

Al 対称ねじり粒界の有限温度第一原理計算

Finite temperature first principles calculations on Al symmetric twist grain boundary

西谷滋人^a, 堀川恭平^a, 大槻徹^b

^a 関西学院大・工, ^b 元京都大学・エネルギー理工学研究所

概要

Alの(100)対称傾角粒界に対して開発した有限温度自由エネルギー計算を, Al(001), (011), (111)対称ねじり粒界に適用した. 513Kで計測した粒界エネルギーに比べると, (001), (111)方位では再現性の高い結果が得られた. しかし, (011)方位では明瞭な差が現れた. 粒界エネルギーの温度依存性は, 方位によって異なり, (001), (111)などの面間隔が広い方位では小さく, 面間隔が狭い(011)方位では大きい. また(011)方位では, 絶対零度において粒界原子の削除操作, 並進移動操作が粒界エネルギーに大きく影響し, 再構成構造の存在が確認された.

1 緒言

Alをはじめとするfcc金属粒界の構造とエネルギーは経験的ポテンシャルを用いて, 古くから多くの研究がなされてきた[1, 2]. 第一原理計算の発展とともに, 信頼できる絶対零度での構造, エネルギーが求められるようになった[3, 4]. 近年は, 機械学習ポテンシャルを用いて動的なシミュレーションがなされている[5]. fcc金属ねじり粒界はいくつもの計算が行われてきたが実験結果[7, 8]との整合性が十分に吟味されたとはいえない[10, 6]. 例えば高角の粒界エネルギーは, (001), (011), (111)方位それぞれで, 実験では, 300, 350, 270 mJ/m²に対して, 単純な経験ポテンシャルでは, 350, 600, 350 mJ/m²となっている[6]. ねじり粒界では, 方位依存性だけでなく, 粒界での原子削除[9]や粒間の並進移動[10, 11]など自由度が多く, どこまでモデルを操作する必要があるかが不明であることが一因である. 従って, 電子顕微鏡で観察された(011)方位に特有の再構成構造などの詳細を吟味できていない[12].

前報[13]では, Al(001)対称傾角粒界エネルギーの500Kでの実験データ[7, 8]と絶対零度での計算値[14]との微妙な差異を説明する結果を得た. この差の原因は, 傾角0度側と, 90度側に整合的に存在する幾何学的に必要な(geometrically necessary)GN転位の有限温度の振る舞いの違いにある. (001)方位の転位芯サイトは大きな体積をしめ, バネ定数が小さいことから, 揺らぎおよびエントロピーが大きくなり, 粒界系全体の自由エネルギーが高温での安定化を引き起こしている. この結果は低角粒界エネルギーを説明するRead-Schokleyモデルを有限温度では単純に適用できないことを示している[15].

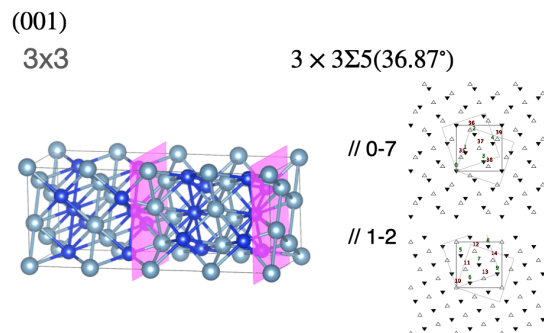


図 1: (001) ($\Sigma 5=36.87^\circ$) ねじり粒界の計算モデル。左はパース図、右は-1-0層と1-2層を同時にプロットした断面図。

本研究では、この有限温度の第一原理計算を AI ねじり粒界の高角モデルに適用する。我々は、実験的に得られている有限温度でのエネルギー計測値を基準に、どこまで第一原理計算によってねじり粒界エネルギーが再現できるかを確かめた。

2 手法

2.1 粒界モデルと削除、並進移動操作

(001), (011), (111) 方位の高角モデルとして、それぞれ、 $\Sigma 5=36.87^\circ$, $\Sigma 3=70.53^\circ$, および $\Sigma 21=21.79^\circ$ モデルを作成した。

粒界面に鉛直方向に Coincident Site Lattice (CSL) を構成するように対称にねじり、第一原理計算の周期的境界条件を満たすように2枚の粒界を配置した。粒界間に (001) では8層, (011) 方位は16層, (111) 方位は12層の完全結晶部が入るように原子を配置している。それぞれの原子サイズは、40, 48, 168 原子である。我々の計算コード [17] は、直交座標系で組んでいるため、(111) 方位から orthogonal モデルを作成するために大きなサイズとなっている。

図 1 の左パネルには、Vesta[16] で表示させたパース図を示している。粒界は、端部の 7(-1)-0 層間および、中心部の 3-4 層間においている。右パネルには、粒界の上下と完全結晶部の 2 層を同時にプロットした断面図を示している。この初期配置からの構造緩和は、粒界面内と鉛直方向に独立してユニットセルサイズを変化させた後、全ての原子の全ての方向を自由にして、使用した第一原理計算ソフト VASP が用意しているコードを用いて実行した。

図 2, 3 には、(011) および (111) 方位の粒界の上下を含めた初期断面図を、それぞれのサイトの番号を付して示した。

以降では、完全結晶を捻っただけのモデルを CSL モデルと呼ぶ。結果で示す通り、(011) 方位 CSL モデルの粒界エネルギーは、実験値に比べて顕著に大きかった。そこで、エネルギーの低減を求めて、粒界原子の削除操作と、粒の並進移動操作を試みた。

(011) $\Sigma 3(70.53^\circ)$ _48

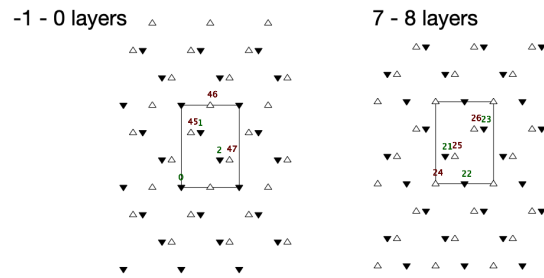


図 2: (011)($\Sigma 3=70.53^\circ$) ねじり粒界の計算モデル. 左は-1-0層, 右は7-8層の断面図.

(111) $\Sigma 21(21.79^\circ)$ _168

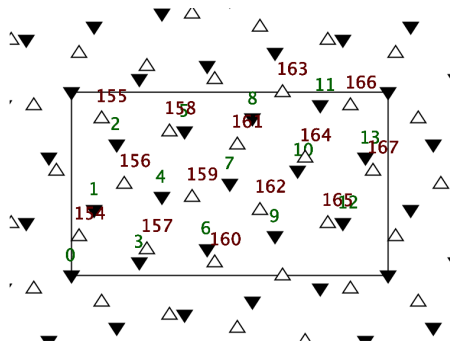


図 3: (111)($\Sigma 21=21.79^\circ$) ねじり粒界の-1-0層断面図.

削除操作には個々の原子エネルギーが必要となる。Wang らは第一原理計算でこのエネルギーを見積もる手法を開発しているが [18], 手順が複雑である。そこで, Sutton らが Si に対して行った削除操作を採用した [19]. 彼らは第一原理計算で緩和させた後の配置に対して, Stillinger-Weber および Tersoff ポテンシャルを使って個別のエネルギーの高いサイトを削除するという系統的な操作を取っている。我々は, 単純な EAM ポテンシャルを使って個別エネルギーを見積もった。そこで用いた EAM ポテンシャルは,

$$E_i = \sum_j \phi(r_{ij}) - \sqrt{\sum_j h(r_{ij})^2}$$

で, $i-j$ 相互作用は最近接距離 (r_{ij}) だけを考慮している。反発項 ϕ と結合項 h の距離依存性は単調な指数関数

$$\phi(r_{ij}) = A \exp(-pr_{ij}), \quad h(r_{ij}) = B \exp(-qr_{ij}),$$

を採用し, それらのパラメータ (A, B, p, q) は格子定数, 結合エネルギー, 体積弾性率および単空孔生成エネルギーを再現するようにフィッティングした。

粒の並進移動は, 粒界を構成する片方の粒を x, y 軸方向にブロックシフトさせて初期配置を構成した。その後の原子緩和では, 全ての原子の全ての方向を自由にして, 使用した第一原理計算ソフト VASP が用意しているコードを用いて実行した。

2.2 Einstein 計算

前報の有限温度自由エネルギー計算では [13], Einstein 調和振動子と Frenkel-Ladd 法による非調和効果 [20] を組み合わせた手法を適用した。高温域では非調和性が影響する方位が存在することが, Matsuura らにより報告されているが [5], 実験温度となる 500K では無視できる程度に小さい。本研究では, 調和振動子近似となる Einstein モデルのみを適用する。

Einstein モデルによる解析的な自由エネルギー $F_i(T, a)$ は, 温度 T と格子定数 a を変えながら, サイト i の on-site エネルギー $E_i^0(a)$, および j 方向の Einstein 温度 $\Theta_{ij}(a)$ から,

$$F_i(T, a) = E_i^0(a) - k_B T \sum_{j=x,y,z} \ln \left(\frac{\exp(-\Theta_{ij}(a)/2T)}{1 - \exp(-\Theta_{ij}(a)/T)} \right)$$

により求められる。 k_B はボルツマン定数である。完全結晶では, ij が等価となるので, 示した通り格子定数を変えてある原子を x 方向に微量偏位させ, フィッティングによってバネ定数 $k_{ij}(a)$ を求め,

$$\Theta_{ij}(a) = \frac{h\nu_{ij}(a)}{k_B}, \quad \nu_{ij}(a) = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_{ij}(a)}{m}}$$

として Einstein 温度, および振動数 $\nu_{ij}(a)$ が求められる。ここで, m は原子の質量, h はプランク定数である。

粒界の自由エネルギーは、粒界を含んだ系の自由エネルギー F_b と、完全結晶系の自由エネルギー F_p との差および、粒界面積 A から

$$F_{\text{boundary}} = \frac{F_b - F_p}{A}$$

として求められる。

前報では、粒界の熱膨張も完全結晶と同じく等方的 (isotropic) と仮定して温度の体積を定めていた。今回の計算では、粒内とその鉛直方向で異方的 (anisotropic) とみなした計算も含めて報告する。

2.3 VASP 計算

第一原理計算には VASP (Vienna ab initio simulation package) を用いた [21]。Al の擬ポテンシャルには、PAW (projector augmented wave) [22] と GGA (generalized gradient approximation) を用いた [23]。カットオフエネルギーはポテンシャルのデフォルト設定を用いた。全エネルギーは、テトラヘドロン法を用いて求めている。ただし、緩和計算中は Methfessel-Paxton 法の order=1 を用いている [24]。k-point メッシュは、VASP が用意している自動生成機構を用いて、緩和計算には長さパラメータを 50 で、最終全エネルギー計算には 100 で生成している。

3 計算結果

3.1 CSL モデル

削除および並進移動操作を行っていない (001), (011) および (111) 方位の CSL モデルの温度依存性を図 4 に示した。(001), (011) 方位の温度依存性は小さく、500K までで、20mJ/m² 程度の低下しか見られない。それぞれの 500K での測定値である 300mJ/m² および 270mJ/m² に近い値を示している。一方で、(011) 方位で削除操作を行っていないモデル (no_del) は基底状態で 660mJ/m² の高い粒界エネルギーを示す。温度依存性は大きく、500K までで 50mJ/m² ほどの低下を示すが、測定値である 350mJ/m² とは大きな開きがある。後で詳述する通り粒界原子削除操作したモデルでは、大きく低下し、42 原子モデル (011_3_42) においては、500K では 410mJ/m² と実験値に近い値を示す。

温度に依存した体積膨張の取り入れ方として、前報では、等方的とみなして、完全結晶から予測していた。しかし、粒界面内とその鉛直方向で膨張率に差が出るのが予測される。そこで、非等方的 (anisotropic) な外部モデル形状にとって有限温度計算した自由エネルギーから各温度での最安定位置を求めた。

体積変化の温度依存性の様子をプロットした図 5 は、横軸に粒界面内、縦軸に粒界鉛直方向の膨張率を取っている。等高線は、基底状態でのエネルギー変化を示している。緑点で示したのが、等方的な変化を仮定した場合の温度依存性で、1:1 の傾きとなっている。一方で、非等方的な膨張を認めて、各温度での最安定位置をプロットすると赤点で示した通りとなる。温度の上昇に伴って、粒界面内に対するよりも、鉛直方向の膨張が 2 倍程度の大きさとなっている。熱膨張の非等方性は無視できない値である。しかし、図 4 に示した

Boundary energy dependency on temperature

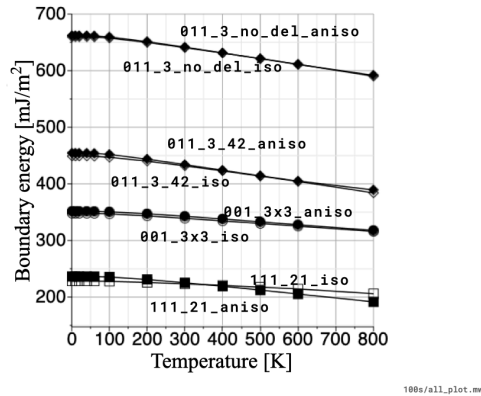


図 4: ねじり粒界エネルギーの温度依存性.

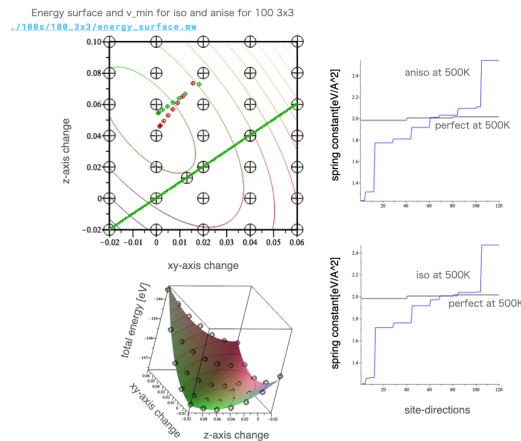


図 5: (001) 方位のねじり粒界の温度による最安定位置の変化.

自由エネルギーで比べるとその差は非常に小さい. この一致は, 500K に対応する体積でのバネの分散がほぼ一致していることから納得できる.

3.2 (011) 方位の削除操作

図 6に (011) 方位のねじり粒界モデルから系統的に削除操作を行う様子を示している. 削除操作する前のモデルでは, $650\text{mJ}/\text{m}^2$ を超える値を示す. 緩和した原子配置を用いて EAM で各サイトのエネルギーを計算すると 8 サイトが同じ不安定さを示している.

第-1層と第0層から1原子だけ取り除いて緩和させると, 完全結晶に近い原子配置まで緩和してしまった. そこで, 2原子ペアを一度に削除した. 図 6 の右パネルに示したサイトで, 組み合わせとして [1,2] および [2,45] を削除する. どちらも $100\text{mJ}/\text{m}^2$ 程度低下する. 次に, それぞれの原子配置で不安定な原子ペアはモデルの中心に位置する粒界面上下に存在するので, これらを削除する. このように二つの粒界面から交互に削除, 緩和

Boundary energy dependency on block shift

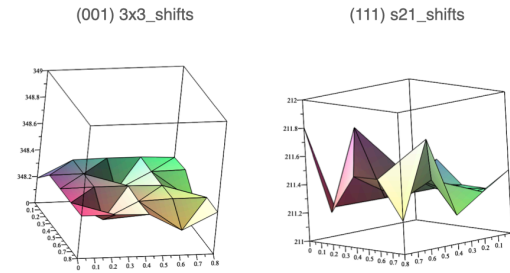


図 8: (001) および (111) 方位のねじり粒界モデルでのブロックシフトの影響.

Boundary energy dependency on block shift

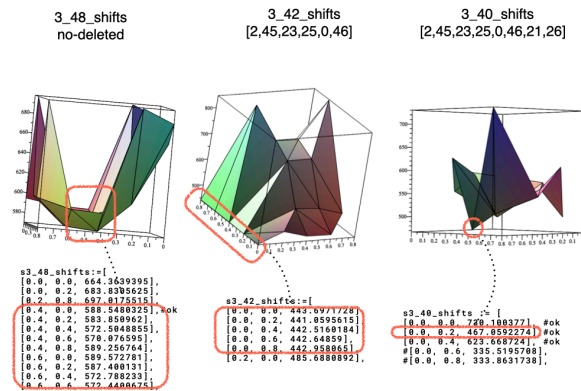


図 9: (011) 方位の各種削除ねじり粒界モデルでのブロックシフトの影響.

一方、(011) 方位のブロックシフトの影響は非常に大きい。まず、図 9 の左パネルに示した原子削除を行っていないモデルでは、x 軸方向が 0.4 から 0.6 程度の値のシフト域において、シフトなしの状態から 70-80mJ/m² 程度の大きな低下を示す。

原子削除操作で最安定を示した [2,45,23,25,0,46] 削除 42 原子モデルでは、x=0.0 あたりではシフトの影響はほとんど認められない。しかし、それ以外では大きく上昇している。また、一部の初期状態からの緩和では、完全結晶的な構造に収束している。

さらに原子数を減らした [2,45,23,25,0,46,21,26] 削除 40 原子モデルでは、y=0.2 で少しシフトしただけで劇的に低下する。しかし、42 原子モデルまで小さくなってはいない。

4 議論

それぞれの方位での実験結果と同時にプロットした結果を図 10 に示した。(001) 方位では、実験値 (300mJ/m²) とおほぼ同じ結果である。(111) 方位では、実験値 (270mJ/m²)

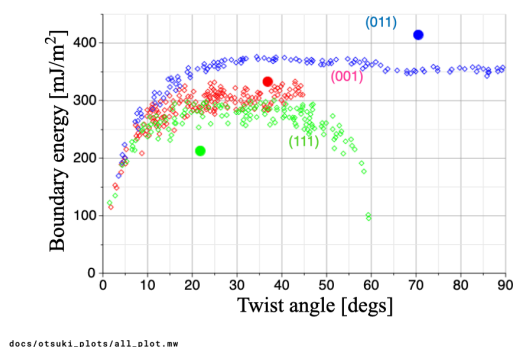


図 10: (001), (011), (111) 方位の対称捻り粒界エネルギーのねじり角依存性の実験結果と本計算結果.

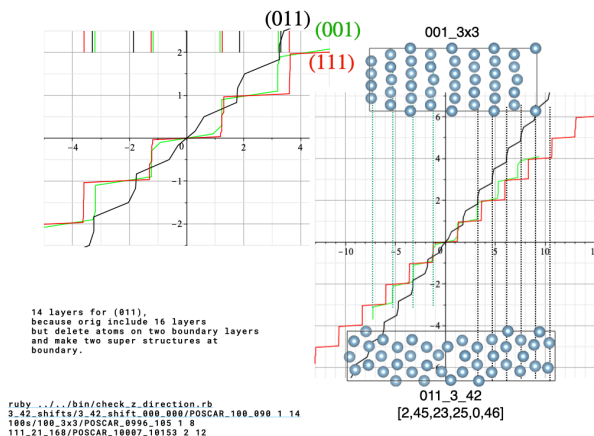


図 11: (001) および (011) モデルの原子位置のプロット.

よりも 50mJ/m^2 程度低い値となっている。一方, (011) 方位では, 実験値 (350mJ/m^2) よりも 50mJ/m^2 程度高い値となっている。モデルのサイズを大きくして, 粒界間隔や粒界面積を増やすことでこの程度の値は変化する。Al の高角ねじり粒界エネルギーが有限温度第一原理計算によって再現できた。

それぞれの方位モデルの基底状態での最安定体積で, 構造緩和を行った原子配置で, 層間の変化が見えるようにしたプロットを図 11 に示した。Vesta で粒界の横から見た図を示している。この z 軸の原子位置をプロットすると真ん中のパネル図となる。

中央部分を拡大した左パネルで, (001) 方位に注目すると粒界の左右に隣接する層が存在する。つまり, それぞれの隣接層内での原子位置はあまり変化しておらず, 粒界にも関わらずほぼ積層を崩していない。左パネルの上部に記した線はそれぞれの層の平均位置である。モデル全てに渡って取り出すと表 1 の z に示した値となる。連続する層間の差を Δz として示した。

(111) 面と (001) 面では, ほぼフラットに層が残っている。粒界を構成する層間隔 Δx_b と粒

表 1: interlayer spacings.

direction	(111)		(100)		(110)	
	z	Δz	z	Δz	z	Δz
spacings[Å]						
	-12.9531				-9.1374	
	-10.6155	2.338			-7.6529	1.484
	-8.2761	2.339	-7.2518		-6.1927	1.460
	-5.9304	2.346	-5.2738	1.978	-4.7563	1.436
	-3.5910	2.339	-3.2118	2.062	-3.3022	1.454
	-1.2420	2.349	-1.1721	2.040	-1.8595	1.443
	1.2498	2.492	1.1721	2.344	0.0000	1.860
	3.5987	2.349	3.2118	2.040	1.8595	1.860
	5.9380	2.339	5.2738	2.062	3.3022	1.443
	8.2837	2.346	7.3134	2.040	4.7563	1.454
	10.6231	2.339	9.4111	2.098	6.1927	1.436
	12.9721	2.349			7.6529	1.460
	15.3961	2.424			9.1374	1.484
					10.3643	1.227
ideal	$\sqrt{3}/3 a =$	2.333	$1/2 a =$	2.021	$\sqrt{2}/4 a =$	1.429

界から最も離れた層間隔 Δx_p との比をとると、それぞれ $\Delta x_0/\Delta x_p = 2.492/2.346 = 1.06$, および $2.344/2.062 = 1.14$ となり、これが粒界の体積拡張量 (volume expansion) に対応する. Najafabadi らが問題としていた体積拡張量と粒界エネルギーとの相関は、データが少なくはっきりしたことは言えない.

一方、(011) 方位の変化を見ると、粒界の左右位置にて z 軸位置が大きく乱れていることがわかる. 原子削除操作に伴って層が乱れて、粒界最近傍では再構築 (reconstruction) が起こっている. より大きな粒界領域モデルを用いた原子配置の再構成によって、Merkle らが高分解能電子顕微鏡で観察している構造 [12] を再現することが可能と考えられる.

5 まとめ

得られた結果をまとめると、

(111) および (011) 方位

- 基底状態でもエネルギーは小さく、
- 温度依存性も小さい.
 - ブロックシフトの影響はほとんどない.

(011) 方位

- csl モデルの基底状態の粒界エネルギーは大きい、
- 温度依存性も大きい、

- 粒界近傍での原子削除操作によって大きくエネルギーが変化する.
- ブロックシフトの影響は大きい.
- 粒界に再構成構造が存在する

これらの粒界の特徴は、層間距離の方位依存性から単純に理解することができる。すなわち、面内の原子が詰まった(001), (111)方位では、面間隔が大きくなり、ねじりによる結合の変化は小さく粒界エネルギーも小さい。また、自由体積が小さいことから温度変化も小さい。

一方で、面内の原子間隔が広がった(011)方位では面間隔が小さくなり、ねじりによって結合が大きく変化し、粒界エネルギーは大きくなる。そのため、粒界近傍で原子の再構成が起こり安定化する。また、比較的結合が乱れたままであるため、振動によるエントロピーの利得が大きく、粒界の自由エネルギーは温度依存性が大きい。

6 謝辞

本研究は JSPS 科研費基盤研究 (C) JP20K05067 「格子欠陥自由エネルギーの精密計算法の開発」により実施したものです。記して謝意を表します。

参考文献

- [1] A. P. Sutton and V. Vitek, *On the structure of tilt grain boundaries in cubic metals I. Symmetrical tilt boundaries*, Phil. Trans. R. Soc. Lond., A 309(1963), 1–36.
- [2] A.P. Sutton and R.W. Balluffi, *Interfaces in Crystalline Materials (Oxford Classic Texts in the Physical Sciences)*, Clarendon Press, 1997.
- [3] S. Ogata, H. Kitagawa, Y. Maegawa, and K. Saitoh, *Ab-initio analysis of aluminum $\Sigma = 5$ grain boundaries - fundamental structures and effects of silicon impurity*, Comp. Mater. Sci. 7 (1997), pp. 271–278.
- [4] T. Uesugi and K. Higashi, *First-principles calculation of grain boundary energy and grain boundary excess free volume in aluminum: role of grain boundary elastic energy*, J. Mater. Sci. 46 (2011), pp. 4199–4205.
- [5] M. Matsuura, T. Yokoi, Y. Ogura, K. Matsunaga, *Anharmonicity in grain boundary energy for Al: Thermodynamic integration with artificial-neural-network potential*, Scripta Mater., 236 (2023), 115685.
- [6] Qing Yin, Zhiqiang Wang, Rajiv Mishra, and Zhenhai Xia, *Atomic simulations of twist grain boundary structures and deformation behaviors in aluminum* AIP ADVANCES 7, 015040 (2017).
- [7] A. Otsuki, *Dissertation: Research on boundary energy of Al*, Kyoto Univ., 1990, in Japanese.

- [8] A. Otsuki, *Energies of [001] small angle grain boundaries in aluminum*, J. of Mater. Sci., 40 (2005), pp. 3219–23.
- [9] Saiyi Li, Liang Yang, Chunming Lai, *Atomistic simulations of energies for arbitrary grain boundaries. Part I: Model and validation* Comp. Mater. Sci., 161 (2019) 330–338.
- [10] R. Najafabadi, D. J. Srolovitz, and R. LeSar, *Thermodynamic and structural properties of [001] twist boundaries in gold*, J. Mater. Res., 6(1991), 999–1011.
- [11] Jian-Min Zhang, Xiu-Mei Wei, and Hong Xin, *Energy analysis for (111) twist grain boundary in noble metals*, Appl. Surf. Sci., 243 (2005) 1–6.
- [12] K. L. Merkle and L. J. Thompson, *High-Resolution Electron Microscopy of Twist and General Grain Boundaries* Phys. Rev. Lett., 83(1999), 556–559.
- [13] S. R. Nishitani, *Finite-temperature first-principles calculations of Al <100> symmetric tilt grain-boundary energy*, Phil. Mag., 101(2021), 622, <https://doi.org/10.1080/14786435.2020.1855371> .
- [14] M.A. Tschopp and D.L. McDowell, *Asymmetric tilt grain boundary structure and energy in copper and aluminium*, Phil. Mag. 87 (2007), pp. 3871–92.
- [15] W. Shockley and W.T. Read, *Quantitative predictions from dislocation models of crystal grain boundaries*, Phys. Rev. 75 (1949), p. 692.
- [16] K. Momma and F. Izumi, *VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis*, J. Appl. Cryst., 41 (2008), 653-658.
- [17] daddygongon, *Finite temperature VASP code*, https://github.com/daddygongon/ft_vasp, (on 2024/1/28 accessed).
- [18] H. Wang, M. Kohyama, S. Tanaka, and Y. Shihara, *Ab initio local energy and local stress: application to tilt and twist grain boundaries in Cu and Al*, J. Phys.: Condens. Matter. 25 (2013), p. 305006.
- [19] S. von Althaus, P. D. Haynes, K. Kaski, and A. P. Sutton *Are the Structures of Twist Grain Boundaries in Silicon Ordered at 0 K?*, Phys. Rev. Lett., 96 (2006), 055505.
- [20] D. Frenkel, A.J. Ladd, *New Monte Carlo method to compute the free energy of arbitrary solids. Application to the fcc and hcp phases of hard spheres*, J. Chem. Phys. 81 (7) (1984) 3188–3193.
- [21] G. Kresse and J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*, Phys. Rev. B 47 (1993), pp. 558–61.

- [22] G. Kresse and D. Joubert, *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*, Phys. Rev. B 59 (1999), pp. 1758–75.
- [23] J.P. Perdew and Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*, Phys. Rev. B 45 (1992), pp. 13244–9.
- [24] M. Methfessel and A.T. Paxton, *High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals*, Phys. Rev. B 40 (1989), pp. 3616–21.