

# 『はじめてのVASP 原理から使用法、適用例まで』

関西学院大学・理工学部 西谷滋人

平成 23 年 10 月 28 日

第一原理計算は計算結果の信頼性と、ユーザインターフェースが近年格段に向上したことから、一般の研究者、技術者がちょっとしたアイデアを試すことができる手軽な計算ツールとなりつつある。どれだけお手軽で、どれだけ有用かをこの講演でお伝えすることを目的としている。また、実際の材料開発においてモデルをどのように作るか、起こりがちなトラブル・間違いへの対策をいくつかの具体的な事例で紹介する。

## 1 具体的な適用例

## 1.1 ZrCr<sub>2</sub> Laves 相の phonon 計算による高温安定性

### 1.1.1 ZrCr<sub>2</sub> Laves 相

水素吸蔵材や高温での硬度を保つ材料の一つとして、Laves 相は注目されている。Laves 相は、200 を上回る A-B 二元合金系の AB<sub>2</sub> 組成でできる金属間化合物の一つであり、その成因が構成原子の原子半径比に強く依存した最密充填構造である。本節では典型的な AB<sub>2</sub> 型の構造を形成する ZrCr<sub>2</sub> Laves 相を取り扱う。図 1 に示した通り ZrCr<sub>2</sub> Laves 相は MgCu<sub>2</sub>(C14) 型, MgZn<sub>2</sub>(C15) 型, MgNi<sub>2</sub>(C36) 型という 3 つの構造をとり、図 2 のように高温になるにつれ C15 → C36 → C14 と最安定構造が遷移することが確認されている [1]。

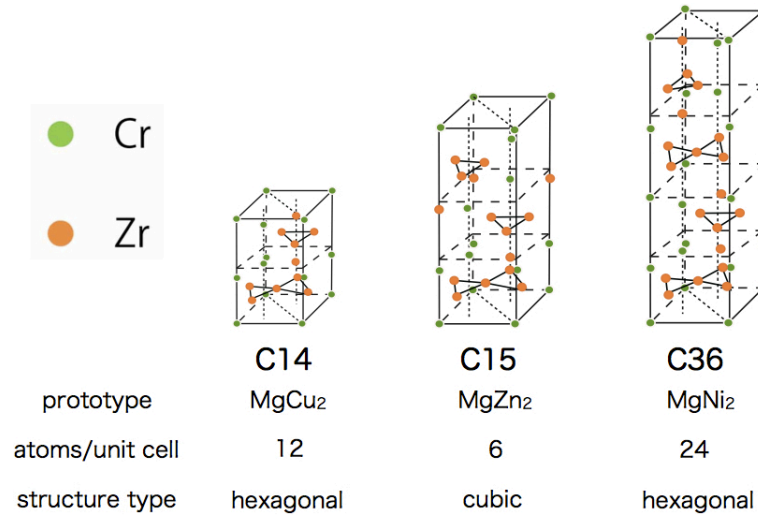


図 1: ZrCr<sub>2</sub> Laves 相の各積層構造。

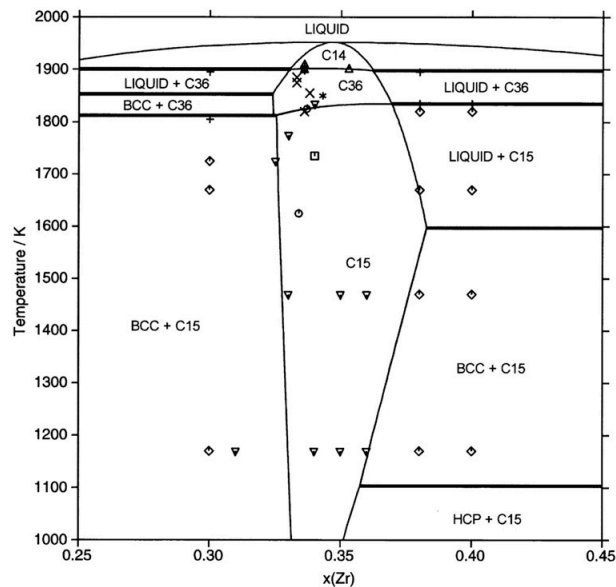


図 2: Zr-Cr 二元系状態図。

### 1.1.2 有限温度における相安定性

**背景** 上述したように、 $\text{ZrCr}_2$  Laves 相は温度域によって最安定構造が異なることが実験的に知られている。この各温度域ごとの最安定構造を議論するにあたり、支配的要因として各多形における自由エネルギーが考えられる。本節では、有限温度効果を加味した第一原理計算から算出した、 $\text{ZrCr}_2$  Laves 相の多形における自由エネルギーを報告する。

**手法** 手法については、後に詳述するが、まず原子を調和振動子とみなす。そしてフォノン分散曲線からフォノン状態密度を導出し、熱振動効果を加味した有限温度の自由エネルギーを求めた。ただし、C36 に含まれる単位胞あたりの原子数が多く、計算時間も長時間に及ぶため、計算精度をやや低く設定しており、さらに熱膨張も取り入れていない。

**結果** 図 3 の両図は C15 を基準とした各相の自由エネルギー差を示している。図 3(a) は実験的に報告されている格子定数を各モデルに適用し、自由エネルギーを計算した。一方、図 3(b) は VASP で構造最適化を行った後、自由エネルギーを算出している。図 3(a) において、高温になるにつれ C15 から C14 へ安定相が変化するという点で、実験結果と整合している。しかし 1800~1900 K において、C36 が最安定構造であるという実験結果を再現するには至らなかった。また図 3(b) においては、全温度域で C15 が最安定構造となり、C15→C36、C36→C14 の相変態を再現することは出来なかった。しかし高温になるにつれ C14 が安定化するという傾向は、図 3(a) と一致しており、状態図とも整合している。

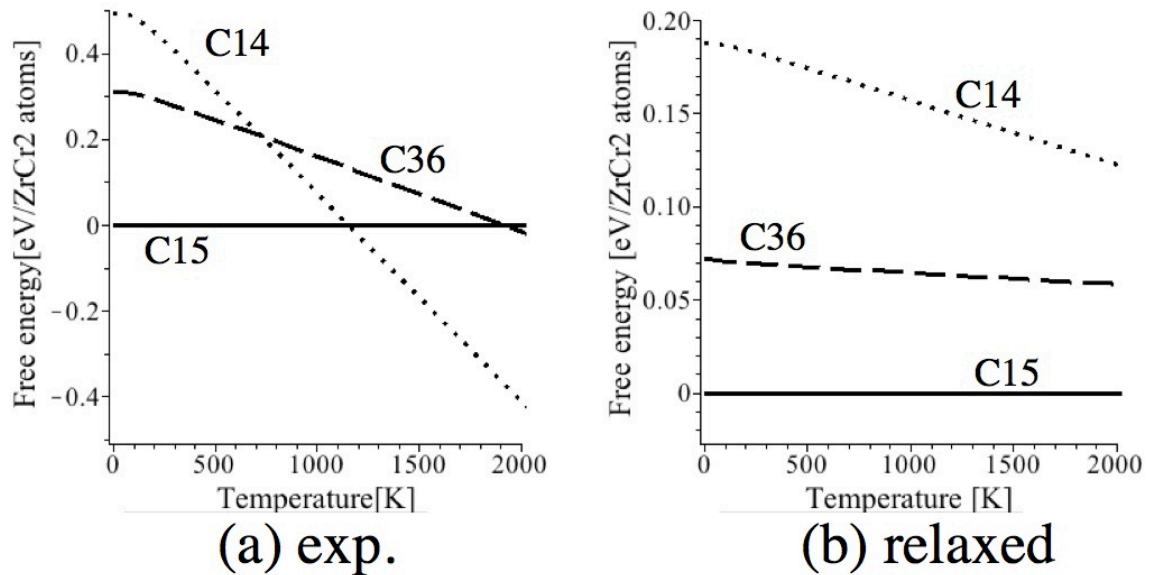


図 3: 有限温度における  $\text{ZrCr}_2$  Laves 相の自由エネルギー差。

## 参考文献

- [1] J. Pavlu, J. Vrestal, M. Sob, "Stability of Laves Phases in the CrZr System", CALPHAD-COMPUTER COUPLING OF PHASE DIAGRAMS AND THERMOCHEMISTRY, 2009.

## 1.2 SiC 表面における C 原子の活性化エネルギー

### 1.2.1 準安定溶媒エピタキシーで生成された 4H-SiC 単結晶における {0001} 表面

現在 SiC のバルク成長には気相成長法が主に使用されており、原理的に低欠陥な結晶作成が可能な液相成長法の開発は困難と考えられてきた。ところが、高品質の SiC 単結晶を生成する成長手法が、関学大金子らによって開発された。この準安定溶媒エピタキシー (Metastable Solvent Epitaxy) と呼ばれるプロセスでは、4H-SiC を基板、3C-SiC を原料板として使用し、その間に溶媒として液体 Si の薄膜を挟み込んだサンドイッチ構成をとる。

図 4 に示した通り、MSE で生成された 4H-SiC 単結晶の {0001} 面の形状に差異が見られる。Si 原子で形成される (0001) 面 (図 4(a) Si-face) か、Si 修飾された C 原子で形成される (000-1) 面 (図 4(b) C-face) かに起因し、C-face は Si-face に比べて極端にステップが少ない。この両面における各ステップの高さは等しく、C-face はフラットな表面となっている一方、Si-face には多くのステップが存在する。

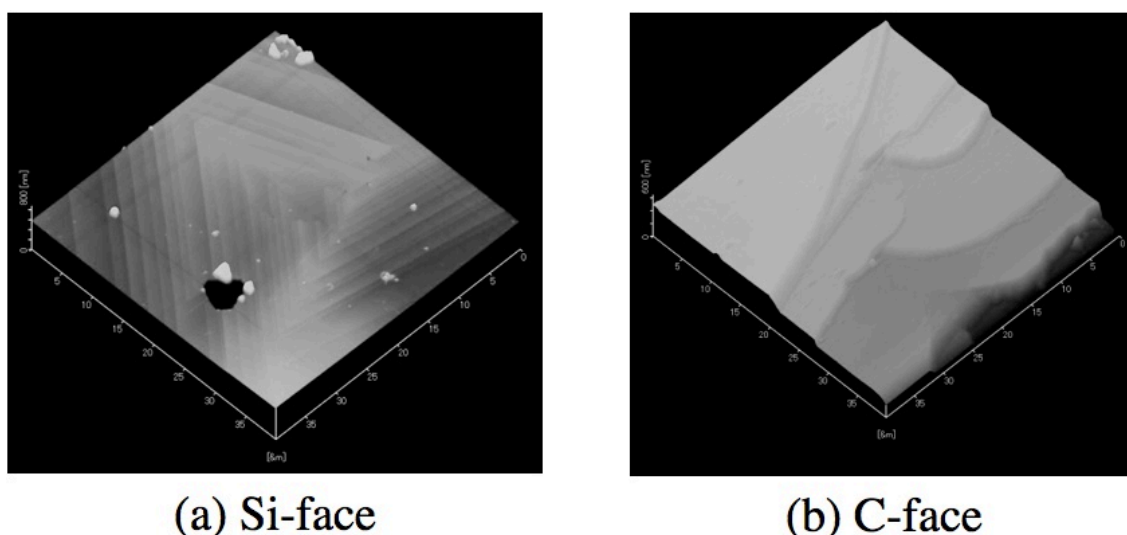


図 4: 4H-SiC の (a) Si-face (b) C-face における C 原子の吸着位置。

### 1.2.2 4H-SiC の {0001} 面における C 原子の拡散経路

**背景** MSE において両界面が接する環境相は、微量の C 原子が拡散してる液体 Si 薄膜であり、差異はない。そこで両界面における C 原子の吸着頻度、及び核生成頻度を等価と仮定すると、両面の形状は、吸着した C 原子の表面拡散速度に依存すると考えられる。本節では、結晶表面に C 原子を吸着させ、吸着位置別の活性化エネルギーから求めた表面拡散経路を紹介する。

**手法** 実験は固液界面での反応であるが、計算は真空との界面を想定した。図 5(a) の Si-face、及び (b) の C-face で特徴的な 3 点を取り、C 原子を付着させたモデルを作成した。第一原理計算は表面を固定し、付着させた C 原子の位置を縦方向に振り、安定位置を求めた。そしてこれらの値からそれぞれの表面拡散経路の活性化エネルギーを求めた。

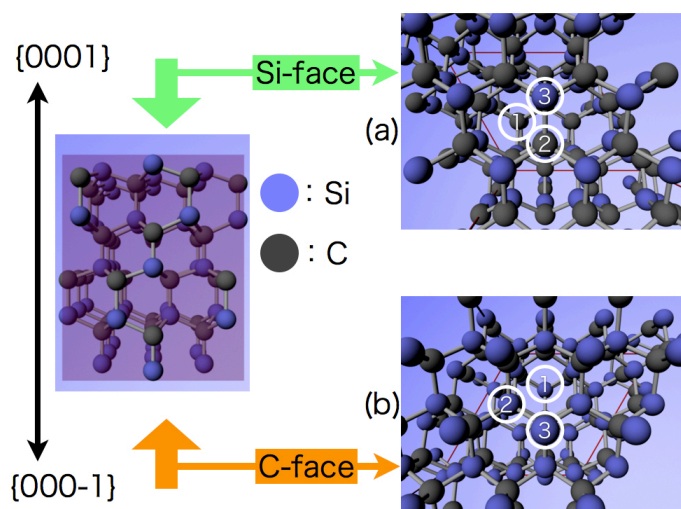


図 5: 4H-SiC の (a) Si-face (b) C-face における C 原子の吸着位置.

結果 図 6 は Si-face, C-face における C 原子が拡散する際の活性化エネルギーの模式図である. ここでは, 両面においてもサイト 3 はエネルギーレベルが高く, C 原子は  $2 \rightarrow 1 \rightarrow 2 \rightarrow 1$  のようにサイト 3 を通らずに, 拡散すると予想される. また Si-face および C-face 共に, 拡散経路における活性化エネルギーは小さく, 高速に拡散する事が期待される. 特に, C-face 側ではエネルギーバリアがほとんどなく, さらに等価な拡散経路が多数存在するため, 高速な拡散が期待でき, 表面に付着した原子は即座にキンクに運ばれると予想できる.

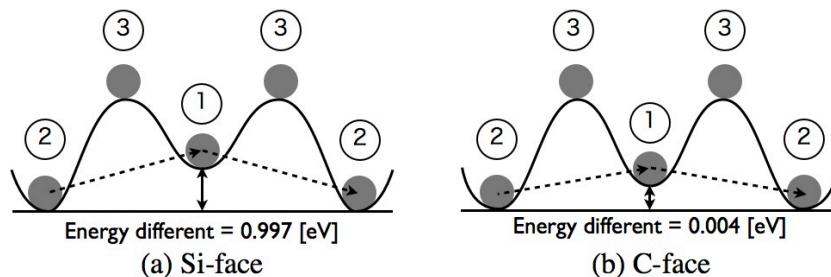


図 6: (a)Si-face (b)C-face での C 原子の活性化エネルギーの模式図.

### 1.3 SiC 結晶多形における熱膨張率

背景 1.1 節では,  $\text{ZrCr}_2$  Laves 相の各格子モデルに対する自由エネルギーを算出し, 有限温度における相安定性を示した. しかし, 実験結果と計算結果で, 一部整合しない点が見受けられた. この一因として熱膨張を考慮していないことが考えられる.

相安定性の議論の際, 自由エネルギー算出に用いた MedeA-Phonon は, 熱振動効果を加味するものの, 熱膨張は取り入れることができない. 本節では 3C, 4H-SiC を計算対象とし, この MedeA-Phonon を使って, 作為的な格子定数変化から, ある温度域での最安定構造を求めることで, 算出した熱膨張率を紹介する.

手法 3C-SiC は  $c/a$  比が 1 となり, 立方晶を形成する. それに対し, 4H-SiC は, VASP で構造最適化を行うと,  $c/a$  比が 3.10 となる. したがって熱膨張を議論する際, 3C-SiC は  $a$  軸,  $c$  軸方向に等倍率な線形膨張を考えればよいが, 4H-SiC は  $a$  軸と  $c$  軸の線形膨張率が異なる.

今回利用した MedeA-Phonon は一定体積のもと, 系の自由エネルギーの温度依存性を計算する. そこで 3C-SiC は  $a$  軸,  $c$  軸方向に等倍率で格子定数を変化させ, 各モデルの自由エネルギーを求め, 各温度での最適な構造を検証し, 熱膨張率を求めた. 4H-SiC は  $a$  軸,  $c$  軸方向を別々に格子定数を変化させ, 各温度における自由エネルギーの格子定数依存性を表すエネルギーサーフェイスを描いた. そしてその極小値をとる格子定数を算出し, 各温度における最適なモデルを求めることから,  $a$  軸,  $c$  軸各々に対する線形膨張率の温度依存性を求めた.

結果 図 7 は各温度における 3C-SiC の自由エネルギーの格子定数依存性を示している. 横軸とした  $a/a_0$  における,  $a_0$  は零点振動を加味していない基底状態における格子定数,  $a$  はある温度における最適な構造の格子定数を示している. 各温度の自由エネルギー曲線における極小値は, 平衡格子定数における自由エネルギーを示している. これによると温度の上昇とともに, 平衡格子定数も増加し, 熱膨張を再現している.

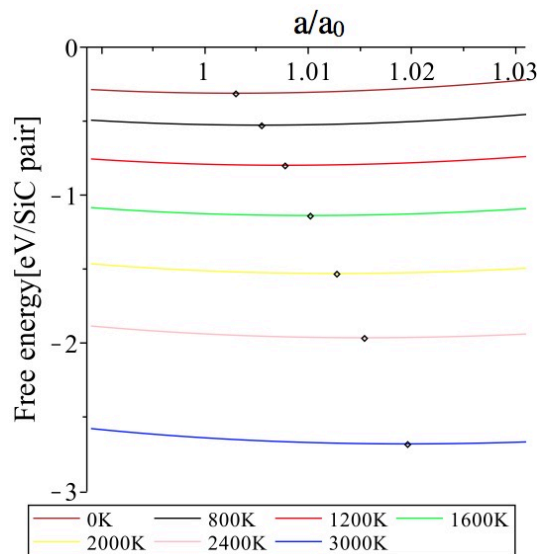


図 7: 各温度における 3C-SiC の自由エネルギーの格子依存性.

一方, 図 8 は各温度における 4H-SiC の自由エネルギーの  $a$  軸,  $c$  軸の依存性を示している. すべての温度域において, 基底状態における平衡格子定数 ( $(a/a_0, c/c_0)=(1.0, 1.0)$ ) を青点,



(a)500K (b)1000K (c)1500K における平衡格子定数を赤点で示している。こちらも 3C-SiC と同様に、温度上昇とともに平衡格子定数が推移し、熱膨張を再現していることがわかる。

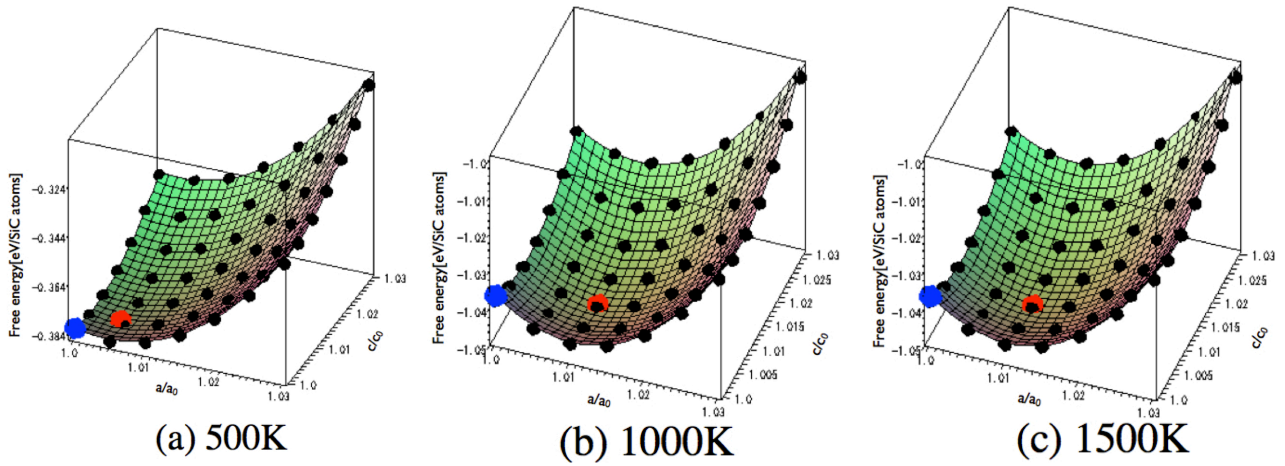


図 8: (a) 500K (b) 1000K (c)1500K における 4H-SiC の自由エネルギーの格子定数依存性。

図 9 は、図 7 と図 8 で示した各温度域の平衡格子定数を用いて求めた (a)3C (b)4H-SiC における線形膨張率と、実験的に報告されている線形膨張率を示している。両図とも実験値と計算値の最大の差分は 0.03% ほどであり、計算値と実験値が非常に良く整合している。また 4H-SiC の熱膨張に関して、 $a$  軸が  $c$  軸よりも膨張しやすいという知見を得た。

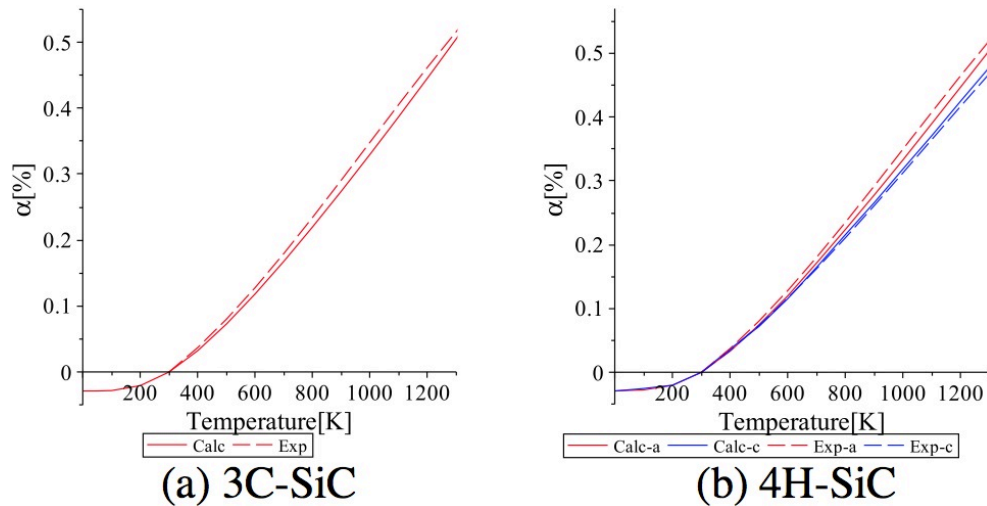


図 9: (a)3C-SiC (b) 4H-SiC における線形膨張率の温度依存性。



## 2 特殊な例

## 2.1 Phonon 計算

固体において、系のエネルギーは原子同士の相互作用、つまり原子間距離に依存することは周知の事実である。各原子同士が近づきすぎると電子どうしの反発力が強くなり、エネルギーは上昇する。こういった性質から、原子間のボンドをばねとみなすモデルが提唱され、それをばねモデルという（図 10(a)）。ところがこのモデルでは有限温度効果による結晶の振る舞いを正しく記述できないという問題があった。そこで、その問題を解決するもっとも単純なモデルとして Einstein モデル（図 10(b)）がある [1]。

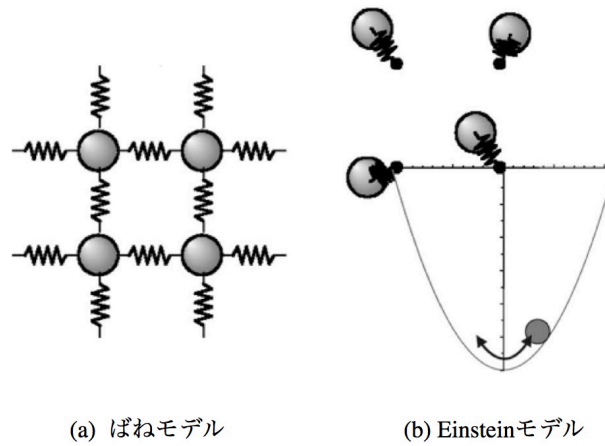


図 10: (a) ばねモデル (b) Einstein モデル。

固体原子があるサイトの周りに調和振動する振動子として釘付けされているとする Einstein 格子は、擬調和振動子近似のもととなる調和振動子を表している。固体においては配置と振動の時定数が極端に異なり、それらを独立して取り扱うことが可能となる。純粋な調和振動子近似となる Einstein モデルでは、熱振動は進行波ではなく、バネ定数を  $k$ 、原子量を  $M$  としたとき、 $\omega = \sqrt{k/M}$  で定まる振動数で一点で振動する定在波とみなしている。これは、図 12 に実線のカーブで示した現実のフォノン状態密度（Phonon-DOS）を、灰色直線で示したただ一つの振動数で近似することに対応している。この Einstein モデルの他に、図 12 の点線で示した Debye モデルは Phonon 分散曲線を利用せずに Phonon-DOS を近似する。なお、破線で示したリカージョン法は次に詳述する Phonon-DOS 法の一つである [2]。

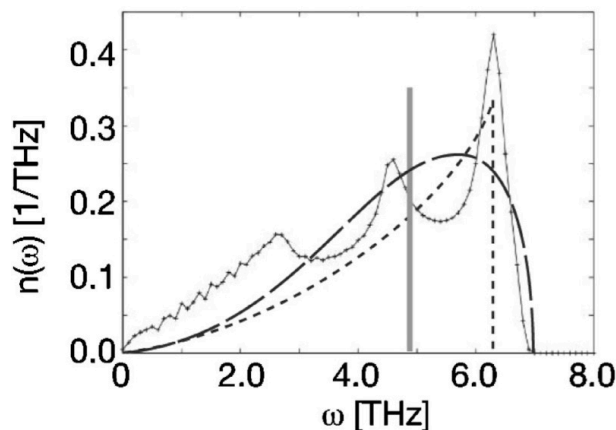


図 11: アルミニウムにおける Phonon-DOS と様々な手法による Phonon-DOS の近似。

ではここで、1.1 節、1.3 節で用いた Phonon-DOS 法を紹介する。Phonon-DOS 法とは基底状態における Phonon 分散曲線（図 12(a)）を求め、それを積分することによって Phonon-DOS を導出する手法である。Phonon-DOS は系の自由エネルギーを求めるのに有用であり、自由エネルギーの有用性は 1.1 節の議論で十分であろう。自由エネルギーと Phonon-DOS の関係を式 1 に示した。  $\omega$  は k-space における振動数を示し、  $n(\omega)$  はその時の Phonon-DOS を示す。これからわかるとおり、自由エネルギーは Phonon-DOS を含めた数式で表すことができる。なお、  $E(a)$  は系の静止エネルギー、  $a$  はそのときの格子定数を示し、  $k_B$  はボルツマン定数、  $T$  は温度である。  $\hbar$  はプランク定数  $h$  を  $2\pi$  で割った定数である [3][4]。

$$F(a, T) = E(a) + k_B T \int_0^\infty n(\omega) \ln \left[ 2 \sinh \left( \frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right) \right] d\omega \quad (1)$$

1.1 節、1.3 節で用いた Phonon-DOS 法は直接法（direct method）と呼ばれるが、これは単純に一個の原子を平衡位置から微量だけ動かし、その時のエネルギー変化を微分し、原子間の力定数を求める。そしてその力定数から振動数  $\omega$  を算出し、Phonon 分散曲線を描き、Phonon-DOS を導出する。

式 1 で明らかのようにこのままでは熱振動効果は取り入れられていない。そこで Phonon-DOS 法と、計算精度の高い第一原理計算を組み合わせることで、有限温度効果を加味した第一原理計算が実現でき、熱膨張や体積弾性率などの諸物性を再現することが可能となる。

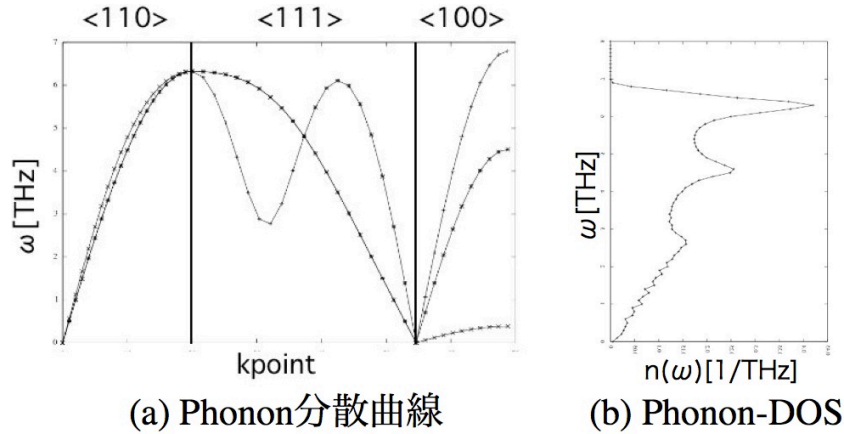


図 12: アルミニウムにおける (a) Phonon 分散曲線 (b) Phonon-DOS.

## 参考文献

- [1] 西谷滋人著（2006）,『固体物理の基礎』, 森北出版株式会社.
- [2] 西谷滋人, 竹田諒平, 石井英樹, 山本洋佑, 金子忠昭, 日本金属学会誌, 73 巻 8 号（2009）, 566-570.
- [3] C.Kittel 著, 宇野良清, 津屋昇, 新関駒二郎, 森田章, 山下次郎訳（2005）,『キッテル 固体物理学入門』, 丸善株式会社.
- [4] 沼居貴陽著（2005）,『固体物理学演習 キッテルの理解を深めるために』, 丸善株式会社.