

bcc-hcp 変態の原子レベルシミュレーション

西谷滋人

平成 12 年 1 月 27 日

概要

bcc-hcp 変態は, IV 族の遷移金属の Ti, Zr に見られる同素変態だけでなく, B2 型金属間化合物の変態機構や拡散を理解するうえでも重要であり多くの研究がなされている. このレポートは今後の研究を進めるうえで重要となる実験結果と計算結果をまとめたメモである.

目次

1	講演内容	1
1.1	Introduction	2
1.2	構造安定性	2
1.3	phonon 分散と変形モード	2
1.4	理論的取り扱いの問題点	3
1.5	格子系の有限温度効果	5
1.5.1	Ti の bcc-hcp 連続変形に対する基底状態での断熱ポテンシャル曲面	5
1.5.2	T ₁ N-point phonon の非調和格子振動の量子力学解	6
1.6	電子系の有限温度効果	7
1.7	議論	8
2	理論的に取り扱った論文のまとめ	11
2.1	第一原理計算からのアプローチ	11
2.1.1	Moroni et al.[4]	11
2.2	原子間ポテンシャルからのアプローチ	12
2.2.1	Dang and Grujicic	12
2.2.2	Pinsook and Ackland	12
2.3	点欠陥についての考察	12
3	実験結果	12
3.1	前駆現象	14
3.2	拡散	14

1 講演内容

1.1 Introduction

III 族遷移金属において中性子回折の高温でのその場測定を行なっている Petry は、1991 年におこなった講義の中で、bcc 金属の未解明の挙動に対する 5 つの素朴な疑問をまとめている [1] .

- 構造安定性
 - (i) 何が稠密な hcp や ω 構造ではなく、疎な bcc 構造を安定化させているのか？
- 前駆現象 (precursor phenomena)
 - metallic な化合物と pure 金属との違いから次の疑問が出てくる、
 - (ii) central peak はマルテンサイト相変態では一般的なものなのか？あるいは、質問を言い換えれば、点欠陥によって導入される soft phonon の central peak への凝集はどの程度までか？
 - 逆格子空間での soft phonon の位置からすぐに次の疑問が出てくる：
 - (iii) どのような剪断的な道筋をたどって新しい相へ至るのか？
- 拡散：
 - (iv) bcc 金属では原子レベルの拡散経路はどうなっているのか？
 - (v) 拡散係数の異様なズレは bcc 金属が相変態する傾向と関連しているのか？

これらの疑問に答えるべく彼らは精緻な実験を精力的におこなっている .

これらの疑問に対して、Petry の与えた解はいたって単純に見える . すなわち、bcc の安定性は振動項の影響が強く、phonon の zone boundary での柔らかさをその起源とする . これによって phonon および拡散の現象は説明がつくと解説している .

彼の解答は、実験事実としての phonon 分散を受け入れれば、理論は実験と整合性があるように見える . しかし、彼の一連の実験的研究以後 10 年が経つが、いまだに理論的研究が発表され続けている . なぜなら、理論での悩みはもっと深い . それは、最も基礎的な問題である、Zr や Ti の bcc 相がなぜ高温で安定かという決定的な要因がいまだに解明されていないからである .

1.2 構造安定性

III 族から VI 族の遷移金属は常圧のどこかの温度域で bcc 構造をとる . 融点と安定温度域との比較から IV 族から III 族へ向かうに連れて bcc 構造の安定性は下がっていくと予測される . IV 族の元素はさらに高圧において六方晶の ω 相をとる (図 1) .

遷移金属の系列を通しての相安定性は、d 電子による構造エネルギー差で統一的に説明できる . つまり、4d 系列の左から hcp - bcc - hcp - fcc という実験的に得られている安定構造の並びは、d 電子の結合エネルギーだけから単純な tight binding 模型でほぼ再現されている . したがって、hcp-bcc のエネルギー差は確かに IV 族で微妙となっている . しかし、IV 族で見られる高温での bcc 安定化の原因は明らかにされていない .

1.3 phonon 分散と変形モード

Petry らによって求められた bcc-Ti の phonon 分散曲線を図 2 に示した .

特徴としては

- $L2/3(111)$ (ω -point)phonon は bcc 安定域でも energy ゼロまで dump している .
- $T_11/2(110)$ (T_1N -point)phonon は低周波であるが、正の値を示している .

が挙げられる .

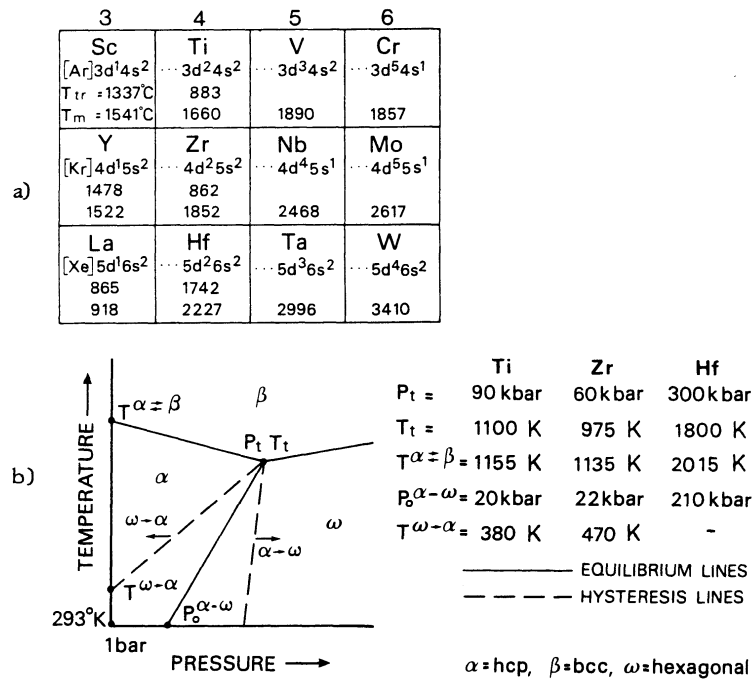


図 1: (a) III 族から VI 族の遷移金属の bcc 相の温度域と, (b) IV 族の p-T 相図.

bcc 構造では $L2/3(111)$ phonon に対応する原子のズレは特別な結晶学的な意味がある。つまり, $\lambda = a\sqrt{3}/2$ の定在波があると, 3 枚の (111) 面のうち 2 枚 (図 3 の 1, 2 番で示した) がお互いに近づき, 残りの 1 枚 (3 番) がそのまま残る。 $a\sqrt{3}/12$ のズレによって 1 番と 2 番は完全に重なり, 理想的な ω 相を形成する。

一方, $T_{1/2}(110)$ もまた特別な意味がある。図 4 は, bcc-hcp の結晶方位関係から得られたマルテンサイト変態の path を示す (Burgers path)。これは 2 つの phonon の重ね合わせで得られる:

- N 点のゾーンバンドラーでの横波, すなわち $T_{[1\bar{1}0]}1/2(110)$ で, 隣り合う (110) 面が $[1\bar{1}0]$ 方向に $\delta = a\sqrt{2}/12$ ずれると hcp の積層周期が得られる。
- 2 つの等価な長周期の剪断, 例えば $(1\bar{1}2)[\bar{1}11]$ と $(\bar{1}12)[1\bar{1}1]$ によって, bcc の長方形が hcp の六方形に変わる。これは角度を 109.5° から 120° にかえる。これらの剪断は $[\xi\xi2\xi]$ 縦波 phonon ブランチの $[11\bar{1}]$ 偏向の立ち上がりの角度で与えられる。

以上の $L2/3(111)$ と $T_{1/2}(110)$ phonon は逆格子空間ではお互いに緊密な関係があることが Petry によって指摘されている [1, §3.3]。

1.4 理論的取り扱いの問題点

この問題に対するアプローチとしては

- 精度の高い第一原理計算
- 経験的ポテンシャルによる MD あるいは MC シミュレーション

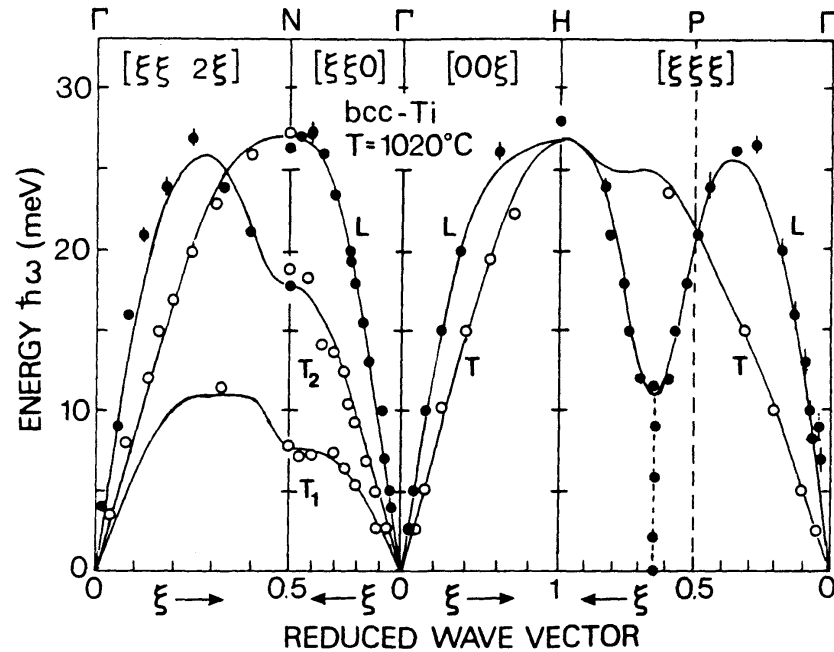


図 2: bcc-Ti の phonon 分散曲線 .

がある . しかし , これらの二種類のアプローチから得られる結論には大きなギャップがある . 現在の literatures の論調は ,

bcc-Ti の安定性についての理論的取り扱いの現状

- 精度の高い第一原理計算

電子系 : 基底状態で求めた電子状態密度に Fermi 分布を入れて電子系の有限温度でのエネルギーを求めている .

格子系 : T_1 Nphonon の非線形効果を取り入れることが難しく , 何らかの近似で求めている .

結論 : bcc の安定性は電子系の効果が効いており , 格子系による影響は少ない .

- 経験的ポテンシャルによる MD あるいは MC シミュレーション

電子系 : 考慮されていないか , あるいは Fermi 面での電子状態密度から見積もっている .

格子系 : 高温での MD あるいは MC から格子系の振動効果を求めている .

結論 : bcc の安定性は電子系の効果は効いておらず , 格子系によりほぼ支配されている .

このようにいまだに bcc の高温での安定性についての議論には決着がついていない . 以上のギャップを解消し , 高温での bcc 相の安定性を解明するには ,

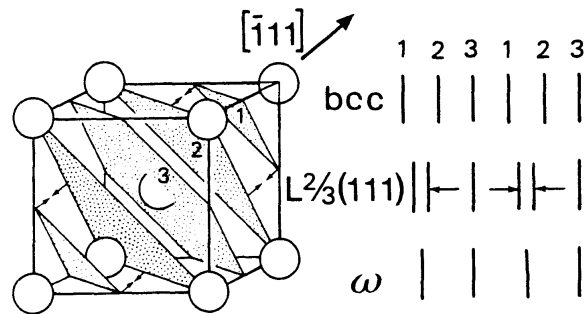
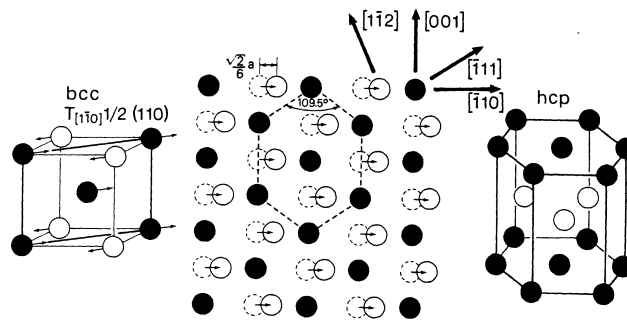
図 3: bcc- ω 連続変形の様子 .

図 4: bcc-hcp 連続変形の様子 (Burgers path) .

1. 精度の高い第一原理計算から電子系，格子系の有限温度効果を正しく見積もり，
2. 断熱ポテンシャルを再現する原子間ポテンシャルを求め，
3. 高温での格子欠陥を適切に取り扱った MD または MC シミュレーションを実行する

必要がある .

我々の取り組みはまだ端緒についたばかりであるが，本発表では 1. について既に得られている結果について報告する .

1.5 格子系の有限温度効果

1.5.1 Ti の bcc-hcp 連続変形に対する基底状態での断熱ポテンシャル曲面

第一原理フルポテンシャル LMTO 法プログラムを用いて Harris-Foulkes 近似の計算を行った . フルポテンシャル計算法は，原子球内のポテンシャルに球対称のような制限をすることなくバンド計算を行うので，立方晶から正方晶や斜方晶へのような結晶構造の変形を扱うときに重要である . 実際，球対称ポテンシャルを用いる LMTO-ASA 法による計算では hcp 構造は上記の変形で安定構造とはならなかった . Harris-Foulkes

近似は単体の金属に対して，セルフコンシステントな計算とそん色のない結果を与えることが知られている [2] .

bcc および hcp($c/a=1.586$ (実験値)) のエネルギーを原子体積の関数として計算し，報告されている計算結果 [2] と同様の結果を得た．また，一定体積の条件の下で c/a 比の関数として hcp 構造エネルギーを計算し，実験値に非常に近い最適値を得た (図 5) . 以上の結果は，フルポテンシャル LMTO-Harris-Foulkes 近似を用いて Ti の構造変形を計算することに対する信頼を与える .

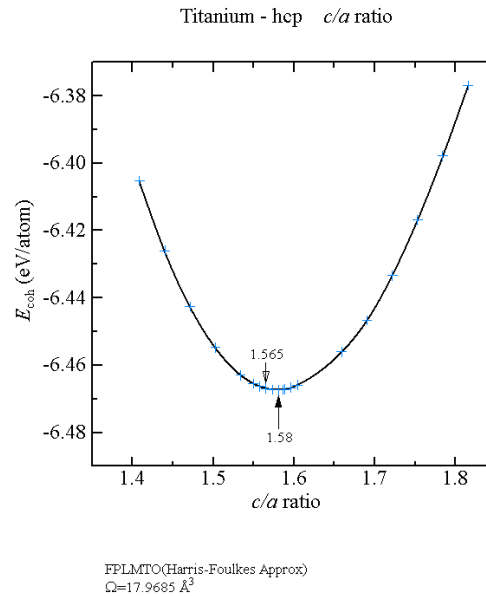


図 5: hcp 構造エネルギーの c/a 依存性 .

次に bcc-hcp 連続変形に対するエネルギー平面上での断熱ポテンシャル曲面を計算した . 原子体積 Ω は変形のあいだ一定として図 6 に示したような 2 種類の変形

λ_1 : bcc 構造の (110) 面を hcp 基底面に変形する shear(C' 変形に相当) ,

λ_2 : bcc 構造の (110) 面を bcc[1-10] 方向にスライドさせる (N 点横 phonon モードに相当)

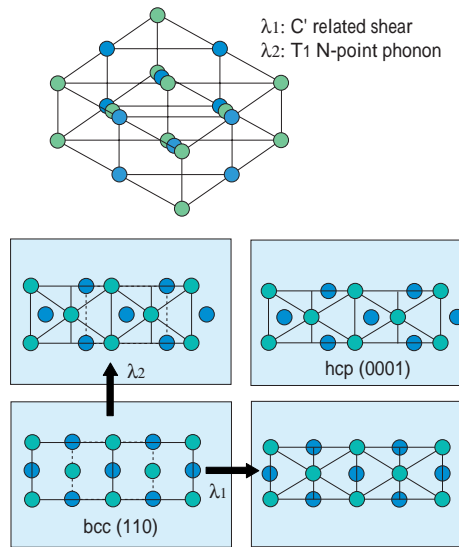
を加えた . $(\lambda_1, \lambda_2) = (0,0)$ は bcc 構造 , $(1,1)$ は hcp 構造を表す .

図 7 に変態温度 880°C に外挿された bcc の格子定数 3.30\AA の場合の bcc-hcp 連続変形の断熱ポテンシャルを示した . この図から分かるようにパラメタ平面上で hcp 構造に対応する点 $(1,1)$ が唯一の安定点となっている . bcc 構造 $(0,0)$ は Ho 等の Zr に対する計算結果 [1] と同様に slide に対して強く不安定で , shear に対してもわずかに不安定な local maximum になっている . この様子は原子体積の変化によってもほとんど変わらない .

1.5.2 T_1 N-point phonon の非調和格子振動の量子力学解

図 7 で λ_1 を固定して λ_2 をパラメータとする断熱ポテンシャルを取ると , 図 8 の太線で書いたようになる . 実際はマイナス方向にも同じポテンシャルが存在する . このような非調和的な断熱ポテンシャル上では Quasi-harmonic 近似により phonon を取

Schematic drawing of bcc-hcp phase transition coordinates.

図 6: bcc-hcp 連続変形の断熱ポテンシャルに用いた変位パラメータ λ_1, λ_2 .

り扱うことはできない．そこで，多くの研究者はこの断熱ポテンシャルの外形を 2 次曲線にフィットしてポテンシャルを新たに求め，renormalized phonon として格子系の温度効果を取り入れている．

我々は図 7 のような二重井戸型の非調和的な断熱ポテンシャルのもとで量子力学的に固有状態を求め，そこから格子自由エネルギーを求めた．このポテンシャル上で Ti 原子の量子力学的な振る舞いを数値的に求めた．その結果は図 8 のような固有関数として求められる．

この量子力学解から求まる格子振動の自由エネルギー F は図 9 のようである． λ_1 の値が上がるに連れて， F はすべての温度域で単調に減少している．これはポテンシャル井戸の深さが下がるに連れての内部エネルギー E の低下に支配されている．振幅が大きいためエントロピー TS は大きい，この影響は λ_1 を変えてもほぼ一定である．したがって，この T₁N-point の振動モードだけから，C' や C₄₄ が安定化するという結果は得られなかった．

1.6 電子系の有限温度効果

次に電子系の有限温度効果を見るため，基底状態で求めた電子状態密度に Fermi 分布にしたがった温度分布を入れ，電子自由エネルギーを計算した．

基底状態の計算には先程と同じく第一原理フルポテンシャル LMTO 法プログラムを用いた．ただし，ここでは計算精度を高めるため，self-consistent な計算をおこなっている．

T₁N-point phonon の変形に対する電子系の有限温度の結果を図 10 に示す．ここでは，hcp 相から測ったエネルギーが縦軸に取られている．温度が上昇するに連れて bcc の不安定さは減少しているが，1900K という現実の変態温度より相当高い温度で

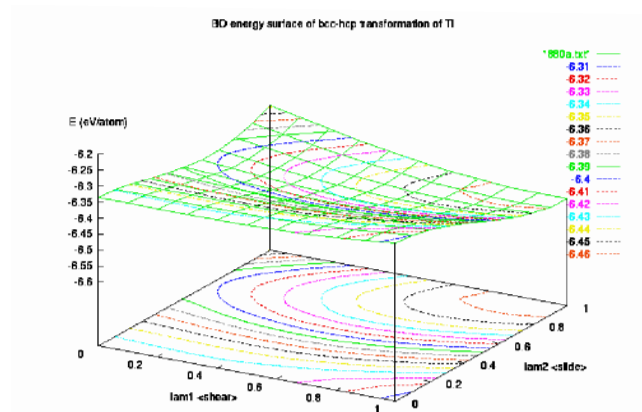


図 7: Ti の bcc-hcp 連続変形に対する基底状態での断熱ポテンシャル曲面 .

も, bcc はいまだ不安定である .

次に bcc- ω 変態の連続変形に対する電子系の有限温度の結果を示す . 横軸のパラメータ値は, 図 3 において bcc 相が $1/3$, ω 相が $1/2$ の点に対応する . ここで注意したいのは ω 相が hcp 相よりも常に低いエネルギーを示していることである . FP-LMTO でより精度の高い GGA 近似を用いて計算した場合にも ω 相がわずかに最安定構造となっている [2] .

この結果でも, bcc 相は 1900K まで不安定なままである .

1.7 議論

以上の結果をまとめると,

1. T_1N -point phonon で量子力学的に格子振動の自由エネルギーを求めたが bcc 相が安定化するような利得は得られなかった .
2. T_1N -point phonon は 1900K までの電子系の温度効果をいれても非調和的な振る舞いを示す .
3. bcc 相の ω -point phonon は不安定で, ω 相が最安定である . 電子系に温度効果を入れても同様の振る舞いを示した .

以上のようにいまのところ完全結晶状態では電子系, 格子系それぞれの有限温度効果をいれても bcc 相は安定化しないという結果が得られている . これらの計算での問題点は,

1. 完全結晶しか扱っていない,
2. 電子系の有限温度効果は, 基底状態の電子分布から見積もっている,

である . 今後は得られた断熱ポテンシャルを再現するような原子間ポテンシャルを用いて有限温度での原子レベルのシミュレーションと合わせて更に研究を深める必要がある .

bcc 構造の (110) 面を c 面とする底心斜方構造 (Pearson 記号: oS4) で結ばれる . このとき, bcc(110) 面は c 軸方向に ABAB... の積層周期をもつ .

原子体積 は変形のあいだ一定とする .

2 個のパラメータ λ_1 と λ_2 で変形を記述する .

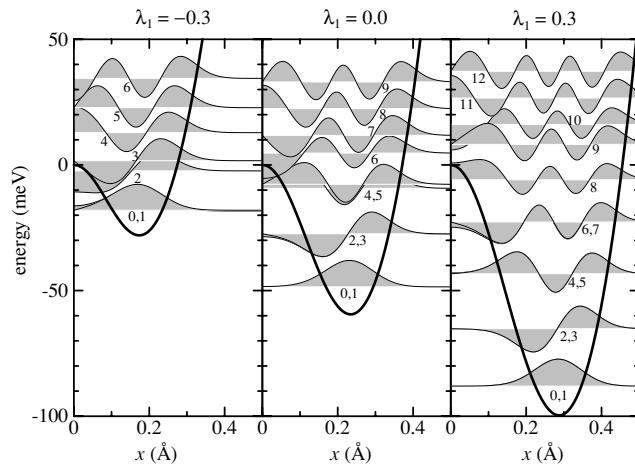


図 8: T_1N -point のまわりの断熱ポテンシャルとその量子力学解 .

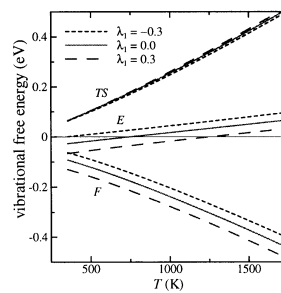


図 9: 二重井戸型の断熱ポテンシャルのもとでの自由エネルギー F , 内部エネルギー E およびエントロピー TS の温度依存性 .

- _1 : bcc 構造の (110) 面を hcp 基底面に変形する shear .
 - _2 : B 面を bcc [1-10] 方向に (N 点横フォノンモードに相当) スライドさせる .
- (_1 , _2) = (0, 0) は bcc 構造 , (1, 1) は hcp 構造を表す .

この連続変形について , 結晶構造の詳細は次のとおりである :

格子タイプ : base-centered orthorhombic oS4

空間群 : Cmc₂m (空間群番号 63)

結晶パラメタ : $a(_1, _2) = \alpha(_1)^{(-1)} a(0, 0)$

$b(_1, _2) = \alpha(_1) b(0, 0)$

$c(_1, _2) = c(0, 0)$

原子位置 : $t(_1, _2) = [0, (3 + _2) b(_1, _2) / 12, c(_1, _2) / 4]$

ただし ,

$\alpha(_1) = 1 + ((3/2)^{(1/4)} - 1) _1$,

$a(0, 0) = a(\text{bcc})$, $b(0, 0) = c(0, 0) = 2^{(1/2)} a(\text{bcc})$

である .

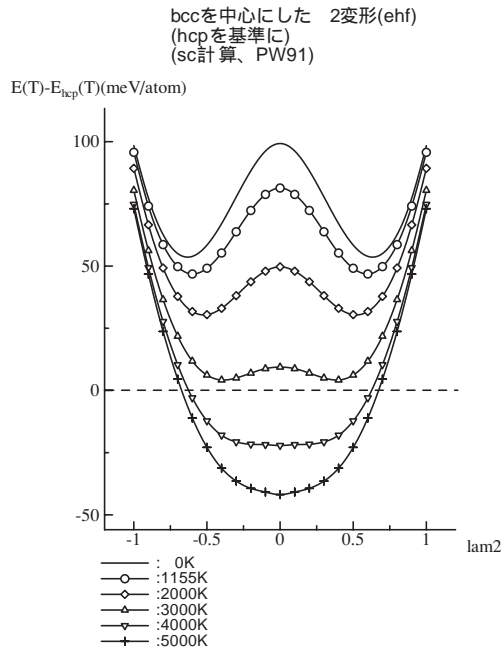


図 10: T_1 N-point phonon の変形に対する電子系の有限温度の効果 .

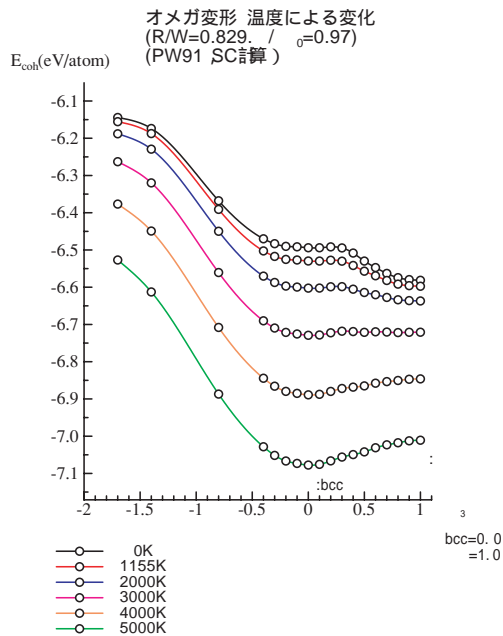


図 11: bcc- ω 変態の連続変形に対する電子系の有限温度の効果 .

2 理論的に取り扱った論文のまとめ

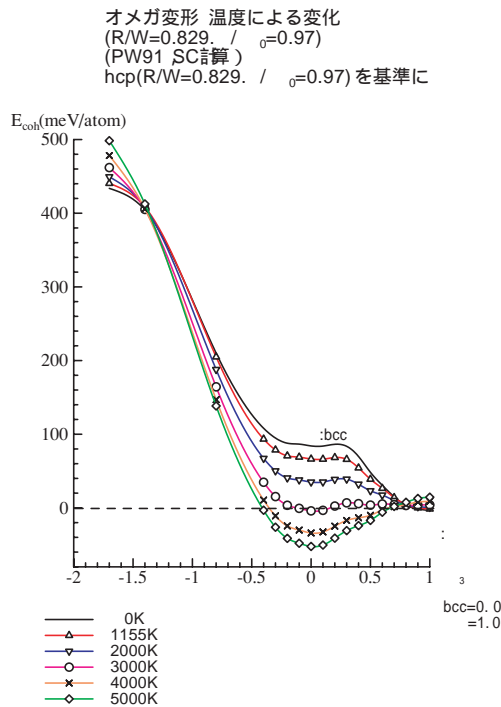


図 12: bcc- ω 変態の連続変形に対する電子系の有限温度の効果 .

こうして, bcc 構造から導かれた hcp 構造の c/a 比は 1.565 となる . この値は実験値 1.586 と比較してわずかに小さいだけである (-1.3%).

self-consistency(SC) iteration は ϵ_{in} と ϵ_{out} が与えられた誤差以内で一致するまで続けます . このとき通常はエネルギーを Hohenberg-Kohn の汎関数 (ϵ_{out} の汎関数) で評価するわけですが, かなりの程度収束したら, Harris-Foulkes(HF) 汎関数 (ϵ_{in} と ϵ_{out} の汎関数) で評価すると, エネルギーが安定していることを川辺君が発見しました . 本来両者は厳密に SC が達成されれば一致するものです . HF では ϵ_{in} と ϵ_{out} に iteration ごとに交代して含まれる誤差がキャンセルされるものと思われます .

見事な曲線でしょう . おかげで, 精度ぎりぎりの議論とは思いますが hcp vs bcc 安定性の考察ができました . hcp が安定になります (もちろん零点振動の寄与は考慮されていませんが ...)

2 理論的に取り扱った論文のまとめ

2.1 第一原理計算からのアプローチ

2.1.1 Moroni et al.[4]

Moroni らは LMTO-ASA を用いて, 電子と格子の自由エネルギーを hcp, bcc 遷移金属で求めている . 振動項は原子位置を Gaussian 分布で random にずらせて total-

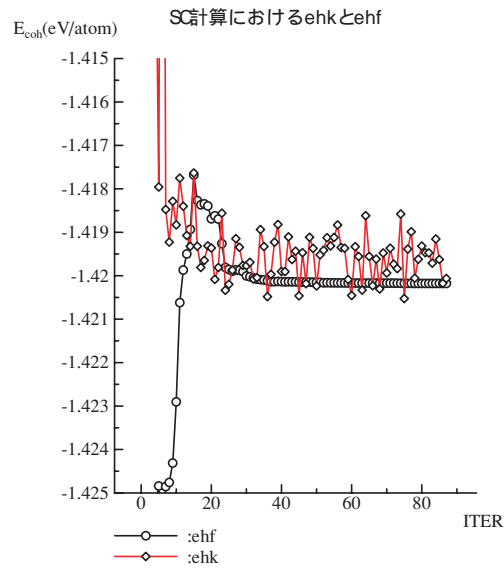


図 13:

energy から求めている．かれらの結論では電子系の寄与が大きいという結論に至っている．しかし，

1. Ti の基底状態の bcc-hcp エネルギー差 (0.06eV) が他の計算 ($\tilde{0}.1\text{eV}$) にくらべて小さい，
2. その帰結として変態温度 (T_s) が 2050K という低い値になっている，
3. 振動の項の計算の信頼性，

等に問題を残している．1. は LMTO-ASA の限界を超えているかもしれない．

2.2 原子間ポテンシャルからのアプローチ

基本的に使われている原子間ポテンシャルは EAM である．また扱っている系は主に Zr であり，Ti はそれからの類推で議論されている場合が多い．

2.2.1 Dang and Grujicic

2.2.2 Pinsook and Ackland

彼らは EAM で MD をおこない，格子系の有限温度効果を詳しく解析している．

2.3 点欠陥についての考察

3 実験結果

3 実験結果

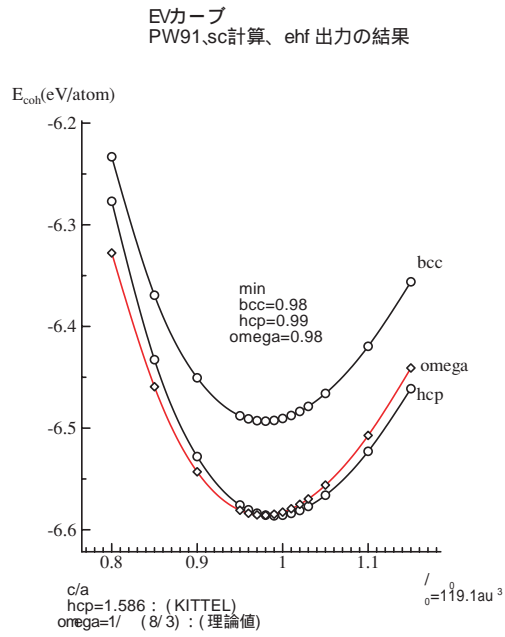


図 14: bcc- ω 変態の連続変形に対する電子系の有限温度の効果 .

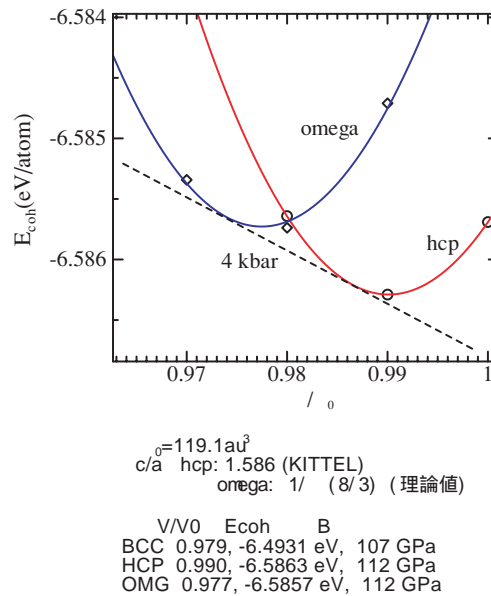


図 15: bcc- ω 変態の連続変形に対する電子系の有限温度の効果 .

3.1 前駆現象

phonon の soft 化
diffuse scattering

3.2 拡散

自己拡散係数の他の構造からのずれ

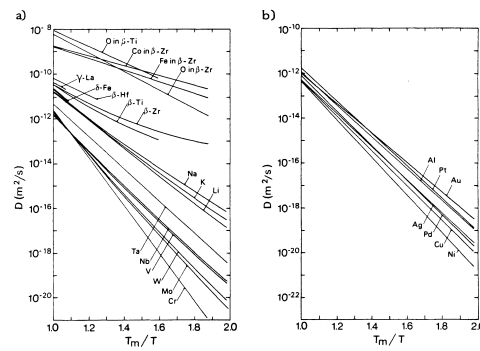


図 16:

遷移金属の不純物拡散における高温部と低温部の食い違い . この現象の機構は 1970

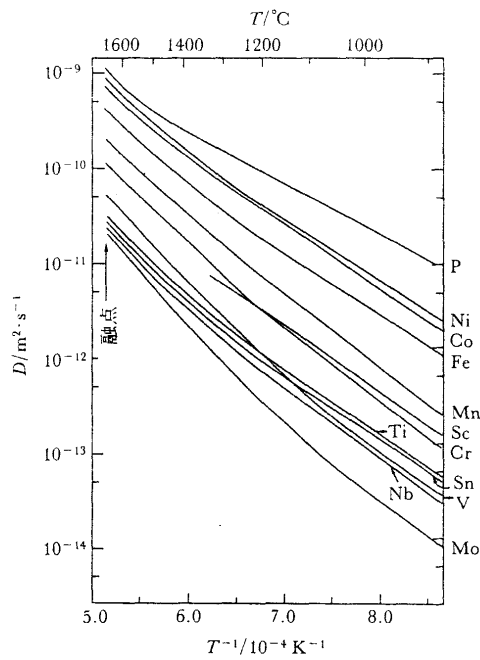


図 17:

年代に Sanchez と de Fontaine によってなされている (後で詳述) . [3]

参考文献

- [1] W. Petry: *Martensitic Transition in bcc Metals: Diffusion and Phonons*, Institut Laue-Langevin, Habilitationsschrift, 1991.
- [2] G. Jomard, L. Magaud, and A. Pasturel: *Phil. Mag. B*, **77**(1998), 67–74.
- [3] J.M.Sanchez and D. de Fontaine: *Phys. Rev. Lett.*, **35**(1975), 227–230.
- [4] E.G.Moroni, G.Grimvall, and T.Jarborg: *Phys. Rev. Lett.*, **76**(1996), 2758–2761.