

1. 4. 積層欠陥の第一原理計算

関西学院大・理工・情報科学科 戸賀瀬健介, 山下裕二郎, 正木 佳宏, 山本洋佑, 西谷滋人

1. はじめに

本研究では, fcc 鉄の積層欠陥エネルギーへの添加元素の影響を第一原理計算から求める試みを紹介する. 第一原理計算は, 原子の格子モデルから電子構造を計算して, 系のエネルギーを精確にもとめる強力な手法である. しかし, 材料の機械的性質を支配している転位の計算に適用された例は少ない. 電子エネルギーを計算する第一原理計算では, 計算の精度と速度を上げるため, 周期的境界条件が不可欠である. これを転位の計算に適用するには, 原子の周期を崩さず境界で力がキャンセルするように, 四重極子のような構成が不可欠となり, 扱える独立な原子系の大きさが制限されてしまう.

一方, 原子間ポテンシャルを用いた計算では信頼できる精度が原理的に得られない. 添加元素の影響などは原子間ポテンシャルを構築する際のフィッティングパラメータとなっているからである. モデルポテンシャルを用いた大規模なシミュレーションの計算は可能であるが, 材料の開発現場で要求されるような Fe 母相や添加元素を具体的に指定して機械的性質に与える影響を理論的に求めることは非常に難しい. そこで, 第一原理計算の周期的境界条件を緩やかにして, 大きな原子系で境界の原子に不均一な力を加えて, 第一原理から計算する Flexible 境界条件のコード開発が進行している. 残念ながら一般利用出来るにはもう少し時間がかかる[1-3].

以上述べたように, 転位運動の直接シミュレーションから, 転位と添加元素の直積的な相互作用を見積もることは現段階では困難である. しかし, 実際の転位の塑性変形に寄与している添加元素の影響を探ることは可能と考えられる. これは, 拡張転位を支配する積層欠陥エネルギーに与える添

加元素の影響を精密に計算することによって可能となる. 本研究では面欠陥の第一原理計算を通して, 拡張転位の挙動を支配する積層欠陥エネルギーを見積もる計算を行った. 最初に我々が別の研究で行った, 化合物半導体および Si 中での計算を紹介する. これは積層欠陥エネルギーおよび添加元素が与える影響について計算が実験と整合性のある結果を与えた例である. また, 金属系の代表として Al, Cu での計算結果を示す. これらの経験に基づいて計算モデルを立て, fcc 鉄で行った結果を最後に示す.

2. 第一原理計算

本研究では, 平面波基底擬ポテンシャル法の汎用コードである VASP(Vienna Ab Initio Simulation Package)を用いた[5-7]. また, 長周期の積層構造のモデル作成には視覚的で直感的な操作が可能なプリプロセッサの Medea を用いた[8]. 電子の交換相関相互作用には GGA (Generalized Gradient Approximation)を[9], 擬ポテンシャルには PAW(Projector Augmented Wave)法を用いている[10]. エネルギーカットオフとしては, 半導体の計算では 1000 eV 必要だが, Al, Cu, Fe などの金属系合金の計算では 400eV にとった. さらに, Fe の計算では spin polarized の条件で行った.

3. 半導体での計算結果

i) cubic-hexagonal エネルギー差

周知の通り, fcc 構造の積層周期 ABCABC... が, 積層欠陥が入ることによって, 図1に示した通りの乱れを生じる. この領域では CACA という hcp 構造を取っている. そこで, hcp 構造と fcc 構造を効率よく表示するために, ABC の並びの代わりに

hexagonal 的か cubic 的かで h と c の表記を使う。前後の積層周期によって 1 レイヤーごとに表示できる。そうすると積層欠陥では h 的な構造が 2 周期分存在すると捉えることができる。

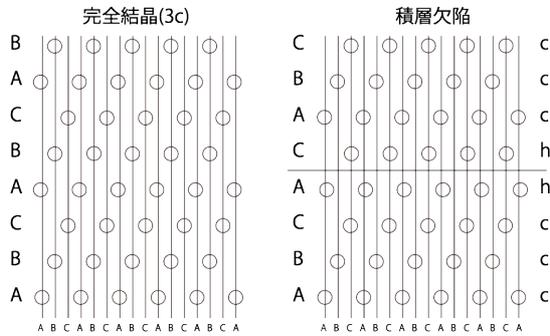


図1. Fcc 構造中に積層欠陥が入った場合の積層周期の変化. ABC の表記から h, c 表記にすることで積層順序が明確となる。

以上のような単純なモデルから直感的に hcp 構造と fcc 構造とのエネルギー差と積層欠陥エネルギーには相関があることが予測される。四面体構造をもつ化合物半導体でも、fcc の代わりに Zincblende 構造が、hcp の代わりに Wurtzite 構造が対応するが、多くの系において密接な相関があることが調べられている。図2は、実験的に得られた化合物半導体の積層欠陥エネルギーと、我々が求めた Zincblende-Wurtzite 構造エネルギー差の計算値との相関を示している。積層欠陥エネルギーは電子顕微鏡観察の部分転位の幅を、weak-beam 法あるいは高分解能像から求めている[11]。計算値は我々が VASP で求めた結果である。Zincblende と Wurtzite 構造の安定性に対する計算結果は CdTe を除いて実験結果を再現している。この構造エネルギー差と積層欠陥エネルギーとは正の相関を示しており、これらの値の間に線形近似が成り立つことを期待させる。ところが、その相関はそれほど高くない。これは、積層間の相互作用が単純な2層間の短距離の相互作用だけで決まるわけではないことを示唆している。

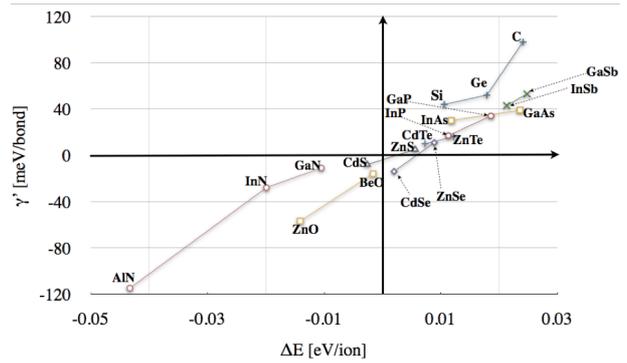


図2. 化合物半導体の積層欠陥エネルギーの実験値と Zincblende-Wurtzite 構造エネルギー差の計算値との相関。

ii) Si 中の P による積層欠陥エネルギーの変化

半導体 Si 中に P がドーパされると積層欠陥エネルギーが低下するという電子顕微鏡観察結果が大野らによって最近報告された[12]。この現象を説明するためにおこなった計算結果を詳述する。まず単純に Zincblende 構造, Wurtzite 構造の中の一原子を P で置換した結果を示す。1 行目が Wurtzite 構造の純 Si(E_{W-Si})と Zincblende 構造の純 Si(E_{ZB-Si})のエネルギー差である。一方、2行目はそれぞれに P を一原子置き換えた時のエネルギー差を示している。これからわかるとおり、P を添加したほうが、積層欠陥エネルギーが 0.07eV/Layer 程度減少する。

表1 純粋な Si で P 一原子を置換したモデルの Zincblende 構造, Wurtzite 構造のエネルギー差。

| | ΔE [eV] |
|------------------------------|-----------------|
| $E_{W-Si} - E_{ZB-Si}$ | 0.1330 |
| $E_{W-Si(P)} - E_{ZB-Si(P)}$ | 0.0635 |

次に Zincblende 構造の Si の中に intrinsic な積層欠陥を入れたモデルを構築した。これは半導体で考えられる glide set と shuffle set の積層欠陥のうち、四面体配位を崩さない、glide set の積層欠陥に相当する。その様子を図3の左パネルに示した。周期性を保つように16層をとり、No.9-10お

よび No.11-12の2層が h 的な構造, つまり積層欠陥の位置となっている. このそれぞれの原子を P に置き換えてエネルギーを計算すると図3の右パネルのような結果が得られた. 基準エネルギーを P が何も入っていない状態でのモデルとしている. この結果から明らかなように, P は積層欠陥部に入りやすく, しかも積層欠陥エネルギーを 0.12eV/layer 程度も下げていることを示唆している.

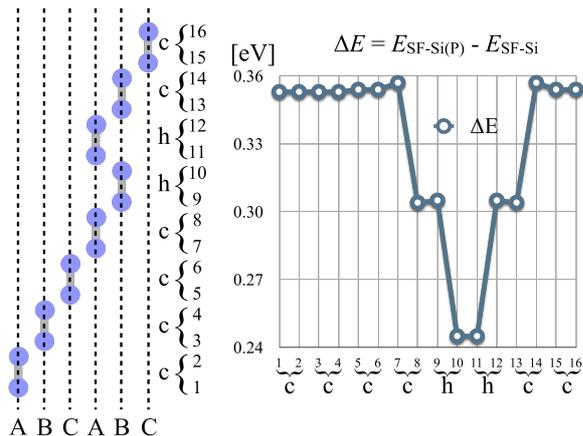


図3. Si 半導体の積層欠陥モデルの模式図と, 各層の原子を P に置換した場合のエネルギー変化.

これまで示した結果は1原子層すべてを置換させたようなモデルであり, P が含まれる層の P 濃度は 100%である. 現実の結晶では P 濃度がより低いことが見込まれる. そこで, よりの濃度の低いモデルを作るため, ユニットセルの底面積を 2x2 と広げた. これによって, 1原子層あたり25%が P に置換したモデルとなる. 代表的な完全結晶, 積層欠陥の原子位置として, 図3の左パネルの No.1-site と No.11-site に置換した結果を表2に示した. これによると, 1-site と 11-site のエネルギーを比較すると, P 濃度25%でも明らかに 11-site が低くなっており, この層に優先的に入ることを示している. また, 積層欠陥エネルギーが低くなることを示唆している. この計算結果は実験結果を裏付けるものである.

表2 拡張面積モデルによる P を一原子置換した積層欠陥モデルのエネルギー差(単位 eV).

| P が含まれる層の P 濃度 | P 濃度 25% | P 濃度 100% |
|----------------|----------|-----------|
| 11-site | 0.2622 | 0.2453 |
| 1-site | 0.3211 | 0.3528 |

Si 中の P の影響をまとめると次のとおりである.

1. Zincblende と Wurtzite 構造のエネルギー差は積層欠陥エネルギーと相関があるが, 比例関係ではない.
2. 積層欠陥を含んだ系で各層の Si を P と置換えたモデルの第一原理エネルギー計算は, 実験的に得られている積層欠陥エネルギーの変化を再現している.
3. このような傾向は, より簡単なモデルである, Zincblende と Wurtzite 構造の完全結晶の一原子を不純物に置換したモデルによってもエネルギー差を見積もることができる.

4. Al, Cu における c-h 積層比へのエネルギー依存性

ダイヤモンド構造での Zincblende と Wurtzite とのエネルギー差が積層欠陥エネルギーと相関が低い理由を示すために Al, Cu において仮想的な c, h 周期のモデルを作って検証を行った. c-層と h-層が周期的に並んだ構造を有する多形の 3C, 2H, 4H の積層モデルを図3に示した.

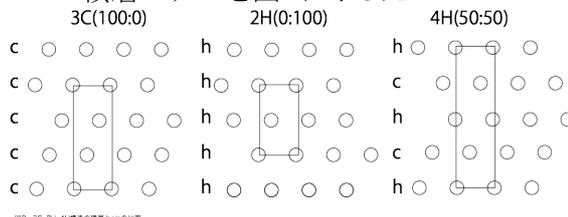


図2 3C, 2H, 4H構造の積層比の比率

図4. 3C, 2H, 4H の積層モデル

これらの格子モデルを用いて, Al, Cu について第一原理計算を行った. Cu の結果を図5に示した. 点で示した値は, 各構造での1原子あたりの

エネルギーである。横軸には、積層周期の比率に従った位置を示している。すなわち、4H は完全な fcc 構造(3C)と hcp 構造(2H)とのちょうど真ん中に、6H は 2:1, 8H は 3:1 の位置である。これらの結果は 3C と 2H を結んだ直線上にほぼ並んでおり、h と c が線形に近似できることを意味している。さらにこれらのエネルギーから求めた双晶界面エネルギーは 22mJ/m^2 となり、ほぼ一定の結果を与える。一方、Al の結果は図6に示したようになる。2H 構造から求めた値は 60mJ/m^2 となる。Cu, Al の積層欠陥エネルギーの実験値はそれぞれ 45, 200mJ/m^2 である[13]。図1から積層欠陥では、h 周期が 2 層あるとして線形近似すると 44, 160mJ/m^2 と見積もることができ、比較的満足のいく推測値が得られる。

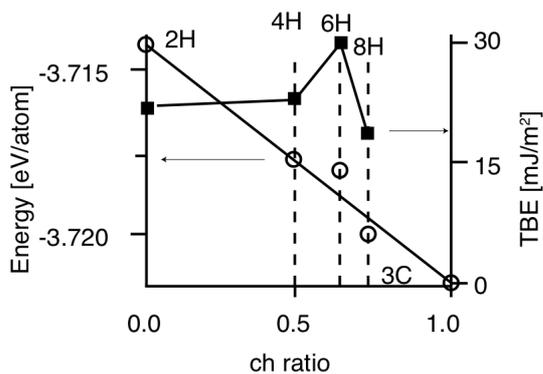


図5. Cu の多形のエネルギーとその値から見積もった双晶界面エネルギー(TBE).

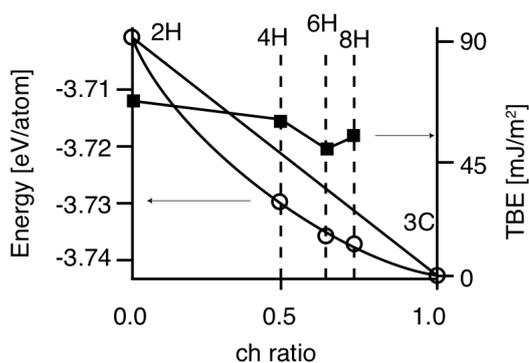


図6. Al の多形のエネルギーとその値から見積もった双晶界面エネルギー(TBE).

しかし、Al では 2H と 3C とを直線で結んだ線形近似から相当離れた値となっていることがわかる。

正しくは、3C に近い領域での接線から見積もるべきである。これが化合物半導体で Zincblende と Wurtzite 構造のエネルギー差と積層欠陥エネルギーとの間の相関があまり高くなかった原因で、化合物によって層間の相互作用のおよぶ範囲に違いがあることを示唆している。

5. Fe の場合の困難さ

Fe においても金属系である Al や Cu と同様の見積りができそうであるが、Fe に特有の2つの点からそれを困難にしている。それは、1) 安定相が bcc であり転位構造モデルが難しいこと、2) 磁性の効果が大きく第一原理計算に困難が生じることである。ここではこれらの研究の現状について簡単にまとめておく。ただし、次の章で示すように、この困難さを回避して fcc-Fe で添加元素が積層欠陥エネルギーに与える影響を見積もることは可能である。2) の第一原理計算に対する磁性の効果に関しては、電子の交換相関相互作用に GGA (Generalized Gradient Approximation) を採用することによって劇的に改善されている。図7に示したとおり、我々の計算でも spin-polarized 計算によって、基底状態が強磁性(Ferromagnetic)の bcc 構造となることが再現出来ている。

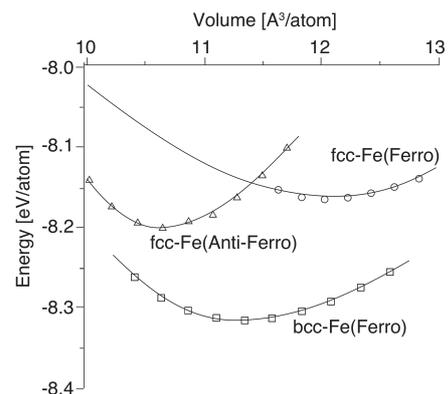


図7. Fe の各種原子並びに磁気構造の違いによる体積エネルギー変化の計算結果。

一方、1) の bcc の積層欠陥や転位芯の構造、それらが機械的性質に及ぼす影響は古くから議論されてきている。初期の研究は竹内によってまと

められている[14-15]. このころから bcc 金属の転位芯の構造が問題となっていた. 最近の計算機シミュレーションの報告では, 渡辺が EAM ポテンシャルを用いて系統的におこない[16], 一方, 第一原理計算からは, Yan や森らによって{110}面上の γ -surface が計算されている[17-18]. しかしそこからは転位の拡張が起こっているかどうかの指摘は見当たらない. 一方, 実験的には, 最近の総説においても bcc 金属では, 転位の拡張や特別な芯構造を考える必要がないと指摘されている[19-20]. また, 転位芯の拡張が影響している1つの証拠とされてきた降伏応力の方位異方性は, 外部応力の負荷によって引き起こされるとする報告が Vitek らのグループから最近なされている[21-22]. いずれにしろ, 十分に大きな原子系での第一原理計算によって, 工業的に重要な bcc 系の降伏応力の起源を明らかにすることが必要であろう.

5. fcc 鉄の積層欠陥エネルギーへの添加元素の影響

ダイヤモンド構造のSiにPを加えた計算の類推から, fcc鉄の基底状態がbcc構造であるにもかかわらず, 仮想的なfcc構造に添加元素を加えることで, 積層欠陥エネルギーへの添加元素の影響を次のような論理によって見積もることができる. 3Cと2Hの構造の1原子を添加元素に置き換えた結晶モデルを考える. それぞれのエネルギーを E'_{hcp} , E'_{fcc} とするとそれぞれの純粋なhcp, fcc構造でのエネルギー E_{hcp} , E_{fcc} と, 不純物が入ることによるエネルギー $E^A_{\text{in hcp}}$ と $E^A_{\text{in fcc}}$ とからなる. したがって, このエネルギー差 γ' は式(1)のように変形されて純粋なhcpとfccのエネルギー差 γ_0 と, 添加元素によるエネルギー差 $d\gamma$ との和に分解することができる.

$$\begin{aligned} \gamma' &= E'_{\text{hcp}} - E'_{\text{fcc}} \\ &= (E^A_{\text{in hcp}} + E_{\text{hcp}}) - (E^A_{\text{in fcc}} + E_{\text{fcc}}) \\ &= (E^A_{\text{in hcp}} - E^A_{\text{in fcc}}) + (E_{\text{hcp}} - E_{\text{fcc}}) \\ &= \delta\gamma + \gamma_0 \end{aligned} \quad (1)$$

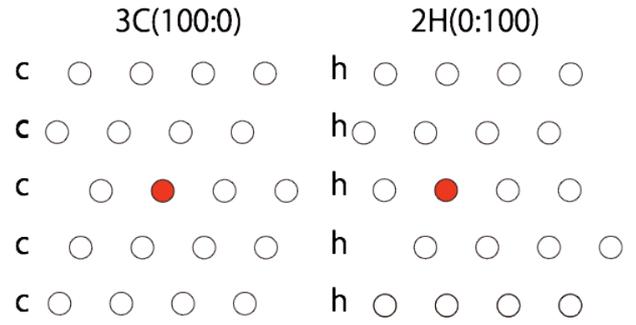


図8. Fcc 構造と hcp 構造に固溶元素を入れた構造モデル.

この計算式にしたがって, 図8に示したようなhcp, fcc構造に添加元素を加えたモデルを計算した. 図9はこの計算結果を模式的に示しており, 純粋なfcc構造のエネルギーを E_{fcc} , 添加元素を入れた構造を E'_{hcp} , E'_{fcc} で示した. 添加した原子のエネルギーは同じなので, 両構造共にキャンセルする. つまり, fccのエネルギーの上がり具合と, hcpのエネルギーの上がり具合を比べれば, たとえ基本となる $\gamma_0 = E_{\text{hcp}} - E_{\text{fcc}}$ が再現されていなくとも, 添加元素による積層欠陥エネルギーの変化動向を予測することが可能と期待できる.

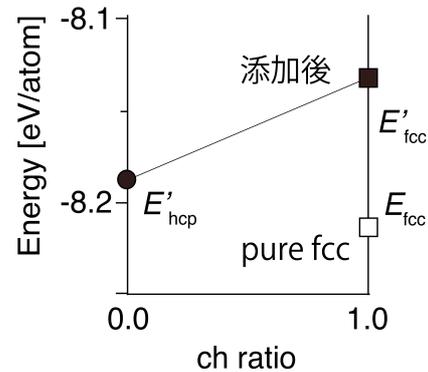


図9. hcp構造とfcc構造で完全結晶と添加元素を入れた場合のエネルギー変化の模式図.

このようにして求めた結果を図10に示した. すべての結果はfcc構造の純粋なFeを基準にとっており, 黒丸がhcp構造を, 黒四角がfcc構造を示している. 横軸には, それぞれ添加した元素を取っている. hcpよりもfccの計算値が高い元素では, 積

層欠陥エネルギー γ が減少し、逆にhcpよりもfccの計算値が低い元素では、 γ が増加することが期待できる。これによると、 γ は、Ti、V、Crで増加が、P、Mn、Co、Ni、Ptで変化は無く、その他では減少することが期待される。

6. 結言

化合物半導体およびSiでの第一原理計算では、積層欠陥に対する添加元素の影響は、実験結果を再現している。同様のモデルを用いてfcc-hcp鉄の構造エネルギー差から添加元素による積層欠陥エネルギーの変化を求めた。その結果、積層欠陥エネルギーはTi、V、Crで増加、P、Mn、Co、Ni、Ptで変化は無く、Be、Na、Mg、S、Cu、Zn、Ag、Auでは増加することが期待される。

bcc構造とfcc構造の比較では、よく知られているとおり、状態図中の γ 領域の変化に対応しているはずである。一方、hcpとfccの添加元素の影響は、 ϵ 相と γ 相との安定性として石田らによってデータがまとめられており、積層欠陥エネルギー、周期律との高い相関が報告されている[23]。しかし、本

研究で得られた γ の傾向とは少しずれており、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、CuとV字型に変化し、Mnでは減少、Cr、Coでは影響がなく、そのほかでは増加する傾向を示している。

本計算では以下の2点を無視している。すなわち、

1. Fe中でfcc構造を安定化させるために入れている元素との相互作用が考慮されていない。
2. 状態図中でのfcc-hcp安定化の様子は有限温度での計算であるため、ここでは考慮していない振動エネルギー効果、体積膨張効果を加える必要がある。

今後、これらの影響を取り入れて計算を進め、実験データとのより詳細な比較検討を進める必要がある。

参考文献

- [1] D. R. Trinkle, Phys. Rev. B, **78** (2008), 014110.
- [2] C. Woodward, D. R. Trinkle, L. G. Hector, Jr., and D. L. Olmsted, Phys. Rev. Lett., **100**(2008), 045507.

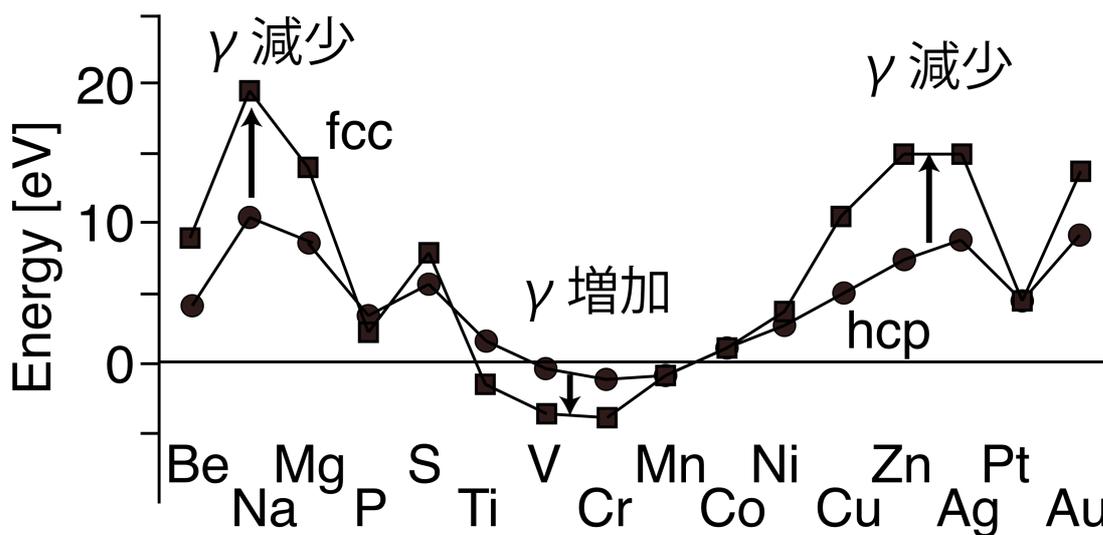


図10. Hcp構造とfcc構造で完全結晶と添加元素を入れた場合のエネルギー変化から予想される添加元素による積層欠陥エネルギーの変化予測。

- [3] K. Ohsawa, E. Kuramoto, and T. Suzuki, *Phil. Mag. A*, 74 (1996), 431-449.
- [4] G. Kresse and J. Hafner: *Phys. Rev. B*, 47(1993), 558-561.
- [5] G. Kresse and J. Hafner, *Phys. Rev. B*, 49(1994), 14251-14269.
- [6] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comp. Mat. Sci.*, 6(1996), 15-50.
- [7] G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B*, 54(1996) 11169-11186.
- [8] <http://www.materialsdesign.com/>
- [9] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 45(1992), 13244-13249.
- [10] G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B*, 59(1999), 1758-1775.
- [11] S. Takeuchi and K. Suzuki, *phys. stat. sol.* (a), 171 (1999), 99-103.
- [12] Y. Ohno, T. Taishi, Y. Tokumoto, and I. Yonenaga, *J. Appl. Phys.*, 108(2010), 073514.
- [13] 高村仁一,「材料強度の基礎」, 1999 (京大), p102.
- [14] S. Takeuchi, E. Furubayashi, and T. Taoka, *Acta Metal.*, 15 (1967),1179-1191.
- [15] 竹内伸, 日本金属学会会報, 7 (1968), 14-26.
- [16] R. Watanabe, *Strangth, Fracture and Complexity*, 5 (2007), 13-25.
- [17] Jia-An Yan, Chong-Yu Wang, and Shan-Ying Wang, *Phys. Rev. B*, 70(2004), 174105.
- [18] 森 英喜, 君塚 肇, 尾方成信, 日本金属学会誌, 73(2009),595-600.
- [19] 鈴木敬愛, 竹内伸, まてりあ, 40(2001),164.
- [20] 鈴木敬愛, 「21世紀の格子欠陥研究に残された課題」, (2003 吉岡書店),15-33.
- [21] K. Ito and V. Vitek, *Multiscale Modelling of Materials*, 538 (1999 MRS) p.87.
- [22] 伊藤和博, 「21世紀の格子欠陥研究に残された課題」, (2003 吉岡書店),47-53.
- [23] 石田清仁, 西沢泰二, 日本金属学会誌, 36(1972), 1238-1245.