修士論文



平成20年2月8日提出 指導教員 泉 聡志 准教授 66214 武 太地

## 目次

第1章	序論7
1.1 研究	この背景
1.2 本研	f究の目的10
1.3 本論	育文の構成10
第2章	解析手法11
2. 1 Nud	ged Elastic Band 法 12
2. 1. 1	Nudged Elastic Band 法 12
2. 1. 2	Climbing Image Nudged Elastic Band 法 13
2. 1. 3	Free End Nudged Elastic Band 法
2.2 解析	モデル14
2. 2. 1	界面モデル14
2. 2. 2	界面と転位の相互作用モデル15
2. 3 MD	及び NEB 法による MEP 探索手順 16
第3章	解析結果18
3.1 反応	経路19
3. 1. 1	転位の界面貫通における MEP 19
3. 1. 2	拡張転位の界面貫通 24
3.2 活性	化パラメーターの算出 28
3. 2. 1	活性化エネルギーの応力依存性 28
3. 2. 2	フィッティングによる活性化パラメーターの算出 29
3. 2. 3	考察
3.3 膜厚	「が活性化エネルギーに及ぼす影響35
3. 3. 1	解析モデル
3. 3. 2	膜厚による活性化パラメーターの変化38
3. 3. 3	膜厚による活性化パラメーターの変化
3. 3. 4	実験との比較 40
3.4 活性	至化体積
2 $4$ $1$	チャンク チャック ディング ディング ディング ディング ション 12 パイン 12

3. 4. 2	strain rate sensitivity	44
第4章	ミスフィット転位の影響の考察	46
4.1 界で 4.2 反応	面と転位の相互作用モデル 芯経路	46 48
第5章	結言	50

## 図目次

Fig.	1 - 1 Plot of hardness as a function of layer thickness	9
Fig.	2 - 1 Illustration of Cu - Ni interface model	14
Fig.	2 - 2 Illustration of the dislocation - interface interaction model	15
Fig.	2 - 3 Schematic illustration of the FE - NEB method	16
Fig.	2 - 4 Schematic illustration of the NEB method	17
Fig.	3 - 1 Reaction energy of unit length along MEP	20
Fig.	3 - 2 Structural changes of along MEP	23
Fig.	3 - 3 Reaction energy of unit length along MEP by using FE - NE	EB
	method	25
Fig.	3 - 4 Structural changes of along MEP by using FE - NEB method	27
Fig.	3 - 5 Distance between dislocation and interface	25
Fig.	3 - 6 Schematic illustration of the energy landscape at different loads	28
Fig.	3 - 7 Dependence of activation energy on resolved shear stress	29
Fig.	3 - 8 Saddle point configurations at different resolved shear stress	33
Fig.	3 - 9 Dependence of distance between dislocation and interface on resolv	ed
	shear stress	34
Fig.	3 - 10 Model prediction of activation energy	34
Fig.	3 - 11 Illustration of Cu - Ni multilayer model	36
Fig.	3 - 12 Illustration of the dislocation - interface interaction model	
	:multilayer model	37
Fig.	3 - 13 Dependence of activation energy on resolved shear stress at different	
	layer thickness	38
Fig.	3 - 14 Schematic illustration of the dislocation.	39
Fig.	3 - 15 Yield stress.	41
Fig.	3 - 16 Dependence of activation volume on resolved shear stress at different	
	layer thickness	42
Fig.	3 - 17 Dependence of distance between dislocation and interface on resolv	ed
	shear stress at different layer thickness	43
Fig.	3 - 18 Dependence of strain rate sensitivity on resolved shear stress at different	ent
	layer thickness	44
Fig.	4 - 1 Illustration of the dislocation - interface interaction model in semicohere	ent
	Cu - Ni system	47
Fig.	4 - 2 Illustration of the dislocation - interface interaction	48

Fig.	4 - 3 Illustration of the reaction pathway	48
Fig.	4 - 4 Reaction energy of unit length along MEP	49

## 表目次

Table3-1 Activation parameters.	29
Table3-2 Activation parameters at different layer thickness.	38
Table3-3 Yield stress.	40

# 第1章 序論

### 1.1 研究の背景

二種類の物質を層状に交互に配置させた多層膜は強力固体になり得ることが 古くから予測されており, 種々の多層複合材料において実際に硬さ, 引張強さ, 破壊強度が測定されその予測は実証された[1]. 金属多層薄膜では各層の膜厚を マイクロメーターからナノメータースケールまで減少させことで強度が大幅に 増加し最大で理想強度の 1/2~1/3 程度の高い値を示すことが実験により示され ている[2]. 図 1-1 に Cu-X (X=Cr, Nb, Ag, Ni, 304SS) 多層薄膜の硬度と各 層の膜厚hの関係[2]を示す.各層の膜厚が 50[nm]より大ききな場合,膜厚hと 降伏応力  $\sigma$ の間には  $\sigma = \sigma_0 + kd^{-1/2}$ の Hall – Petch の関係が成り立っており、結晶 粒径と降伏応力の関係と同様に、転位の堆積による強化機構が考えられている. しかし、膜厚 50[nm]以下では膜厚の減少にともなう強度の上昇が Hall-Petch の 関係よりゆるやかとなる.膜厚の大きさが転位芯の大きさに近付くにつれ,複 数転位の堆積が不可能となり強度の支配的要因が Hall-Petch モデルから転位の 湾曲に基づく Orowan 機構になると考えられている. Orowan 機構に基づく評価 により膜厚数十ナノ〜数ナノにおける強度上昇を予測することができる.しか し、各種金属多層薄膜にみられる強度ピーク以下の膜厚での強度減少を説明す ることは出来ないため、膜厚数ナノ以下の金属多層薄膜中では転位の界面貫通 が強度の支配的要因になると考えられている[2]. 膜厚数ナノ以下での金属多層 薄膜の強度を評価するためには界面が転位のすべり抵抗として機能するメカニ ズムを明らかにする必要がある.転位の界面貫通は原子レベルでの熱活性現象 であるため、連続体理論による評価だけでは反応機構の解明は難しく、分子動 力学法(MD)などの原子スケールでの解析が必要となる.熱活性化現象を評価 する場合反応の最小エネルギー経路(Minimum energy path: MEP)及び活性化エ ネルギーを求めることが重要となるが、反応に数秒から数時間かかる現象を直 接 MD で計算することは困難である. そのような熱活性現象を評価する有用な 手法として遷移状態理論に基づく Nudged Elastic Band (NEB) 法[3]がある. NEB 法は反応における最小エネルギー経路(Minimum energy path: MEP)を探索し, 実際の実験と直接比較可能な活性化エネルギー及び活性化体積を求めることが できる手法で、様々な分野において利用されている.金属中の強度予測では、 転位と界面の相互作用[4]や金属表面からの転位の生成メカニズムの解明[5]、ク ラックからの転位射出[6]などに用いられている.



Fig. 1-1 Plot of hardness as a function of layer thickness[2]

## 1.2本研究の目的

本研究では、NEB 法を用いた解析を行い転位の Cu-Ni 界面貫通における最 小エネルギー経路を探索し反応の活性化エネルギーを求める.また活性化エネ ルギーの応力依存性及び膜厚の影響についても求め界面の強度評価を行うこと を目的とする.

#### 1.3 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す.

第一章序論では本論文の背景及び目的を述べた.

第二章解析手法では Nudged Elastic Band 法, Cu - Ni 界面と転位の相互作用計算 モデル,および最小エネルギー経路探索手順について述べる.

第三章解析結果では Nudged Elastic Band 法を用いた解析により得られた Cu - Ni 界面と転位の相互作用の反応経路,活性化エネルギーの応力依存性,膜厚が活 性化エネルギーに及ばす影響,および活性化体積について述べる.

第四章ミスフィット転位の影響の考察では界面上のミスフィット転位による反応経路への影響について考察する.

第五章結言では本論文の結論を述べる.

# 第2章 解析手法

## 2. 1 Nudgded Elastic Band 法[3]

#### 2. 1. 1 Nudged Elastic Band 法[3]

Nudged Elastic Band (NEB) 法は反応経路上の二つの異なる安定状態を初期状 態と最終状態とし、その間を結ぶ最小エネルギー経路を探索する手法であり MEP 上のエネルギーの極大点(鞍点)はその反応における活性化エネルギーで ある.NEB 法では初期状態と最終状態の間を線形補間によりいくつかのイメー ジに分割し、隣接するイメージを仮想的なバネで結ぶ.各中間イメージに作用 する力は式(2-1)で示すようにバネ力の経路に平行な成分とポテンシャル力 の経路に垂直な成分の合力を用い、各イメージに作用する力を最小化すること で、MEP を探索する.ポテンシャル力の経路に垂直な成分は式(2-2)により 計算される.初期状態と最終状態を結ぶ複数の反応経路が考えられる場合や初 期状態と最終状態の間の線形補間が反応経路から大きく外れている場合はあら かじめ初期状態と最終状態の間に中間状態を含めて用いることで、着目する MEP へと少ない計算コストで収束させることが出来る.あらかじめ含めた中間 状態には他の中間イメージと同様に式(2-1)を用いる.

$$\vec{F}_i = -\nabla V(\vec{R}_i)_\perp + (\vec{F}_i^s \cdot \vec{\tau}_i)\vec{\tau}_i$$
(2-1)

$$-\nabla V(\vec{R}_i)_{\perp} = -\nabla V(\vec{R}_i) + (\nabla V(\vec{R}_i) \cdot \vec{\tau}_i)\vec{\tau}_i \qquad (2-2)$$

$$\bar{F}_i:i$$
番目のイメージに作用する力  
 $\bar{R}_i:i$ 番目のイメージの原子の位置ベクトル  
 $\bar{F}_i^s:i$ 番目のイメージに作用するバネ力  
 $V:ポテンシャルエネルギー$   
 $\bar{\tau}_i:i$ 番目のイメージの経路の接線ベクトル

#### 2. 1. 2 Climbing Image Nudged Elastic Band 法[7]

全てのイメージに対し式(2-1)を適用した場合, 鞍点の前または後に収束 したイメージを得ることはできるが, 鞍点上に収束したイメージを直接得るこ とができず活性化エネルギーを正確に求めることができない. そこで Climbing Image NEB (CI-NEB)法[7]では, 反応経路上の最もエネルギーの高いイメージ に対しては式(2-3)で示すようにポテンシャル力の経路に垂直な成分と経路 に平行な成分の符号を反転させたものの合力を用いることで鞍点上に収束した イメージを得る.

$$\vec{F}_i = -\nabla V(\vec{R}_i)_{\perp} + (\nabla V(\vec{R}_i) \cdot \vec{\tau}_i) \vec{\tau}_i \qquad (2-3)$$

#### 2. 1. 3 Free End Nudged Elastic Band 法[4]

初期状態と最終状態のエネルギー差が鞍点のエネルギーに比べ大幅に大きい と鞍点付近のイメージの密度が低く,求めた活性化エネルギーの精度が低くな ってしまう.鞍点が反応経路上の初期状態に近い位置にある場合,活性化エネ ルギーを求める上で最終状態近くのイメージは重要ではない.そこで Free End NEB (FE-NEB) 法[4] では鞍点と最終状態を結ぶ反応経路上の途中の点を新た に最終イメージとし計算コストを増加させること無く鞍点付近のイメージの密 度を上げることができる.新たな最終イメージに対しては固定せず式 (2-4) に示すようにポテンシャル力に垂直な方向にのみバネ力を作用させることで最 終イメージのエネルギーを変えることなく反応経路上に収束させることができ る.

$$\vec{F}_{N} = \vec{F}_{N}^{s} - \frac{(\vec{F}_{N}^{s} \cdot \nabla V(\vec{R}_{N}))\nabla V(\vec{R}_{N})}{\left|\nabla V(\vec{R}_{N})\right|^{2}}$$
(2-4)

本研究ではCI-NEB及びFE-NEB法を合わせて用いる.

### 2.2 解析モデル

#### 2. 2. 1 界面モデル

図2-1にらせん転位とCu(001)-Ni(001)界面の相互作用の計算モデルを示す. 図2-1に示すように x[110], y[110], z[001]方向に座標系をとり,セル下部に Cu,上部にNiのfcc結晶をしきつめた.セルサイズは x=2.52[nm], y=16.1[nm], z=17.2[nm]とし,原子数は 61440 個とした.CuとNiの格子定数は 2.7%異なる め,Cuに圧縮,Niに引張りのひずみを与え MDにより構造を緩和しミスフィッ ト転位が生成されないコヒーレントな界面を作成した.このとき x,y方向にCu に-2.2[GPa]の,Niに+2.2[GPa]の coherency stress が発生する.続いてバーガー スベクトル b=a/2[110]のらせん転位に対応する弾性変位場を全原子に与え Cu 側 に転位を導入し,転位線方向(x方向)のみ周期境界条件とし,y,z方向は, 最外周部からカットオフ距離の間にある原子を固定し緩和した.原子間のポテ ンシャルには GeneralizedEAM (GEAM) ポテンシャル[8]を使用した.GEAM ポ テンシャルは fcc, bcc, hcp構造を最安定構造とする異なる元素の任意の組合せ からなる合金系を表現することができ,Cu/Ni系の界面計算を行うことができる. また NEB 法における原子間ポテンシャルにも GEAM ポテンシャルを用いてい る.



Fig. 2 - 1 Illustration of the Cu - Ni interface model

2. 2. 2 界面と転位の相互作用モデル

緩和後図 2-2 に示すようにらせん転位は(111) 面上で **b**<sub>1</sub>=a/6[121]と **b**<sub>2</sub>=a/6[21 1]の部分転位に解離した. 図 2-2 では Central Symmetry Parameter[9, 10]を用い fcc 構造と比較し対称性が異なる原子のみを表示し転位及び拡張転位間に生成さ れた積層欠陥を視覚化した.



Fig. 2 - 2 Illustration of the dislocation - interface interaction model

以上のようにして作成した原子状態に対し 0[K]において転位が界面を貫通するのに要する応力を求めるため、 $\epsilon$  xyのせん断ひずみを与え MD 計算を行った. **b**<sub>1</sub>に作用する分解せん断応力が 1.06[GPa]以上のとき **b**<sub>1</sub>の界面貫通が起こり引き続いて **b**<sub>2</sub>の界面貫通が起きた. なお分解せん断応力は作用させたせん断ひずみと Cu 及び Ni の剛性率の平均値から **b**<sub>1</sub>方向に作用する大きさを求めたものであり、coherency stress による分解せん断応力は含まれない.

また同様の手法でNi層に転位を導入したところ応力を作用させることなく転 位がCu側へと貫通しため、Ni側からCu側への界面貫通は転位のすべり障壁と ならないと考えられる.そこで以後の解析ではCu側からNi側への転位の界面 貫通についてMEPを探索し活性化エネルギーを求める.

## 2.3 MD 及び NEB 法による MEP 探索手順

NEB 法による MEP 探索を行うには反応の前後の局所安定状態が必要となる. FE-NEB を用いた場合反応後の状態は必ずしも安定状態である必要は無いが, 反応経路から大きく離れた状態や反応の鞍点を十分に越えていない状態を用い た場合,収束まで長い計算時間を要することになり,場合によっては反応系路 上に収束したイメージを得ることができないことがある.

本研究では転位が界面を貫通するのに要する応力より小さい分解せん断応力 を作用させ転位が界面手前 Cu 側で停止した状態を初期状態とする.次に転位の 界面貫通に要する応力より大きいせん断応力を作用させ,Ni 側への転位の界面 貫通を確認した後,初期状態と同じ分解せん断応力となるようにひずみを緩和 させたものを最終状態とする.このとき得られる初期状態と最終状態の差は数 [eV]~数+[eV]と大きく,一方着目する鞍点の活性化エネルギーは 1[eV]以下で ある.そのため,最終状態を固定して NEB 法を用いると図 2-3 左側の図のよ うに中間イメージの多くが鞍点より後の状態に収束してしまいより高い精度の 活性化エネルギーを求めるためにはより多くの中間イメージを用いなければな らない.そこで図 2-3 に示すようにまず界面貫通前と後の安定状態を用い NEB 法による計算を行い,最終状態と鞍点と間の中間イメージを FE-NEB の最終状 態とし次の計算を行う.また必要に応じて,この操作を繰り返すことで鞍点付 近の中間イメージの密度を増加させ精度良く活性化エネルギーを求める.



Fig. 2 - 3 Schematic illustration of the FE - NEB method

初めから多くの中間イメージを用い最終状態を固定して NEB 法を行った場合, 初期と最終状態が十分収束した安定状態でないために収束が得られない場合や, 着目しているものとは別の反応経路にイメージが収束してしまう場合がある. 図 2-3 の方法を用いると NEB による計算を複数回行う必要があるが,まず少 ないイメージ数を用いた計算を行うことで初期と最終状態の妥当性を検討でき るため結果的により少ない計算コストで活性化エネルギーを求めることができ る.また反応経路上に複数の鞍点がある場合,図 2-4 に示すように図 2-3 の 手法を個々の鞍点に対して用いることでそれぞれの活性化エネルギーを正確に 求めることができる.

またイメージとイメージの間のエネルギー変化を知るために,各イメージにおけるエネルギー勾配を用いた内挿[11]を用いる.



Fig. 2 - 4 Schematic illustration of the NEB method

# 第3章 解析結果

### 3.1 反応経路

3. 1.1 転位の界面貫通における MEP

まず反応経路全体を探索するため FE-NEB を行わず最終状態を固定して NEB を行った. 図 3-1 に MEP 上での単位長さあたりのエネルギーの推移を示 す.また図 3-1 下段は鞍点付近の反応座標 0~0.4 の範囲を詳細に示したもので ある.図3-1の縦軸は初期状態とのエネルギーの差であり、横軸は初期状態か ら最終状態までの経路に沿った長さを1としたときの反応座標である.作用さ せた分解せん断応力は0.86[GPa]であり界面を貫通するのに要する分解せん断応 力の約 80%の値である. 図 3-2 に図 3-1 に対応した MEP 上の各イメージにお ける原子の様子を示す.図2-2と比較して、初期状態ではせん断応力によりb2 が界面に近付いている.図3-2のすべてのイメージにおいて原子が転位線方向 (x 方向)に同じ構造をとっており, kink 等の生じない 2 次元的な反応経路と なった.反応座標 0.07 でエネルギーが最大となっており活性化エネルギーは 0.015[eV/Å]である. 鞍点では b<sub>1</sub> が Ni 側へ界面を貫通し界面から約 8[Å]離れた 位置にあるのに対し、b2 と界面の距離は殆ど変化していない. 反応座標 0.13~ 0.32 では **b**<sub>1</sub> が (111) 面上を大きくすべったのに対し, **b**<sub>2</sub> がすべった距離は小 さい.そのため転位間の積層欠陥が拡張した.反応座標 0.32 と 0.38 の間には反 応座標 0.07 とは異なるエネルギーの極大点があり、図 3-2 の反応座標 0.38 か ら b2 が界面を貫通するための鞍点であることがわかる. b2 の界面貫通後エネル ギーが大幅に減少している.これは反応座標 0.38 以降では転位のすべりが生じ るとともにb<sub>1</sub>とb<sub>2</sub>の間が狭くなり積層欠陥エネルギーが減少しているためと考 えられる. 図 3-1 から b1の界面貫通の方が b2の界面貫通より大きなエネルギ ーを必要とし反応進行の障壁となっていることがわかる.



Fig. 3 - 1 Reaction energy of unit length along MEP



Initial State



Reaction Coodinate : 0.13



Reaction Coodinate : 0.26



Reaction Coodinate : 0.07



Reaction Coodinate : 0.20



Reaction Coodinate : 0.32



Reaction Coodinate : 0.38



Reaction Coodinate : 0.50



Reaction Coodinate : 0.63



Reaction Coodinate : 0.44



Reaction Coodinate : 0.56



Reaction Coodinate : 0.69



Reaction Coodinate : 0.75



Reaction Coodinate : 0.87





Reaction Coodinate : 0.81



Reaction Coodinate : 0.94



#### 3.1.2 拡張転位の界面貫通

 $b_1$ の界面貫通の方が $b_2$ の界面貫通より大きなエネルギーを必要とするため $b_1$ の界面貫通が反応の律速過程であると考えられる. そこで $b_1$ の界面貫通についてFE-NEBを用い、より詳細にMEPの探索を行った. 図 3-3 にFE-NEB により求めたMEP上での単位長さあたりのエネルギーの推移を示す.また図 3-4 に図 3-3 に対応したMEP上の各イメージにおける原子の様子を示す. 図 3-4 に示すように拡張転位が収縮することなく転位が界面を貫通している. 図 3-5 にMEP上での $b_1$ 及び $b_2$ の界面との距離の推移を示す.  $b_1$ に働く力として弾性率のミスマッチによる鏡像力(Koehler force),拡張転位同士の反発, coherency stress,積層欠陥エネルギーの寄与及び外部負荷により転位に作用する力が考えられる[12]. Koehler force は Koehler が解離しない完全らせん転位に対して連続体モデル[13]により式(3-1)を導いている.

$$\tau_{K} = \frac{\mu_{1}(\mu_{2} - \mu_{1})b}{4\pi(\mu_{2} + \mu_{1})d}$$
(3-1)

 $\tau_k$ : Koehler stress  $\mu_i$ : 剛性率 d: 界面から転位までの距離

式(3-1)は解離しない完全らせん転位に対するものであるが、部分転位に 対しても Koehler force は転位と界面の距離に反比例すると考えられる. 拡張転 位同士の反発及び積層欠陥エネルギーの寄与は向きが反対で大きさが同程度あ り、coherency stress は Cu 層、Ni 層ともに転位の位置によらず大きさが一定で向 きは b<sub>1</sub>を界面へ引き付ける方向である. また外部負荷による力は転位の位置に よらず一定である. 鞍点の手前では Koehler force の影響が大きく、力が転位の すべりを妨げる方向に働くが、反応の進行にともない図 3-5 に示すように転位 と界面の距離が大きくなるため Koehler force が小さくなり、鞍点ではこれらの 力が釣合っていると考えられる.



Fig. 3 - 3 Reaction energy of unit length along MEP by using FE - NEB method



Fig. 3 - 5 Distance between dislocation and interface



Initial State



Reaction Coodinate : 0.09



Reaction Coodinate : 0.19



Reaction Coodinate : 0.28



Reaction Coodinate : 0.37



Reaction Coodinate : 0.46



Reaction Coodinate : 0.57



Reaction Coodinate : 0.78



Reaction Coodinate : 0.67



Reaction Coodinate : 0.86



Fig. 3 - 4 Structural changes of along MEP by using FE - NEB method

### 3.2 活性化パラメーターの算出

#### 3. 2.1 活性化エネルギーの応力依存性

同様のMEPを通る反応でも作用する応力により活性化エネルギーの大きさは 変化する. 図 3-6 に示すように転位に作用する分解せん断応力が大きいほど活 性化エネルギーは減少する.  $\tau_{ath}$ は athermal threshold stress と呼ばれ活性化エネ ルギーが 0 となる応力であり,  $\tau_{ath}$ 以上の応力作用下では熱の寄与無しに反応 が進行することができる.本研究の転位の Cu-Ni 界面貫通モデルでの $\tau_{ath}$ は 2. 2 節の 0[K]の MD により求めた 1.06[GPa]である.

活性化エネルギーQ と応力 τ の間には以下に示す式 (3-1) の関係で表すこと ができる[5].

$$Q = Q_0 \left( 1 - \frac{\tau}{\tau_{ath}} \right)^{\alpha} \tag{3-2}$$

 $Q_0$ ,  $\tau_{ath}$ ,  $\alpha$ は応力によらない定数であり、いくつかの異なる応力作用下での活性化エネルギーから  $Q_0$ ,  $\tau_{ath}$ ,  $\alpha$ 求めることでその反応における活性化エネルギーの応力依存性を知ることができる.



Fig. 3 - 6 Schematic illustration of the energy landscape at different loads

3. 2. 2 フィッティングによる活性化パラメーターの算出

図 3-7 に分解せん断応力を 0.80~1.01[GPa] ( $\tau_{ath}$ の 76~95%) としたときの 単位長さあたりの活性化エネルギーと分解せん断応力の関係を示す.また表 3 -1 に式 (3-2) を用いてフィッティングより求めた Q<sub>0</sub>,  $\tau_{ath}$ ,  $\alpha$  を示す.図 3 -7 中の曲線はフィッティングにより求めたものである.フィッティングにより 求めた  $\tau_{ath}$ は 0[K]の MD より求めた値とほぼ一致した.図 3-7 から, NEB 法 により求めた値がフィッティング曲線とほぼ一致しており,本研究の,転位の Cu - Ni 界面貫通における活性化エネルギーの応力依存性が式 (3-2) で表せて いることがわかる.



Fig. 3 - 7 Dependence of activation energy on resolved shear stress

	1	
Q <sub>0</sub> [eV/Å]	$\tau_{ath}[GPa]$	α
0.39	1.07	2.0

Table3-1	Activatio	on parameter	s
	1 Iouvain	Jii parameter	J

#### 3. 2. 3 考察

活性化エネルギーの応力依存性の要因を考察するため,図 3-8 に各応力での鞍 点の原子の様子を示す.また図 3-9 に各応力の鞍点での $b_1$ と界面の距離を示す. 図 3-8,図 3-9 に示すように外部負荷により転位に作用させた分解せん断応力が 小さいほど,鞍点での $b_1$ と界面の距離が大きくなっている.作用させた分解せ ん断応力が小さくなると、 $b_1$ がより離れた位置にまですべることで、界面と転 位の距離に反比例する Koehler force が小さくなり、鞍点での力の釣合いを満た していると考えられる.

式(3-1)は解離しない完全らせん転位に対する連続体モデルによるものであり,異方性を考慮した部分転位のKoehler forceを正確に見積もることは難しい. そこで転位に働くせん断応力を転位と界面の距離に反比例するものと転位の位置に依らず一定のものがあり式(3-3)で表せるとする.

$$\tau = \frac{b\mu^{*}}{d} + \tau_0 - \tau_{app} \tag{3-3}$$

 $\tau$ は転位に作用する分解せん断応力であり、 $\tau_{app}$ は外部負荷により転位に作用 させた分解せん断応力である.式(3-3)右辺第一項は界面と転位のの距離に 反比例する分解せん断応力であり、d は転位と界面の距離、 $\mu^*$ は定数である. 右辺第2項 $\tau_0$ は転位の位置に依らず転位に作用する分解せん断応力である.鞍 点での転位と界面との距離を d<sub>0</sub>とすれば、力の釣合いから

$$\frac{b\mu^*}{d_0} + \tau_0 - \tau_{app} = 0 \tag{3-4}$$

が成り立つ.

活性化エネルギーがせん断応力に逆らって転位をすべらせるのに必要な仕事と 等しいとすれば

$$Q = \int b \tau dx$$
  
=  $\int \frac{b^2 \mu^*}{d} dx + (\tau_0 - \tau_{app}) b d_0$  (3-5)

と表せる. 第一項は d=0 で∞となってしまうため, 転位芯の大きさを r0 とし

$$\int \frac{b^2 \mu^*}{d} dx = \int_{r_0}^{d_0} \frac{b^2 \mu^*}{d} dx + \mu^* A$$
(3-6)

とする.  $\mu^*$ A は転位が界面を貫通する際の Koehler force による抵抗である. 式 (3-4), (3-5), (3-6) から

$$Q = \mu^* \left( b^2 \ln \left( \frac{d_0}{r_0} \right) + A - b^2 \right)$$
(3-7)

となる. 式 (3-7) 及び  $\tau_{app} \rightarrow \tau_{ath}$  で Q→0,  $d_0 \rightarrow r_0$  から A=b<sup>2</sup> である. 式 (3-4) から,

$$\frac{d_0}{r_0} = \frac{\tau_{ath} - \tau_0}{\tau_{app} - \tau_0}$$
(3-8)

となる.

よって活性化エネルギーは

$$Q = \mu^* b^2 \ln \left( \frac{\tau_{ath} - \tau_0}{\tau_{app} - \tau_0} \right)$$
(3-9)

と表せる.  $\mu^* \epsilon_{\tau_0} \epsilon_{\tau_0}$ 



Resolved shear stress 0.80[GPa]



Resolved shear stress 0.86[GPa]



Resolved shear stress 0.83[GPa]



Resolved shear stress 0.88[GPa]



Resolved shear stress 0.91[GPa]





Fig. 3 - 8 Saddle point configurations at different resolved shear stress



Fig. 3 - 9 ependence of distance between dislocation and interface on resolved shear stress



Fig. 3 - 10 Model prediction of activation energy

### 3.3 膜厚が活性化エネルギーに及ぼす影響

3.3.1 解析モデル

各層の膜厚が活性化エネルギーに及ぼす影響を検討するために、膜厚を 4.3[Å], 2.2[Å]とし解析を行った. 図 3-?に膜厚 4.3[nm]及び 2.2[nm]での界面 モデルを示す. 図 2-1 と同様に x[110], y[110], z[001]方向に座標系をとり、セ ルサイズは x=2.52[nm], y=16.1[nm], z=17.2[nm], 原子数は 61440 個とした. 膜 厚 4.3[Å]では Cu 層, Ni 層ともに[001]方向に 24 原子層, 膜厚 2.2[Å]では 12 原 子層とし, 膜厚は Cu 及び Ni 層の平均である. 膜厚 4.3[Å]と 2.2[Å]でそれぞれ 3 面と 7 面の Cu - Ni 界面を含み, 界面はすべてコヒーレントな界面とした. 構 造の緩和後, 膜厚 4.3[nm], 2.2[nm]ともに図 2-1 のモデルと同じく Cu に-2.2[GPa], Ni に+2.2[GPa]の coherency stress が発生した.

また図 3-?に膜厚 4.3[nm], 2.2[nm]の多層薄膜と転位の相互作用計算モデルを 示す. 膜厚 4.3[nm], 2.2[nm]ともにセル中央の Cu 層に b=a/2[110]のらせん転位 を導入した. 転位導入後構造を緩和したところ図 2-2 のモデルと同様にらせん 転位は(111)面上で b<sub>1</sub>=a/6[121]と b<sub>2</sub>=a/6[211]の部分転位に解離し, b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>の拡 張転位は Cu 層の上下にある Cu - Ni 界面上で停止した.

図2-2のモデルと同様にして0[K]において転位が界面を貫通するのに要する 応力を求めたところ, 膜厚 4.3[nm]では 1.04[GPa], 膜厚 2.2[nm]では 0.96[GPa] となった. 図 3-12 のモデルに対し  $b_1$ の界面貫通についてそれぞれ NEB を行い MEP の探索し活性化エネルギーを求める.また活性化エネルギーの応力依存性 についても合わせて求める.



Fig. 3 - 11 Illustration of Cu - Ni multilayer model



Fig. 3 - 12 Illustration of the dislocation - interface interaction model:multilayer model

3.3.2 膜厚による活性化パラメーターの変化

図 3-13 に膜厚 8.6[nm], 4.3[nm], 2.2[nm]における単位長さあたりの活性化エ ネルギーと分解せん断応力の関係を示す. 膜厚 8.6[nm]の結果は図 3-7 と同じ ものである.また表 3-2 に膜厚 8.6[nm], 4.3[nm], 2.2[nm]でそれぞれ式 (3-2) を用いてフィッティングより求めた Q<sub>0</sub>,  $\tau_{ath}$ ,  $\alpha$ を示し, 図 3-13 にフィッテ ィングにより求めた曲線を示す.  $\tau_{ath}$ は 0[K]の MD により求めた値とほぼ一致 し, 膜厚が薄いほど  $\tau_{ath}$ が小さくなった.また図 3-13 から膜厚が薄いほど応 力変化にともなう活性化エネルギーの変化が大きいことがわかる.これは膜厚 が薄いほど **b**<sub>1</sub>の存在する Ni 層上側の界面の距離が近いため, Ni 層下側の界面 からの Koehler force と上側界面からの Koehler force が相殺され活性化エネルギ ーに及ぼす Koehler force の寄与が小さくなるためと考えられる.



Fig. 3 - 13 Dependence of activation energy on resolved shear stress at different layer thickness

h	Q <sub>0</sub> [eV/Å]	$\tau_{ath}[GPa]$	α
8.6	0.39	1.07	2.0
4.3	0.38	1.04	2.1
2.2	0.44	0.99	2.6

Table3-2 Activation parameters at different layer thickness

#### 3.3.3 反応速度

反応速度vは活性化エネルギーQにより式 (3-10)のように表すことができる.

$$\nu = A \exp\left(\frac{-Q}{kT}\right) \tag{3-10}$$

## *k*:ボルツマン定数*T*:絶対温度

#### A:速度定数

A は温度によらない定数であり、図 3-?に示すように転位の運動を長さLの 弦の振動とみなすことで、熱振動数 $v_0$ 、バーガースベクトルの大きさbを用い て A= $v_0(b/L)$ 程度と見積もることができる[14].

L=20b とし、T=300[K]においてv < 1[1/s]となる Q を求めると Q<0.025[eV/Å] となる. 膜厚 8.6[nm], 4.3[nm], 2.2[nm]において Q=0.025[eV/Å]となる分解せん 断応力を求めるとそれぞれ 0.79[GPa], 0.75[GPa], 0.67[GPa]である. これらの値 はそれぞれフィッティングより求めた  $\tau_{ath}$ の 74%, 72%, 67%であり、室温での 実験では転位の界面貫通が athermal threshold の約 70%で発生可能であることが わかる. また膜厚が薄いほど athermal threshold に比べ低い応力で発生可能であ る.



Fig. 3 - 14 Schematic illustration of the dislocation

#### 3.3.4 実験との比較

臨界分解せん断応力 τ と降伏応力 σ の間には式 (3-11)の関係が成り立つ[14].

$$\sigma = M\tau \tag{3-11}$$

M はテイラー因子であり, fcc 結晶では M=3 が用いられる. またインデンテ ーションにより求めた硬度 H と降伏応力の間には式(3-12)の関係が成り立つ ことが知られている.

$$\sigma = \frac{H}{3} \tag{3-12}$$

フィッティングにより求めた  $\tau_{ath}$  及び Q=0.025 となるときの分解せん断応力  $\tau_{0.025}$  から式 (3-11)を用いて算出した降伏応力  $\sigma_{ath}=M \tau_{ath}$ ,  $\sigma_{0.025}=M \tau_{0.025}$ を表 3-3 に示す.

h	σ <sub>ath</sub> [GPa]	σ <sub>0.025</sub> [GPa]
8.6	3.2	2.4
4.3	3.1	2.3
2.2	3.0	2.0

Table3-3 Yield stress

図 3-15 に Misra らの実験結果[2]から式 (3-12)を用いて求めた Cu - Ni 多層薄膜の降伏応力と膜厚の関係及び表 3-3の結果を示す.実験では膜厚 5[nm]で強度がピークとなっており、それ以下の膜厚で界面貫通が強度の支配的要因となっていると考えられる.熱の寄与を考慮しない  $\sigma_{ath}$ より熱活性化過程を考慮した  $\sigma_{0.025}$ の方が実験に近い値になっている.また膜厚 5[nm]以下での膜厚の減少にともなう強度の低下も  $\sigma_{ath}$ より  $\sigma_{0.025}$ の方が実験に近い傾向を示しており、Cu - Ni 界面の強度予測には熱活性過程を考慮した評価が重要であることがわかる.



### 3. 4 活性化体積

3. 4. 1 活性化体積の算出

活性化体積は活性化エネルギーQ式(3-13)で定義される値であり、反応の 初期状態から鞍点までに動いた原子の体積に相当するものである.

$$\Omega(\tau) = -\frac{\partial Q(\tau)}{\partial \tau} \tag{3-13}$$

活性化体積は林立転位の切り合いでは 10<sup>3</sup>b<sup>3</sup>程度の比較的大きな値を取り, 原子 空孔の拡散では 0.1b<sup>3</sup>程度の小さな値を取る[15].

図 3-16 に膜厚 8.6[nm], 4.3[nm], 2.2[nm]における単位長さあたりの活性化体 積と分解せん断応力の関係を示す. 図より膜厚が小さいほど活性化体積が小さ くなっていることがわかる. 図 3-17 に膜厚 8.6[nm], 4.3[nm], 2.2[nm]での各応 力の鞍点での $b_1$ と界面の距離を示す. 図 3-17 より膜厚が薄いほど Koehler force の寄与が小さく,力が釣合う鞍点までに転位がすべる距離が短くなるため活性 化体積が小さくなると考えられる.



Fig. 3 - 16 Dependence of activation volume on resolved shear stress at different layer thickness



Fig. 3 - 17 Dependence of distance between dislocation and interface on resolved shear stress at different layer thickness

#### 3. 4. 2 strain rate sensitivity

活性化体積 $\Omega$ と strain rate sensitivity (ひずみ速度感受性) m の間には式 (3-14) が成り立つ.

$$m = \frac{kT}{\tau\Omega} \tag{3-14}$$

図 3-18 に L=20b, T=300[K]とし式 (3-14) より膜厚 8.6[nm], 4.3[nm], 2.2[nm] について求めた strain rate sensitivity と分解せん断応力の関係を示す. Q=0.025[eV/Å]となる分解せん断応力での strain rate sensitivityを求めるとそれぞれ 0.0069, 0.0074, 0.0078 となる. 多層薄膜と同様に高密の界面を有する nano-twind copper の実験における strain rate sensitivity は 0.025~0.036 であり[4], 本研究の解析により求めた strain rate sensitivity はやや小さい値である. これは転位の運動を図 3-14 のように長さ L の転位がすべて同時に動く二次元的なもの と仮定し, kink-pair の形成などを考慮しないため, 活性化体積を実際の現象より大きく見積もっているためと考えられる. 活性化体積をより正確に求めるためには転位の界面貫通における三次元的な反応経路の解析が必要である.



Fig. 3 - 18 Dependence of strain rate sensitivity on resolved shear stress at different layer thickness



## 4.1 界面と転位の相互作用モデル

多層薄膜の作成過程において界面上に生成されるミスフィット転位は異種金属同士格子定数の違いにより生じる coherency stress を解消する一方で、ミスフィット転位が金属中の転位のすべり障壁となる. Cu-Ni 系では、厚さ 100[nm] の Cu 基板上に Ni 薄膜を形成した場合, Ni 層の厚さ 3[nm]以上で界面上のミスフィット転位が観察されている[16]. 多層薄膜中においても界面上にミスフィット転位が形成されていると考えられ、結晶中の転位との相互作用について原子スケールの評価が必要である.

図4-1にらせん転位とセミコヒーレント界面の相互作用の計算モデルを示す. 図4-1に示すように x[110], y[Ī10], z[001]方向に座標系をとり, セル下部に Cu, 上部にNiのfcc結晶をしきつめた. セルサイズは x=9.45[nm], y=28.4[nm], z=16.4[nm]とし, 原子数は 388194 個とした. セミコヒーレント性の取り込み方 には任意性がのこる.本モデルでは coherency stress がなるべく発生しないよう, 残留ミスフィットひずみが可能な限り小さくなるセルサイズとし, 界面付近に はミスフィット転位による応力場が形成されるものの, 系全体としては応力が ほぼゼロとなるようにした. Cu - Ni 結晶を張り合わせた後, 構造を緩和したと ころ, 界面にミスフィット転位が導入された. ミスフィット転位 Cu 層に拡張転 位が形成されローマー・コットレルの不動転位となった. 続いてコヒーレント界 面モデルと同様にバーガースベクトル b=a/2[110]のらせん転位を導入し εxy の せん断ひずみを与え MD 計算を行い, 界面と転位を作用させた.



Fig. 4 - 1 Illustration of the dislocation - interface interaction model in semicoherent Cu - Ni system

## 4. 2 反応経路

MD によりせん断ひずみを与えらせん転位とミスフィット転位を相互作用させたところ図4-2に示すようにらせん転位とミスフィット転位が結合した状態となり,作用させるせん断ひずみを0としても転位が Cu 中へ戻ることなく安定な構造となった.そこで NEB を用い図4-2の状態に対し0.78[GPa]の分解せん断応力作用下させ,Ni 層への転位射出について活性化エネルギーを求めた.Ni 層への転位射出として図4-3に示すようにx方向ミスフィット転位からの部分転位の射出(経路1)とらせん転位からの転位射出(経路2)について反応経路の探索を行った.



Fig. 4 - 2 Illustration of the dislocation - interface interaction



path1 path2 Fig. 4 - 3 Illustration of the reaction pathway

図 4-4 に経路 1 及び経路 2 の MEP 上でのエネルギーの推移を示す. 経路 1 では活性化エネルギーが 0.58[eV]だったのに対し, 経路 2 では 10[eV]と大きな 値となった. そのため, 図 4-2 のミスフィット転位とらせん転位が結合した状 態から Ni 層への転位射出では経路 1 による反応が起こると考えられる. Mitlin らの Cu 基板上に Ni 薄膜を形成した場合の観察[16]ではローマー・コットレル不 動転位は界面上の転位の中で 5%程度であった. 膜厚 3[nm]~数+[nm]の多層薄膜 中ではミスフィット転位の間隔に場所によりばらつきがあり完全には coherency stress が解消されていないと考えられる. 今後実際の薄膜中での界面の転位に対 するすべり障壁を正確に評価すためには, coherency stress の解消が不十分な界面 と転位の相互作用について詳細なメカニズムの解明が必要だと考えられる.



Fig. 4 - 4 Reaction energy of unit length along MEP

# 第5章 結言

NEB 法を用いた解析を行い転位の Cu-Ni 界面貫通における最小エネルギー 経路を求め、反応の活性化エネルギーを求めた.以下に本研究で得られた結論 を示す.

- 拡張したらせん転位の Cu−Ni 界面貫通における最小エネルギー経路が,転 位が収縮することなく先行する部分転位と,後続の部分転位がそれぞれ別々 に界面を貫通することを示した.また反応の鞍点が Cu 側に先行する部分転 位が Ni 側に後続の部分転位が存在する状態であることを示した.
- 外部負荷による分解せん断応力が小さいほど,反応の鞍点での先行する部分 転位と界面の距離が大きくなることを示した.
- 活性化エネルギーの応力依存性を求め、膜厚が厚いほど応力減少にともなう 活性化エネルギーの増加が大きいこと示した.転位に作用する分解せん断応 力を、界面と転位の距離に反比例する項と転位の位置に依らない項に分けて 考察し、活性化エネルギーの応力依存性に対し Koehler force 寄与が大きいこ とを示した.
- 熱活性過程を考慮した評価により転位の界面貫通に要する応力が athermal threshold stress の約 70~80%であり実験により近い値であることを示した.ま た膜厚の減少にともなう臨界分解せん断応力の減少を示し実験の傾向と一 致した.

## 参考文献

[1] 山本良一, "多層薄膜と材料開発", シーエムシー出版, p40 (2002)

[2] A. Misra, J. P. Hirth, and H. Kung, "Single-dilocation-based strengthening mechanisms in nanoscale metallic multilayers" Philosophical Magazine A, 82, 16, pp2935-2951 (2002)

[3] H. Jonsson, Greg Mills, and Karsten W. Jacobsen, "Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions in Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations" edited by B. J. Berne, G. Ciccotti, and D. F. Coker World Scientifc, Singapore, p385-404 (1998)

[4] Ting Zhu, Ju Li, Amit Samanta, Hyoung Gyu Kim, and Subra Suresh, "Interfacial plasticity governs strain rate sensitivity and ductility in nano structured metals" Proceedings of the National Academy of Sciences, 104, pp3031-3036 (2007)

[5] Ting Zhu, Ju Li, Amit Samanta, Austin Leach, and Ken Gall "Temperature and Strain-Rate Dependence of Surface Dislocation Nucleation" Physical Review Letters, 100, 025502 (2008)

[6] Ting Zhu, Ju Li, and Sidney Yip "Atomistic Study of Dislocation Loop Emission from a Crack Tip" Physical Review Letters, 93, 025503 (2004)

[7] Graeme Henkelman, Blasé P. Uberuga, and Hannes Jonsson "A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energh paths" Journal of chemical physics, 113, 22, pp9901-9904 (2000)

[8] X. W. ZHOU, H. N. G. WADLEY, R. A. JOHNSON, D. J. LARSON, N. TABAT, A. CEREZO, A. K. PETFORD-LONG, G. D. W. SMITH, P. H. CLIFTON, R. L. MARTENS, and T. F. KELLY "ATOMIC SCALE STRUCTURE OF SPUTTERED METAL MULTILAYERS" Acta Materialia, 49, pp4005-4015 (2001)

[9] Cynthia L. Kelchner, S. J. Plimpton, and J. C. Hamilton "Dislocation nucleation and defect structure during surface indentaion" Physical Review B, 58, pp11085-11088 (1998)

[10] Ju Li, "Central Symmetry Parameter" August 30, 2003 http://mt.seas.upenn.edu/Archive/Graphics/A/Doc/CentralSymmetry.pdf

[11] Graeme Henkelman and Hannes Jonsson "Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points" Journal of chemical physics, 113, 22, pp9978-9985 (2000)

[12] R. G. Hoagland, T. E. Mitchell, J. P. Hirth and H. Kung, "On the strengthening effects of interfaces in multilayer fcc metallic composites" Philosophical Magazine A, 82, 4, pp643-664 (2002)

[13] J. S. Koehler "Attempt to Design a Strong Solid" Physical Review B, 2, 2, pp547-551 (1970)

[14] 加藤雅治, "入門転位論" 裳華房, (1999)

[15] Ju Li "The Mechanics and Physics of Defect Nucleation" MRS BULLETIN, 32, pp151-158 (2007)

[16] DAVID MITLIN, A. MISRA, T. E. MITHELL, J. P. HIRTH and R. G. HOAGLAND "Interface dislocation structures at the onset of coherency loss in nano scale Ni-Cu bilayer films" Philosophical Magazine, 85, 28, pp3379-3392 (2005)



## <u>平成20年2月8日提出</u> <u>66214 武 太地</u>