

卒業論文

AIの粒界エネルギーの高精度計算

関西学院大学理工学部

情報科学科 西谷研究室

27015471 中野 克哉

2019年3月

## 概要

小傾角粒界エネルギーは Read-Shockley の式により求まるとされている。経験的ポテンシャルの EAM を用いた計算では、 $0^\circ$  および  $90^\circ$  近傍における立ち上がり角に違いがみられる。より精度が高い第一原理計算でも、EAM に近い結果となった。しかし、測定された実験結果においては立ち上がり角は  $0^\circ$  および  $90^\circ$  近傍における立ち上がり角はほぼ同じになっている。

第一原理計算と実験結果で立ち上がり角が異なる原因に不適切な計算条件設定が考えられる。本研究では第一原理計算と実験結果との相違を解明するために、第一原理計算においてより精度の高い計算結果を得ることを目的としている。

第一原理計算には、VASP を用いた。計算には、小さなモデル作成が可能な  $\Sigma 3$  粒界で、完全結晶のエネルギーとして cubic と slab から粒界エネルギーを求めた。精度を確かめるためパラメータの k 点とエネルギーカットオフを変更する。その結果、完全結晶として cubic と slab のどちらを用いても大きな差はないことがわかった。k 点として VASP が用意している自動生成で length=50 を用いた場合は、精度が低いのでエネルギー誤差が大きくなることがわかった。

# 目次

<b>第1章</b>	<b>はじめに</b>	<b>3</b>
<b>第2章</b>	<b>背景</b>	<b>4</b>
2.1	粒界 . . . . .	4
2.2	粒界エネルギー . . . . .	5
2.3	VASP . . . . .	6
2.4	k点とエネルギーカットオフ . . . . .	6
2.4.1	k点 . . . . .	6
2.4.2	エネルギーカットオフ . . . . .	7
<b>第3章</b>	<b>手法</b>	<b>8</b>
<b>第4章</b>	<b>結果と考察</b>	<b>10</b>
4.1	$E - V$ 曲線 . . . . .	10
4.2	slab の計算 . . . . .	11
4.2.1	slab モデル . . . . .	11
4.2.2	最安定エネルギーの囲い込み . . . . .	12
4.2.3	slab の計算結果 . . . . .	14
4.3	粒界モデルの作成 . . . . .	15
4.4	粒界エネルギーの計算 . . . . .	16
4.4.1	傾角 $\theta = 36.87^\circ$ の計算 (原子数 16) . . . . .	16
4.4.2	傾角 $\theta = 36.87^\circ$ の計算 (原子数 34) . . . . .	18
4.4.3	傾角 $\theta = 53.13^\circ$ の計算 (原子数 36) . . . . .	20
<b>第5章</b>	<b>総括</b>	<b>22</b>

<b>付録 A</b>	<b>23</b>
A.1 傾角 $36.87^\circ$ . . . . .	23
A.1.1 原子数 16 . . . . .	23
A.1.2 原子数 36 . . . . .	24
A.1.3 原子数 34 . . . . .	25
A.2 傾角 $53.13^\circ$ . . . . .	26
A.2.1 原子数 36 . . . . .	26

# 第1章 はじめに

小傾角粒界エネルギーは Read-Shockley の転位模型で理論的に説明されている [1]. 粒界エネルギーの角度依存性は転位のバーガスベクトルの違いに由来して  $0^\circ$  および  $90^\circ$  近傍における立ち上がり角に違いがみられ, 経験的ポテンシャルの EAM を用いた計算 (図 1.1: 緑点線) は理論予測と一致している [2]. また, より精度の高い第一原理で行なった計算 (図 1.1: 赤破線) は, EAM の結果に近い傾向を示している [3]. しかし, 測定された実験結果 (図 1.1: 青実線) では立ち上がり角は同じで, ほぼ左右対称の曲線になっている [4]. この第一原理計算と実験結果との齟齬の原因として, 不適切な計算条件設定が考えられる. 本研究では計算条件を変更し, より精度の高い計算結果を得ることを目的とした.

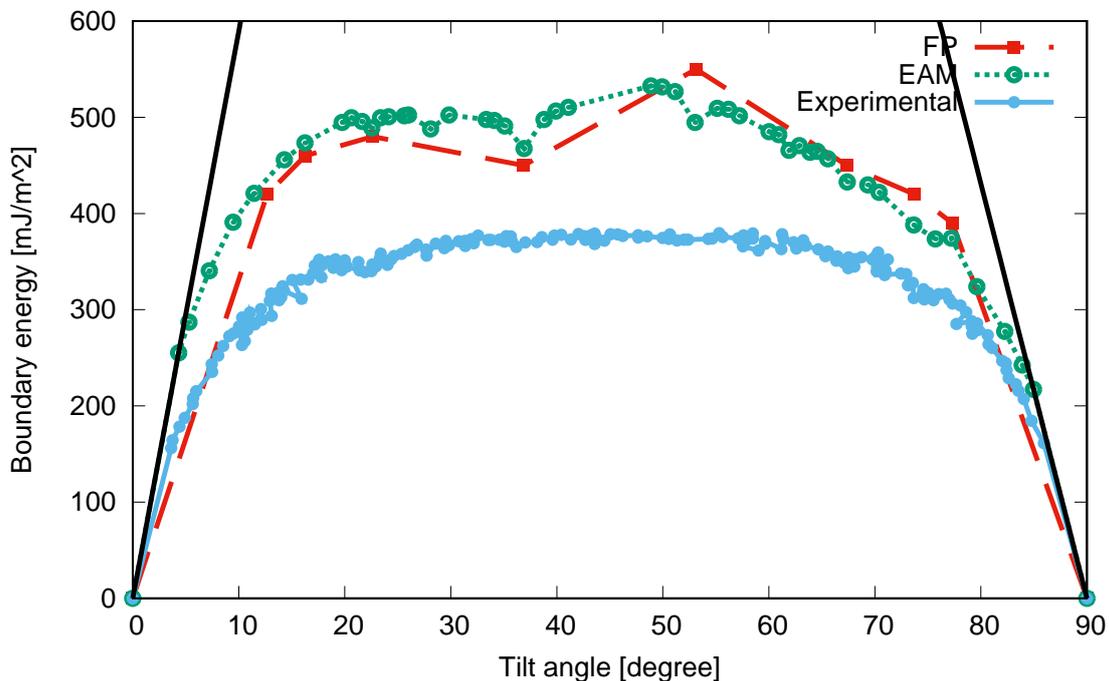


図 1.1: Al の [100] 方位の対称傾角粒界エネルギー, EAM(緑点線), 第一原理計算値 (赤破線), および実測値 (青実線). 0 度, 90 度近辺の黒実線は EAM の立ち上がり角を示す.

## 第2章 背景

### 2.1 粒界

物質は、単結晶、多結晶、非晶質に分けられ、単結晶は全体が1つの結晶で構成している。多結晶は図2.1のようにいくつかの微小な単結晶が集まってできている。これらには方位というものがあり、方位が異なって隣接している境目のことを粒界という。非晶質はアモルファスとも呼ばれる。

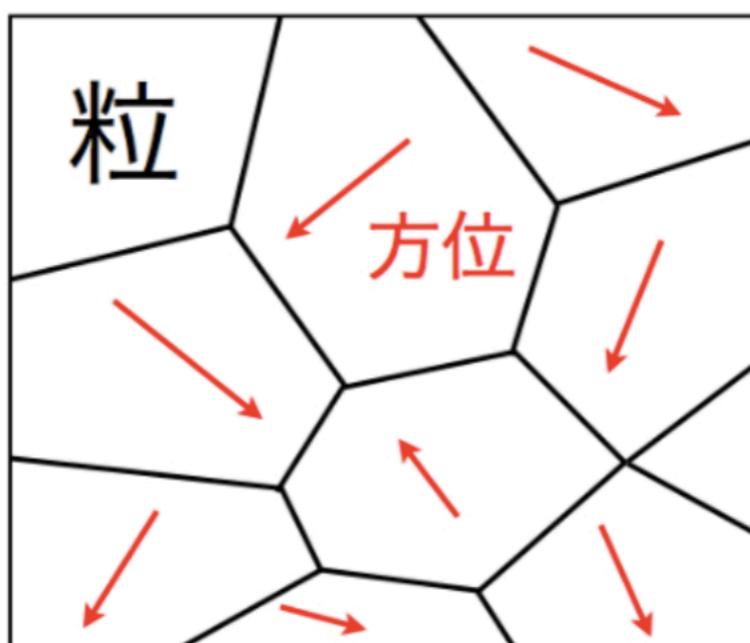


図 2.1: 粒, 粒界, 結晶方位の模式図 [5].

図2.2の Read-Shockley のモデルにおいて、二つの完全結晶が結合することを表している。完全結晶とは格子欠陥が入っていないもののことを指す。このような二つの完全結晶が傾角  $\theta$  の角度をなして結合しているものを対称傾角粒界と呼ぶ。また  $\perp$  で表されているものを転位と呼ぶ。転位は格子欠陥の一種で1次元的な欠陥の線欠陥であり、粒界は2次元的な欠陥の面欠陥である。

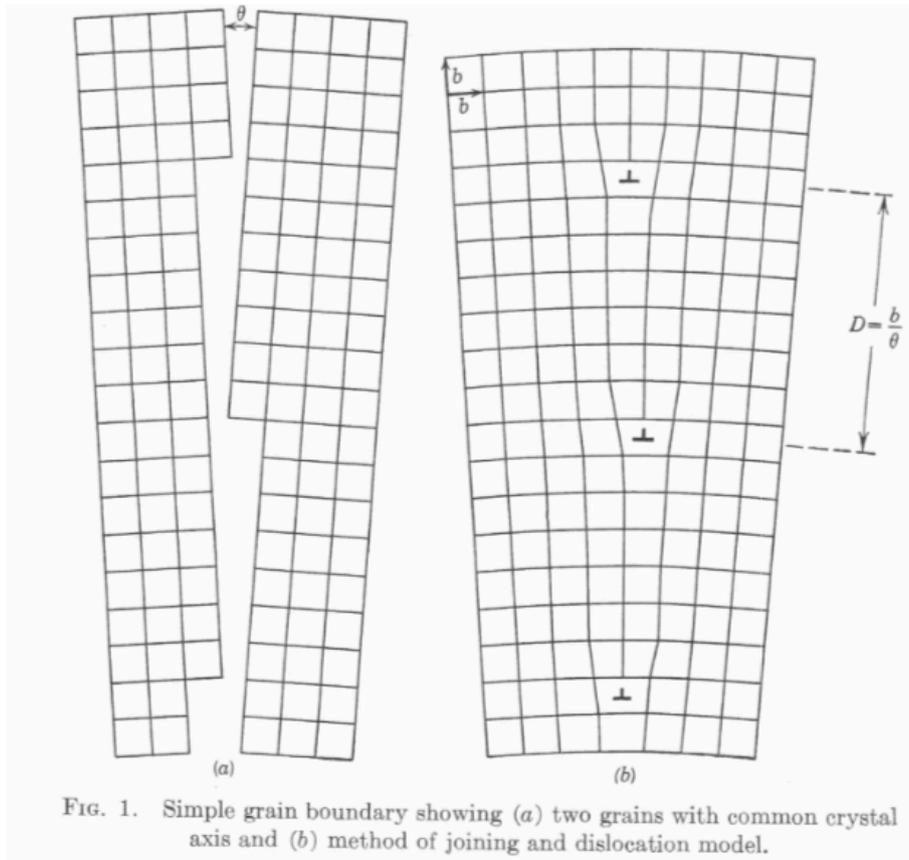


FIG. 1. Simple grain boundary showing (a) two grains with common crystal axis and (b) method of joining and dislocation model.

図 2.2: [100] 方位の対称傾角粒界のモデル [1].

## 2.2 粒界エネルギー

図 2.3 の (a) に示すように完全結晶では原子が周りの原子と結合しており、エネルギーポテンシャルを下げて安定となる。ところが、(b) に示すように粒界が存在する物質では (a) に比べて配位数が減っている。これにより不安定な状態になり、その分だけエネルギーが上昇する。つまり、粒界が存在する物質は、粒界が存在しない物質よりもエネルギーが高くなる。そのエネルギーの差のことを粒界エネルギーと呼ぶ。

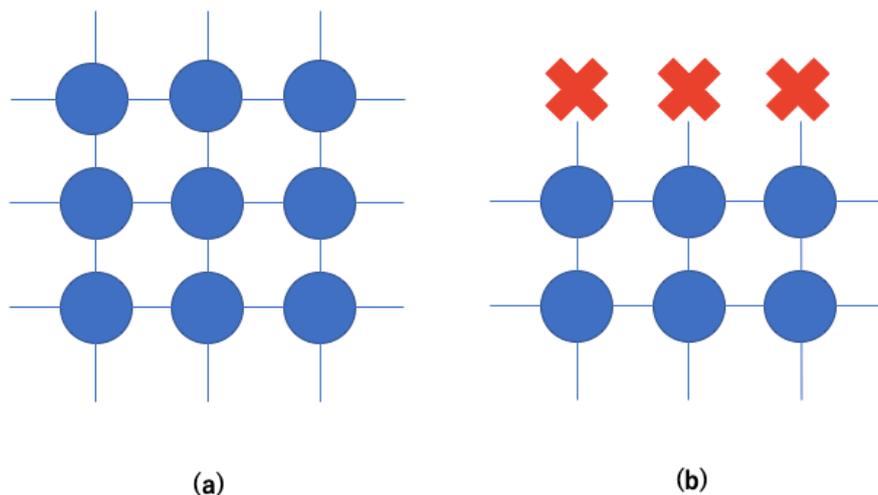


図 2.3: (a) 完全結晶の原子の模式図, (b) 粒界が存在する物質の原子の模式図.

## 2.3 VASP

本研究では、第一原理計算を行い粒界エネルギーを計算する必要がある。第一原理計算とは、量子力学を支配するシュレディンガー方程式を正確に解くことにより、様々な物性を予測する計算のことをいう。原子番号  $Z$  のみを入力として、様々な物性を計算できることから第一原理計算と呼ばれている。第一原理計算を行うソフトの1つである VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いて行う VASP は電子構造を反映させてるので、EAM より精度の高い計算が可能である。

VASP を用いるときの入力ファイルは4つあり、計算条件を管理する INCAR, k-mesh の設定の KPOINTS, 格子定数や相対座標を管理する POSCAR, 原子ポテンシャルを設定する POTCAR である。

## 2.4 k 点とエネルギーカットオフ

### 2.4.1 k 点

逆格子空間における点のことを k 点という。値が大きい方が精度が高くなる。k 点の数が 12,12,12 の場合、 $12 \times 12 \times 12 = 1728$  個のメッシュに区切っている。

## 2.4.2 エネルギーカットオフ

エネルギーカットオフは、どこまで短い波長の平面波を使って計算を行うかのパラメータである。値が大きい方が精度が高くなる。エネルギーカットオフのデフォルト値はPOTCARで書かれているが、INCARで指定することもできる。その場合はINCARの値が計算に用いられる。

## 第3章 手法

第一原理計算には VASP を用いた。計算精度を確かめることが当初の目的なので、小さなモデル作成が可能な  $\Sigma 3$ (傾角  $\theta = 36.87^\circ, 53.13^\circ$ ) 粒界で粒界エネルギーを計算した。傾角  $\theta = 36.87^\circ$  の場合は、原子数 16,34 の 2 つのモデル、傾角  $\theta = 53.13^\circ$  は原子数 36 のモデルを用いた。粒界エネルギー  $E_{\text{boundary}}$  は

$$E_{\text{boundary}} = \frac{E_{\text{defect}} - nE_0}{S}$$

で求められる。ここで、粒界を含んだモデルのエネルギー  $E_{\text{defect}}$  とそこに含まれる原子数  $n$  分の完全結晶の原子一個あたりのエネルギー  $E_0$  の差によって求める。粒界エネルギーは粒界の単位面積あたりなので面積  $S$  で割っている。

完全結晶の原子一個あたりのエネルギーは、原子数 4 の一般的な cubic 結晶と、原子数 32 の slab 結晶の 2 種類のモデルから求めた。また、計算精度を確かめるため、k 点とエネルギーカットオフを変更する。k 点は KPOINTS、エネルギーカットオフは INCAR に記述されている。用いたポテンシャルパラメータは PAW-PBE である。k 点のサンプル数は計算するモデルの大きさがそれぞれ異なるため、VASP が用意している自動生成を用いたときの k 点の数の比となるように調節している。自動生成は Al は  $d$ -電子を含まないので length=50 の設定した。

k 点のサンプル数は、自動生成で行った場合、cubic は 12,12,12, slab では 3,6,12 となった。なお、自動生成のときは出力される OUTCAR でサンプル数を確認することができる。この場合は、エネルギーカットオフ値は 350eV で計算した。精度を上げた時の k 点は cubic が 12,12,12 と 24,24,24 で、slab の場合は 6,12,24 と 12,24,48 に設定し、エネルギーカットオフは 350 と 400eV で試した。

傾角  $\theta = 36.87^\circ$  では k 点のサンプル数が VASP が用意している自動生成で行った場合、原子数 16,34 でそれぞれ 4,8,12 と 2,8,12 となった。この場合もエネルギーカットオフ値は

350eV に設定した。精度を上げた時は原子数 16 の場合は k 点は 7,12,20 と 14,25,39 で、エネルギーカットオフは 350eV と 400eV で、原子数 34 の場合は k 点は 4,16,25 と 9,31,49 で、エネルギーカットオフは 350eV と行った。

また、 $\theta = 53.13^\circ$  では、k 点のサンプル数は、VASP が用意している自動生成で行った場合、3,6,12 となった。この場合もエネルギーカットオフ値は 350eV に設定した。精度を上げた時の k 点は 6,12,24 と 12,24,48 に設定し、エネルギーカットオフは 350eV と 400eV で行った。緩和は原子緩和を共役勾配法による自動 (IBRION=2) で、外部形状は手動で緩和させて最安定のエネルギーを求めた。

## 第4章 結果と考察

### 4.1 $E - V$ 曲線

パラメータである  $k$  点とエネルギーカットオフの値を変更し、精度を上げたときにエネルギーにどのくらい差があるのかを確認するために  $E - V$  曲線を求める。  $E - V$  曲線とは  $E$  が Energy,  $V$  が Volume の略で横軸を体積, 縦軸をエネルギーで plot したものであり, 系のエネルギーの体積依存性を示すものである。計算には cubic を用いて, 得られた結果を表 4.1 と図 4.1 に示した。表 4.1 のエネルギーはパラメータを変更したときの最安定の位置におけるエネルギーを示している。

最安定の位置は, 各体積におけるエネルギーを計算した後, 最小二乗法を用いてフィッティングカーブの式を求める。その式を微分をすることで極値が求められ, その値が最安定の位置となる。

$k$  点が自動生成, エネルギーカットオフが 350eV が最もエネルギーが高く,  $k$  点が 12,12,12, エネルギーカットオフが 400eV が最もエネルギーが低いという結果になり, そのエネルギーの差は 0.00192eV/atom である。  $k$  点は同じでエネルギーカットオフを上げると, 0.00089eV/atom の差となり, エネルギーカットオフは同じで  $k$  点の数を上げたときは, 0.00021eV/atom の差になった。

エネルギーカットオフより  $k$  点を変更した時の方が, エネルギー差が小さくなっている。自動生成の場合,  $k$  点が 12,12,12 であるのに  $k$  点を 12,12,12 で計算した場合と一致しない原因として自動生成の設定に問題があると考えられる。

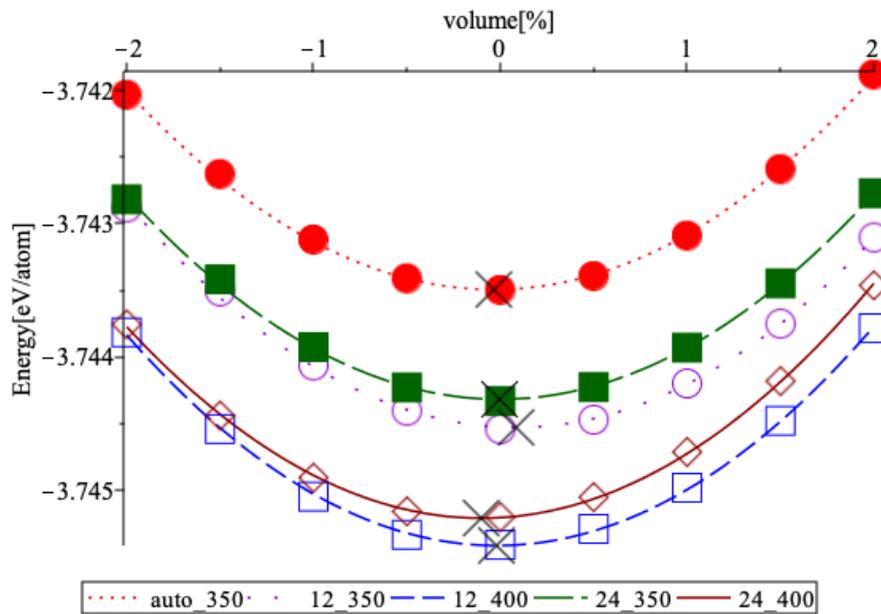


図 4.1: Al の  $E - V$  曲線, auto は自動生成, 12 は k 点が 12,12,12, 24 は k 点が 24,24,24 であり, 350, 400 はエネルギーカットオフ, × 印はそれぞれの最安定位置を示す.

表 4.1: 計算結果.

k 点	ENCUT[eV]	エネルギー [eV/atom]
自動生成 (12,12,12)	350	-3.74349
12,12,12	350	-3.74452
12,12,12	400	-3.74541
24,24,24	350	-3.74431
24,24,24	400	-3.74520

## 4.2 slab の計算

### 4.2.1 slab モデル

図 4.2 のように 1 つのモデルが無限周期で層になっているところから, 1 つだけ取り出したものを slab モデルという. cubic と違って非対称なので, k 点の取り方が 12,12,12 のように全て同じにならない.

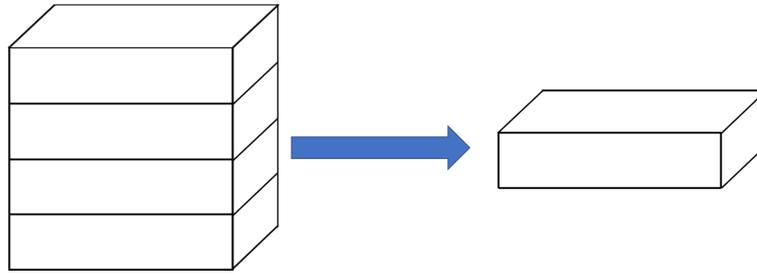


図 4.2: slab モデルの図.

### 4.2.2 最安定エネルギーの囲い込み

slab では、最安定エネルギーは囲い込みによって求める。表 4.2 は slab の計算で k 点に 6,12,24, エネルギーカットオフに 350eV を用いたときの計算結果であり、図 4.3 はその囲い込み図で、セルサイズの変化とエネルギーを plot して表示している。当初、囲い込みにプログラミング言語の 1 つである python で作成したプログラムを用いていたが、フィッティングができていないかの確認がしにくかったため、数値計算ソフトの Maple を用いて行った。

図 4.3 の場合は、 $x = 0$ ,  $y = 0$  周辺でエネルギーが最も低くなっており、囲い込みができていない。正確な最安定の位置が  $x = 0.043$ ,  $y = 0.004$  で、最安定エネルギーは  $-119.81522\text{eV}$  である。このエネルギーは 32 原子におけるものなので、32 で割ることにより原子一個あたりのエネルギーを求めることができる。

表 4.2: 計算結果.

x	y	エネルギー [eV]
-2	-2	-119.58358
-2	0	-119.74516
-2	2	-119.75499
0	-2	-119.74789
0	0	-119.81352
0	2	-119.74286
2	-2	-119.75535
2	0	-119.74619
2	2	-119.60127

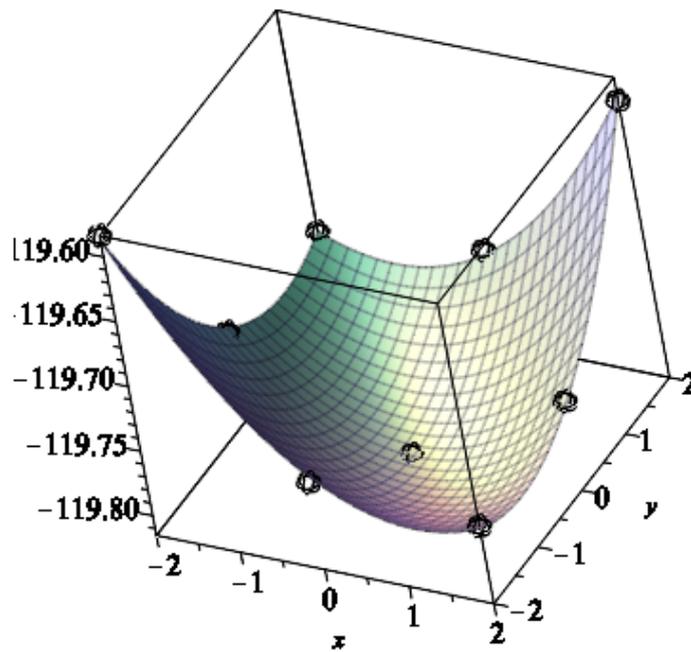


図 4.3: 最安定エネルギーの囲い込み図.

### 4.2.3 slab の計算結果

パラメータを変更したときの slab の最安定エネルギーの計算結果を表 4.3 にまとめた。k 点が自動生成、エネルギーカットオフが 350eV が最もエネルギーが高く、k 点が 12,24,48、エネルギーカットオフが 400eV が最もエネルギーが低いという結果になり、そのエネルギーの差は 0.00258eV/atom である。cubic と同じでエネルギーカットオフより k 点を変更した時の方が、エネルギー差が小さくなっている。k 点は 6,12,24 でエネルギーカットオフを上げると、0.00091eV/atom の差となり、k 点が 12,24,48 では 0.00092eV/atom 差であった。エネルギーカットオフは 350eV で k 点の数を上げると、0.00016eV/atom の差となり、エネルギーカットオフが 400eV では 0.00017eV/atom 差であった。

cubic のときは原子数が 4 なので、パラメータを変更しても計算時間がほとんど変わらなかった。slab の計算ではエネルギーカットオフを上げても計算時間はほとんど変わらないが、k 点を 12,24,48 のときは計算時間が長くなり、計算に失敗することが多かった。

また、k 点が 45 より大きくなると計算にエラーが起きるので、k 点が 12,24,48 の計算を行うときは以下のような run.csh を作成する。

```
#!/bin/csh
#$ -cwd
#$ -S /bin/sh -V
#$ -pe vasp 8
#$ -N test
#$ -q all.q@asura5

mpirun -np 8 /usr/local/vasp/vasp.4.6.28/src/vasp_100_size_build0114
```

計算の実行は

```
qsub run.csh
```

というコマンドで行うことができる。

表 4.3: 計算結果.

k 点	ENCUT[eV]	エネルギー [eV/atom]
自動生成 (3,6,12)	350	-3.74273
6,12,24	350	-3.74423
6,12,24	400	-3.74514
12,24,48	350	-3.74439
12,24,48	400	-3.74531

### 4.3 粒界モデルの作成

計算に使用する粒界モデルとして POSCAR を作成する必要がある. 図 4.4 は傾角  $\theta = 36.87^\circ$  で原子数 16 を作成したときのものであり, 粒界に近づきすぎた原子が存在している. 近づきすぎた原子を削除すると図 4.5 のようになる. POSCAR をみると, 削除する前では原子数が 18 であるが, 削除後は原子数が 16 になっており, 原子が削除されていることが確認できる. 計算では図 4.5 を使用する.

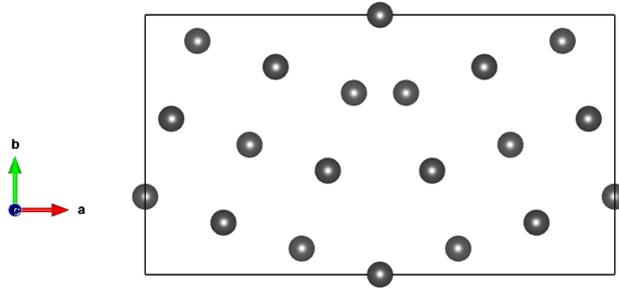


図 4.4: 傾角  $\theta = 36.87^\circ$  の近い原子の削除前.

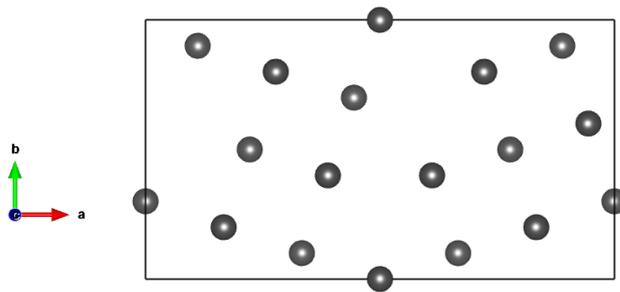


図 4.5: 傾角  $\theta = 36.87^\circ$  の近い原子の削除後.

## 4.4 粒界エネルギーの計算

完全結晶では原子が動かないので、そのまま計算する fix 計算のみであるが、粒界を持つ物質の計算では、relax 計算を行う必要がある。計算手順は以下の通りである。

1. relax 計算を行う。k 点は自動生成、エネルギーカットオフは 300eV に設定する。
2. 計算終了後、CONTCAR が作成されていることを確認する。CONTCAR は構造緩和後の POSCAR にあたるものであり、原子配置が変更されている。CONTCAR を POSCAR に名前を変更し、再度 relax 計算を行う。k 点とエネルギーカットオフは 1 回目の relax 計算と同じで自動生成と 300eV に設定する。
3. Maple を用いて、囲い込みができていないか確かめる。CONTCAR を POSCAR に名前を変更し、fix 計算を行う。このとき、k 点とエネルギーカットオフはそれぞれ任意の値に変更する。

### 4.4.1 傾角 $\theta = 36.87^\circ$ の計算 (原子数 16)

粒界モデルは図 4.5 に示したモデルを用いた。表 4.4 は図 4.5 の最安定のエネルギーを計算した結果である。k 点は 7,12,20 でエネルギーカットオフを上げると、0.01559eV/atom の差となり、k 点が 14,25,39 では 0.01558eV/atom 差になった。エネルギーカットオフは 350eV で k 点の数を上げると、0.00008eV/atom の差となり、エネルギーカットオフが 400eV では 0.00009eV/atom 差になった。

表 4.4: 計算結果.

k 点	ENCUT[eV]	エネルギー [eV]
自動生成 (4,8,12)	350	-58.39272
7,12,20	350	-58.40268
7,12,20	400	-58.41827
14,25,39	350	-58.40260
14,25,39	400	-58.41818

表 4.5 は表 4.4 の結果を粒界を含んだモデルのエネルギーとし、粒界エネルギーを計算した結果である.

k 点を自動生成した場合、完全結晶を cubic から求めると  $476\text{mJ/m}^2$ , slab から求めると  $472\text{mJ/m}^2$  で、 $4\text{mJ/m}^2$  の差となる. より精度の高い条件での計算では、完全結晶にいずれのモデルを用いて粒界エネルギーを求めてみても、その差は  $1\text{mJ/m}^2$  であった. 最も精度の高い k 点が 14,25,39 でエネルギーカットオフが  $400\text{eV}$  のときの差は  $1\text{mJ/m}^2$  という結果になった.

表 4.5: 粒界エネルギーの計算結果, cubic, slab は完全結晶として用いたモデルを表す.

k 点	ENCUT[eV]	cubic[mJ/m <sup>2</sup> ]	slab[mJ/m <sup>2</sup> ]
自動生成 (4,8,12)	350	476	472
7,12,20	350	478	477
7,12,20	400	478	477
14,25,39	350	477	478
14,25,39	400	477	478

k 점에自動生成を用いた場合の粒界を含んだモデルのエネルギーは  $-58.39272\text{eV}$  であり、完全結晶の原子一個あたりのエネルギーは cubic の時は  $-3.74349\text{eV/atom}$  である. この時の粒界エネルギーを求めてみると,

$$E_{\text{boundary}} = \frac{-58.39272 + 16 \times 3.74349}{25.301904} \times \frac{1.60218 \times 10}{2} = 476$$

になる。ここで、完全結晶の原子一個あたりのエネルギーを $-3.74449\text{eV}/\text{atom}$ にし、粒界エネルギーを求めてみると、

$$E_{\text{boundary}} = \frac{-58.39272 + 16 \times 3.74449}{25.301904} \times \frac{1.60218 \times 10}{2} = 481$$

になり、また、粒界を含んだモデルのエネルギーを $-58.40272\text{eV}$ にし、粒界エネルギーを求めてみると、

$$E_{\text{boundary}} = \frac{-58.40272 + 16 \times 3.74349}{25.301904} \times \frac{1.60218 \times 10}{2} = 473$$

という結果になる。完全結晶の原子一個あたりのエネルギーを変更したときは、変更前と比較して $5\text{mJ}/\text{m}^2$ の差があり、粒界を含んだモデルのエネルギーを変更したときは、変更前と比較して $3\text{mJ}/\text{m}^2$ の差になった。

#### 4.4.2 傾角 $\theta = 36.87^\circ$ の計算 (原子数 34)

傾角  $\theta = 36.87^\circ$  でより大きな系のモデルでの計算も行った。粒界モデルは図 4.6 に示した原子数 36 のモデルを用いた。最安定のエネルギーを計算すると、k 点が自動生成 (2,8,12) でエネルギーカットオフが  $350\text{eV}$  の場合は $-132.28539\text{eV}/\text{atom}$ になった。このときの粒界エネルギーを計算すると完全結晶として cubic を用いた場合は  $772\text{mJ}/\text{m}^2$  で slab では  $764\text{mJ}/\text{m}^2$  になり、原子数 16 の時と比べて比べて極端に大きくなった。

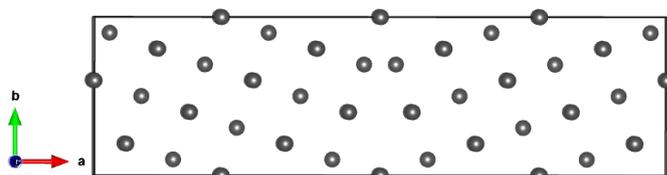


図 4.6: 使用した粒界モデル.

そこで原子数 34 の粒界モデルを作成し、計算を行った。粒界モデルには図 4.7 を用いた。表 4.6 は図 4.7 の最安定のエネルギーを計算した結果である。

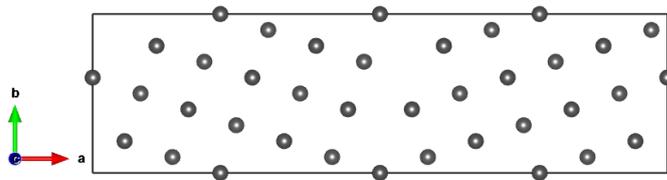


図 4.7: 使用した粒界モデル.

表 4.6: 計算結果.

k 点	ENCUT[eV]	エネルギー [eV]
自動生成 (2,8,12)	350	-125.81555
4,16,25	350	-125.81219
9,31,49	350	-125.81224

表 4.7 は表 4.6 の結果を粒界を含んだモデルのエネルギーとし、粒界エネルギーを計算した結果である。k 点を自動生成した場合、完全結晶を cubic から求めると  $458\text{mJ/m}^2$ , slab から求めると  $450\text{mJ/m}^2$  で、 $8\text{mJ/m}^2$  の差となる。より精度の高い条件での計算では、完全結晶としていずれのモデルを用いて粒界エネルギーを求めてみても、その差は  $3\text{mJ/m}^2$  以下になった。k 点が原子数が 16 の場合と比較すると、精度を上げた計算であっても、 $10\text{mJ/m}^2$  の差が生じた。

表 4.7: 粒界エネルギーの計算結果, cubic, slab は完全結晶として用いたモデルを表す.

k 点	ENCUT[eV]	cubic[mJ/m <sup>2</sup> ]	slab[mJ/m <sup>2</sup> ]
自動生成 (2,8,12)	350	458	450
4,16,25	350	469	466
9,31,49	350	467	468

### 4.4.3 傾角 $\theta = 53.13^\circ$ の計算 (原子数 36)

粒界モデルは図 4.8 に示したモデルを用いた. 表 4.8 は図 4.8 の最安定のエネルギーを計算した結果である.

k 点は 6,12,24 でエネルギーカットオフを上げると,  $0.03377\text{eV}/\text{atom}$  の差となり, k 点が 12,24,48 でも同じになった. エネルギーカットオフは同じで k 点の数を上げててもエネルギー値は変わらなかった.

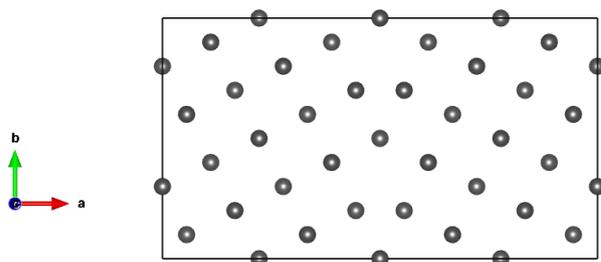


図 4.8: 使用した粒界モデル.

表 4.8: 計算結果.

k 点	ENCUT[eV]	エネルギー [eV]
自動生成 (3,6,12)	350	-132.51570
6,12,24	350	-132.53492
6,12,24	400	-132.56869
12,24,48	350	-132.53492
12,24,48	400	-132.56869

表 4.9 は表 4.8 の結果をエネルギー粒界を含んだモデルのエネルギーとし, 粒界エネルギーを計算した結果である.

k 点を自動生成した場合, 完全結晶を cubic から求めると  $499\text{mJ}/\text{m}^2$ , slab から求めると  $493\text{mJ}/\text{m}^2$  で,  $6\text{mJ}/\text{m}^2$  の差となる. より精度の高い条件での計算では, 完全結晶としていずれのモデルを用いて粒界エネルギーを求めてみても, その差は  $3\text{mJ}/\text{m}^2$  以下で, 最も精度の高い k 点が 12,24,48 でエネルギーカットオフが  $400\text{eV}$  のときは同じ値になった.

表 4.9: 粒界エネルギーの計算結果, cubic, slab は完全結晶として用いたモデルを表す.

k 点	ENCUT[eV]	cubic[mJ/m <sup>2</sup> ]	slab[mJ/m <sup>2</sup> ]
自動生成 (3,6,12)	350	499	493
6,12,24	350	503	500
6,12,24	400	502	500
12,24,48	350	501	502
12,24,48	400	501	501

## 第5章 総括

本研究では第一原理計算と実験結果との相違を解明するために、第一原理計算においてより精度の高い計算を行った。

表5.1はそれぞれの傾角，原子数の粒界エネルギーの計算結果である．k点の決定に自動生成でlength=50を使った場合は，精度が十分でなく，エネルギー誤差が大きくなることが予測される．精度を上げた計算では，k点とエネルギーカットオフを変更すると，完全結晶の原子一個あたりのエネルギーを求めるモデルとしてcubicおよびslabのどちらを用いても大きな差はないことがわかった．また，傾角 $36.87^\circ$ で，原子数を変更すると，精度を上げた計算でも $10\text{mJ}/\text{m}^2$ の差が生じた．原子数を変更したときに生じる $10\text{mJ}/\text{m}^2$ の差は精度による誤差ではない可能性がある．今後，大きな原子系と小さな原子系でエネルギーにどのように変化するか確かめていく必要がある．

表 5.1: 粒界エネルギーの計算結果，cubic, slabは完全結晶として用いたモデルを表す.

傾角, 原子数	k 点	ENCUT[eV]	cubic[mJ/m <sup>2</sup> ]	slab[mJ/m <sup>2</sup> ]
$36.87^\circ$ , 16	自動生成 (4,8,12)	350	476	472
	7,12,20	350	478	477
	7,12,20	400	478	477
	14,25,39	350	477	478
	14,25,39	400	477	478
$36.87^\circ$ , 34	自動生成 (2,8,12)	350	458	450
	4,16,25	350	469	466
	9,31,49	350	467	468
$53.13^\circ$ , 36	自動生成 (3,6,12)	350	499	493
	6,12,24	350	503	500
	6,12,24	400	502	500
	12,24,48	350	501	502
	12,24,48	400	501	501

# 付 録 A

計算に使用した粒界モデルの POSCAR を掲載する.

## A.1 傾角 $36.87^\circ$

### A.1.1 原子数 16

```
1.0000000000
11.5020260422    0.0000000000    0.0000000000
 0.0000000000    6.3900144679    0.0000000000
 0.0000000000    0.0000000000    4.0414000000
16
Selective dynamics
Direct
 0.6666666667    0.1000000000    0.5000000000 T T T
 0.6111111111    0.4000000000    0.0000000000 T T T
 1.0000000000    0.3000000000    0.5000000000 T T T
 0.8333333333    0.2000000000    0.0000000000 T T T
 0.7777777778    0.5000000000    0.5000000000 T T T
 0.9444444444    0.6000000000    0.0000000000 T T T
 0.7222222222    0.8000000000    0.0000000000 T T T
 0.8888888889    0.9000000000    0.5000000000 T T T
 0.5000000000    0.0000000000    0.0000000000 T T T
 0.3333333333    0.1000000000    0.5000000000 T T T
 0.3888888889    0.4000000000    0.0000000000 T T T
 0.4444444444    0.7000000000    0.5000000000 T T T
 0.1666666667    0.2000000000    0.0000000000 T T T
 0.2222222222    0.5000000000    0.5000000000 T T T
 0.2777777778    0.8000000000    0.0000000000 T T T
 0.1111111111    0.9000000000    0.5000000000 T T T
```

## A.1.2 原子数 36

1.0000000000000000

23.0040520844 0.0000000000 0.0000000000

0.0000000000 6.3900144679 0.0000000000

0.0000000000 0.0000000000 4.0414000000

36

Selective dynamics

Direct

0.5833333333 0.1000000000 0.5000000000 T T T

0.5555555556 0.4000000000 0.0000000000 T T T

0.5277777778 0.7000000000 0.5000000000 T T T

1.0000000000 0.6000000000 0.0000000000 T T T

0.9722222222 0.9000000000 0.5000000000 T T T

0.6666666667 0.2000000000 0.0000000000 T T T

0.6388888889 0.5000000000 0.5000000000 T T T

0.7500000000 0.3000000000 0.5000000000 T T T

0.7222222222 0.6000000000 0.0000000000 T T T

0.6111111111 0.8000000000 0.0000000000 T T T

0.6944444444 0.9000000000 0.5000000000 T T T

0.8333333333 0.4000000000 0.0000000000 T T T

0.8055555556 0.7000000000 0.5000000000 T T T

0.9166666667 0.5000000000 0.5000000000 T T T

0.8888888889 0.8000000000 0.0000000000 T T T

0.7777777778 1.0000000000 0.0000000000 T T T

0.8611111111 0.1000000000 0.5000000000 T T T

0.9444444444 0.2000000000 0.0000000000 T T T

0.5000000000 0.0000000000 0.0000000000 T T T

0.4166666667 0.1000000000 0.5000000000 T T T

0.4444444444 0.4000000000 0.0000000000 T T T

0.4722222222 0.7000000000 0.5000000000 T T T

0.0277777778 0.9000000000 0.5000000000 T T T

0.3333333333 0.2000000000 0.0000000000 T T T

0.3611111111 0.5000000000 0.5000000000 T T T

0.2500000000 0.3000000000 0.5000000000 T T T

0.2777777778 0.6000000000 0.0000000000 T T T

0.3888888889 0.8000000000 0.0000000000 T T T

0.3055555556 0.9000000000 0.5000000000 T T T

0.1666666667 0.4000000000 0.0000000000 T T T

0.1944444444 0.7000000000 0.5000000000 T T T

0.0833333333	0.5000000000	0.5000000000	T T T
0.1111111111	0.8000000000	0.0000000000	T T T
0.2222222222	1.0000000000	0.0000000000	T T T
0.1388888889	0.1000000000	0.5000000000	T T T
0.0555555556	0.2000000000	0.0000000000	T T T

### A.1.3 原子数 34

1.0000000000			
23.0040520844	0.0000000000	0.0000000000	
0.0000000000	6.3900144679	0.0000000000	
0.0000000000	0.0000000000	4.0414000000	

34

Selective dynamics

Direct

0.5833333333	0.1000000000	0.5000000000	T T T
0.5555555556	0.4000000000	0.0000000000	T T T
1.0000000000	0.6000000000	0.0000000000	T T T
0.9722222222	0.9000000000	0.5000000000	T T T
0.6666666667	0.2000000000	0.0000000000	T T T
0.6388888889	0.5000000000	0.5000000000	T T T
0.7500000000	0.3000000000	0.5000000000	T T T
0.7222222222	0.6000000000	0.0000000000	T T T
0.6111111111	0.8000000000	0.0000000000	T T T
0.6944444444	0.9000000000	0.5000000000	T T T
0.8333333333	0.4000000000	0.0000000000	T T T
0.8055555556	0.7000000000	0.5000000000	T T T
0.9166666667	0.5000000000	0.5000000000	T T T
0.8888888889	0.8000000000	0.0000000000	T T T
0.7777777778	1.0000000000	0.0000000000	T T T
0.8611111111	0.1000000000	0.5000000000	T T T
0.9444444444	0.2000000000	0.0000000000	T T T
0.5000000000	0.0000000000	0.0000000000	T T T
0.4166666667	0.1000000000	0.5000000000	T T T
0.4444444444	0.4000000000	0.0000000000	T T T
0.4722222222	0.7000000000	0.5000000000	T T T
0.3333333333	0.2000000000	0.0000000000	T T T
0.3611111111	0.5000000000	0.5000000000	T T T
0.2500000000	0.3000000000	0.5000000000	T T T
0.2777777778	0.6000000000	0.0000000000	T T T

0.3888888889	0.8000000000	0.0000000000	T T T
0.3055555556	0.9000000000	0.5000000000	T T T
0.1666666667	0.4000000000	0.0000000000	T T T
0.1944444444	0.7000000000	0.5000000000	T T T
0.0833333333	0.5000000000	0.5000000000	T T T
0.1111111111	0.8000000000	0.0000000000	T T T
0.2222222222	1.0000000000	0.0000000000	T T T
0.1388888889	0.1000000000	0.5000000000	T T T
0.0555555556	0.2000000000	0.0000000000	T T T

## A.2 傾角 53.13°

### A.2.1 原子数 36

1.0000000000000000			
16.2663212194	0.0000000000	0.0000000000	
0.0000000000	9.0368451219	0.0000000000	
0.0000000000	0.0000000000	4.0414000000	

36

Selective dynamics

Direct

0.6666666667	0.1000000000	0.0000000000	T T T
0.6111111111	0.4000000000	0.0000000000	T T T
0.5555555556	0.2000000000	0.5000000000	T T T
0.7222222222	0.3000000000	0.5000000000	T T T
0.6666666667	0.6000000000	0.5000000000	T T T
1.0000000000	0.3000000000	0.0000000000	T T T
0.5555555556	0.7000000000	0.0000000000	T T T
0.6111111111	0.9000000000	0.5000000000	T T T
0.8333333333	0.2000000000	0.0000000000	T T T
0.7777777778	0.5000000000	0.0000000000	T T T
0.9444444444	0.6000000000	0.0000000000	T T T
0.8888888889	0.4000000000	0.5000000000	T T T
0.8333333333	0.7000000000	0.5000000000	T T T
1.0000000000	0.8000000000	0.5000000000	T T T
0.7222222222	0.8000000000	0.0000000000	T T T
0.8888888889	0.9000000000	0.0000000000	T T T
0.7777777778	0.0000000000	0.5000000000	T T T
0.9444444444	0.1000000000	0.5000000000	T T T

0.5000000000	0.0000000000	0.0000000000	T	T	T
0.5000000000	0.5000000000	0.5000000000	T	T	T
0.3333333333	0.1000000000	0.0000000000	T	T	T
0.3888888889	0.4000000000	0.0000000000	T	T	T
0.4444444444	0.2000000000	0.5000000000	T	T	T
0.2777777778	0.3000000000	0.5000000000	T	T	T
0.3333333333	0.6000000000	0.5000000000	T	T	T
0.4444444444	0.7000000000	0.0000000000	T	T	T
0.3888888889	0.9000000000	0.5000000000	T	T	T
0.1666666667	0.2000000000	0.0000000000	T	T	T
0.2222222222	0.5000000000	0.0000000000	T	T	T
0.0555555556	0.6000000000	0.0000000000	T	T	T
0.1111111111	0.4000000000	0.5000000000	T	T	T
0.1666666667	0.7000000000	0.5000000000	T	T	T
0.2777777778	0.8000000000	0.0000000000	T	T	T
0.1111111111	0.9000000000	0.0000000000	T	T	T
0.2222222222	0.0000000000	0.5000000000	T	T	T
0.0555555556	0.1000000000	0.5000000000	T	T	T

# 謝辞

本研究の遂行するにあたって、終始多忙な中、有益な御指導、及び助言を頂いた関西学院大学工学部 情報科学科 西谷滋人教授に深く感謝するとともに、御礼申し上げます。また本研究の進行に伴い、1年間西谷研究室に所属する同輩の皆様からの様々な知識の供給、御協力を頂きました。この場を借りて感謝の意を示します。ありがとうございました。

# 参考文献

- [1] W. T. Read Jr., and W. Shockley, "Imperfection in nearly perfect crystals", ed. by W. Shockley, (Wiley, New York, 1952) pp.352-76.
- [2] M. A. Tschopp and D. L. McDowell, *Phil. Mag.*, **87**(2007), 3871.
- [3] 西谷滋人, 日本物理学会 2017 秋季大会予稿集.
- [4] A. Otsuki, *J. Materials Science*, **40**(2005), 3219.
- [5] 八幡裕也, 「小傾角粒界のシミュレーション」, 関西学院大学情報科学科卒業論文 (2012).