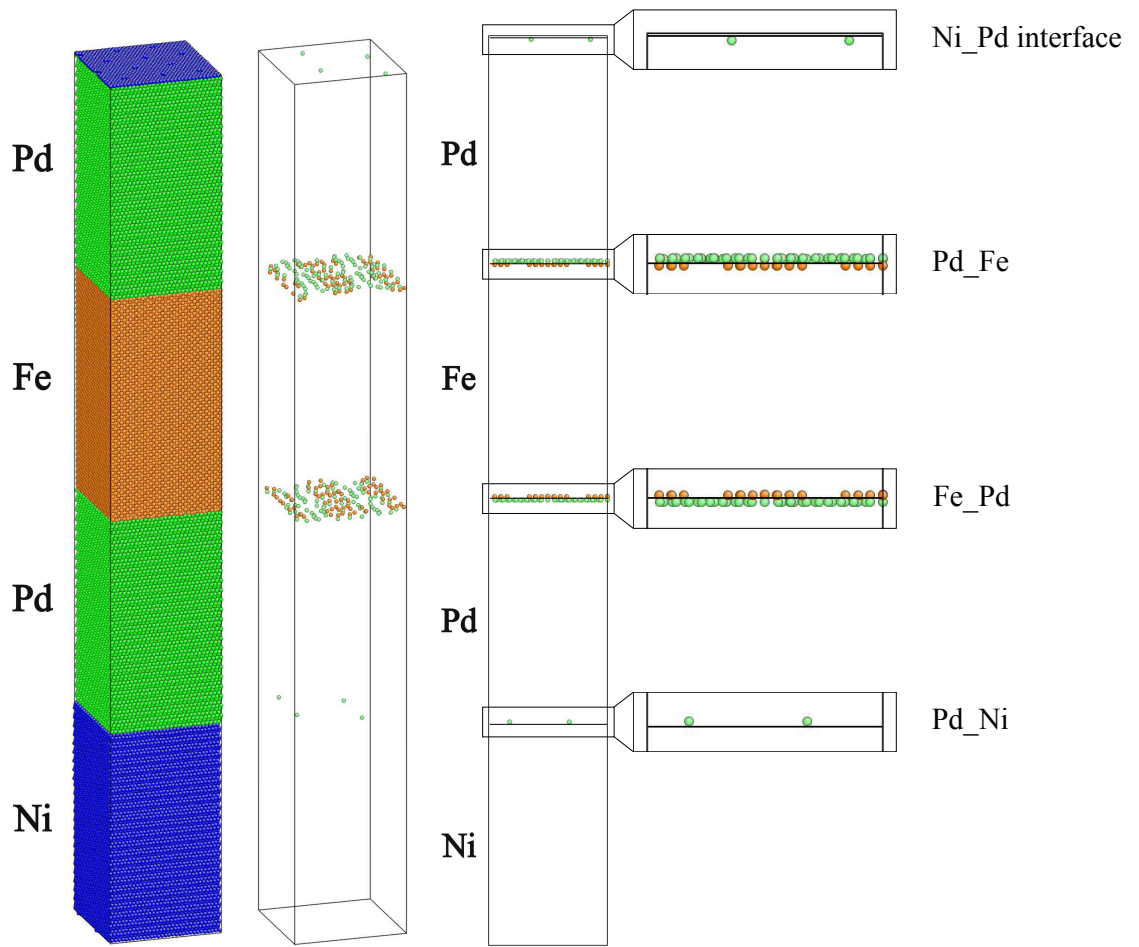


Fig. 4.2.4 Distribution of  $\eta^{a(1)} < 0$  atoms at  $\varepsilon_{zz} = 0.0$  (trimetal).



Fig. 4.2.5 に引張前のそれぞれのモデルの  $z$  方向の原子応力  $\sigma_{zz}^a$  を各原子面毎に平均したグラフを示す. 3 章の Fig. 3.2.4 と比べると, Pd 3layer にも緩和時の弾性波を生じている. また, Pd 3layer では 3 層ある中心の Pd 原子層が大きな圧縮応力となっている. Trimetal2 の分布は Fig. 3.2.4 の Trimetal と似ている. 引張前の  $x$  方向の原子応力  $\sigma_{xx}^a$  および  $y$  方向の原子応力  $\sigma_{yy}^a$  も確認したところ, Bimetal2, Pd 3layer および Trimetal2 は応力波のゆらぎを含んでいるが, 3 章と同様に引張によって消滅する.

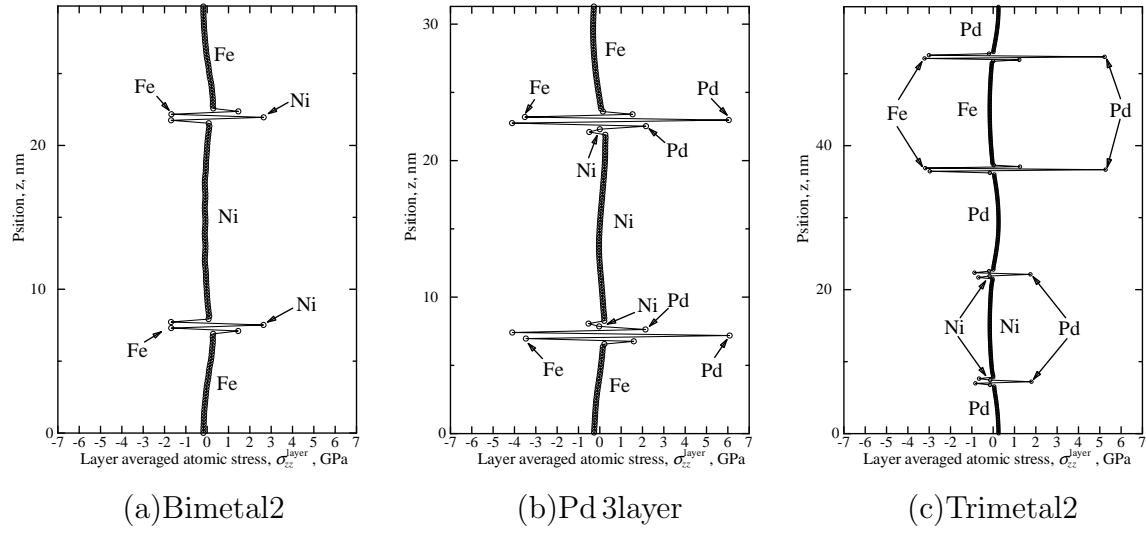


Fig. 4.2.5 Distribution of atomic stress in the  $z$  direction averaged each atom plane at  $\varepsilon_{zz} = 0.0$ .

#### 4.2.2 応力-ひずみ曲線と破断の様子

Fig. 4.2.6 に応力-ひずみ線図を示す。Bimetal2 と Pd 3layer の関係は 3 章の Bimetal と Pd 2layer に似ているが、Trimetal2 は一番低ひずみで低いピーク応力を示し、かつ 2 コブの山を示している。また、ひずみ 0.5 まで応力が 0 にならなかった。

Fig. 4.2.7 に Bimetal2, Pd 3layer, Trimetal2 の破断後の様子をまとめて示す。Bimetal2 は 3 章の Bimetal と同じく Fe-Ni 界面の Ni 相内で破断しているが、界面には Fe 原子の領域も見えるので、界面ではく離も生じている。Pd 3layer は Pd-Ni 界面がはく離している。Trimetal2 は Pd-Fe 界面および Pd-Ni 界面近くの Pd 相で破断している。Fig. 4.2.8 に Trimetal2 の最終破断前の過程を示す。まず、(a) のとき Pd-Fe 界面近傍の Pd 相で周期セルを貫通する穴が開き、(b) のとき Pd-Ni 界面近傍の Pd 相にも貫通穴が発生する。その後、(c)→(d) とほぼ同時に Pd 相でつながっていた部分が破断した。また右端の Ni-Pd 界面では Ni が Pd 相に侵入しているように見えるが、Fig. 4.2.9 に示したようにえぐられた Ni 相原子が Pd 相側面に付着している状態である。3 章に比べて Bimetal2 と Pd 3layer は界面はく離型、Trimetal2 は 3 章よりも Pd 相内部での破断となった。従って 3 章よりも表面エネルギーの影響は小さくなっている。

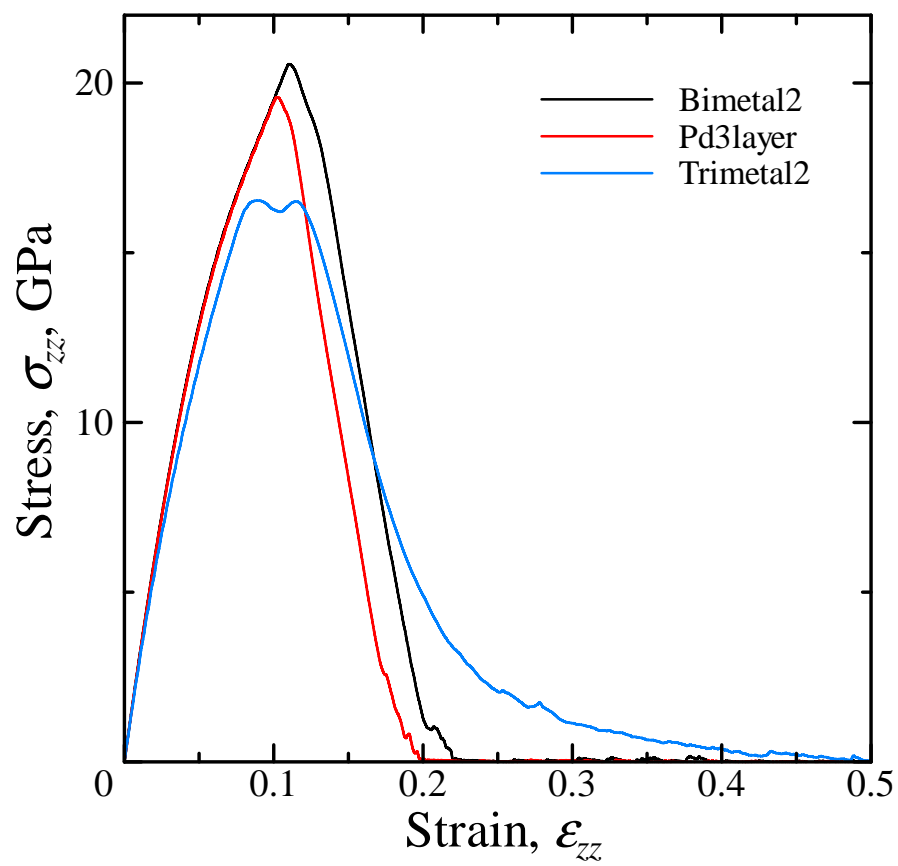


Fig. 4.2.6 Stress-strain curves.

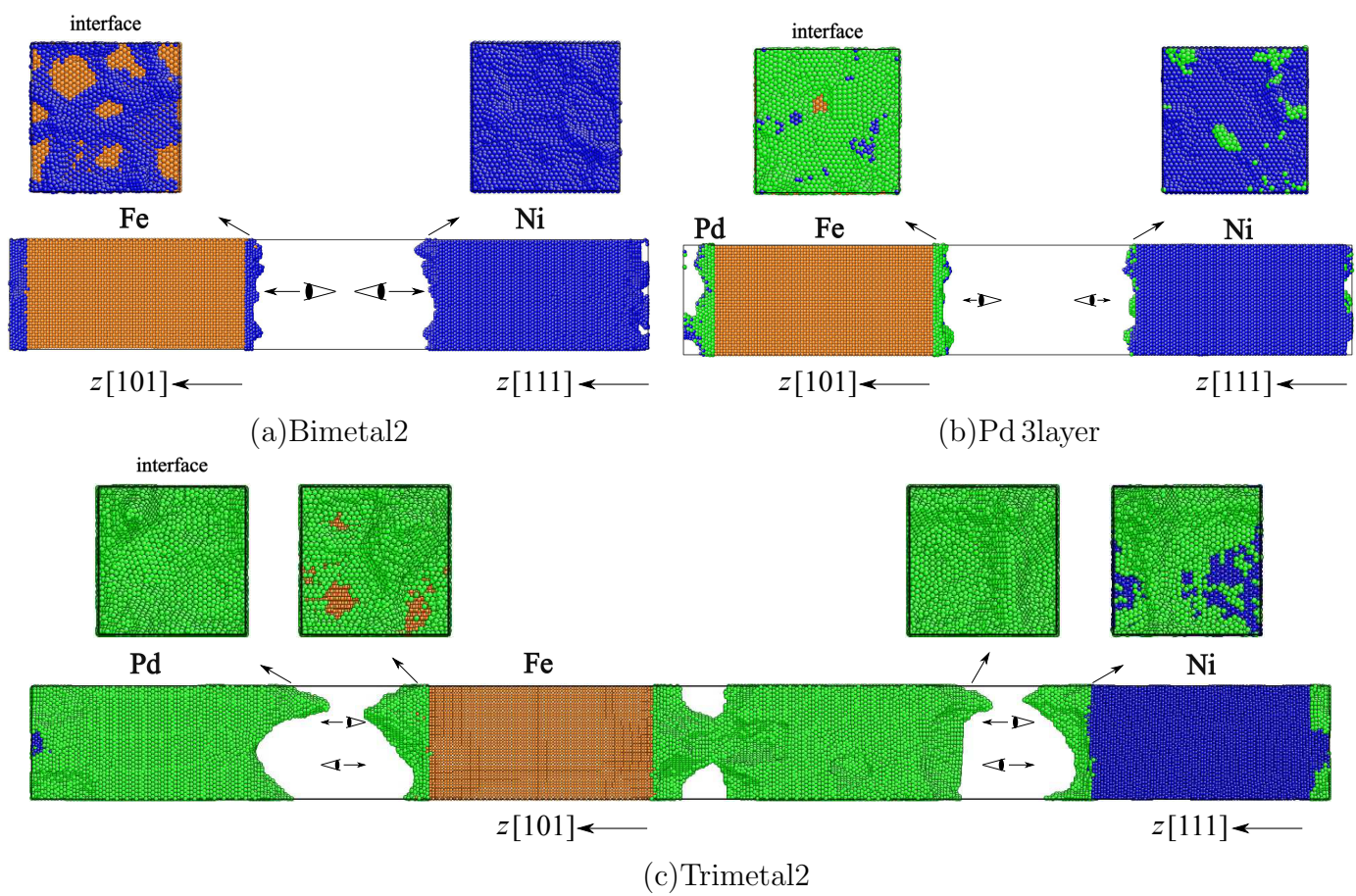


Fig. 4.2.7 Snapshots of final fracture at  $\varepsilon_{zz} = 0.5$ .

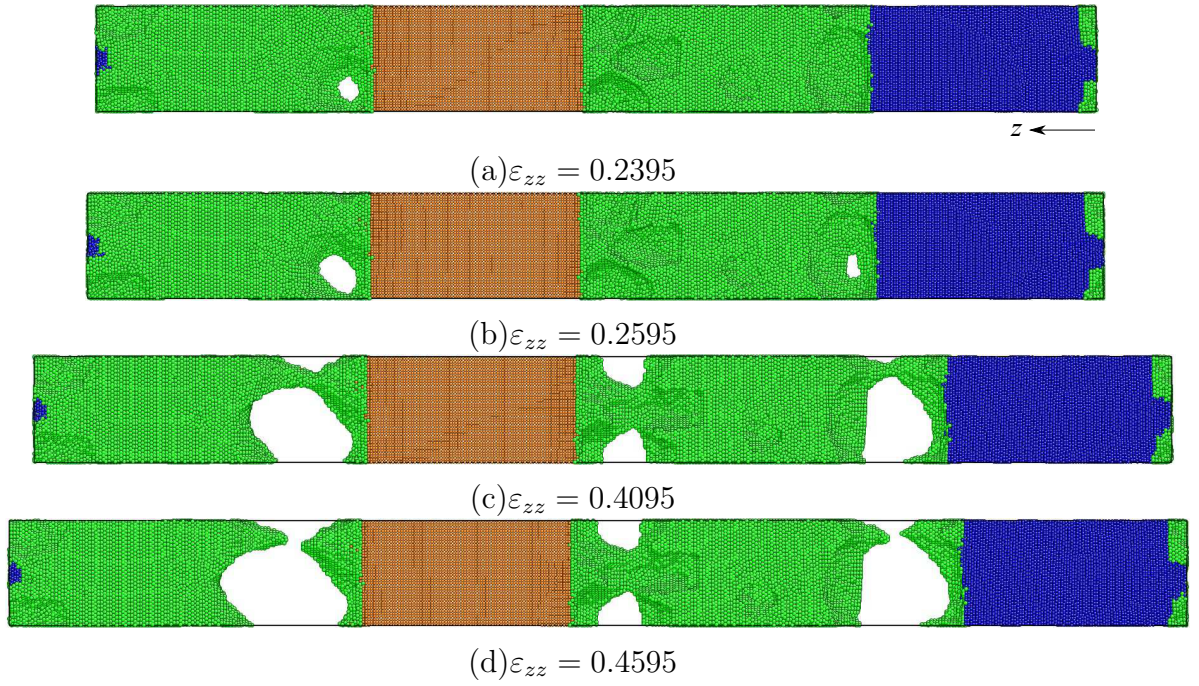


Fig. 4.2.8 Fracture process of Trimetal2.

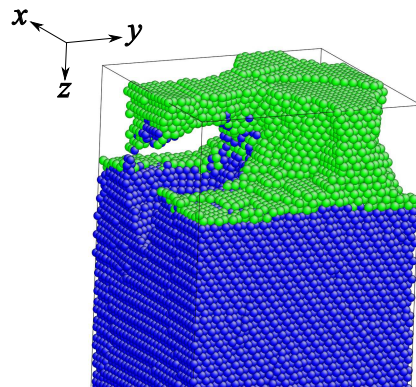


Fig. 4.2.9 Magnified snapshot of Ni-Pd interface at  $\varepsilon_{zz} = 0.5$  (Trimetal2).

### 4.2.3 破断開始時の変形モード

Fig. 4.2.10 に Bimetal2 のボイド発生の様子を示す．1/4 周期  $z$  方向にシフトさせて表示している．ボイドは 3 章の Bimetal と同じく Ni-Fe 界面近傍の Ni 相から発生している．なお， $\varepsilon_{zz} = 0.1235$  で小さな空隙は多数見られるが，破断に至っていない．Fig. 4.2.11 に最終破断をもたらすボイド近傍の拡大図， $\eta^{a(1)} < 0$  原子の分布，変形モードを示す．図 (b) に赤で示したボイド周辺に上下方向の矢印を確認できる．Fig. 4.2.12 に Pd 3layer のボイド発生過程を，Fig. 4.2.13 に  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子と変形モードを拡大したものを示す．3 章の Pd 2layer とは異なり，ボイドは Pd-Ni 界面で Pd 相と Ni 相がはく離するように発生している．Fig. 4.2.13(a) に Ni 相中の斜め方向に原子のすき間と， $\eta^{a(1)} < 0$  の原子がみられ，すべり変形を生じていることが示唆される．界面のボイドはこのすべりとの交差部 (またはすべりの起点) から生じている．図 (b)，(c) の赤で示した左のボイド周辺に，やはり界面垂直方向の大きな矢印が見られる．Fig. 4.2.14 と，Fig. 4.2.15 に Trimetal2 のボイド発生箇所と変形モードを示す．最初のボイドは Fe-Pd 界面近くの Pd 相に発生している．Fig. 4.2.15(a) において，ボイドが発生する近くに  $\eta^{a(1)} < 0$  の Fe 原子が 1 つ確認できる．Pd 相の原子配置は乱れており， $\eta^{a(1)} < 0$  の原子の分布からも多数のすべりを生じていることが示唆される．ボイド発生部には大きな矢印が見られるものの，Pd 相の塑性変形の結果，界面近傍で生じたものと考えられる．



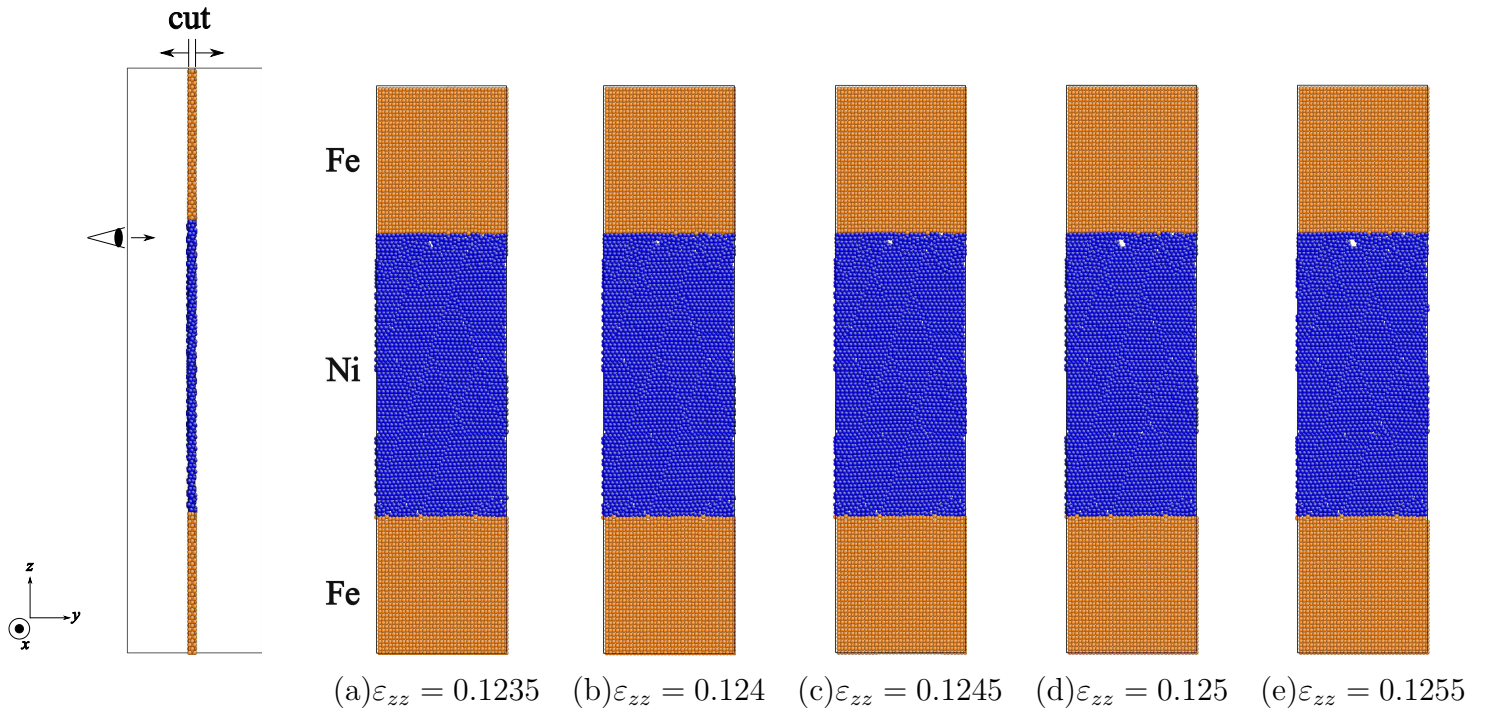


Fig. 4.2.10 Void nucleation process (Bimetal2).



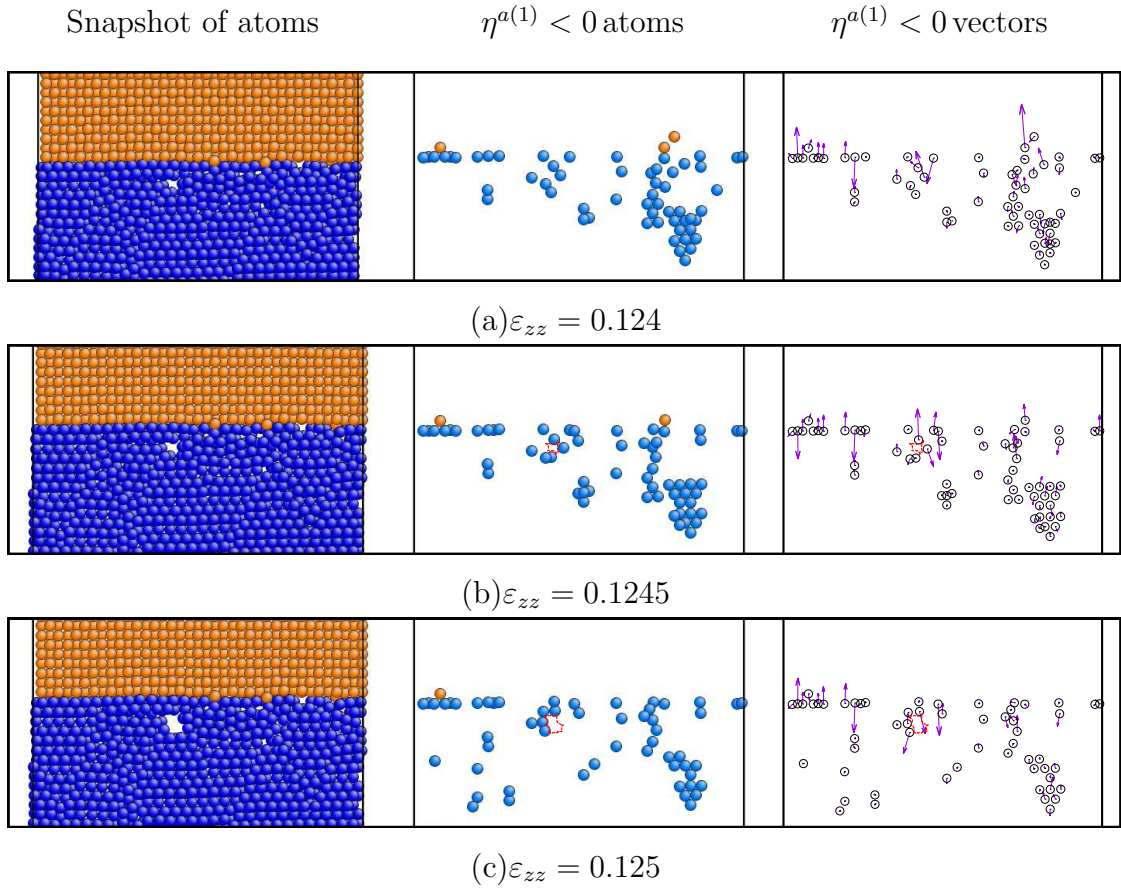


Fig. 4.2.11 Magnified snapshots of void nucleation,  $\eta^{a(1)} < 0$  atom distribution and deformation modes (Bimetal2).

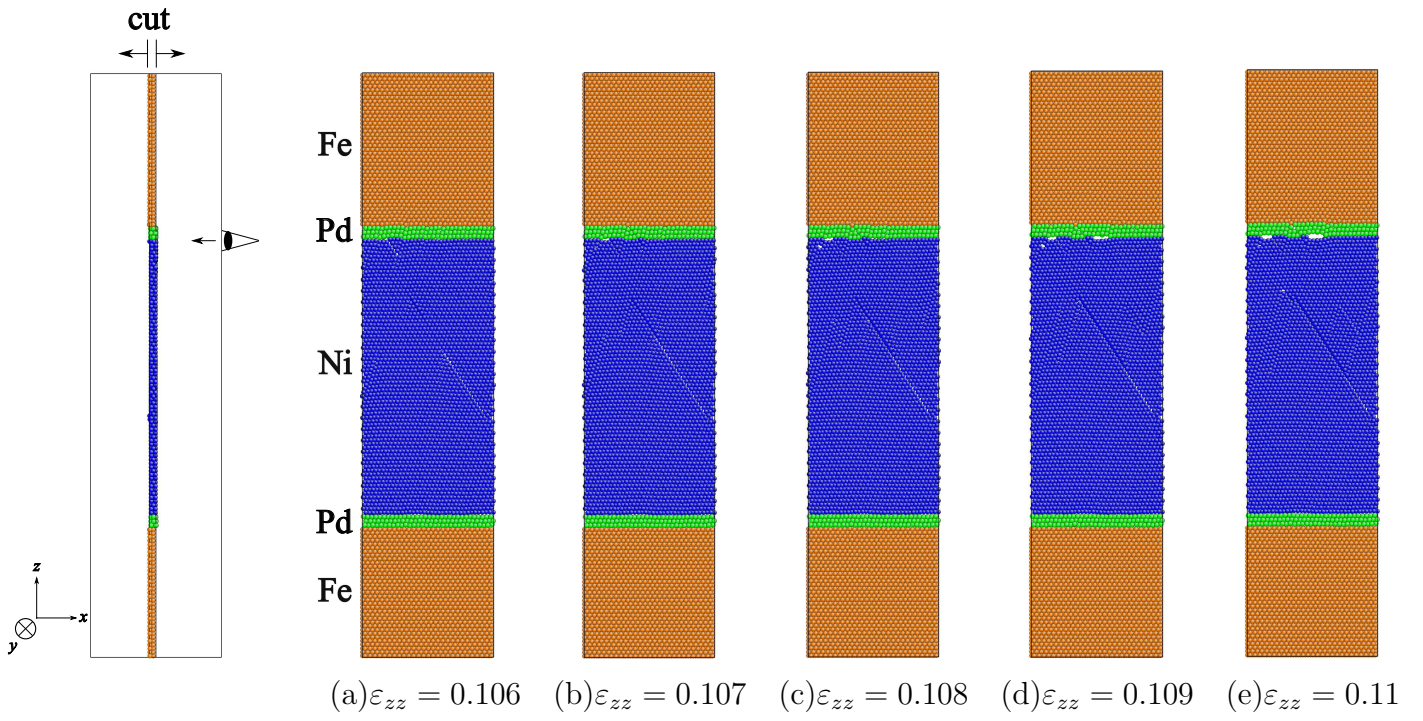


Fig. 4.2.12 Void nucleation process (Pd 3layer).

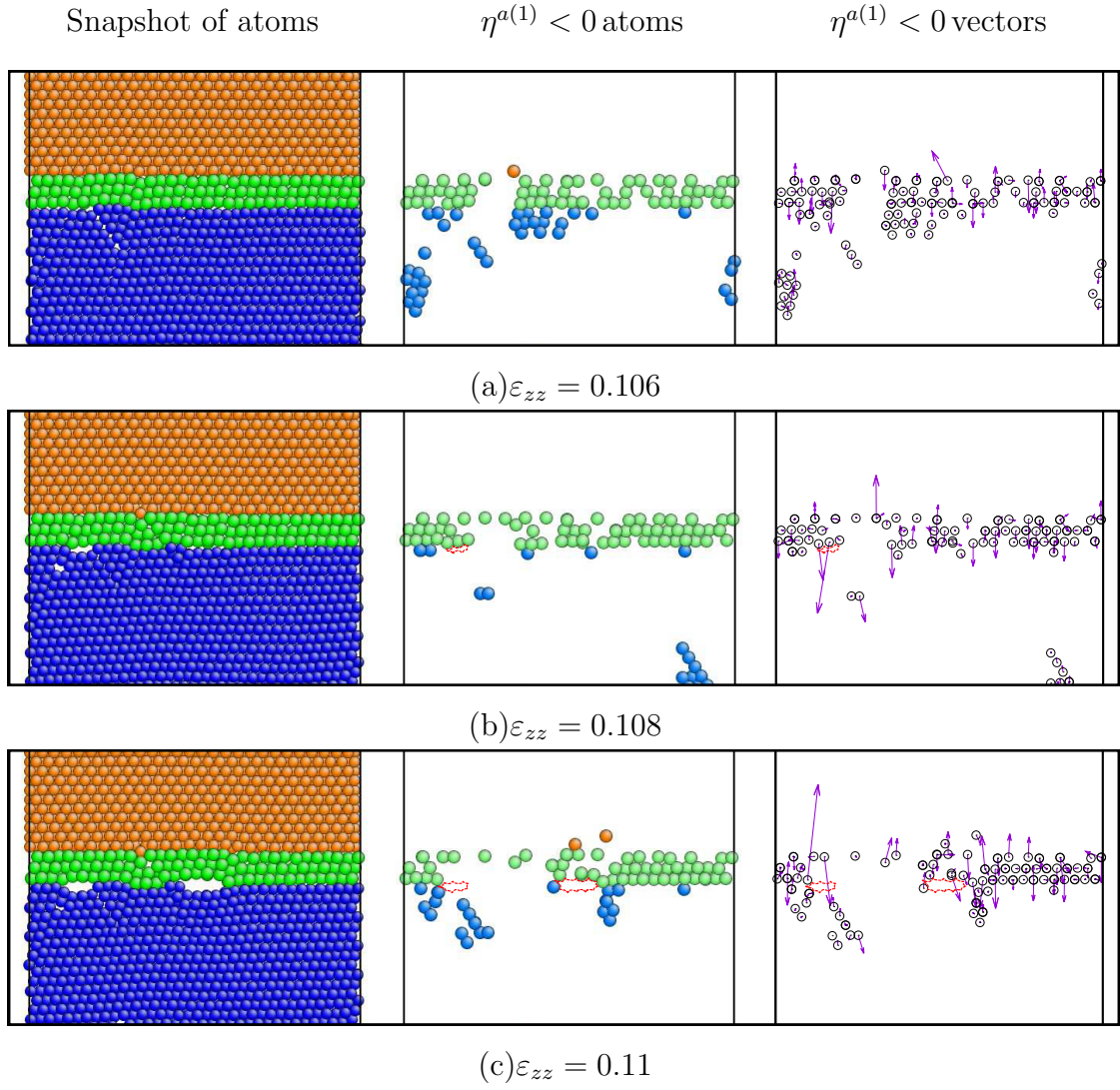


Fig. 4.2.13 Magnified snapshots of void nucleation,  $\eta^{a(1)} < 0$  atom distribution and deformation modes (Pd 3layer).



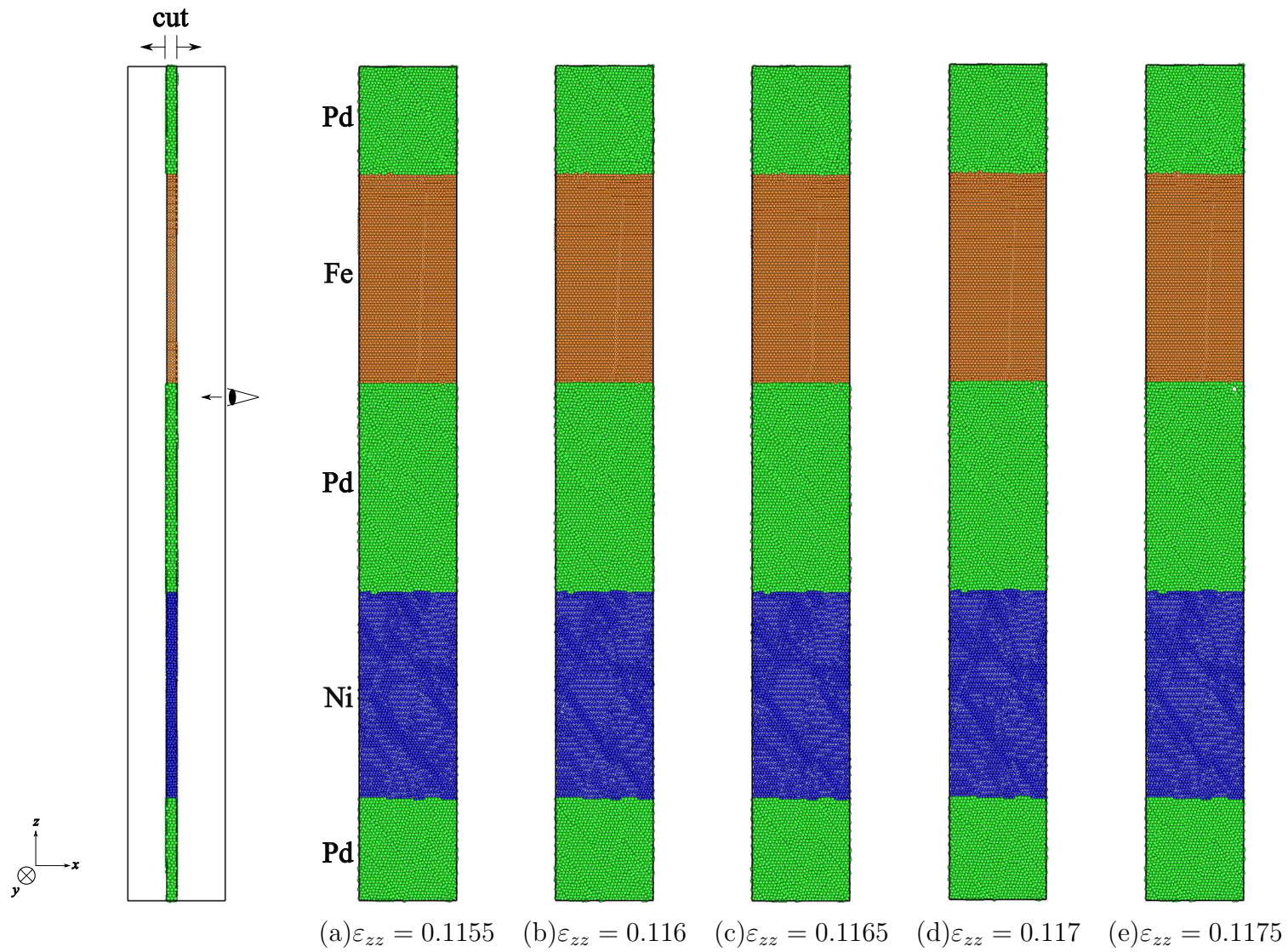


Fig. 4.2.14 Void nucleation process (Trimetal2).

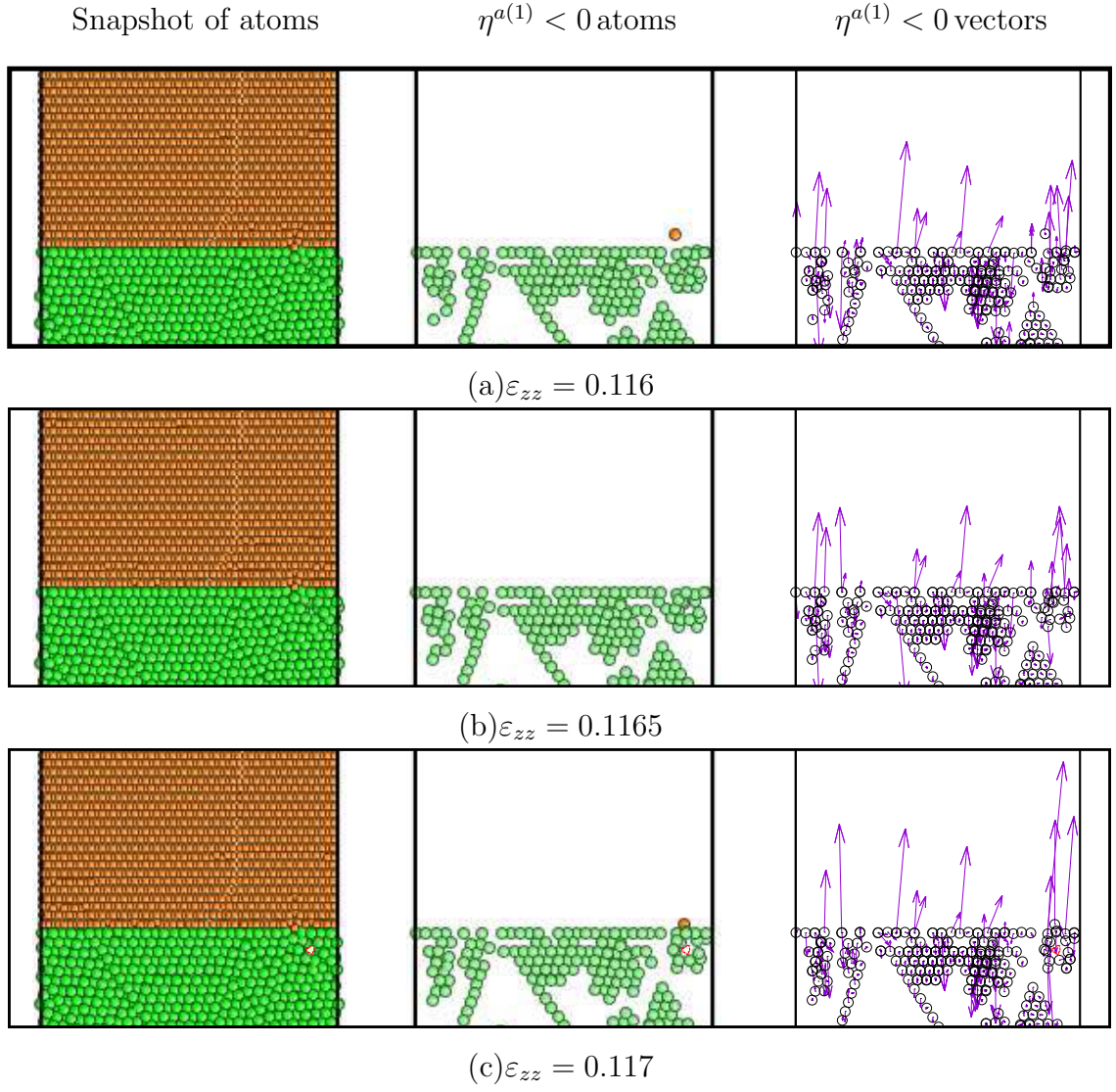


Fig. 4.2.15 Magnified snapshots of void nucleation,  $\eta^{a(1)} < 0$  atom distribution and deformation modes (Trimetal2).

## 第5章 結言

異種金属界面の密着性を原子レベルから検討する基礎研究の一環として、Fe と Ni を積層した Bimetal と、Pd 中間層を含む系および Fe/Pd/Ni/Pd をほぼ同じ厚さで積層した Trimetal の引張破壊シミュレーションを分子動力学法により行うとともに、原子弾性剛性係数 (AES)  $B_{ij}^a$  の固有値・固有ベクトルの観点から議論を行った。

3章では界面を Fe(001), Ni(001), Pd(001) の組み合わせで検討した。その結果、

- (1) 引張前の界面原子構造を  $B_{ij}^a$  の第一固有値  $\eta^{a(1)}$  の正負から議論した。Bimetal では界面を構成する Ni 原子に  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子が存在し、Fe 相には  $\eta^{a(1)} < 0$  の原子は存在しなかった。Pd 中間層を 2 原子層含む Pd 2layer は Pd 相の多くが負となっており、特に Ni 相に接する原子面に  $\eta^{a(1)} < 0$  の Pd 原子が多い。Trimetal では Ni/Pd 界面では Ni 原子のみが  $\eta^{a(1)} < 0$  となった。Fe/Pd 界面では Pd 原子が  $\eta^{a(1)} < 0$  となり、狭いすき間の Pd/Fe 界面では  $\eta^{a(1)} < 0$  の Fe 原子も存在した。
- (2) 引張前の原子応力  $\sigma_{zz}^a$  を (001) 原子面毎に平均して評価した結果、Fe はいずれも界面一原子面は圧縮、一原子内側は引張応力を示した。Ni は Bimetal では界面一原子面が強い引張、一原子内側が圧縮であるが、Pd 層を加えると Pd 2layer, Trimetal いずれも Pd 層が引張応力となり Ni の引張応力は消滅した。
- (3) 界面垂直方向への引張シミュレーションを行った結果、Pd 2layer は Bimetal に比べてピークひずみ・応力が著しく低下した。Trimetal はピーク応力を生じるひずみは Bimetal よりわずかに高ひずみ側となったが、最大応力はわずかに低下した。

- (4) ひずみ0.3における最終破断形態を観察した結果, Bimetalは界面はく離とNi相内での破断を示し, Pd 2layerはPd原子面で分離するように破断した. Trimetalの最初の破断はFe-Pd界面近くのPd相内に生じた. (001) 表面エネルギーは $Ni > Fe > Pd$ なので, Pd 2layerとTrimetalの破断は低い表面エネルギー側の相で破断するという単純な予測に合致する. BimetalはFeとNiの表面エネルギー差があまり大きくないため界面はく離したものと考えられる.
- (5) 破断の初期過程であるボイド発生を観察した結果, BimetalはNi, Fe相へのすべりと界面の交差部(言い換えれば界面から各相へのすべりの起点)にボイドを生じ, Ni原子面とFe原子面の分離を生じていた. Pd 2layerはPd相の原子面間で分離するようにボイドが発生した. Trimetalの最初のボイドはPd/Fe界面で, やはりすべりと界面の交差部からPd一原子面がFe原子面に残るようにPd原子面間の分離を生じてボイドを形成した.
- (6) (5)で観察したボイド生成過程を $B_{ij}^a$ の固有値と固有ベクトルで議論した. ボイドは塑性変形をともなって開口しており, Mgのき裂先端で見られたような明確な開口モードは見られなかったが, ボイドが発生すると端部に大きな負の固有値のモードが見られることを示した.

4章ではFeを(101)面, Ni, Pdを(111)面として同様の検討を行った. その結果,

- (1) 引張前の界面原子構造について, Bimetal2(結晶方位を変えたものを2と記す)のFe/Ni界面には3章では存在しなかった $\eta^{a(1)} < 0$ のFe原子が存在し, かつfccの $[\bar{1}\bar{1}2]$ 方向, bccの $[010]$ 方向にFeとNi原子がCSL(Coincident Site Lattice)のように一定の間隔で $\eta^{a(1)} < 0$ となっていた. Pdを追加した系ではPd/Ni界面は $\eta^{a(1)} < 0$ の原子は少なくなった.
- (2) 引張前の原子応力 $\sigma_{zz}^a$ は, (111)面を3層としたPd 3layerで, 中心の原子層に強い圧縮応力を生じた以外は3章の分布とほぼ同じであった.

- (3) 引張下での応力-ひずみ関係は，Bimetal2 と Pd 3layer の関係は 3 章の Bimetal と Pd 2layer と似ていたが，Trimetal2 のピークひずみ・応力が一番低い値を示した．また，ひずみ 0.5 まで応力が 0 にならなかった．
- (4) 最終破断形態を観察した結果，Bimetal2 は 3 章の Bimetal と同様に Fe/Ni 界面でののはく離と Ni 相内での破断を示した．3 章の Pd 2layer は Pd 相内で破断したのに対し，Pd 3layer は Pd\_Ni 界面でののはく離を示した．Trimetal2 は 3 章に比べてより Pd 相内部で延性的な破面を示した．
- (5) 最初のボイド発生は，Bimetal2 は Fe\_Ni 界面近傍の Ni 相，Pd 3layer は Pd\_Ni 界面，Trimetal2 は Pd/Fe 界面であった．
- (6) (5) で観察したボイド生成過程を  $B_{ij}^a$  の固有値と固有ベクトルで議論した．4 章でも 3 章と同様に明確な開口モードは見られなかったが，ボイド発生とともに端部に大きな変形モードを確認できた．



## 参考文献

- (1) L. M. Zhao, et al, Scripta Materialia, Vol.58 Issue4, 283-286, (2008).
- (2) L. Y. Sheng, et al, Composites Part B: Engineering, Vol.42 Issue6, 1468-1473, (2011).
- (3) A. Taiwo, et al, MRS Proceedings, Vol.291, 479, (1992).
- (4) Y. Kong, et al, Conference Program for the 3rd International Conference on Heterogeneous Material Mechanics, ICHMM2011, 84-87, (2011).
- (5) Y. Zhao, et al, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, Vol.74, 481-488, (2015).
- (6) Y. Y. Tian, et al, Chinese Physics B, Vol.26, 126802, (2017).
- (7) S. K. Yadav, et al, Journal of Materials Science, 53, 5733-5744, (2018).
- (8) 屋代如月, 他, 日本金属学会誌, 第 83 卷 第 6 号, 198-206, (2019).
- (9) K. Yashiro, Computational Materials Science, Vol.131 15, 220-229, (2017).
- (10) K. Yashiro, AIP Advances, 10, 035301, (2020).
- (11) 上田顯, コンピュータシミュレーション, 朝倉書店 (1990) .
- (12) 洲之内治男, サイエンスライブラリ–理工系の数学=15, 数値計算, サイエンス社 (1978) .
- (13) 香山正憲, 固体材料の電子状態の基礎, 材料学会勉強会資料 (1993).

- (14) S. Nosé, The Journal of Chemical Physics, **81** (1) , 511–519, (1984).
- (15) D. C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Wiley, Newyork, (1972).
- (16) J. Wang, et al., Physical Review Letters, **71**(25), 4182–4185 (1993) .
- (17) J. Wang, et al., Physical Review B, **52**(17) 12627–12635 (1995) .
- (18) X. W. Zhou, et al, Physical Review B, **69**, 144113, (2004).
- (19) 鈴木皓生, 他, 機械学会東海支部総会講演会講演論文集, Vol.69, (2020).

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり，屋代如月教授には浅学非才な著者に対し懇切丁寧に指導していただきました．ここに心より御礼申し上げます．本論文を完成させるにあたり，広い視野から研究全般に対して多くのご助言をいただきました内藤圭史助教にも心より感謝いたします．ともに切磋琢磨し合った河合克真氏，鈴木皓生氏，棚橋直哉氏を始めとする研究室メンバーや同じ専攻の同期たち，面倒を見てくださった先輩の方々にも御礼申し上げます．色々な方々の支えがあって今の自分があります．最後に，6年間の学生生活を暖かく見守り精神的にも経済的にも支えて頂いた家族に心より感謝いたします．ありがとうございました．