

卒業論文

bcc モリブデン結晶における
転位生成過程の反応経路解析

p. 1 ~p. 42 完

平成 21 年 2 月 6 日提出

指導教員 泉 聡志 准教授

70202 平松 嵩大

目次

第 1 章	序論	6
1. 1	背景	6
1. 2	目的	8
1. 3	本論文の構成	8
第 2 章	解析手法	9
2. 1	分子動力学法	9
2. 2	Nudged Elastic Band Method	10
2. 2. 1	Nudged Elastic Band Method	10
2. 2. 2	Climbing Image Nudged Elastic Band Method	10
2. 2. 3	Free End Nudged Elastic Band Method	11
2. 3	解析手法	11
2. 3. 1	解析条件	11
2. 3. 2	GEAM ポテンシャル	11
2. 3. 2	解析プログラム	13
第 3 章	活性化エネルギーのひずみ依存性	14
3. 1	緒言	14
3. 2	解析手法	14
3. 2. 1	解析モデル	14
3. 2. 2	解析条件	16
3. 2. 3	解析手順	16
3. 3	解析結果	17
3. 3. 1	MD 法による初期状態と最終状態の取得	17
3. 3. 2	NEB 法による MEP 探索	18
3. 3. 3	活性化エネルギーのひずみ依存性	25
第 4 章	考察	26
4. 1	fcc および bcc における転位生成	26
4. 1. 1	フィッティングによる活性化パラメータの算出	26
4. 1. 2	fcc における活性化エネルギーとの比較	27
4. 1. 3	fcc および bcc における面欠陥生成エネルギー	28

4. 2	臨界核における相対変位量のひずみ依存性解析	29
4. 3. 1	鞍点における変位分布	29
4. 3. 2	最大変位量のひずみ依存性	38
第 5 章	結論	39
参考文献	40	
謝辞	41	

图目录

fig.1-1 SEM images of molybdenum and gold nanopillars [1]	7
fig.3-1 Illustration of sharp corner model	15
fig.3-2 Strain direction	15
fig.3-3 Snapshots of initial and final states	17
fig.3-4 Enlarged illustration of dislocation loop	18
fig.3-5 The minimum energy path of ε_1 -strained model	19
fig.3-6 Structural changes of ε_1 -strained model along MEP	20
fig.3-7 MEP of ε_2 -strained model and snapshot of dislocation loop at the saddle point	21
fig.3-8 MEP of ε_3 -strained model and snapshot of dislocation loop at the saddle point	21
fig.3-9 MEP of ε_4 -strained model and snapshot of dislocation loop at the saddle point	22
fig.3-10 MEP of ε_5 -strained model and snapshot of dislocation loop at the saddle point	22
fig.3-11 MEP of ε_6 -strained model and snapshot of dislocation loop at the saddle point	23
fig.3-12 MEP of ε_7 -strained model and snapshot of dislocation loop at the saddle point	23
fig.3-13 MEP of ε_8 -strained model and snapshot of dislocation loop at the saddle point	24
fig.3-14 Dependence of activation energy on shear strain	25
fig.4-1 Fitting curve	27
fig.4-2 Dependence of activation energy on shear strain	28
fig.4-3 The saddle point configuration : ε_1 -strained model	30
fig.4-4 The saddle point configuration : ε_2 -strained model	31
fig.4-5 The saddle point configuration : ε_3 -strained model	32
fig.4-6 The saddle point configuration : ε_4 -strained model	33
fig.4-7 The saddle point configuration : ε_5 -strained model	34
fig.4-8 The saddle point configuration : ε_6 -strained model	35
fig.4-9 The saddle point configuration : ε_7 -strained model	36
fig.4-10 The saddle point configuration : ε_8 -strained model	37
fig.4-11 Dependence of Max relative displacement on shear strain	38

表目次

Table.2-1 Parameters of Mo for GEAM potential.....	12
Table.3-1 Activation energy for each strain	25
Table.4-1 Activation parameters	27
Table.4-2 Maximum energy (mJ/m^2) for plane fault in fcc and bcc	29

第1章 序論

1.1 背景

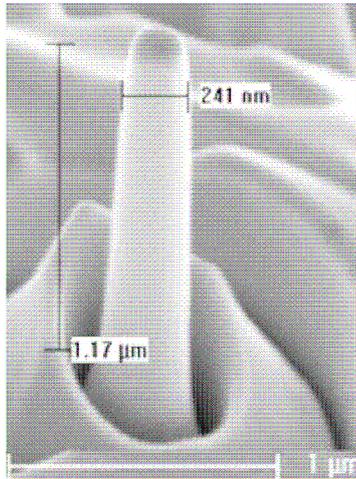
金属結晶材料の力学特性や磁気特性は結晶粒径によって大きく異なる。Hall-Petch の関係に示されるように、金属多結晶体の結晶粒を微細化することによって材料強度が向上することは以前から知られていた。そのため従来もミクロスケールでの微細組織の制御により金属材料に機能特性を付加する手法は利用されてきた。しかし近年、ナノスケールで金属結晶組織を制御する試みが行われるようになり、従来の材料では実現できなかったような優れた力学特性や機能特性を得られることが見出された。

そのようにナノスケールで微細組織が制御されたナノ組織金属の一例を fig.1-1[1]に示す。fig.1-1 は SEM による Au と Mo のナノピラーの画像である。ナノピラーとは直径および高さが数十～数百ナノメートルの柱上のナノ構造体である。サイズをマイクロメートルからナノメートルスケールにまで減少させたことで、強度が大幅に増加することが実験により示されている。

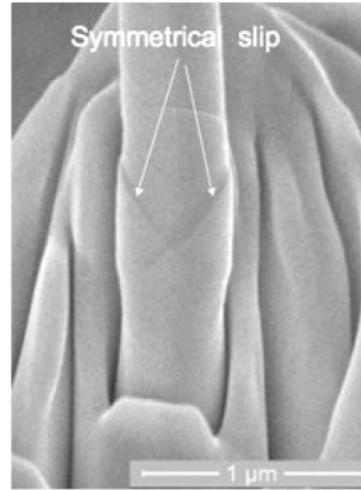
しかしながら fcc 構造をとる Au と bcc 構造をとる Mo では性質が大きく異なる。実験により、fcc Au のナノピラーが理想強度の 44% という高い強度を示すのに対し、bcc Mo のナノピラーでは強度が理想強度の 7% にしか達していないことがわかった[1]。

ナノメートルオーダーのスケールにおいては従来では問題にならなかったような分子レベルでの微小欠陥が強度を決定する支配的な要因となる。そのうちの最も重要な結晶欠陥が転位である。特に金属結晶の力学的挙動は転位の運動によって決定される。したがって金属結晶における転位の発生の評価が工学的課題となっている。

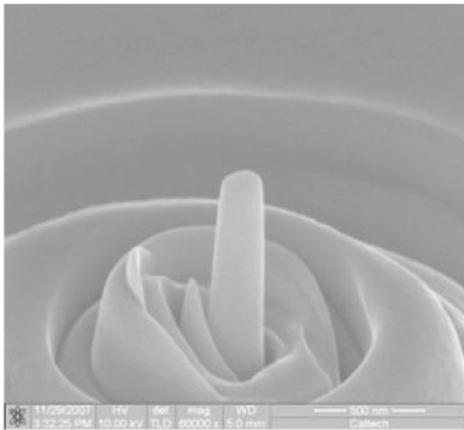
fcc 結晶 (Au, Al, Cu, Ni) の転位に関する研究は実験および計算の両面から多く行われてきた。しかしながら bcc 結晶における転位は、すべり面の数、すべり線の密度および形状などの点で fcc 結晶における転位と大きく違うにもかかわらず、bcc 結晶においてはその性質がほとんど分かっていない。そのため bcc 結晶における転位のメカニズム解明が必要とされている。



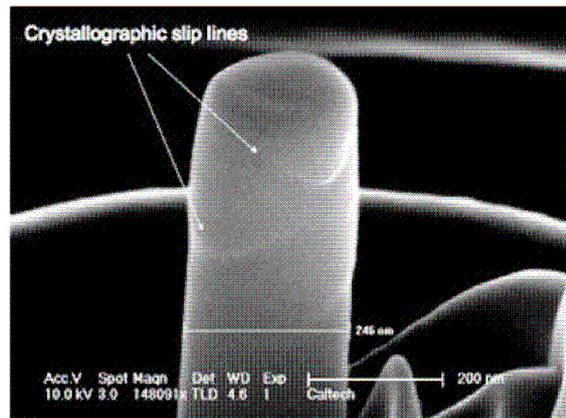
(a)



(b)



(c)



(d)

fig.1-1 SEM images of molybdenum and gold nanopillars [1]

(a) Au $\langle 001 \rangle$ -oriented pillar. (b) Midsection of a representative gold pillar showing symmetric double slip. (c) Mo $\langle 001 \rangle$ -oriented pillar. (d) Same Mo pillar after compression.

1. 2 目的

bcc 結晶の転位については、もともと内在していた転位の増殖が支配的であるのか、新たな転位の生成が支配的であるのか、未だ十分な検討がなされていない。

本研究では、sharp corner からの転位生成に着目し、その活性化エネルギーを正確に求める。求めた活性化エネルギーを fcc における活性化エネルギーと比較することにより、両者の転位発生頻度の違いを評価する。また、転位生成初期過程の転位芯構造を解析することにより、bcc における転位発生メカニズムの一端について知見を得ることを目的とする。

なお、解析対象は bcc 構造をとる代表的な金属原子であるモリブデンとする。

1. 3 本論文の構成

本論文の構成を以下に示す。

第 1 章では本論文の研究背景、および研究目的について述べた。

第 2 章では本論文で用いる解析手法である MD 法と NEB 法についての説明、及びそれらを用いた解析手法について述べる。

第 3 章では転位が発生する際の活性化エネルギーとひずみとの関係性を解析する。

第 4 章では 3 章で得られた解析結果から、fcc との比較および転位の原子構造について詳細な解析を行う。

第 5 章では本論文で得られた結論について述べる。

第2章 解析手法

2.1 分子動力学法

転位の生成は原子レベルでの熱活性現象である。その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原子スケールでの解析が必要となる。

分子動力学法 (Molecular Dynamics Method ; 以下 MD 法) は, 計算対象とする原子系を古典的な力学法則に支配される多質点系としてモデル化し, その運動方程式を数値的に解析することにより原子配置の時系列データを得て, 物質系の巨視特性を評価する方法である。分子動力学法では, 原子間に働く力を全ポテンシャルエネルギー Φ の空間勾配として計算される。

分子動力学法では, 原子間相互作用を特徴づける経験的ポテンシャルを定義することで, 各原子に働く力を評価する。各原子に古典的力学法則を適用し, ニュートンの運動方程式を数値的に解く。例えば原子数を N とし, N 原子の初期条件を規定すれば $6N$ 次元の位相空間上にただ一つの軌跡が定まり, 各原子の時間発展を決定論的に追従できる。この時, 各時間ごとに系の力学量の瞬間値が定義できる。瞬間値の長時間平均が位相空間平均に等しいというエルゴード仮説を用いれば, マクロな物理量を得ることができる。実際のシミュレーションアルゴリズムは, 以下に示すように初期構造作成後, 2~5 のサイクルを繰り返すことになる。

1. 初期条件作成
2. 周期境界条件に基づき, 原子間力を計算する原子対を算出 (Book-keeping 法)
3. ポテンシャルから原子間力を算出
4. Verlet 法により, Δt 後の原子位置・速度を評価
5. 物理量の算出
6. 2に戻る

以上の手順により各原子の時間軌跡を求めることができる。

2. 2 Nudged Elastic Band Method

2. 2. 1 Nudged Elastic Band Method

転位の発生などの熱活性化現象を評価する場合、活性化エネルギーを求めることが重要となる。しかし MD 法では計算ステップがフェムト秒のオーダーであるため、反応に数秒から数時間かかる現象を直接 MD 法で計算することは困難である。そのような熱活性化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 Method (以下 NEB 法) [2]がある。

NEB 法は反応前後の状態を用いて、それら 2 つの状態を結ぶエネルギー経路の中で元もエネルギーの低くなるもの、すなわち最小エネルギー経路 (Minimum Energy Path; 以下 MEP) を探索する手法である。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 \vec{F}_i^0 を以下の式 (2.1) のように経路に垂直なポテンシャルエネルギーの勾配と経路に平行なばね力の和として表現する。

$$\vec{F}_i^0 = -\vec{\nabla}V(\vec{R}_i)\Big|_{\perp} + (\vec{F}_i^S \cdot \hat{\pi}_{\square})\hat{\pi}_{\square} \quad (2.1)$$

$\hat{\pi}_{\square}$: 経路の接線方向単位ベクトル

R_i : i 番目の位相点の位置ベクトル

そして、この \vec{F}_i^0 を最小化するように位相点の位置を決定することにより、MEP を探し出す。

2. 2. 2 Climbing Image Nudged Elastic Band Method

すべ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はできないため、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 法では、反応経路上の最も高いイメージに対しては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に収束したイメージを得る。

2. 2. 3 Free End Nudged Elastic Band Method

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ふ．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 法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な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にポテンシャル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．

本研究では Climbing Image NEB 法及び Free End NEB 法を合わせて用いる．

2. 3 解析手法

2. 3. 1 解析条件

MD および NEB の計算条件について，ポテンシャルには Generalized EAM (GEAM) ポテンシャルを使用した．GEAM ポテンシャルについては次の 2. 3. 2 で詳細に説明を行うが，fcc, bcc, hcp 構造を最安定構造とする異なる金属単体を表現できるものである．

x 方向および z 方向は自由境界とし，y 方向のみ周期境界条件とした．差分法により原子の位置・速度を計算する際の Δt は 1.08fs (1[step]=1.08[fs]) として計算する．

2. 3. 2 GEAM ポテンシャル

GEAM ポテンシャル[3]は，原子埋め込み法(Embedded Atom Method ; EAM)ポテンシャルの一種であり，二体力項と多体力項の和で表されている．式(2.2)から(2.8)に GEAM ポテンシャルの関数系[4][5]を示す．

$$U_{tot} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i) \quad (2.2)$$

$$\rho_i = \sum_{j, j \neq i} f_j(r_{ij}) \quad (2.3)$$

$$f(r) = \frac{f_e \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}} \quad (2.4)$$

$$\phi(r) = \frac{A \cdot \exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa\right)^{20}} - \frac{B \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}} \quad (2.5)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1\right)^i, \rho < \rho_n, \rho_n = 0.85\rho_e \quad (2.6)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1\right)^i, \rho_n \leq \rho < \rho_o, \rho_o = 1.15\rho_e \quad (2.7)$$

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln\left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)\right]^\eta \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_s}\right)^\eta, \rho_o \leq \rho \quad (2.8)$$

U_{tot} は系全体のエネルギーを示す。 $\phi(\mathbf{r}_{ij})$ は距離 r_{ij} にある i 原子と j 原子間の二体間エネルギーを表す。 ρ_i は i 原子の電子密度を、 $F_i(\rho_i)$ は電子密度 ρ_i を持つ i 原子の埋め込みエネルギーを表す。 $f_j(\mathbf{r}_{ij})$ は i 原子の電子密度に対する j 原子の寄与を示す。 $r_e, f_e, \rho_e, \rho_s, \alpha, \beta, A, B, \kappa, \lambda, F_{n0}, F_{n1}, F_{n2}, F_{n3}, F_0, F_1, F_2, F_3, \eta, F_e$ はポテンシャルパラメータであり、各物質の物性値を用いてフィッティングされる。 Table.2-1 に本研究で用いた Mo の GEAM ポテンシャルパラメータを示す。

Table.2-1 Parameters of Mo for GEAM potential

r_e	f_e	ρ_e	ρ_s	α	β	A	B
2.728100	2.723710	29.354065	29.354065	8.393531	4.476550	0.708787	1.120373
κ	λ	F_{n0}	F_{n1}	F_{n2}	F_{n3}	F_0	F_1
0.137640	0.275280	-3.692913	-0.178812	0.380450	-3.133650	-3.71	0.0
F_2	F_3	η	F_e				
0.875874	0.776222	0.790879	-3.712093				

原子間相互作用は原子間距離が離れるほど急激に小さくなる．そのため計算の打ち切り距離であるカットオフ距離を設け，原子の相互作用を計算する範囲を制限することにより，計算効率を上げることができる．すなわち，2つの原子間の距離がカットオフ距離よりも大きい場合には，それらの原子組の相互作用は計算されない．

GEAM においては Mo のカットオフ距離は $1.80r_e$ として計算されている． r_e は平衡原子間距離を表す．

2. 3. 2 解析プログラム

MD 法および NEB 法のプログラムとしては，当研究室で使用しているものを一部改良して用いた．

ビジュアライゼーションソフトウェアには，フリーウェアの原子配列可視化ソフトである Atom Eye を使用した．Atom Eye の着色では，元素の種類や配位数，あるいはユーザが定義した物性値により任意の色で色分けを行うことができるが，本研究では欠陥原子を描画する際は，主に Central Symmetry Parameter Coloring[6]を採用している．

第3章 活性化エネルギーのひずみ依存性

3.1 緒言

転位の生成は熱変動によって系が活性化エネルギー障壁を乗り越えることによって発生する。したがって転位の初期生成過程を解明するに当たって、活性化エネルギーを正確に算出することが必要とされる。求めた活性化エネルギーから転位発生頻度を評価することにより、転位生成メカニズムについての知見を得ることができる。

当研究室の泉らの研究[7]により、Cuについて、sharp cornerからの転位発生に必要な活性化エネルギーとせん断ひずみとの関係が明らかにされている。Cuはfcc構造をとる典型的な金属原子である。

したがって、本章ではsharp cornerを持つbccモリブデン結晶について転位生成の活性化エネルギーのひずみ依存性を解析し、Cuとの比較を行うことを目的とする。

3.2 解析手法

3.2.1 解析モデル

sharp corner構造を持つ解析モデルの全体図をfig.3-1に示す。

Moは最安定構造であるbcc構造をとっており、面方位は $x: \langle 111 \rangle$, $y: \langle 11\bar{2} \rangle$, $z: \langle 1\bar{1}0 \rangle$ としてある。セルサイズは $x=10.7[\text{nm}]$, $y=9.26[\text{nm}]$, $z=10.9[\text{nm}]$ とし、原子数は52176個とした。

cornerの大きさについては x , z 方向ともセルサイズの1/2とした。

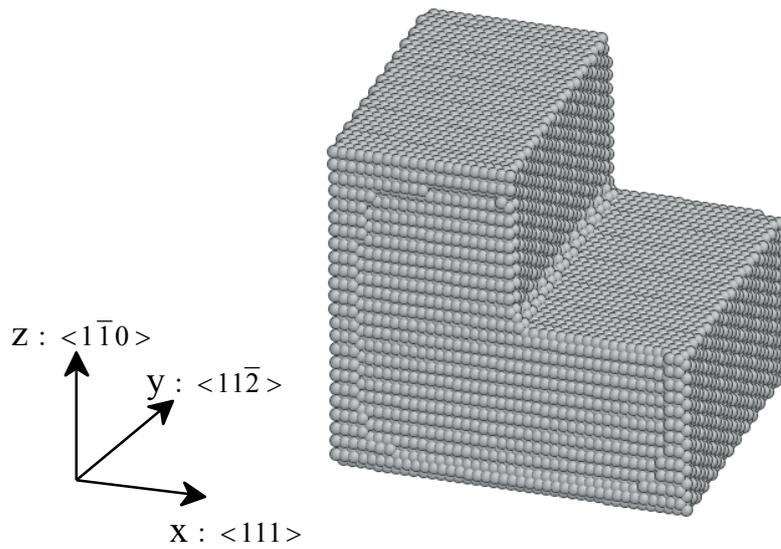


fig.3-1 Illustration of sharp corner model

活性化エネルギーのひずみ依存性について評価を行うために、 $\langle 111 \rangle$ 方向にせん断ひずみを与える。解析モデル全体に与えるひずみ量としては7.5%から11%まで0.5%刻みで与えることとする。つまり $\varepsilon_1=0.075$, $\varepsilon_2=0.080$, $\varepsilon_3=0.085$, $\varepsilon_4=0.090$, $\varepsilon_5=0.095$, $\varepsilon_6=0.010$, $\varepsilon_7=0.100$, $\varepsilon_8=0.105$ のひずみ量をそれぞれ与えた8つのモデルを用意し、各場合について解析を行う。

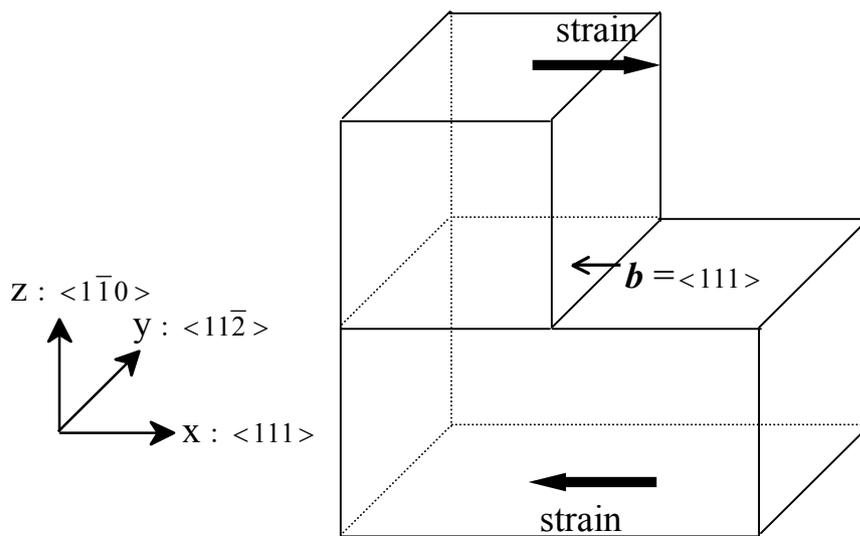


fig.3-2 Strain direction

3. 2. 2 解析条件

MD法およびNEB法における原子間ポテンシャルとしてGEAMポテンシャルを使用した。x方向およびz方向は自由境界とし、y方向のみ周期境界条件とした。

3. 2. 3 解析手順

あるひずみを与えた状態での転位生成の活性化エネルギーを求める場合のシミュレーションアルゴリズムについて以下に示す。

1. 基本構造となるモデルを作成する
2. ひずみが検討したい値に達するまでMD計算を行う。そして共役勾配法を適用し、反応の初期状態（反応物）とするものを保存する。
3. 2. で作成したモデルに対して、十分大きなひずみを与え転位発生が確認できるまでMD計算を行う。
4. 3. で得た転位発生後の状態に対し、ひずみを逆方向に与えるMD計算を行い、ひずみを除去する。
5. 4. に対して、ひずみが検討したい値に達するまでMD計算を行い、共役勾配法を適用し、これを反応の最終状態（生成物）として保存する。
6. 2. および5. で得られた初期状態と最終状態に対してNEB法を適用。保管した状態間の反応経路について収束計算を行うことにより、最小エネルギー経路を探し出す。
7. 収束計算範囲を鞍点近傍に限定してNEB法を再度適用し、解析を精度を上げる。
8. 必要に応じて7. を繰り返すことにより、正確な活性化エネルギーを求める。

以上の手順をそれぞれのひずみ量について適用することにより、ひずみと活性化エネルギーとの関係を得る。

3. 3 解析結果

3. 3. 1 MD 法による初期状態と最終状態の取得

各解析モデルに対して MD 法を適用し、ひずみを与えて転位を発生させた。ひずみ $\epsilon_1 = 0.075$ の場合の解析に用いる初期状態と最終状態のスナップショットを fig.3-3 に示す。また転位部分が見やすいように表示させたものを fig.3-4 に示す。Atom Eye の Central Symmetry coloring を用いて表示しており、構造表面および sharp corner から発生している転位のみを可視化できている。また系が fig.3-2 で示した方向にひずんでいる様子が確認できる。

最終状態としては活性化エネルギー障壁を越え、十分進展したものを使用した。他の解析条件のものについても同様に MD 計算を行い、初期状態と最終状態を得た。

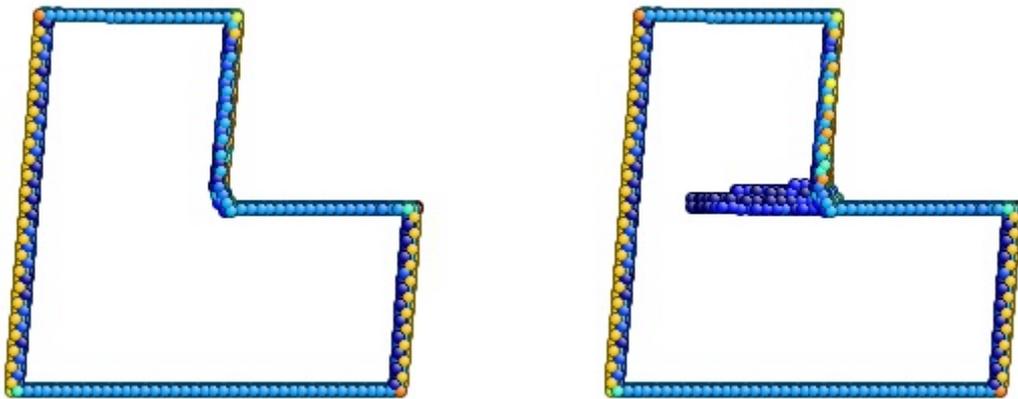


fig.3-3 Snapshots of initial and final states

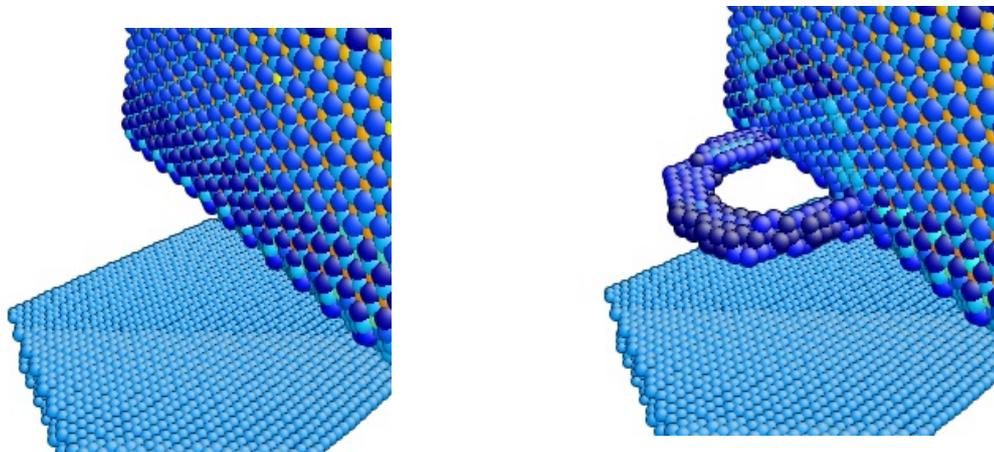


fig.3-4 Enlarged illustration of dislocation loop

3. 3. 2 NEB 法による MEP 探索

ひずみ $\varepsilon_1 = 0.075$ の場合の鞍点近傍での横軸に reaction coordinate をとった MEP を以下の fig.3-5 に示す. reaction coordinate とは反応経路上での進行度合いを表す 1 次元の座標である. 最終状態における反応経路長によって規格化を行ってある.

fig.3-5 において位相点 0 が初期状態でのエネルギーを, 位相点 8 が最終状態でのエネルギーを表しており, 補間した位相点 1 から 7 までのエネルギーが最小化されるように曲線で結んでいる. このグラフにおける鞍点, すなわち位相点 3 でのエネルギーが活性化エネルギーに相当する.

また, fig.3-5 の各位相点における解析モデルのスナップショットを fig.3-6 に示す. 転位の様子を確認しやすいよう perspective view を用いて表示してある.

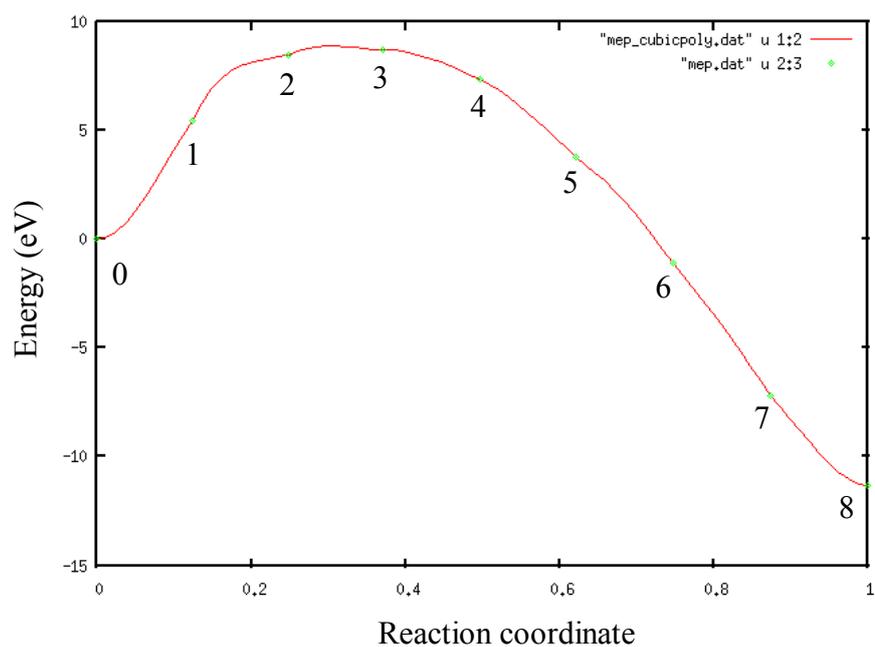
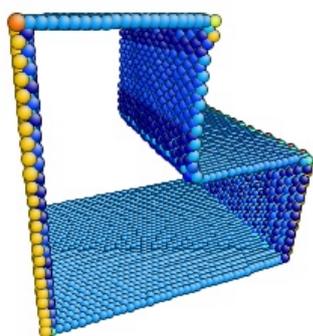
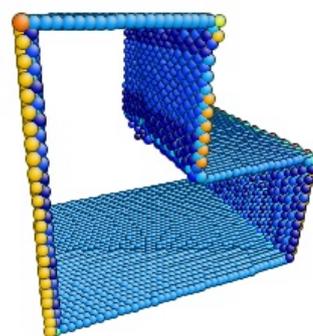


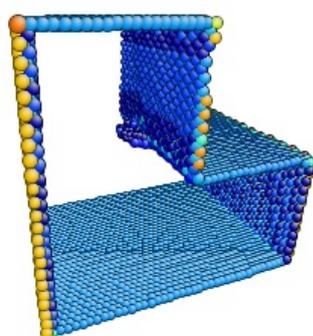
fig.3-5 The minimum energy path of ϵ_1 -strained model



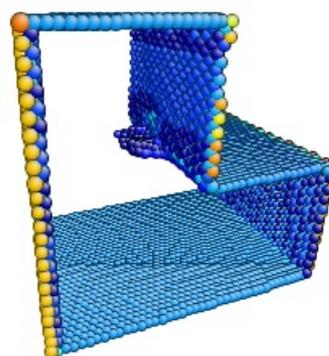
Initial state



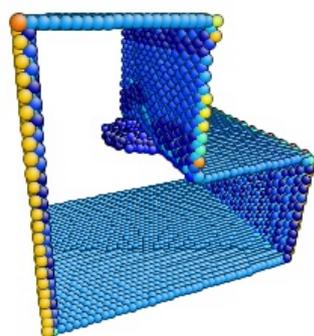
Reaction coordinate :0.12



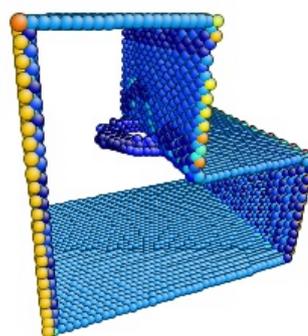
Reaction coordinate : 0.25



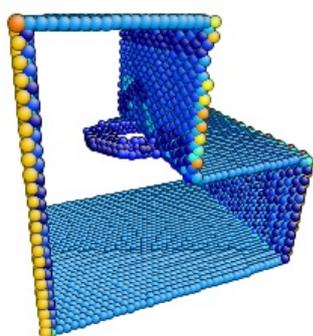
Reaction coordinate : 0.37



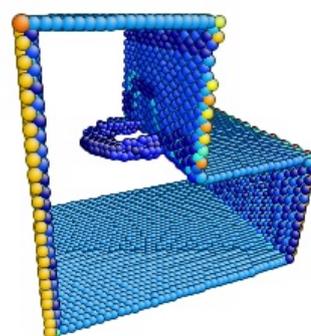
Reaction coordinate : 0.50



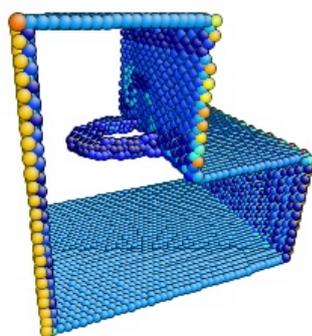
Reaction coordinate : 0.62



Reaction coordinate : 0.75



Reaction coordinate : 0.87



Final state

fig.3-6 Structural changes of ε_1 -strained model along MEP

ひずみ量が ε_2 , ε_3 , ε_4 , ε_5 , ε_6 , ε_7 , ε_8 の各場合についても同様の解析を行った。これらの結果を fig.3-7~fig.3-13 に示す。ただしそれぞれについて鞍点近傍での MEP および鞍点におけるスナップショットのみを示した。

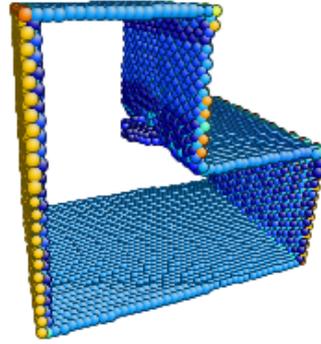
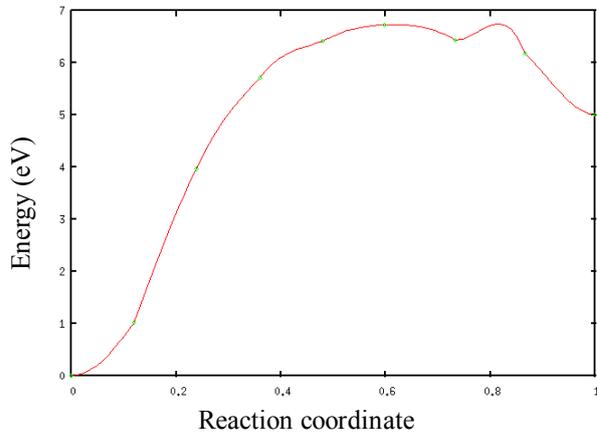


fig.3-7 MEP of ϵ_2 -strained model and snapshot of dislocation loop at the saddle point

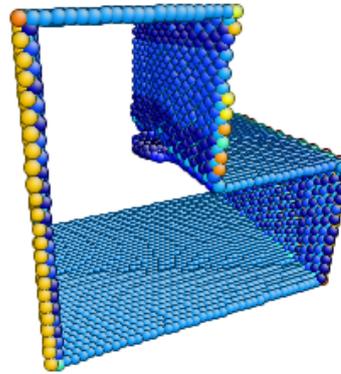
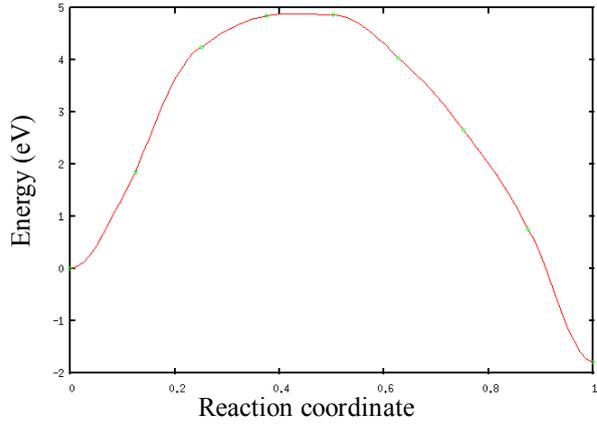


fig.3-8 MEP of ϵ_3 -strained model and snapshot of dislocation loop at the saddle point

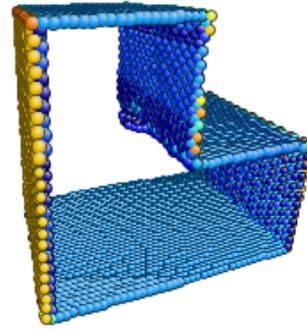
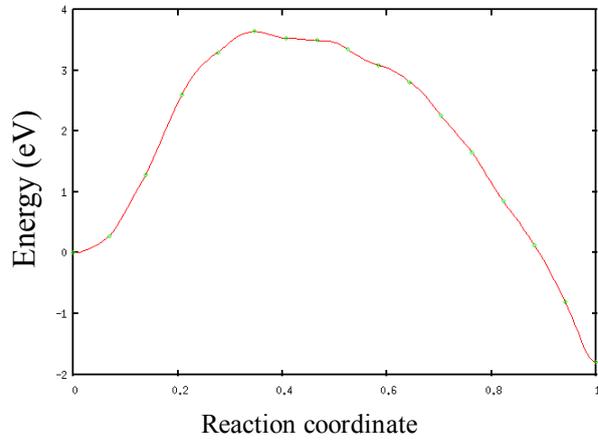


fig.3-9 MEP of ϵ_4 -strained model and snapshot of dislocation loop at the saddle point

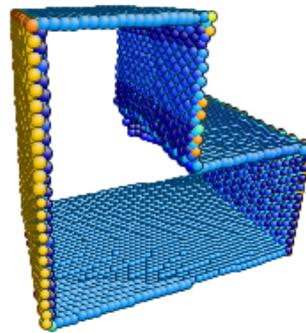
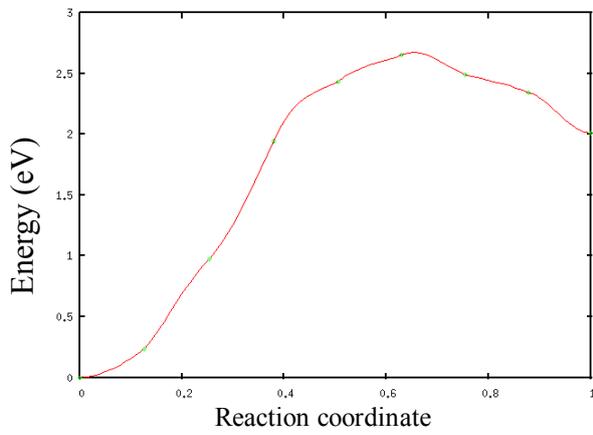


fig.3-10 MEP of ϵ_5 -strained model and snapshot of dislocation loop at the saddle point

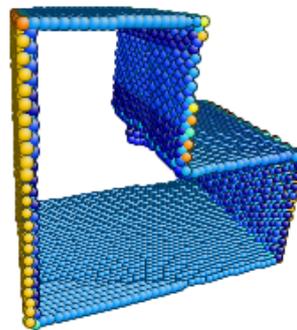
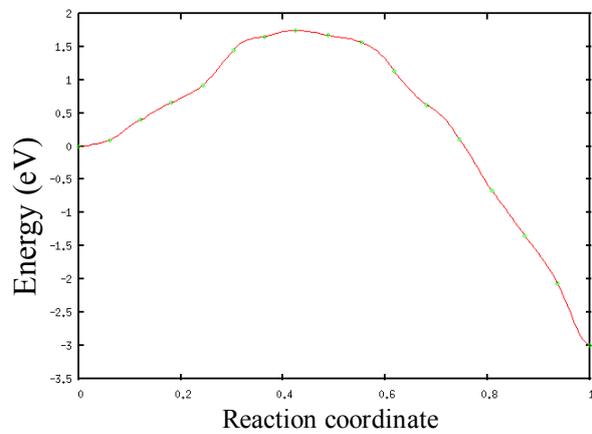


fig.3-11 MEP of ϵ_6 -strained model and snapshot of dislocation loop at the saddle point

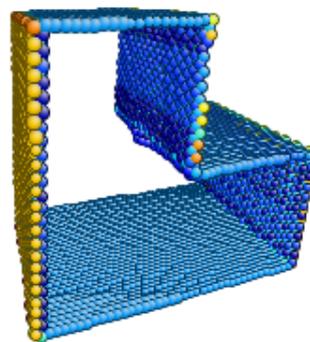
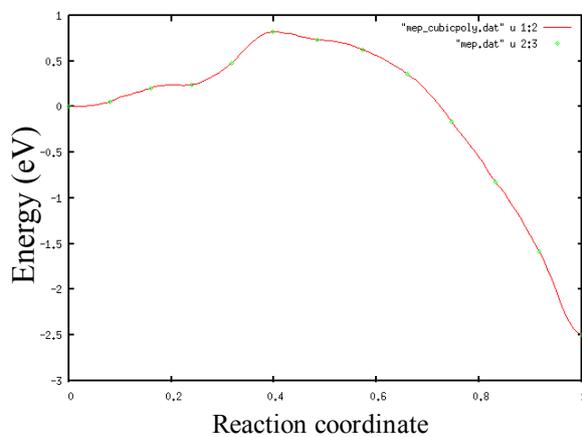


fig.3-12 MEP of ϵ_7 -strained model and snapshot of dislocation loop at the saddle point

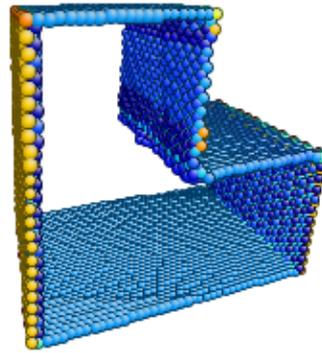
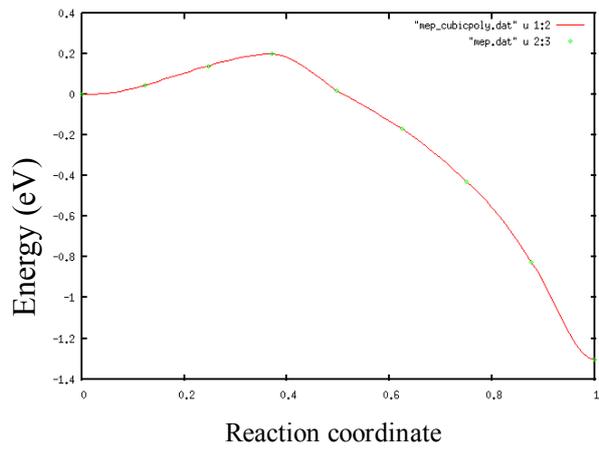


fig.3-13 MEP of ϵ_8 -strained model and snapshot of dislocation loop at the saddle point

以上の解析により各ひずみにおける活性化エネルギーが求まった。結果を Table.3-1 に示す。

Table.3-1 Activation energy for each strain

ϵ	Q [eV]
0.075	8.71
0.080	6.73
0.085	4.86
0.090	3.64
0.095	2.65
0.100	1.75
0.105	0.828
0.110	0.200

3. 3. 3 活性化エネルギーのひずみ依存性

3. 3. 2 で求めた活性化エネルギーの値を、ひずみと対応させてプロットしたものを fig.3-64 に示す。

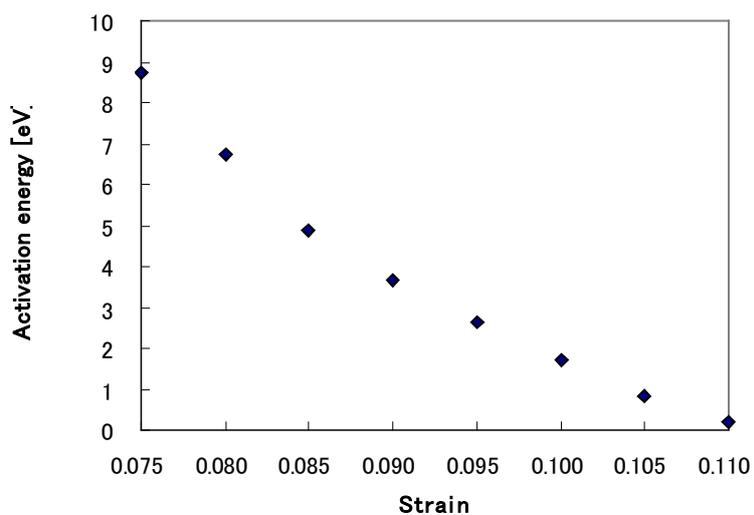


fig.3-6 Dependence of activation energy on shear strain

第4章 考察

4.1 fcc および bcc における転位生成

4.1.1 フィッティングによる活性化パラメータの算出

同様の MEP を通る反応でも作用するせん断ひずみにより活性化エネルギーの大きさは変化する。 ε_{ath} は athermal threshold strain と呼ばれ活性化エネルギーが 0 となるひずみ量である。したがって ε_{ath} 以上のせん断ひずみ下では熱の寄与なしに反応が進行することができる。活性化エネルギー Q とひずみ ε の間には以下に示す式 (4.1) の関係が成り立つ[8]。

$$Q(\varepsilon) = A \left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{ath}} \right)^\alpha \quad (4.1)$$

活性化パラメータである A , ε_{ath} , α はひずみによらない定数である。いくつかの異なるせん断ひずみ作用下での活性化エネルギーから活性化パラメータを算出することで、その反応における活性化エネルギーのひずみ依存性を知ることができる。

fig.3-64 でプロットしたポイントに対して式 (4.1) を用いてフィッティングすることにより fig.4-1 に示す曲線を得た。また Table.4-1 にフィッティングにより求めた活性化パラメータの値を示す。

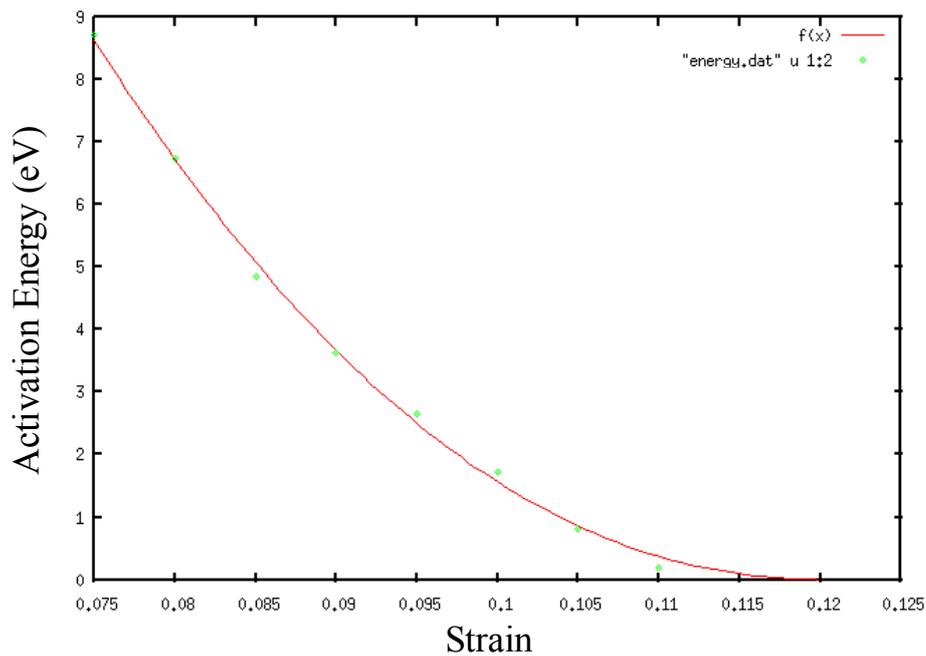


fig.4-1 Fitting curve

Table.4-1 Activation parameters

A [eV]	ϵ_{ath}	α
69.6	0.120	2.14

0[K]のMDより求めた athermal threshold strain は $\epsilon_{\text{ath}} = 0.117$ であった。よってフィッティングにより求めた $\epsilon_{\text{ath}} = 0.120$ とほぼ一致していることが確認された。

4. 1. 2 fcc における活性化エネルギーとの比較

fig.4-1 で示した活性化エネルギーのひずみ依存性を、fcc 構造をとる Cu における活性化エネルギーのひずみ依存性と比較を行った。なお比較を行うために、Table.4-1 に示した athermal threshold strain ϵ_{ath} により規格化を行っている。グラフを描出する際に使用した Cu における活性化パラメータは $A = 7.4$, $\alpha = 1.75$ である[7]。

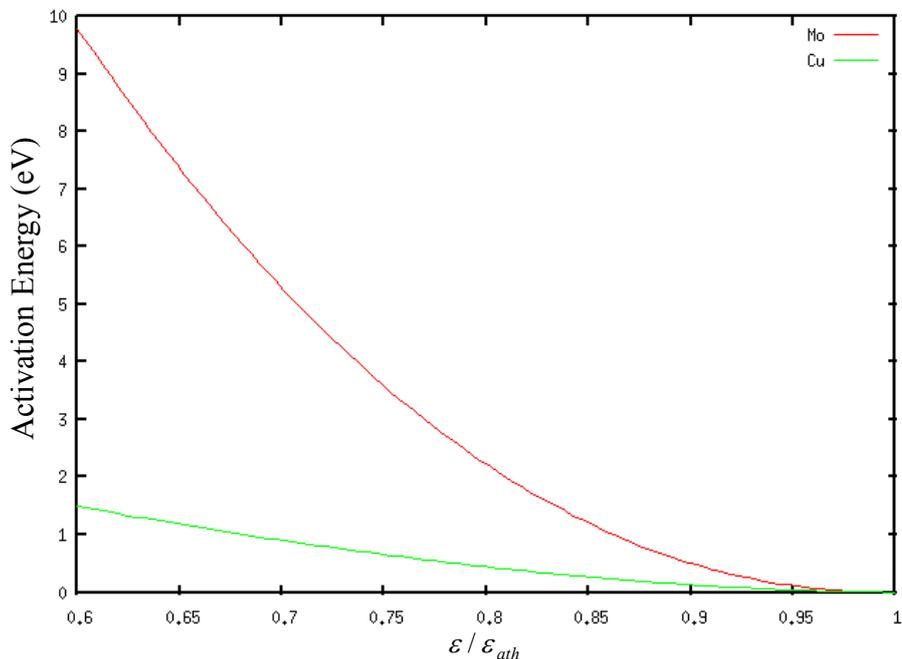


fig.4-2 Dependence of activation energy on shear strain

fig.4-2 より、bcc Mo における活性化エネルギーは fcc Cu と比較して高い傾向にあることが分かった。室温において転位生成過程が現実 to 起こりえるためのおおよその活性化エネルギーは約 0.7eV である。したがって bcc では転位の生成は起こりにくいということが言える。bcc 構造をとる結晶においては、転位の生成よりも内在していた転位の増殖のほうが優位であることが予想される。

4. 1. 3 fcc および bcc における面欠陥生成エネルギー

fcc 結晶ではすべり面である $\{111\}$ 面は、最密面となっている。この $\{111\}$ 面上の完全転位 $\mathbf{b} = (a/2)\langle \bar{1}01 \rangle$ はフランク側より 2 本の部分転位に分解した方がエネルギー的に有利である。この部分転位をショックレーの部分転位と呼ぶ。2 本のショックレーの部分転位の間には面欠陥の一種である積層欠陥を生じる。

fcc と bcc における性質の違いを調べるため、両者の面欠陥生成エネルギーの比較を行った。解析対象の系に対し、欠陥を生成したい面を境として原子群をバーガースペクトル方向に相対変位させることでエネルギー変化を算出した。使用原子は fcc が Cu, bcc が Mo とした。バーガースペクトルは、Cu で $\mathbf{b} = (a/6)\langle \bar{1}2\bar{1} \rangle$, Mo で $\mathbf{b} = (a/2)\langle 111 \rangle$ となっている。

得られた面欠陥生成エネルギー曲線について、極大点におけるエネルギーを比較したものを Table.4-2 に示す。

Table.4-2 Maximum energy (mJ/m²) for plane fault in fcc and bcc

Cu	Mo
105.1	1437

bcc では面欠陥生成に必要なエネルギーが fcc に比べて大きいことが確認された。よって bcc では転位はほとんど拡張していないと考えられる。

4. 2 臨界核における相対変位量のひずみ依存性解析

第 3 章で得られた鞍点における転位の原子構造について解析を行う。具体的にはそれぞれの鞍点における各原子の相対変位量を算出した。

このうちの最大変位をひずみと対応させてプロットすることにより、転位の構造とひずみとの関係性を明らかにしていく。

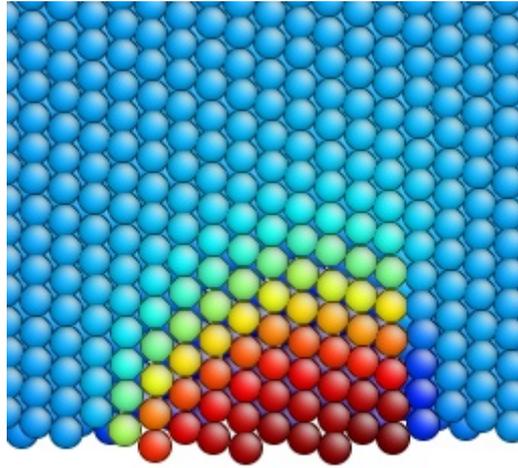
転位生成前の初期状態の原子配置と鞍点における原子配置とを比較することにより、鞍点における個々の原子について、初期状態からの変位を求めることができる。

まず、鞍点における転位のすべり量を解析するために、転位のすべり面上における原子の変位分布を算出した。

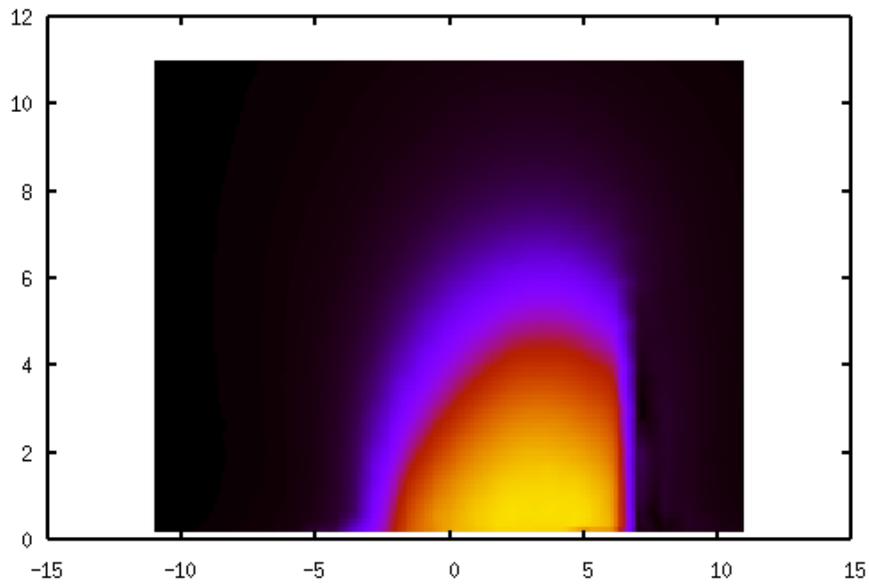
得られた変位分布から原子の最大変位量を求め、ひずみごとにプロットした。

4. 3. 1 鞍点における変位分布

ひずみ ε_1 から ε_8 におけるすべり面上の変位分布図を fig.4-3~fig.4-10 に示す。(a)ではすべり面上に存在する原子に対してスリップベクトル表示を行った。(b)ではバーガースベクトルで規格化した変位量に従ってコンター図を作成した。いずれのモデルにおいても x 方向の変位量に比べて y 方向および z 方向の変位量は非常に小さく、変位ベクトルの大きさと x 方向の変位量はほぼ一致しており、すべり方向はほぼバーガースベクトル方向に一致することが確認された。



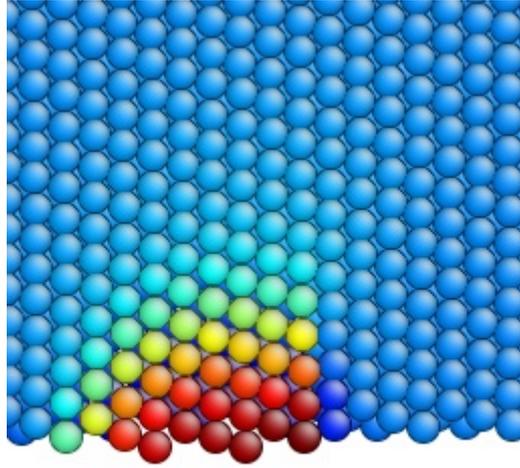
(a)



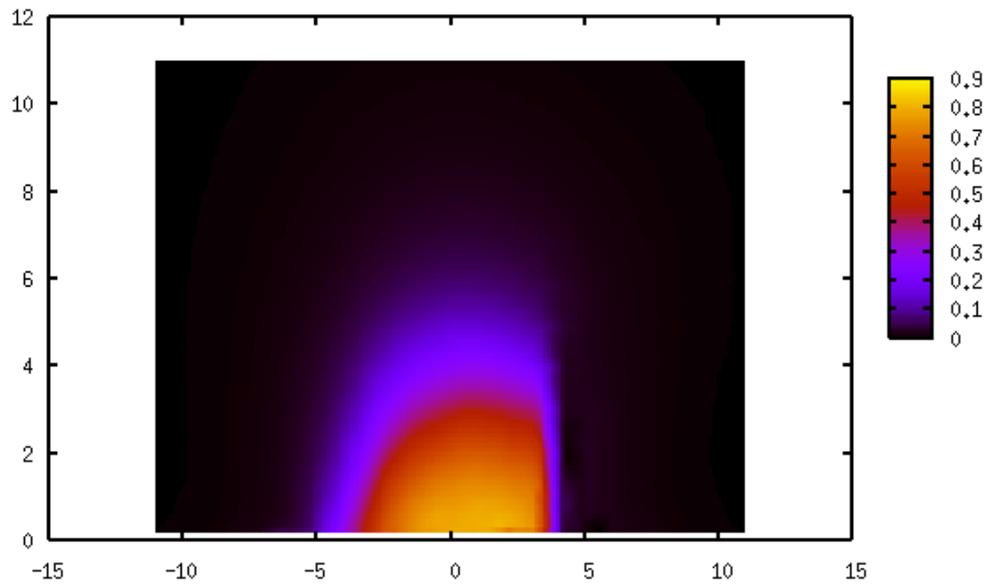
(b)

fig.4-3 The saddle-point configuration: ϵ_1 -strained model

(a) Slip-vector representation of adislocation loop (b) Contour plot of shear displacement distribution

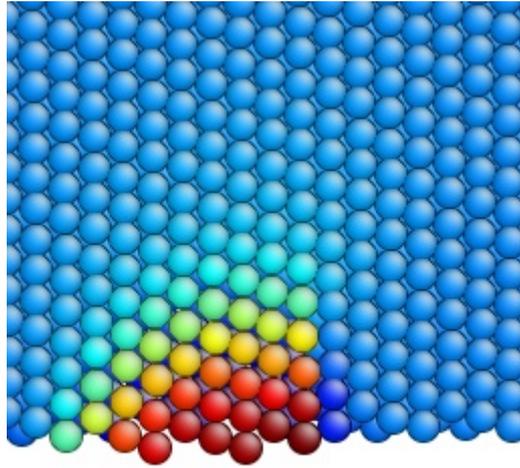


(a)

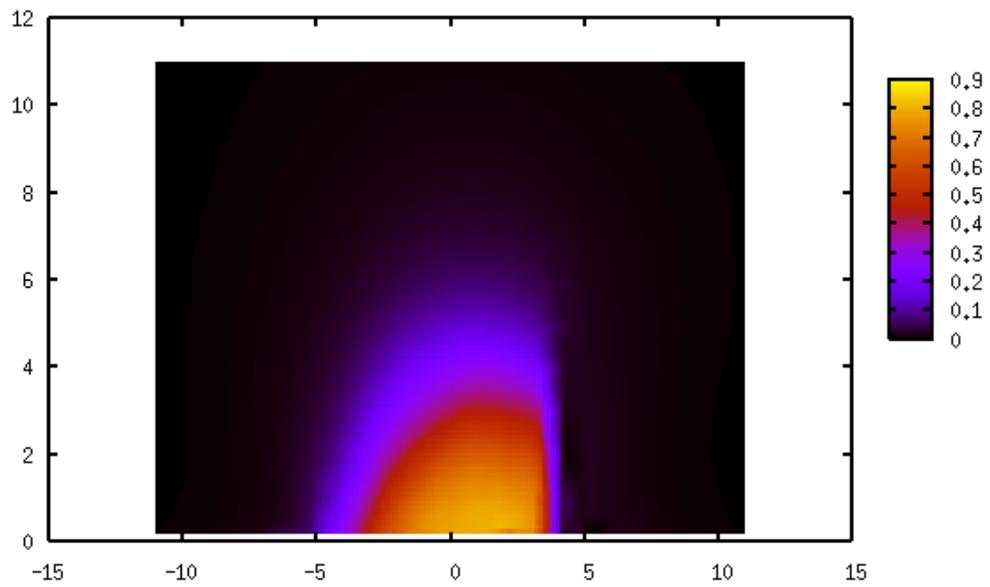


(b)

fig.4-4 The saddle point configuration : ε_2 -strained model

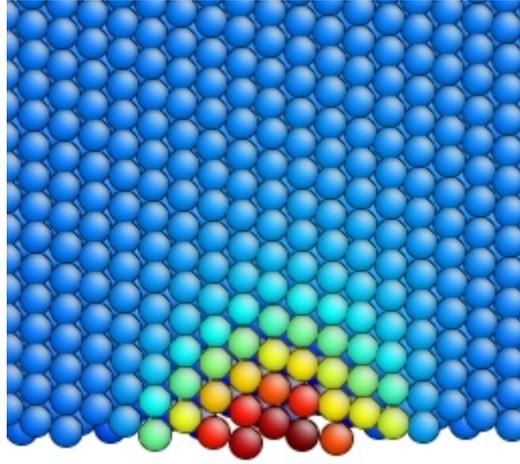


(a)

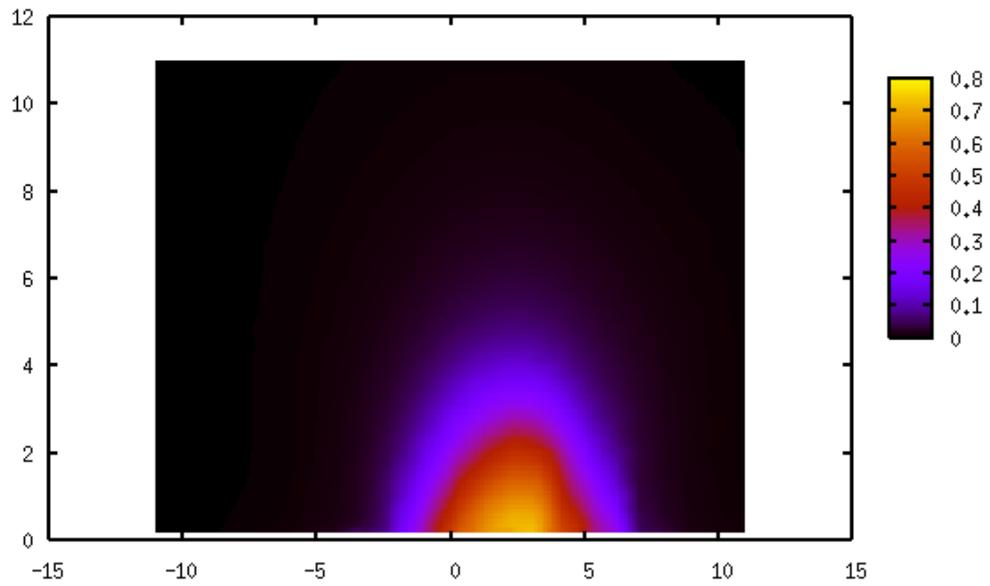


(b)

fig.4-5 The saddle point configuration : ε_3 -strained model

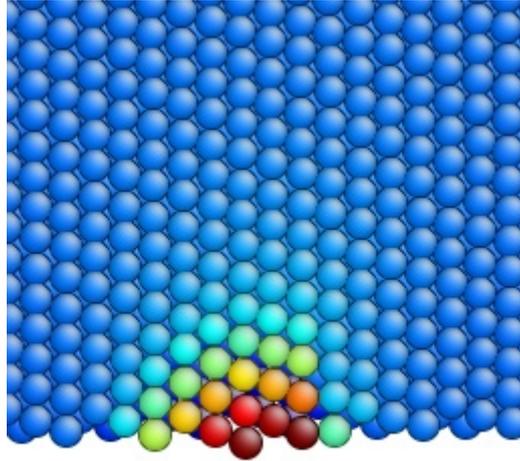


(a)

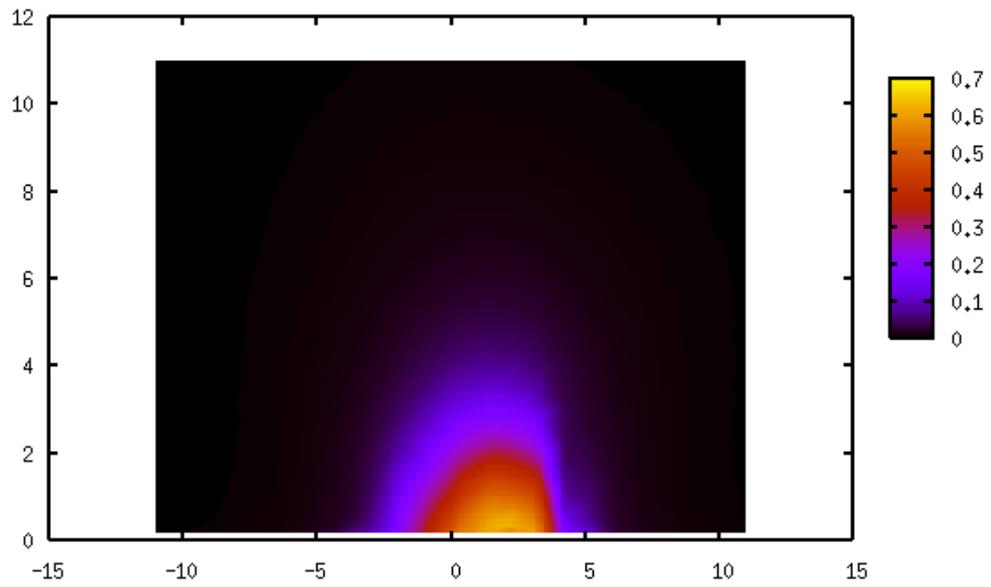


(b)

fig.4-6 The saddle point configuration : ε_4 -strained model

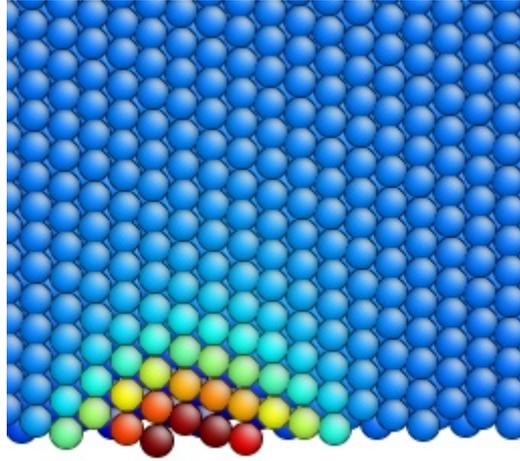


(a)

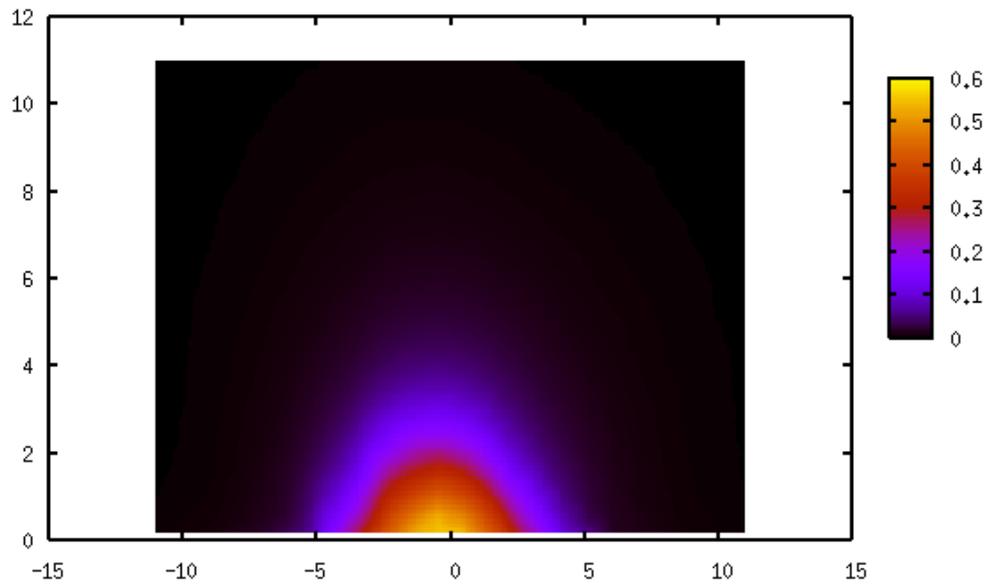


(b)

fig.4-7 The saddle point configuration : ε_5 -strained model

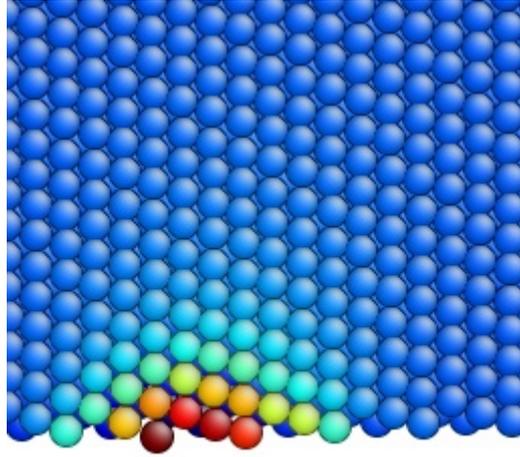


(a)

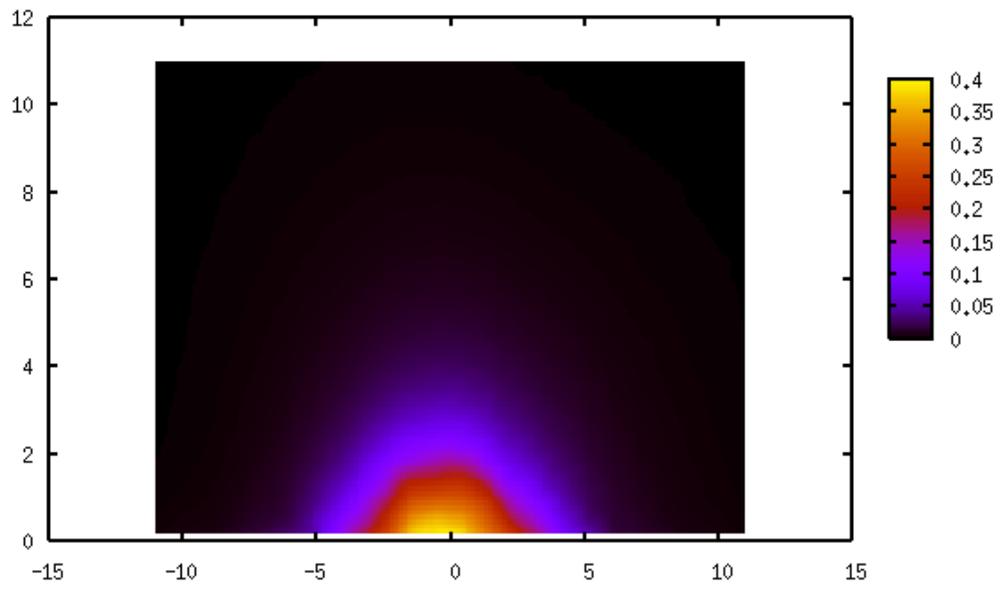


(b)

fig.4-8 The saddle point configuration : ϵ_6 -strained model

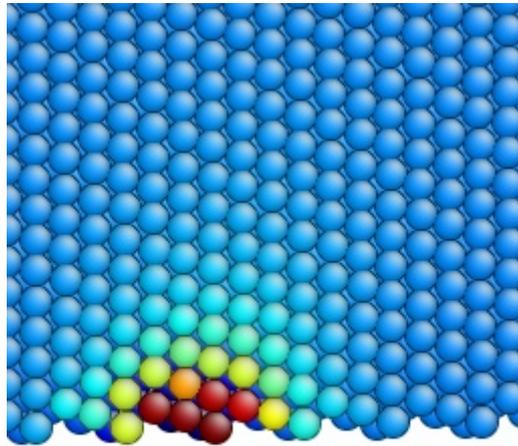


(a)

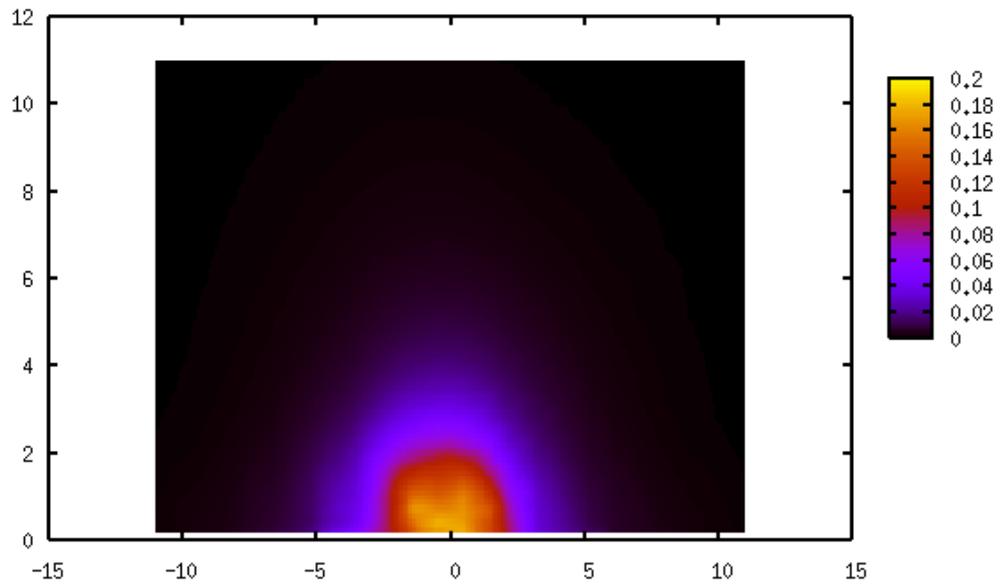


(b)

fig.4-9 The saddle point configuration : ε_7 -strained model



(a)



(b)

fig. 4-10 The saddle point configuration : ϵ_8 -strained model

4. 3. 2 最大変位量のひずみ依存性

4. 3. 1 で得られた変位分布図より読み取った最大変位をひずみと対応させてプロットしたものを fig.4-11 に示す. 最大変位はバーガースベクトルにより規格化した. またせん断ひずみについても athermal threshold strain ε_{ath} により規格化を行っている

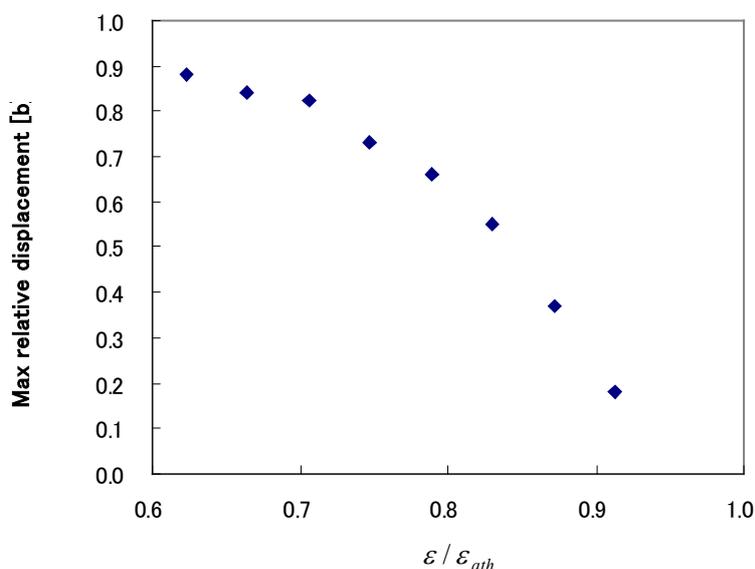


fig.4-11 Dependence of Max relative displacement on shear strain

fig.4-11 より, 系に加えたせん断ひずみが小さくなるにしたがって最大変位はバーガースベクトルに近づいていくことがわかった. すなわちせん断ひずみの減少に伴い転位の臨界核は完全な転位に近づいていくと言える.

さて, 従来の転位論は連続体近似に基づいてきた. 上で述べたように与えられたせん断ひずみが小さい場合には臨界核のすべり量はバーガースベクトルの大きさにほぼ一致する. したがってこのような領域では従来の連続体近似は有効であると考えられる. しかしながら, 転位発生に必要な活性化エネルギーは 8 eV 以上と非常に高く転位生成は起こりにくい. 実際に転位生成が起こると考えられる活性化エネルギーに対応するひずみの下では, バーガースベクトルより小さい変位によって反応が進行するため, 従来の連続体近似に基づいたシミュレーションでは転位の生成を正確に再現できない. 転位の初期生成過程を再現するためには連続体近似は有効でなく, 原子の存在を考慮した新たな手法が必要であると考えられる.

第5章 結論

Moにおいて転位生成過程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。本論文により得られた結果を以下に示す。

- Moの活性化パラメータの値が $A=69.6$, $\alpha=2.14$ と求まった。Cuにおける活性化パラメータは $A=7.4$, $\alpha=1.75$ である。bcc Moではfcc Cuと比較して転位生成の活性化エネルギーが高いことを示した。
- 得られた最小エネルギー経路の鞍点における転位の原子構造を解析し、臨界核における最大変位量のひずみ依存性を求めた。外部負荷によるせん断ひずみが小さいほど、反応の鞍点では臨界核が完全な転位に近づいていくことを示した。

参考文献

- [1] Steffen Brinckmann Ju-Young Kim, and Julia R. Greer. Fundamental Differences in Mechanical Behavior between Two Types of Crystals at the Nanoscale. *Physical Review Letters*, Vol.100, No.155502, Apr 2008.
- [2] 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. In B. J. Berne, G. Cicconi, and D.F. Coker, editors, *World Scientific, Singapore*, pp.385-404, 1998.
- [3] 田中寛,山本良一編.計算物理学と計算化学.海文堂.
- [4] X. W. Zhou, R. A. Johnson, and H. N. G. Wadley, *Physical Review B*. Vol. 69, No. 144113, 2004.
- [5] X. W. Zhou, H. N. G.Wadley, and R. A. Johnson. Atomic scale structure of suttered metalmultilayers. *Acta mater*, Vol.49, pp.4005-4015, 2001.
- [6] Ju Li. *Central Symmetry Parameter*, Aug 2003.
- [7] Satoshi Izumi and Sidney Yip. Dislocation nucleation from a sharp corner in silicon. *J.Appl.Phys*. Vol.104, No.033513, 2008
- [8] Ting Zhu, Ju Li, Amit Samanta, Austin Leach, and Ken Gall. Temperature and strain-rate dependence of surface dislocation nucleation. *Physical Review Letters*, Vol.100, No.025502, Jan 2008.
- [9] 新國大介,アモルファス金属に対する経験的原子間ポテンシャルの適用性評価,東京大学大学院修士論文,2007.
- [10]加藤 雅治.入門転位論.裳華房.
- [11]北川浩,渋谷陽二,北村隆行,中谷彰宏編著.初心者のための分子動力学法.養賢堂.
- [12]Jonathan A Zimmerman, Huajian Gao, and Farid F Abraham. Generalized stacking fault energies for embedded atom FCC. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng*. Vol.8, pp.103-115, 2000.
- [13]Christopher R.Weinberger and Wei Cai. Surface-controlled dislocation multiplication in metal micropillars. *PNAS*, Vol.105, No.38, Sep 2008.
- [14]Ting Zhu, Ju Li, and Sidney Yip. Atomistic Study of Dislocation Loop Emission from a Crack Tip. *Physical Review Letters*, Vol.93, No.2, Jul 2004.

謝辞

本研究を進めるにあたり、お世話になった酒井・泉研究室の皆様へ感謝致します。

指導教員である泉先生には幾度となく的確なアドバイスをいただき、研究を進めていく上での指針を得ることができました。深く感謝しております。

特に原先生にはテーマの決定から研究の進め方に至るまで大変お世話になりました。本研究を卒業論文として形にすることができたのは原先生の丁寧なご指導のおかげだと感謝しております。貴重な時間を割いて多くのことを教えていただきました。本当にありがとうございました。

修士 2 年の中村さんには、研究テーマが近いこともあり、幾度も相談にのっていただきました。忙しい中親身になってアドバイスしていただき、ありがとうございました。

以上、簡単ではありますが謝辞にかえさせていただきます。

以上

p.1 ~ p.42 完

卒業論文

平成 21 年 2 月 6 日提出

70202 平松 嵩大