

Al<100>小傾角ねじり粒界の有限温度第一原理計算

関西学院大・工
堀川恭平 西谷滋人

2022/09/15

1

1

イントロ I

第一原理計算

原子配置を入力として、
シュレディンガー方程式を解くことで
・系のエネルギーを計算。
・様々な物性を予測する。



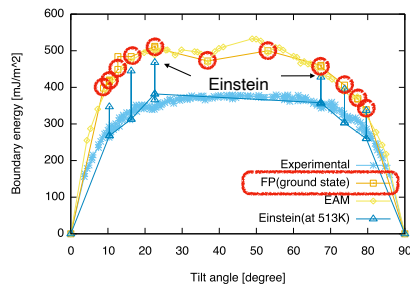
・OKを表す基底状態での計算結果。
・実際の実験結果との比較が困難。

2

2

イントロ II

- ・ Al の対称傾角粒界エネルギーを有限温度の第一原理計算で求める手法を西谷が開発[1].
- ・ 大槻の実験結果[2]と非常に良い一致を示した。



[1] S. R. Nishitani, "Finite-temperature first-principles calculations of Al <100> symmetric tilt grain-boundary energy", Phil. Mag. (2021), <https://doi.org/10.1080/14786435.2020.1855371>.

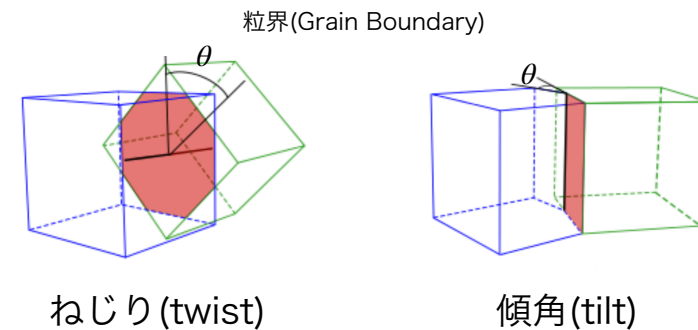
[2] 大槻徹, 「アルミニウムの粒界エネルギーに関する研究」, 京都大学学術情報リポジトリ, (1990)

- ・ 本研究では、この有限温度の第一原理計算手法を Al のねじり粒界を対象にして検討した。

3

3

手法 I (モデル)

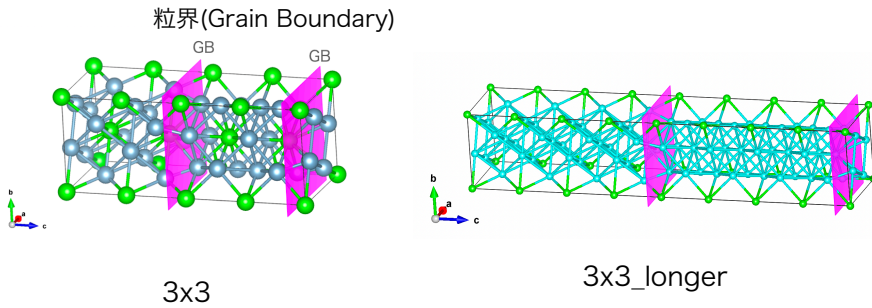


https://en.wikipedia.org/wiki/Grain_boundary

4

4

手法 I (モデル)



5

5

手法 II (VASP)

VASP(Vienna Ab initio Simulation Package)

- ・AIの擬ポテンシャルには, PAW, PBE法を使用.
- ・カットオフエネルギーはPOTCARのデフォルト.
- ・k-pointは, auto 50.

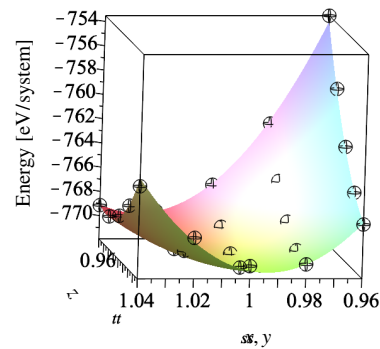
6

6

手法 III (構造緩和(relax))

有限温度の第一原理計算の前に
原子に力がかからない最適な配置を探す.
格子定数を変化させて, 3Dフィッティングする.

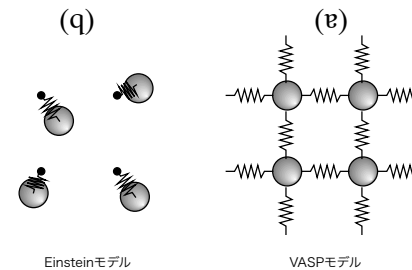
➔ 外部緩和



7

7

手法 IV (Einsteinモデル)



- ・現実
各原子がバネで繋がれている.
- ・Einstein
各原子をそれぞれ釘付けにした,
Einsteinモデルを考える.
→相互作用なし.

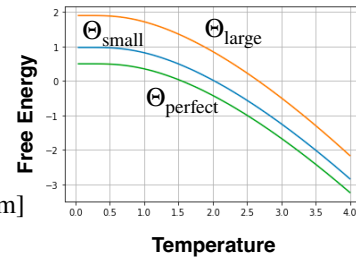
8

8

手法Ⅳ(Einsteinモデル)

Einsteinモデルを考えることで、
各サイトの自由エネルギーは、

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



で導出することができる。

$E_i^0(a)$, k_B , Θ_{ij} はそれぞれ、その体積での基底状態の欠陥エネルギー、ボルツマン定数、Einstein温度である。

9

9

手法Ⅳ(Einsteinモデル)

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

➡ k_{ij} が分かれば、自由エネルギーが導出できる。

h , ν_{ij} , m はそれぞれ、プランク定数、振動数、原子の質量である。

10

10

手法Ⅳ(Einsteinモデル)

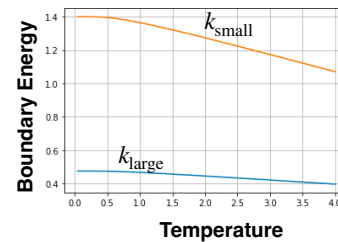
得られた自由エネルギーから欠陥エネルギーを以下の式で求め、

$$dE = F_{\text{boundary}} - r_{\text{atom}} \times F_{\text{perfect}} \text{ [eV/system]}$$

粒界エネルギーを導出する。

$$E_{\text{boundary}} = \frac{dE}{2A} \text{ [mJ/m}^2\text{]}$$

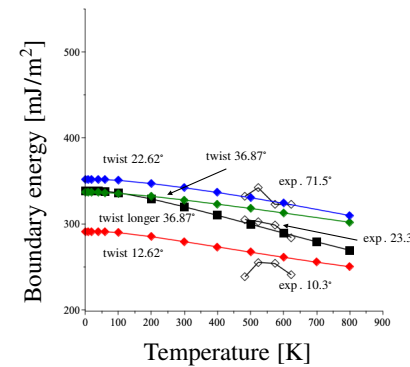
r_{atom} , A はそれぞれ、完全結晶との原子比、粒界の面積を表す。



11

11

結果と考察 I (温度依存性)



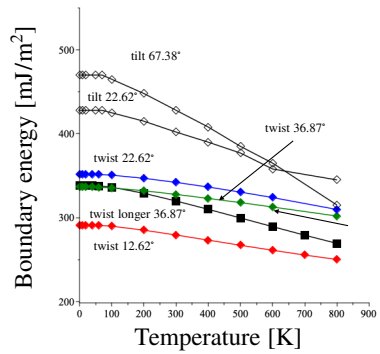
- ・実験結果[2]と良い一致。
- ・longerモデルでは、さらに良い一致。

ねじり粒界のエネルギーの温度依存性の計算と実験の比較。

12

12

結果と考察 I (温度依存性)



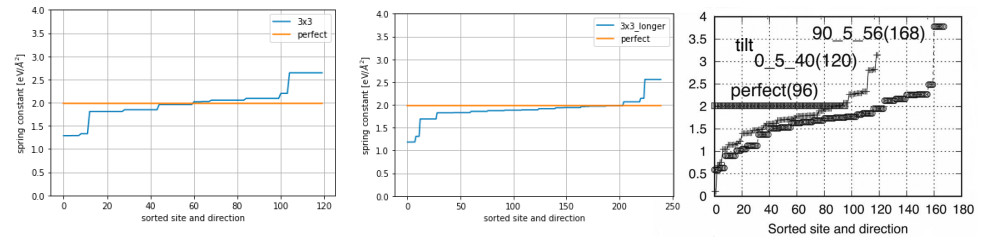
ねじり粒界と傾角粒界のエネルギーの温度依存性の比較。

- ねじり粒界では、傾角粒界と比較して
- ・温度依存性が小さい。
- ・OKでのエネルギーが小さい。

13

13

結果と考察 II (バネ定数分布 at 500K)

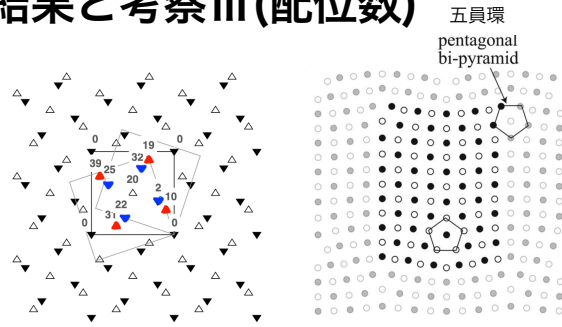


- ・ 1.3~2.7の値。
- ・ 分散は狭い。
- ・ 対称に分布。
- ・ 1.3~2.7の値。
- ・ 分散は狭い。
- ・ 低い値が多い。
- ・ 0~3.7の値。
- ・ 分散は広い。
- ・ 低い値が多い。

➡ ねじり粒界では、自由エネルギーが安定化して、温度依存性が小さい原因。

14

結果と考察 III (配位数)



ねじり粒界の原子配置の平面図。

傾角粒界の原子配置の平面図。

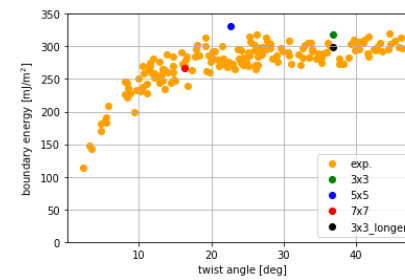
- ・ねじり粒界では、全ての粒界サイトで12配位。
- ・傾角粒界では、転位芯に対応する位置で10配位。

- 傾角粒界では、
- ・配位数の大きな変化によって、OKでのエネルギーが増大。
 - ・バネ定数が小さくなり、高温でエネルギーが減少。

15

15

結果と考察 IV (角度依存性 at 500K)



500Kにおけるねじり粒界のエネルギーの角度依存性の計算と実験[2]の比較。

- ・全ての角度で近い値。
- ・低角度で粒界エネルギーが低下。
- ・ $\theta = 22.62^\circ$ で有意に大きな値。
- ・longerモデルでエネルギー低下!

16

16

まとめ

Al<100>ねじり粒界に、有限温度の第一原理計算を行なったところ、

温度依存性

- ・実験結果[2]と良い一致.
- ・傾角粒界の計算結果[1]と比較して、依存性は小さい.
- ・Longerモデルでは、バネ定数が小さい値に分布したことで、依存性が増加.

17

17

まとめ

角度依存性

- ・近い値を示したが、有意に大きな値.
- ・longerモデルでは、エネルギーが低下し、より実験値に近い値.
- ・小さい角度もlongerモデルでシミュレーション.

18

18

参考

$$K_B = 8.617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$$

$$h = 4.136 \times 10^{-15} \text{ eV}$$

$$\text{\AA} = 10^{-10} \text{ m}$$

$$2 * \text{atan}(1/n) * 180 / \pi$$

19

19

参考

1eVは、1Vの電圧で1個の電子を加速する時に、電子が得る運動エネルギーの大きさ.

電子の電荷量は、 1.602×10^{-19} [C]である.

電子が1Vの電位差によって得るエネルギーは、 $1 \times 1.602 \times 10^{-19} = 1.602 \times 10^{-19}$ [J]

20

20