

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: hcp Ti/Co界面
+fcc Cu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 棚橋直哉

目次

第1章	緒言	1
第2章	解析手法の基礎	3
2.1	分子動力学法	3
2.2	原子間ポテンシャル	4
2.3	EAM ポテンシャル	5
2.4	高速化手法	5
2.5	速度スケーリング法	7
2.6	弾性剛性係数と格子不安定性	8
2.7	原子応力	8
2.8	原子弾性係数	10
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	11
第3章	底面 Co/Ti 界面 + Cu(001) 面	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	応力-ひずみ曲線	16
3.2.2	破断の様子	23
3.2.3	ボイド発生と $\eta^a < 0$ 原子の変形モード	26

第4章	柱面 Co/Ti 界面 + Cu(001) 面	35
4.1	シミュレーション条件	35
4.2	シミュレーション結果および考察	37
4.2.1	応力-ひずみ曲線	37
4.2.2	破断の様子	38
4.2.3	ボイド発生と $\eta^a < 0$ 原子の変形モード	43
第5章	結言	57

第1章 緒言

著者らのグループでは、アルミ合金上へのニッケルメッキを想定した Ni / Al 界面の分子動力学 (MD) シミュレーションを行い、Ni / Al 界面ではく離することはなく、弾性係数・表面エネルギーともに低い Al 相で破断するというシンプルな結論を得ている⁽¹⁾。この単純な気づきを検証すべく、前報では Fe/W, Fe/Ni, Fe/Co, Ti/Mg のバイメタル界面に設けたき裂の進展挙動を、原子弾性剛性係数 $B_{ij}^a = \Delta\sigma_i^a / \Delta\varepsilon_j$ の固有値と固有ベクトルの視点から検討している⁽²⁾。ここで $\Delta\sigma_i^a$ は原子応力、 $\Delta\varepsilon_j$ はひずみで指標 i, j は $i, j = 1 \sim 6 = xx, yy, zz, yz, zx, xy$ を表す。固有方程式 $B_{ij}^a \Delta\varepsilon_j = \eta^a \Delta\varepsilon_i$ の固有値 η^a が負となった原子を不安定とみなし、対応する固有ベクトル $\Delta\varepsilon_i = \{\Delta\varepsilon_1, \dots, \Delta\varepsilon_6\} = \{\Delta\varepsilon_{xx}, \dots, \Delta\varepsilon_{xy}\}$ から変形モードを議論する。基本的には Ni/Al で提起したように、き裂は界面を進展することなく表面エネルギーが低い相側に進展したが、Fe/Ni 界面では表面エネルギー・弾性係数ともわずかに高い Ni 側で破断した。その理由として、Fe/Ni 積層構造のミスフィットにより Ni 相の $\eta^{a(1)}$ が著しく低下していることなどを報告している⁽²⁾。

異種金属界面の MD シミュレーション研究として、Chung らは Fe 基板への Al 蒸着および Al 基板への Fe 蒸着によるバイメタルの MD シミュレーションを行い、構造および原子混合の割合などを調べている⁽³⁾。Chen らは Cu(001)/Ni(001) ねじれ境界の引張強度を調べており、ねじれ角 θ が 15.124° 以下で界面に格子状のミスフィット転位が形成されること、 $\theta = 0^\circ$ の bimetal 界面が最も強度が高く θ が増加するにつれ低下することなどを報告している⁽⁴⁾。Fensin らは衝撃下でのバイメタル界面におけるボイドの形成と成長を議論するため、(111) または (100) で接合した Cu/Pb 界面に Cu 側から衝撃を与えるシミュレーションを行っている⁽⁵⁾。Zhang らは爆発

溶接を想定して Al/Mg 界面の原子拡散挙動を検討している⁽⁶⁾.

本研究ではバイメタル界面の強度に加えて第 3 元素の中間層もしくはトリメタルでの知見を得るため、表面エネルギーの値に近い hcp 構造金属である Co, Ti 界面を基本に、Ti との表面エネルギー、弾性係数の差が小さい fcc の Cu を中間層として含む無限平板ラミネートに対して界面垂直方向の引張シミュレーションを行い、原子剛性弾性係数 B_{ij}^a の固有値および固有ベクトルの視点から議論した.

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⁽⁷⁾. ここで, m^α , \mathbf{r}^α はそれぞれ原子 α の質量および位置ベクトルである. 原子 α に作用する力 \mathbf{F}^α は, 系のポテンシャルエネルギー E_{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⁽⁸⁾. 本研究では, 以下に示す Verlet の方法を用いた. 時刻 $t + \Delta t$ と $t - \Delta t$ での粒子 α 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}^α を時刻 t における原子 α 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． Δt^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 α に作用する力 \mathbf{F}^α は系のエネルギー E_{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_{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⁽⁹⁾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_{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

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

ここで、 ρ^{α} は原子 α 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 ρ^{α} 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 α と β のクーロン相互作用である。密度 ρ^{α} は周囲 (neighbor) の原子 β 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。

本研究では、多数の元素に対してパラメータが提案されている GEAM(Generalized Embedded Atom Method) ポテンシャルを用いた⁽¹⁰⁾⁻⁽¹²⁾。GEAMポテンシャルでは、

$$E_{\text{tot}} = \sum_{\alpha} E^{\alpha} = \sum_{\alpha} \left\{ \frac{1}{2} \sum_{\beta(\neq\alpha)} \phi^{\alpha\beta}(r^{\alpha\beta}) + F^{\alpha}(\rho^{\alpha}) \right\} \quad (2.3.3)$$

で系のエネルギーを評価する。 E^{α} は原子 α のエネルギーを表す。

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 b_x , b_y 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.

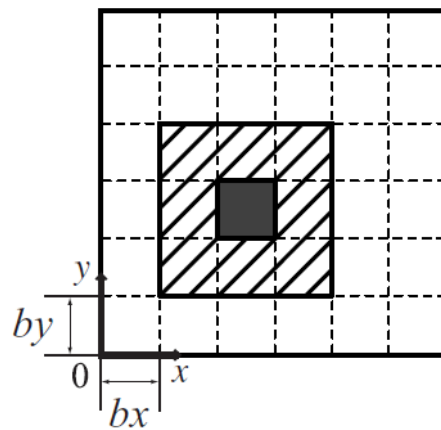


Fig. 2.4.1 Schematic of domain decomposition method.

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。統計熱力学より系の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^α は粒子 α の質量, v_i^α は温度 T での粒子 α の速度ベクトルの i 方向成分, k_B は Boltzmann 定数で $k_B=1.38 \times 10^{-23}$ [J/K] である。目標の温度 T_0 における原子 α の速度成分を $v_{i_0}^\alpha$ とすると

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

であり, 温度 T の時の原子 α の速度成分は

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

となる。したがって

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

となる。現在の速度から求めた T を用いて, 各原子の速度を $\sqrt{T_0/T}$ スケールすれば目的の温度 T_0 となる。ただ, これでは次の原子配置に反映されないので, Verlet 法における式 (2.1.10) を以下のように変更する。

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

平衡状態では, 能勢の方法⁽¹³⁾ 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 σ_{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⁽¹⁴⁾. 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、 η_{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 ε_{ij} と応力 σ_{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⁽¹⁴⁾.

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

ここで、 δ_{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^{(15),(16)}. 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}^{α} の算出に必要な原子応力 σ_{ij}^{α} ならびに原子弾性係数 C_{ijkl}^{α} 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_{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 η 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⁽¹⁴⁾.

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

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 α 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、「 $\bar{}$ 」は仮想ひずみによる変形前の値を示す。これより、原子 α と原子 β 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。仮想変形の Lagrange ひずみテンソル η_{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。

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

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。

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

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 EAM ポテンシャルにおける弾性係数は以下のようなになる。

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

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。

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

系の弾性係数は

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

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}^α 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 6×6 のマトリックス B_{ij}^α として次のように表すことができる．

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

2.10 原子弾性剛性係数の固有値と固有ベクトル

B_{ij}^α 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， 6×6 マトリクス $[B_{ij}^\alpha]$ を次のように対角化することと等しい．

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

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 $\Delta \varepsilon_i = \{\Delta \varepsilon_1, \dots, \Delta \varepsilon_6\} = \{\Delta \varepsilon_{xx}, \dots, \Delta \gamma_{xy}\}$

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 3×3 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， $\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_3$ を最大せん断方向と定義して評価する．

第3章 底面Co/Ti界面 + Cu(001)面

3.1 シミュレーション条件

Fig. 3.1.1 に示すように Co/Ti の Bimetal 界面に Cu を積層させた直方体セルに全方向周期境界を適用した系を対象とした。Co 原子を青色, Ti 原子を橙色, Cu 原子を黄色で表示する。Co, Ti は hcp, Cu は fcc で界面は basal 面と (001) 面である。x, y 方向は hcp は $[10\bar{1}0]$ と $[\bar{1}2\bar{1}0]$, fcc は $[100]$ と $[010]$ である。セルの断面寸法はミスフィットが最小となるよう各格子長さの公倍数から決定している。配置した格子数は Ti:17×10×24, Co:20×12×30, Cu:14×14×0,1,3,5 で、積層させる Cu 層数は 0, 2, 6, 10 とし、総原子数は 45 000~53 000 程度である。それぞれのモデルを Bimetal, Cu2, Cu6, Cu10 と称する。なお、各相は Fig. 3.1.1 (e) に模式的に示した単位格子を並べて作成しており、界面におけるすき間は下の層の格子長さで決定される。Bimetal の場合は Fig. 3.1.1 (a) の下の界面 (周期境界部) のすき間は $(a_{\text{Ti}} \times c/a)/2 = 0.24 \text{ nm}$ (ここで a_{Ti} は Ti の格子長さ, c/a は hcp の軸比, 以下他元素についても同様), 中央のそれは $(a_{\text{Co}} \times c/a)/2 = 0.20 \text{ nm}$ である。Cu を含む系の場合, 下の周期境界部の Co-Cu 界面のすき間は $a_{\text{Cu}}/4 = 0.09 \text{ nm}$, 中央 Cu 相の Cu-Co 界面のそれは $(a_{\text{Co}} \times c/a)/2 = 0.20 \text{ nm}$, 中央 Cu 相の上の Ti-Cu 界面は $a_{\text{Cu}}/4 = 0.09 \text{ nm}$, 上の Cu 相の下の Cu-Ti 界面は $(a_{\text{Ti}} \times c/a)/2 = 0.24 \text{ nm}$ と差があることに注意されたい。ここで上下層を区別するため, 上相_下相で界面を Cu-Ti のように記している。本来であれば各界面が同一になるような条件設定が望ましいが, xy 面上の原子の相対位置にも自由度があり完全に等しくすることは難しいので簡便な条件とした。熱による影響を排除するため, 全てのシミュレーションで温度は 0.1K としている。垂直応力が 0 となるようにセル辺長を制御しながら 20 000 ス

トップの初期緩和を行った後，界面垂直方向 (z 方向) に引張を行った．ひずみは毎ステップ $\Delta\varepsilon_{zz} = 0.5 \times 10^{-6}$ ずつ増加させ， x ， y 方向のセル寸法は固定した．表 1 に使用した元素の 0.1K での (001) 表面エネルギー E_s [J/m²]，完全結晶での第一固有値 $\eta^{a(1)}$ [GPa] (Co と Ti は C_{44} ，Cu は C_{11} - C_{12} と等価)，弾性係数，格子長さを示す． B_{ij}^a の固有値と固有ベクトルは数値ライブラリ LAPACK を用いて求めた．

Table 3.1.1 Surface energy E_s [J/m²], 1st eigenvalue $\eta^{a(1)}$ [GPa], elastic modulus [GPa], and, lattice length [nm].

	Co	Ti	Cu
E_s [J/m ²] (001)	1.97	1.43	1.53
$\eta^{a(1)}$ [GPa]	65.3	36.7	47.5
C_{11} [GPa]	284.9	162.2	169.6
C_{12} [GPa]	133.5	75.1	122.1
C_{44} [GPa]	65.3	36.7	75.7
C_{13} [GPa]	124.2	68.8	-
C_{33} [GPa]	363.7	203.8	-
Lattice length [nm]	0.251	0.294	0.362

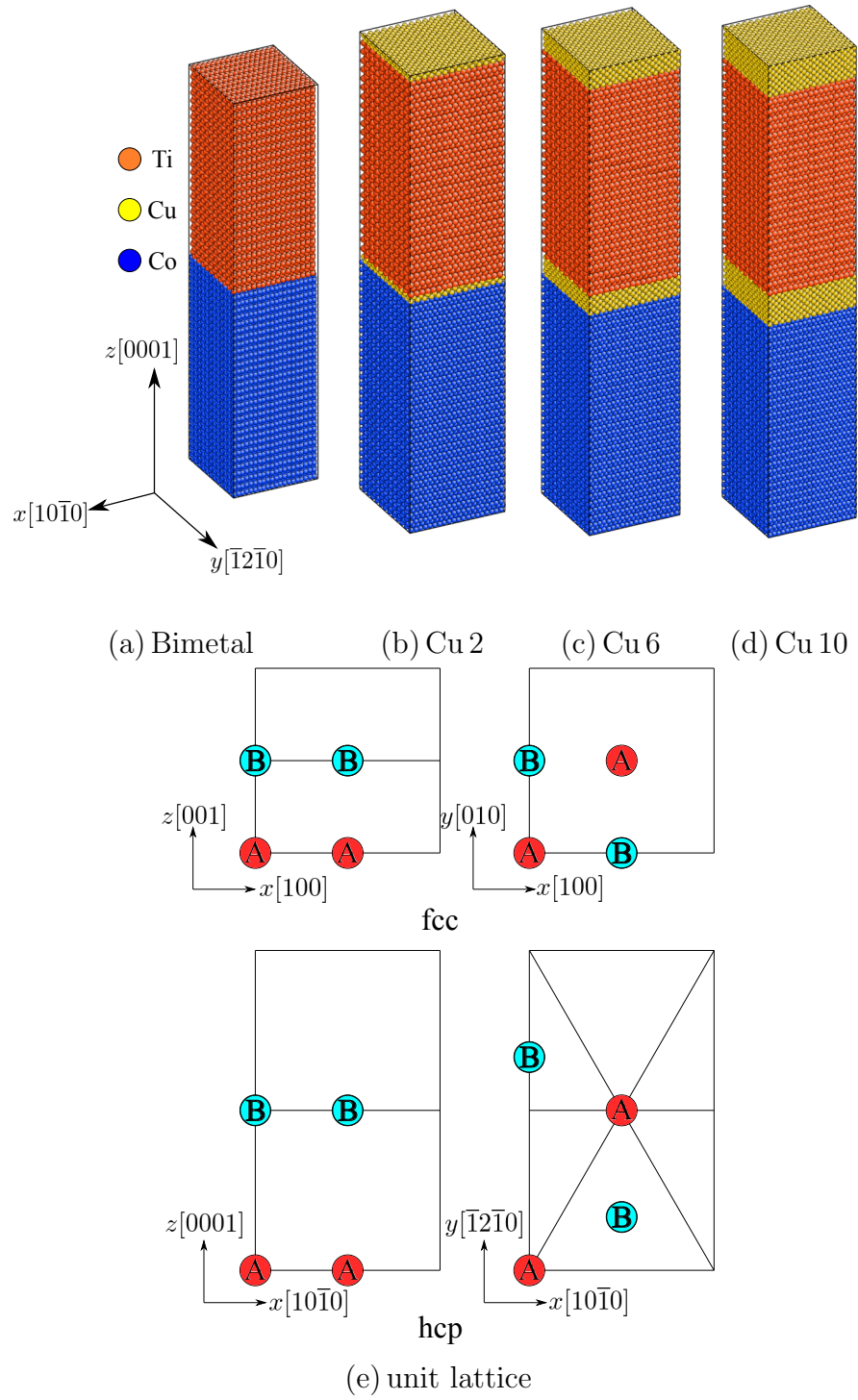
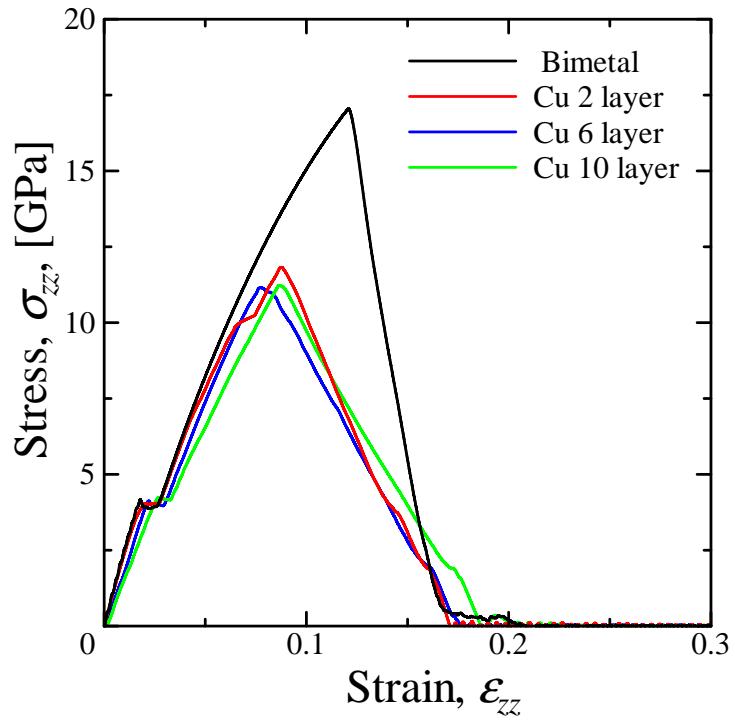


Fig. 3.1.1 Simulation models for Co/Ti basal interface and Cu interlayer.

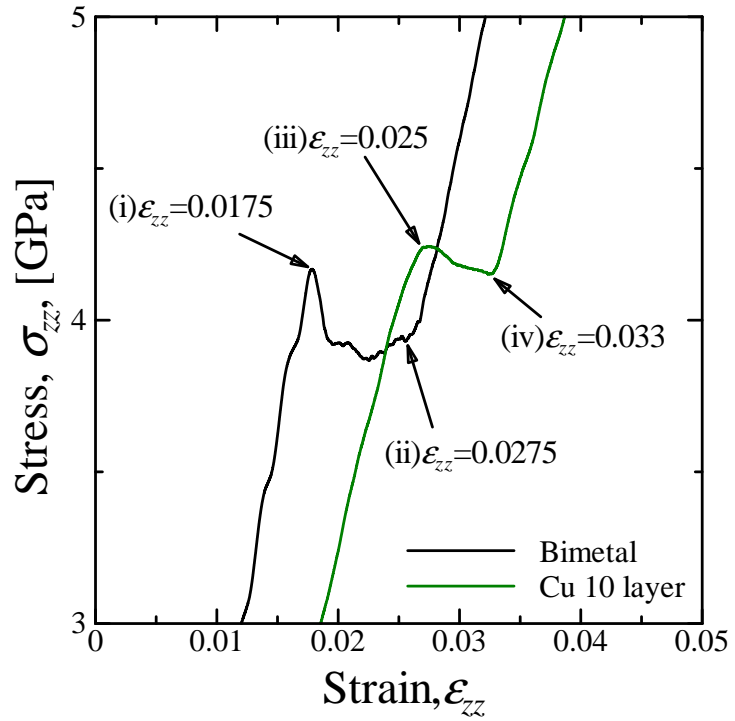
3.2 シミュレーション結果および考察

3.2.1 応力-ひずみ曲線

Fig. 3.2.1 にひずみ $\varepsilon_{zz}=0\sim 0.3$ の応力ひずみ曲線を示す。いずれも (b) に Bimetal と Cu 10 layer の例を拡大して示したように, $\varepsilon_{zz}=0.02$ のあたりで階段状のステップを生じている。Bimetal では下降伏点のように応力が急減しているが, Cu 10 では減少度合は小さい。その後再び応力は上昇し, 第三元素を入れていない Bimetal はひずみ $\varepsilon_{zz}=0.121$ で最大応力 $\sigma_{zz}=17$ GPa を示して急減した。Cu 中間層を含む系のピークひずみ, 応力はいずれも $\varepsilon_{zz}=0.08$, $\sigma_{zz}=11$ GPa 程度と Bimetal に比べ低下した。



(a) throughout the simulation



(b) zoom around $\epsilon_{zz}=0.0 \sim 0.05$

Fig. 3.2.1 Stress-strain curves.

Fig. 3.2.2 は Fig. 3.2.1 (b) の (i) (ii) で示した点における界面部分のスナップショットを引張方向の原子応力 σ_{zz}^a により着色したものである。なお断面位置と原子球の寸法が異なっているため、上図で Ti 相と Co 相の原子構造が異なって見えるがどちらも $(10\bar{1}0)$ 面である。下の図は下の Co 相を取り除いて Ti 相界面を Co 相側から斜めに見た図である。原子応力の色範囲は統一してあるので、(i)~(ii) の間に Ti 相全体が赤くなっており、下降伏点近傍では Ti 相への変形が支配的であることが示唆される。Fig. 3.2.2 (a) の上図の界面近傍における Ti 側の赤い引張応力と Co 側の青い圧縮応力は界面のミスフィット転位芯を示す。転位芯の位置や間隔は (i)→(ii) の応力減少時に変わっていないが(下の鳥瞰図の三角格子パターン)、変化をコマ送りで確認すると界面上下の原子位置が xy 面内で相対的にわずかにずれており、Bimetal ではこのような界面での構造緩和と Ti 相への変形の広がり Fig. 3.2.1(b) の応力停滞をもたらしている。Fig. 3.2.3 に Fig. 2 (b) の (i) (ii) における Bimetal の σ_{zz}^a を原子層ごとに平均してプロットしたグラフを示す。縦軸は原子面の z 座標ではなく原子面番号としている。また界面部分が見やすくなるように原子面番号は周期境界下で $1/4$ セル分だけ $+z$ 方向にシフトさせてつけている。下降伏点の $\varepsilon_{zz}=0.0275$ では界面および Co 相の応力はほぼ同じまま、Ti 相のバルク部分の応力が上昇していることがわかる。この結果は Fig. 3.2.2 の原子応力によるスナップショットで Ti 相が全体的に赤くなったことと一致する。それに対し、 $\varepsilon_{zz}=0.0175$ の上降伏点における分布(青線)では Ti 相の界面から 5 原子層程度の応力のみ上がっていることがわかる。これより Bimetal の最初の小さな降伏は、界面近傍の Ti 相の変形が弾性限界に達し、界面構造緩和とともに Co よりも弾性係数が低く変形しやすい Ti 相全体にひずみが再配分されたためと考える。

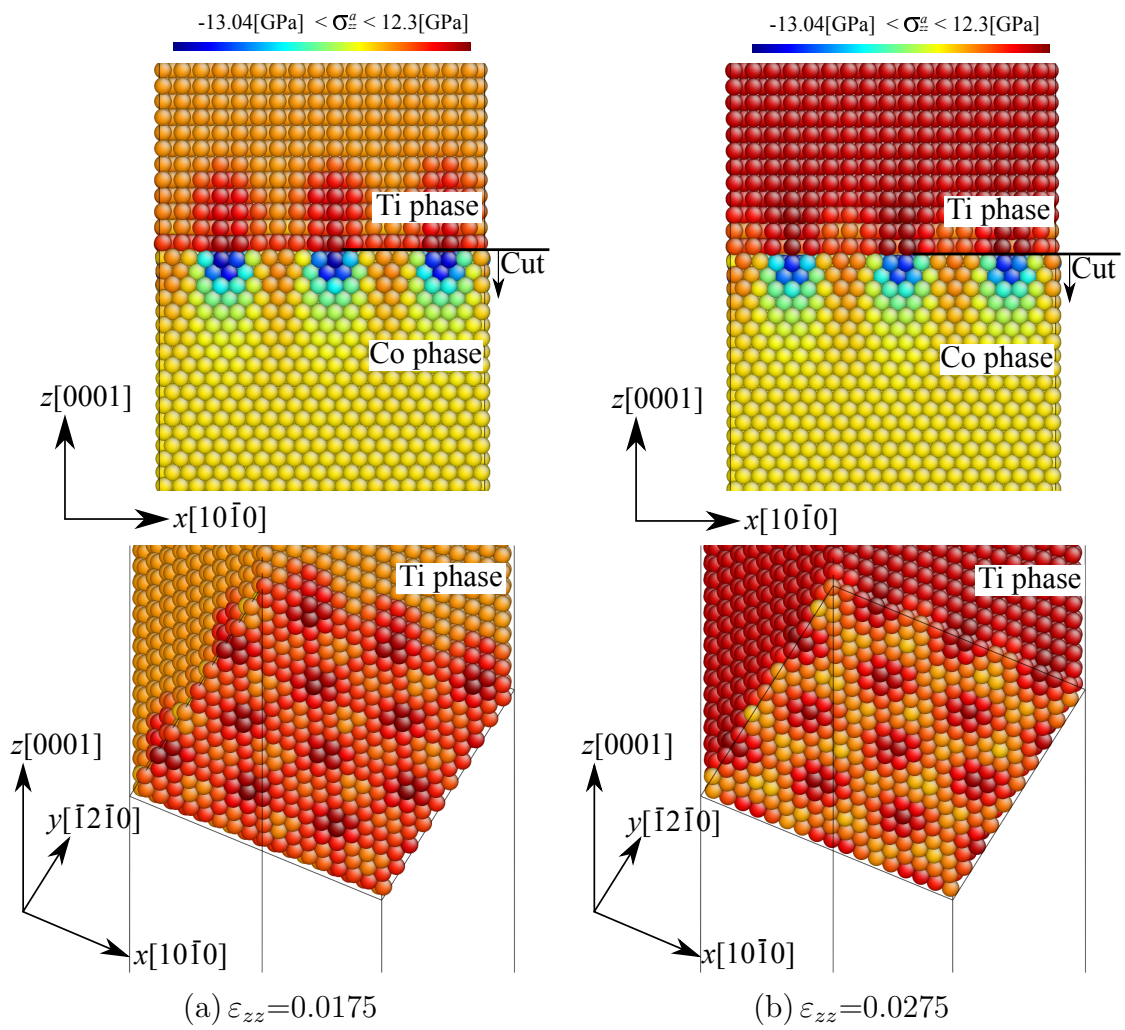


Fig. 3.2.2 Snapshots at $\varepsilon_{zz}=0.0175 \sim 0.0275$ colored by atomic stress.

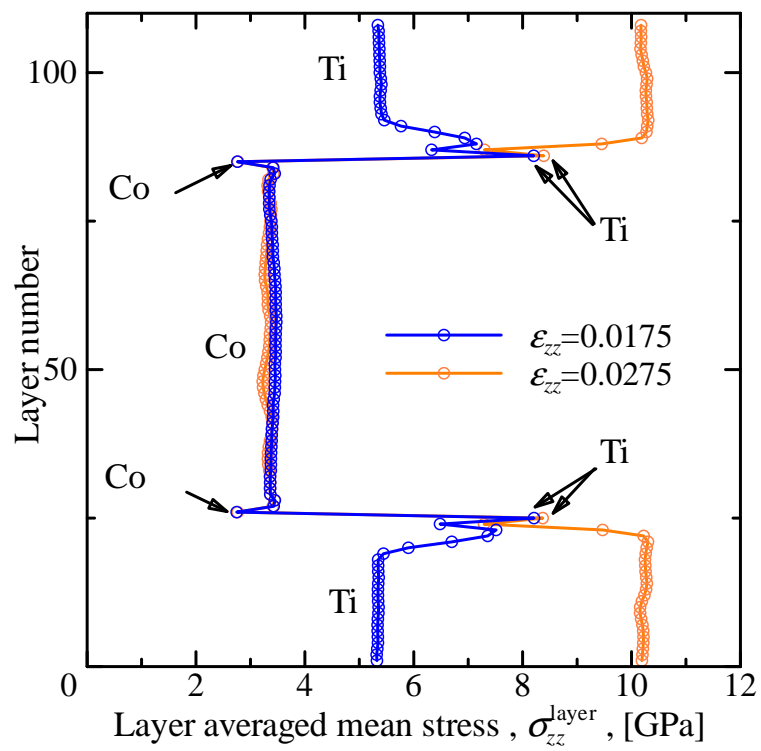


Fig. 3.2.3 Distribution of atomic stress averaged at each atomic layer (bimetal).

Fig. 3.2.4 に Ti 相を中心に拡大した Cu 10 のスナップショットを示す。引張前の Fig. 3.2.4(a) において、上の Cu 相が fcc 構造を保っているのに対し下の Cu 相には乱れを生じていることがわかる。2 節で述べたように Cu 相の上側の界面のすき間はいずれも $a_{\text{Cu}}/4 = 0.09 \text{ nm}$ で、Ti, Co 相の原子面間隔 $(a_{\text{Ti}} \times c/a)/2 = 0.24 \text{ nm}$, $(a_{\text{Co}} \times c/a)/2 = 0.20 \text{ nm}$ よりせまい。特に差が大きい下の Cu 相 (Fig. 3.1.1 (d) の中央の Cu) の Ti-Cu 界面では Cu 原子が Ti 相に入り込んでいるのがわかる (Fig. 3.2.4 (a) 矢印)。このため中央の Cu 相は初期緩和時に乱れを生じている。Cu の C_{11} は Co, Ti の C_{33} より小さく、かつこの乱れた Cu 相は変形しやすいため Fig. 3.2.1(b) の (iii) 点まではこの Cu 相でひずみを吸収する。図中の水平線は $\varepsilon_{zz}=0.033$ における下の Cu 相上下の界面の位置を、上の寸法線は上の Cu 相の高さを比較のために示している。Fig. 3.2.4 (b)→(c) では Cu 相の高さは変わらず、上の界面位置から Ti 相が一原子分伸びている。Fig. 3.2.5 に Fig. 3.2.1(b) の (iii) と (iv) における Cu 10 の σ_{zz}^a と σ_{xx}^a ($\equiv \sigma_{yy}^a$) を原子層ごとに平均してプロットした。Fig. 3.2.3 同様に座標を 1/4 セル分だけ +z 方向にシフトしている。大きな引張応力を示している (変形が集中している) Cu 相が中央の乱れた Cu 相である。Bimetal の Fig. 3.2.3 に比べてわかりにくいだが、Ti 相バルク部の $\sigma_{zz}^{\text{layer}}$ と $\sigma_{xx}^{\text{layer}}$ が増加している。Cu 2, Cu 6 においても、すき間のせまい Ti-Cu 界面を有する中央の Cu 層に引張が集中し、 $\varepsilon_{zz}=0.02$ 近傍で Ti 相へのひずみ再分配を生じていた。このため、Cu を含む系での小さな降伏は変形集中した Cu 相の弾性限界に起因するものと考ええる。

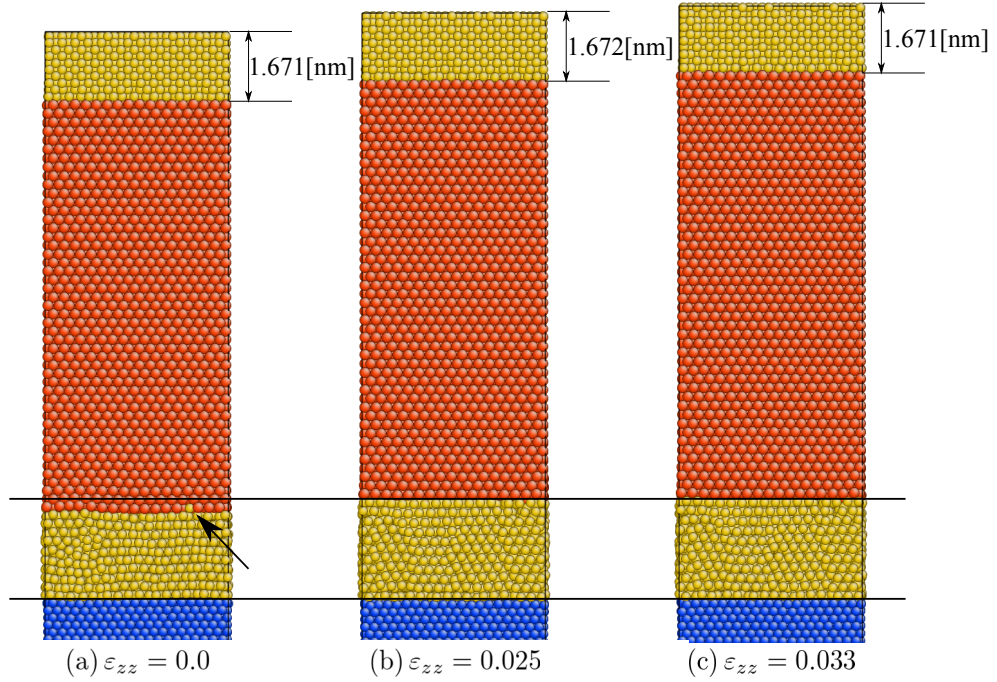


Fig. 3.2.4 Magnified snapshots at $\varepsilon_{zz}=0.0 \sim 0.033$ around Ti phase (Cu 10).

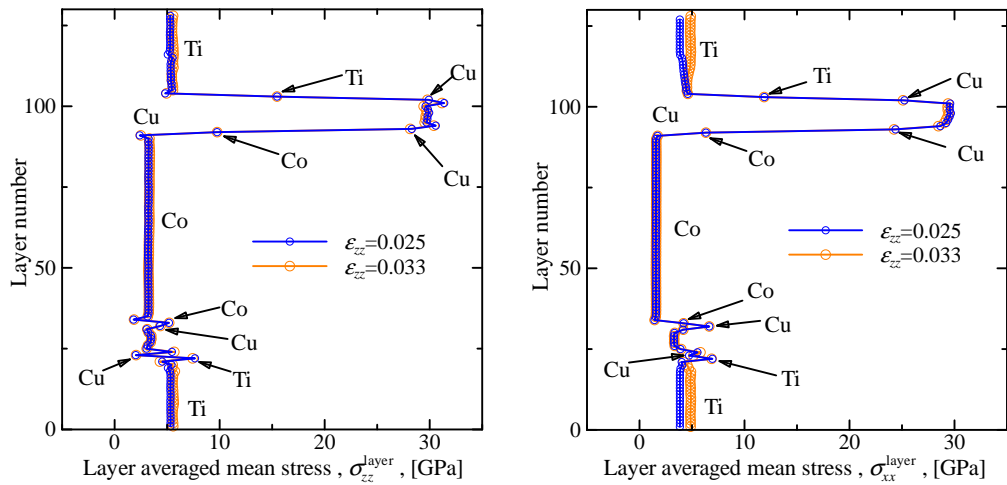


Fig. 3.2.5 Distribution of atomic stress averaged in each atomic layer (Cu 10).

3.2.2 破断の様子

Fig. 3.2.2 に応力ピークでのスナップショットと, $\varepsilon_{zz}=0.3$ における破断の様子を示す. Bimetal, Cu2 では応力ピーク後に界面近傍の Ti 相にボイドが発生し, 結合, 成長することで Ti 相にて破断した. Cu6 は, Ti-Cu 界面近傍の Cu 相および界面上にて破断し, Cu10 は Ti-Cu 界面から 2 原子層分離れた Cu 相内部でボイドが発生して破断した. どちらも Cu 相で破断するが, Cu6 は破断面上に Ti 原子が現れているが Cu10 では破断面に Ti 原子は見られない. Ni/Al 界面に関する報告⁽¹⁾で, 表面エネルギーに著しく差がある場合は界面では破断しないことを報告している. Cu2 の破断位置に関する考察のため, Fig. 3.2.7 に示すように Ti, Co 相表面に一原子面だけコートした系の表面エネルギーを計算した. 表 3.2.1 に単元系の表面エネルギーと合わせて示す. Ti 相に Cu 一原子面をコートした系は 1.170 J/m^2 , Co 相にコートした系は 1.782 J/m^2 となった. Ti にコートした Cu 表面の表面エネルギーは Co, Ti, Cu のいずれよりも低い値だが, 反対側にエネルギーの高い Cu コートの Co もしくは最も高エネルギーの Co 表面を生じなければならないため, 表面エネルギーの低い Ti 相で破断したものと考えられる. Cu6, 10 は Cu 相がバルクに近づくため, Cu の表面エネルギーは Ti と比べてほとんど変わらず, かつ引張方向の弾性係数は Cu の $C_{11} \ll \text{Ti の } C_{33}$ のため Cu 相で破断したものとする. なお実際の破面は (001) 表面ではないが, 別の指数の表面でも元素によるエネルギーの大小関係は大きく変わらない (原子結合の切断ゆえ弾性係数とリンクする).

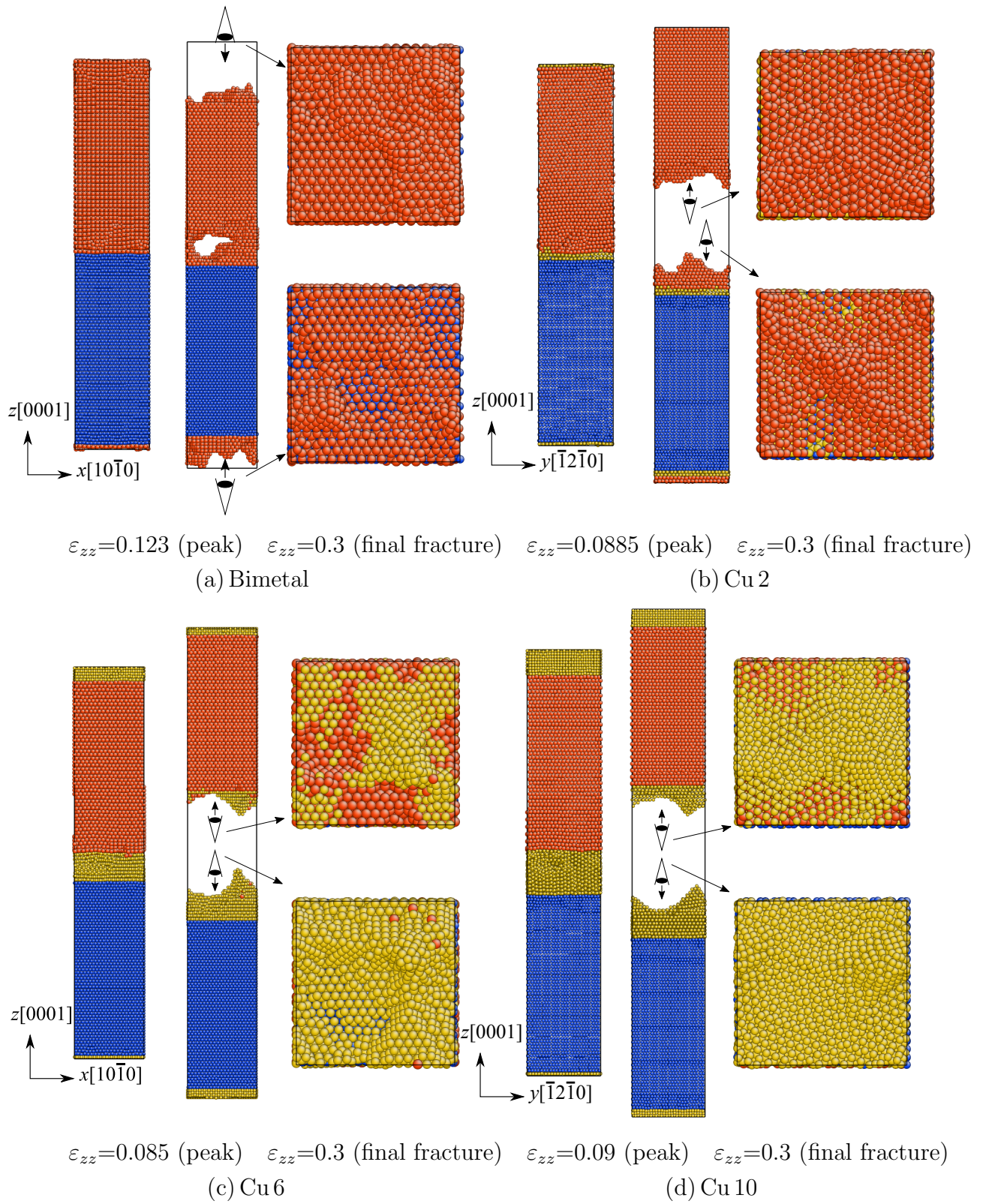


Fig. 3.2.6 Snapshot at stress-strain peak and final fracture morphology.

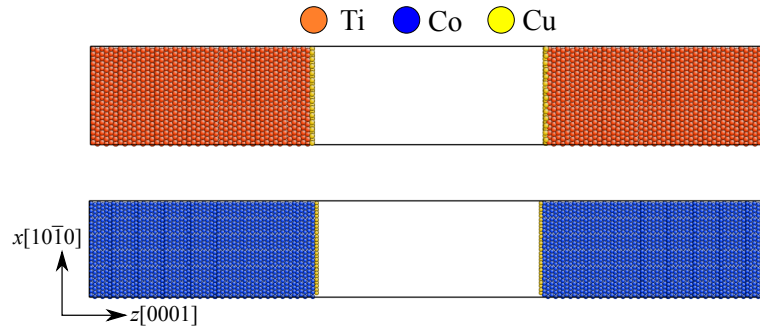


Fig. 3.2.7 Models for energy calculation of Cu coated Ti / Co surface.

Table 3.2.1 Surface energy E_s [J/m²].

	Co	Ti	Cu	Cu coated Co	Cu coated Ti
E_s [J/m ²] (001)	1.97	1.43	1.53	1.782	1.170

3.2.3 ボイド発生と $\eta^a < 0$ 原子の変形モード

Fig. 3.2.8～Fig. 3.2.11 に破断の初期過程であるボイド発生時のスナップショットを示す。スナップショットは図左側に示すようにボイド発生位置で薄板状にスライスして表示している。Bimetal では上側と中央それぞれの界面近傍の Ti 相にボイドが発生し、一点でなく複数個所でボイドが発生している。Cu 相を含む系では一箇所に発生したボイドが拡大しており、Cu 2 は中央の Ti-Cu 界面から 4～5 原子層分離した Ti 相、Cu 6 と Cu 10 は中央の Cu 相の Ti-Cu 界面近傍の Cu 相内にボイドが発生している。

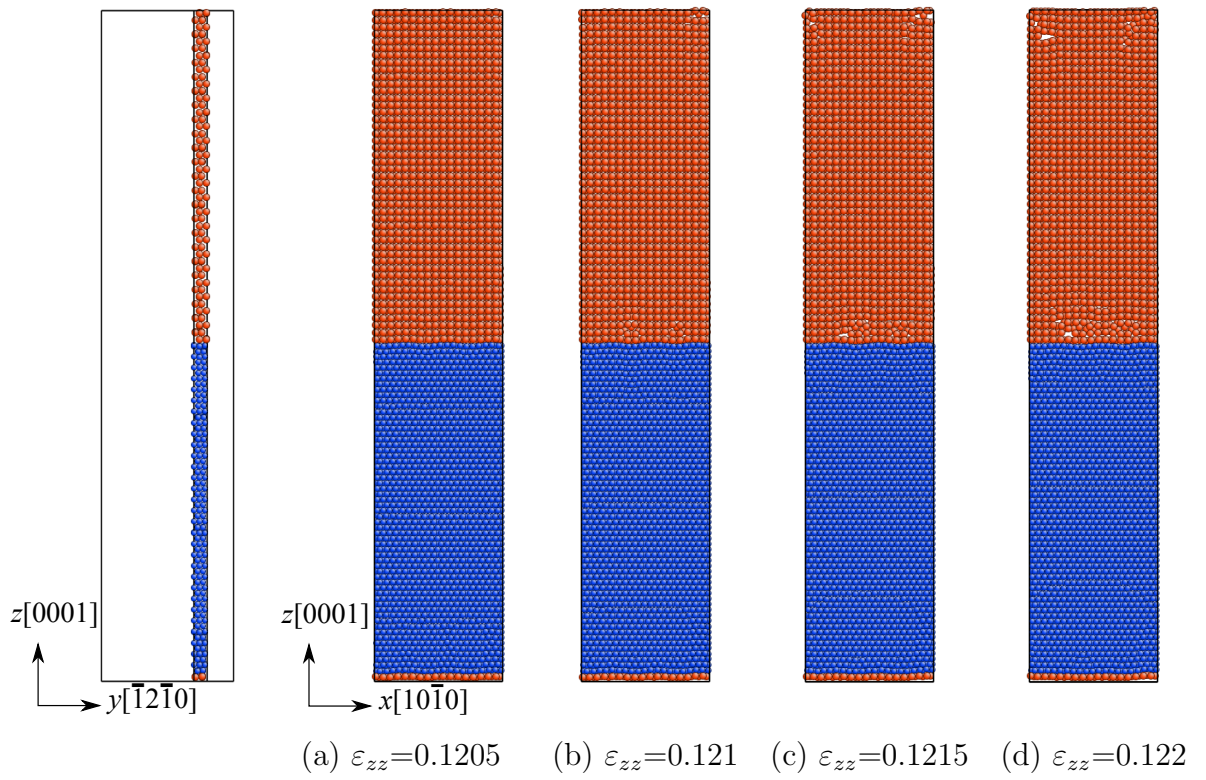


Fig. 3.2.8 Void nucleation process (Bimetal).

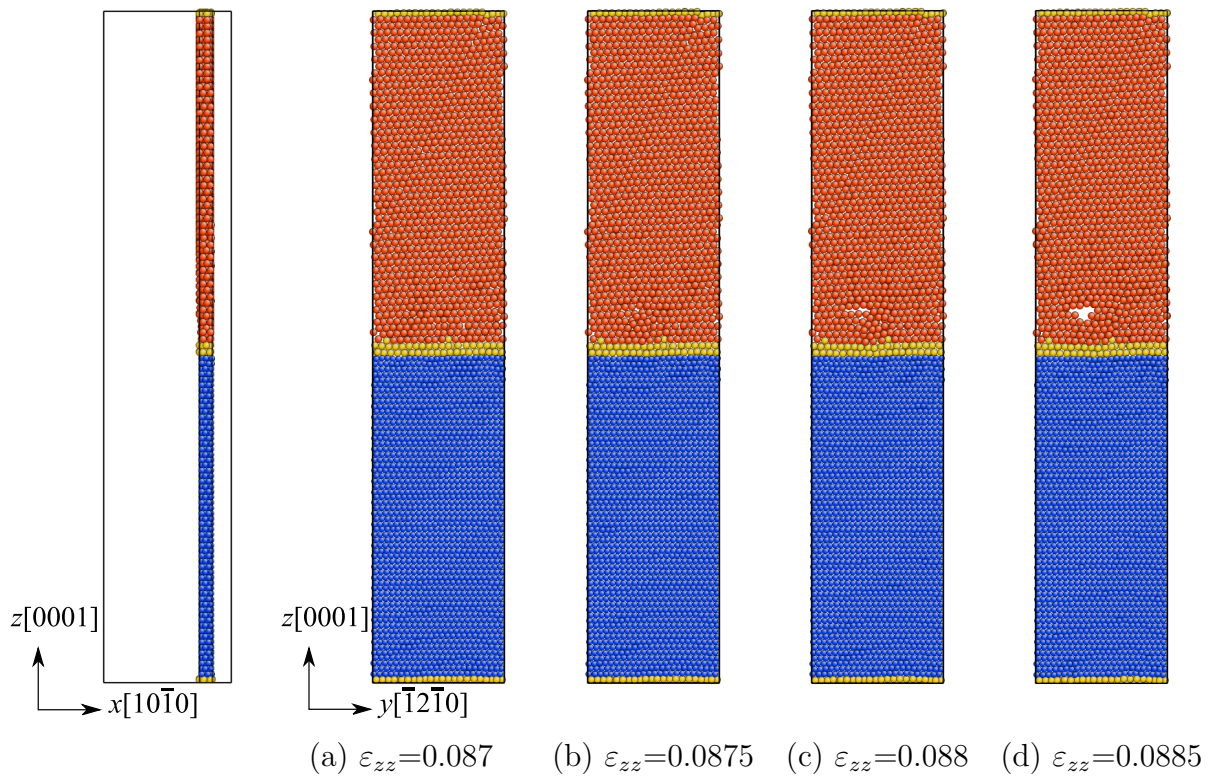


Fig. 3.2.9 Void nucleation process (Cu 2).

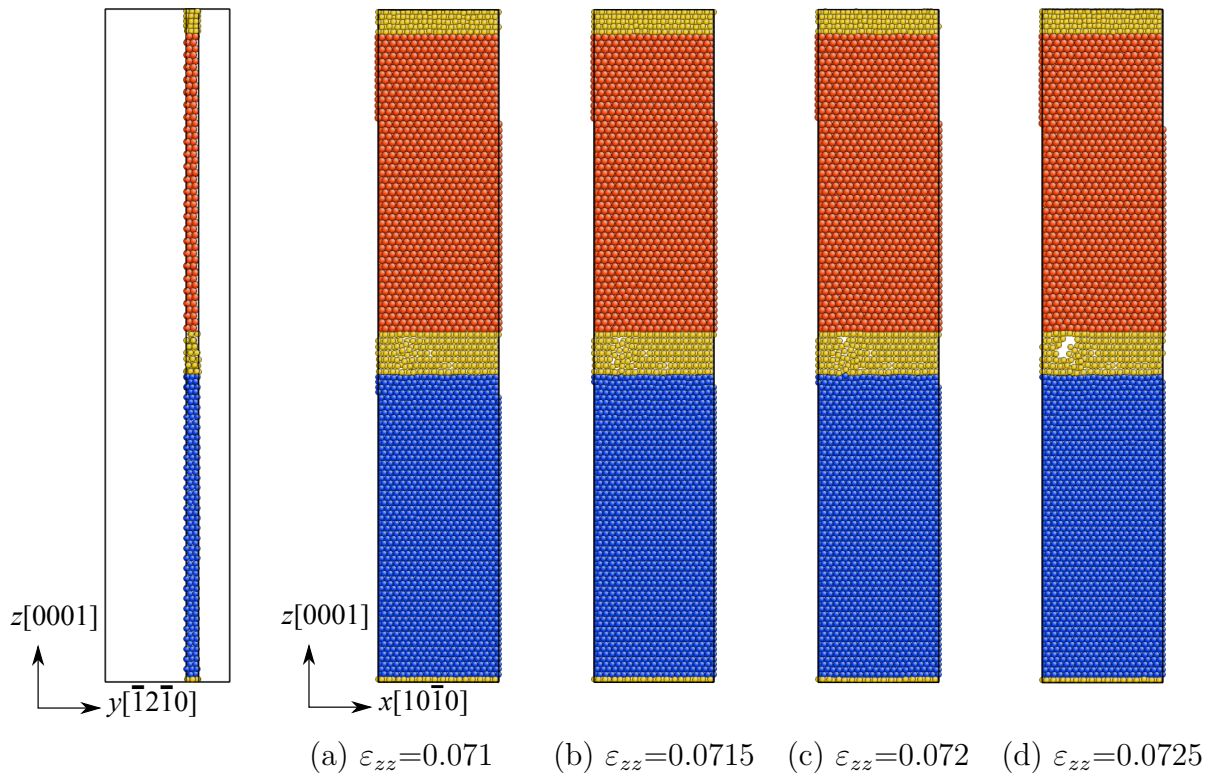


Fig. 3.2.10 Void nucleation process (Cu 6).

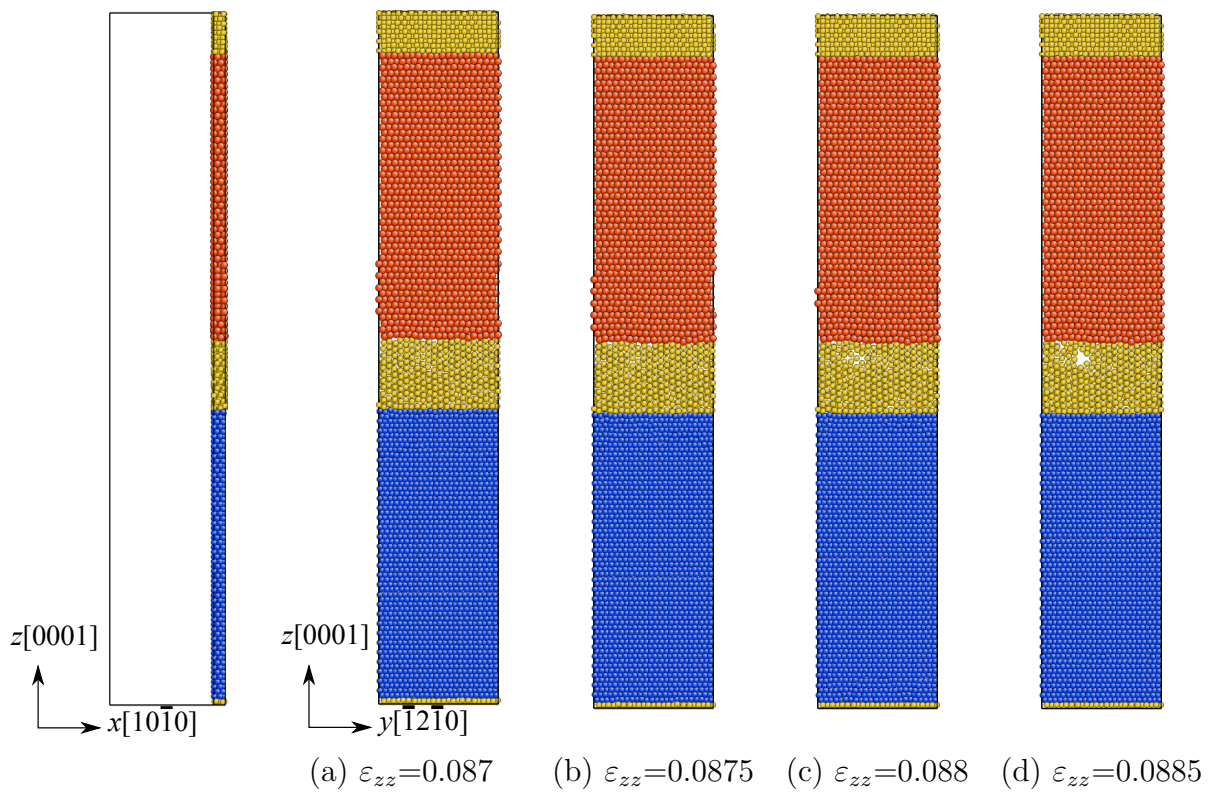


Fig. 3.2.11 Void nucleation process (Cu 10).

Fig. 3.2.12 は Fig. 3.2.8 (c) および (d) の図を, B_{ij}^a の第一, 第二固有値 $\eta^{a(1)}, \eta^{a(2)}$ の正負で色分けして着色した図と, $\eta^{a(1)} < 0, \eta^{a(2)} < 0$ 原子の固有ベクトル $\{\Delta\varepsilon_{xx}, \dots, \Delta\gamma_{xy}\}$ から求めた最大せん断方向を, 固有値の大きさにスケーリングした矢印で示したものである. 中央は拡大図と, 赤で着色した負の原子位置を○印で示したベクトル図である. なお $\eta^{a(2)} < 0$ の原子は $\eta^{a(1)}$ も負である. (a) の $\varepsilon_{zz}=0.1215$ では Co 相と整合した Ti 原子に $\eta^{a(1)} < 0$ の原子が見られ (中央拡大図の赤色原子), ボイドを生じる付近に $\eta^{a(1)} < 0$ の原子が多く存在する. 中央の上から二枚目の図よりそのモードは界面に垂直方向で原子面間が開く方向である. ただし 1 層上の Ti 相には $\eta^{a(1)} < 0$ の原子は少なく, Co 原子に接合している Ti 原子が Co 相側に移動するモードでボイドが発生している. $\eta^{a(2)} < 0$ の原子は少ないがやはりボイドの左端部分に開口モードが認められる (中央図の下の 2 枚). なお矢印の大きさは $\eta^{a(1)}$ と $\eta^{a(2)}$ で変えている (常に $|\eta^{a(1)}| \gg |\eta^{a(2)}|$ であるため) ので注意されたい. Fig. 3.2.12 (b) では左上の, 界面から少し離れた Ti 相内で開くボイドの右端の $\eta^{a(1)} < 0$ の開口モードが捉えられている. 開口プロセスにおける不安定モードは逐次変化する (原子面の開口にともない $\eta^{a(1)} < 0$ から $\eta^{a(1)} > 0$ に変化するなど) 1000step 毎のスナップショットは十分ではないかもしれないが, 毎ステップモニターしても連続する変化の中で明瞭に開口発生時点を特定することは難しい.

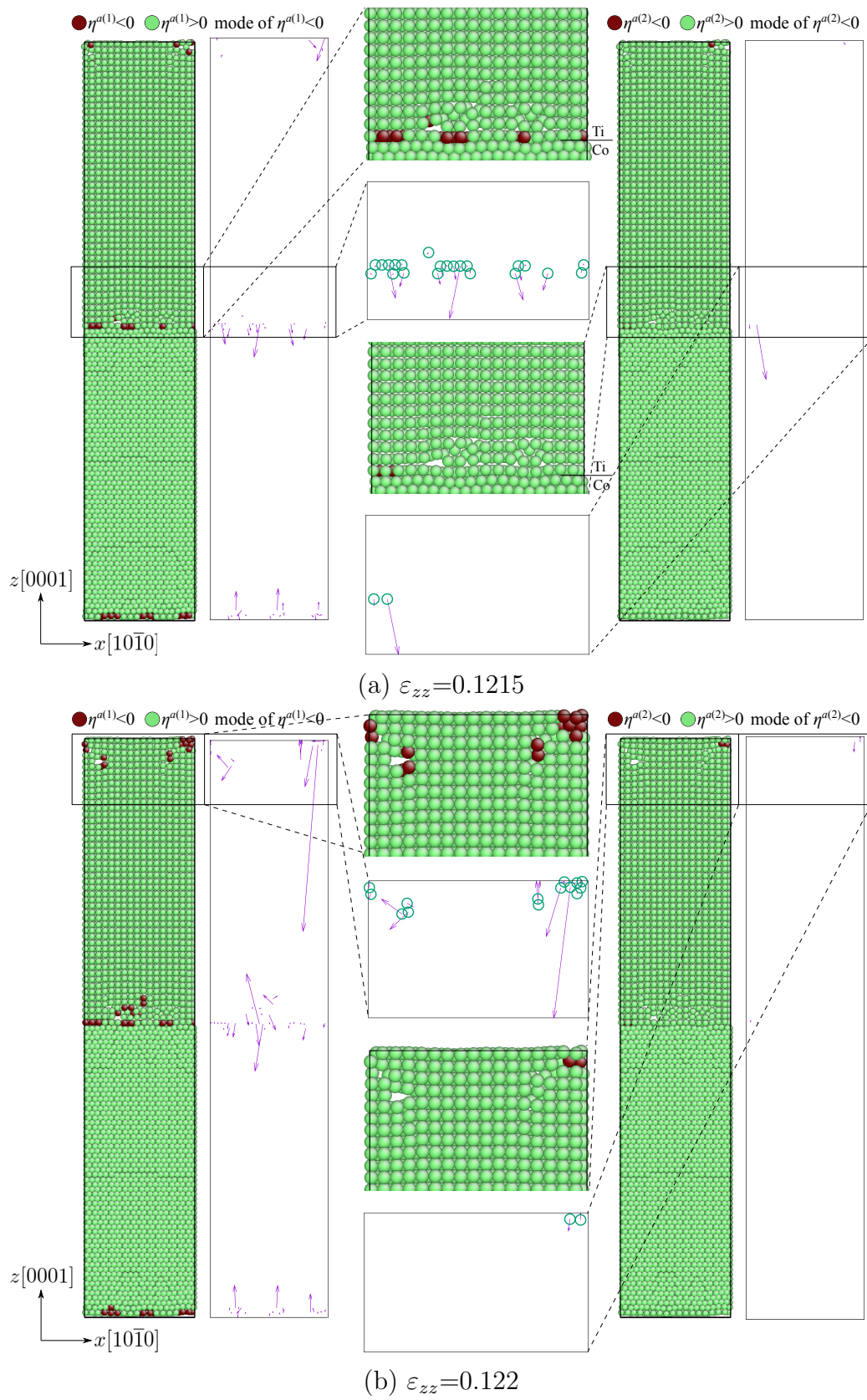


Fig. 3.2.12 Distribution of $\eta^a < 0$ atoms and maximum shear direction at void nucleation (Bimetal).

Fig. 3.2.13 は Fig. 3.2.9 (b) および (c) における負の AES 分布と不安定モードである。ほとんどの Cu 原子は $\eta^{a(2)}$ も負となっていて、いずれのモードも界面垂直に近い方向である。また、 $\eta^{a(2)} < 0$ の固有ベクトルの最大せん断方向は $\eta^{a(1)}$ のそれと一致している。Ti 相には斜め方向に $\eta^{a(1)} < 0$ の原子が見られるが、これは Ti 相内のすべり変形によるものである。ボイドはこのすべりと界面交差部近傍から発生したが、発生したすき間のまわりに特に大きな不安定モードは観察されない。

Cu6 の Fig. 3.2.10 (c) の時点では $\eta^{a(3)} < 0$ の原子も見られたので Fig. 3.2.14 に固有値 $\eta^{a(1)} \sim \eta^{a(3)}$ の正負で色分けして着色した図と、対応する不安定モードを示した。ほとんどの Cu 原子が $\eta^{a(1)} < 0$ となっているが、 $\eta^{a(2)} < 0$ 、 $\eta^{a(3)} < 0$ 原子はボイド開口部付近に多く見られる。またボイドの開口部には大きな界面垂直方向の不安定モードが見られる。矢印の大きさが違うため異なって見えるかもしれないが、 $\eta^{a(3)} < 0$ の矢印方向は、やはり $\eta^{a(1)} < 0$ 、 $\eta^{a(2)} < 0$ のそれと一致する。

Cu10 では Fig. 3.2.11 (c) の時点でさらに $\eta^{a(4)} < 0$ 、 $\eta^{a(5)} < 0$ の原子が存在したのでそのモードと合わせて Fig. 3.2.15 に示した。アモルファス状になった Cu 相は $\eta^{a(3)} < 0$ の原子が多く存在する。いずれのモードも引張方向に平行に近く、この Cu 相が引張に対する変形抵抗を失っていることが示唆される。 $\eta^{a(5)} < 0$ の原子は少ないが、ボイド開口部の右端に不安定モードの大きな原子が一点存在する。

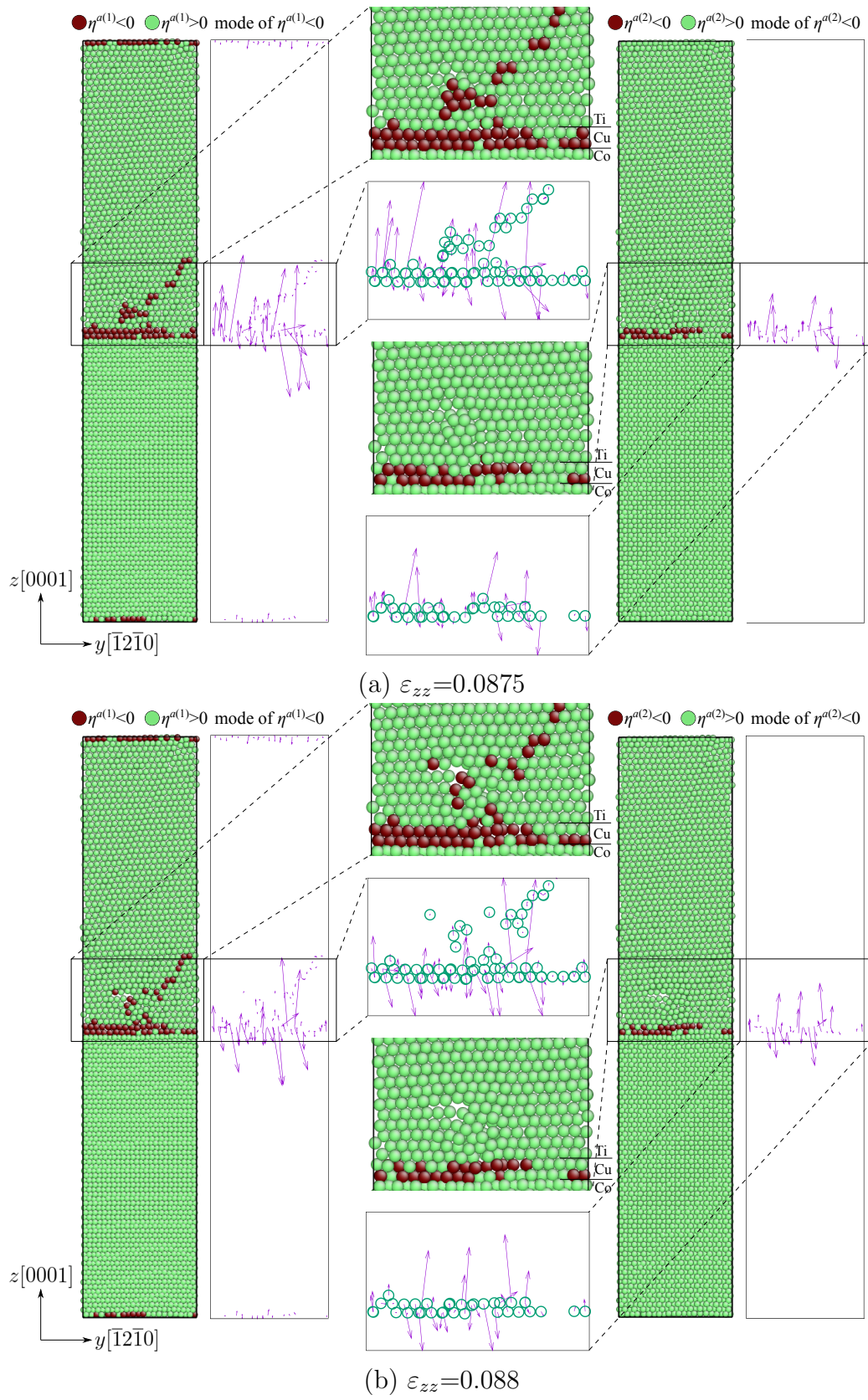


Fig. 3.2.13 Distribution of $\eta^a < 0$ atoms and maximum shear direction at void nucleation (Cu 2).

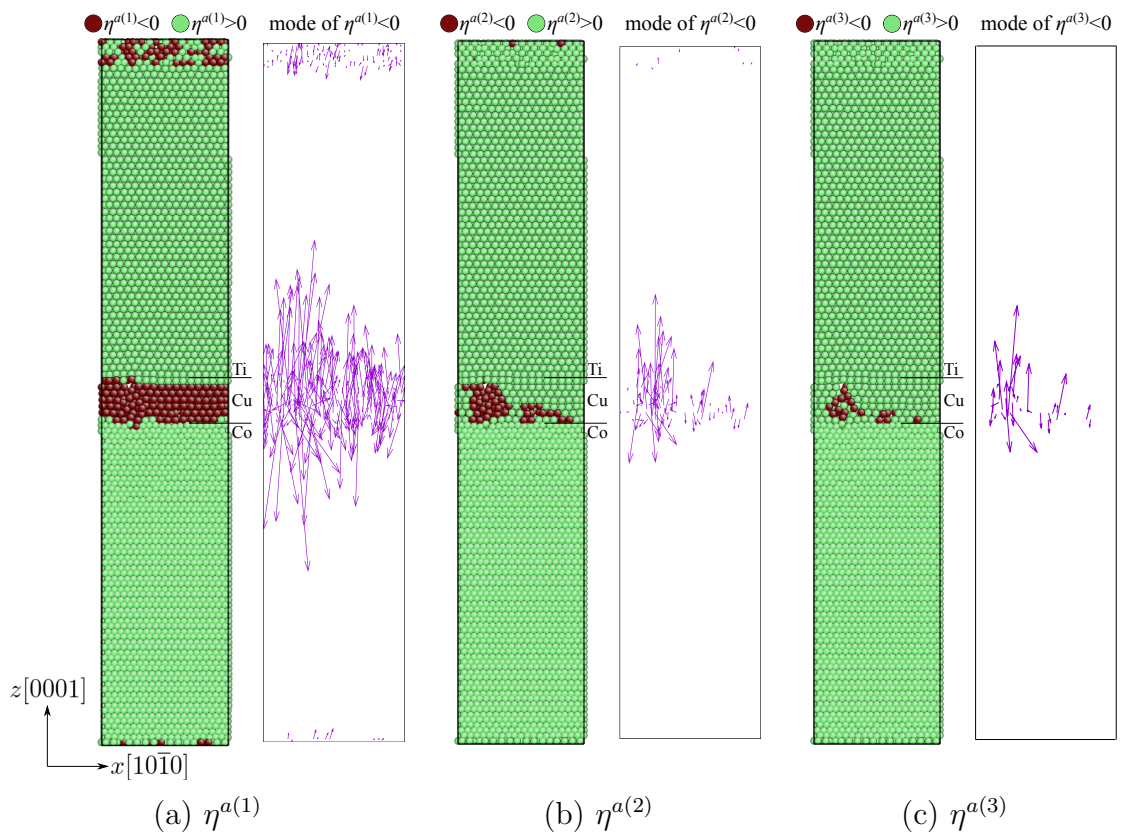


Fig. 3.2.14 Distribution of $\eta^a < 0$ atoms and maximum shear direction at void nucleation (Cu 6, $\varepsilon_{zz}=0.072$).

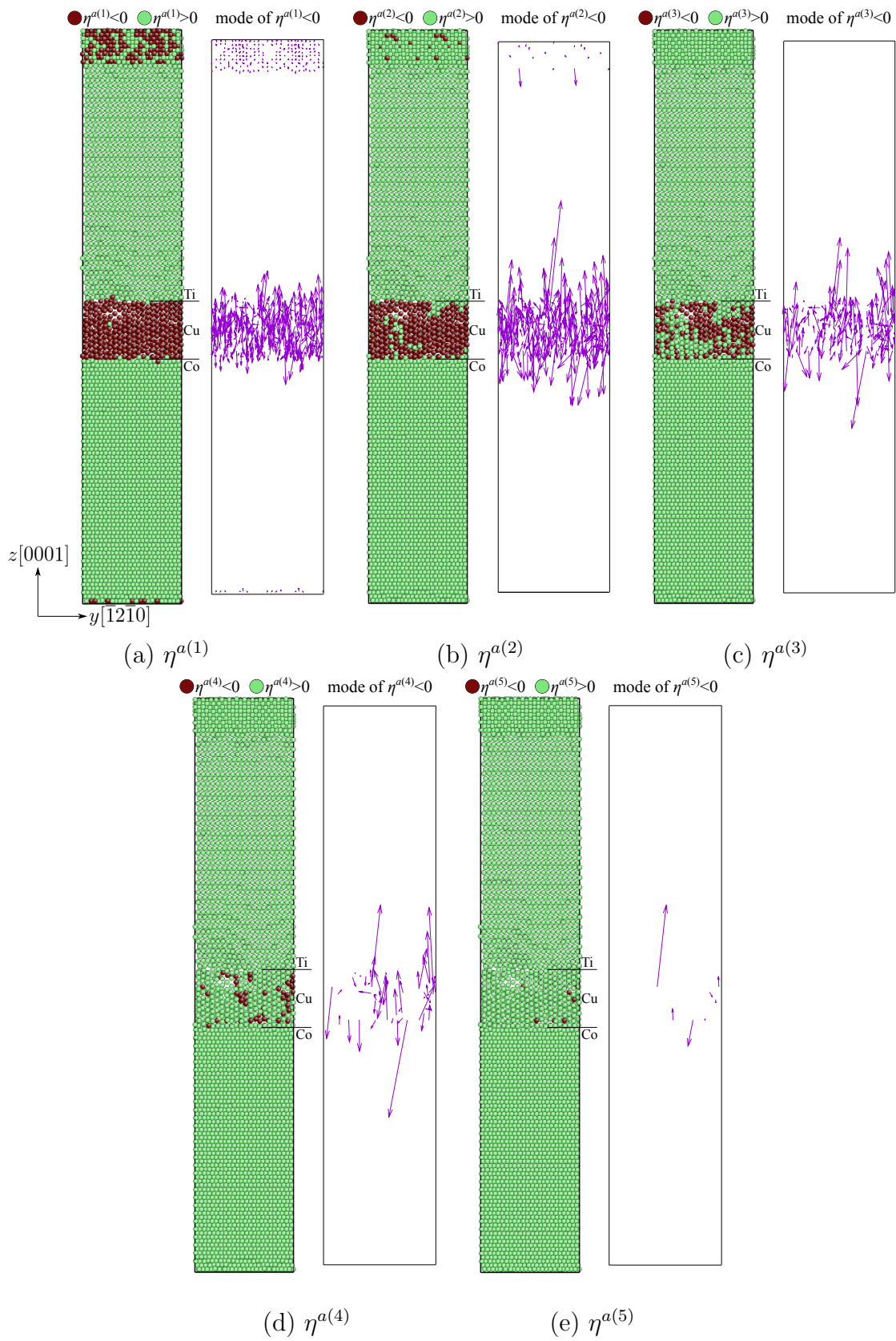


Fig. 3.2.15 Distribution of $\eta^a < 0$ atoms and maximum shear direction at void nucleation (Cu 10, $\varepsilon_{zz}=0.088$).

第4章 柱面Co/Ti界面 + Cu(001)面

4.1 シミュレーション条件

Fig. 4.1.1 にシミュレーションに用いた系を示す. hcp である Co, Ti は界面が Prismatic 面となるように配置し, x, y 方向は $[10\bar{1}0]$ と $[0001]$ である. fcc の Cu は前章と同じとし, (001) 面が界面, x, y 方向は $[100]$ と $[010]$ である. 配置した格子数は Ti:17×11×24, Co:20×13×30, Cu:14×14×0,1,3,5 で, 積層させる Cu 層数は 0, 2, 6, 10, 総原子数は 49000~57000 程度である. 各相の単位格子を Fig. 4.1.1 (e) に模式的に示す. Fig. 4.1.1 (a) の下の界面のすき間は $a_{\text{Ti}}/\sqrt{3} = 0.17 \text{ nm}$, 中央のそれは $a_{\text{Co}}/\sqrt{3} = 0.15 \text{ nm}$ である. Cu を含む系の場合, 下の周期境界部の Co-Cu 界面のすき間は $a_{\text{Cu}}/4 = 0.09 \text{ nm}$, 中央 Cu 相の Cu-Co 界面のそれは $a_{\text{Co}}/\sqrt{3} = 0.15 \text{ nm}$, 中央 Cu 相の上の Ti-Cu 界面は $a_{\text{Cu}}/4 = 0.09 \text{ nm}$, 上の Cu 相の下の Cu-Ti 界面は $a_{\text{Ti}}/\sqrt{3} = 0.17 \text{ nm}$ である. これらの他の条件は前章と同様である. 表 4.1.1 に使用した元素の 0.1K での表面エネルギー $E_s [\text{J}/\text{m}^2]$ (Ti, Co は Prismatic 面, Cu は (001) 面), 完全結晶での第一固有値 $\eta^{a(1)} [\text{GPa}]$, 引張方向の弾性係数 C_{33}' , 格子長さを示す.

Table 4.1.1 Surface energy $E_s [\text{J}/\text{m}^2]$ (Prismatic for hcp Co and Ti, (001) for fcc Cu), 1st eigenvalue $\eta^{a(1)} [\text{GPa}]$, elastic modulus in rotated coordinate $C_{33}' [\text{GPa}]$, and lattice length $[\text{nm}]$.

	Co	Ti	Cu
$E_s [\text{J}/\text{m}^2]$	2.08	1.51	1.53
$\eta^{a(1)} [\text{GPa}]$	65.3	36.7	47.5
$C_{33}' [\text{GPa}]$	286.4	163.0	169.6
Lattice length $[\text{nm}]$	0.251	0.294	0.362

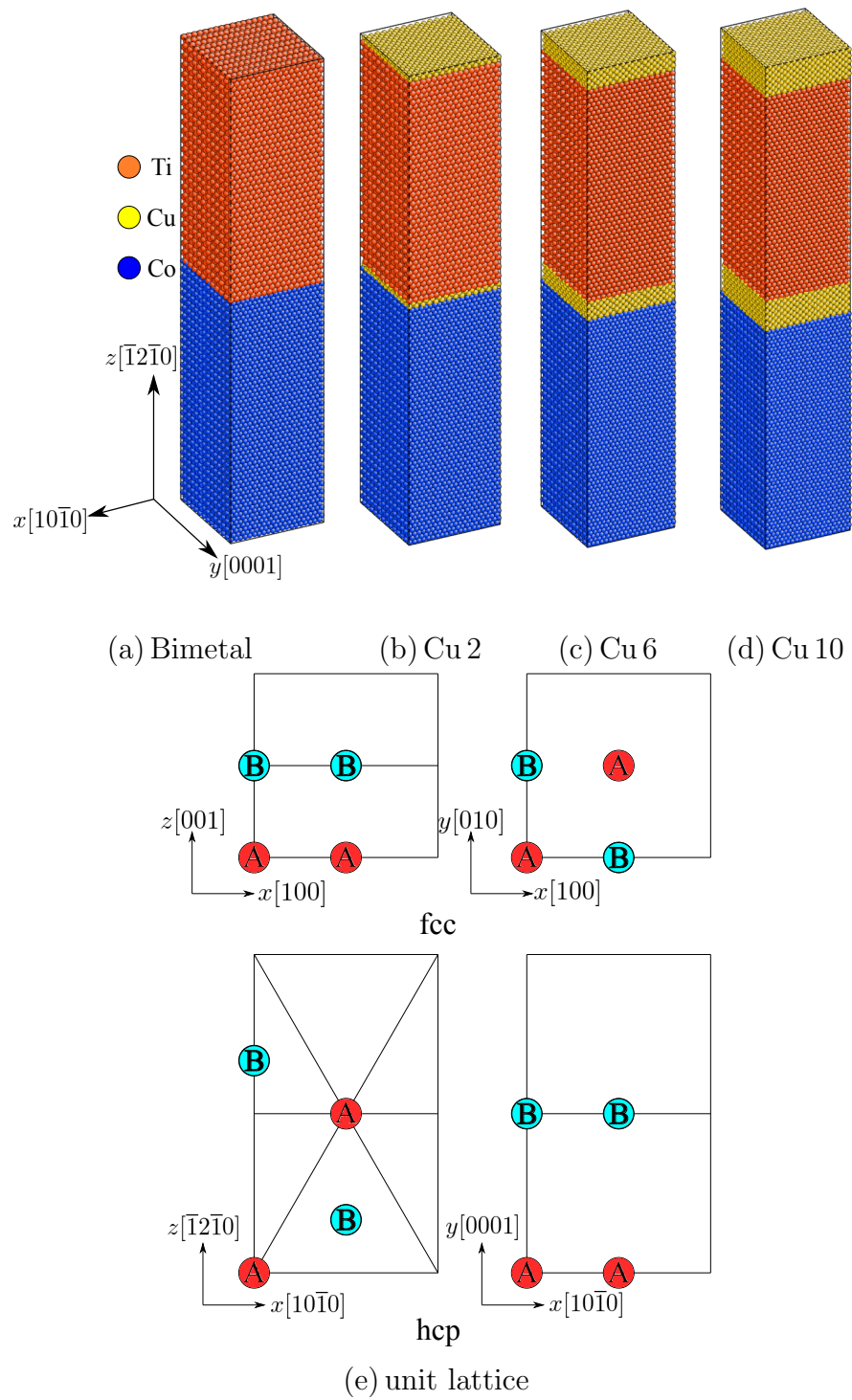


Fig. 4.1.1 Simulation models for Ti/Co Prismatic interface and Cu interlayer.

4.2 シミュレーション結果および考察

4.2.1 応力-ひずみ曲線

Fig. 4.2.1 にひずみ $\varepsilon_{zz}=0\sim 0.3$ の応力ひずみ曲線を示す。前章の応力ひずみ曲線 Fig. 3.2.1 で見られた $\varepsilon_{zz}=0.02$ 付近での階段状のステップはいずれの系でも見られない。また Bimetal のピークはひずみ $\varepsilon_{zz}=0.09$ ，最大応力 $\sigma_{zz}=12$ GPa で，前章と比べピークひずみ，最大応力ともに著しく低下した。Cu 中間層を含む系では，Cu 2 は Bimetal より高ひずみで同程度の最大応力を示し，Cu 6，Cu 10 と Cu 層が厚くなるにつれピークひずみ，最大応力が低下した。前章では Cu を含む系のピーク応力・ひずみがほぼ変わらなかったのと対照的である。

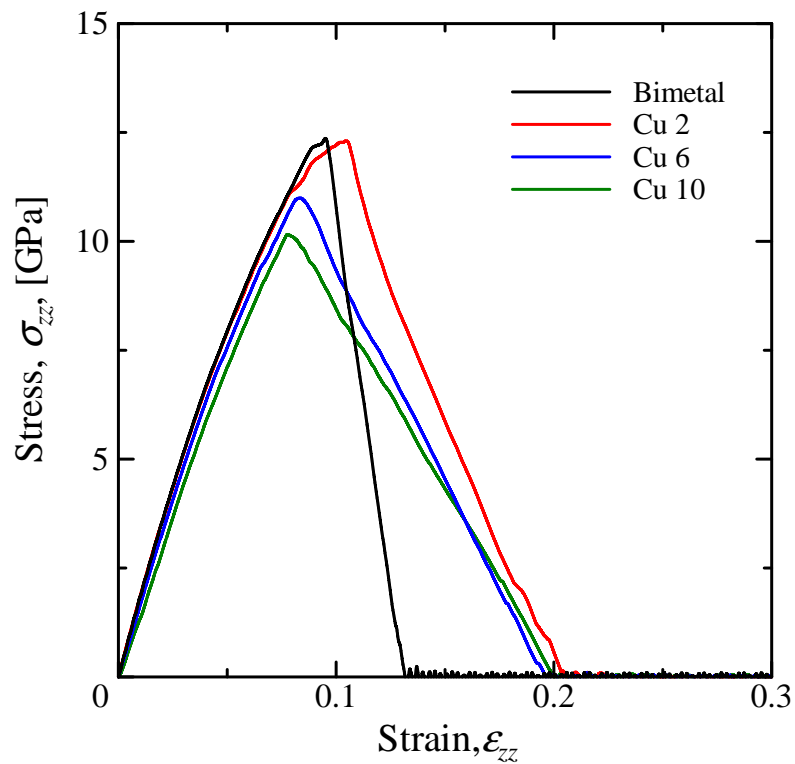


Fig. 4.2.1 Stress-strain curves.

4.2.2 破断の様子

Fig. 4.2.2~Fig. 4.2.2 に引張開始時，応力ピークでのスナップショットと， $\varepsilon_{zz}=0.3$ における破断の様子を示す．前章と異なるのは，Bimetalの破断の様相と Cu2 および Cu6の破断位置である．Bimetalの破断位置は前章同様，界面近傍の Ti 相であるが，界面から数原子分離れた Ti 相でへき開するように破断が生じた．Cu を含む系では，緩和計算終了時である $\varepsilon_{zz}=0.0$ の段階で中央の Cu 相が図上端の Cu 相と比べて fcc 構造が乱れており，原子同士の間隔も開いていることがわかる．Cu2 は前章では Ti 相で破断したが，柱面との中間層では中央の Cu 相にボイドが生じ，Ti-Cu 界面および界面近傍の Cu 相で破断した．破断面には Ti, Cu 原子が現れている．Cu6, Cu10 はどちらも Cu 相内で破断し，破断面上に Ti, Co 原子は存在しない．前章の Fig. 3.2.7 と同様に Ti, Co 相の Prismatic 表面に Cu を一原子面だけコートした系の表面エネルギーを計算した．その結果を表 4.2.1 に単体での単元系の表面エネルギーと合わせて示す．Cu を一原子面コートした Ti 相は表面エネルギーが 1.29 J/m^2 と前章と同様に最も低いが Cu コートした Co, および Co 表面のエネルギーは高いので Cu 二原子層が分離することはない．前章では Ti 相で破断したのに対して今回は界面でのへき離を生じたのは Ti の basal 面と Cu(001) の表面エネルギーの差が小さくなったためと考えられる．Cu6, Cu10 では Cu 相がバルクに近づくので前章と同様に乱れた Cu 相内部で破断した．

Table 4.2.1 Surface energy E_s [J/m^2].

	Co	Ti	Cu	Cu coated Co	Cu coated Ti
$E_s[\text{J/m}^2]$	2.08	1.51	1.53	1.83	1.29

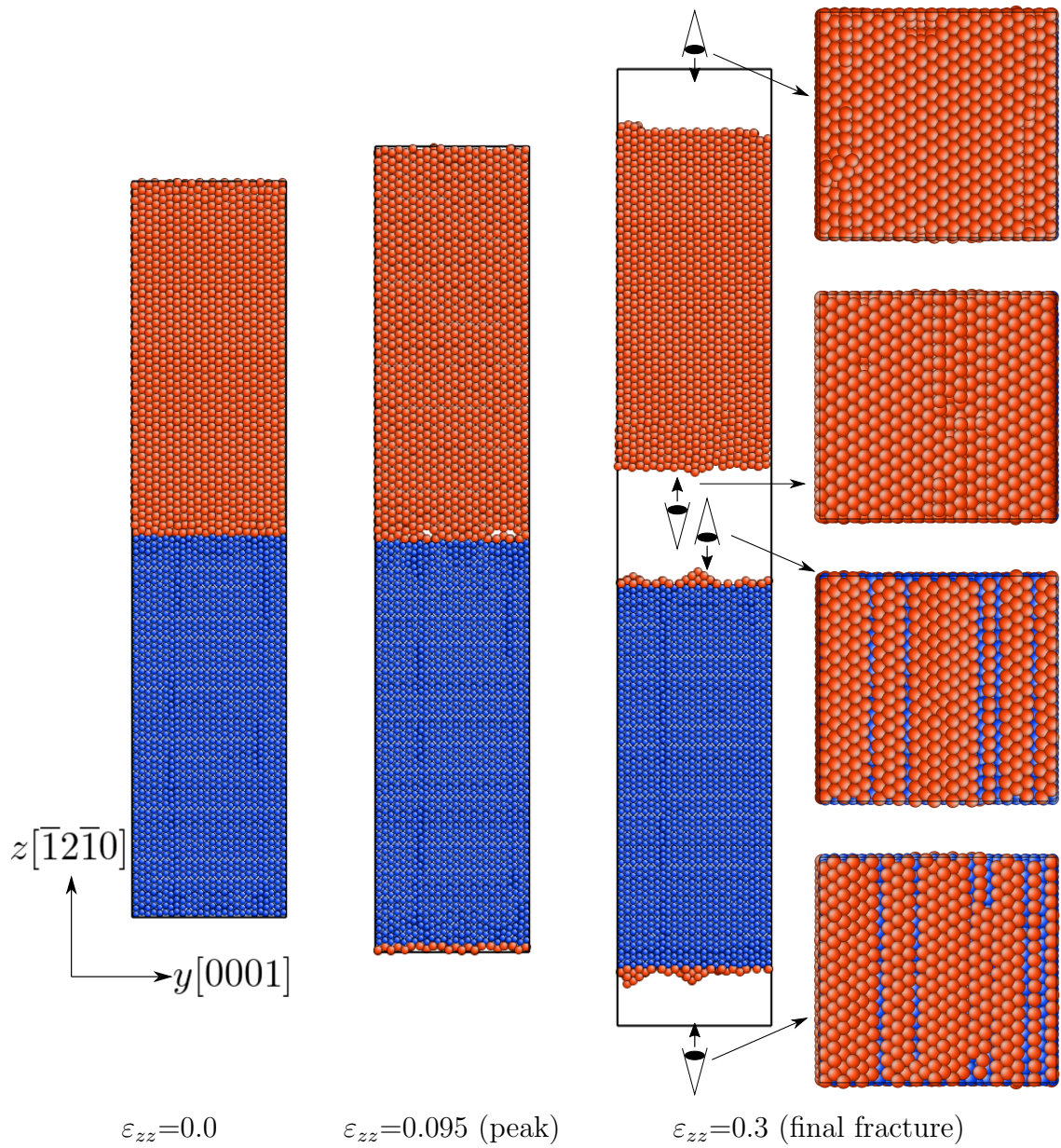


Fig. 4.2.2 Snapshots at $\varepsilon_{zz}=0.0$, stress-strain peak and final fracture morphology(Bimetal).

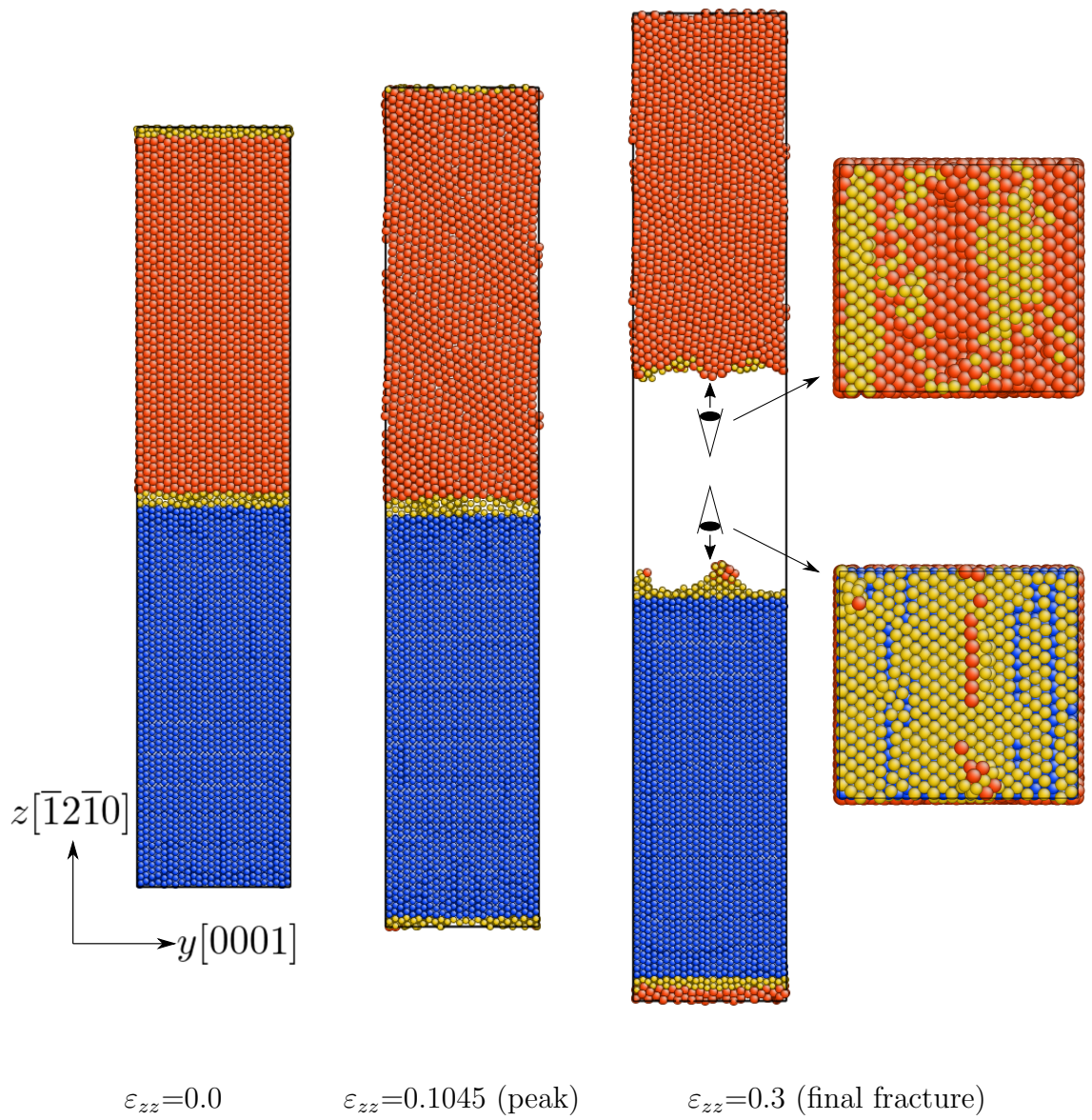


Fig. 4.2.3 Snapshots at $\varepsilon_{zz}=0.0$, stress-strain peak and final fracture morphology(Cu 2).

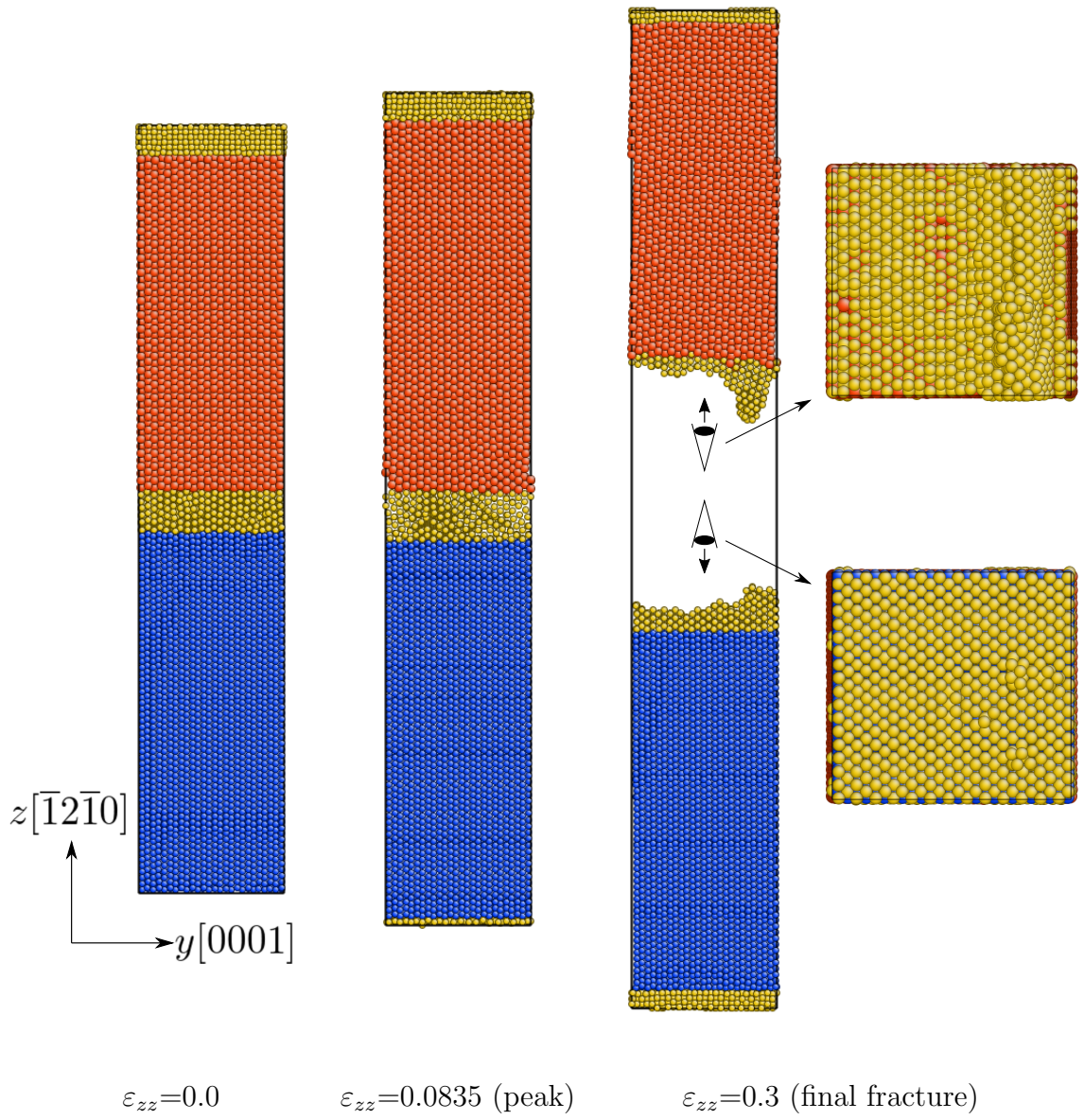


Fig. 4.2.4 Snapshots at $\varepsilon_{zz}=0.0$, stress-strain peak and final fracture morphology(Cu 6).

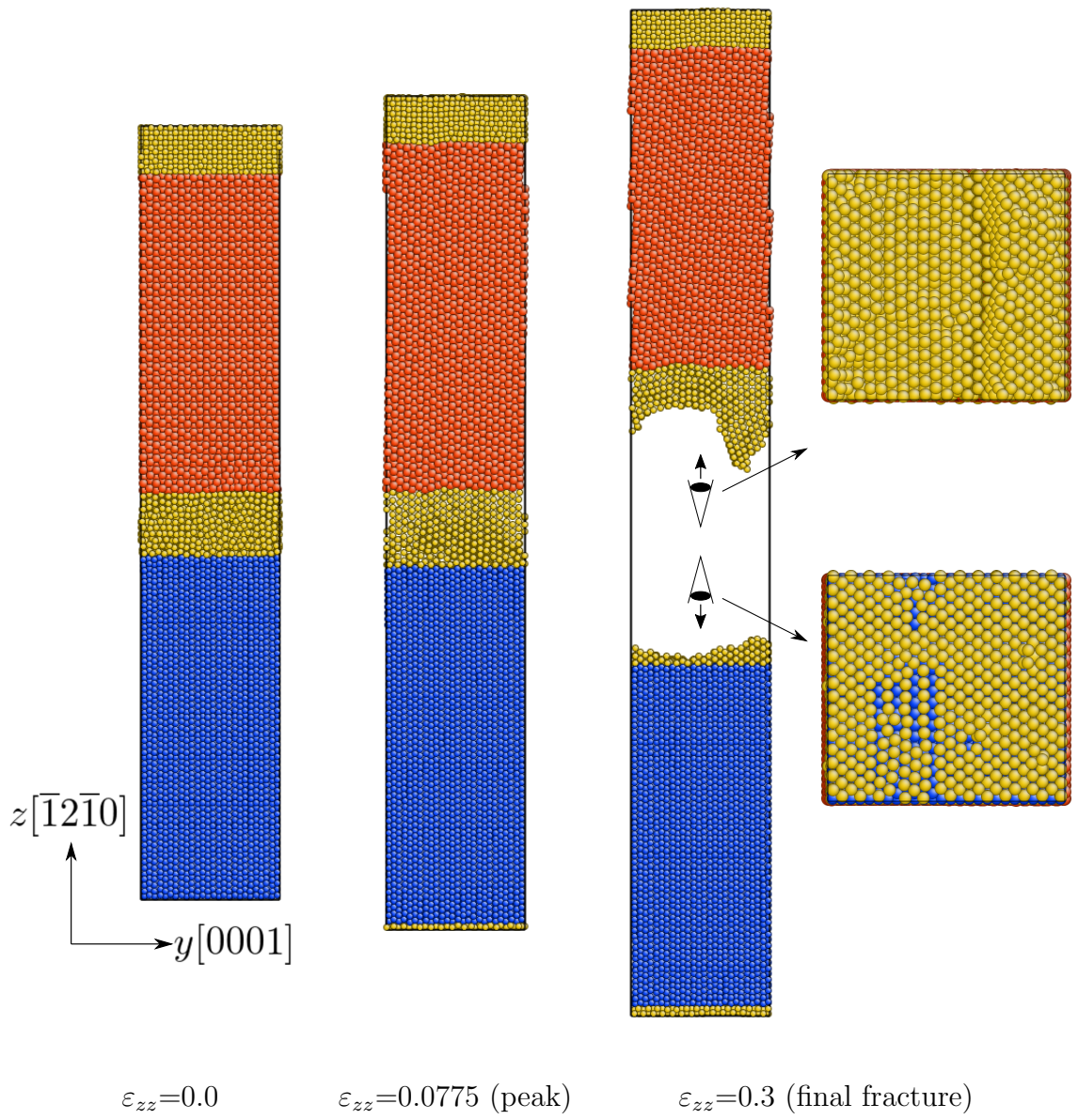


Fig. 4.2.5 Snapshots at $\varepsilon_{zz}=0.0$, stress-strain peak and final fracture morphology(Cu 10).

4.2.3 ボイド発生と $\eta^a < 0$ 原子の変形モード

Fig. 4.2.6～Fig. 4.2.9 にボイド発生時のスナップショットを示す． Fig. 3.2.8 同様，薄板状にスライスして表示している． Bimetal の Fig. 4.2.6 では，ボイドが周期境界部分 (Fig. 4.2.2 の上下端) にも生じていたため，見やすくするために $+1/4$ セル分 z 方向にシフトさせて表示している． Bimetal では界面近傍の Ti 相に小さなボイドが複数生じており，応力ピークである $\varepsilon_{zz}=0.095$ を迎えたのち，界面近傍の一部のボイドが急激に拡大して破断した． Cu2 の Fig. 4.2.7 は，前章では界面近傍の Ti 相に一点のみボイドが生じたのに対し，図中央の Cu 相が分離するようにボイドが発生した． その位置は図 (d) 中に○で示す二点であった． Cu6, Cu10 は中央の Cu 相内部にボイドが生じたが，ボイドの位置は Cu6 では Cu 相中央， Cu10 では Cu-Co 界面の近傍であった．

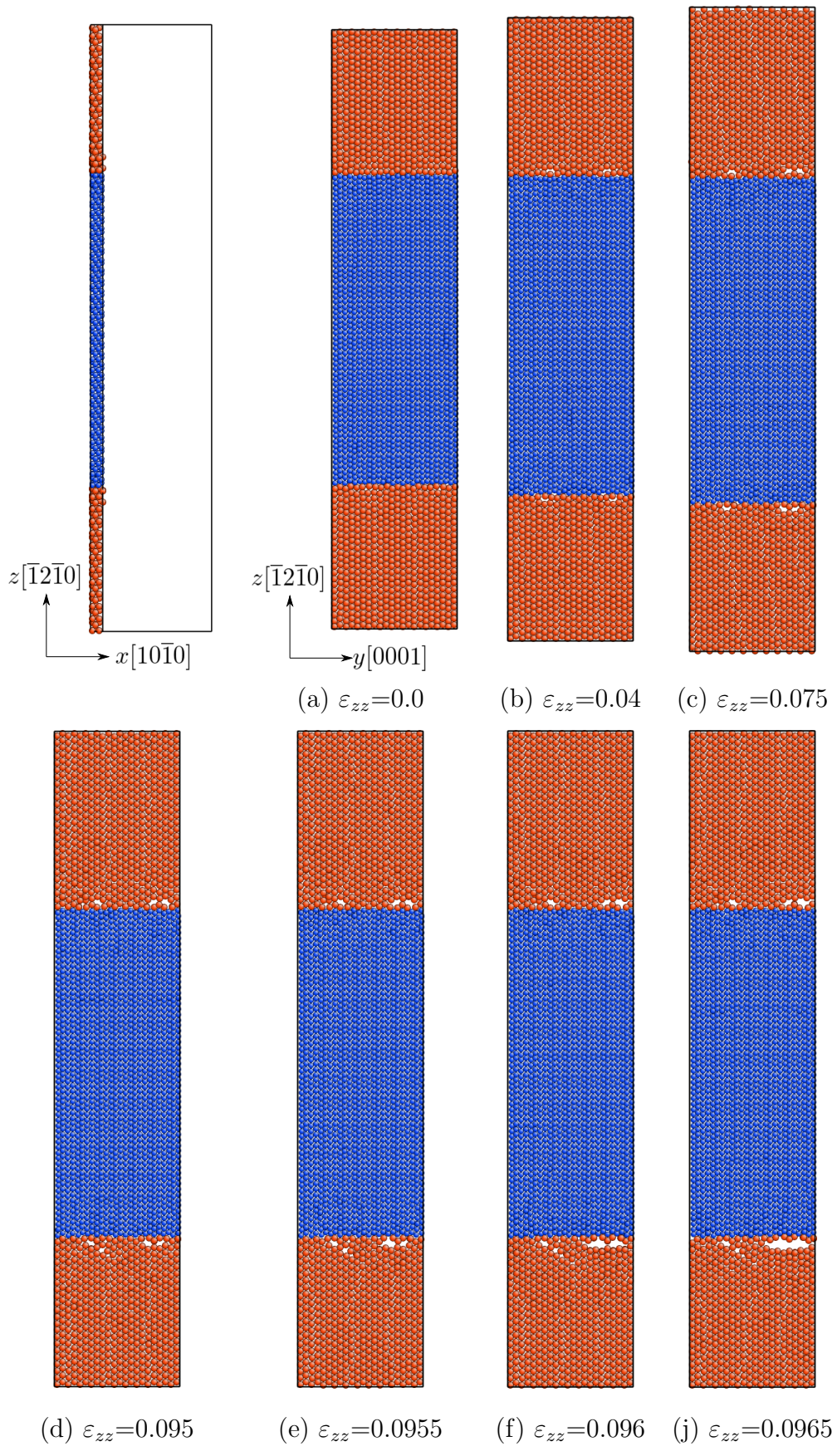


Fig. 4.2.6 Void nucleation process (Bimetal).

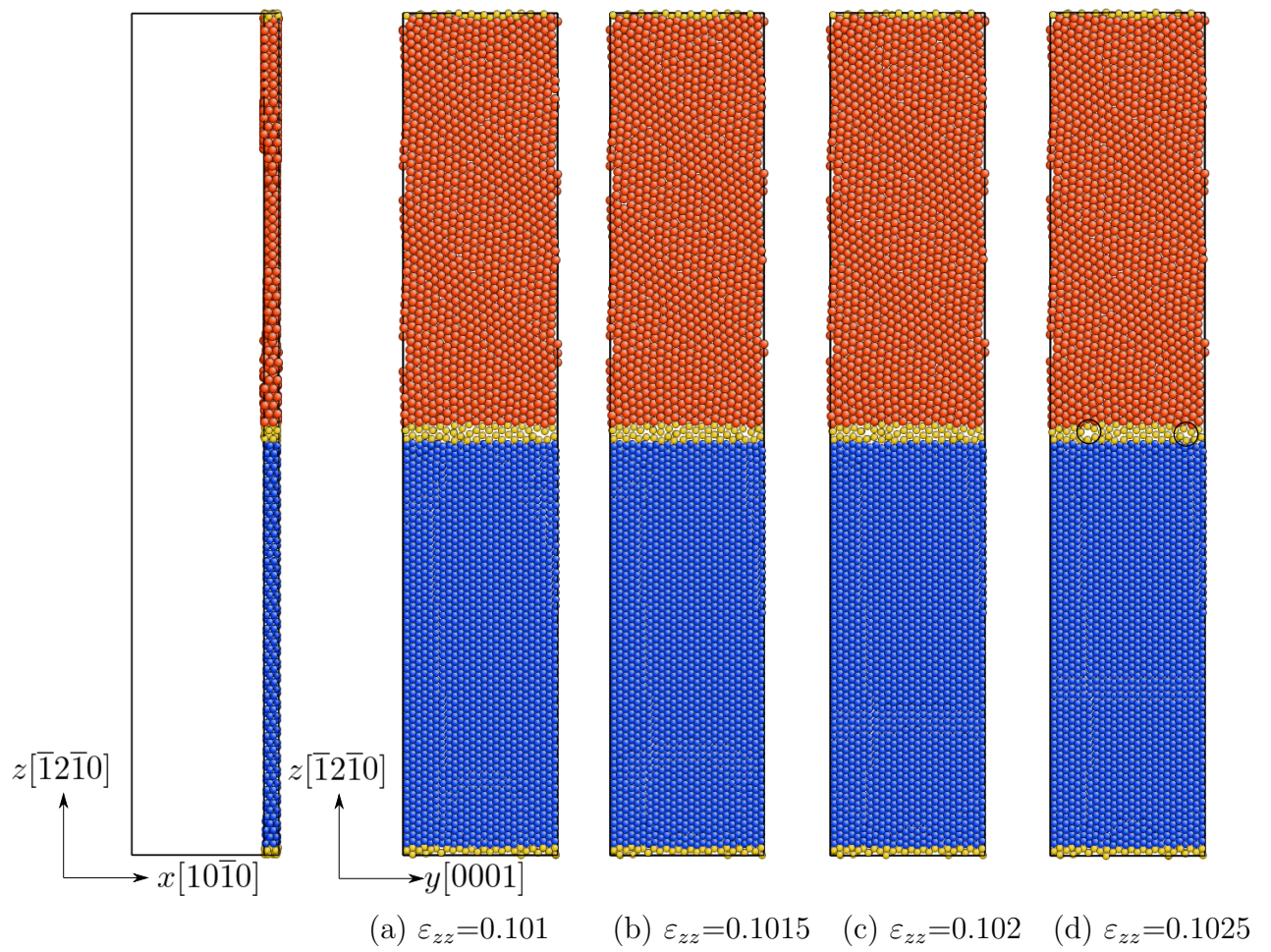


Fig. 4.2.7 Void nucleation process (Cu 2).

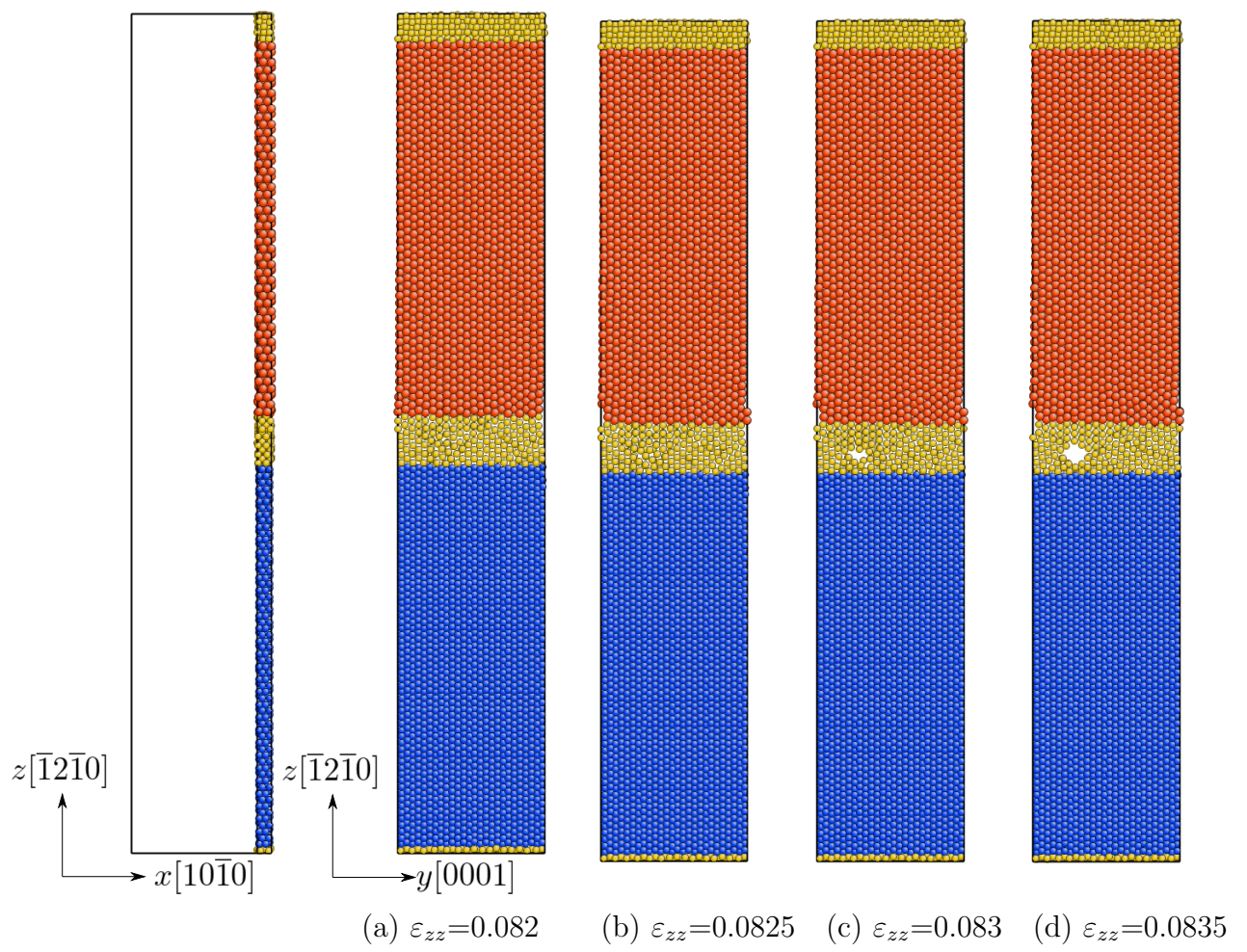


Fig. 4.2.8 Void nucleation process (Cu 6).

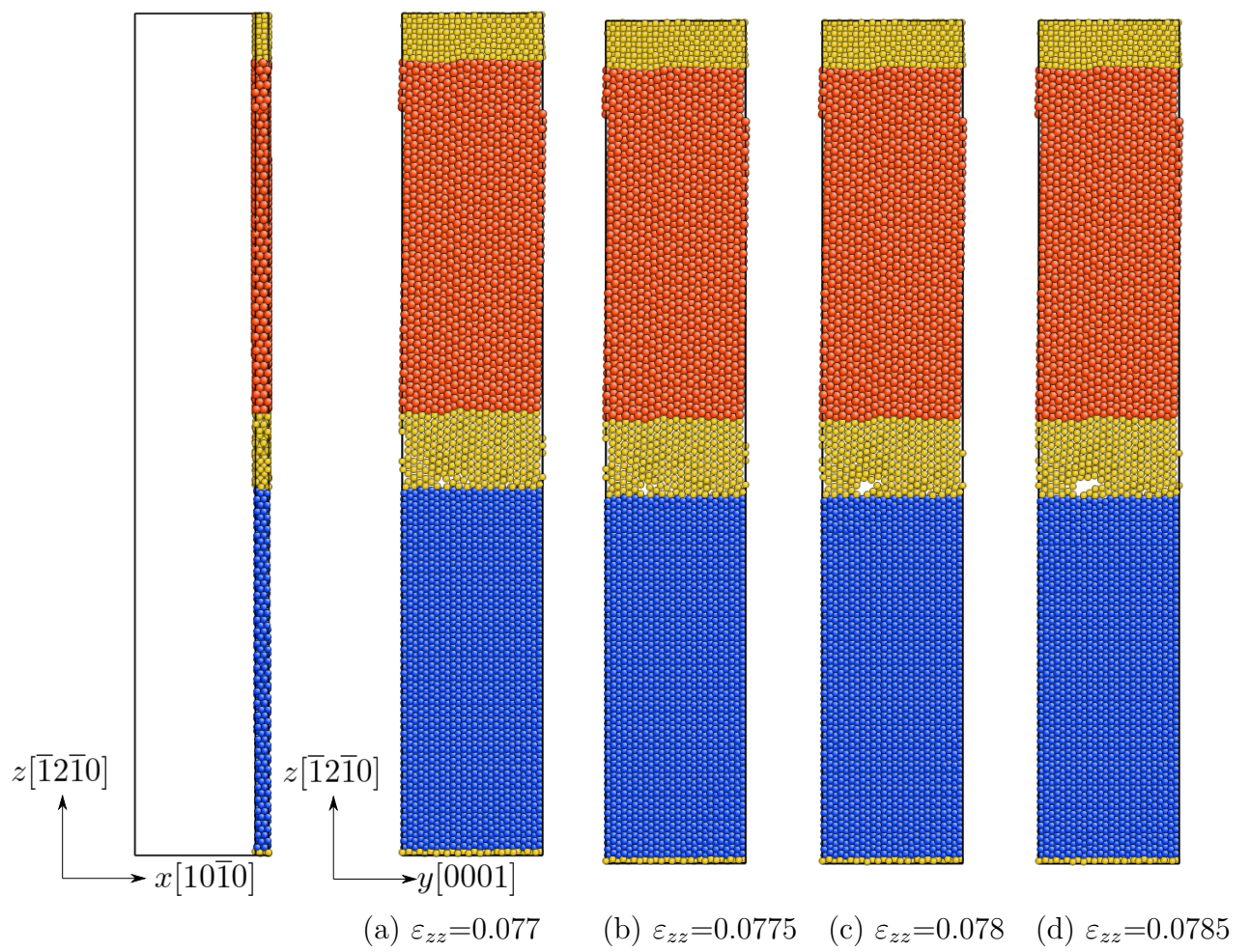


Fig. 4.2.9 Void nucleation process (Cu 10).

Bimetal の Fig. 4.2.6 の (a)~(c) のスナップショットを第一固有値 $\eta^{a(1)}$ の正負によって色分けした図と $\eta^{a(1)} < 0$ 原子の固有ベクトルを Fig. 4.2.10 に示す．引張前から界面近傍の Ti 相に $\eta^{a(1)} < 0$ 原子が少数存在し，ボイドが発生したのはこれらの位置からであった．Fig. 4.2.11 は同じ Bimetal で破断時に拡大する Fig. 4.2.6 の (e), (f) の $\eta^{a(1)} < 0$ 原子と不安定モードである．拡大図で示した右側の，破断直前に広がるボイド部分では，ボイドが広がろうとする界面垂直に近い大きな変形モードが確認できる．なお第二固有値も調べたが負の固有値を持つ原子は確認できなかった．

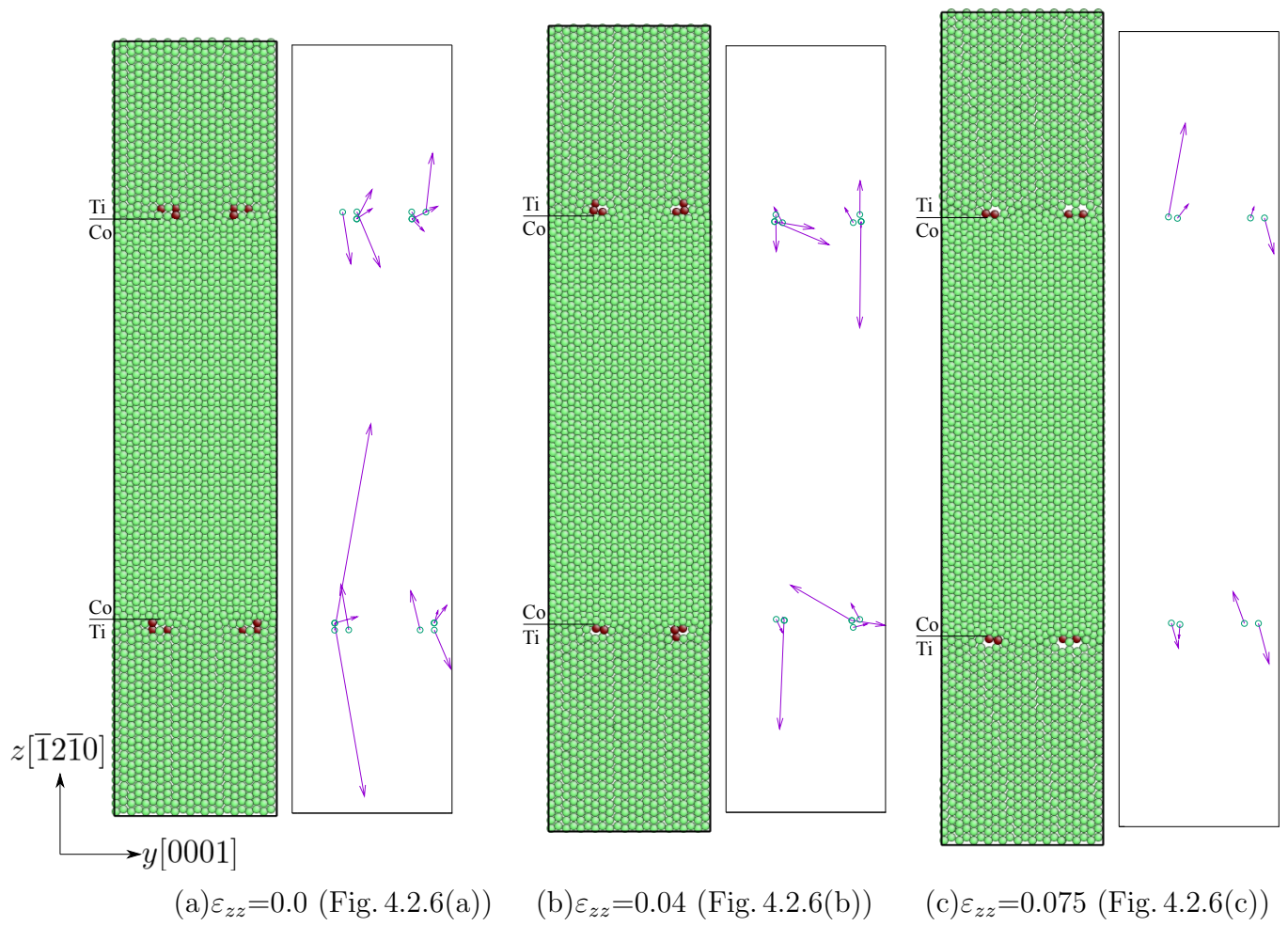
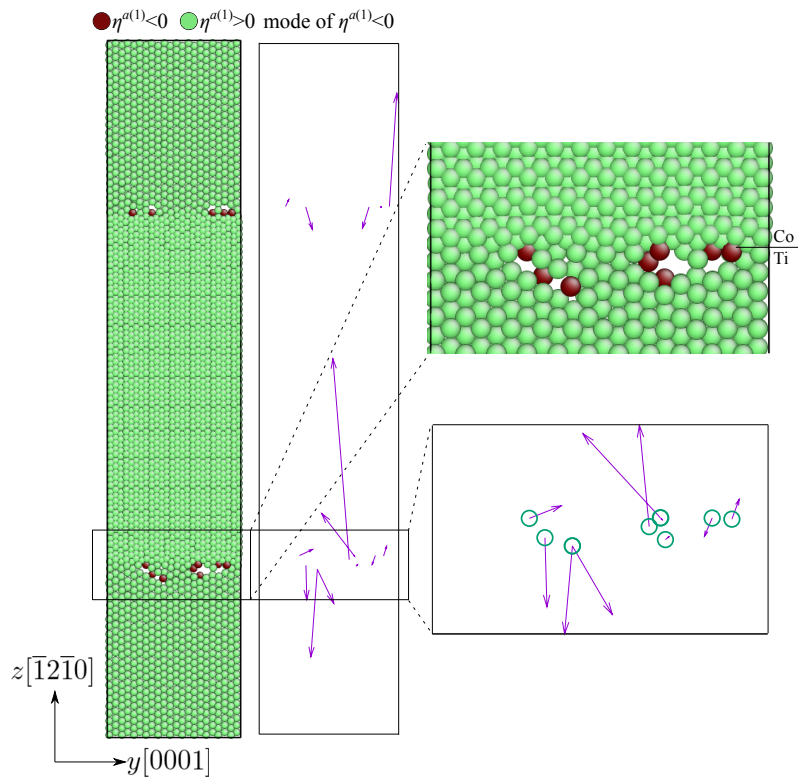
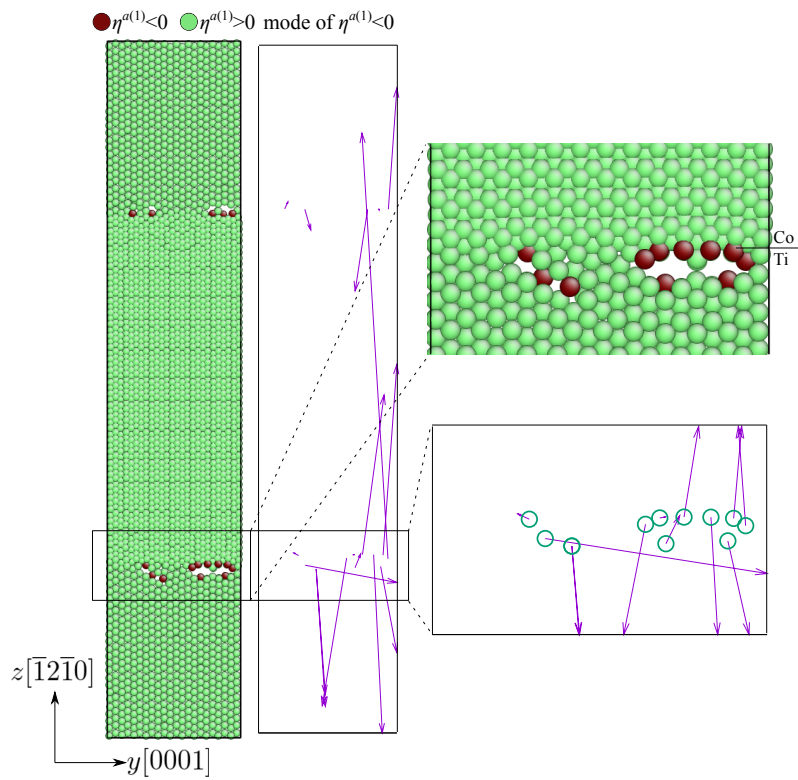


Fig. 4.2.10 Distribution of $\eta^a < 0$ atoms (Bimetal).



(a) $\varepsilon_{zz} = 0.0955$ (Fig. 4.2.6(e))



(b) $\varepsilon_{zz} = 0.096$ (Fig. 4.2.6(f))

Fig. 4.2.11 Distribution of $\eta^a < 0$ atoms and maximum shear direction at void nucleation (Bimetal).

Cu2ではTi相内の転位発生・移動と双晶形成が確認されたので Fig. 4.2.12に $\eta^{a(1)}$ の正負による色分けと $\eta^{a(1)} < 0$ 原子のみを表示した図で示す。ボイド発生の図と異なり、全原子を表示している。図中に矢印で示した負の原子が転位芯に対応し、 60° 方向の柱面を移動している。このようなTi相中の $\eta^{a(1)} < 0$ 原子は他の系では見られていない。図(c)ではTi相に縞状に結晶方位が異なる領域が確認され、双晶境界を形成している。Cu2のボイド発生時のスナップショット Fig. 4.2.7(b), (c)を、 $\eta^{a(1)}$, $\eta^{a(2)}$ の正負で着色した図と対応する変形モードを Fig. 4.2.13に示した。先述の転位芯による $\eta^{a(1)} < 0$ 原子の固有値はCu相のそれに比べて小さいため矢印は点として表示されている。Cu相は第二固有値まで負となっており、図(b)の拡大図左に見られる初期ボイドの左端に非常に大きな界面垂直方向の変形モードが確認できる。

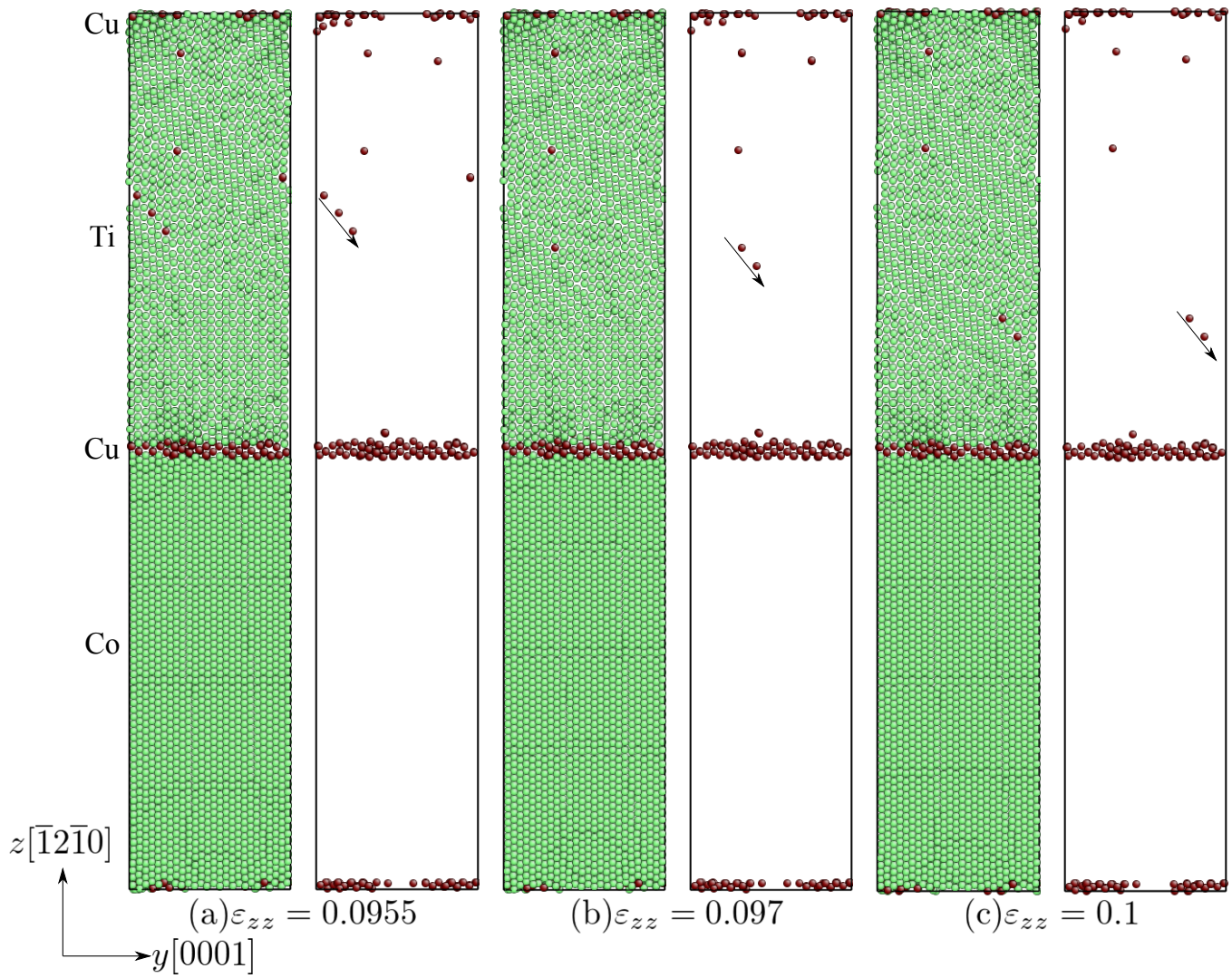
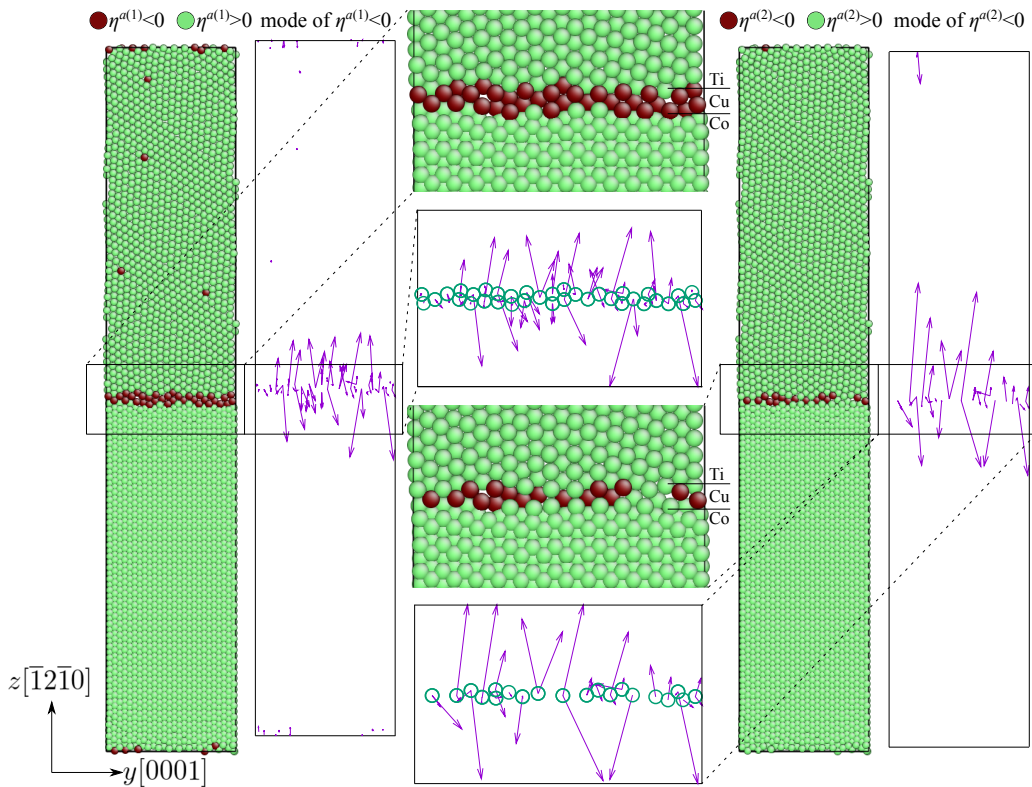
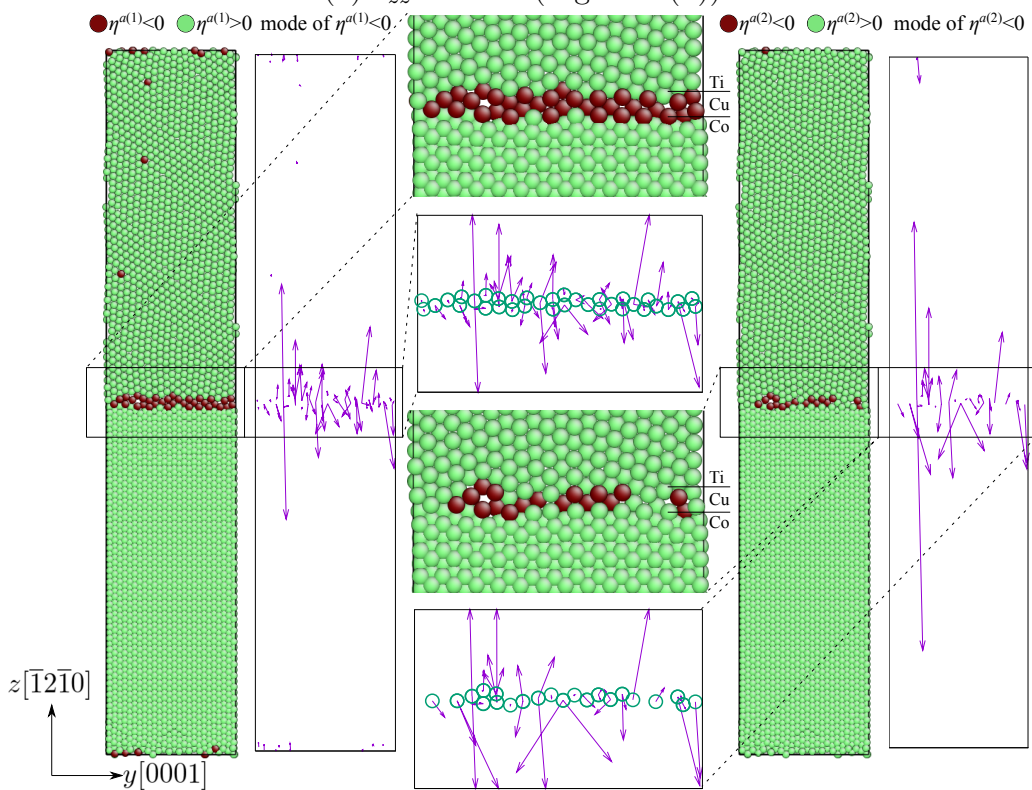


Fig. 4.2.12 Distribution of $\eta^a < 0$ atoms and dislocation slide in Ti phase during $\epsilon_{zz}=0.0995 \sim 0.1$ (Cu2).



(a) $\varepsilon_{zz} = 0.1015$ (Fig. 4.2.7(b))



(b) $\varepsilon_{zz} = 0.102$ (Fig. 4.2.7(c))

Fig. 4.2.13 Distribution of $\eta^a < 0$ atoms and maximum shear direction at void nucleation (Cu 2).

Cu6とCu10のボイド発生図 Fig. 4.2.8(c), Fig. 4.2.9(c) について, 第四固有値まで負の原子が確認されたので各固有値の負の原子分布とその固有ベクトルを Fig. 4.2.14 と Fig. 4.2.15 に示す. いずれも周期境界部の Cu 相より中央の Cu 相に第三, 四固有値まで負になった原子が認められ, 初期配置の界面すき間の差が著しい違いをもたらしていることは今後検討すべきと考える. ボイド開口部には第四固有値まで大きな変形モードが存在する.

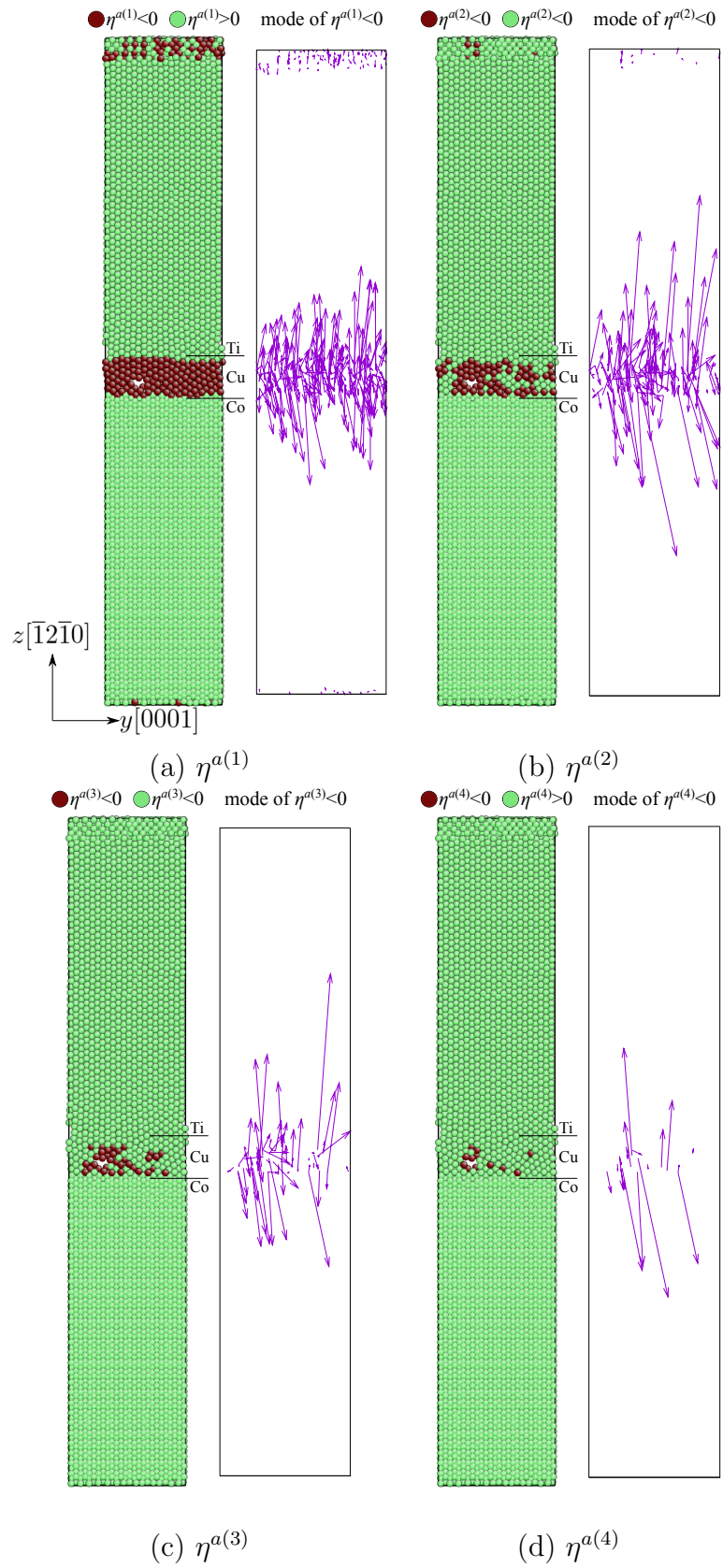


Fig. 4.2.14 Distribution of $\eta^a < 0$ atoms and maximum shear direction at void nucleation (Cu6, $\varepsilon_{zz}=0.083$, Fig.4.2.8(c)).

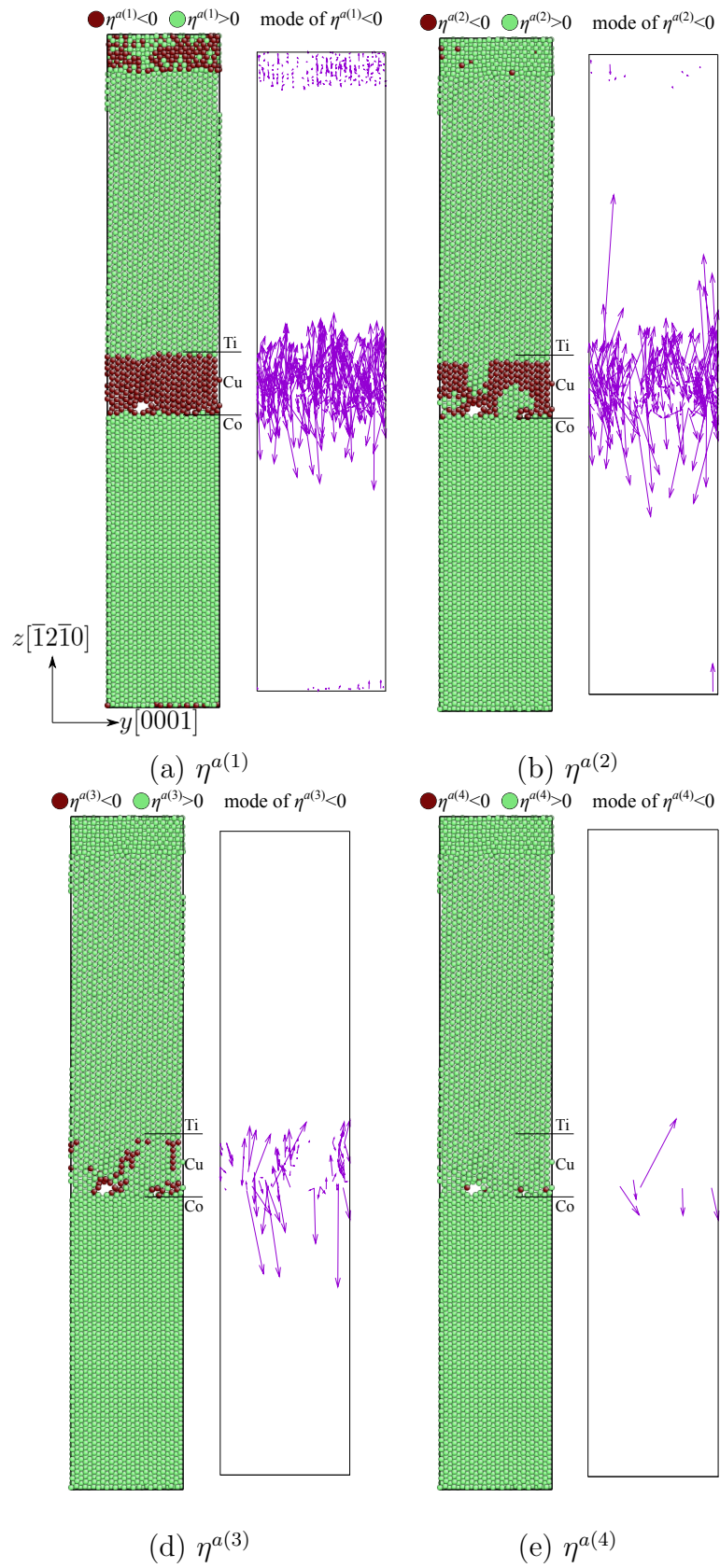


Fig. 4.2.15 Distribution of $\eta^a < 0$ atoms and maximum shear direction at void nucleation (Cu 10, $\varepsilon_{zz}=0.078$, Fig. 4.2.9(c)).

第5章 結言

異種金属界面の強度を表面エネルギーと原子弾性剛性係数 B_{ij}^a の固有値から議論する研究の一つとして, basal 面同士, Prismatic 面同士で接合した Co / Ti 無限積層平板 (Bimetal), および Co / Ti 界面に第三元素の層として fcc(001) 面の Cu を 2 層, 6 層, 10 層積層させた構造 (Cu 2, Cu 6, Cu 10) に界面垂直方向に引張るシミュレーションを EAM ポテンシャルにより行った.

3 章では basal 面で接合した界面と Cu 中間層のシミュレーションを行った. その結果,

1. Bimetal の応力ピークは $\varepsilon_{zz}=0.121$ で $\sigma_{zz}=17$ GPa であったのに対し, Cu 中間層を加えた系ではいずれも低下し $\varepsilon_{zz}=0.08$, $\sigma_{zz}=11$ GPa 程度となった.
2. いずれの系も $\varepsilon_{zz}=0.02$ 近傍で小さな応力低下を示したが, Bimetal は界面近傍の Ti 相での変形吸収限界, Cu を含む系では Cu 相での変形吸収限界によるものであり, その後 Ti 相全体へのひずみの再分配を生じて再び応力上昇した.
3. Ti の表面エネルギーは Co より低いため Bimetal は Ti 相内で破断した. Cu 2 でも Cu が分離することはなくやはり Ti 相で破断した. Co および Ti バルクに Cu 一原子層をコートした表面エネルギーを計算した結果, 後者は Co, Ti, Cu のどの表面エネルギーより低いものの, 前者が Co 表面に次いで高いため Cu 原子面が分離するような破面は生じず Ti 相で破断したと考える.
4. Cu 6, Cu 10 は Cu 相で破断した. Cu は Ti より (001) 表面エネルギーはわずかに高いが, 弾性係数は Cu の C_{11} は Ti の C_{33} より小さいため Cu 相の塑性変形が支配的になり Cu 相で破断したものとする.

5. 破断初期に生じるボイドは、Bimetal では界面近傍の Ti 相の複数の箇所から発生し、Cu を含む系では Cu 2 は Ti-Cu 界面近傍の Ti 相内に、Cu 6, Cu 10 では Ti-Cu 界面近傍の Cu 相内に一箇所発生して大きく成長した。
6. 5. のボイド発生を B_{ij}^a の負の固有値とその固有ベクトルで議論した。Bimetal では Co に隣接する Ti 相原子に $\eta^{a(1)} < 0$ 原子が多くみられ、その固有ベクトル $\{\Delta\varepsilon_1, \dots, \Delta\varepsilon_6\} = \{\Delta\varepsilon_{xx}, \dots, \Delta\gamma_{xy}\}$ から算出した最大せん断方向（不安定モード）は界面垂直に近い方向である。またボイドが発生すると端部に大きな不安定モードが認められた。
7. Cu を含む系では第 3～第 5 固有値まで負となる原子が認められた。いずれのモードも引張方向に平行（界面に垂直）に近く、特にアモルファス状となっていた Cu 10 では多くの原子が第 4 固有値まで負となっていた。

4 章では hcp の接合面を Prismatic 面に変更し、同様の検討を行った。その結果を以下に示す。

8. Bimetal の応力ピークは $\varepsilon_{zz}=0.09$ で $\sigma_{zz}=12$ GPa と basal 面の場合と比べ低下した。Cu 中間層を加えた系では前章と異なり Cu 相が厚くなるほどピークひずみ、最大応力が低下する傾向が認められた。また前章の 2. の界面近傍の再構成による応力停滞は生じなかった。
9. Bimetal は 3 章同様 Ti 相で破断した。Cu 2 は 3 章と異なり Ti/Cu 界面で破断した。理由として Prismatic 表面の Ti と (001) 面の Cu の表面エネルギー差が小さくなったことがあげられる。Cu 6, 10 は 3 章同様 Cu で破断した。
10. 3 章同様にボイド発生箇所を、 $\eta^a < 0$ の原子とその変形モードから議論した。Bimetal ではやはり Co に接する Ti 原子に $\eta^{a(1)} < 0$ 原子が見られ、Cu を含む系では乱れた Cu 相に第二固有値以上も負となった原子が存在し、ボイドが発生するとその端部に大きな変形モードが認められた。

界面のような構造不均一を含み、かつすべり変形をともなう今回のボイド発生は、Mgき裂先端で見られたような明確な開口モード⁽¹⁷⁾は見られなかった。その理由として、今回のボイド発生が主に塑性変形によるものであり、原子面間のへき開によるためではないことがあげられる。

参考文献

- (1) Yashiro, K., et al., *Materials Transactions*, Vol.59, Issue 11, (2018), pp.1753-1760.
- (2) Yashiro, K., *Philosophical Transactions of the Royal Society, A*, (2021), 20200124.
- (3) Chung, C. Y., et al., *Materials Letters*, Vol.60 Issue 8, (2006), pp.1063-1067.
- (4) Chen, S. D., et al., *Computational Materials Science*, Vol.61, (2012), pp.239-242.
- (5) Fensin, S. J., et al., *AIP Conference Proceedings*, Vol.1793, (2017), 070017.
- (6) Zhang, T. T., et al., *Acta Metallurgica Sinica*, Vol.30, (2017), pp.983-991.
- (7) 上田顯, コンピュータシミュレーション, 朝倉書店 (1990).
- (8) 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).
- (9) 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).
- (10) Zhou, X. W., et al., *Physical Review B***69**, 144113, (2004).
- (11) Zhou, X. W., et al., *Physical Review B***69**, 035402, (2004)
- (12) Zhou, X. W., et al., *Acta Materialia*. **49**(19), pp.4005-4015, (2001).
- (13) Nosé, S., *The Journal of Chemical Physics*, **81** (1), 511-519(1984).

- (14) Wallace, D. C., Thermodynamics of Crystals, Wiley, Newyork(1972).
- (15) Wang, J., et al, Physical Review Lettes, **71** (25) , 4182–4185(1993).
- (16) Wang, J., et al, Physical Review B, **52** (17)
- (17) Yashiro, K., Computational Materials Science, Vol.131, (2017), pp.220-229.

謝辞

本研究を進めるにあたり，無知無学な著者に対し多くのご指導を頂いた屋代如月教授に心より御礼申し上げます。研究に関して様々な視点からご助言を頂いた内藤圭史助教にも心から感謝致します。また共に研究を進め，切磋琢磨した河合克真君，鈴木皓生君，中村和康君，数多くのアドバイスをいただいた研究室の後輩たちに御礼申し上げます。ありがとうございました。