

卒業論文

チタンの第一原理計算による欠陥のおこりやすさの検討

関西学院大学 理工学部 情報科学科

2708 小島 大地

2007年3月

指導教員 西谷 滋人 教授

概要

チタン（以下 Ti）はその高い強度と軽さ，生体適合性が高いなどの理由から，スポーツ，建築材料，医療，身具などあらゆる分野で用いられる．Tiの結晶構造であるhcp構造を持つ金属は一般的に単結晶ではよく変形するものの，多結晶では延性が乏しいという難点が存在する．しかし，変形がまったく起こらないということではない．Tiの場合でも曲げたり，引っ張ったりすることで双晶変形がおき，積層欠陥（stacking fault）が生じる．この欠陥エネルギーの大小が変形の難易と相関がある．そこで原子の種類だけから電子構造を求め，いろいろな物性を予測する第一原理計算によって結合エネルギーを求め，積層欠陥の起こり易さを調べる．

本研究では，第一原理計算によって γ - surface を作成する． γ - surfaceとは面状の欠陥に伴うエネルギー変化を表現する図である．本研究室では hcp金属で観測されているすべり系の中で（0002）面ですらした面欠陥エネルギーの計算を終了している．そこで（1-100）面ですらした γ - surface を計算する際にこの（0002）面での結果は原子位置ファイルを作成したり，エネルギーを計算したりする時に比較対象となりえる．よって（0002）面での結果を再現し，結果を照らし合わせる事により研究を進めた．

本研究で作成した（1-100）面での γ - surface からは（10-10）方向の欠陥が起こり，（0002）方向の欠陥は起こりがたいという結果が得られた．しかし， γ - surface の最も高い所と低い所のエネルギー差は0.125eV程度であり，この欠陥は起こり得る事を示している．これは実験的に得られている知見と一致し，正しい結果が得られたと言える．

目次

第1章	緒言	5
第2章	手法	7
	2.1VASP	7
	2.1.1VASPと関連ファイルについて	7
第3章	結果	10
	3.1(0002)面の γ -surfaceの再現	10
	3.1.1前回の結果と再現した γ -surfaceの比較	10
	3.2(1-100)面での原子位置ファイルの作成	14
	3.2.1原子位置ファイル(POSCAR)	14
	3.2.2(1-100)面の原子位置ファイル	15
	3.2.3 unit cell を積む方法	17
	3.3原子位置ファイルの検証	20
	3.3.1内部緩和	21
	3.3.2外部緩和	22
	3.3.3検証の結果と考察	23
	3.3.4KPOINTの検証	26
	3.4計算時間と精度の検証	29
	3.4.1INCARファイルのISIFの設定について	29
	3.4.2KPOINTの検証の結果と考察	31

3.5面欠陥エネルギーとは	34
3.5.1結晶の一部をずらす方法	34
3.6計算結果	35
3.6.1 γ - surface	35
3.6.2 (1-100)面での γ - surface	35
第4章 まとめ	39

第1章 緒言

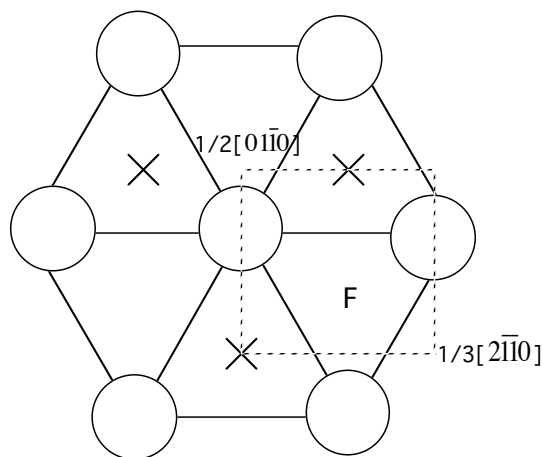


図 1.1 hcp構造を上から見た模式図

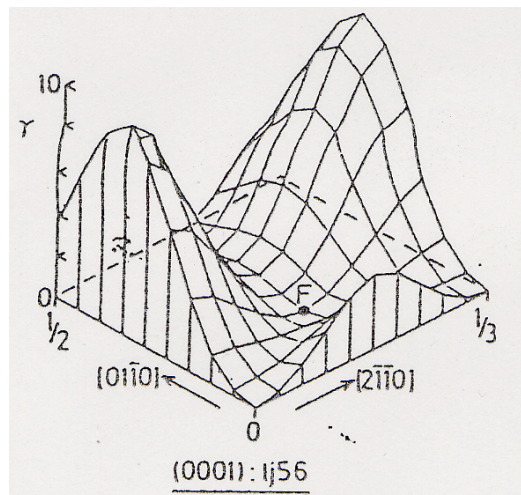


図 1.2 2 体間 potential の γ - surface

今までに、本研究室では (0002) 面でずらした面欠陥エネルギーを計算した。hcp構造を上から見ると図 1.1 のようになる。○と × で2層の原子位置を示している。そして 図1.2 が現在まで用いられてきた簡易計算法である2体間ポテンシャルで求められた γ - surfaceである。横軸に x, y 方向に原子をずらした距離、縦軸にそれに伴うエネルギー変化を示しています。しかし、この2体間ポテンシャルで表された γ - surface では、図から分かる様にF点 (stable fault) が低い位置で表されている。しかし、これは実験から得られた知見と一致していない。そこで本研究室では原子の種類だけから色々な物性を予測する第一原理計算を用いて面欠陥エネルギーを計算し、 γ - surfaceを再現した。その結果ではF点が最も高いエネルギーの3分の2もあり、この欠陥が起こりがたいという実験的知見と一致した結果が得られている。

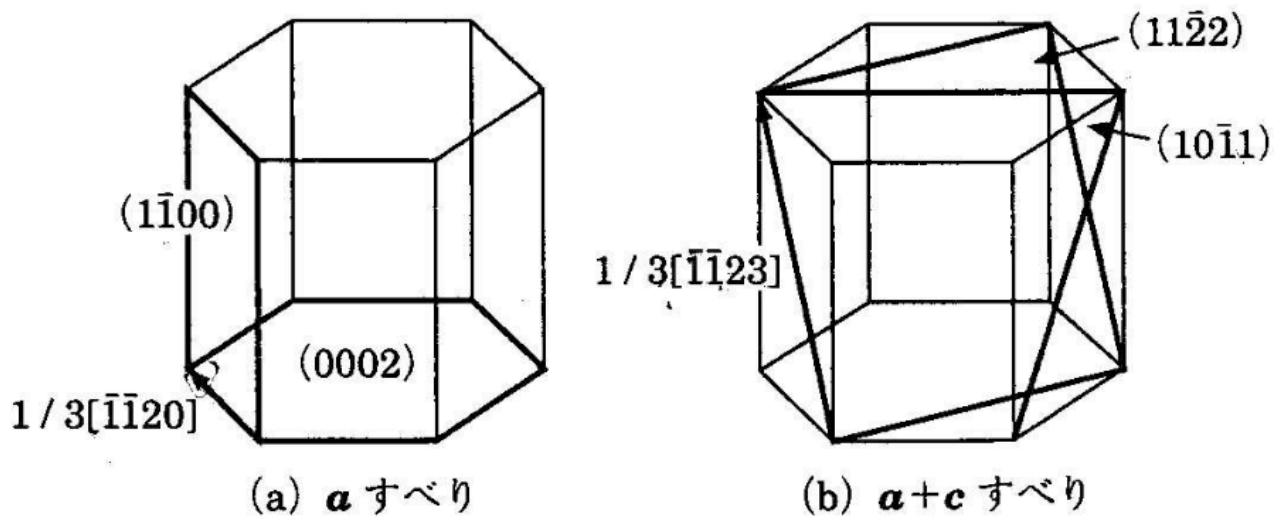


図1.3 hcp金属で観測されているすべり系

しかし、チタンにおけるすべり系は他にも存在する。今までの研究結果から最もすべりが起こり易いとされる、図1.3 (a) の $(11\bar{1}00)$ 面について面欠陥エネルギーを計算し、 γ -surface を描く事によって積層欠陥の起こり易さについて検証する。

第2章 手法

2.1 VASP

2.1.1 VASPと関連ファイルについて

本研究室ではVASPというパッケージソフトを用いて計算を行う。VASPとは擬ポテンシャルまたは投射拡張振動法と平面波基底系を用いて量子力学の分子動シミュレーションを実行するためのパッケージである。VASPを用いられるにあたって、関連ファイルに関する wiki を作成した。以下に紹介する。

INCAR [±]

```
[kojima@asura0 kojimaTi]$ cat INCAR
# SCF input for VASP
# Note that VASP uses the FIRST occurrence of a keyword
SYSTEM = Cu3.56 (VASP)
  PREC = Medium
NBANDS = 100
  NELM = 100
NELMIN = 2
  EDIFF = 1.0e-05 /*1.0e-05以下のとき終了*/
  ISPIN = 1 /*原子をスピンさせるかさせないかを設定 (2=yes 1=no) */
ICHARG = 2 /*原子をどの電荷の構造を計算するかを決めるパラメータ(1-file
  LWAVE = .FALSE. 2-atom 10-const)*/
LCHARG = .TRUE.
ISMEAR = 0 /*波動関数をどのような手法で表示させるかを決定するパラメータ*/
  SIGMA = 0.1
  IALGO = 48
  LREAL = .FALSE. /*原子数が少ない時などにAUTOにした方がよいとすすめられるが、FALSE
  IBRION = 2 のほうが精度が高い(計算時間は長くなる) */
  ISIF = 2
  NFREE = 2
  NSW = 10
```

INCARファイルは、VASPの中心的な入力ファイルである。このファイルが「何をするのかとそれをする方法」を決定する。

KPOINTS [↑](#)

```
[kojima@asura0 kojimaTi]$ cat KPOINTS
Automatic mesh
0                      /*KPOINTの数*/
Monkhorst Pack        /*Monkhorst Pack の選択*/
 4   4   1            /*mesh のサイズ*/
0.   0.   0.          /*k-mesh のシフト*/
```

このファイルでk-pointの設定を行う。(k-ベクトルの分割数)

POSCAR [↑](#)

```
Tihcp  /*コメント*/
1.00    /*比率*/
        2.55477500000    -1.475000000    0.000000000    /*格子の1つ目のベクトル*/
        0.000000000    2.950000000    0.000000000    /*格子の2つ目のベクトル*/
        0.000000000    0.000000000    #SCALE          /*格子の3つ目のベクトル*/

10      /*原子数*/
Selective dynamics
Direct
 0.33333    0.66667    0.05000 F F T    /*原子位置*/
 0.66667    0.33333    0.15000 F F T
 0.33333    0.66667    0.25000 F F T
 0.66667    0.33333    0.35000 F F T
 0.33333    0.66667    0.45000 F F T
 0.66667    0.33333    0.55000 F F T
 0.33333    0.66667    0.65000 F F T
 0.66667    0.33333    0.75000 F F T
 0.33333    0.66667    0.85000 F F T
 0.66667    0.33333    0.95000 F F T
```

POSCARファイルは原子位置, cellの設定を含んでいる. 設定を変更する事で ω , bcc, fcc 等を変換する事ができる.

Selective dynamics と書き加える事で, 原子をそれぞれ移動できる様に設定する.

そして, 原子の位置の横に記述されているF(false), T(true)は原子を動かすか動かさないかを設定する為のもの. Fならば原子は動かさないで, Tなら原子を動かすという意味である. つまり上の状態ではz軸方向に原子を動かす事を意味している.

[↑](#)

autocalc [↑](#)

```
[kojima@asura0 kojimaTi]$ cat autocalc
#!/bin/csh -f
set Values=(\
                /*Values = POSCARの#SCALEに入る値
"1.0"\
"1.05")
echo "START calc" > res.all
@ index=1
while (${index}<${#Values} + 1)
sed "s/#SCALE/$Values[$index]/g" POSCAR.orig > POSCAR
/*POSCAR.origの#SCALEを$Values[$index]に置換してPOSCARに書き込み*/
/usr/local/mpich/bin/mpirun -np 4 -machinefile machines
/usr/local/vasp/vasp4628mpi >> res.all
# time /usr/local/vasp/vasp4628serial >> res.all
#cat POSCAR
echo "#BOB SCALE =" $Values[$index] >> res.all /*一回目のループでは" #BOB
@ index++
SCALE = 1.0 " とres.allに追記される. */
end
```

> = 書き込み

>> = 追記

- np 4 -machinefile machines はコンピュータを4つ使い, machines というファイルから使用するコンピュータの名前を読み込むという意味.
- autocalcは外部緩和における計算を自動でできるシェルスクリプトです.

第3章 結果

3.1 (0002) 面の γ - surface の再現

3.1.1 前回の結果と再現した γ - surface の比較

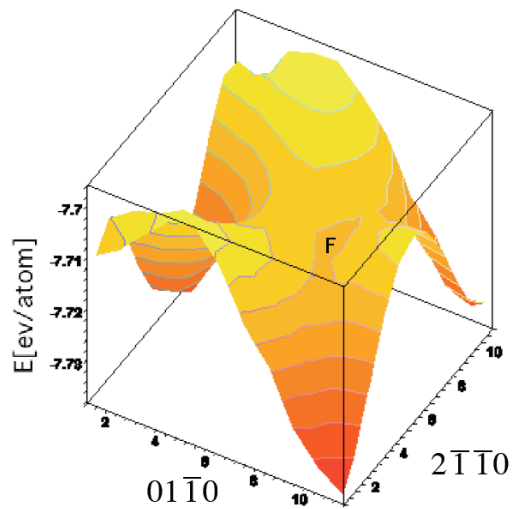


図 3.1 前年度の結果による γ - surface

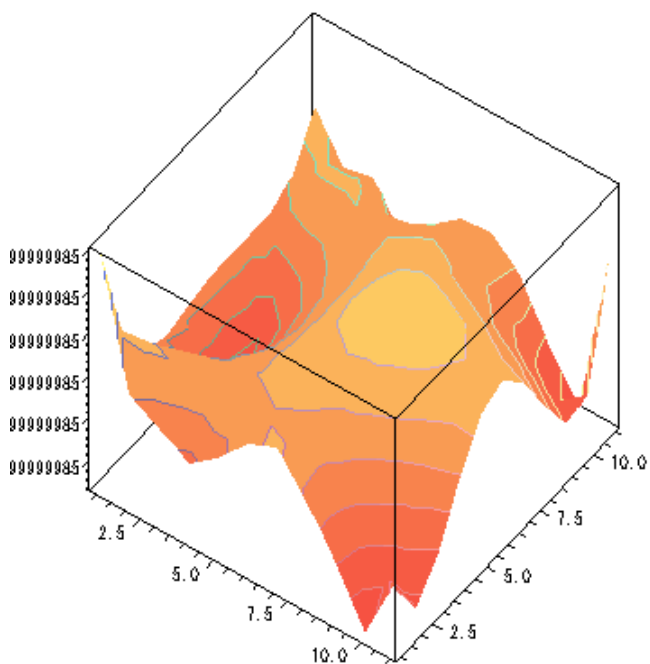


図 3.2 (0002)面の結果を再現した γ - surface

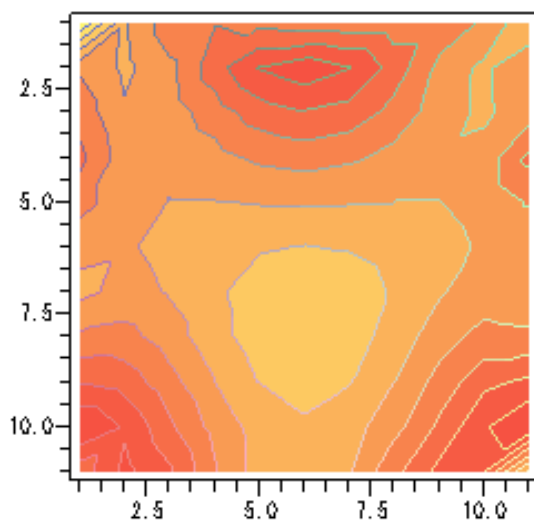
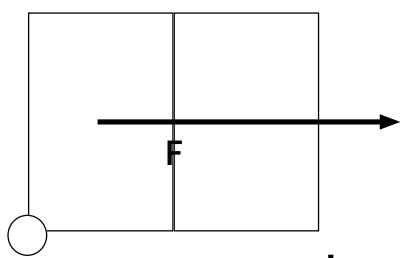


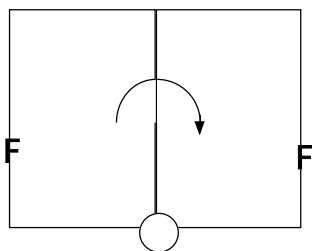
図 3.3 「図 3.2」を真上から見た γ - surface

図3.2, 図3.3 が今回計算によって得られた γ - surface である. 定性的には谷が三つと山が一つある事が確認できる. これは, 結晶の一部をずらした事で原子同士が近くなり過ぎて, エネルギーが高くなっている点が1つ, エネルギーが低く安定した状態となる点が3つある事を示してる.

しかし, 一見すると図 3.1 と図 3.2 は違う様に見える. これはベクトルの取り方が異なる為である. 第一原理計算では, 周期的境界条件が必須であるため, 条件を満たしながら, 移動するF点の動きと再現した γ - surface のベクトルの取り方を以下に示す.



1. 左側半分を右側に移動させる.



2. 中心を軸として 180 度回転させる.

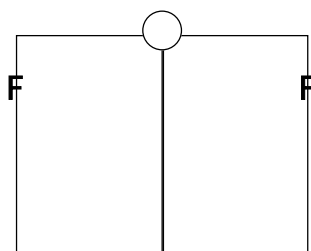


図 3.4 周期的境界条件を満たしながら，移動するF点の動き

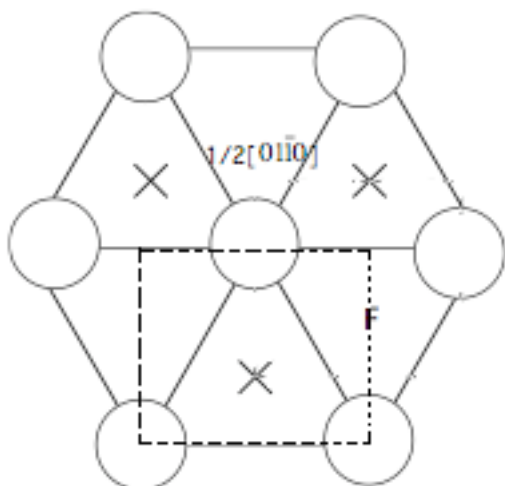


図 3.5 ベクトルの取り方を上からみた図

F点 は図 3.4, 図 3.5 のように動く. よって図 3.2 にF点を書き込むと次の様になる.

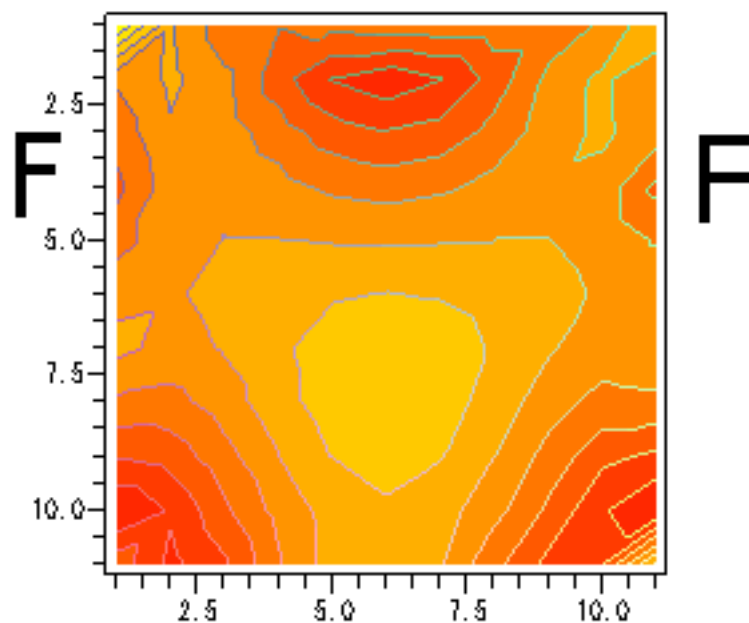


図 3.2' F 点を書き加えた γ - surface

図 3.2' よりF点は周りよりエネルギーが低くなっており局所的に安定となっている. よってF 点での欠陥は起こりがたい. これは実験的に得られた知見と前年度の研究によって得られた結果と一致している. よって正しく (0002) 面での結果を再現できたことになる.

3.2 (1-100)面の原子位置ファイルの作成

3.2.1 原子位置 (POSCAR) ファイル

常温常圧ではTiはhcp構造を取るため、hcp構造の原子位置ファイル (POSCAR) を示す.

```
Tihcp
1.00
    2.55477500    -1.47500000    0.0000000000
    0.00000000    2.95000000    0.0000000000
    0.00000000    0.00000000    4.6800000000
2
Direct
    0.33333000    0.66667000    0.2500000000
    0.66667000    0.33333000    0.7500000000
```

原子位置ファイル内の「 1.00 」は、ユニットセルの倍率を表している. ユニットセルを拡大したいときは「 1.05 », 縮小したい時は「 0.95 」という様に変換するとユニットセルを変化させることが出来る.

次に

```
2.55477500    -1.47500000    0.0000000000
```

という数字はそれぞれ左からx軸, y軸, z軸をあらわしている. つまり (x, y, z) = (2.55477500, -1.47500000, 0.0000000000) という意味である. つぎに, Direct の上の「 2 」 は原子の個数を表している. そして, Directの下に数字は原子位置を示している.

3.2.2 (1-100)面の原子位置 (POSCAR) ファイル

前章の図 1.3 を”crystal maiker”というソフトを用いて再現したのが 図3.6 である. そして, 色が褐色に変わっている面が (1-100) 面である.

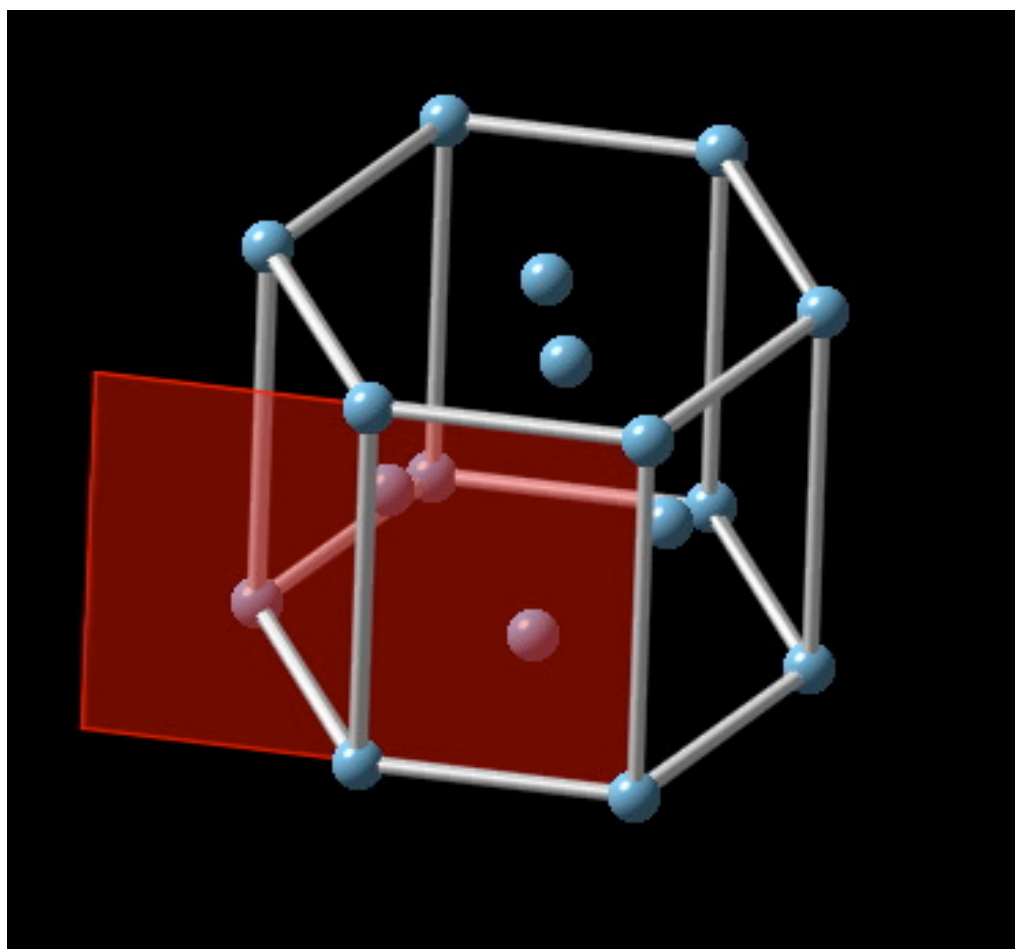


図3.6 Crystal Maker によって描いた (1-100) 面

この (1-100)面での原子位置ファイルを作成する為にunit cell を真上から見た図を以下に示す.

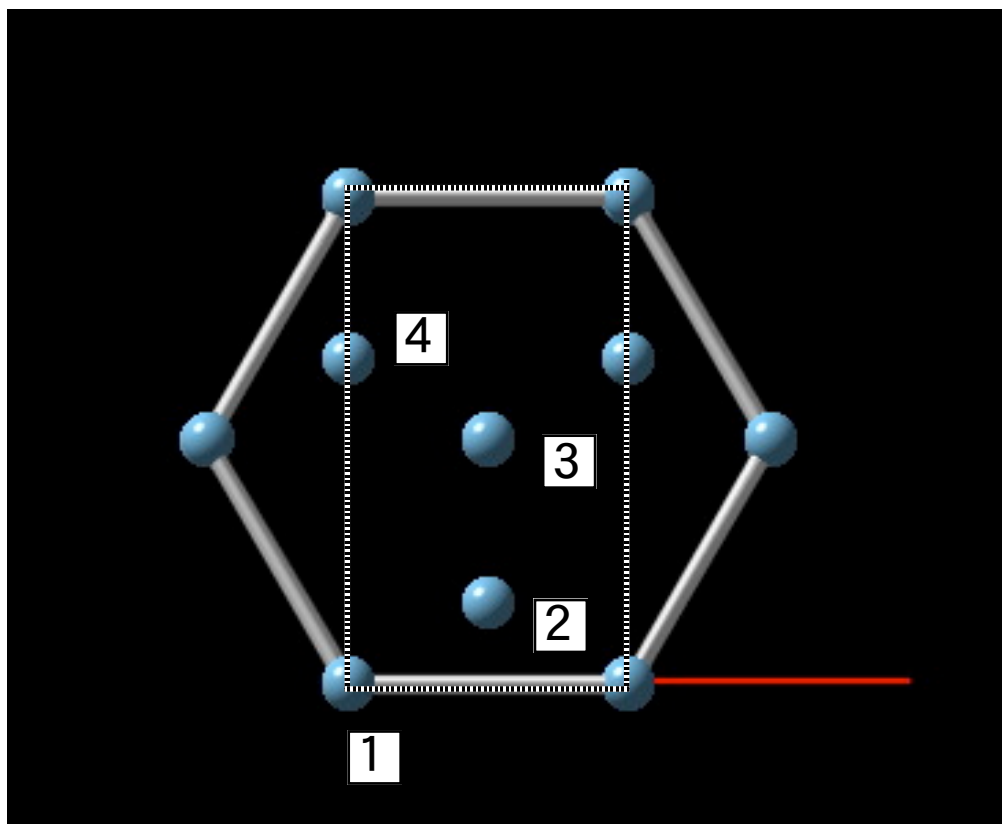


図 3.7 図 3.6 を真上から見た図

図 3.7 を見て分かる様に周期的境界条件を満たす様に (1-100) 面で構成する unit cell を取ると点線枠のようになる. 原子を 4 つ持っているため, 原子位置ファイル (POSCAR) は次頁のようになる.

原子位置ファイル (POSCAR)

Tihcp

1.00

```
5.10954988 0.00000000 0.00000000
0.00000000 2.95000000 0.00000000
0.00000000 0.00000000 4.68000000
```

4

Direct

```
0.00000 0.00000 0.00000
0.16667 0.50000 0.50000
0.50000 0.50000 0.00000
0.66667 0.00000 0.50000
```

3.2.3 unit cell を積む方法

何故ユニットセルを積んで結合エネルギーの計算を行うのかというと、面欠陥エネルギーを計算する時に必要であるからである。第一原理計算では、周期的境界条件が必須である。面欠陥エネルギーあるいは、その構造を現実的に再現するには周期的境界条件を課した時に 2 枚の面同士の相互作用が働かない様に十分に距離を取る必要がある。従って原子構造モデルでよく採用されるスラブモデルを用いる。このスラブモデルを周期的境界条件の下で再現するには、unit cell を積んで構造を造る必要がある。

先ほど示した原子位置ファイルを書き換える事で unit cell を増やす事ができる。以下に、unit cell を 3 つ積んだ時のモデルと原子位置ファイルを示す。

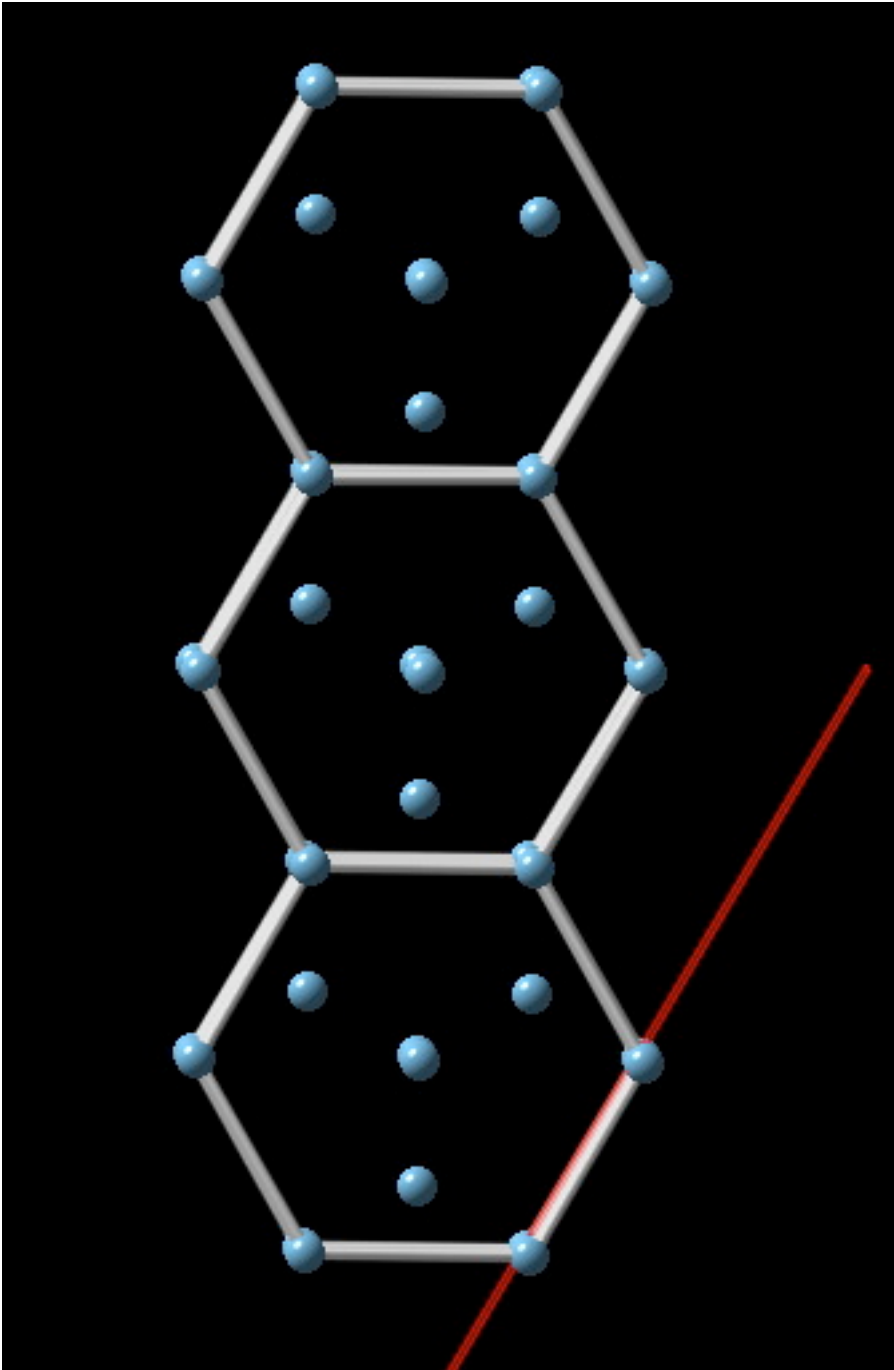


図 3.8 縦に三つ積み上げたユニットセル

Tihcp

1.00

15.3286496	0.00000000	0.00000000
0.00000000	2.95000000	0.00000000
0.00000000	0.00000000	4.68000000

12

Direct

0.00000	0.00000	0.00000
0.05556	0.50000	0.50000
0.16667	0.50000	0.00000
0.22222	0.00000	0.50000
0.33333	0.00000	0.00000
0.38889	0.50000	0.50000
0.50000	0.50000	0.00000
0.55556	0.00000	0.50000
0.66667	0.00000	0.00000
0.72222	0.50000	0.50000
0.83333	0.50000	0.00000
0.88889	0.00000	0.50000

ユニットセル1つの時とどこを変えるかという、体積を表す値の x 軸の数値を (5.10954988 0.00000000 0.00000000) から (15.3286496 0.00000000 0.00000000) にかえる。これは、3つの unit cell が積まれたので、 $5.10954988 * 3 = 15.3286496$ となっている。

次に、原子位置を表す数値を変える。1つの unit cell に4つの原子があるので、3つの unit cell 内には12の原子が存在するので Direct の上の原子数を表す数字を3から12に変える。最後に原子の x 軸の位置を変えなければならない。ちなみに x 軸の値は1以内で表さなければならない。

3.3 原子位置ファイルの検証

先ほど、作成した原子位置ファイルと既に計算が終わっている（0002）面を比較して、正しい原子位置ファイルを作成できたかどうかを検討する。それは次の理由からである。

- 先ほど、作成した原子位置ファイルのベクトルが間違っていないか検討するため。
- 計算を開始すると多大な時間を要するため、ミスは時間の浪費となるため。
- 同じTiであるため、ベクトルの取り方が違ってても1原子辺りの結合エネルギーは一定であるため。

構造緩和には、内部緩和と外部緩和がある。結晶の一部をずらした事で、一部の原子が非常に近くなってしまうことがある。その為に上手く面欠陥エネルギーが計算できない。この問題を解決する為に、内部緩和という方法を取らなければならない。

加えてもう一つの問題は結晶を縦に積み重ねる事で平衡格子定数の unit cell で結合エネルギーが最も低くなる（最も安定する）とは限らない事である。つまり、内部緩和の影響で結晶の体積が少し大きくなるもしくは小さくなった所（ $\pm 5 \sim 10$ パーセント程度）で最もエネルギーが低くなる可能性がある。この問題を解決する為に外部緩和という方法を取らなければならない。

3.3.1 内部緩和

内部緩和 (relaxation) とは、電子構造計算において最も計算量が要求されるルーチンである。内部緩和というのは 通常、ユニットセル内の原子に働く力によって当該原子をより安定な位置、方向に動かすことによって遂行される。よって、先述した様に一部の原子が近寄りすぎているのを内部緩和する事で、解消出来る。構造最適化計算が終了したかどうかは、通常最適化すべき原子に働く力の値がどのくらい小さくなったかによって判定する。計算上、完全にエネルギーをゼロにするのは不可能（結晶構造の持つ対称性から力の働かない原子が存在する場合もある）である。しかし、実効上ある値より小さくなれば、もう原子はほとんど動かなくなる。

そして、この内部緩和を vasp で実現する方法は、原子位置ファイルを少し書き換える必要がある。その書き換えた原子位置ファイルを以下に示す。

hcpTi

1.00

```
17.3286496 0.00000000 0.00000000
0.00000000 2.95000000 0.00000000
0.00000000 0.00000000 4.68000000
```

12

Selective dynamics

Direct

```
0.00000 0.00000 0.00000 T F F
0.05556 0.50000 0.50000 T F F
0.16667 0.50000 0.00000 T F F
0.22222 0.00000 0.50000 T F F
0.33333 0.00000 0.00000 T F F
0.38889 0.50000 0.50000 T F F
0.50000 0.50000 0.00000 T F F
0.55556 0.00000 0.50000 T F F
0.66667 0.00000 0.00000 T F F
0.72222 0.50000 0.50000 T F F
0.83333 0.50000 0.00000 T F F
0.88889 0.00000 0.50000 T F F
```

前頁の様に selective dynamics を書き加える事で、原子をそれぞれ移動できる様に設定できる。そして、原子の位置の横に記述されている F (ault) や T (rue) はその原子を動かすか動かさないかを設定する為のものである。F ならば原子は動かさず、T ならば、原子を動かすという意味である。本研究では x 軸方向に原子を動かす必要があるので、T F F と表記してある。

2.3.2 外部緩和

外部緩和を考慮する為に、unit cell の体積を 95 % から 105 % 程度で変化させてその中で何点かプロットして、最小二乗法で曲線かをし、その曲線から最小値 (最もエネルギーが安定する所) を求めなければならない。以下に外部緩和のプログラムを示しておく。

Maple スクリプト

```
> with(Maplets[Examples]):

> file1:=GetFile();

> T1:=readdata(file1,2);
>
[[14.56221712, -94.958961], [14.94543336, -95.377576],
[15.32864960, -95.637774], [15.71186584, -95.776581],
[16.09508208, -95.776659], [17.32864960, -94.943904]]

> with(plots):

> p11:=pointplot(T1):

> with(stats):
> with(linalg):
Warning, these names have been redefined: anova, describe, fit, importdata, random, statevalf,
statplots, transform

> data1:=convert(transpose(T1),listlist);
[[14.56221712, 14.94543336, 15.32864960, 15.71186584, 16.09508208, 17.32864960
], [-94.958961, -95.377576, -95.637774, -95.776581, -95.776659, -94.943904]]
```

```

> fit1:=fit[leastsquare[[x,y], y=c0+c1*x+c2*x^2+c3*x^3+c4*x^4+c5*x^5,
{c0,c1,c2,c3,c4,c5}]](data1):
> f1:=unapply(rhs(fit1),x);

> p12:=plot(f1(x),x=13..18,y=-93..-96):

> display(p11,p12,p21,p22,view=[14..18,-93..-96]);

```

3.3.3 検証の結果と考察

最初に (0001) と (1-100) 双方でユニットセル 1 つでの結合エネルギーを測定し、最小二乗法で曲線化した E-V 曲線を描いた。(図 2.11) 赤い線が (0001) 面で青い線が (1-100) 面の E-V 曲線を表している。

(0001)面のデータ

(1-100)面でのデータ

体積変化V[A]	E[eV/1 cell]	体積変化V[A]	E[eV/1 cell]
33.50766171	-15.809385	33.50667850	-15.80909100
34.56579839	-15.961349	34.56478400,	-15.96130650
35.27122285	-15.933454	35.27018800	-15.93359250
36.32935954	-15.733029	36.32829350	-15.73325200
37.03478399	-15.513116	37.03369750,	-15.51319000

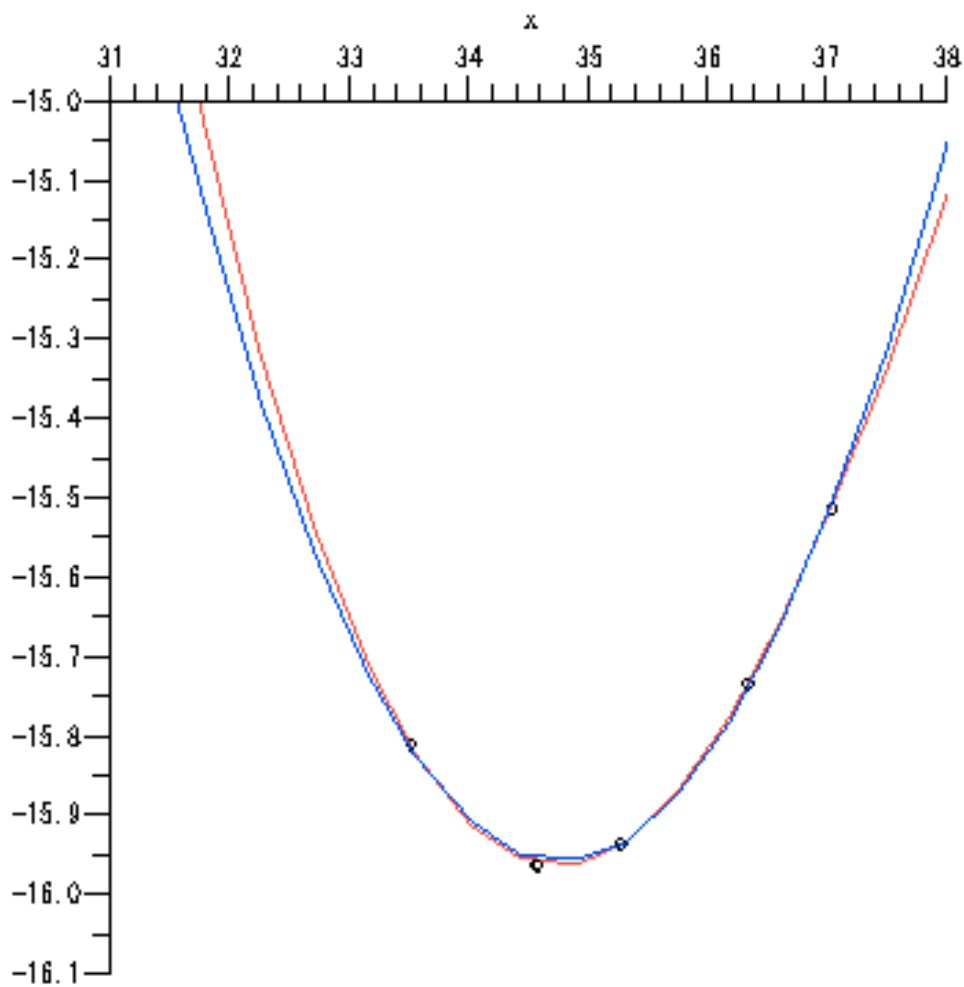


図 3.9 ユニットセル 1 での(0001)面と(1-100)面でのE-V 曲線

図3.9を見ると二本の曲線は重なりあっている. よってユニットセル1つでの原子位置ファイルは正しいという事になる.

次にユニットセル3つでの検証を行った。計測したデータとE-V 曲線は以下の通りである。

体積とエネルギー

比率	体積変化V[A]	E[eV/3cell]
0.95	14.56221712	-94.958961
0.975	14.94543336	-95.377576
1.00	15.32864960	-95.637774
1.025	15.71186584	-95.776582
1.05	16.09508208	-95.776659
	17.32864960	-94.943904

E-V曲線

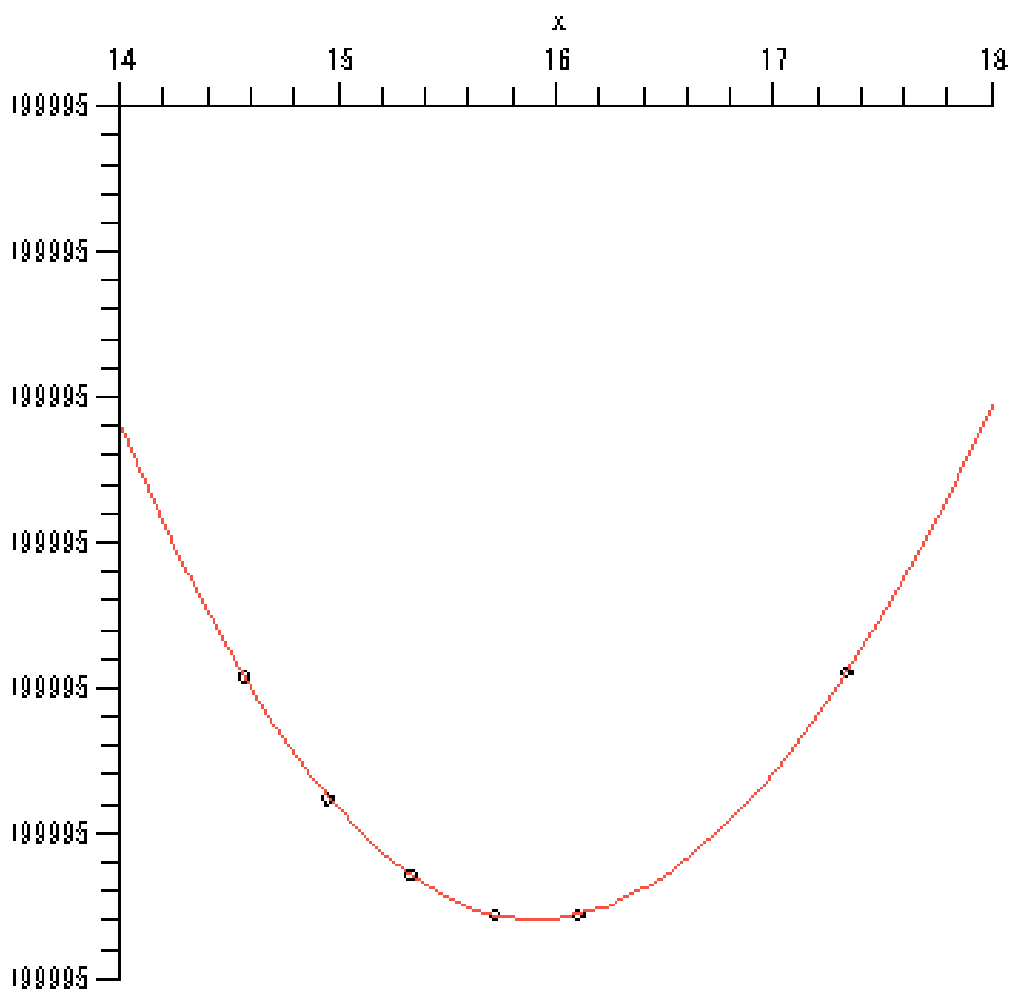


図 3.10 ユニットセル 3 での(1-100)面でのE-V 曲線

比率1.025～1.05の間に最もエネルギーが安定しているところが存在し、(0002)面の結果とは異なった結果があらわれた。（比率0.975付近で最安定とはならない。）
考察の結果KPOINTの設定に過ちがありそうなので検証を行う。

2.3.4 KPOITの検証

KPOINTS について説明する。

Automatic mesh

0 | KPOINT の数

Monkhorst Pack | Monkhorst Pack の選択

4 4 1 | mesh のサイズ

0. 0. 0. | k-mesh のシフト

1 行目の KPOINTの数は、より小さい数か 0 でなければならない。一般的には 0 に設定する。その理由は、0 にしておくともベクトルの方向を自動的に生成してくれるためである。

2 行目の Monkhorst Pack は mesh の種類を入力するところ。Monkhorst の他にも generating Monkhorst Pack などがある。

3 行目はメッシュサイズを入力するところ。unit cell のそれぞれの方向(x, y, z 軸)において、分割する数を設定する。

4 行目は k-mesh のシフトを入力するところ。mesh タイプが Monkhorst であれば、0 を入力。

mesh - sizeを小さくすると、計算時間は短くなるが計算精度が悪くなってしまう。逆に、mesh - size を大きくすると、計算時間は長くなるが計算精度はよくなる。計算時間がかかっても、精度が良い方を選択すべきかもしれないが、1 点を計算するのに何時間も掛けていては研究が終わらない。そこで、なるべく計算時間を短くし、なおかつ計算精度を許容できる範囲での誤差におさめられるような mesh-size を選択する必要がある。

先ほど間違った結果が現れたのは x 軸方向に cell を積み上げているにも関わらず、meshのサイズが「4 4 1」となっていたためである。これを「1 4 4」と変更しもう一度検証を行った。

体積とエネルギー

比率	体積変化V[A]	E[eV/3cell]
0.95	14.56221712	-.92721772E+02
0.975	14.94543336	-.92819727E+02
1.00	15.32864960	-.92785043E+02
1.025	15.71186584	-.92618227E+02
1.05	16.09508208	-.92338690E+02

E-V曲線

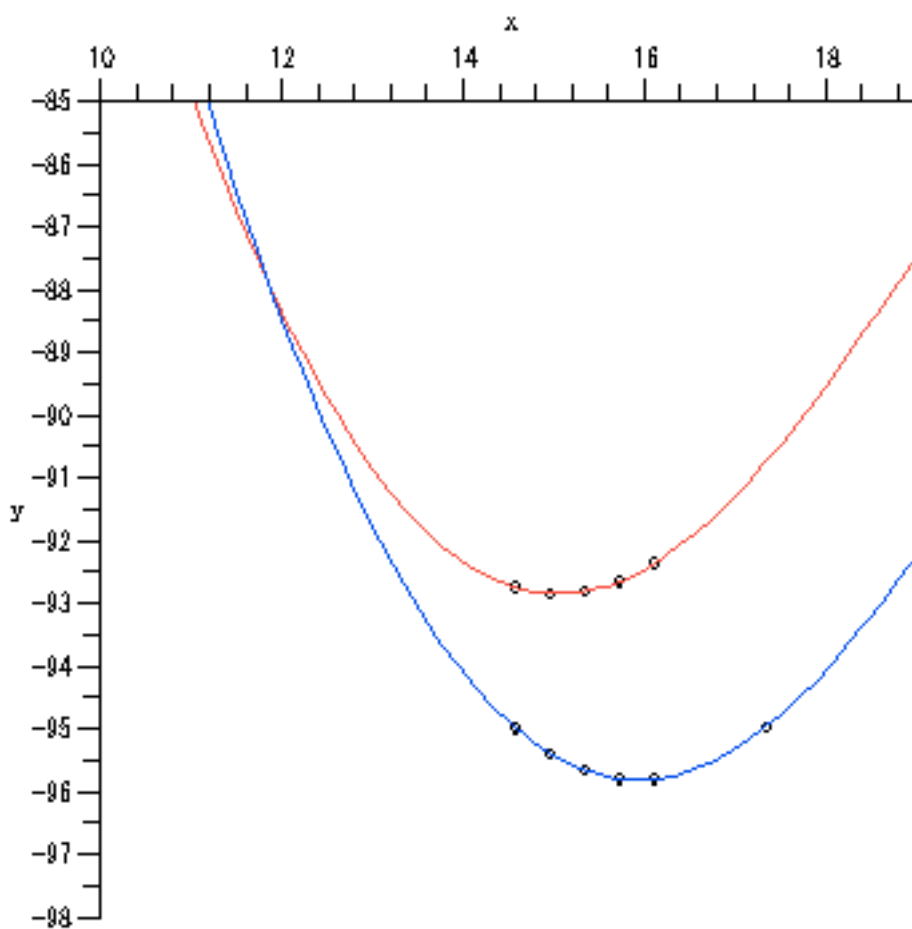


図 3.11 KPOINT変更前と変更後のユニットセル 3 での(1-100)面でのE-V 曲線

赤の曲線がKPOINT変更後で、青の曲線が変更前である。正しい結果が得られた。よって再び(0001)面とのE-V曲線を描いた。

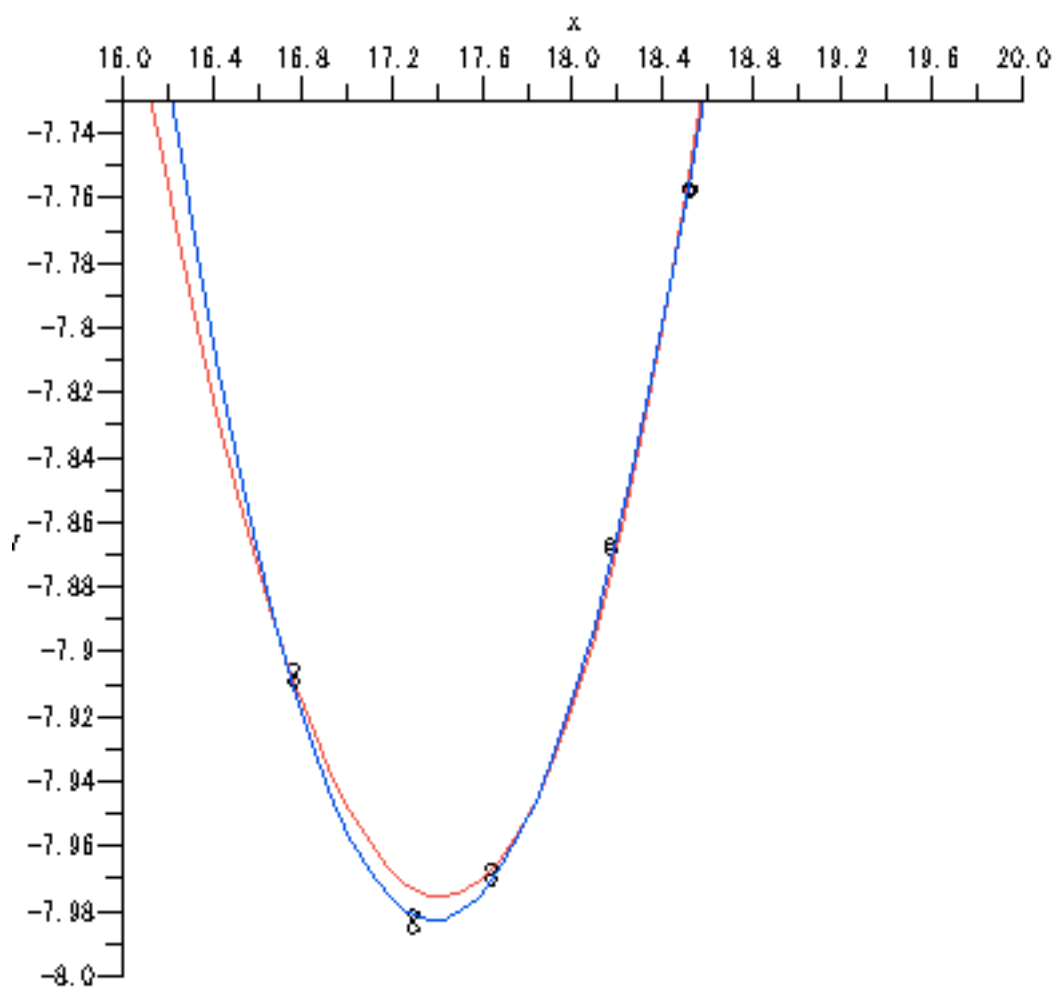


図 3.12 ユニットセル 1 での(0001)面と ユニットセル 3 での(1-100)面でのE-V 曲線

図 3.12 をみると、二つのE-V曲線は重なりあっており、正しい原子位置ファイルが作成できた事になる。多少のずれはあるものの、データではかなり近似しているため許容範囲として研究を進める。

3.4 計算時間と精度の検証

KPONTを変更する事でなるべく計算時間を短くし、なおかつ計算精度を許容できる範囲での誤差におさめられるような mesh-size を選択する必要がある。

その際 INCARファイルのISIFを2から6に変更する。その際 cellがどのように変形されたのかはCONTCARファイルに保存されるので、許容の範囲内であるかどうかの検討を行い、計算時間なるべく短くなるものを採用する。

3.4.1 INCARファイルのISIFの設定について

INCARファイルを開くと次のようなファイルが開かれる。

```
# SCF input for VASP
# Note that VASP uses the FIRST occurence of a keyword
SYSTEM = Cu3.56 (VASP)
```

```
PREC = Medium
NBANDS = 100
NELM = 100
NELMIN = 2
EDIFF = 1.0e-05
ISPIN = 1
ICHARG = 2
LWAVE = .FALSE.
LCHARG = .TRUE.
ISMEAR = 0
SIGMA = 0.1
IALGO = 48
LREAL = .FALSE.
IBRION = 2
ISIF = 2
NFREE = 2
NSW = 10
```

INCARファイルとはVASPの中心となる入力ファイルで、VASPをどのように何をさせるか決めるものである。INCARファイルを扱うときにはエラーや失敗の元になるので気をつけなければならない。ここではISIFの設定を行う。

●ISIFは応力テンソルを計算するかどうかをきめるパラメータである。応力テンソルの計算は比較的時間がかかる。構造緩和するにはパラメータを2にする必要がある。ここでは原子位置を変更する事なく、セルの体積と形のリラックスを許可するため、パラメータを6に設定する。パラメータについては以下を参照。

ISIF	calculate	calculate	relax	change	change
	force	stress tensor	ions	cell shape	cell volume
0	yes	no	yes	no	no
1	yes	trace only *	yes	no	no
2	yes	yes	yes	no	no
3	yes	yes	yes	yes	yes
4	yes	yes	yes	yes	no
5	yes	yes	no	yes	no
6	yes	yes	no	yes	yes
7	yes	yes	no	no	yes

2.4.2 KPOINT検証の結果と考察

(1-100) 面 unit cell 3, ISIF=6 でKPOINTの精度と速度を計測する為に, KPOINTを(5.5.5)(3.5.5)(1.5.5),(5.5.3)(3.5.3)(1.5.3)に設定し, 計算を行った. 以下に初期設定である原子位置ファイルとそれぞれのCONTCARファイル, asura 1 機での計算時間を示す.

初期原子位置ファイル

Tihcp

1.00

15.3286496	0.00000000	0.00000000
0.00000000	2.95000000	0.00000000
0.00000000	0.00000000	4.68000000

12

Selective Dynmaics

Direct

0.00000	0.00000	0.00000	F	F	F
0.05556	0.50000	0.50000	F	F	F
0.16667	0.50000	0.00000	F	F	F
0.22222	0.00000	0.50000	F	F	F
0.33333	0.00000	0.00000	F	F	F
0.38889	0.50000	0.50000	F	F	F
0.50000	0.50000	0.00000	F	F	F
0.55556	0.00000	0.50000	F	F	F
0.66667	0.00000	0.00000	F	F	F
0.72222	0.50000	0.50000	F	F	F
0.83333	0.50000	0.00000	F	F	F
0.88889	0.00000	0.50000	F	F	F

• (5 5 5)

CONTCAR

Tihcp

1.0000000000000000

15.1005186306161967 0.0000000000000000 0.0000000000000000

0.0000000000000000 2.9350936243736991 0.0000000000000000

0.0000000000000000 0.0000000000000000 4.5981878924031223

12

計算時間

23m05s

• (3 5 5)

Tihcp

1.0000000000000000

15.0946278223031598 0.0000000000000000 0.0000000000000000

0.0000000000000000 2.9342177113918617 0.0000000000000000

0.0000000000000000 0.0000000000000000 4.6023032397419446

12

計算時間

14m05s

• (1 5 5)

Tihcp

1.0000000000000000

14.9940889502377992 0.0000000000000000 0.0000000000000000

0.0000000000000000 2.9380003949045062 0.0000000000000000

0.0000000000000000 0.0000000000000000 4.6291774591230830

12

計算時間

8m32s

• (5 5 3)

Tihcp

```
1.0000000000000000
15.1689799012992506 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 2.9466275539783937 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 4.5703166611301738
12
```

計算時間

14m35s

• (3 5 3)

Tihcp

```
1.0000000000000000
15.1604814531608412 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 2.9447009075882944 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 4.5760421276306724
12
```

計算時間

9m51s

• (1 5 3)

Tihcp

```
1.0000000000000000
15.0020867890547951 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.0000000000000000 2.9675526149044407 0.0000000000000000
0.0000000000000000 0.0000000000000000 4.5961611705522749
12
```

計算時間

6m23s

結果を見ると (1 5 3) が計算時間が短い、CONTCARファイルの誤差も最大で 0.2 程度であるので、許容範囲内である。よって KPOINT は (1 5 3) を用いるものとする。

3.5 面欠陥エネルギーとは

面欠陥エネルギーとは，変形することにより，金属の結晶の一部がズレた時の結合エネルギーのことである．よって，原子位置ファイル（POSCAR）で結晶の一部をずらし，その時の結合エネルギーを計算すれば良い．本研究では，unit cell ; 3 で y 軸，z 軸方向にそれぞれ 0（ずらしていない状態）～ 1.0 まで 0.1 ずつずらし，合計121点の面欠陥エネルギーを計算した．

3.5.1 結晶の一部をずらす方法

結晶の一部をずらすには原子位置ファイルを書き換える必要がある．例として以下に結晶を y, z 軸方向に 0.3 ずつずらした時の原子位置ファイルを示す．

```
Tihcp
1.00
    15.3286496  0.00000000  0.000000000
    0.00000000  2.95000000  0.000000000
    0.00000000  0.00000000  4.680000000
12
Selective Dynamics
Direct
    0.00000  0.00000  0.00000 T F F
    0.05556  0.50000  0.50000 T F F
    0.16667  0.50000  0.00000 T F F
    0.22222  0.00000  0.50000 T F F
    0.33333  0.30000  0.30000 T F F
    0.38889  0.80000  0.80000 T F F
    0.50000  0.80000  0.30000 T F F
    0.55556  0.30000  0.80000 T F F
    0.66667  0.00000  0.00000 T F F
    0.72222  0.50000  0.50000 T F F
    0.83333  0.50000  0.00000 T F F
    0.88889  0.00000  0.50000 T F F
```

3.6 計算結果

3.6.1 γ - surface

本研究では γ - surface を用いる。 γ - surface とは面上の欠陥に伴うエネルギー変化を表現する図としていられている。これは層状に積んだ格子模型の一面を境にその上下の格子を特定の方向にずらす。そのずれにともなってどのようなエネルギー変化をナスカをプロットした図である。これにより、どのような面上のずれが起こり易いかが一目で分かる。

3.6.2 (1-100) 面での γ - surface

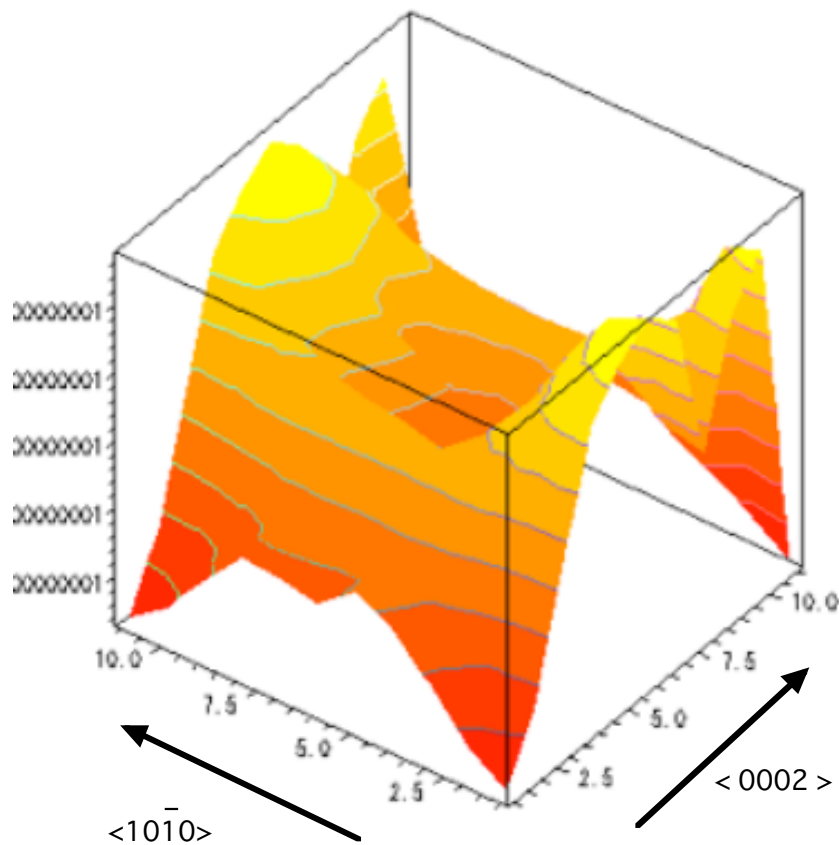


図 3.13 (1-100)面での γ - surface

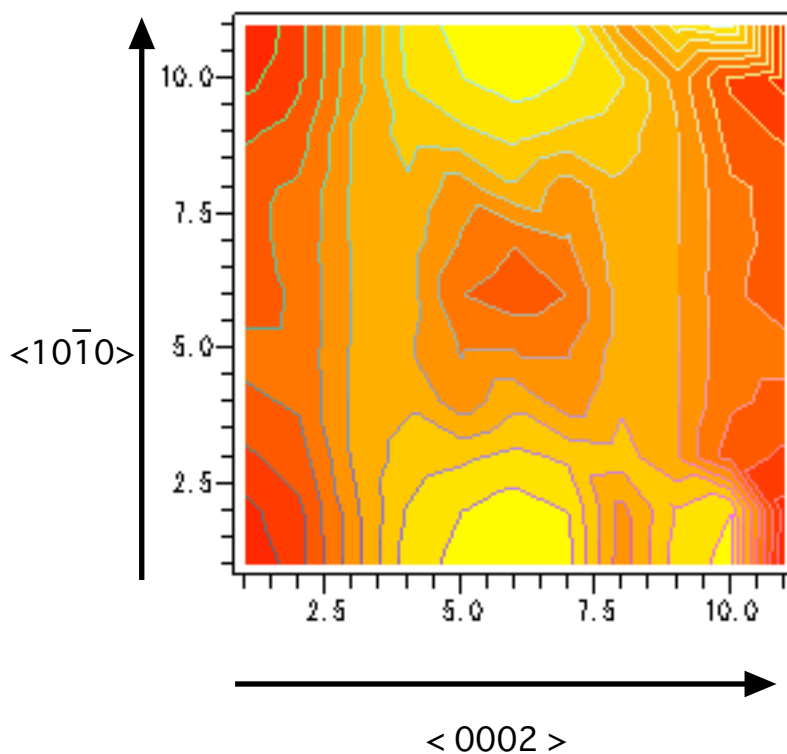


図 3.14 真上から見た(1-100)面での γ - surface

今回，第一原理計算によって得られた結果が図 3.13 図 3.14 に示す γ - surface である．定性的に見て山が2つと谷が2つ存在する事が確認できる．これは (0001)面と同様に結晶の一部をずらした際に原子と原子の位置が近くなり，エネルギーが高くなっている所と位置が遠くなり安定となる所が存在する為である．

図3.14 の横軸が $\langle 0002 \rangle$ 方向で縦軸が $\langle 10-10 \rangle$ 方向に対応している．欠陥が起こり得るのかどうかを知る為にはそれぞれの方向に移動させた時の軸上のエネルギー変化を見ると良い．今回得られた γ - surface からは $\langle 10-10 \rangle$ 方向の欠陥は起こり， $\langle 0002 \rangle$ 方向の欠陥は起こり難いと予測される．しかし，これは実験的に得られている知見とは一致しない．

実際には< 0002 > 方向の欠陥も観測されている。そこで< 0002 > 方向のエネルギーの高低差を示す図を以下に示す。

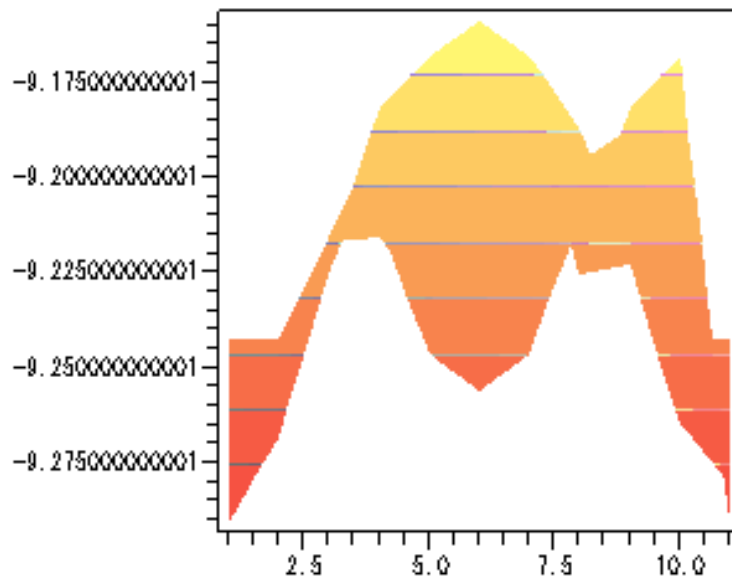


図 3.15 <0002>方向のエネルギー差を示す γ - surface

図 3.15 より、< 0002 > 方向のエネルギーの最も高い所と最も低い所のエネルギーの差は約 0.125 eV 程度である。これは< 0002 > 方向の欠陥が起こり得ることを示している。よって実験的に得られている知見を上手く再現できた事になる。

奥行き

1cell = 1.0000

○ = 0.0000

□ = 0.3333

△ = 0.5000

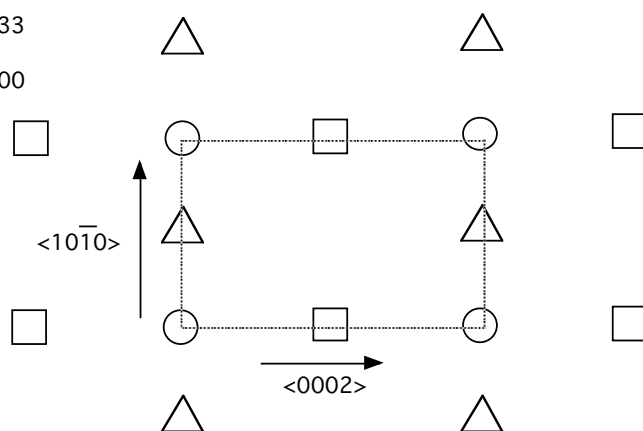


図 3.16 (1-100) 面を真上から見た模式図

今回の研究で得られた結果を説明する為に図 3.16 に(1-100) 面を真上から見た模式図を示した。○, □, △で三層に存在する原子を示しており, ユニットセル 1 の時の長さを 1 とした時の奥行きを左上に示した。図 3.16 と図 3.14 を見比べると図 3.16 は図 3.14 に完全に対応しており, 今回得られた結果が正しい事を示している。

第4章 まとめ

本研究ではまず(0002)面での、第一原理計算により面欠陥エネルギーを計算して γ -surfaceを描いた。その結果を比較対象として、(1-100)面での積層欠陥の起こりやすさの検証をおこなった。その手順を以下に示す。

- 比較対象とするために(0001)面での γ -surfaceを作成した。
 - ベクトルの取り方が異なったため、周期的境界条件によりF点の位置を求める必要があった。
- "crystal maiker"というソフトを使って格子モデルを作成した。
- 格子モデルを参考として原子位置ファイルを作成した。
 - 面欠陥エネルギーを計算するには3 unit cellで行う必要がある。unit cellを縦(x方向)に積んだ原子位置ファイルを作成した。
- 作成した原子位置ファイルが正しいかどうかを検証するため(0002)面との比較検討を行った。
- 精度と計算時間が最も効率が良いKPOINTの検証を行った。

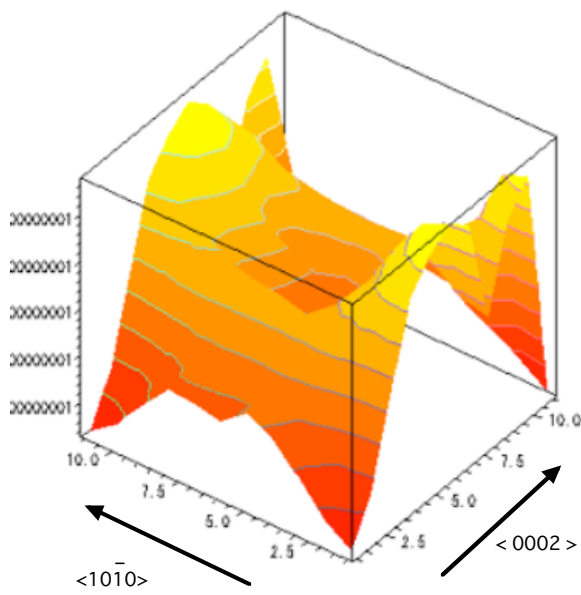


図4.1 (1-100)面の γ - surface

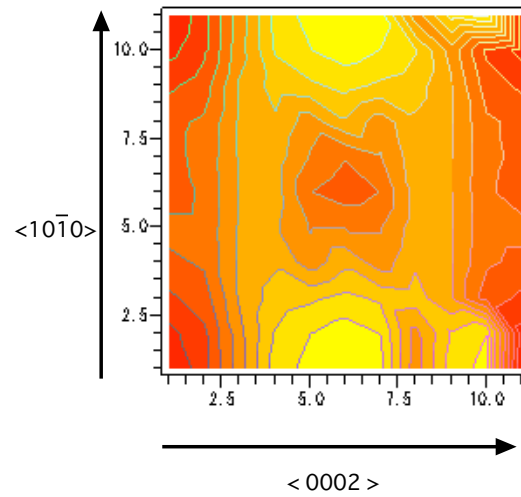


図4.2 (図4.1)を真上から見た図

図4.1 と図4.2 は共に (1-100) 面での γ - surface エネルギー曲線を計算した結果である。今回得られた γ - surface からは $\langle 10\bar{1}0 \rangle$ 方向, $\langle 0002 \rangle$ 方向の欠陥は起こり得るという結果が得られた。これは実験的に得られた知見と一致している。

奥行き

1cell = 1.0000

○ = 0.0000

□ = 0.3333

△ = 0.5000

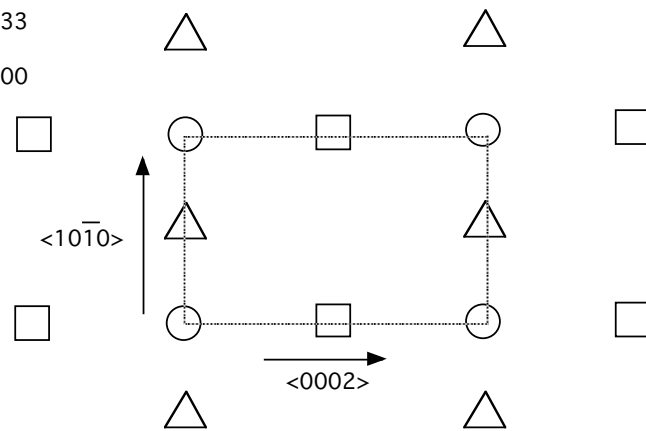


図4.3 (1-100) 面を真上から見た模式図

図 4.3は(1-100) 面を真上から見た模式図である。○，□，△で三層に存在する原子を示しており，ユニットセル1の時の長さを1とした時の奥行きを左上に示した。図 4.3 と図 4.2 を見比べると図 4.3 は図 4.2に完全に対応しており，今回得られた結果が正しい事示している。

謝辞

西谷滋人教授には本研究を進めるにあたり細部にわたって有益な助言とご指導をいただきまして、深く感謝の意を表すとともに、厚く御礼申し上げます。

また身近で研究に協力していただきました西川篤史氏をはじめ、同研究室の皆様から心から感謝の意を表します。

参考文献

- (1) 西谷滋人 『固体物理の基礎』 森北出版株式会社, (2006).
- (2) 沼倉宏 『CP 金属・HCP 基規則合金中の転位—atomistic な視点から—』
日本金属学会会報 mater 1998 vol.37 117頁, (1998).
- (3) 真田裕示 『チタンの面欠陥エネルギーの第一原理計算』
関西学院大学理工学部情報科学科西谷研究室 2681 番卒業論文, (2006).
- (4) VASP the GUIDE, ” <http://cms.mpi.univie.ac.at/VASP/> ”.