

修士論文

(題目)

第一原理計算による
各種金属の格子不安定解析及び
異種金属界面エネルギー評価

令和2年度

岐阜大学大学院
自然科学技術研究科 修士課程
物質・ものづくり工学専攻

氏名 鈴木 皓生

目次

1	緒言	1
2	第一原理計算の概要	4
2.1	密度汎関数法による第一原理計算	4
2.2	逆格子空間	5
2.3	弾性剛性係数による格子不安定性評価	6
3	単一金属元素の特性評価	8
3.1	解析条件	8
3.1.1	平衡点における弾性係数の評価	8
3.1.2	表面エネルギー計算	10
3.1.3	単軸引張解析	12
3.2	解析結果と考察	13
3.2.1	平衡状態での弾性係数	13
3.2.2	平衡状態での第一固有値	19
3.2.3	(001)面の表面エネルギー	22
3.2.4	単軸引張解析	24
4	異種金属界面エネルギーの評価と第三元素の影響	36
4.1	解析条件	36
4.2	解析結果と考察	40
5	結言	45
	参考文献	47
	謝辞	49

1 緒言

異種金属材料の接合界面として、自動車部品などの耐摩耗性や防錆性の向上を目的としためっき、高温下においても機能を維持させるため切削工具や金型などに施す耐熱コーティング、電子部品に導電性を付加するはんだ接合などがある。はく離によって付加した特性が失われることを防ぐため、例えばめっきではZnを用いたジンケート処理やクロム酸エッチングなどの前処理工程を行い、界面の密着性を高めている。界面の密着性評価について様々な試験法が用いられている。岡本ら⁽¹⁾⁻⁽³⁾はCu基盤にPd, Ni, Au, Agのめっきを施し、めっき膜厚変化から密着性を評価をしている。また、J.Chenら⁽⁴⁾はコーティング材に用いられる密着強度評価試験のレビューを行い、特にサブミクロンのコーティング薄膜の試験に焦点をあてている。長瀧ら⁽⁵⁾はテープ試験、曲げ試験、熱衝撃試験などのめっき被膜に用いられる各種試験による密着強度の相関について述べている。見山⁽⁶⁾らは無電解ニッケル/金めっきに表層の応力状態から接合強度に及ぼす影響を調べている。Vermaら⁽⁷⁾はTi/鋼のひずみ速度を変化させたインデンテーション試験を行い、界面付近の材料の変形挙動を評価している。X.Chen⁽⁸⁾らはインデンテーション試験、スクラッチ試験、レーザー誘起熱衝撃試験、ブリストア試験など、基盤とコーティング材の密着性評価に用いられる最小破壊試験（≒非破壊試験）のレビューをしている。

近年ではナノレベルで実験的に界面の強度を評価する試みも多々行われており、澄川ら⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾はSiにCu膜をコーティングしたナノカンチレバーによる繰り返し曲げ試験を行って界面特性を議論している。3次元アトムプローブトモグラフィー（APT）によってAFMチップ先端にコーティングしたCuPtの構造も調べられている。⁽¹²⁾しかしながら、ナノレベルの界面の切り出しなどには技術を要し、原子レベルでの界面強度評価は依然として困難である。一方、原子レベルでの計算科学的な界面評価方法として分子動力学法や第一原理計算などがある。特に第一原理計算は、量子力学（第一原理）に基づき、電子の波動方程式を満たしながら原子核の運動方程式を解き物性を予測する事ができ、分子動力学で扱うことのできない酸素などを含む系の

検討ができる⁽¹³⁾。第一原理計算による界面の研究として、Tuocら⁽¹⁴⁾はGa₂N/Si界面の接合性を検討している。Wangら⁽¹⁵⁾はSiC/Ti₃SiC₂の界面最適構造及び電子構造の特定を試みている。Caoら⁽¹⁶⁾はAlN/Alの表面再構成を検討している。Wangら⁽¹⁷⁾はAl/Ag及びAl/Au界面での電子的挙動と金属の電荷移動の解明を検討している。

我々の研究グループでは、Al合金へのNiめっきの界面強度の基礎的知見を得るためにNi/Al界面を理想化した分子動力学シミュレーションを行っている⁽¹⁸⁾。その結果、界面で剥離することはなく、表面エネルギーと弾性係数がNiの半分程度のAl相側で必ず破断するというシンプルな結論を見出した。この知見を基に、さらにFe/W, Fe/Ni, Fe/Co, Ti/Mgの界面き裂のMDシミュレーションを行って、き裂は界面を進展せず基本的には表面エネルギーの低い相側を進行することを確認している⁽¹⁹⁾。一方、Fe/Ni界面ではNiの方が表面エネルギー及び弾性係数がFeよりわずかに高いにも関わらずNi相側で破断しており、その理由としてミスフィット下でNiとFeの力学状態が無負荷のそれと異なっていることを指摘している。すなわち、無負荷の弾性係数や表面エネルギーだけでは不十分で、外力下での力学特性変化を考慮した界面強度評価が必要と考える。

格子不安定性は1970年代に提案された概念で、外力下の結晶の安定性をエネルギーの2階微分の正值性で議論するものである⁽²⁰⁾。1993年にWangらがMD計算における原子の熱揺動による内部不均一性をとり入れるため弾性剛性係数 $B_{ij} = \Delta\sigma_i / \Delta\varepsilon_j$ による評価を提案した^{(21),(22)}。ここで指標 i, j はVoigt指標であり、 $i, j=1 \sim 6=xx, yy, zz, yz, zx, xy$ である。我々のグループではこの基準を個々の原子に適用した原子弾性剛性係数 B_{ij}^α による評価を提案しており、 B_{ij}^α の固有値（固有方程式 $B_{ij}^\alpha \Delta\varepsilon_j = \eta^\alpha \Delta\varepsilon_i$ の6つの解）と固有ベクトルで局所の安定性や変形モードを議論している。先のFe/Ni界面の例ではミスフィットひずみによりFe/Ni積層構造中でNiのバルク部の第一固有値が低下していることを明らかにしている⁽¹⁹⁾。

本研究では、界面強度評価の基礎とすべく、第一原理計算により様々な純金属の無負荷平衡状態での表面エネルギー及び弾性係数を評価するとともに、単軸引張変

形での格子不安定解析を行って負の固有値が発生する安定限界ひずみを算出した。
さらに異種金属の界面構造を直接評価するものとして、界面エネルギーの直接評価、
ならびに第三元素添加による表面・界面エネルギーの変化について議論した。

2 第一原理計算の概要

2.1 密度汎関数法による第一原理計算

VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) ⁽²³⁾ は波動関数に周期性のある平面波を用いたバルク材料向きの第一原理分子動力学シミュレーションパッケージである。系のエネルギーが電子密度の汎関数で与えられるとする密度関数法 (Density functional theory ; DFT) , ならびに, 与えられた原子核配置に対して電子が常に基底状態を取るとする断熱近似に基づいている。変分原理より, 電子密度 ρ を変数とする系のエネルギーの最小値を求めることは, 第一変分が 0 になる電子密度を求める問題に帰着される。本来, 電子は一個一個区別することはできないが, 電子間の多体相互作用を厳密に取り扱うことは不可能なので, \mathbf{r} の位置にある電子が他の電子から受ける相互作用がその位置の電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ で表させるとする局所密度近似 (Local density approximation ; LDA) を導入すると, 変分原理より以下の一電子シュレディンガー方程式 (Kohn-sham 方程式 ⁽²⁴⁾) が得られる。

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r})\right]\psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i\psi_i(\mathbf{r}) \quad (2.1)$$

固有値 ε_i は準位 i のエネルギー, $\psi_i(\mathbf{r})$ はその準位の電子状態を表す波動関数であり, 固有ベクトルに対応する。固有方程式の $[\]$ 内はハミルトニアン演算子であり, 第一項が電子の運動エネルギーのポテンシャル, 第二項は次の有効一電子ポテンシャルとなる。

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}' - \mathbf{r}|} d\mathbf{r}' + \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (2.2)$$

右辺第一項は原子核 (内殻電子を陽に扱わない場合はイオン) が作る外場ポテンシャル, 第二項は電子が他の電子から受けるクーロン相互作用, 第三項は局所密度近似による多体効果の補正をする交換相関項である。LDA ではこの交換相関項を局所電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ で表現するが, 電子密度が急激に変化する場合などは誤差が大きくなる。そこで交換相関項に密度勾配を取り入れた一般化密度勾配近似 (Generalized

gradient approximation ; GGA⁽²⁵⁾) が提案されており, 本研究でも採用している. 電子密度 $\rho(\mathbf{r})$ は電子を見出す確率として波動関数のノルムから以下で与えられる.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^{\text{occ}} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.3)$$

ここで occ はエネルギーが低い準位から系内の電子数が占有する準位まで取することを意味する. 式 (2.2) には式 (2.1) を解かなければ得られない $\rho(\mathbf{r})$ が含まれているため, 最初は $\rho(\mathbf{r})$ を仮定して固有方程式を解き, 得られた $\psi_i(\mathbf{r})$ による $\rho(\mathbf{r})$ が入力した $\rho(\mathbf{r})$ と同じになるまで計算を繰り返す. これを Self-consistent 計算と称する.

2.2 逆格子空間

以上の説明は実空間での表現であるが, 周期性のある系では無限周期下での電子状態計算を高速フーリエ変換を用いて逆格子空間で効率的に行う. 実空間における結晶のすべての格子点郡 (実格子空間) は, 結晶の格子点から別の格子点への基本並進ベクトル $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$ で次の様に表せる.

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad (2.4)$$

ここで n_1, n_2, n_3 は整数である. これに対して, 逆格子空間は次の様に表される格子点郡である.

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad (2.5)$$

$$\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \mathbf{b}_2 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}, \mathbf{b}_3 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3} \quad (2.6)$$

ここで m_1, m_2, m_3 は整数, $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ は逆格子空間における基本並進ベクトルである. 格子点から位置ベクトル \mathbf{r} に対して, $\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \psi(\mathbf{r})$ の要請から

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})\psi(\mathbf{r}) \quad (2.7)$$

の関係を満たす (Bloch の定理⁽²⁶⁾). ここで $\exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R})$ は複素正弦平面波, \mathbf{k} は波数ベクトルであり

$$\mathbf{k} = \frac{h_1}{n_1}\mathbf{b}_1 + \frac{h_2}{n_2}\mathbf{b}_2 + \frac{h_3}{n_3}\mathbf{b}_3 \quad (2.8)$$

である (h_1, h_2, h_3 は整数). 内積 $\mathbf{G} \cdot \mathbf{R}$ は

$$\mathbf{G} \cdot \mathbf{R} = 2\pi(m_1n_1 + m_2n_2 + m_3n_3) \quad (2.9)$$

と 2π の整数倍となるので, 式 (2.7) において $\mathbf{k} \rightarrow \mathbf{k} + \mathbf{G}$ としても

$$\exp(i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{R}) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \exp(i2\pi n) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}) \quad (2.10)$$

となる (n ; 整数). したがって, $\mathbf{G} = 0$ を中心とする Brillouin ゾーン (逆格子点を中心に, 近接する逆格子点へのベクトルの垂直二等分線面で囲まれた空間) の \mathbf{k} 点だけで計算すれば, \mathbf{G} 空間全てで考慮したことに等価になる.

2.3 弾性剛性係数による格子不安定性評価

結晶の熱力学では, 無負荷でない状態における応力とひずみの関係は弾性剛性係数と称される⁽²⁰⁾.

$$B_{ijkl} \equiv \frac{\Delta\sigma_{ij}}{\Delta\varepsilon_{kl}} \quad (2.11)$$

ここで $i \sim l$ はデカルト座標 x, y, z のいずれかを表す自由指標である. 4階のテンソル B_{ijkl} の成分 81 のうち独立な成分は 21 であり, $i, j = 1 \sim 6 = xx, yy, zz, yz, zx, xy$ とする指標を用いれば 6×6 マトリックスで成分を表示できる. 固有方程式 $B_{ij}\Delta\varepsilon_j = \eta\Delta\varepsilon_i$ を解くことは 6×6 マトリックスを対角化することに等しい.

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

本研究で対象とする [001] 方向の変形では, B_{ij} のうち 0 でない成分は次のようになる.

$$[B_{ij}] = \begin{vmatrix} B_{11} & B_{12} & B_{13} & 0 & 0 & 0 \\ B_{12} & B_{11} & B_{13} & 0 & 0 & 0 \\ B_{13} & B_{13} & B_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & B_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & B_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & B_{66} \end{vmatrix} \quad (2.12)$$

したがって B_{44} , B_{66} は B_{ij} の 3 つの固有値である. 左上の 3×3 部分マトリックスの固有値は次の特性方程式の解である.

$$\det \begin{vmatrix} B_{11} - \eta & B_{12} & B_{13} \\ B_{12} & B_{11} - \eta & B_{13} \\ B_{13} & B_{13} & B_{33} - \eta \end{vmatrix} = 0 \quad (2.13)$$

この解は次の 3 つとなる.

$$\eta = B_{11} - B_{12}, \quad \frac{A_1 \pm \sqrt{A_2^2 + 8B_{13}^2}}{2} \quad (2.14)$$

$(A_1 = B_{11} + B_{12} + B_{33}, A_2 = B_{11} + B_{12} - B_{33})$

$A_1 + \sqrt{A_2^2 + 8B_{13}^2}$ は他の固有値に比べ大きく負になることはない (第 6 固有値).

$\eta = B_{11} - B_{12} < 0$ となる不安定条件は Born 条件と呼ばれる. $A_1 - \sqrt{A_2^2 + 8B_{13}^2} < 0$ となる条件は $B_{33}(B_{11} + B_{12}) < 2B_{13}^2$ で Spinodal 条件と呼ばれる. 本論文では $B_{11} - B_{12}$ を η_{Born} , $\frac{A_1 - \sqrt{A_2^2 + 8B_{13}^2}}{2}$ を η_{Spinodal} としてこれらの固有値を調べる.

3 単一金属元素の特性評価

本章では、様々な異種金属の密着性に関するデータとして、bcc 構造元素 (Fe, Mo, Ta, W), fcc 構造元素 (Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, Pb), hcp 構造元素 (Mg, Co, Ti, Zr) の表面エネルギーと弾性係数を第一原理計算により算出した。さらに [001] 方向の静力学引張解析により、各ひずみ下での弾性剛性係数を算出し、その固有値が負になる不安定ひずみとそのときの変形モード (固有ベクトル) を算出した。

3.1 解析条件

本研究での解析は全て Kresse らにより開発された平面波基底ウルトラソフト擬ポテンシャル法に基づく第一原理バンド計算コード VASP⁽²³⁾ (Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いて行った。交換相関項には局所密度近似 (Local Density Approximation, LDA) に勾配を考慮した一般化密度勾配近似⁽²⁵⁾ (Generalized Gradient Approximation, GGA) を用いた。また収束計算には残差最小化手法⁽²⁷⁾ (Residual Minimization Method – Direct Inversion in the Iterative Subspace, RMM-DIIS) を採用している。k 点のサンプリングは Monkhost-Pack 法⁽²⁸⁾ に従い、それぞれのスーパーセルに対して $15 \times 15 \times 15$ 点とっている。またバンド数は VASP の仕様⁽²⁹⁾ に基づきスーパーセル内のイオン数と電子数から算定される値を用いた。

3.1.1 平衡点における弾性係数の評価

Fig. 3.1 に示す bcc, fcc, hcp の単位格子をスーパーセルとして弾性係数評価の計算に用いた。単位格子の全方向の応力が 0 となるように単位格子の格子長さを変化させ、その時のセル辺長さを平衡格子定数として算出する。その格子長さを基準として、Fig. 3.2 に模式的に示すように垂直方向とせん断方向に微小ひずみを与え、その応力変化から弾性係数, C_{11} , C_{12} , C_{44} (hcp は C_{13} , C_{33} も) を数値的に算出した。

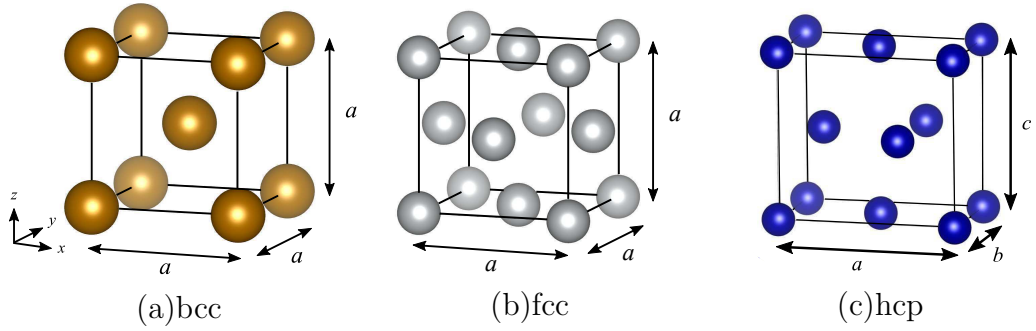


Fig. 3.1 Supercell for calculation of elastic coefficient at no-load equilibrium state

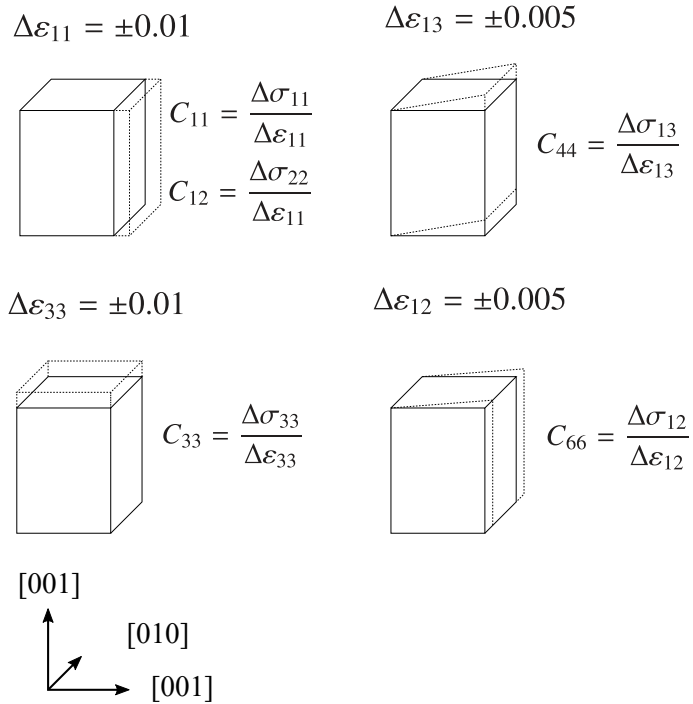


Fig. 3.2 Schematic of evaluation of elastic coefficients

3.1.2 表面エネルギー計算

Fig. 3.1 の単位格子を z 方向に 5 つ積み上げたスーパーセルで各単結晶のバルクエネルギー E_{bulk} の計算を行い、さらに、各バルクモデルの z 方向長さを倍にして真空層を設けたスラブモデル (Fig. 3.3) で表面を 2 つ有する系のエネルギー E_{slab} を求めた。各元素の平衡格子定数及びスーパーセルの原子数を Table 3.1 に示す。図ではセルの一番下の原子の周期境界下でのイメージ原子を上に表示している。表面構造の緩和は行わず原子を固定したまま電子状態の収束計算を行って全エネルギーを計算し、次式から表面エネルギー E_S を算出した。

$$E_S = \frac{E_{\text{slab}} - E_{\text{bulk}}}{2S} \quad (3.1)$$

ここで S は $[001]$ 方向の断面積である。

Table 3.1 Condition for supercell

element	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt	Al	Pb
structure	fcc							
a_0 [nm]	0.364	0.416	0.418	0.353	0.396	0.399	0.404	0.504
Number of atoms	20	20	20	20	20	20	20	20
element	Fe	Mo	Ta	W	Mg	Co	Ti	Zr
structure	bcc				hcp			
a_0 [nm]	0.285	0.315	0.329	0.317	0.319	0.250	0.293	0.321
c [nm]	-	-	-	-	0.162	0.162	0.158	0.160
Number of atoms	10	10	10	10	20	20	20	20

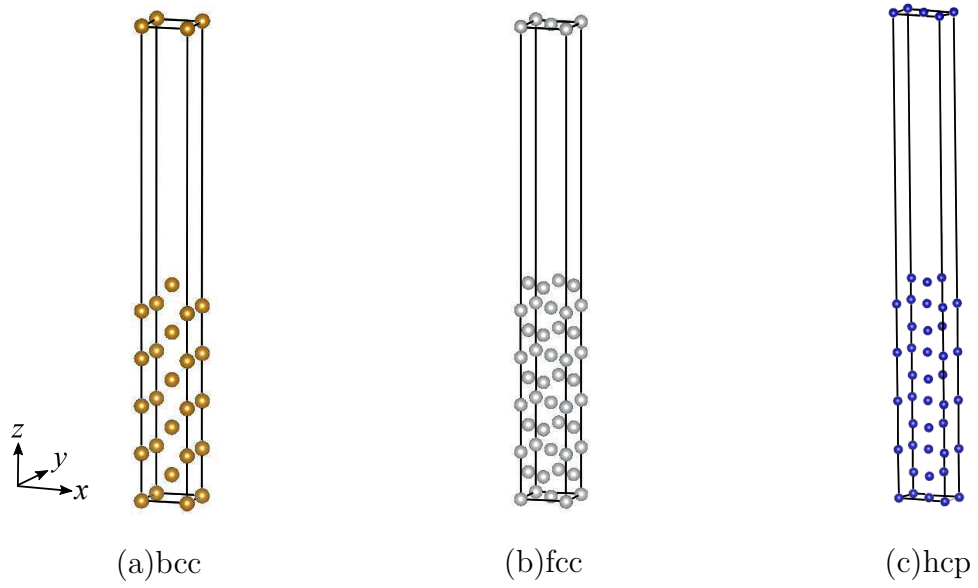


Fig. 3.3 Supercell for surface energy calculation

3.1.3 単軸引張解析

弾性係数の計算に用いた Fig. 3.1 のスーパーセルに z 方向にひずみを与え、各ひずみ点で電子状態の緩和計算を行ってエネルギー、応力を求める静力学計算（原子は格子点上に固定）を行った。さらに各ひずみ点で弾性係数の計算と同様に微小ひずみ摂動を与え、その時の応力変化 $\Delta\sigma_{ij}$ から弾性剛性係数（無負荷でない場合は、 $\Delta\sigma_i/\Delta\varepsilon_j$ はエネルギーの二階微分である弾性係数 $C_{ij} = \frac{\partial^2 E}{\partial\varepsilon_i\partial\varepsilon_j}$ と一致せず弾性剛性係数と称される⁽²⁰⁾) を求めた。得られた弾性剛性係数から各ひずみ下における固有値（ 6×6 マトリックスのうち $B_{11} \sim B_{33}$ までの 3×3 部分マトリックスの固有値の解 $\eta_{\text{born}} = B_{11} - B_{12}$ および η_{spinodal} と B_{44} , B_{66}) から各ひずみ下における系の安定性を評価した。

3.2 解析結果と考察

3.2.1 平衡状態での弾性係数

得られた弾性係数を Table 3.2 に示す. 参考に Jain らによる第一原理計算による値⁽³⁰⁾, 経験的ポテンシャルの GEAM での値⁽³¹⁾をあわせて示した. また, 今回の計算値を棒グラフで大小関係を可視化したものを Fig. 3.4 から Fig. 3.7 に示す. 全体的な傾向は一致している. GEAM ポテンシャルは実験値にフィッティングされているので今回の第一原理の結果は妥当であると考えられる.

Table 3.2 Elastic coefficient (This DFT, *Other DFT⁽³⁰⁾, +GEAM⁽³¹⁾)

element	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt	Al	Pb
structure	fcc							
C_{11}	186.6 214* 169.6 ⁺	111.1 126* 124.0 ⁺	159.9 144* 187.8 ⁺	278.4 276* 246.2 ⁺	199.9 187* 234.5 ⁺	298.8 303* 343.2 ⁺	140.6 104* 106.9 ⁺	52.3 47* 50.3 ⁺
C_{12}	124.0 121* 122.1 ⁺	84.9 75* 93.6 ⁺	128.2 134* 158.0 ⁺	158.2 159* 147.0 ⁺	149.1 147* 176.0 ⁺	215.7 220* 254.3 ⁺	40.7 73* 60.5 ⁺	36.7 32* 42.7 ⁺
C_{44}	82.3 39* 75.7 ⁺	39.8 26* 45.9 ⁺	33.3 29* 42.7 ⁺	123.1 132* 124.5 ⁺	71.0 71* 71.5 ⁺	62.8 54* 79.2 ⁺	32.4 32* 28.4 ⁺	21.0 18* 15.3 ⁺
element	Fe	Mo	Ta	W	Mg	Co	Ti	Zr
structure	bcc				hcp			
C_{11}	201.4 247* 229.6 ⁺	477.2 472* 456.8 ⁺	279.1 265* 262.3 ⁺	519.6 510* 520.4 ⁺	56.8 58* 60.2 ⁺	349.2 358* 284.9 ⁺	159.6 196* 162.2 ⁺	143.8 144* 158.7 ⁺
C_{12}	117.8 150* 135.5 ⁺	157.7 158* 166.7 ⁺	158.4 158* 157.4 ⁺	191.7 201* 203.1 ⁺	18.0 30* 24.2 ⁺	169.8 165* 133.5 ⁺	88.4 83* 75.1 ⁺	70.9 65* 77.2 ⁺
C_{44}	68.7 97* 116.7 ⁺	93.5 106* 113.2 ⁺	66.7 69* 82.1 ⁺	132.1 143* 159.9 ⁺	22.2 20* 13.9 ⁺	89.7 95* 65.3 ⁺	35.6 52* 36.7 ⁺	36.4 26* 25.3 ⁺
C_{13}	-	-	-	-	17.4 22* 20.2 ⁺	115.0 114* 124.2 ⁺	77.5 52* 68.8 ⁺	69.7 67* 61.7 ⁺
C_{33}	-	-	-	-	58.8 66* 69.5 ⁺	398.8 409* 363.7 ⁺	181.2 251* 203.8 ⁺	164.6 162* 167.7 ⁺

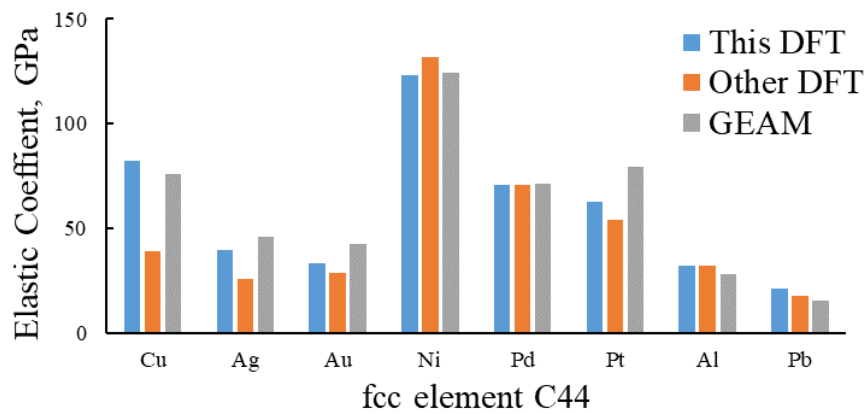
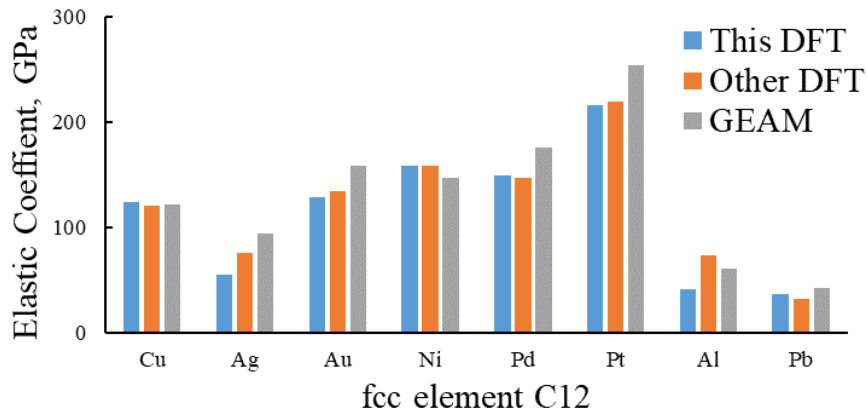
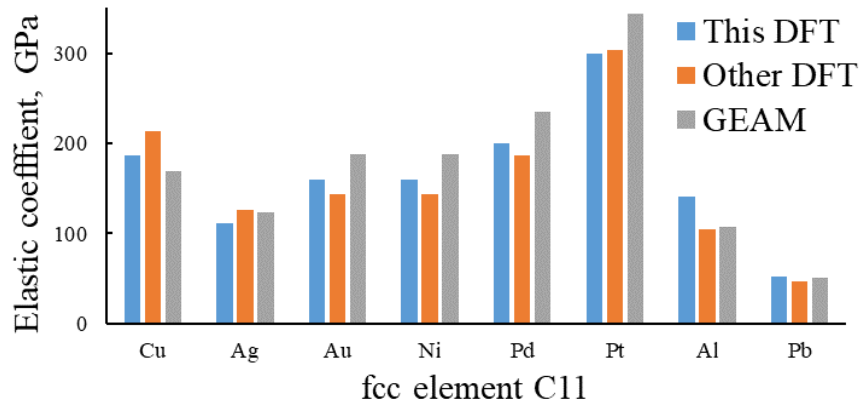


Fig. 3.4 Elastic coefficient of fcc metals

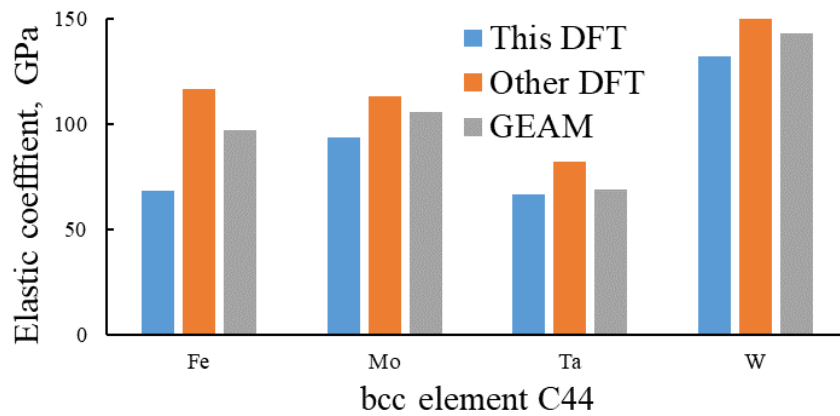
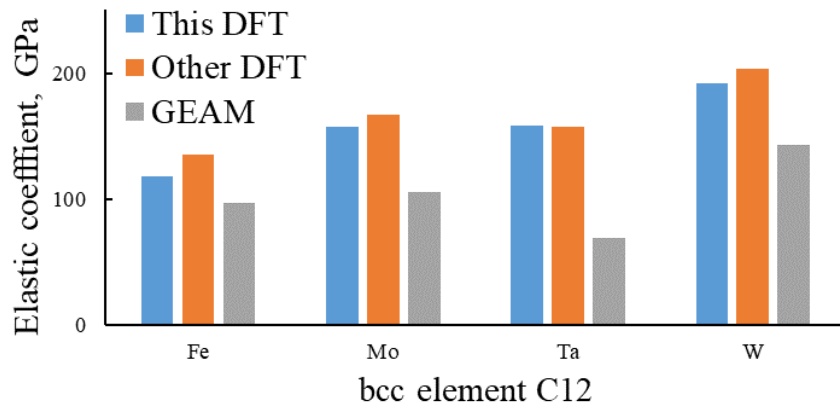
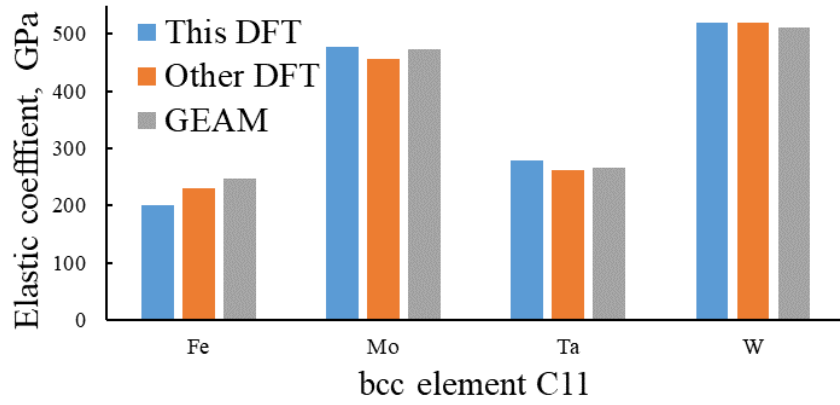


Fig. 3.5 Elastic coefficient of bcc metals

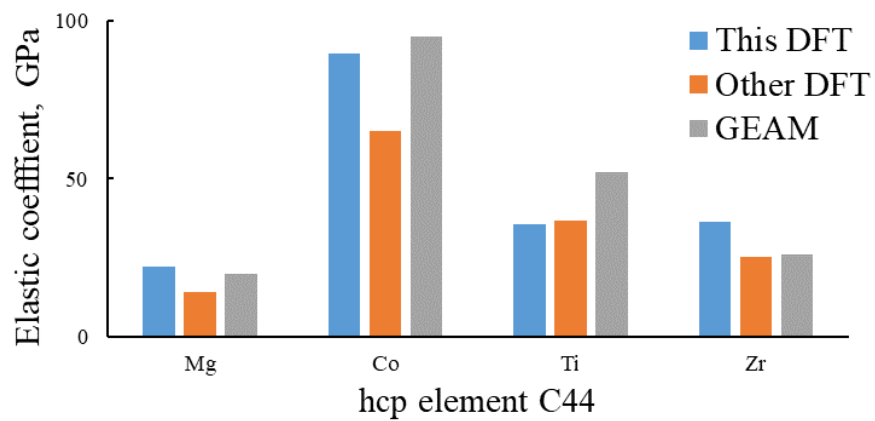
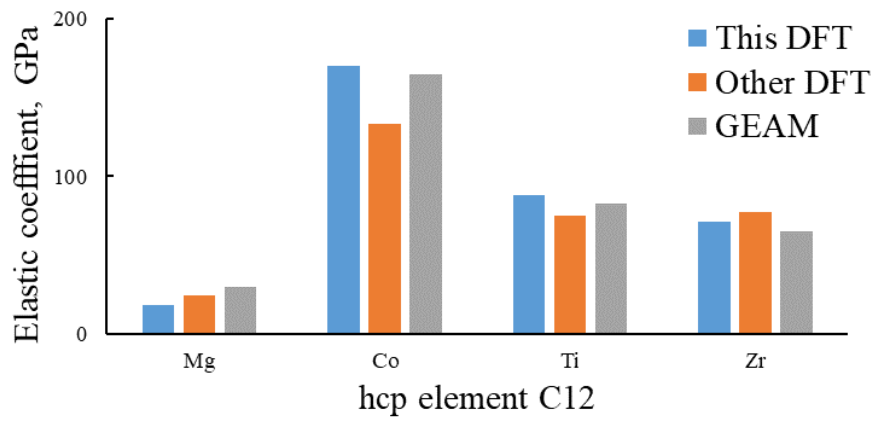
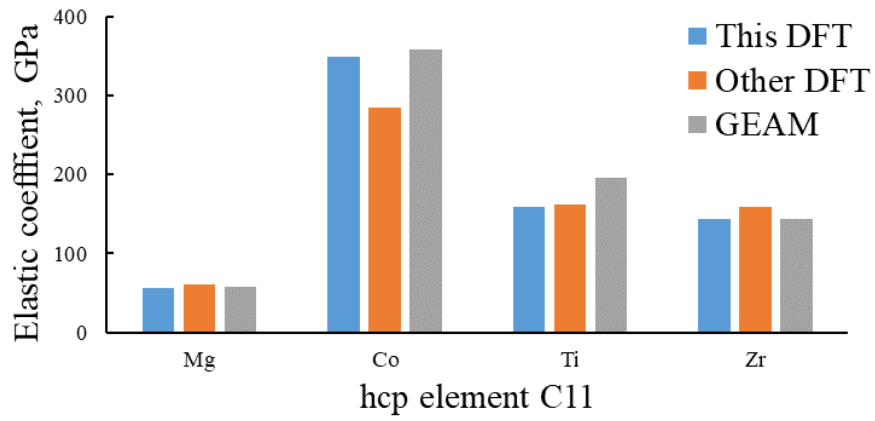


Fig. 3.6 Elastic coefficient of hcp metals (C_{11} , C_{12} , C_{44})

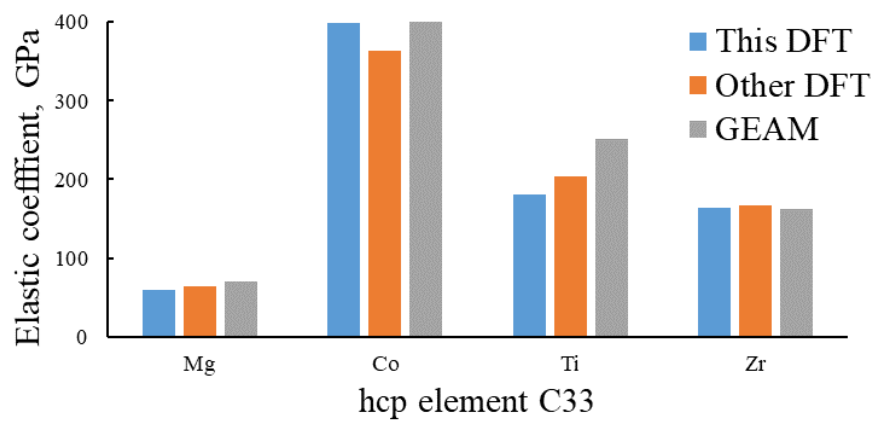
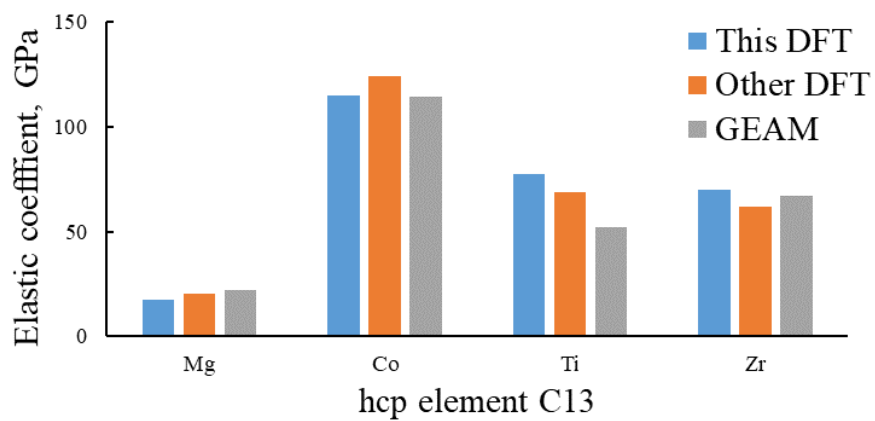


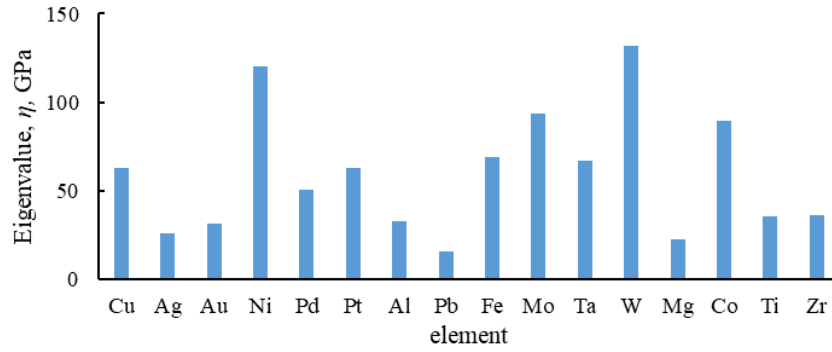
Fig. 3.7 Elastic coefficient of hcp metals (C13, C33)

3.2.2 平衡状態での第一固有値

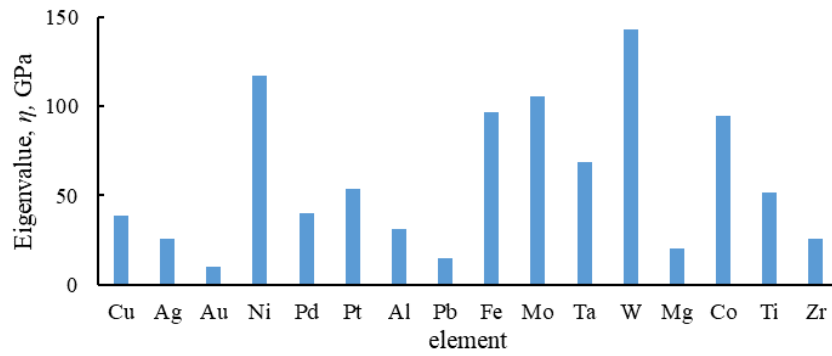
変形のしやすさを表すスカラー値として、弾性係数の第一固有値を比較する。無負荷では $C_{11} - C_{12}$ と C_{44} の値の小さい方となる⁽³⁴⁾。前節で比較した他の DFT および GEAM の第一固有値とあわせて Table 3.3 に示した。 $C_{11} - C_{12} < C_{44}$ を満たすものについては着色してある。本 DFT と GEAM でモードが異なるのは Fe のみ、Jain らの DFT は Au, Ni, Pd と Al が異なる。また、各値の大小関係を棒グラフで可視化したものを Fig. 3.8 に示す。無負荷では弾性係数に差がないので全体的な大小関係はほぼ等しい。ただし Ti と Zr のみ本 DFT 結果は他と異なる結果となり、Ti と Zr は同程度の強度と本 DFT 結果では判定される。

Table 3.3 First eigenvalue $\eta^{(1)}$ at no-load equilibrium

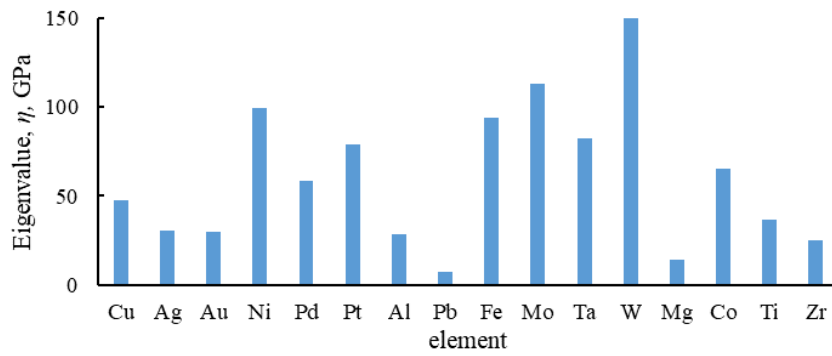
element	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt	Al	Pb
structure	fcc							
This DFT mode $\eta^{(1)}$	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 62.6	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 26.2	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 31.7	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 120.2	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 50.8	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 62.8	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 32.4	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 15.6
Other DFT ⁽³⁰⁾ mode $\eta^{(1)}$	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 39	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 26	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 10	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 117	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 40	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 54	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 31	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 15
GEAM ⁽³¹⁾ mode $\eta^{(1)}$	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 47.5	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 30.4	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 29.8	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 99.2	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 58.5	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 79.2	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 28.4	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 7.5
element	Fe	Mo	Ta	W	Mg	Co	Ti	Zr
structure	bcc				hcp			
This DFT mode $\eta^{(1)}$	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 68.7	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 93.5	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 66.7	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 132.1	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 22.2	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 89.7	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 35.6	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 36.4
Other DFT ⁽³⁰⁾ mode $\eta^{(1)}$	$C_{11} - C_{12}$ = C_{44} 97	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 106	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 69	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 143	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 20	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 95	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 52	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 26
GEAM ⁽³¹⁾ mode $\eta^{(1)}$	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 94.1	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 113.2	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 82.1	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 159.9	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 13.9	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 65.3	$C_{11} - C_{12}$ < C_{44} 36.7	$C_{11} - C_{12}$ > C_{44} 25.3



(a) This study (DFT)



(b) Other DFT



(c) GEAM

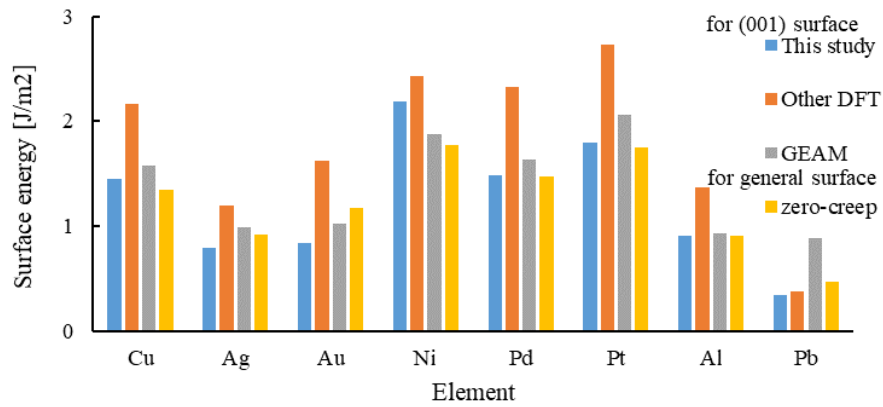
Fig. 3.8 Magnitude relationship for 1st eigenvalue of C_{ij} ($= C_{11} - C_{12}$ or C_{44})

3.2.3 (001)面の表面エネルギー

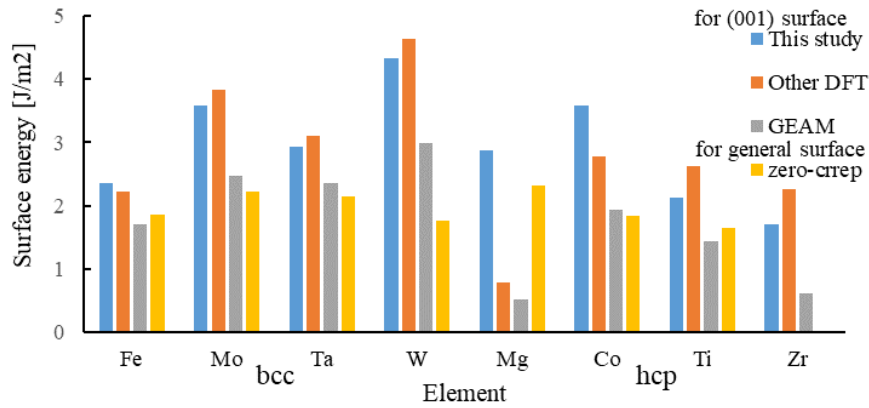
各単元素の(001)面での表面エネルギーの解析結果を Table 3.4 に示した。弾性係数と同様、他の DFT⁽³²⁾ と GEAM、そして zero-creep 法を用いた実験値⁽³³⁾ をあわせて示している。また、Fig. 3.9 に棒グラフで大小関係を可視化して示す。zero-creep 法では、丸棒試験片に死荷重をかけた状態で局所的に加熱した部分の表面張力から表面エネルギーを測定する方法であり、表面構造は(001)ではなくまた Zr のデータはない。bcc 金属の W や hcp の Co などは実験値と大きく異なっているが先述のように実験値は特定の指数の表面のものではなく、その他は概ね傾向は一致している。他の計算と大きく異なるが、実験値に近い値になったのは Mg である。Fig. 3.10 に今回の DFT (001) 表面エネルギーの大小関係と、Fig. 3.8(a) の第一固有値を再掲して並べて示した。表面エネルギーは弾性係数と強い相関があることがわかるが、Ni や Mg などは他と比べると両者の差が著しい。

Table 3.4 [001] Surface energy [J/m²]

element	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt	Al	Pb
structure	fcc							
This study	1.455	0.798	0.834	2.187	5.163	1.795	0.907	0.344
Other DFT ⁽³²⁾	2.166	1.200	1.627	2.426	2.326	2.734	1.374	0.377
GEAM ⁽³¹⁾	1.573	0.986	1.023	1.881	1.635	2.064	0.933	0.889
zero-creep ⁽³³⁾	1.350	0.920	1.170	1.770	1.475	1.746	0.914	0.470
element	Fe	Mo	Ta	W	Mg	Co	Ti	Zr
structure	bcc				hcp			
This study	2.365	3.581	2.929	4.327	0.530	3.580	2.118	1.700
Other DFT	2.222	3.837	3.097	4.635	0.792	2.775	2.632	2.260
GEAM	1.701	2.480	2.358	2.994	0.526	1.973	1.433	0.608
zero-creep	1.856	2.225	2.140	1.770	2.316	1.830	1.650	-



(a) fcc metals



(b) bcc and hcp metals

Fig. 3.9 Surface energy of metals

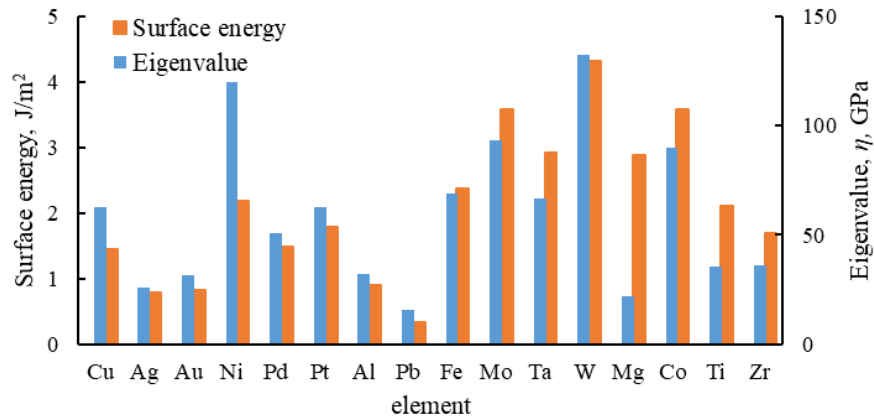


Fig. 3.10 (001) surface energy and 1st eigenvalue at no-load equilibrium

3.2.4 単軸引張解析

単軸引張解析における各元素の応力と全エネルギー変化, および B_{ij} の4つの固有値 η_{born} , η_{spinodal} , B_{44} , B_{66} の変化を Fig. 3.11~Fig. 3.16 に示す. また, 参考に GEAM での固有値変化を Fig. 3.17~Fig. 3.20 に示した. 固有値の変化の図で最初に負となるひずみとモードを Table 3.5 にまとめて示し, Fig. 3.21 で大小関係を棒グラフで可視化した. Table 3.5 では本 DFT と不安定モードが異なる GEAM の元素を着色している.

関数として定式化されている GEAM に比べ, 数値的に B_{ij} を算出する第一原理計算では変化が著しく振動しているものもあり, その精度は今後上げていく必要はあると考えるが, DFT でこのように多元素で総合的に検討したのは本研究が初である. 滑らかな GEAM の結果はなんら保障はなく, hcp 以外は低ひずみ側 (過小評価), hcp は Ti 以外高ひずみ側 (過大評価) となった.

Table 3.5 Strain and mode for lattice instability under [001] tension (This DFT, +GEAM⁽³¹⁾)

element	Cu	Ag	Au	Ni	Pd	Pt	Al	Pb
structure	fcc							
ε_{33}	0.12	0.21	0.15	0.27	0.18	0.12	0.21	0.30
mode	η_{born}	η_{born}	η_{44}	η_{born}	η_{born}	η_{44}	η_{born}	η_{spinodal}
ε_{33}^+	0.067	0.083	0.091	0.187	0.102	0.106	0.057	0.064
mode	η_{born}	η_{born}	η_{born}	η_{born}	η_{Spinodal}	η_{44}	$\eta_{44} \& \eta_{\text{spinodal}}$	η_{born}
element	Fe	Mo	Ta	W	Mg	Co	Ti	Zr
structure	bcc				hcp			
ε_{33}	0.27	0.18	0.21	0.21	0.12	0.24	0.39	0.12
mode	η_{spinodal}	η_{spinodal}	η_{born}	η_{spinodal}	η_{44}	η_{spinodal}	η_{spinodal}	η_{spinodal}
ε_{33}^+	0.123	0.077	0.142	0.077	0.236	0.283	0.288	0.285
mode	η_{spinodal}	η_{spinodal}	η_{spinodal}	η_{spinodal}	$\eta_{44} \& \eta_{\text{Spinodal}}$	η_{spinodal}	η_{spinodal}	η_{spinodal}

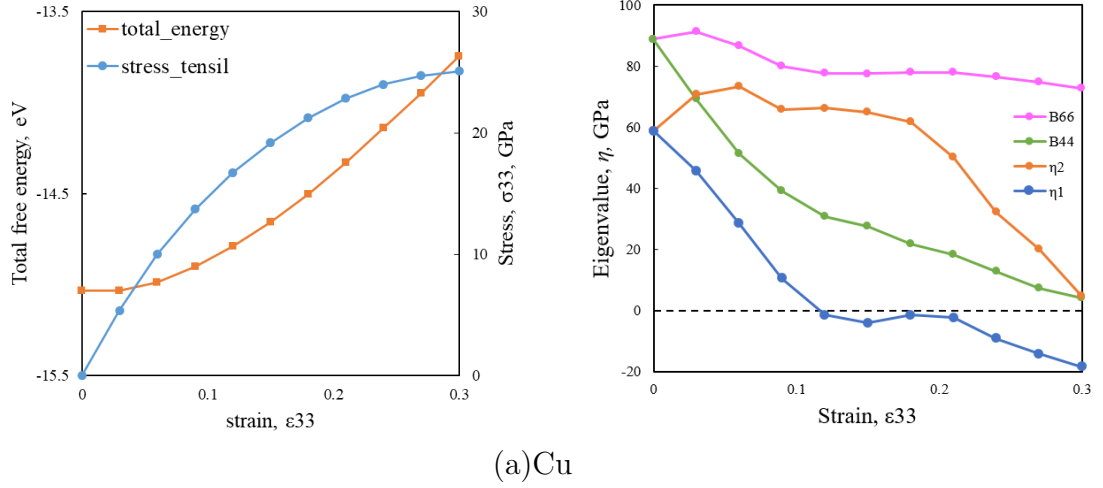
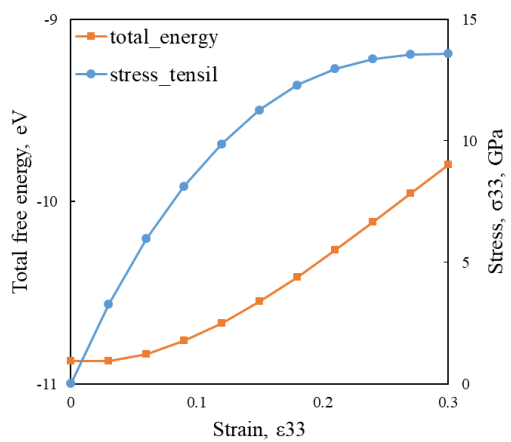
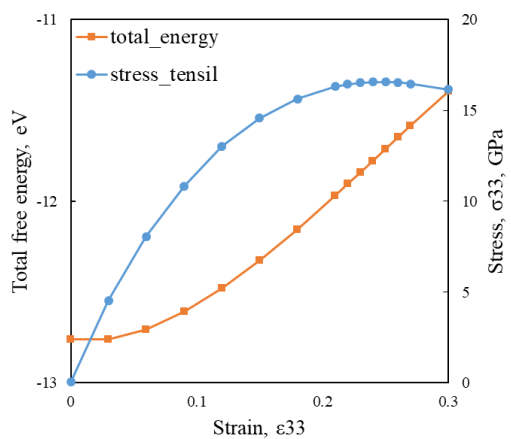


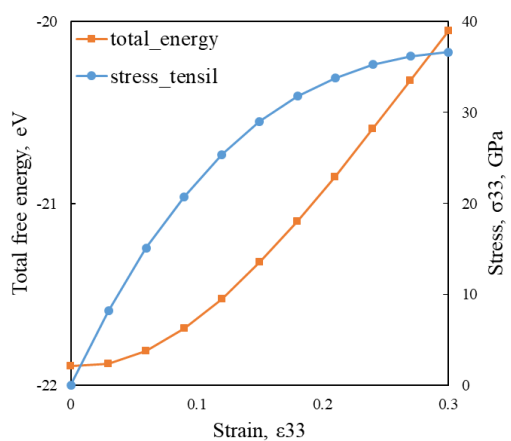
Fig. 3.11 Stress-strain curve, change in total energy and eigenvalues under [001] tension. (fcc, Cu)



(b)Ag

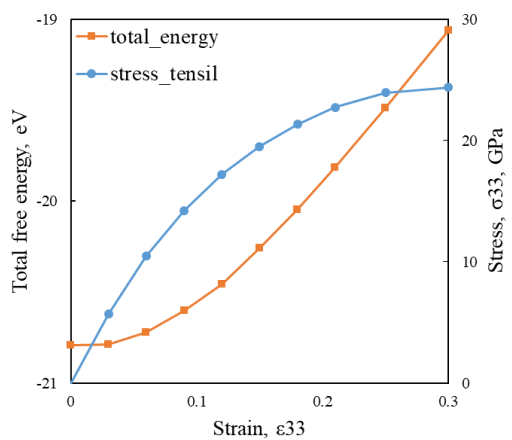


(c)Au

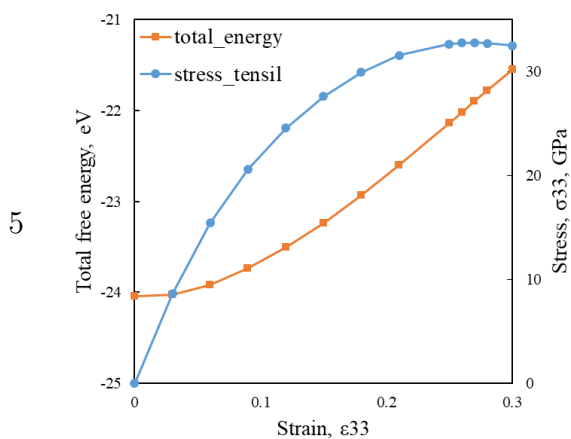


(d)Ni

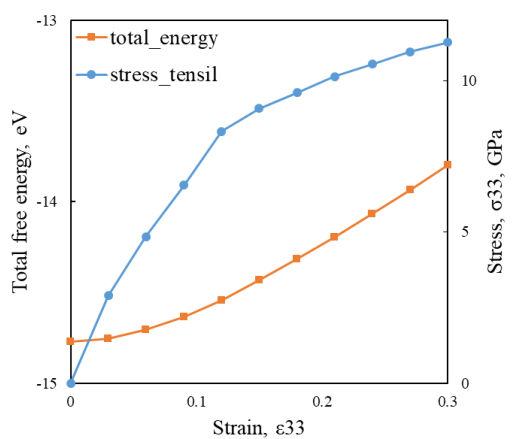
Fig. 3.12 Stress-strain curve, change in total energy and eigenvalues under [001] tension. (fcc, Ag, Au, Ni)



(e)Pd

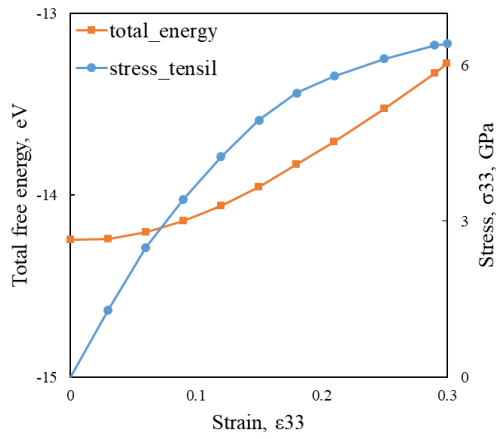


(f)Pt

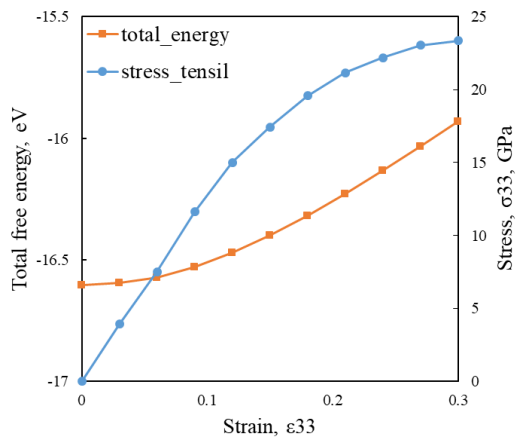


(g)Al

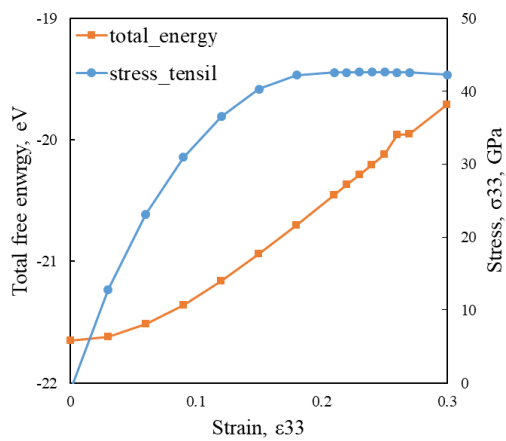
Fig. 3.13 Stress-strain curve, change in total energy and eigenvalues under [001] tension. (fcc, Pd, Pt, Al)



(h)Pb

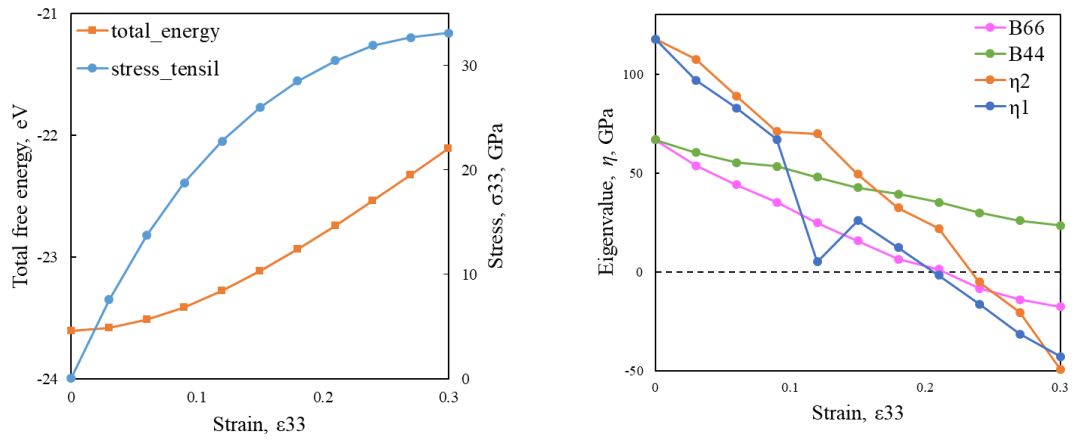


(i)Fe

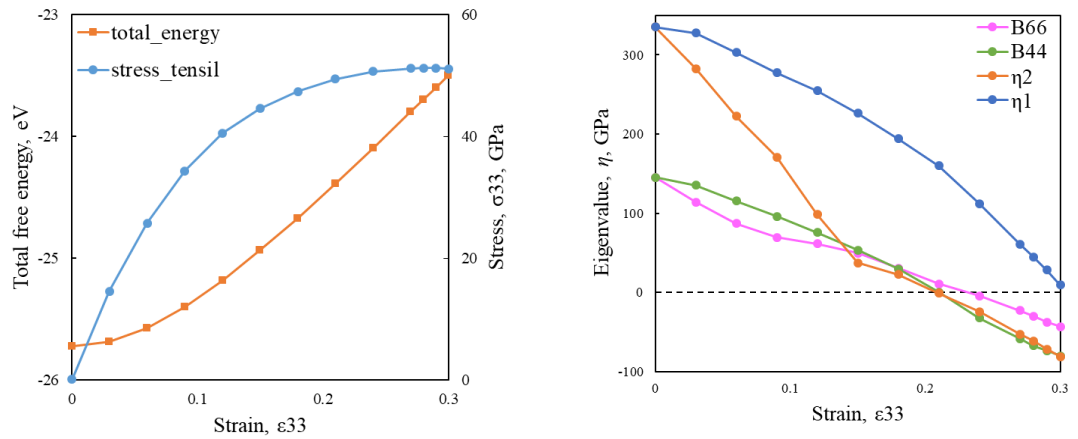


(j)Mo

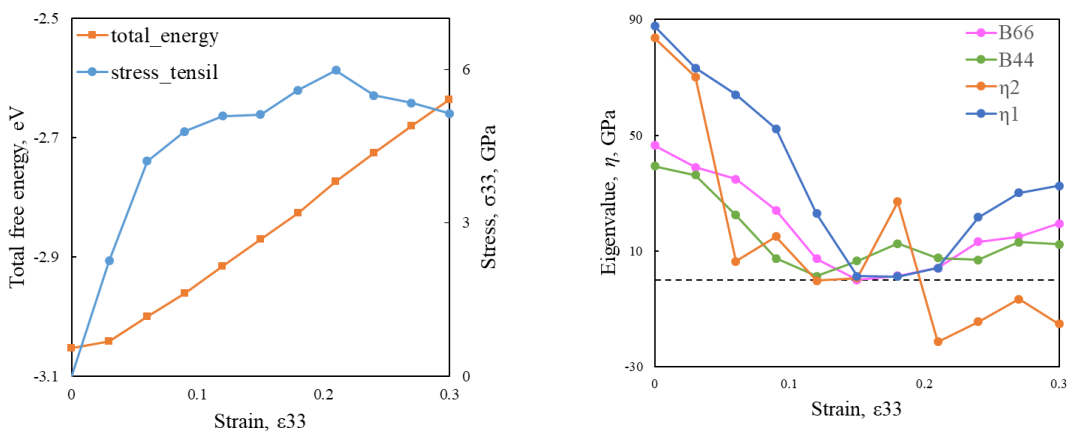
Fig. 3.14 Stress-strain curve, change in total energy and eigenvalues under [001] tension. (fcc & bcc, Pb, Fe, Mo)



(k)Ta

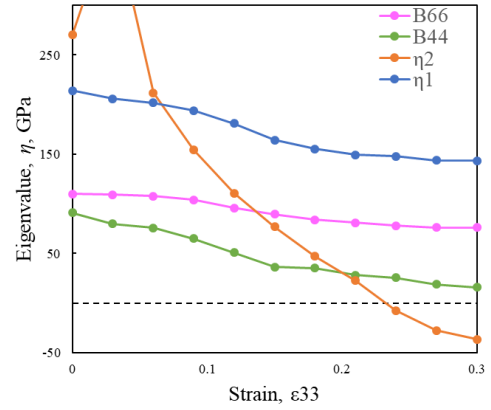
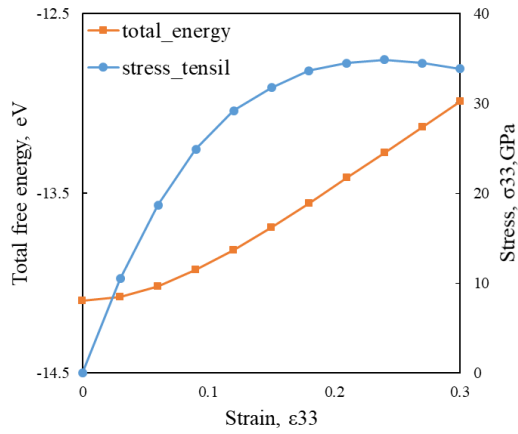


(l)W

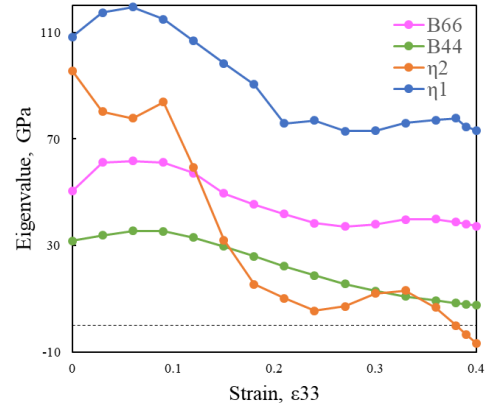
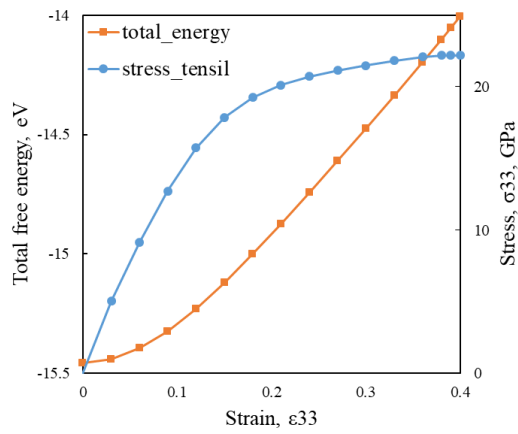


(m)Mg

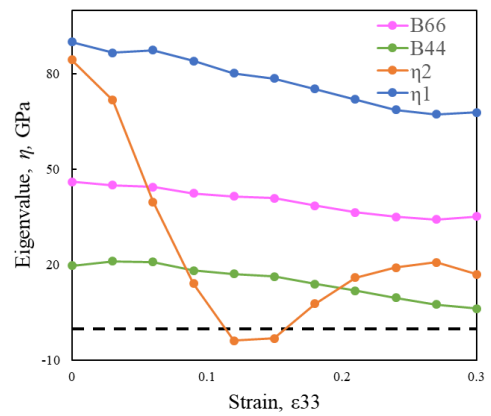
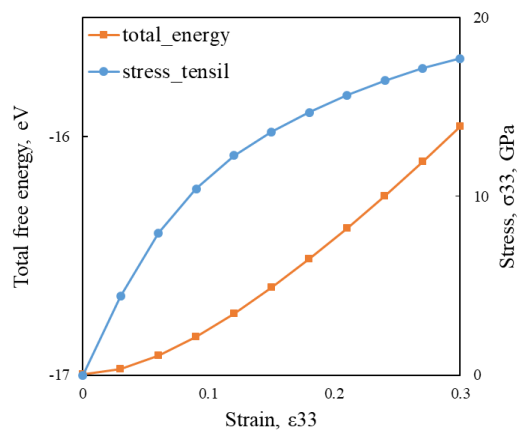
Fig. 3.15 Stress-strain curve, change in total energy and eigenvalues under [001] tension. (bcc & hcp, Ta, W, Mg)



(n)Co



(o)Ti



(p)Zr

Fig. 3.16 Stress-strain curve, change in total energy and eigenvalues under [001] tension. (hcp, Co, Ti, Zr)

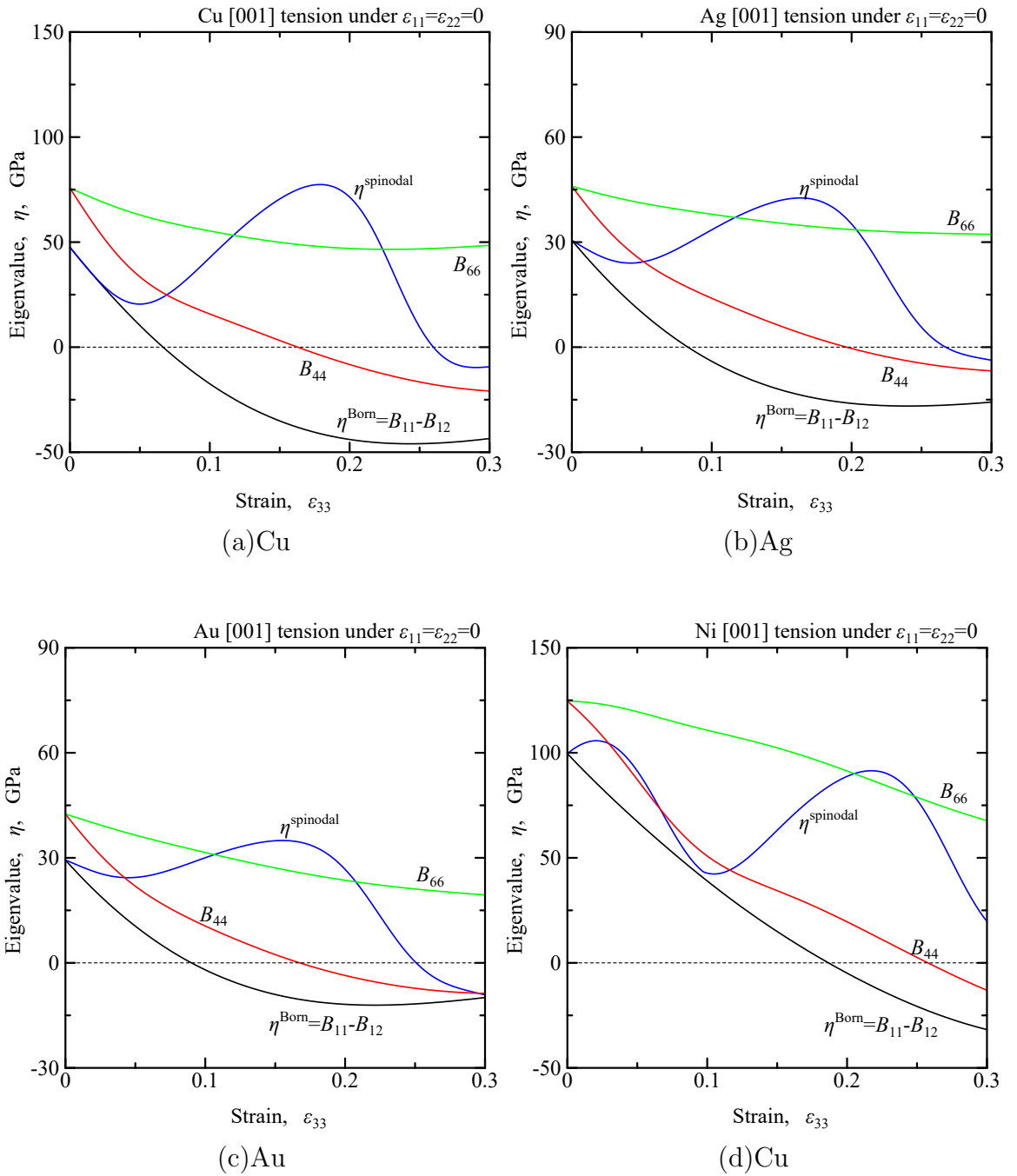


Fig. 3.17 Change in eigenvalues under [001] tension. (GEAM, fcc1)

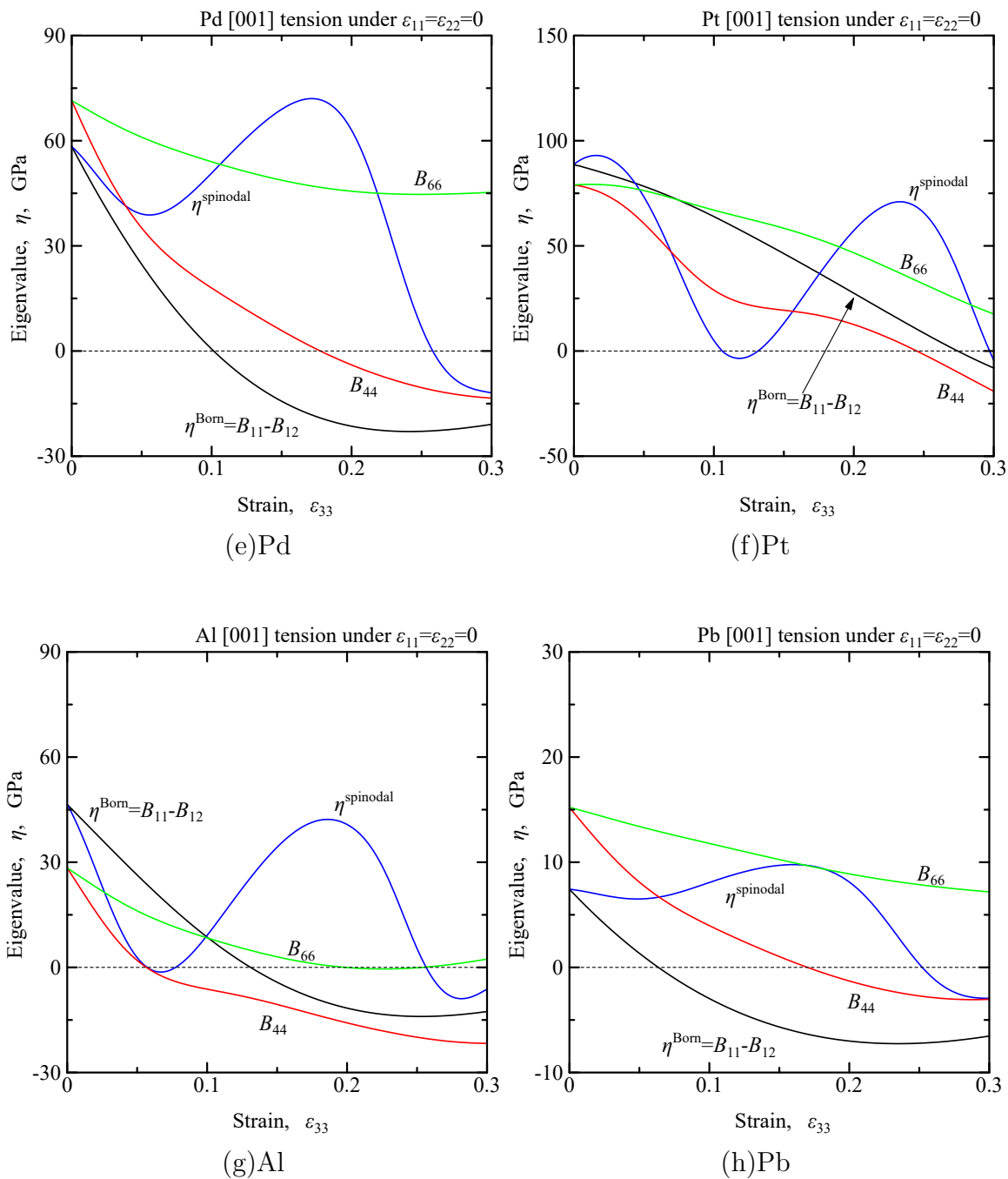


Fig. 3.18 Change in eigenvalues under [001] tension. (GEAM, fcc2)

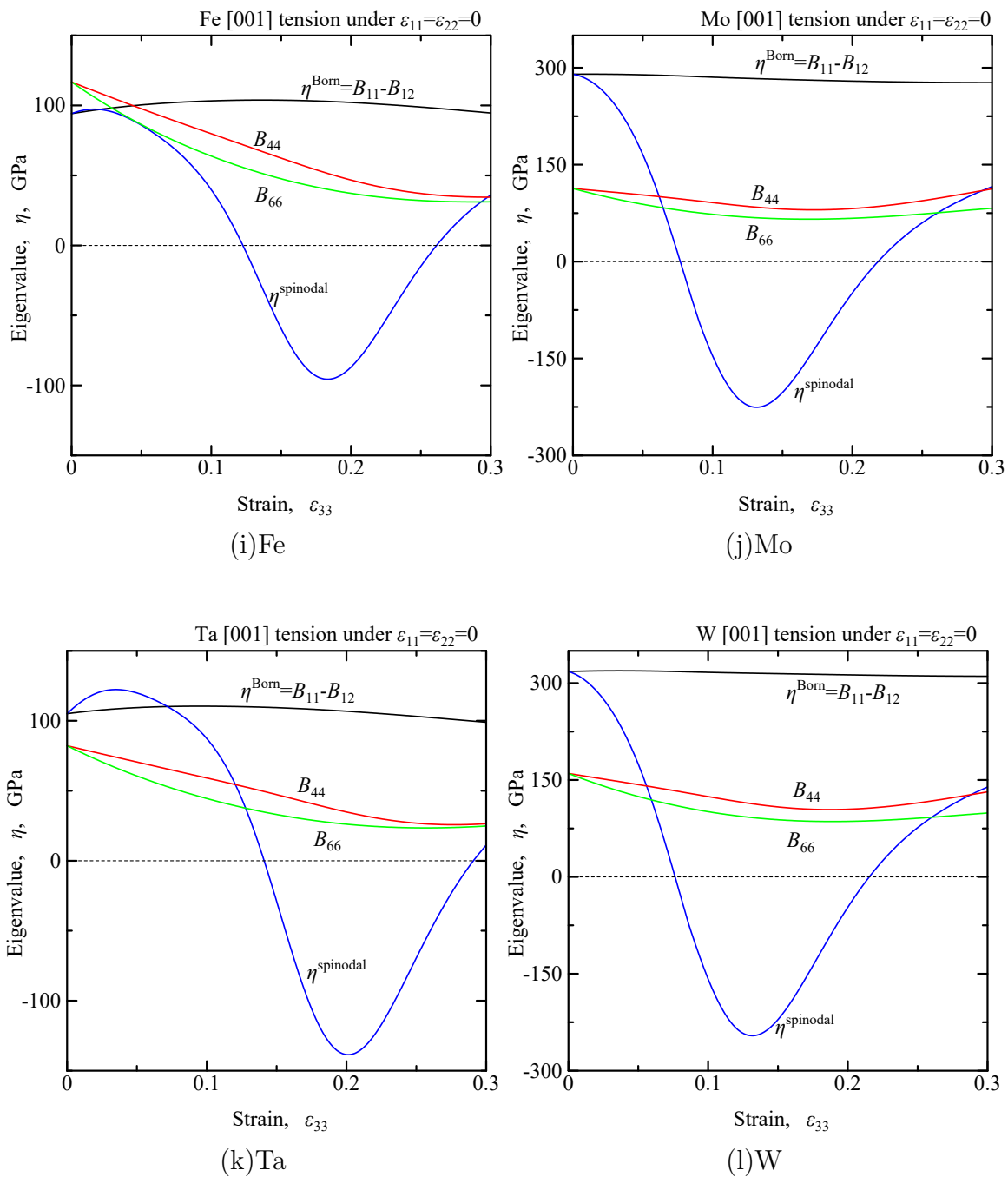


Fig. 3.19 Change in eigenvalues under [001] tension. (GEAM, bcc)

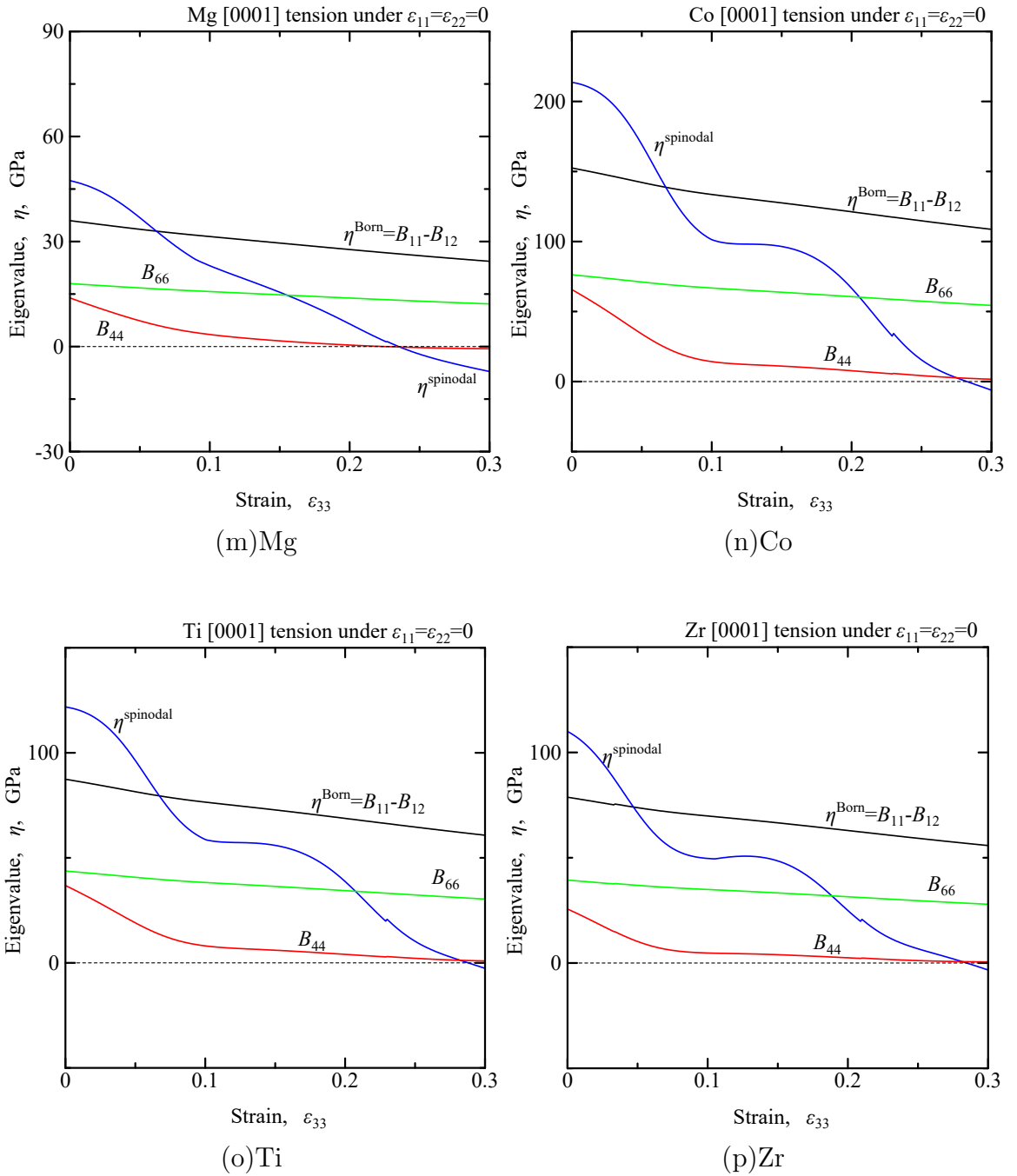


Fig. 3.20 Change in eigenvalues under [001] tension. (GEAM, hcp)

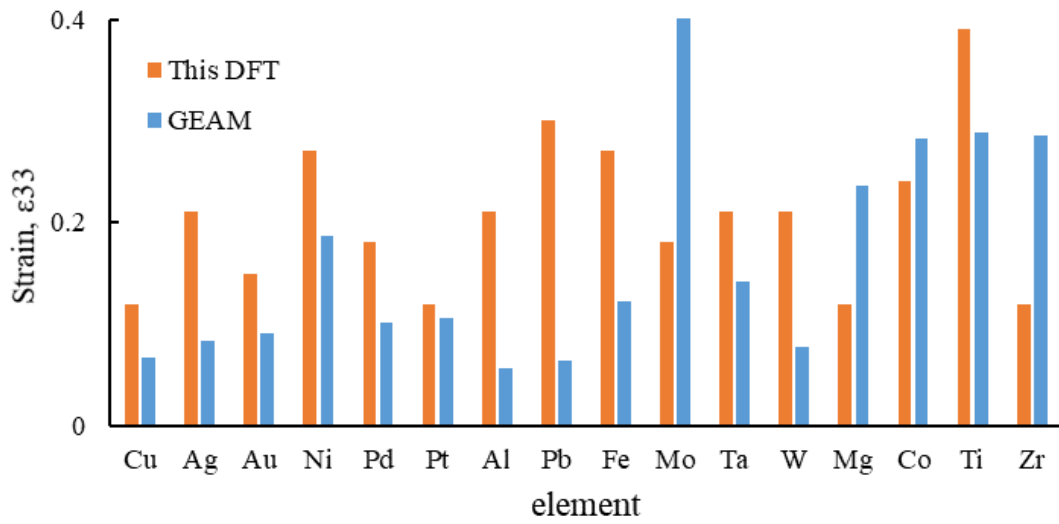


Fig. 3.21 Strain for lattice instability under [001] tension (This DFT & GEAM)

4 異種金属界面エネルギーの評価と第三元素の影響

本章では、bcc 構造元素 (Fe, Mo, Ta, W), fcc 構造元素 (Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al, Pb), hcp 構造元素 (Mg, Co, Ti, Zr) から 2 つの元素を接合させた異種金属界面モデルを作成し、界面エネルギーを評価した。また、第三元素を添加した際の表面、界面エネルギーの計算も行った。

4.1 解析条件

Fig. 4.1 に示すような組み合わせで、異種金属界面を有するバルクおよび片方の界面を離して真空層を設けたモデルから界面エネルギーを計算した。bcc 同士, fcc 同士, hcp 同士および bcc-fcc のスーパーセルは、単結晶の計算で用いた単位格子を界面の距離が十分離れるように z 方向に積層させたもので、界面は (001) (hcp は底面) である。計算量の制限からミスフィットが 0 となるように断面方向寸法を取ることができないため、断面の辺長は各元素の平均長さとしている。hcp と bcc, fcc の界面は hcp の底面と bcc, fcc の (111) 面で接合した長方形断面の角柱セルを用いた。断面寸法は同様に格子長さの平均値から設定した。スラブモデルは片方の界面に 1 nm 以上の真空層を設けている。これらのスーパーセルで原子構造の緩和を行わずに全エネルギーを計算し、次式から界面エネルギー E_{int} を算出した。

$$E_{\text{int}} = \frac{E_{\text{BMF}} - E_{\text{BM}}}{2S} \quad (4.1)$$

E_{BMF} ははく離させたモデルの全エネルギー、 E_{BM} はバイメタルのバルクの全エネルギーである。界面エネルギーの定義は様々で界面構造そのものに起因するエネルギーの定義は別となるが、ここでは接合した界面を引き離すエネルギーを界面エネルギーと定義している。

また、第三元素が表面や界面に及ぼす影響を考慮するため、Fe 表面及び Fe/Ni, Fe/Al 界面の原子を第三元素 (H, Cu, O, Si, Cr, Mo, Co, W, P, Zn) の 10 種類に置換した系の計算も行った。Fig. 4.2 (a) に示すように Fe のスーパーセルの断

面を 2×2 格子に拡張し, (001) 面にある 4 個 (図では境界線上のイメージ粒子も表示されているため (001) 面上に 9 個表示されている) の Fe 原子のうち対角の 2 個 (図では 5 個の青原子) を第三元素に置換し, バルクでのエネルギー $E_{(\text{bulk-x})}$ ならびに Fe (001) 面と第 3 元素に置換される (001) 面の間に真空層を設けた系 Fig. 4.2(b) のエネルギー $E_{(\text{slab-x})}$ を計算した. 各スーパーセルで原子を固定したまま電子状態の収束計算を行って全エネルギーを計算し, 次式から Fe 原子を第三元素に置換した (001) 表面のエネルギー $E_{(S-x)}$ を算出した.

$$E_{(S-x)} = \frac{E_{(\text{slab-x})} - E_{(\text{bulk-x})}}{2S} \quad (4.2)$$

スラブセルには Fe のみの表面と第三元素を有する表面が存在するのでこのエネルギーはその平均となる. さらに, 第三元素に置換した界面エネルギーの変化を調べるため, Fig. 4.2(c) に示すように, Fe と Ni 界面の計算で用いたスーパーセルの断面格子定数を倍にして Fe の (001) 面の 4 個の原子のうち対角の 2 個を第三元素に置換した系の計算を行い, 以下の式で元素置換した界面のエネルギーを求めた.

$$E_{(\text{int-x})} = \frac{E_{(\text{BM-x})} - E_{(\text{BM})}}{S} \quad (4.3)$$

$E_{(\text{BM-x})}$ は第三元素を添加させたバルクモデル (Fig. 4.2(c)) の全エネルギーである. E_{BM} はバイメタルのバルク (Fig. 4.1(d) の断面を倍にしたもの) の全エネルギーである. したがってこのエネルギーは先の界面分離のエネルギーとは異なり, 界面元素を置換した際のエネルギー変化となる.

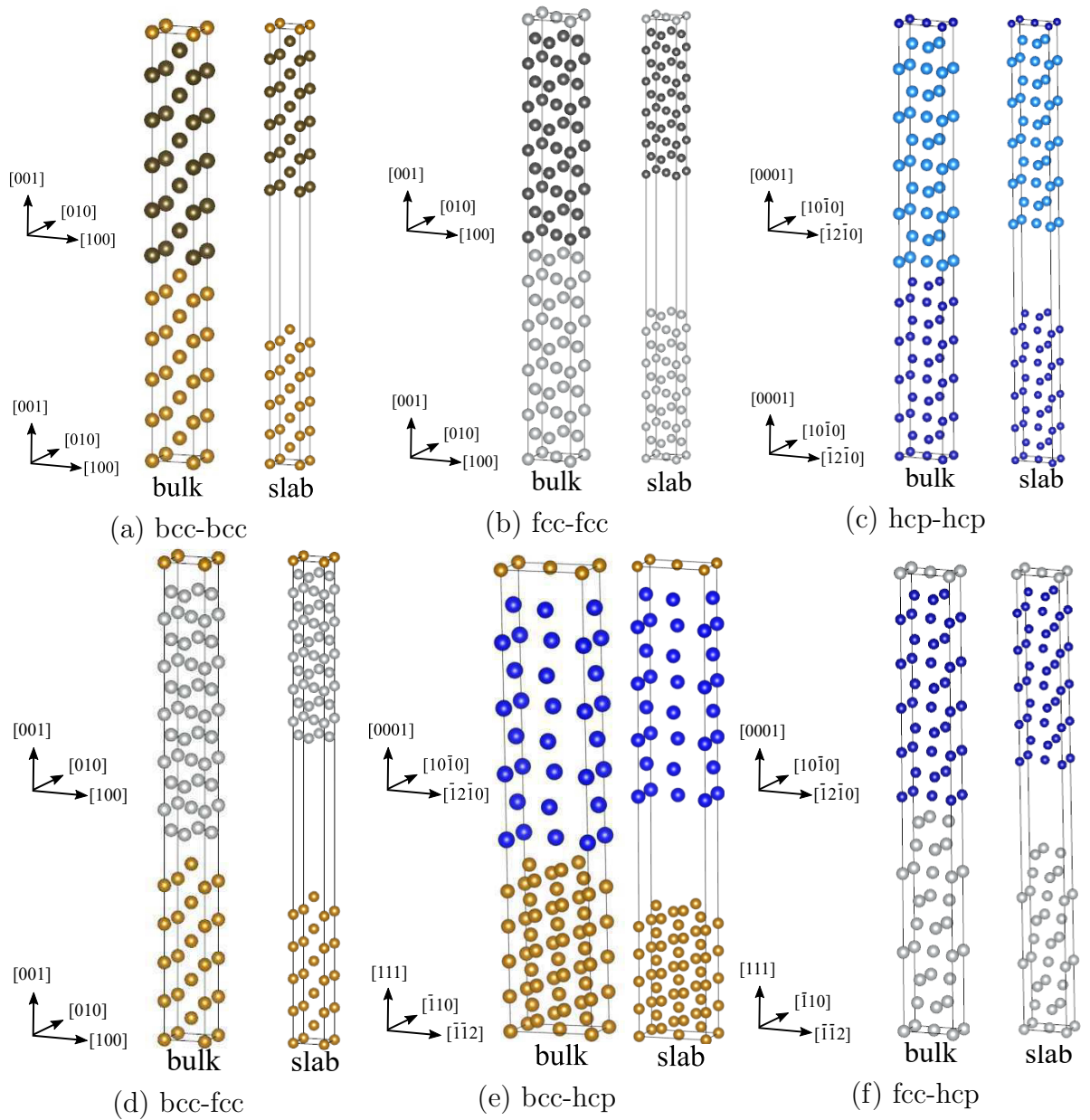


Fig. 4.1 Supercells for interface energy calculation

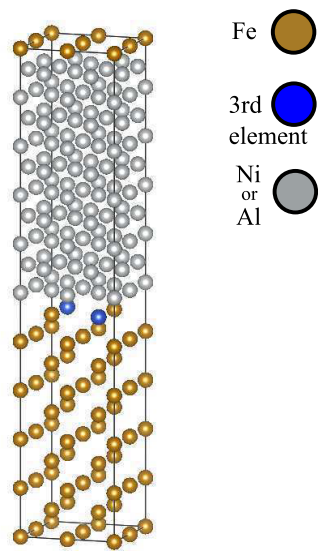
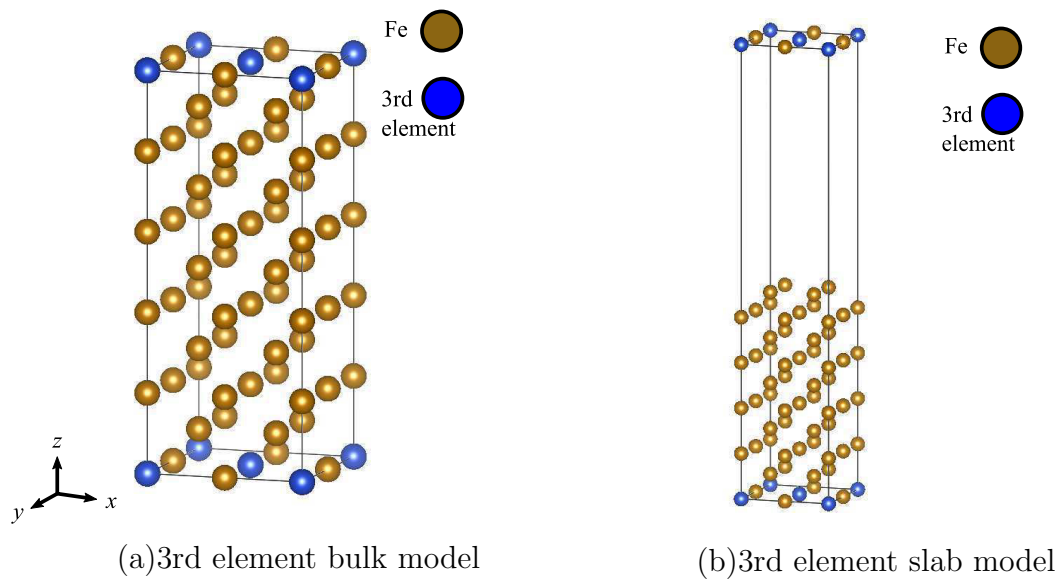


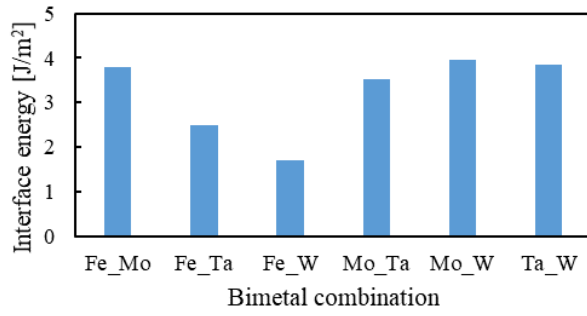
Fig. 4.2 Supercells for third elements

4.2 解析結果と考察

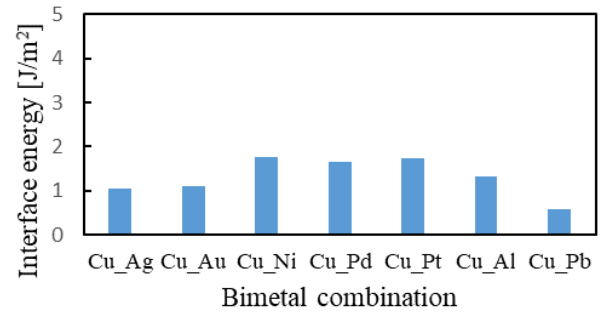
異種金属界面エネルギーを Fig. 4.3 から Fig. 4.5 に棒グラフで示した。すべて縦軸のスケールは統一している。本論文での定義では棒グラフが高い方がはく離に必要なエネルギーが大きいので、強固な界面を形成するものと考えられる。負のエネルギーを示した系はないので、いずれも界面を形成する（負ならば剥離した方がエネルギー的に安定）。高い値を示す bcc-bcc, bcc-hcp は比較的強固な界面と予測される。

Fe の (001) 面を第三元素に置換した際、その原子面間で分離させるときのエネルギーを Fig 4.6 に示す。Fe に Si を添加した際の表面エネルギーは著しく上昇している。対して Cu, H, O, P, Zn は表面エネルギーを低下させており破面に現れやすくなることが考えられる。

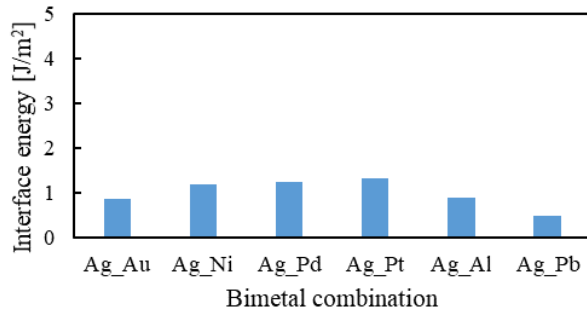
Fe/Ni 及び Fe/Al の界面に第三元素を添加した際の界面エネルギーを Fig 4.7 及び Fig 4.8 に示した。Fe/Ni 界面に Mo と P を添加した系では界面エネルギーが負となり界面を安定化させる。Fe/Al 界面では負のエネルギーを生じさせる元素はないが、Cr, P はエネルギー増加が 0 なので Fe/Al 界面へ偏折しやすい可能性がある。



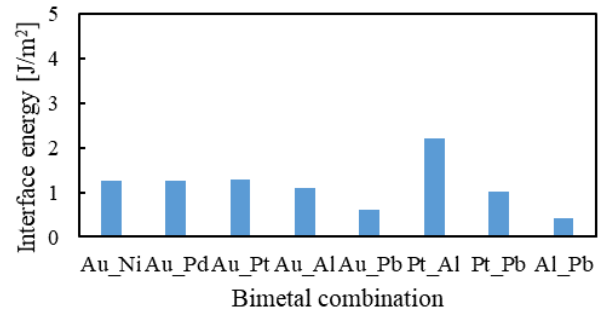
(a) bcc-bcc1



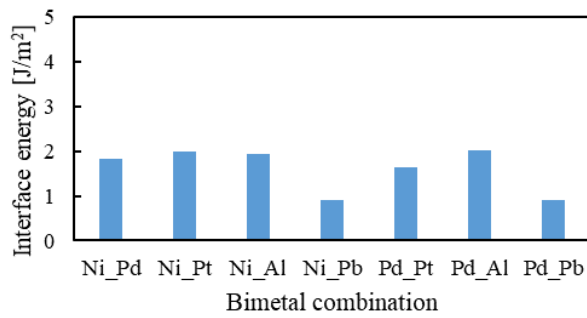
(b) fcc-fcc1



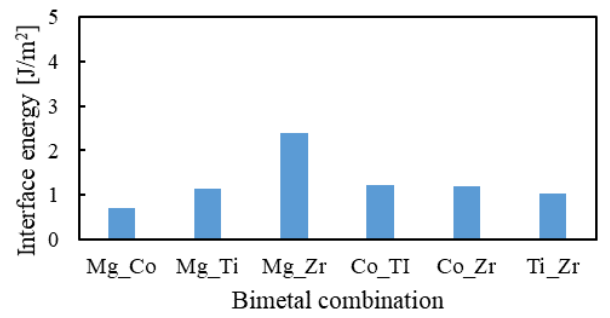
(a) fcc-fcc2



(b) fcc-fcc3

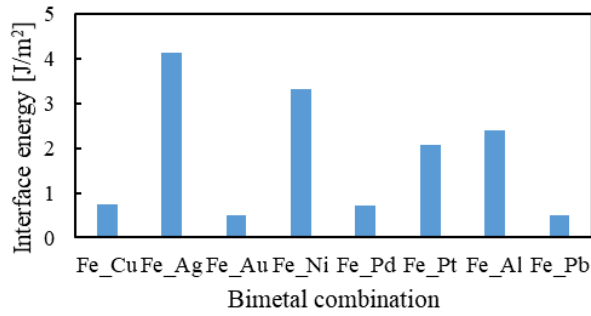


(a) fcc-fcc4

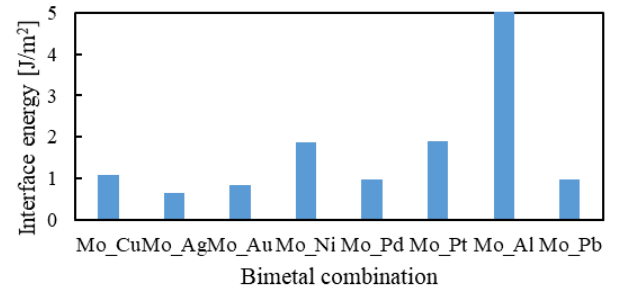


(b) hcp-hcp1

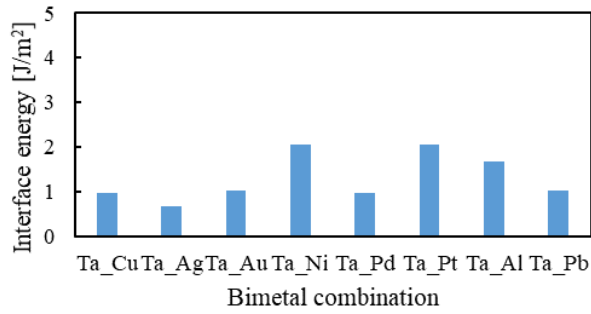
Fig. 4.3 Hetrointerface energy (1)



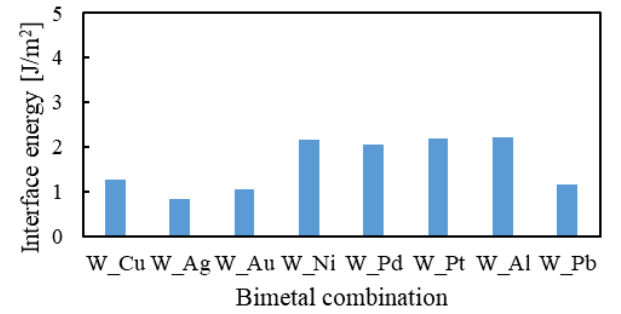
(a) bcc-fcc1



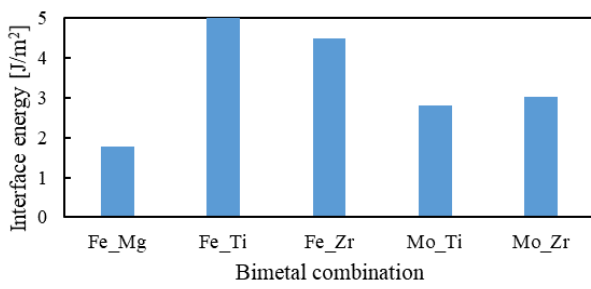
(b) bcc-fcc2



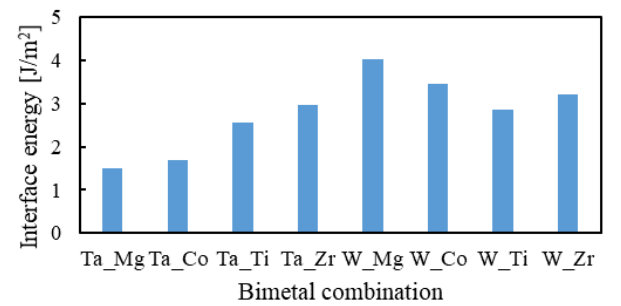
(a) bcc-fcc3



(b) bcc-fcc4

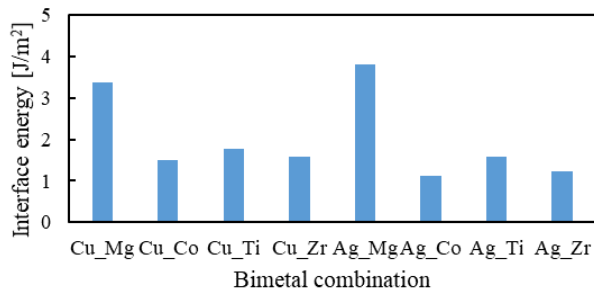


(a) bcc-hcp1

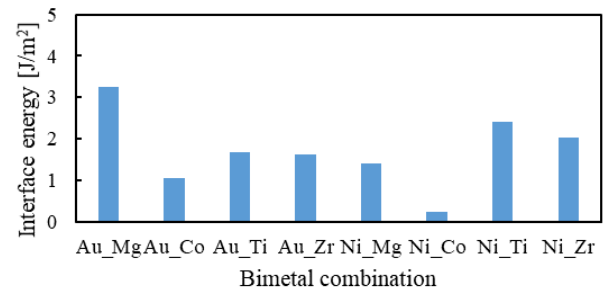


(b) bcc-hcp2

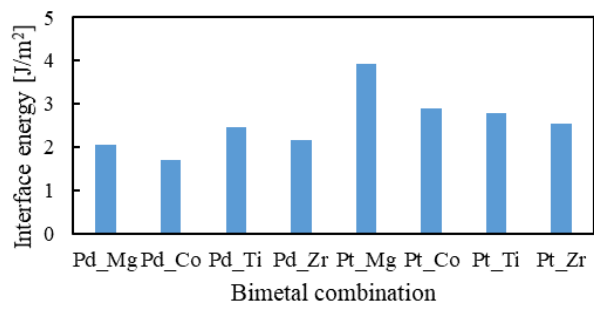
Fig. 4.4 Heterointerface energy (2)



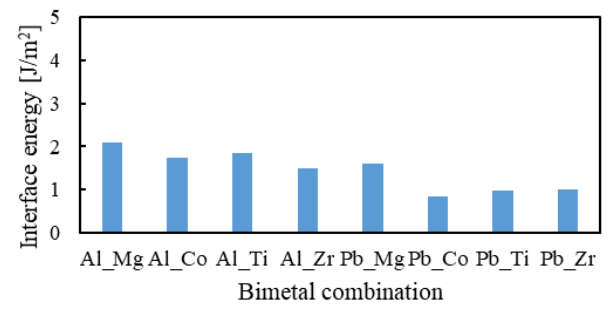
(a) fcc-hcp1



(b) fcc-hcp2



(a) fcc-hcp3



(b) fcc-hcp4

Fig. 4.5 Heterointerface energy (3)

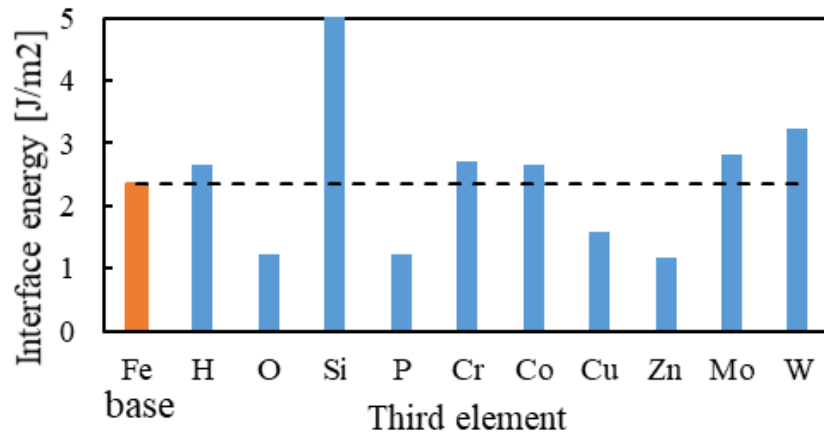


Fig. 4.6 Change in fracture energy of Fe by substitution element

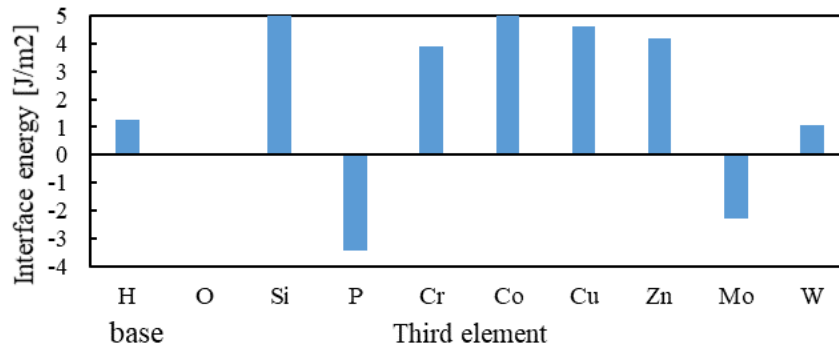


Fig. 4.7 Fe/x/Ni Hetrointerface energy

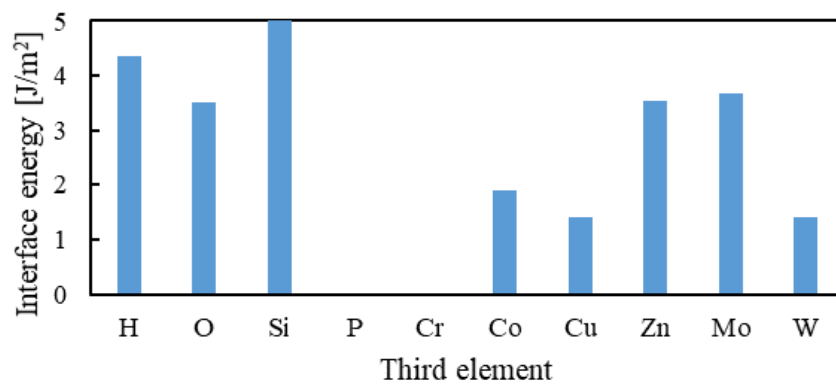


Fig. 4.8 Fe/x/Al Hetrointerface energy

5 結言

界面強度評価に関する基礎研究として、fcc8 元素, bcc4 元素, hcp4 元素について第一原理計算により (001) 面の表面エネルギー, 平衡点における弾性係数, そして横ひずみ 0 の [001] 静力学引張下で弾性剛性係数 $B_{ij} = \Delta\sigma_i/\Delta\varepsilon_j$ の固有値変化を調べ, 負の固有値が発生する安定限界ひずみを算出した. また, これら 16 元素の組み合わせにより 120 通りの異種金属界面のエネルギーを評価し, さらに Fe については表面原子 50% を第三元素 (H, O, Si, P, Cr, Co, Cu, Zn, Mo, W) に置換したときの表面エネルギー変化, および Fe/Ni, Fe/Al 界面でこれらの元素に置換したときのエネルギー変化を評価した. 得られた結果を以下に示す.

1. 求めた弾性係数, 表面エネルギーを他の第一原理計算, 経験的ポテンシャルである GEAM, 実験値と比較し, 全体的な傾向や元素による違いを明らかにした.
2. [001] 静力学引張解析により, 応力-ひずみ, エネルギー-ひずみ関係だけではなく B_{ij} の固有値 $\eta_{\text{Born}} = B_{11} - B_{12}$, η_{Spinodal} , B_{44} , B_{66} の変化を求め, 最初に負になるひずみと固有値を明らかにした. 同条件での GEAM の結果も示し, GEAM は全体的に DFT より低いひずみで不安定となること (Mo, Mg, Co, Zr 以外), Al, Pb, Ta, Mg は不安定となるモード (固有値) が異なること, などを示した.
3. 異種界面を含むバルクバイメタルと界面をはく離させた系のエネルギー差は bcc 同士, bcc-hcp, fcc-hcp の組み合わせが高い値を示し, 強固な界面となることが予測される.
4. Fe 表面で原子 50% を Cu, H, O, P, Zn に置換した系では表面エネルギーが低下した. したがってこれらの元素は破面に現れやすい可能性がある.
5. Fe/Ni 界面の Fe 原子 50% を Cr, P に置換した系ではエネルギー差が負となったため, Fe/Ni 界面を安定化させる可能性がある. Fe/Al 界面では, 負のエネ

ルギー変化をもたらす第三元素はなかったが, Cr, P はエネルギー変化が 0 であったので Fe/Al 界面への偏折が可能である.

参考文献

- (1) N. Okamoto, et al, Materials Transactions, Vol.45, No.12, 3330 - 3333, (2004).
- (2) 岡本 尚樹, 他, 日本金属学会誌, Vol.69, No2, 225-228, (2005).
- (3) 岡本 尚樹, 他, 日本金属学会誌, Vol.69, No5, 429-432, (2005).
- (4) J. Chen, et al, Journal of Physics D: Applied Physics, IOP Publishing, 44 (3), 34001, (2011).
- (5) 長瀧 敬行, 他, 大阪府立産業技術総合技術研究所報告, No.28, (2014).
- (6) 見山 克己, 他, エレクトロニクス実装学会誌, 18 (4), 253-260, (2015).
- (7) D. Verme, et al, JOM, Vol.67, No.8, 1694-1703, (2015).
- (8) X. Chen, et al, Measurement, 139, 387402, (2019).
- (9) H. Hirakata, International Journal of Fracture, 145, 261271, (2007).
- (10) T. Sumigawa, Materials Science and Engineering: A, Vol.527, Issues 2425, 6518-6523, (2010).
- (11) T. Sumigawa, Engineering Fracture Mechanics, 78, 2935-2946, (2011).
- (12) C. J. Tourek, et al, Microscopy and Microanalysis, 636-642, (2010).
- (13) 森川 良忠, 他, 日本物理学会誌, 48 卷, 6 号, 428-437, (1993).
- (14) V. N. Tuoc, et al, Materials Transactions, Vol.49, No.11, 2491-2496, (2008).
- (15) Z. Wang, et al, Physical Review B, **79**, 045318, (2009).
- (16) J. Cao, et al, Materials, 11(5), 775, (2018).
- (17) L. Wang, et al, Journal of Applied Physics, 126, 205301, (2019).

- (18) K. Yashiro, et al, Materials Transactions, 59(11), Vol.59, No.11, 1753-1760, (2018).
- (19) K. Yashiro, Philosophical Transactions of the Royal Society, A, (2021) in press.
- (20) D. C. Wallace, Thermodynamics of Crystals, Wiley, Newyork, (1972).
- (21) J. Wang, et al, Physical Review Letters, **71**, 4182, (1993).
- (22) J. Wang, et al, Physical Review B, **52**, 12627, (1995).
- (23) G. Kresse, J. Furthmüller, Physical Review B, **54**, 11169, (1996).
- (24) W. Kohn, L. J. Sham, Physical Review, **140**, 1133, (1965).
- (25) D. C. Langreth, J. P. Perdew, Physical Review B, **21**, 5469, (1980).
- (26) キツテル, 固体物理学入門 上 第7版, 丸善, (1998).
- (27) P. Pulay, Chemical Physics letters, **73**, 393, (1980).
- (28) H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Physical Review B, **13**, 5188, (1976).
- (29) G. Kresse, J. Furthmüller, VASP the GUIDE, (2003).
- (30) A. Jain, et al, The Materials Project:A materials genome approach to accelerating materials innovation APL Materials, 1(1), (2013).
- (31) X. W. Zhou, et al, Physical Review B, Vol.69, 144113, (2004).
- (32) L. Vitos, et al, The Surface energy of metals, Vol.411, No.1-2, 186-202, (1998).
- (33) A. B. Alchagirov, et al, Transactions of JWRI, Vol.30, Special Issue, (2001).
- (34) K. Yashiro, AIP Advances 10, 035301(2020).

謝辞

本研究を遂行するうえで懇切丁寧なご指導を賜りました屋代如月教授に心より感謝の意を表します。そして、本論文を完成させるに広い視野で研究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。また、河合克真氏、棚橋直哉氏、中村和康氏を始め、研究室のメンバーや同じ専攻の同期達とは常に議論を重ね、多くの刺激と示唆を得ることができました。本当にありがとうございました。