

卒業論文

Tiの面欠陥エネルギーの第一原理計算

関西学院大学工学部情報科学科

4696 森田 佳栄

2007年2月

指導教員 西谷 滋人 教授

# 概要

本研究室では、チタン (以下Ti) の面欠陥エネルギーを第一計算で求め、 $\gamma$ -surface を作成して面欠陥の起こり易さを検証した。 $\gamma$ -surface とは面状の欠陥に伴うエネルギー変化を表現する図として知られている。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。そのずれに伴ってどのようなエネルギー変化をなすかをプロットした図である。これによってどのような面状のずれが起こり易いかが一目で分かる。

現在までに、Ti の面欠陥エネルギーは簡易計算法である 2 体間ポテンシャルでの  $\gamma$ -surface は表現されてきた。しかし、2 体間ポテンシャルで表される hcp-Ti の  $\gamma$ -surface は、実際の実験からえられた知見とは一致していない。そこで本研究室では原子の種類だけから色々な物性を観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、 $\gamma$ -surfaceを再現してきた。

これまでに、本研究室では(0001)面、(1-100)面でずらした面欠陥エネルギーを計算した。しかし、(1-100)面における計算は、実験的に得られている知見とは一致しない。よって、再度、(1-100)面と、他のすべり系である(11-20)面について面欠陥エネルギーを計算し、 $\gamma$ -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した。

本研究により得られた  $\gamma$ -surfaceからは (1-100)面はおよそ予想通りの結果が得られたが、(11-20)面の結果については、少し予想とは違った結果になった。

# 目次

第1章 緒言	4
第2章 手法	5
2.1 バンド計算 (平面波基底の擬ポテンシャル) 法	5
2.2 周期的境界条件	5
2.3 VASP	5
2.3.1 INCAR	6
2.3.2 POSCAR	7
2.4 結晶の一部をずらす方法	8
第3章 (1-100)面の面欠陥エネルギーの計算	9
3.1 原子位置ファイル	9
3.2 unit cell を積む	11
3.3 unit cellの数	11
3.4 構造緩和	15
3.4.1 内部緩和	15
3.4.2 外部緩和	17
3.5 (1-100)面の計算結果	22
3.5.1 面欠陥エネルギーとは	22
3.5.2 結晶の一部をずらす方法	22
3.5.3 $\gamma$ -surface	23
3.6 考察	26
第4章 (11-20)面の面欠陥エネルギーの計算	27
4.1 原子ファイル(POSCAR)	27
4.2 (11-20)面の計算結果	30
4.2.1 (11-20)面の $\gamma$ -surface	30
4.3 考察	32
第5章 まとめ	33

# 第1章 緒言

Ti を初め、金属は曲げたり引っ張ったりする事によって形が変わる。変形にはすべり変形と双晶変形の 2種類がある。すべり変形は、単結晶では特定の面に沿って特定の方向へすべる。その結果、すべり線あるいはすべり帯と呼ばれるステップが生じる。また、多結晶では、各結晶粒内で複数のすべりが同時に活動することによって、結晶粒界で連続性を保ちながら変形が進行する。双晶変形は、結晶格子がある領域にわたって双晶面に平行に一様なせん断変形を起こして、その部分が母格子と双晶関係を持つ方位に変換する現象である。Tiは双晶変形もすべり変形も両方する事が知られているが、本研究では双晶変形した Ti を研究課題とした。双晶変形が起こると原子の並びがずれ、積層欠陥が生じる。積層欠陥とは、結晶の原子配置を特定の結晶面に平行な原子面が規制的に積み重なった状態の事である。そこで、結合エネルギーを第一原理計算で求め、積層欠陥の起こり易さを調べる。

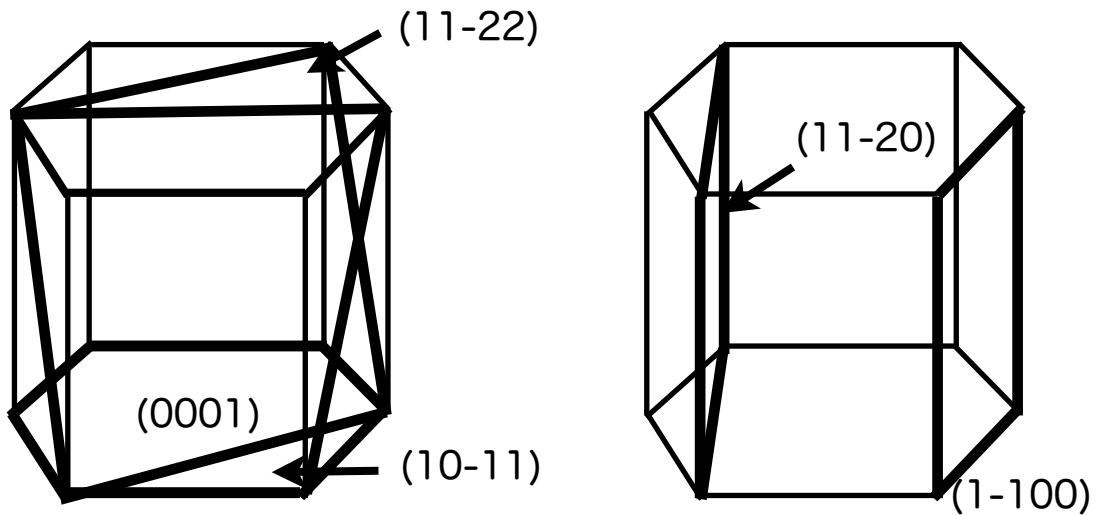


図1.1 hcp金属で観測されているすべり系。

## 第2章 手法

### 2.1 バンド計算 (平面波基底の擬ポテンシャル) 法

バンド計算は、バルク結晶の電子状態を結晶の周期性を利用して現実的な計算によって扱う為の手法で、APW法 (LAPW法、FLAPW法) LMTO法、KKR法、LCAO法、そして擬ポテンシャル法など様々な種類が存在します。

その中で、平面波基底の擬ポテンシャル法は半導体やセラミック等価電子の振る舞いが中心となる物質に対してよく用いられています。

### 2.2 周期的境界条件

境界に対して与えられる条件の一つ、周期的の意味は、対象となる系が、多数の等価なセルによって分割する事ができ、その中の一つのセルでの記述が、他のセルでの記述と全く同等になることである。第一原理計算では、周期的境界条件が必須である。

### 2.3 VASP

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為のパッケージである。VASPを用いるにあたって、関連するファイルを以下に紹介する。

## 2.3.1 INCAR

```
PREC = Medium
NBANDS = 400
NELM = 100
NELMIN = 2
EDIFF = 1.0e-05/*1.0e-05以下の時終了?*/
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 2-atom 10-const) */
LWAVE = .FALSE.
LCHARG = .TRUE.
ISMEAR = 0        /*波動関数をどのような手法で表示させるか決定するパラメー
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の方が精度が高い (計算時間は長くなる)
IBRION = 2
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。

## 2.3.2 POSCAR

Tihcp

```
1.0 /*比率*/
      14.75000000 0.00000000 0.00000000 /*ユニットセルの格子定数*/
      0.00000000 5.11025000 0.00000000
      0.00000000 0.00000000 4.68330000
20 /*原子数*/
Selective dynamics
Direct
0.05000 0.08333 0.25000 T F F /*原子位置*/
0.05000 0.41666 0.75000 T F F
0.15000 0.58333 0.25000 T F F
0.15000 0.91666 0.75000 T F F
0.25000 0.08333 0.25000 T F F
0.25000 0.41666 0.75000 T F F
```

POSCARファイルは原子位置、cellの設定を含んでいる。

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 x軸方向にのみ原子を動かす事を意味している。

## 2.4 結晶の一部をずらす方法

面欠陥エネルギーは、変形することにより金属の結晶の一部がずれた時の結合エネルギーのことである為、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る必要がある。

以下に結晶の一部をずらした簡易的な模式的な図と、MAYAで作成した模式図と簡易図を示す。

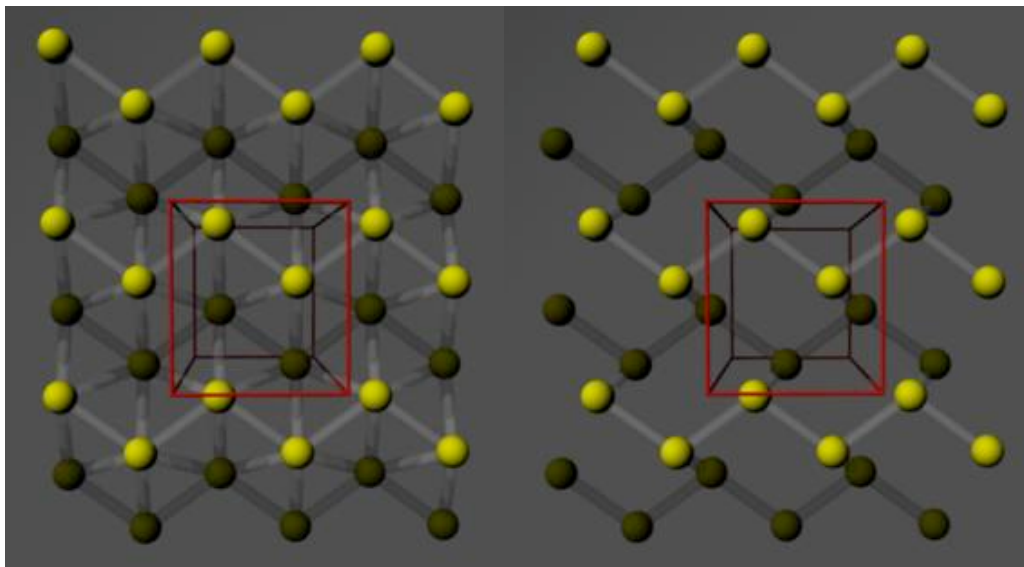


図2.1 結晶をずらしていない図

図2.2結晶の一部をずらした時の図

例：unit cell:3

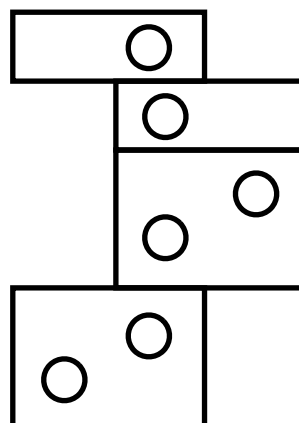
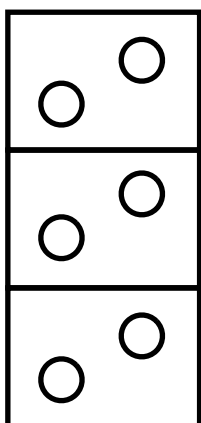


図2.3 図2.1の簡易的な図

図2.4 図2.2の簡易的な図



# 第3章 (1-100)面の面欠陥エネルギーの計算

## 3.1 原子位置ファイル

前章の図を、(1-100)面での原子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.

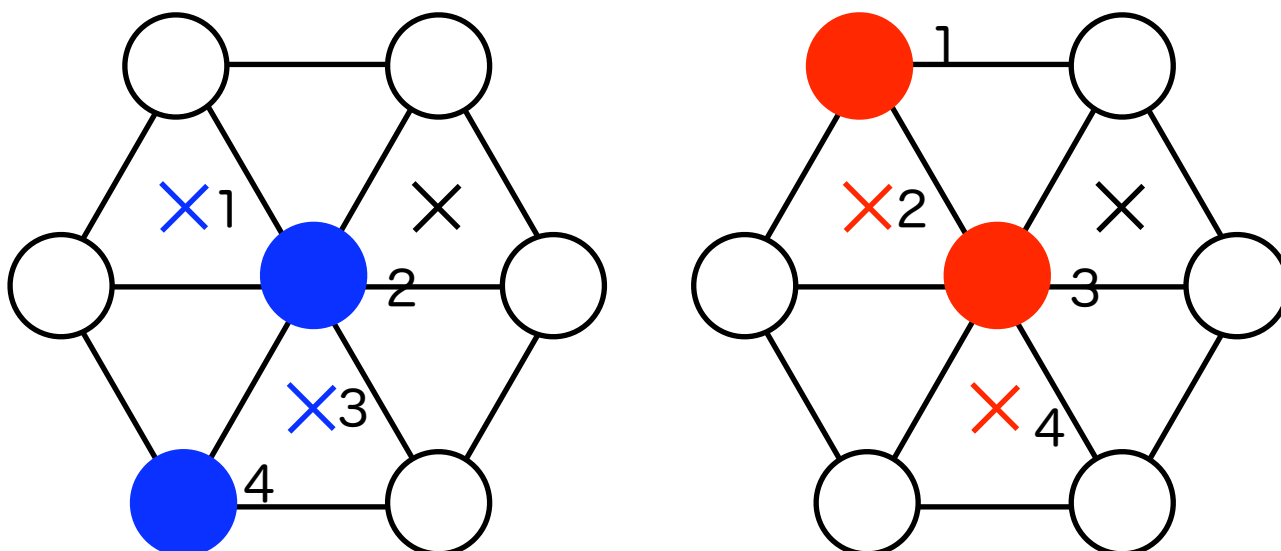


図3.1 図1.1を上から見た図

図3.1の左図は本研究の前任者である小島氏が、(1-100)面の計算をする際に構成した unit cell である. しかし、この unit cell の取り方では周期的境界条件が成り立たない. よって、本研究の(1-100)面の計算には右図で示されている様な unit cell を取った. 図から分かる様に(1-100)面で構成する unit cell は原子を4つ持っており、原子位置ファイル (POSCAR)は以下の様になる.

## 原子位置ファイル (POSCAR)

Tihcp

1.0

```
2.95000000 0.00000000 0.00000000
0.00000000 5.10000000 0.00000000
0.00000000 0.00000000 4.68330000
```

4

Direct

```
0.25000000 0.08333300 0.25000
0.25000000 0.41666600 0.75000
0.75000000 0.58333400 0.25000
0.75000000 0.91667000 0.75000
```

## 3.2 unit cell を積む

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。

## 3.3 unit cellの数

unit cell の数は多い程計算精度が増すが、その分計算に時間が掛かりすぎてしまう。精度はより高い方が良いが時間がかかりすぎては研究が終わらない。よって、なるべく計算時間を短くし、なおかつ計算精度を許容範囲の誤差におさまられる位の数を選択しなければならない。

また、unit cell は奇数個積んで計算する必要がある。偶数個積んだ場合では、結晶の一部をずらしたときに上面と下面で原子の位置が相殺されてしまい、上手く面欠陥エネルギーが計算できないからである。

以上から本研究では、unit cellを5つ積む。先に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5つ積んだ時のモデルと原子位置ファイルを示す。

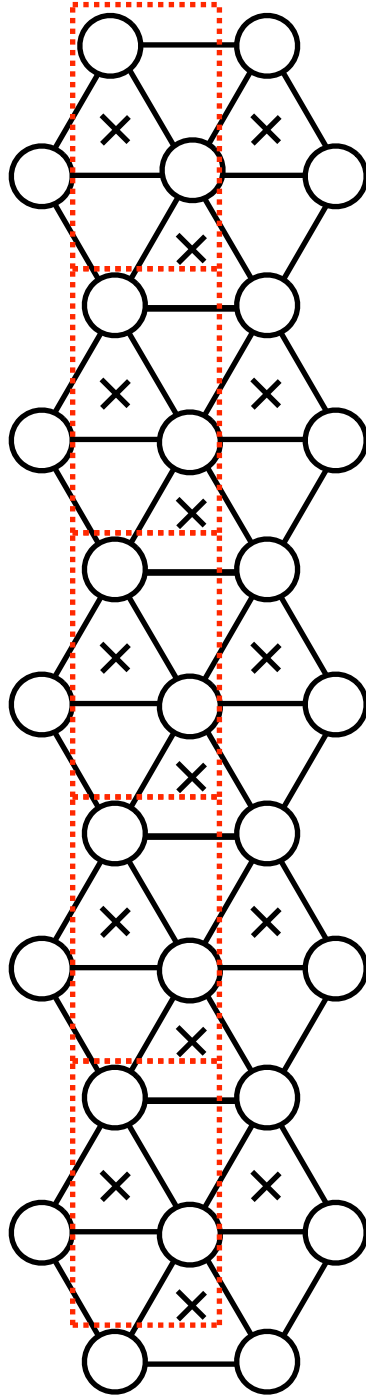


図3.2 縦に 5つ積み上げたユニットセル

## 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

1.0

```
2.95000000 0.00000000 0.00000000
0.00000000 25.55000000 0.00000000
0.00000000 0.00000000 4.68330000
```

20

Selective dynamics

Direct

```
0.25000000 0.01666660 0.25000 F T F
0.25000000 0.08333320 0.75000 F T F
0.75000000 0.11666680 0.25000 F T F
0.75000000 0.18333400 0.75000 F T F
0.25000000 0.21666660 0.25000 F T F
0.25000000 0.28333320 0.75000 F T F
0.75000000 0.31666680 0.25000 F T F
0.75000000 0.38333400 0.75000 F T F
0.25000000 0.41666660 0.25000 F T F
0.25000000 0.48333320 0.75000 F T F
0.75000000 0.51666680 0.25000 F T F
0.75000000 0.58333400 0.75000 F T F
0.25000000 0.61666660 0.25000 F T F
0.25000000 0.68333320 0.75000 F T F
0.75000000 0.71666680 0.25000 F T F
0.75000000 0.78333400 0.75000 F T F
0.25000000 0.81666660 0.25000 F T F
0.25000000 0.88333320 0.75000 F T F
0.75000000 0.91666680 0.25000 F T F
0.75000000 0.98333400 0.75000 F T F
```

## POSCARの変更点

**格子定数** ..... 先程のユニットセル1つのときにはユニットセルの格子定数を表す値が、y軸では (0.00000000 5.10000000 0.00000000) となっていたが、ユニットセルを5つ積んだときには (0.00000000 25.55000000 0.00000000) となっている。これは、5つ積んでいるので長さが5倍となり、 $5.10000000 * 5 = 25.50000000$ となっている。

**原子の数** ..... 1つのユニットセル内には4つの原子が存在するので、5つのユニットセル内には20の原子が存在するのでDirectの上の原子数を表す数字を4から20に変える。

**原子の位置** ..... 格子定数が変わり、原子の数も増えるので、その変化に対応する様に原子位置を調整する。

## 3.4 構造緩和

構造緩和には、内部緩和と外部緩和がある。図2.2の様に、結晶の一部をずらした事で、一部の原子が非常に近くなりすぎている事が分かる。その為に上手く計算できない。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。

2つ目の問題は、結晶を積み重ねる事で平行格子定数の 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。

### 3.4.1 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。

Tihcp

1.0

2.95000000 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 25.55000000 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 4.68330000

20

Selective dynamics

Direct

0.0

0.0

0.25000000	0.01666660	0.25000	F	T	F
0.25000000	0.08333320	0.75000	F	T	F
0.75000000	0.11666680	0.25000	F	T	F
0.75000000	0.18333400	0.75000	F	T	F
0.25000000	0.21666660	0.25000	F	T	F
0.25000000	0.28333320	0.75000	F	T	F
0.75000000	0.31666680	0.25000	F	T	F
0.75000000	0.38333400	0.75000	F	T	F
0.25000000	0.41666660	0.25000	F	T	F
0.25000000	0.48333320	0.75000	F	T	F
0.75000000	0.51666680	0.25000	F	T	F
0.75000000	0.58333400	0.75000	F	T	F
0.25000000	0.61666660	0.25000	F	T	F
0.25000000	0.68333320	0.75000	F	T	F
0.75000000	0.71666680	0.25000	F	T	F
0.75000000	0.78333400	0.75000	F	T	F
0.25000000	0.81666660	0.25000	F	T	F
0.25000000	0.88333320	0.75000	F	T	F
0.75000000	0.91666680	0.25000	F	T	F
0.75000000	0.98333400	0.75000	F	T	F

前述の様に 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(fault)、T(true) 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。(1-100) 面では y 軸方向に原子を動かす必要があるので、F T F と表記している。



### 3.4.2 外部緩和

外部緩和を考慮する為に、unit cell を積んだ方向に長さを 90% から 110% 程変化させて、その中で何点かプロットしてから、最小値 (最もエネルギーが安定する所) を求める。以下に外部緩和の様子を示す。

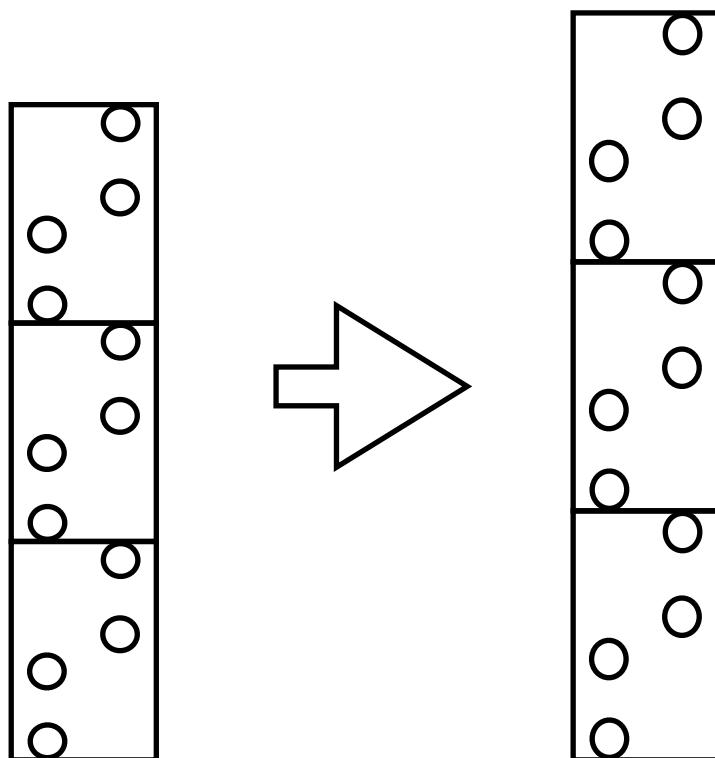


図3.3.1 外部緩和の模式図①

図3.3.1 から、先述した様にセルを積み上げた方向に引き延ばしているのが分かる。しかし、この方法では計算結果に一部エラーが見られたので、その計算結果を下に書す。

```
morita@asura0:~/ti1-100/Ti0505> cat last.txt
```

28.9

```
1 F= 0.88254523E+02 E0= 0.88387316E+02 d E =0.882545E+02
2 F= 0.25082055E+03 E0= 0.25089518E+03 d E =0.162566E+03
3 F= 0.22788251E+03 E0= 0.22794622E+03 d E =0.139628E+03
4 F= 0.22706979E+03 E0= 0.22715972E+03 d E =0.138815E+03
5 F= 0.22557682E+03 E0= 0.22566872E+03 d E =0.137322E+03
6 F= -.13004854E+03 E0= -.12997307E+03 d E =-.218303E+03
7 F= -.13639827E+03 E0= -.13627115E+03 d E =-.224653E+03
8 F= -.13753350E+03 E0= -.13743932E+03 d E =-.225788E+03
9 F= -.13675739E+03 E0= -.13668158E+03 d E =-.225012E+03
10 F= -.13754849E+03 E0= -.13745633E+03 d E =-.225803E+03
```

26.8275

```
1 F= -.16048162E+03 E0= -.16040909E+03 d E =-.160482E+03
2 F= -.16070088E+03 E0= -.16063211E+03 d E =-.219259E+00
3 F= -.16080042E+03 E0= -.16073398E+03 d E =-.318807E+00
4 F= -.16086619E+03 E0= -.16079994E+03 d E =-.657623E-01
5 F= -.16098402E+03 E0= -.16091661E+03 d E =-.183593E+00
6 F= -.16099504E+03 E0= -.16092664E+03 d E =-.194610E+00
7 F= -.16106012E+03 E0= -.16099218E+03 d E =-.650812E-01
8 F= -.16115619E+03 E0= -.16108837E+03 d E =-.161154E+00
9 F= -.16116219E+03 E0= -.16109392E+03 d E =-.167160E+00
10 F= -.16120978E+03 E0= -.16114185E+03 d E =-.475850E-01
```

上の二つの数値表は(1-100)面の計算結果で、上は(-12-10)、(0001)方向に各0.5ずつずらした時の結果で、下は全くずらしていない時の計算結果である。Fはエネルギーで、1 F~10 Fまでは内部緩和によって構造最適化計算がなされている様子である。つまり、ここでは10 Fの値が最終的に出された最も安定したエネルギー値という事になる。

全くずらしていない時の最適エネルギーが10 F= -161.20978Eとなっているように、ほとんどのずれのエネルギーは、-162E~-155E程度になったが、(-12-10)、(0001)方向に各0.5ずつずらした時のエネルギーは -137.54849Eと極端に高くなった。この計算エラーを解消する為に別の外部緩和法を用いた。以下にその外部緩和法を示す。

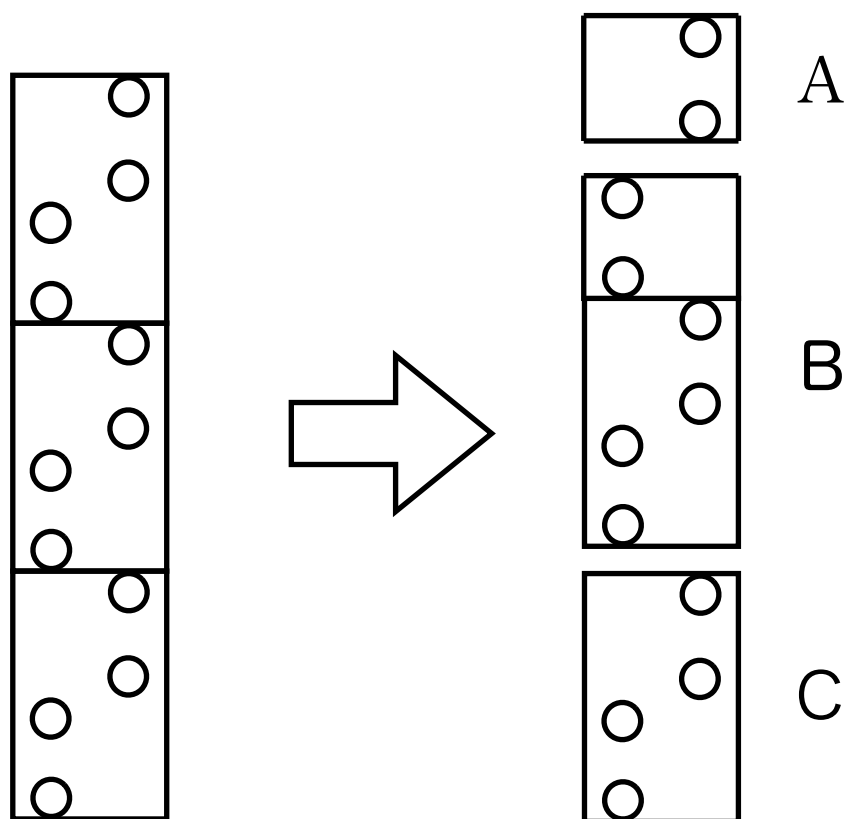


図3.3.2 外部緩和の模式図②

図3.3.1の方法では計算機内でエラーが起き、上手く計算できなかった。これは、unit cell 全体の長さを変化させている為、ずらす面の部分以外の原子間距離まで遠くなるからではないかと思われる。そこで図3.3.2のような緩和方法を取った。unit cell をA、B、Cブロックという様にずらす部分を境に分ける。そして各ブロックの長さは変化させずに、ブロック同士の間をhcp構造のTiの原子距離だけ空ける。この緩和法により、計算機内でのエラーは解消された。以下にこの外部法の原子ファイル(POSCAR)を示す。

Tihcp

1.0

2.95000000 0.00000000 0.00000000  
0.00000000 28.90000000 0.00000000  
0.00000000 0.00000000 4.68330000

20

Selective dynamics

Direct

0.25000000	0.01470580	0.25000	F	T	F
0.25000000	0.07352920	0.75000	F	T	F
0.75000000	0.10294120	0.25000	F	T	F
0.75000000	0.16176520	0.75000	F	T	F
0.25000000	0.25008109	0.25000	F	T	F
0.25000000	0.30890456	0.75000	F	T	F
0.75000000	0.33831656	0.25000	F	T	F
0.75000000	0.39714056	0.75000	F	T	F
0.25000000	0.42655168	0.25000	F	T	F
0.25000000	0.48537515	0.75000	F	T	F
0.75000000	0.51478715	0.25000	F	T	F
0.75000000	0.57361115	0.75000	F	T	F
0.25000000	0.60302227	0.25000	F	T	F
0.25000000	0.66184574	0.75000	F	T	F
0.75000000	0.75016243	0.25000	F	T	F
0.75000000	0.80898643	0.75000	F	T	F
0.25000000	0.83839754	0.25000	F	T	F
0.25000000	0.89722102	0.75000	F	T	F
0.75000000	0.92663302	0.25000	F	T	F
0.75000000	0.98545702	0.75000	F	T	F

hcp構造時のTiの原子距離は、1.702345441となる。そして片面につきそれだけの距離を空けるので両方で、 $1.702345441 * 2 = 3.4046908$  だけy軸方向にunit cell が伸びる事になる。もとのy軸方向の長さ25.5なので  $25.5 + 3.4 = 28.9$ (少数点2以下切り捨てとした)となる。それに伴って原子位置も変えた。

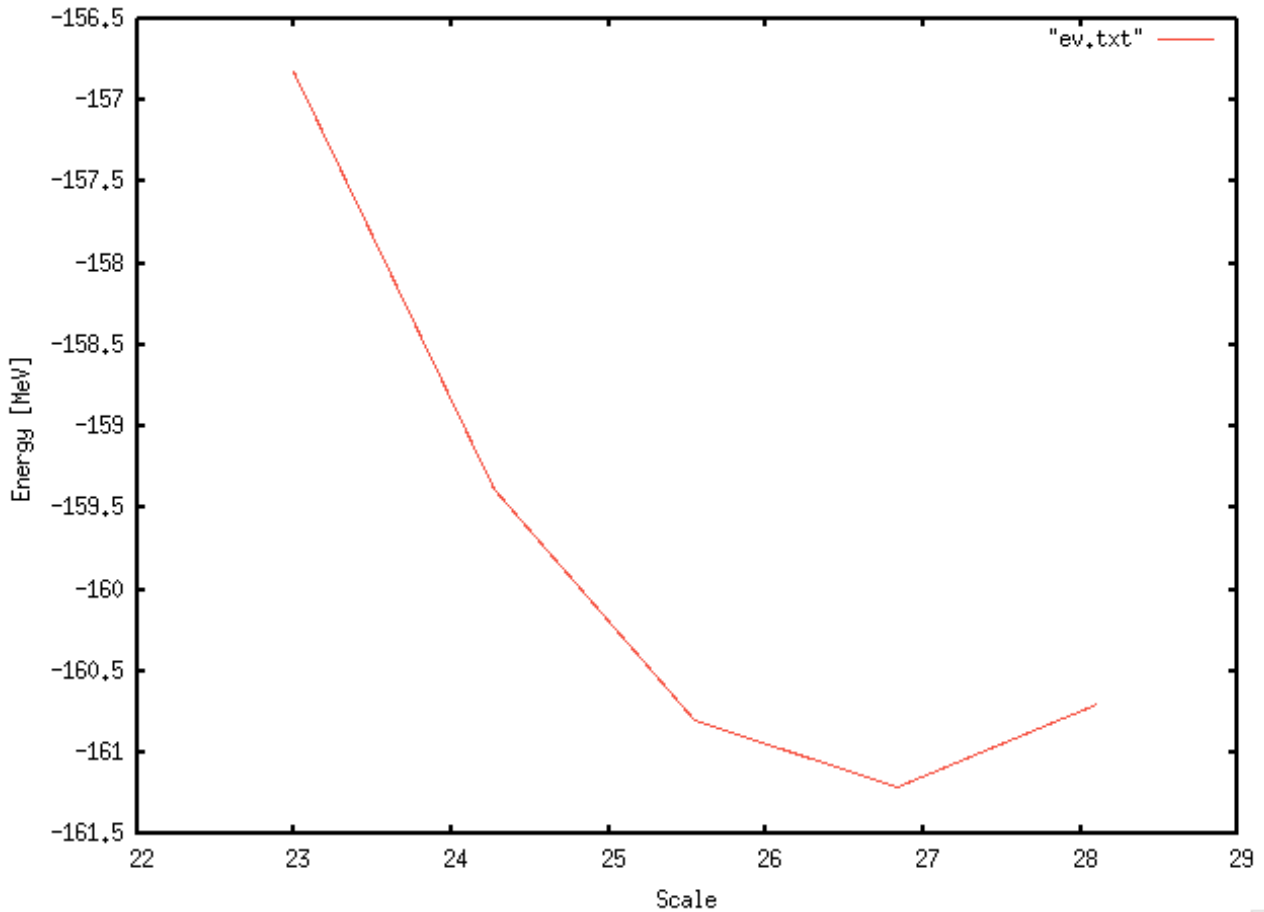


図3.3.3 外部緩和の様子

上の図3.3.3 は(1-100)面をずらさない状態の外部緩和の様子である。平衡格子定数の unitcellのy軸の長さは25.55でその時のエネルギーは -160.79917であった。しかし、外部緩和を適用すると最も安定した数値をとったのは -161.20978で、その時のy軸の長さは26.825であった。外部緩和を適用した結果、平衡格子定数よりもy軸で 1.325 エネルギーで 0.41061 の差があることが分かった。

## 3.5 (1-100)面の計算結果

### 3.5.1 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ずれ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。(1-100)面の計算では、unit cell ; 5 x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。

### 3.5.2 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x, 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
1.0
  2.95000000 0.00000000 0.00000000
  0.00000000 25.55000000 0.00000000
  0.00000000 0.00000000 4.68330000
20
Selective dynamics
Direct
  0.25000000 0.01666660 0.25000 F T F
  0.25000000 0.08333320 0.75000 F T F
  0.75000000 0.11666680 0.25000 F T F
  0.75000000 0.18333400 0.75000 F T F
  0.55000000 0.21666660 0.55000 F T F
  0.55000000 0.28333320 0.05000 F T F
```

0.05000000	0.31666680	0.55000 F T F
0.05000000	0.38333400	0.05000 F T F
0.55000000	0.41666660	0.55000 F T F
0.55000000	0.48333320	0.05000 F T F
0.05000000	0.51666680	0.55000 F T F
0.05000000	0.58333400	0.05000 F T F
0.55000000	0.61666660	0.55000 F T F
0.55000000	0.68333320	0.05000 F T F
0.75000000	0.71666680	0.25000 F T F
0.75000000	0.78333400	0.75000 F T F
0.25000000	0.81666660	0.25000 F T F
0.25000000	0.88333320	0.75000 F T F
0.75000000	0.91666680	0.25000 F T F
0.75000000	0.98333400	0.75000 F T F

### 3.5.3 $\gamma$ -surface

本研究では  $\gamma$ -surface を用いる。  $\gamma$ -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。そのずれに伴ってどのようなエネルギー変化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。

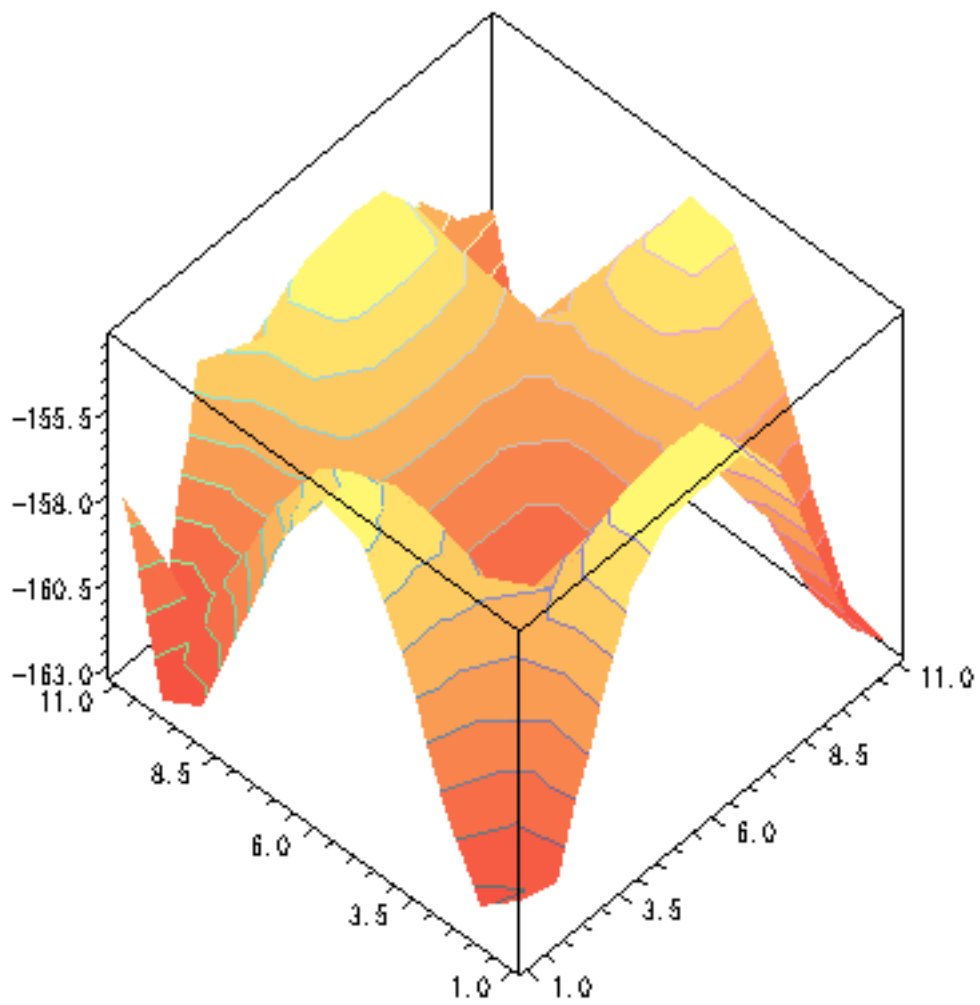


図3.4.1 (1-100)面での  $\gamma$ -surface



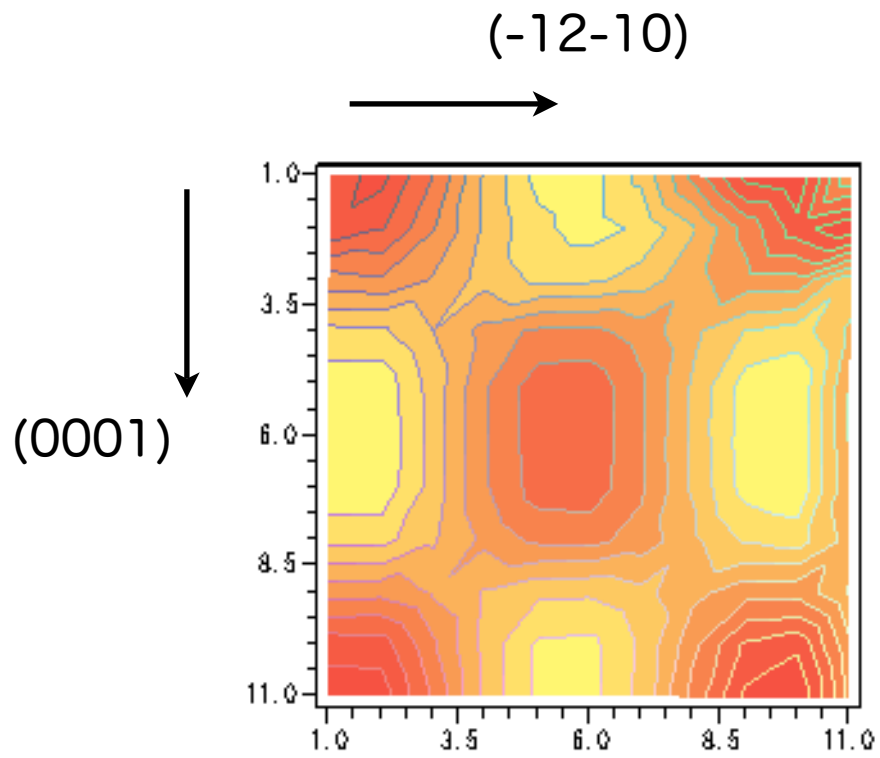


図3.4.2 真上から見た(1-100)面の  $\gamma$ -surface

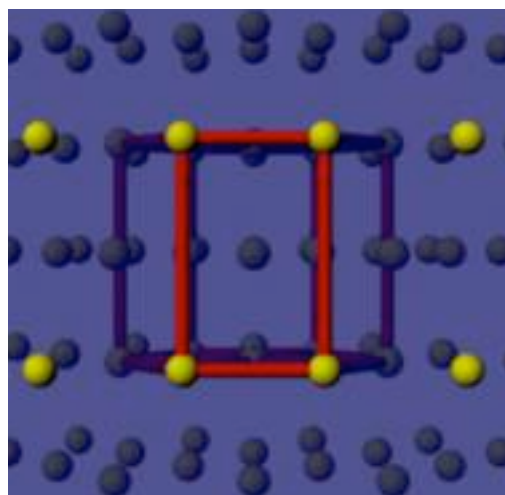


図3.4.3 MAYAで作成した (1-100) 面を正面から見た図

## 3.6 考察

今回、第一原理計算によって得られた結果が図 3.4.1で示す  $\gamma$ -surfaceである。そして図はMAYAで作成した(1-100)面を横から見た図3.4.2 である。  $\gamma$ -surfaceでは定期的に4つの山が存在する事が確認できるが、これは hcp構造を (1-100)面から見た模式図である図3.4.3から分かる様に、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為である。

図3.4.2の横軸 (-12-10)方向で、縦軸が (0001)方向に対応している。前年度に小島が計算して得た (1-100)面の  $\gamma$ -surface によると(-12-10)方向の欠陥は起こり、(0001)方向への欠陥は起こらないと予測された。しかし、これは実際の知見では (-12-10), (0001)方向ともに欠陥が確認されている。今回の研究で得た  $\gamma$ -surfaceでは両方の方向での欠陥が予想される。

## 第4章 (11-20)面の面欠陥エネルギーの計算

### 4.1原子ファイル(POSCAR)

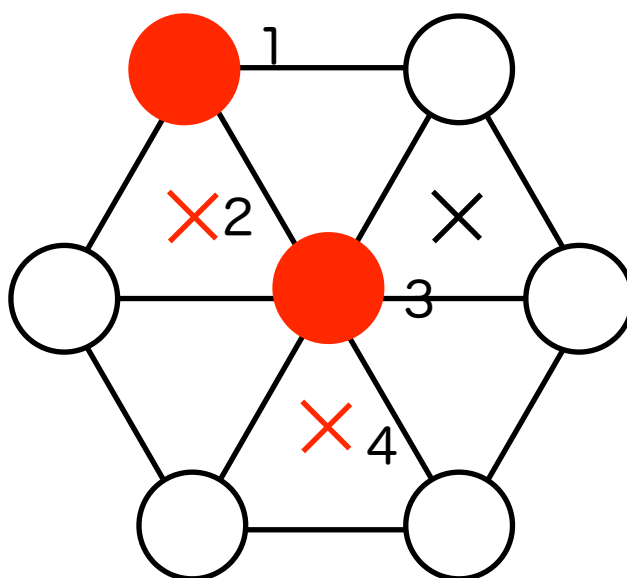


図4.1 (11-20)面を計算する際にとった unit cell

(11-20)面を計算する際にとった unit cellは、(1-100)面を計算するときにとった unit cellと同じである。図で示されている unit cellを(1-100)では縦に積んだのに対して、(11-20)では横に積んだ。以下に、横に unit cellを積んだ原子位置ファイルと模式図を示す。

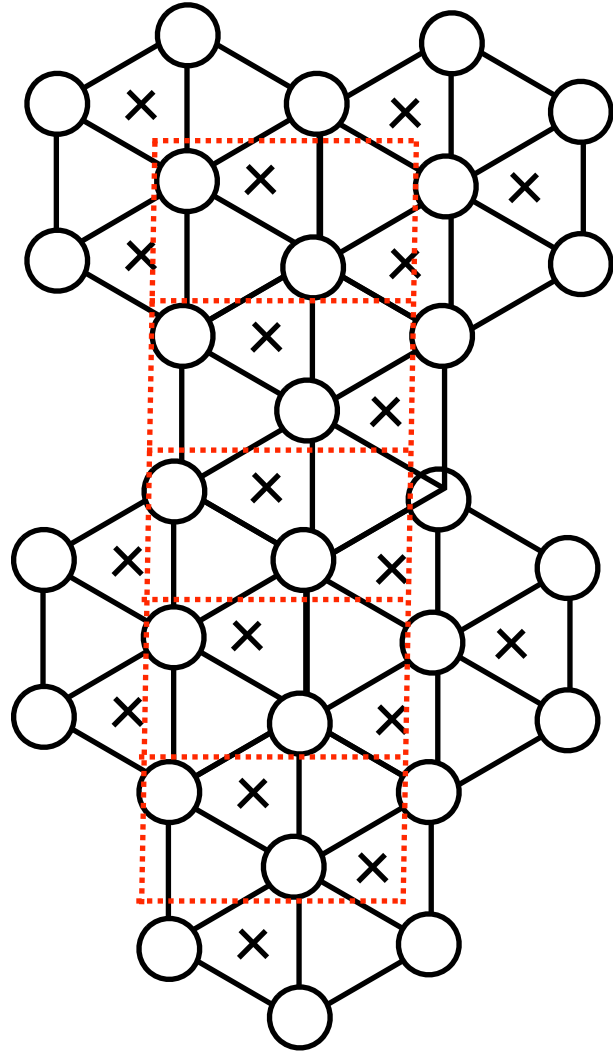


図4.2 5つ積んだ unit cell

# POSCAR

Tihcp

1.0

```
14.75000000 0.00000000 0.00000000
0.00000000 5.11025000 0.00000000
0.00000000 0.00000000 4.68330000
```

20

Selective dynamics

Direct

```
0.05000 0.08333 0.25000 T F F
0.05000 0.41666 0.75000 T F F
0.15000 0.58333 0.25000 T F F
0.15000 0.91666 0.75000 T F F
0.25000 0.08333 0.25000 T F F
0.25000 0.41666 0.75000 T F F
0.35000 0.58333 0.25000 T F F
0.35000 0.91666 0.75000 T F F
0.45000 0.08333 0.25000 T F F
0.45000 0.41666 0.75000 T F F
0.55000 0.58333 0.25000 T F F
0.55000 0.91666 0.75000 T F F
0.65000 0.08333 0.25000 T F F
0.65000 0.41666 0.75000 T F F
0.75000 0.58333 0.25000 T F F
0.75000 0.91666 0.75000 T F F
0.85000 0.08333 0.25000 T F F
0.85000 0.41666 0.75000 T F F
0.95000 0.58333 0.25000 T F F
0.95000 0.91666 0.75000 T F F
```

unit cell を5つ積んだので、原子数は合計20である。内部緩和については、x軸方向をT(true)とした。

## 4.2 (11-20)面の計算結果

### 4.2.1 (11-20)面の $\gamma$ -surface

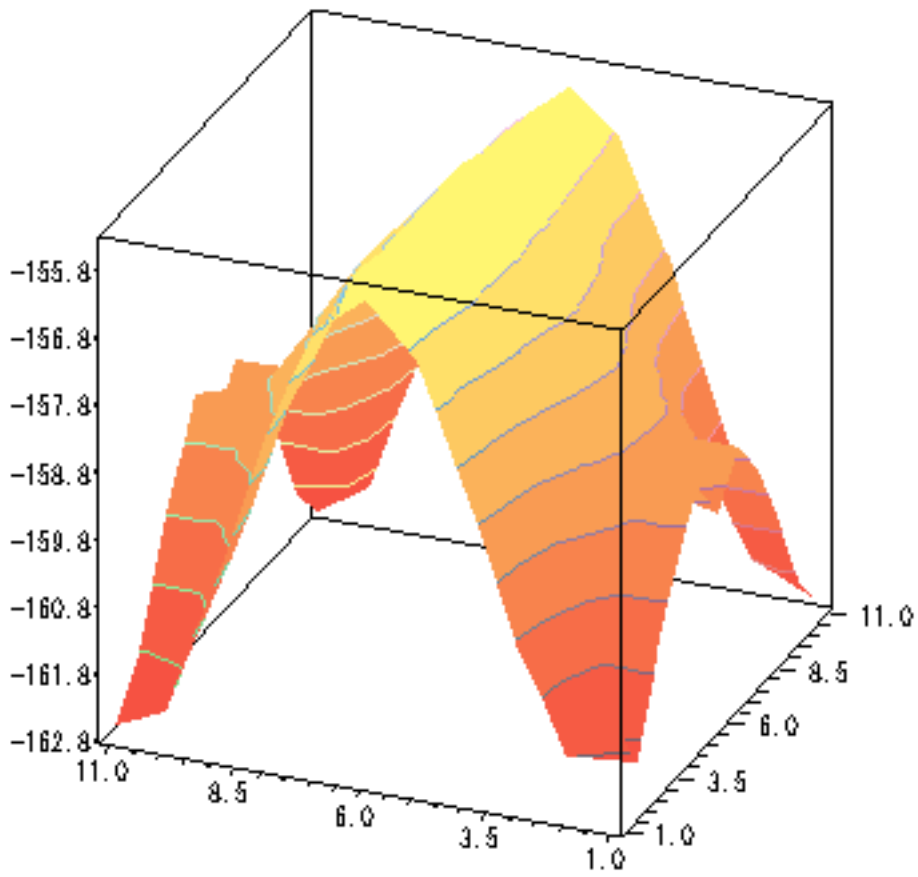


図4.3.1 (11-20)面の $\gamma$ -surface

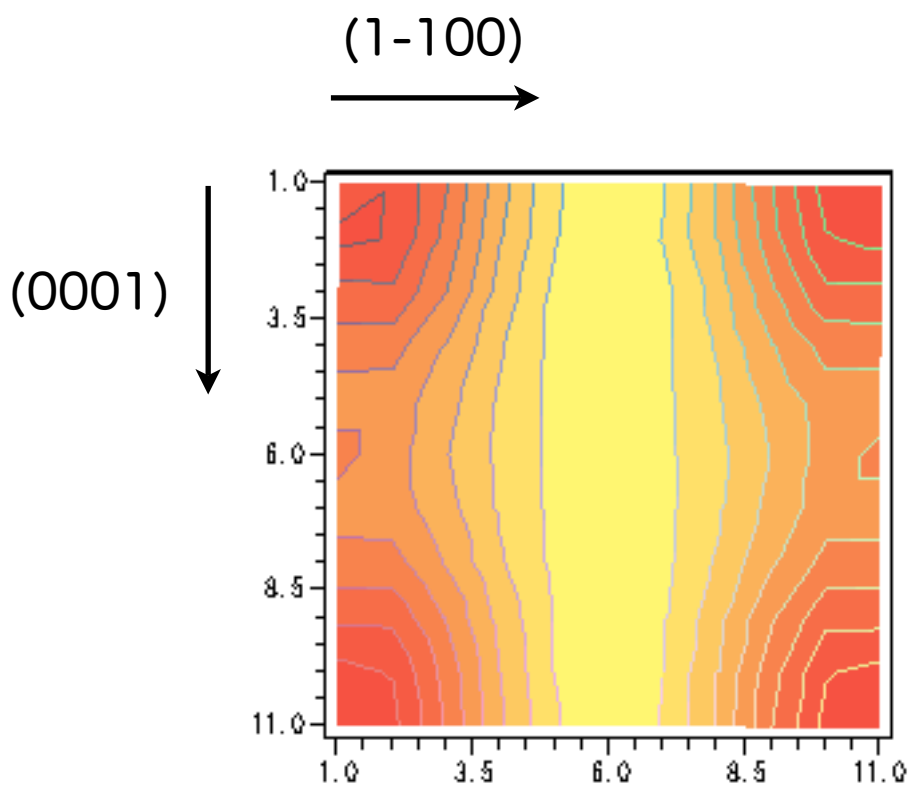


図4.3.2 真上から見た(11-20)面の  $\gamma$ -surface

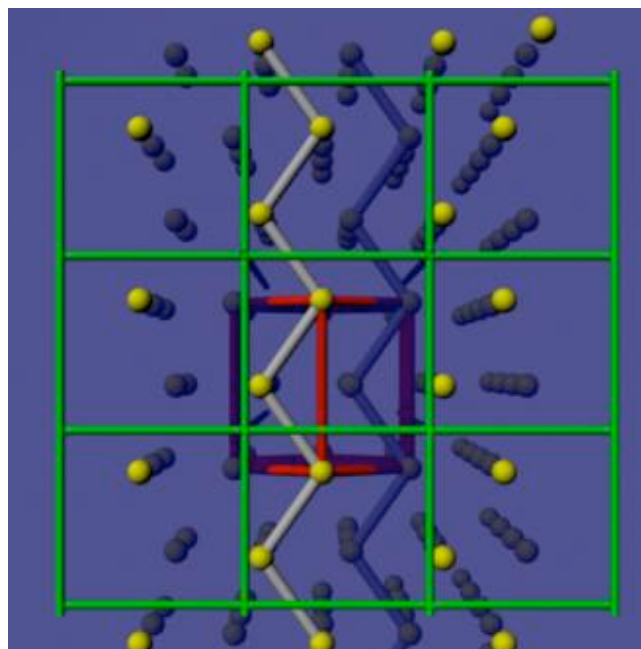


図4.3.3 MAYAで作成した (11-20) 面を正面から見た図

## 4.3 考察

図4.3.1 は第一原理計算によって得た結果から作成した  $\gamma$ -surfaceである。そして、図4.3.2は図4.3.1の  $\gamma$ -surfaceを上から見た図で横軸は (1-100)方向、縦軸は (1-100)方向に対応している。図4.3.3は hcp構造を (11-20)面方向から見た模式図である。

図4.3.2の  $\gamma$ -surfaceを見ると(1-100)方向へ0.5前後移動させた所はエネルギーは一定に高い数値を示している。これは原子の一部をずらして原子同士の距離が短くなっている為である。また結果より、(11-20)面は(0001)方向には欠陥が起こりにくいと予想される。しかし、山の部分が予想では原子同士が近づいたり遠ざかったりするのでもう少し凸凹が起こるはずなのだが一定のエネルギーのまま、まっすぐな線を描いている。おそらく、これは上手く緩和ができずに間違った値が出ているからである。



## 第5章 まとめ

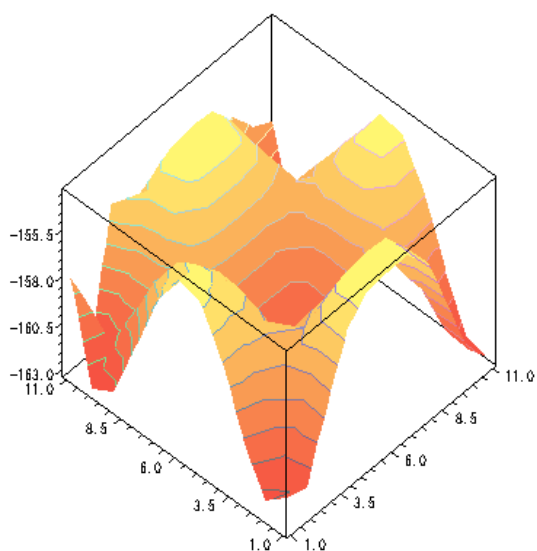


図5.1(1-100)面の $\gamma$ -surface

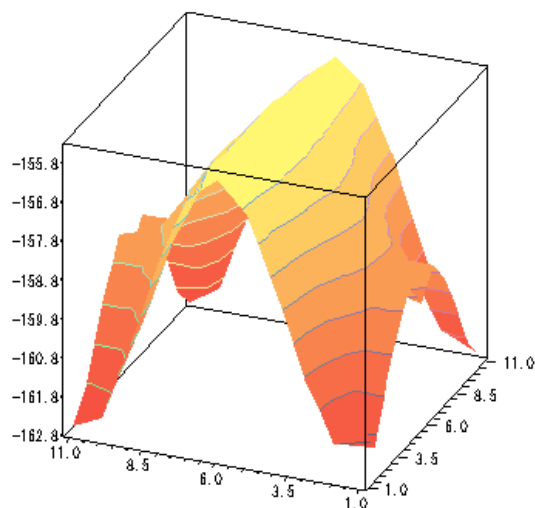


図5.2(11-20)面の $\gamma$ -surface

本研究ではまず、前任者である小島が計算した(1-100)面の結果が実際の実験値とは一致する事ができなかった為に再度 unit cell を取り直し、第一原理計算により面欠陥エネルギーを計算して $\gamma$ -surface を描いた。また、それを踏まえてもう一つのすべり系である(11-20)面についても $\gamma$ -surface を作成した。その結果を比較対象として、積層欠陥の起こり易さの検証を行った。

(1-100)面において、unit cell をy軸方向に全体を -10% ~ +10% 程度伸縮させるという外部緩和を行ったが一部、原子と原子の距離が極めて近くなる場所周辺で計算エラーが起き、正しく計算できなかった。よって、unit cell 全体を引き延ばすのではなく、unit cell のずらす部分のみ距離を取る新しい外部緩和方法を用いた。

図5.1は(1-100)面の面欠陥エネルギーを計算から作成した  $\gamma$ -surfaceである。本研究の前任者である小島氏がとった unit cellは周期的境界条件を満たしていない為、新たに unit cellを取り直した。また、小島氏が計算エラーを出していた部分も新しく行った外部緩和法で正しく計算された。結果としてはあらかじめ予想したものと完全に一致はしないが誤差は許容の範囲だと思われる。

図5.2は(11-20)面の  $\gamma$ -surfaceである。(11-20)面に関しては特に計算エラーが見られなかった為、新しい外部緩和法は使用していない。図5.2からは(0001)方向へのずれは起こりにくいと予想される。こちらもおおよその予想とは一致しているが、(1-100)方向の真ん中に見られる山の部分が予想ではもう少し凸凹が起こるはずなのだが、一定のエネルギーのまま、まっすぐな線を描いている。

解決法としては次の事が考えられる。

- unit cellを積む数を増やす。
- (11-20)面にも一部、新しい外部緩和法を用いる。

今回の計算からは、推測される結果とおおまかには一致していたが、細かく見ると異なる所が見られた。今回の知見を活用して、さらに高い精度の結果を追求される事を期待する。

# 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、同研究室の皆様にかかる感謝の意を表します。

# 参照文献

- (1)西谷滋人、”固体物理の基礎” (森北出版 2006)
- (2)真田裕示、”チタンの面欠陥エネルギーの第一原理計算” (卒業論文 2006)
- (3)小島大地、”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” (卒業論文 2007)
- (4)沖憲典・江口鐵男、”金属物性学の基礎” (内田老鶴圃 1999)