

Table of Contents

1 はじめに

2 agenda

第31期CAMMフォーラム2月本例会

2018/2/2 at 東京・表参道「アイビーホール」

第一原理計算と熱力学を組み合わせた組織形成予測

local_dir:/Users/bob/materials_science/CAMM18
 CAMM18 on https://github.com/daddygongon/materials_science/
 cc by 関西学院大学・理工学部・情報科学科 西谷滋人 2018

はじめに

2006年以来の登場です。前回は、第一原理計算を用いた析出核の活性化エネルギーの話をしました。当時は、新しい大学に移った直後でまだ研究の方向が定まっていませんでしたが、振り返ってみると、それから十年経っても同じことをしています。

当初いただいたお題は「格子欠陥についての最近の研究から」でしたが、もう少し大きなところでの取り扱いを紹介したいので、題目を改めています。

今回も同じ核生成の話から始めます。第一原理計算と統計熱力学を組み合わせて、半導体、合金の組織形成についていくつか紹介します。具体的な対象は、Fe-Cu系の核生成、SiCの液相成長、Mg系合金のLPSO相の形成過程です。核生成、振動効果、熱力学、粒界、転位、凝固などについての計算の成功例と失敗例になります。これらを通じて、材料の計算・研究を進めるときの、generalなモデルとspecificな対象での切り替え、平衡状態と動的過程の相関を見極める視点の提供を意図しています。

agenda

1. 材料の計算・研究での視点の移動
 - [keynote \(./CAMM2018.key\)](#)
 - generalなモデル vs specificな対象
 - 平衡状態 vs 動的過程
 2. Fe-Cu系の析出核生成
 - [keynote \(./Nucleation_CAMM18.key\)](#)
 - [notebook \(..nucleation_theory/README.ipynb\)](#)
 - 核生成の自由エネルギー、添加元素、空孔
 - 動的過程との接続、熱振動の影響
 3. SiCの液相成長
 - [keynote \(MSE_phonon_CAMM18.key\)](#)
 - 凝固、準安定平衡、
 - 振動効果計算の失敗例 [yamamoto_doc_thesis.pdf](#) ([./yamamoto_doc_thesis.pdf](#))
 - phononの比較 [Prof.Parlinski\(MedaA\) vs Prof.Togo\(phonopy\)](#) ([./sakaki_master_thesis.pdf](#))
 - 非調和を入れるにはFrenkel法 (Prof. Neugebauer(Dusseldorf), Prof. Sahara(NIMS))
 4. Mg系合金のLPSO相の形成過程
 - [keynote \(./LPSO_CAMM18.key\)](#)
 - [notebook \(..LPSO/README2016.ipynb\)](#)
 - 振動効果が動機、キネティックMCの別のアプローチ
- keynoteは必要ならpower pointに変換しますので、issueを投げてください。
 - notebookはほとんどが書きかけです。そこへの質問もissueへ投げてください。

In []:

第31期CAMMフォーラム2月例会
2018/2/2 at 東京・表参道「アイビーホール」

第一原理計算と熱力学を組み合わせた組織形成予測

格子欠陥について最近の研究から

西谷滋人

情報科学科, 関西学院大学

第19期CAMMフォーラム1月例会
2006年1月13日(金)
東京「虎ノ門パストラル」

第一原理計算による自由エネルギー計算

関西学院大学

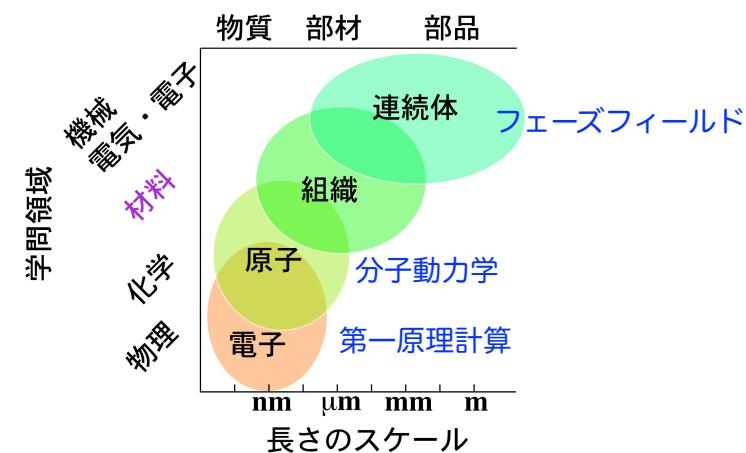
理工学部情報科学科教授

西谷 滋人



- ・講演日： 2006年1月13日／19期
- ・演題： 「第一原理計算による自由エネルギー計算」
- ・固体物性の有限温度シミュレーションにおいては、熱振動の自由エネルギーと配置のエントロピーを分離して取り扱うことが可能である。これによって第一原理計算をもちいて、精度よく自由エネルギー変化を求めることができる。...析出現象の核生成の活性化エネルギーを第一原理計算により直接求めた結果を…
- ・1988京都大学金属加工学科、急冷凝固、準安定平衡。
- ・1988-1995 レーザー照射、金属間化合物
- ・1991-1993 Oxford大材料学部D.G.Pettifor
- ・材料の計算機シミュレーションの研究に従事
- ・2004- 関西学院大学理工学部情報科学科教授

マルチスケール・シミュレーション



KWANSEI GAKUIN

組織制御に必要なデータ、計算

	連続体 モデル	経験データ (材料レベル)	分子動力学 (原子レベル)	第一原理計算 (電子レベル)
熱力学	入力	◎	入力	?
拡散	入力	◎	○	可能
界面エネルギー	入力	×	入力	◎
歪	入力	○	入力	?
熱膨張	入力	△	入力	○
核生成	×	○	?	?
成長	◎	○	△	×

◎,○,△,×:データ、シミュレーション結果の信頼性の指標。

Today's agenda…

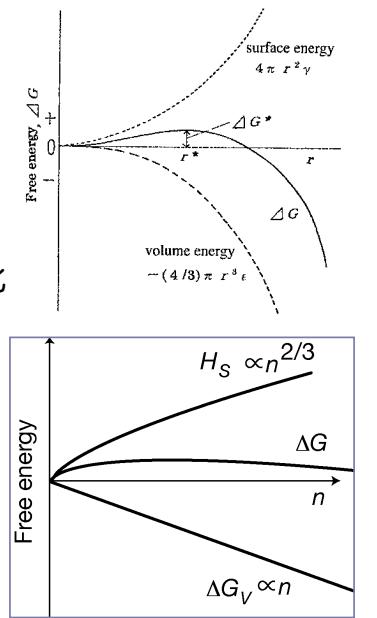
- 材料の計算・研究での
 - 視点、手法の移動
 - generalなモデル vs specificな対象
 - 平衡状態 vs 動的過程
 - Fe-Cu系の核生成
 - 核生成、熱力学、空孔、
 - キネティックMC、振動効果、
 - SiCの液相成長
 - 凝固、準安定平衡、振動効果の失敗例
 - Mg系合金のLPSO相の形成過程
 - 振動効果が動機、キネティックMC
 - 小傾角粒界の粒界エネルギー
 - 転位論？

general vs specific,
OK or finite temp.
slow or fast

Researches going on Team Nishitani

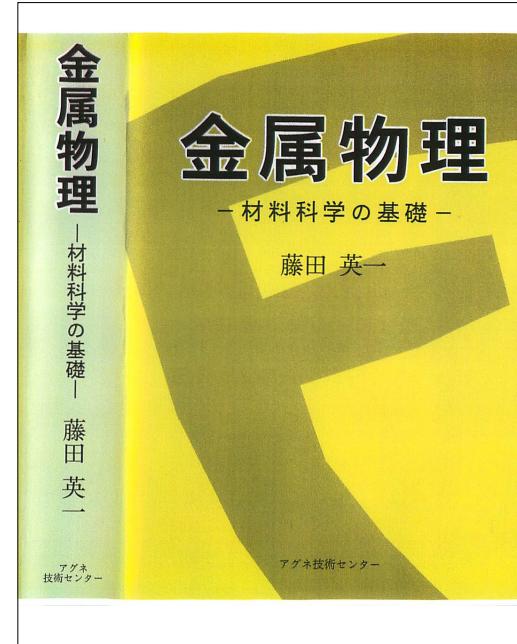
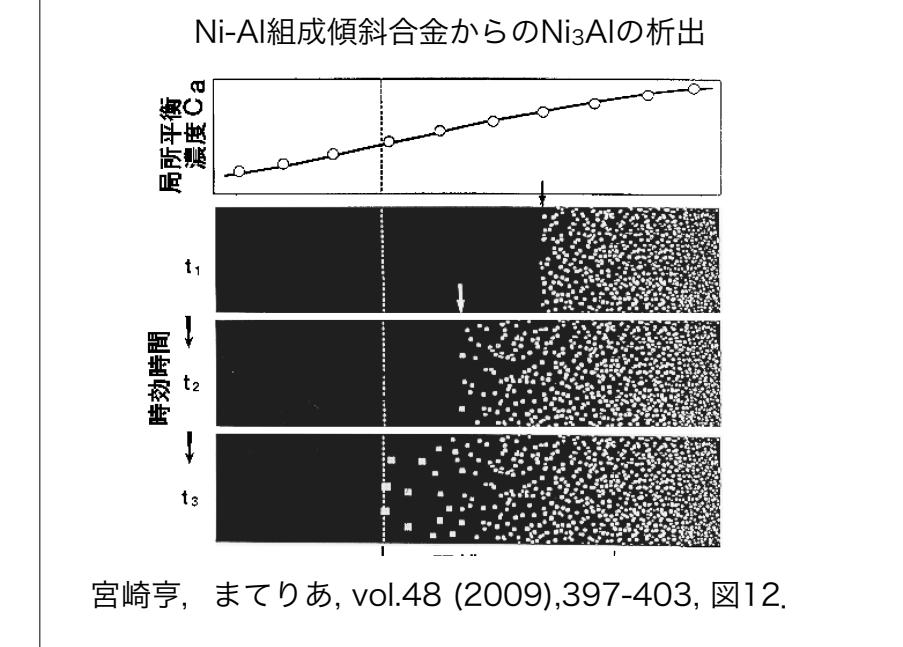


- Fe-Cu系の核生成
 - 核生成, 熱力学, 空孔



Outline

- ・あたらしい計算法の概略
 - ・Fe-Cuの計算例
- ・核生成の自由エネルギー変化
 - ・クラスター理論とか,
Becker-Doringとか…
- ・藤田dilemma
- ・応用
 - ・三元系, 精緻化



金属物理－材料科学の基礎－

藤田英一 (著)

単行本: 659ページ

出版社: アグネ技術センター

言語: 日本語

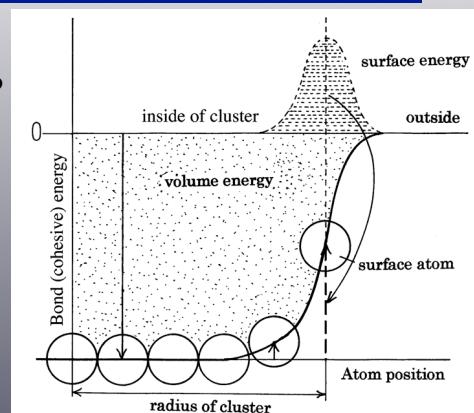
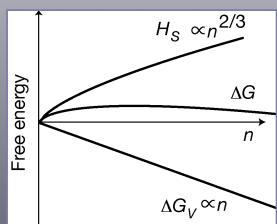
ISBN-10: 4900041467

ISBN-13: 978-4900041462

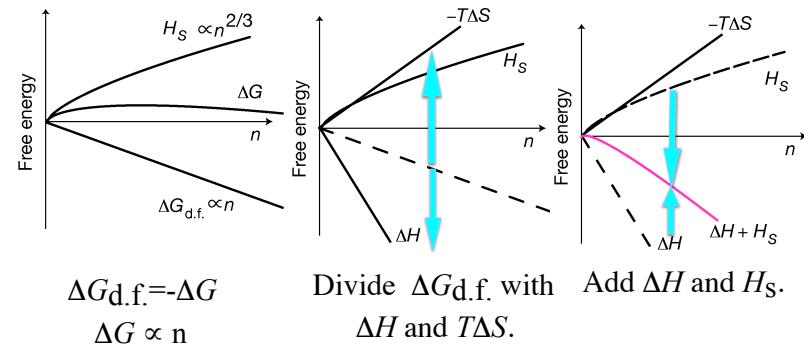
発売日: 1996/01

Fujita's dilemma

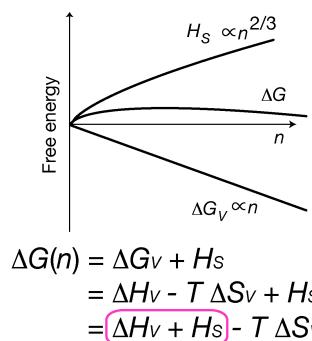
r が小さいところでは、
欠損分が全体分を凌駕する
という矛盾をはらんでいる。



New grouping of energies



Classical treatment



New treatment

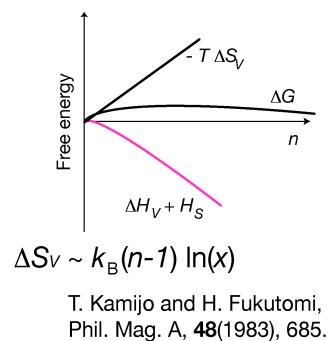
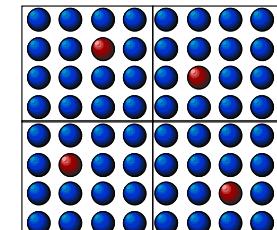


Illustration of precipitation

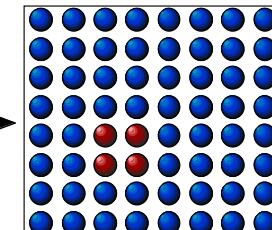
Initial state



$$n \times H = H(\text{dilution limit})$$

$$S = k_B \ln(x)$$

Final state



$$H = H(n - \text{cluster})$$

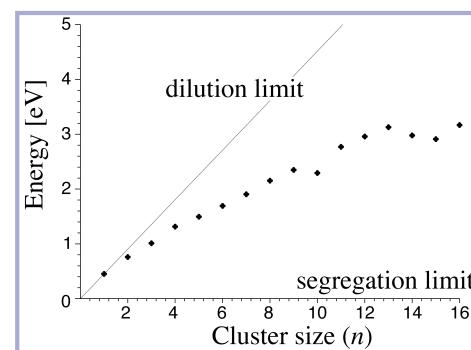
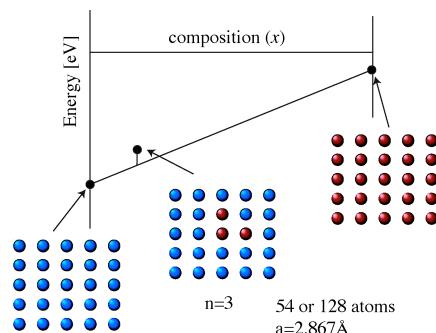
$$S = k_B \ln(x)$$

Fe-Cu系での配置の効果

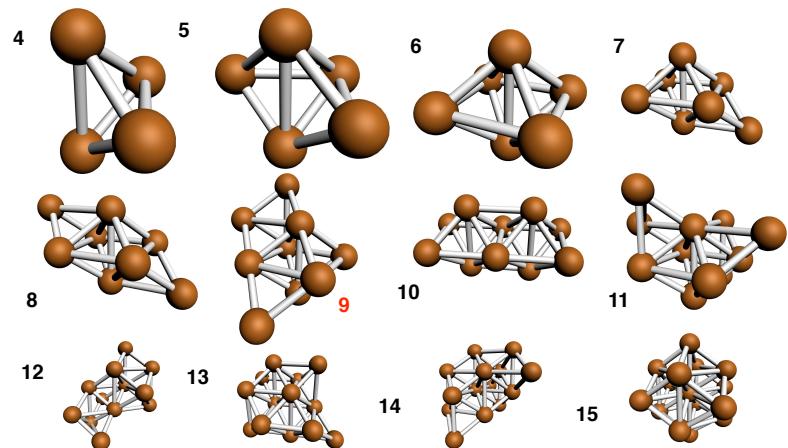
bcc-Cu precipitates in Fe

- Industrial necessity
 - Nuclear reactor pressure vessel
 - Ultra high strengthened steels
 - Ferrous nano metal project(NEDO)
- Coherent, homogeneous, spherical
- Small differences on size, weight, and bulk modulus.
- Neglect the strain energy and vibrational entropy effect
- Small critical size
 - Neglect the internal configurational entropy of the clusters

Calculation details



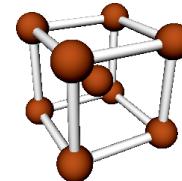
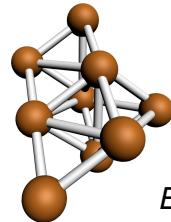
Cluster configurations



Cluster energy ($n = 9$)

$$E_{\text{cluster}} = 2.35 \text{ eV}$$

$$E_{\text{cluster}} = 2.97 \text{ eV}$$



$$\begin{aligned} E_{\{011\}} &= 0.24 \text{ J/m}^2 \\ E_{\{111\}} &= 0.38 \text{ J/m}^2 \\ E_{\{001\}} &= 0.60 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

Cluster configurations

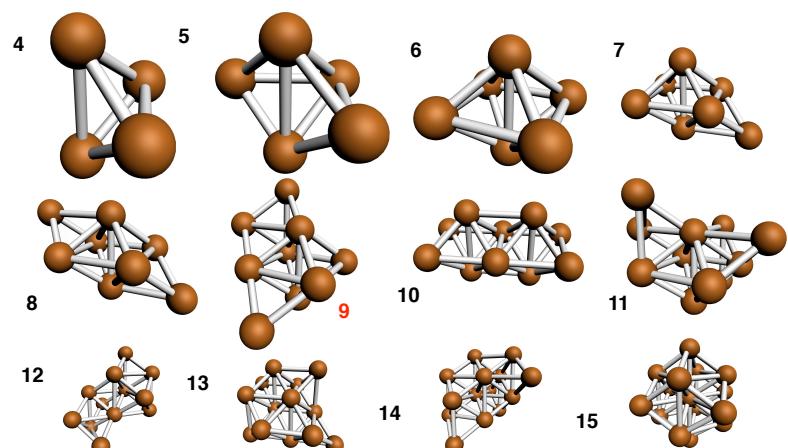
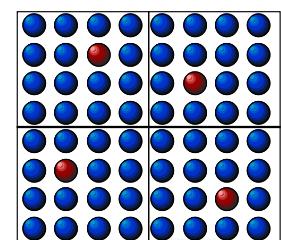
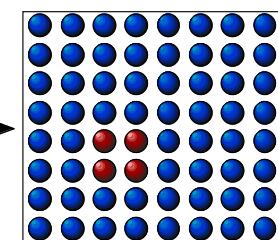


Illustration of precipitation

Initial state

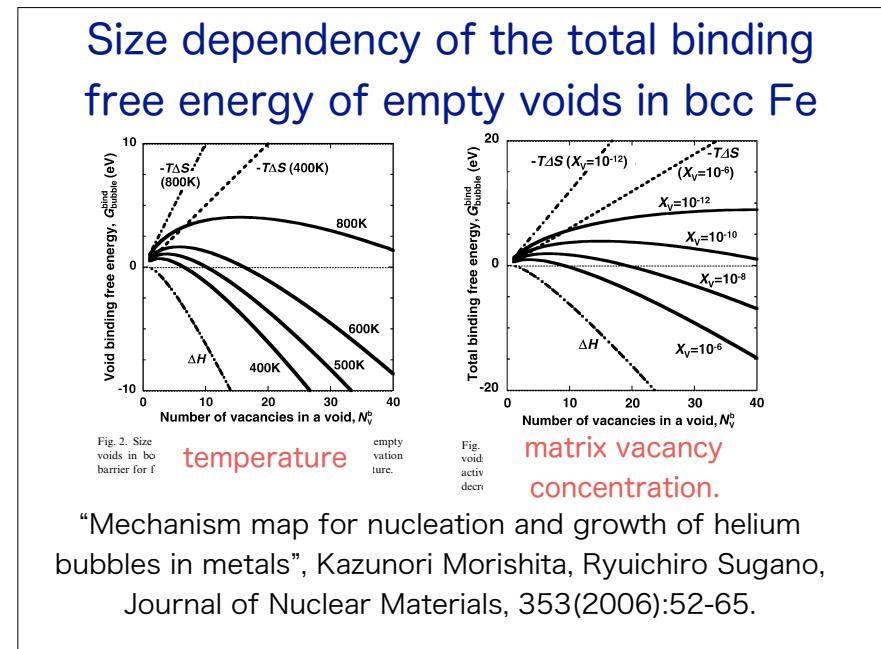
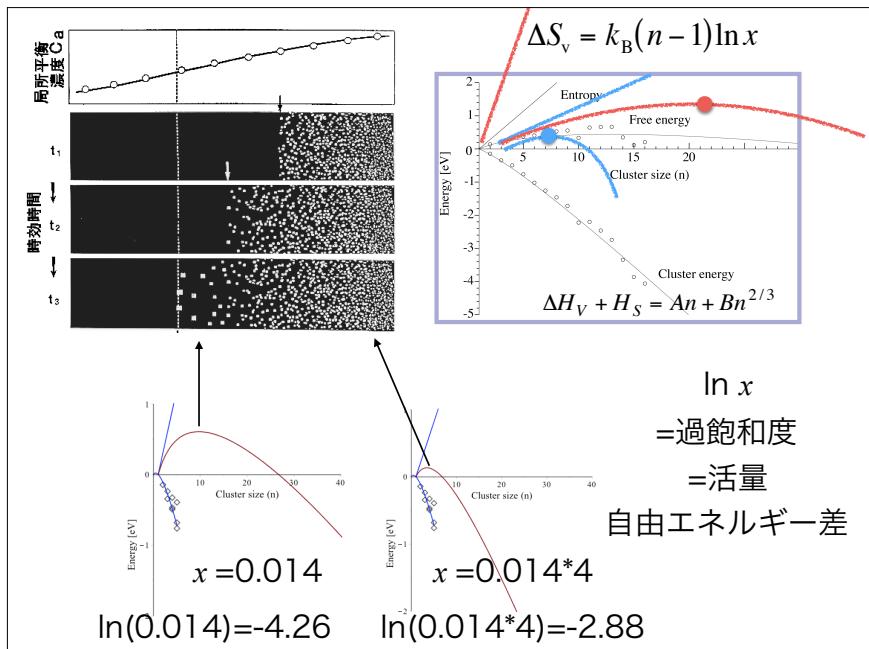
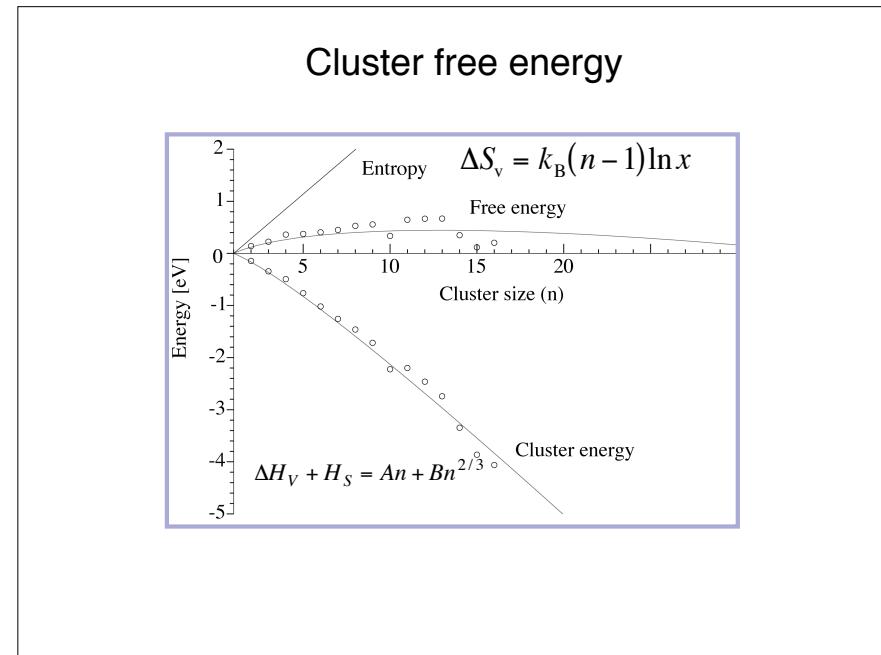
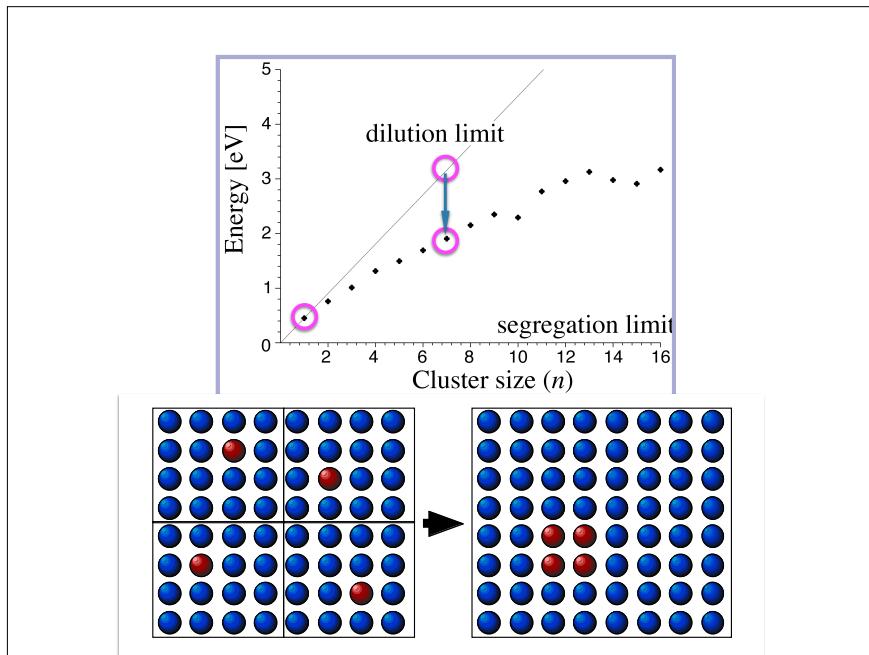


Final state

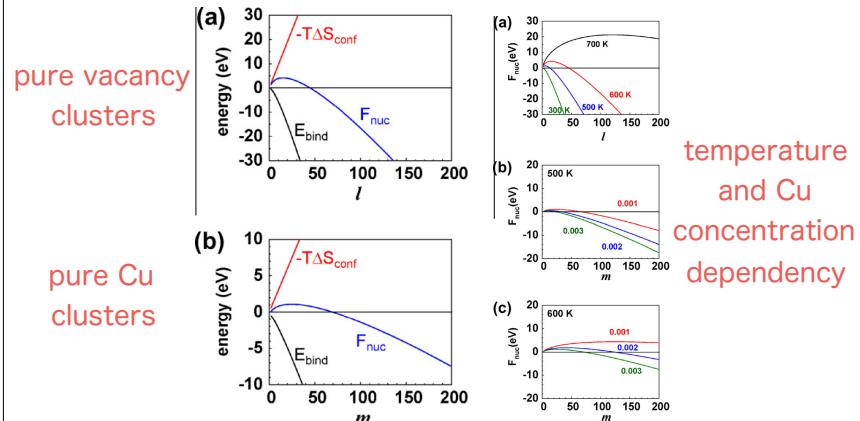


$$\begin{aligned} n \times H &= H(\text{dilution limit}) \\ S &= k_B \ln(x) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} H &= H(n - \text{cluster}) \\ S &= k_B \ln(x) \end{aligned}$$



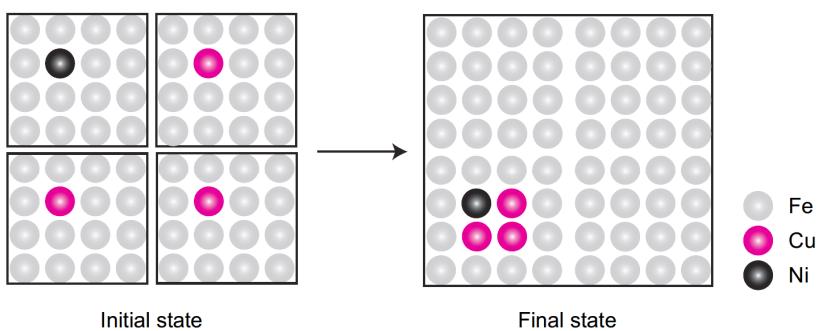
Nucleation free energy



"Structure, energetics and thermodynamics of copper–vacancy clusters in bcc-Fe: An atomistic study", Journal of Nuclear Materials, 414(2011):161–168, Ahmed Tamer, U. Birkenheuer et al.

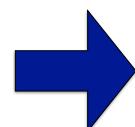
Ternary system

Model for ternary system

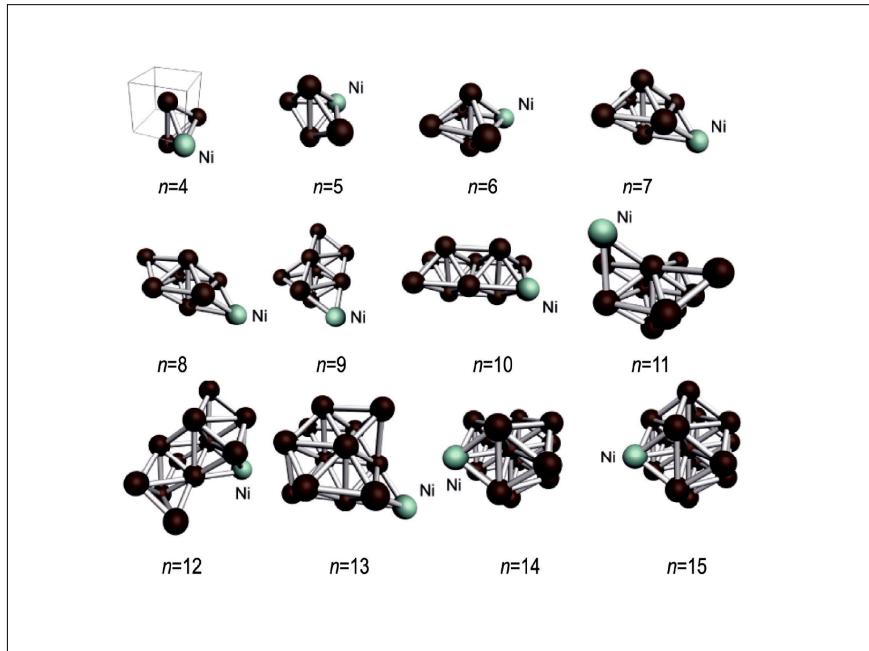


Entropy expression

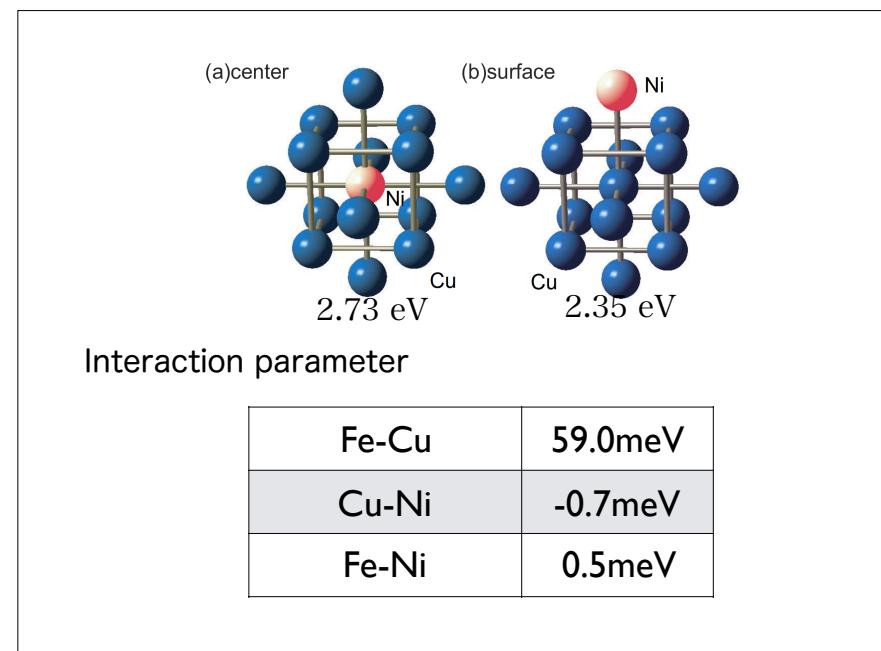
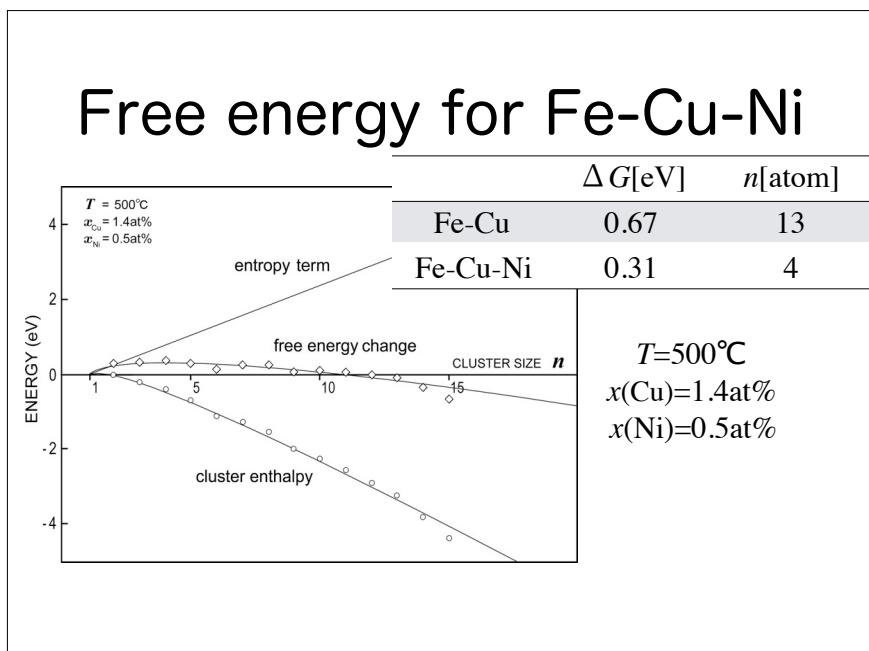
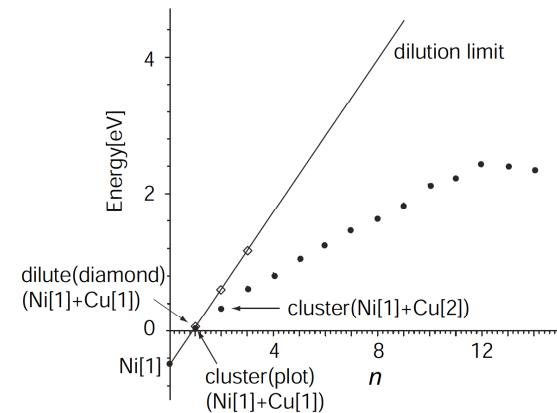
$$\Delta S_V = k_B (n - 1) \ln(x_{\text{Cu}})$$



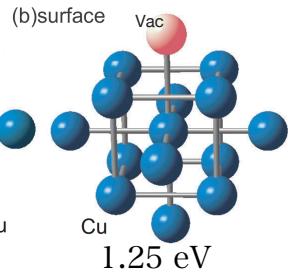
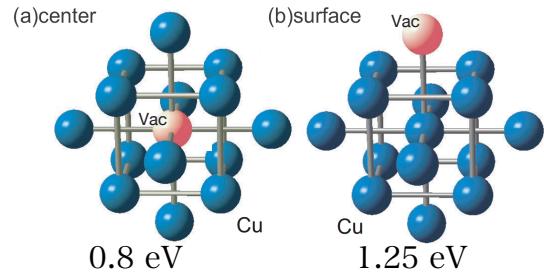
$$\Delta S_V = k_B \left\{ \begin{aligned} & (n - 1) \ln(x_{\text{Cu}}) \\ & + \ln \frac{x_{\text{Ni}}}{x_{\text{Cu}}} (n - 1) \\ & + \ln n \end{aligned} \right\}$$



Cluster enthalpy



Vacancy + Cu cluster



$$E_{\text{vac}}(\text{Cu}) = 0.6 \text{ eV}$$

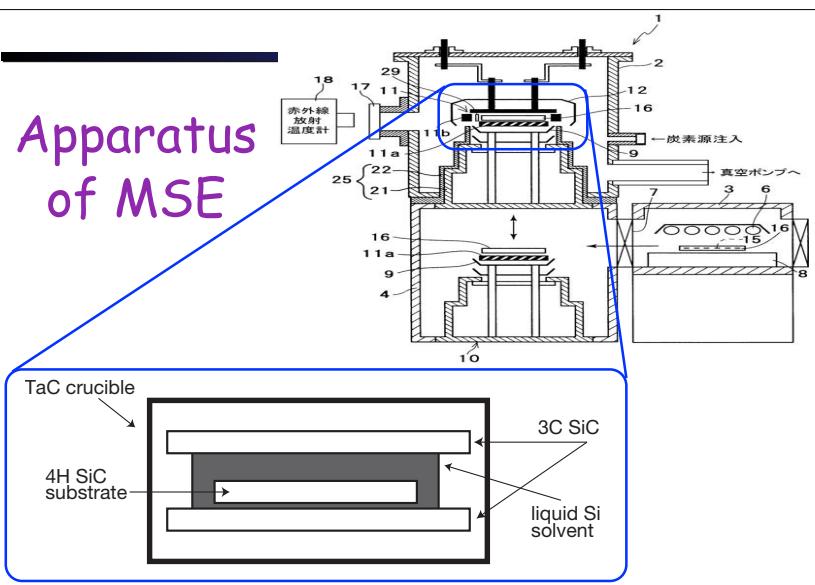
$$E_{\text{vac}}(\text{Fe}) = 2.3 \text{ eV}$$

- SiCの液相成長
- 凝固, 準安定平衡, 振動効果の失敗例

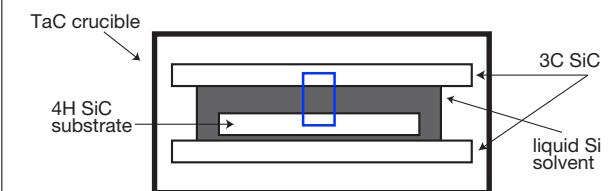
準安定溶媒エピタキシー法 (Metastable Solvent Epitaxy)



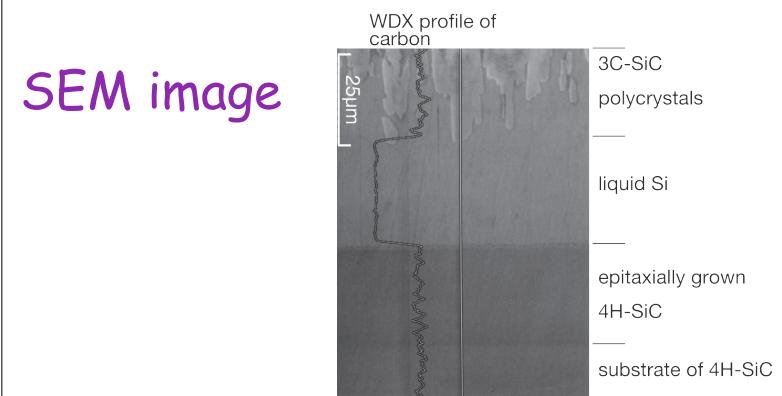
Apparatus
of MSE



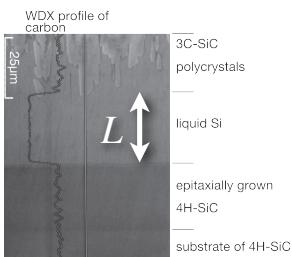
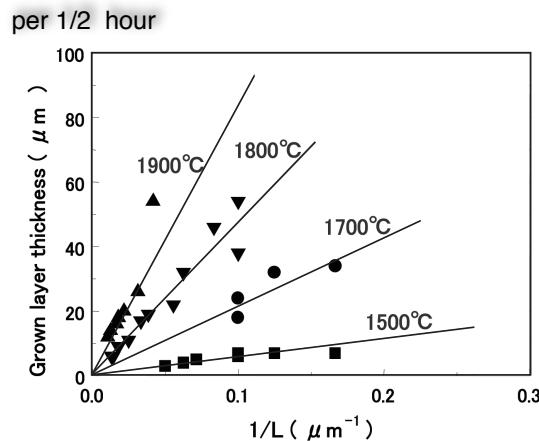
KWANSEI GAKUIN



SEM image



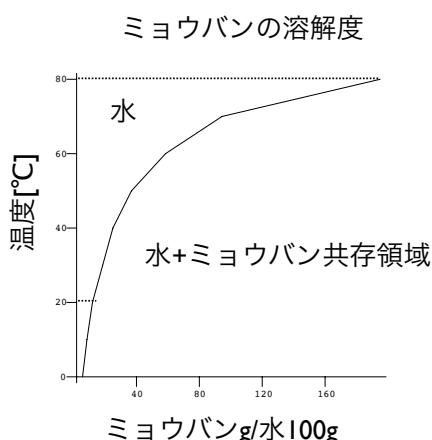
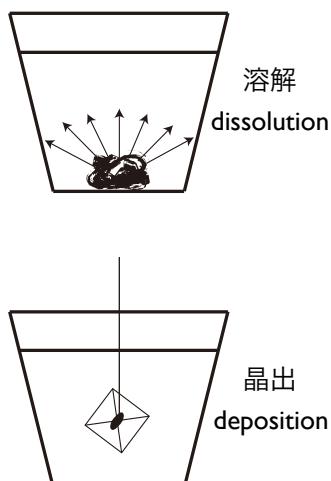
Growth rate



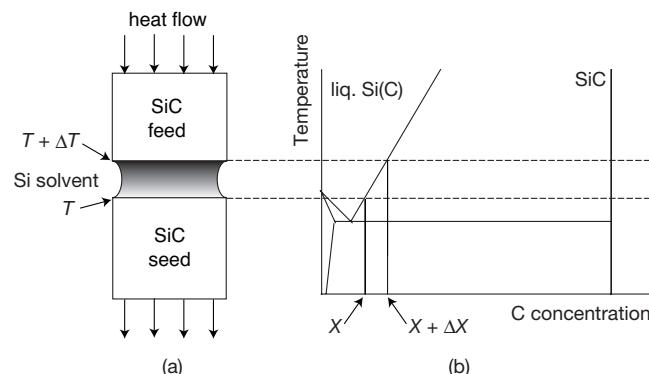
準安定溶媒エピタキシー法 (Metastable Solvent Epitaxy)

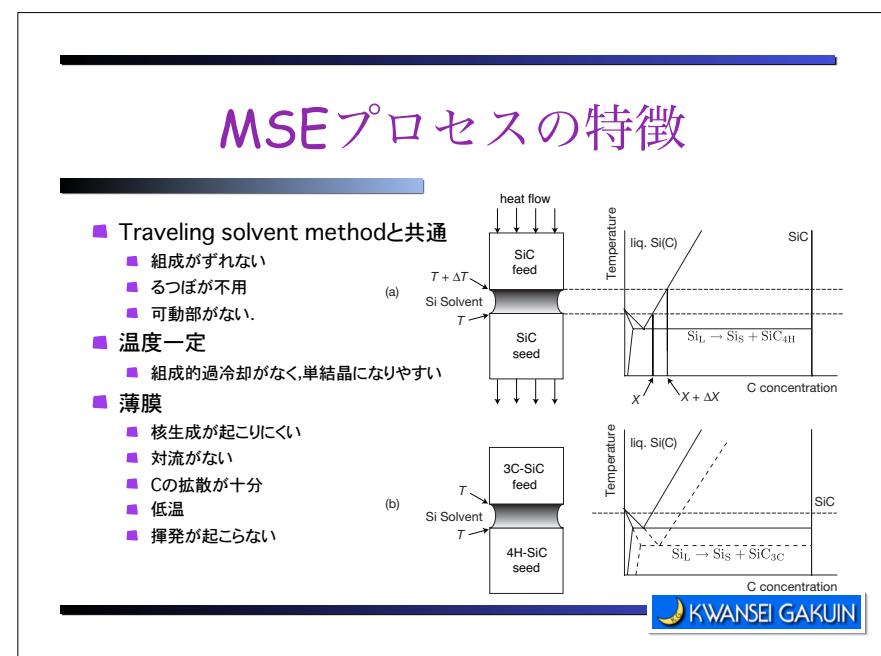
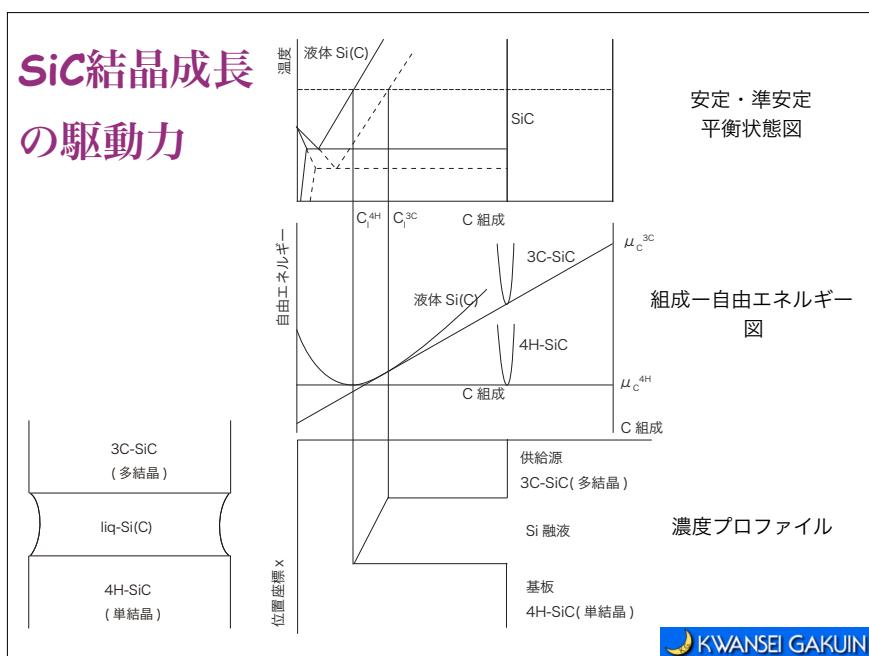
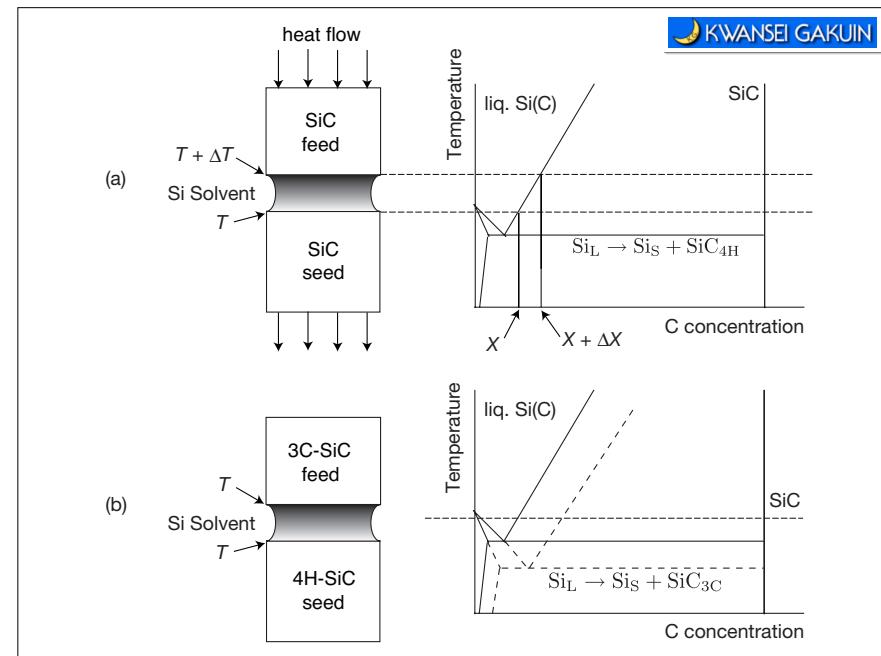
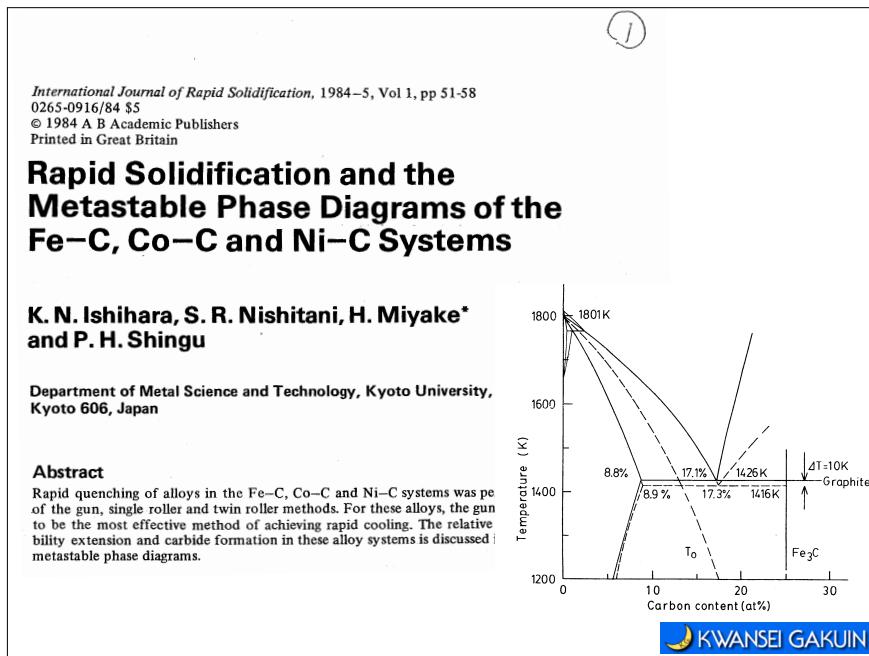
の準安定・安定平衡状態図
(double diagram)
による解釈

ミョウバンの単結晶作成



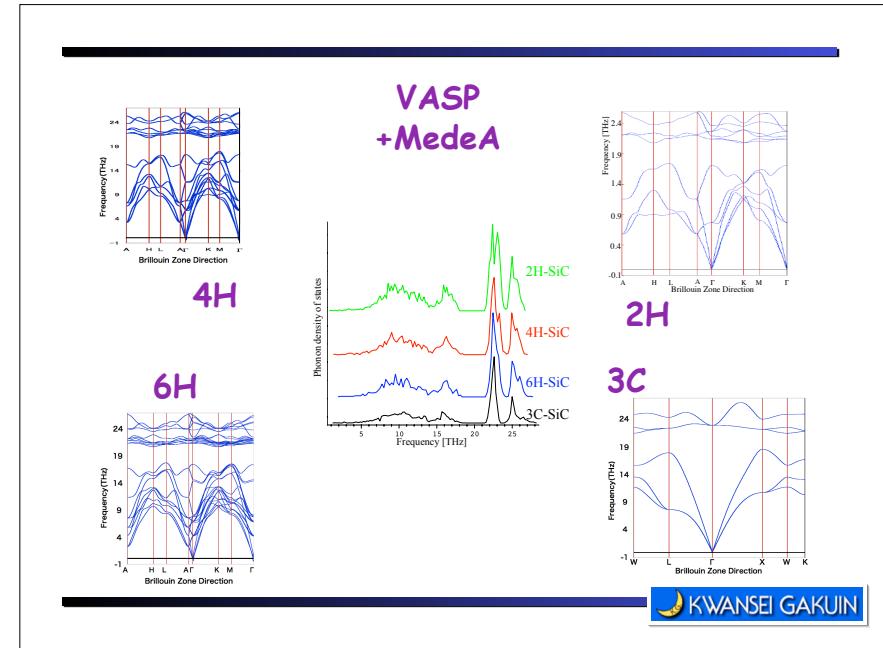
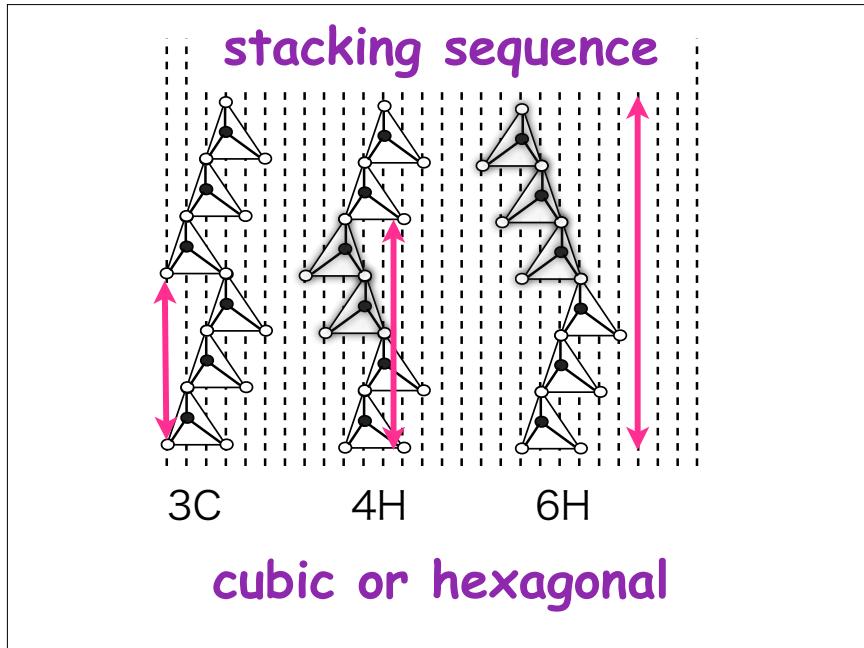
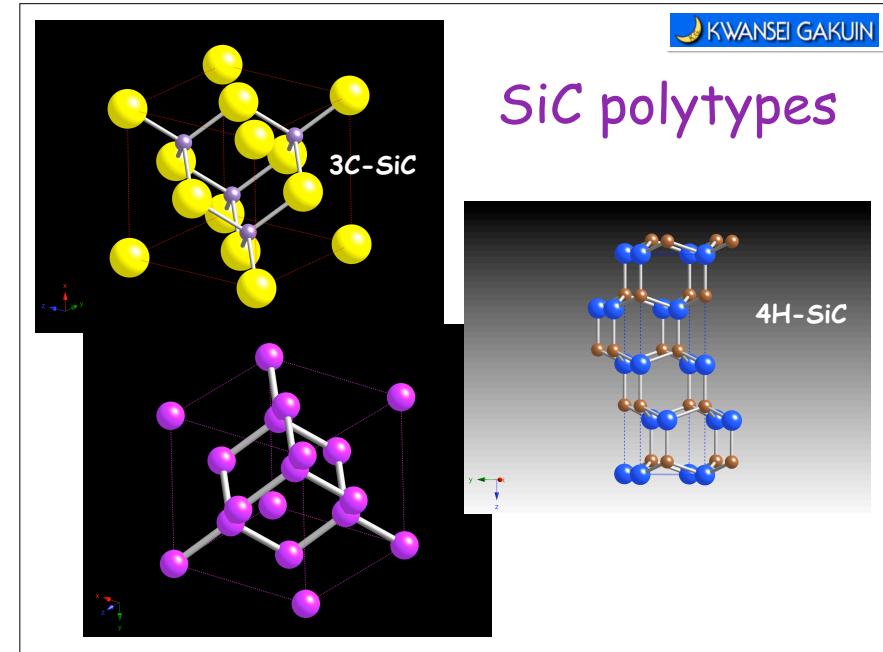
溶媒移動 (Traveling solvent) 法



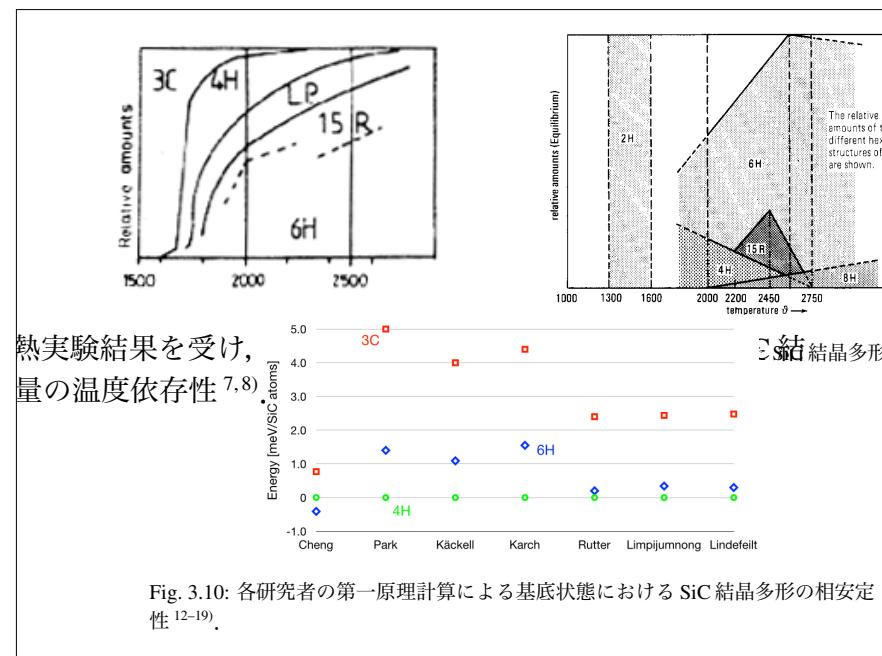
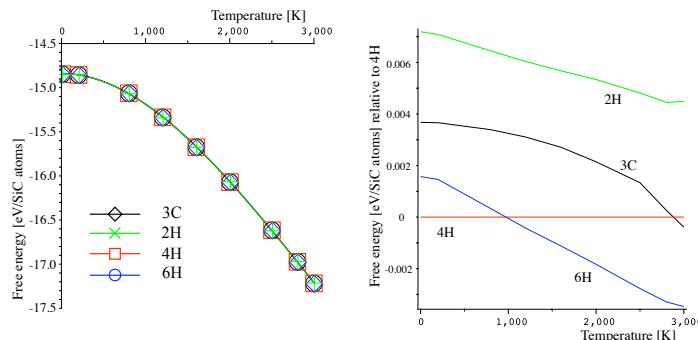


Stability of SiC polytypes

- Vibrational free energies
- phonon DOS
- VASP
- Quasi-harmonic approximation



Free energy with thermal expansion



博士論文

固体材料の積層欠陥と溶質原子の第一原理計算

関西学院大学 工学研究科
情報科学専攻 博士課程後期課程
山本 洋佑

2014年5月
指導教員 西谷 滌人 教授

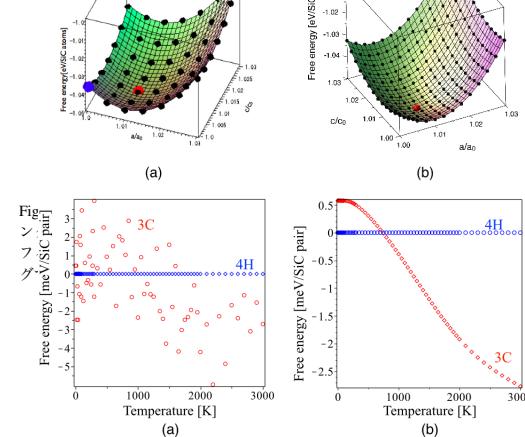
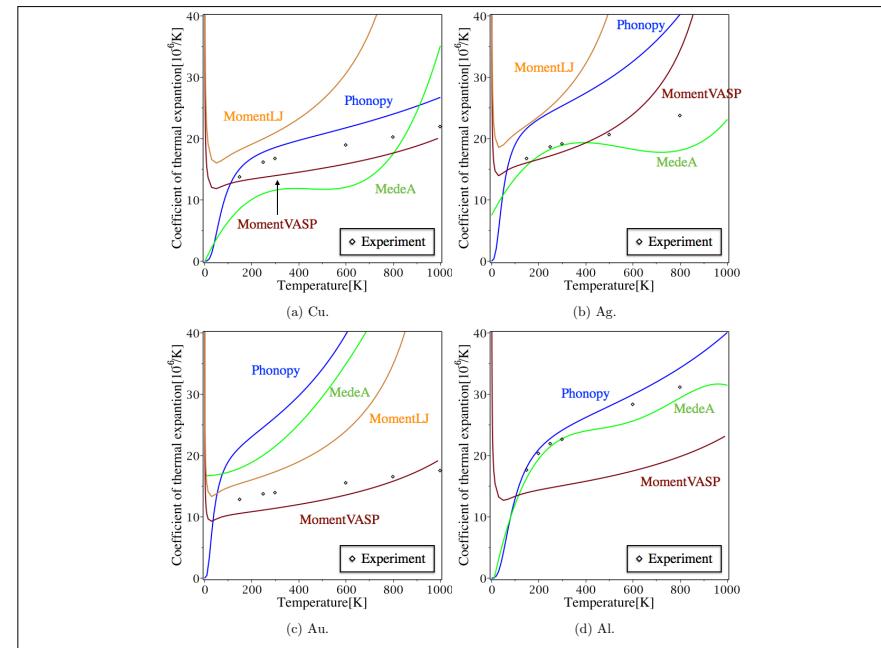
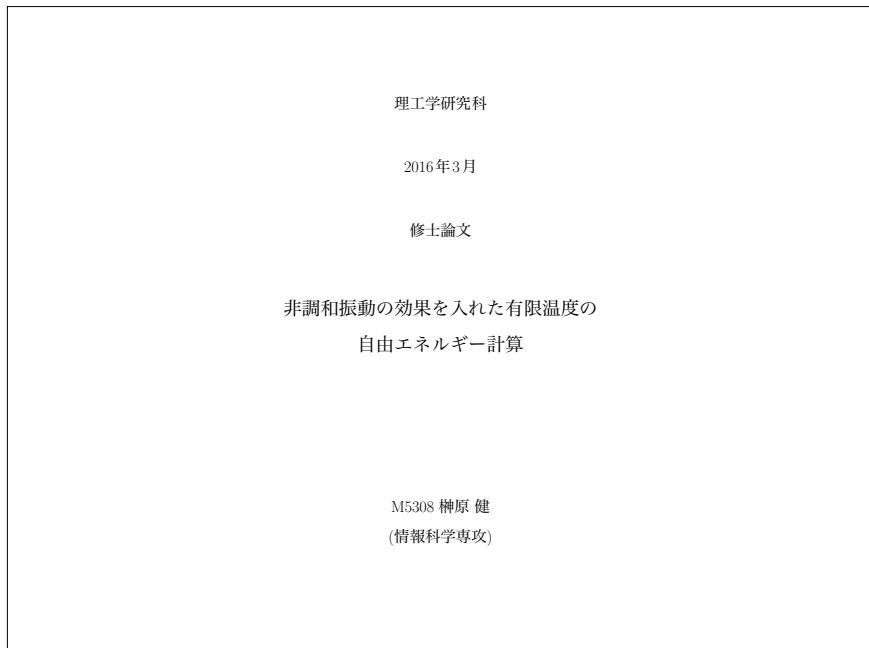
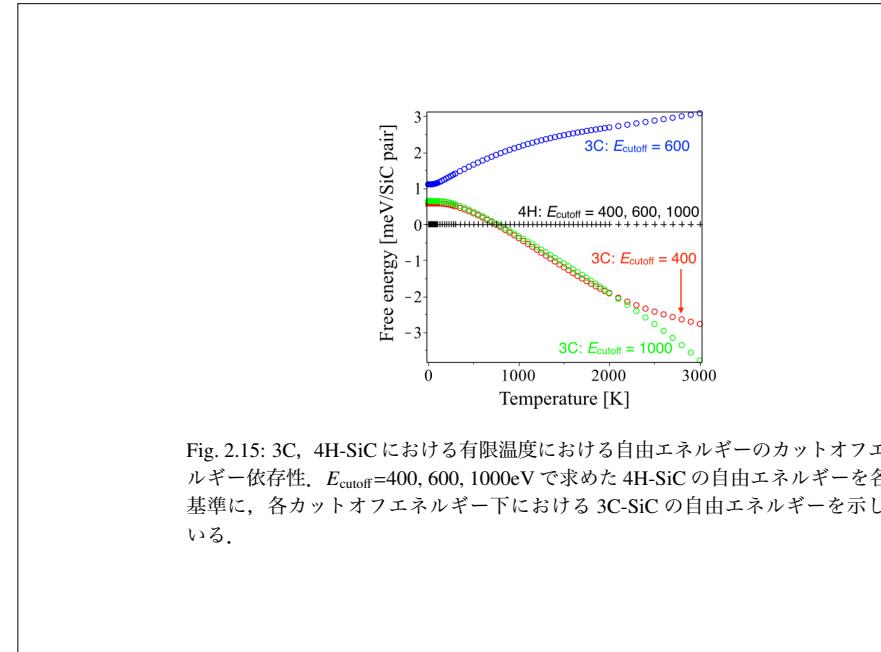
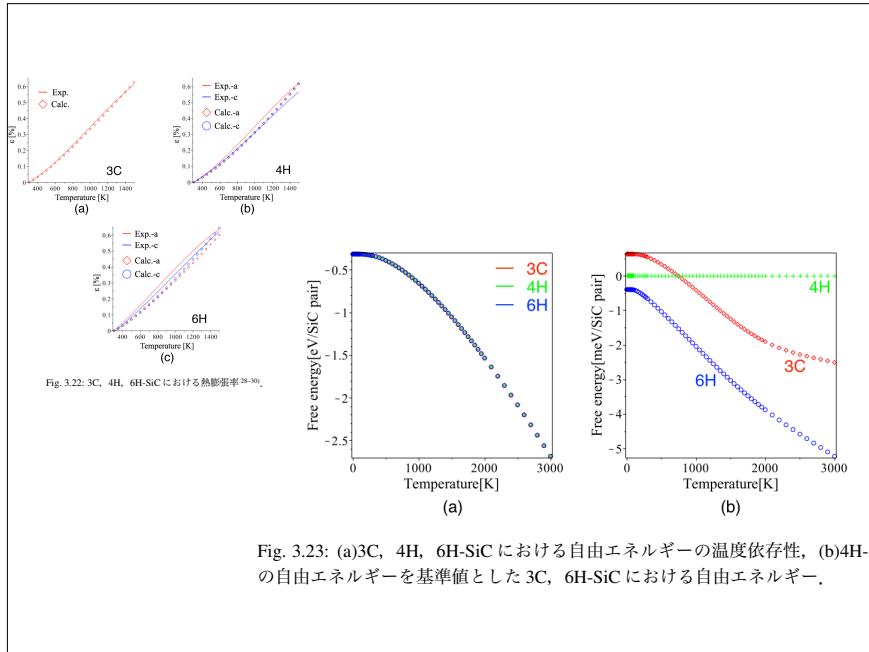


Fig. 3.16: 4H 構造を規準にした時の、3C とのエネルギー差の温度依存性。 (a) は有効数字 10 桁、(b) は有効数字 15 桁で自由エネルギーのフィッティングを行っている。



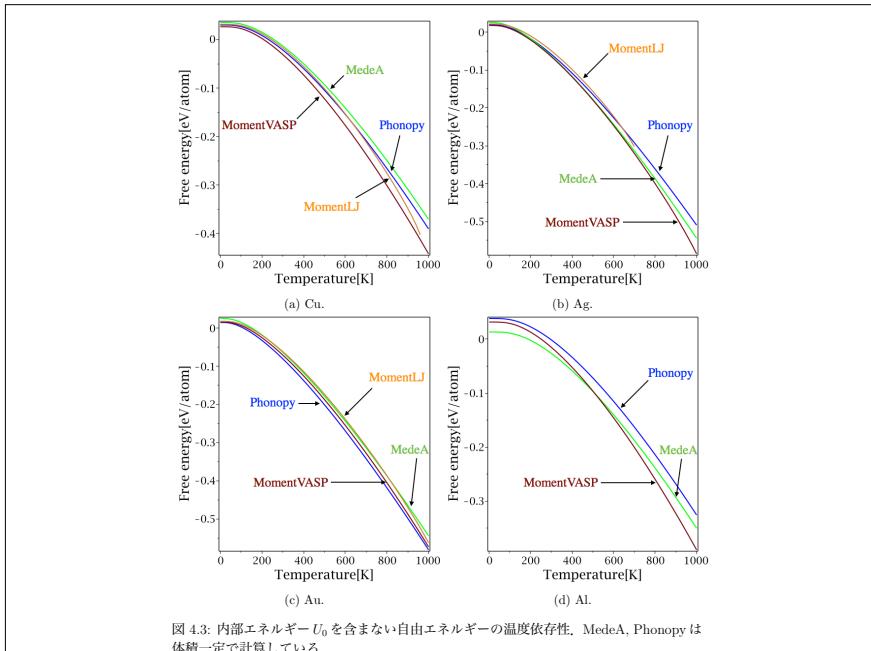
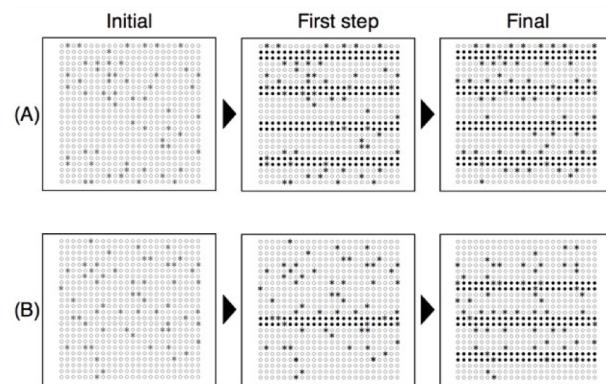


図 4.3: 内部エネルギー U_0 を含まない自由エネルギーの温度依存性。MedeA, Phonopy は体積一定で計算している。

LPSO formation mechanism based on the middle range ordering of small clusters

- Two scenarios (2012)
 - Stacking Fault initiates
 - Solute Ordering initiates
- cluster-solute atom interaction
 - monotonous decrease
- nanoclusters first (Okuda et al.)
 - middle range ordering
- cluster diffusion?

生成シナリオのポンチ絵



LPSO from scenarios

- Stacking Fault initiates
 - Stacking Faults are introduced periodically in hcp-Mg.
 - Solute atoms are trapped there.
- Solute Ordering initiates
 - A SF traps the solute atoms.
 - Solute atoms are condensed at 4-6 layers off from the SF.
 - Condensed solute atoms initiate the SF?

First principles calcs.

- Stacking Fault initiates
 - Periodic SF??
 - Solute atoms are stable in SF??
- Solute Ordering initiates
 - Does SF trap the solute atoms??
 - Do solute atoms show middle range ordering?
 - Condensed solute atoms initiate the SF??

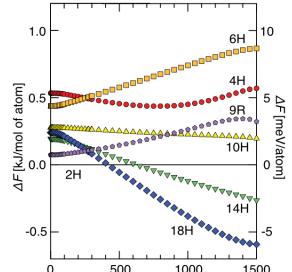
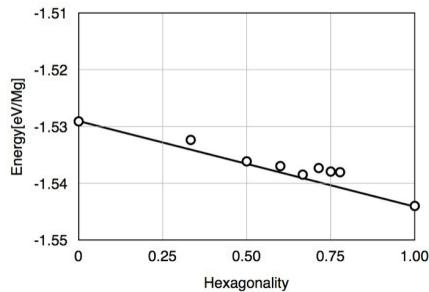
LPSO生成のシナリオ

- 積層欠陥律速：
 - hcp-Mg中に積層欠陥が中周期的に導入
 - 積層欠陥部に溶質原子が捕まる
- 溶質原子律速：
 - Mg中のある1つの積層欠陥に拡散した溶質原子が捕まる。
 - 捕まった溶質原子から4層ほど離れた層に溶質原子が集まる。
 - 集まった溶質原子が積層欠陥の導入を誘導する。

第一原理計算による検証

- 積層欠陥律速：
 - Mg合金内において最初に周期的に積層欠陥が発生するか？
 - 溶質原子が積層欠陥に集まるか？
- 溶質原子律速：
 - 積層欠陥に溶質原子であるZn, Yが捕まるか？
 - 溶質原子が捕まつた積層欠陥から4層ほど離れた層に溶質原子が濃化（中距離ordering）するか？
 - 集まつた溶質原子が積層欠陥の導入を誘導するか？

周期的な積層欠陥？

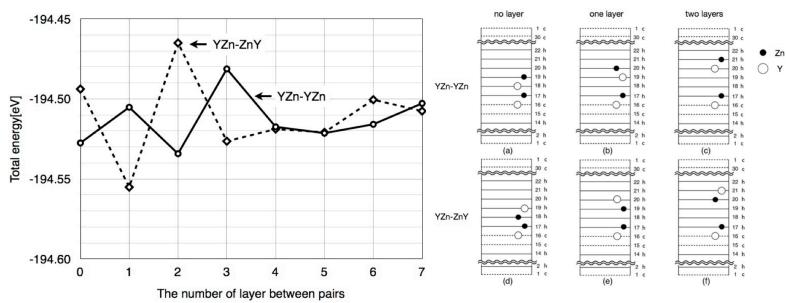


phonon計算による
有限温度の安定性

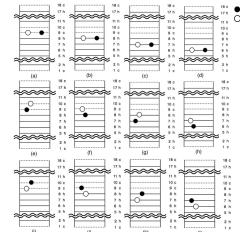
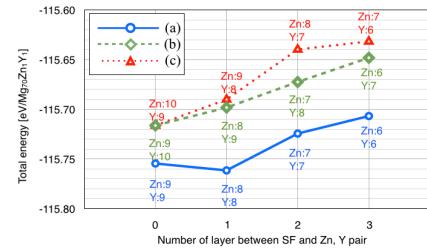
S. Ilikubo, K. Matsuda and H Ohtani: Phys. Rev. B, 86, 054105(2012).



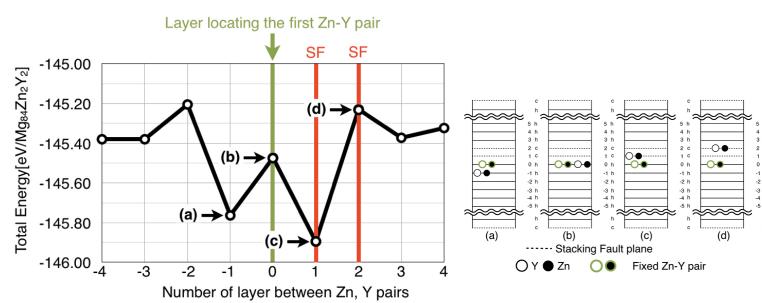
溶質原子の中距離ordering[I]



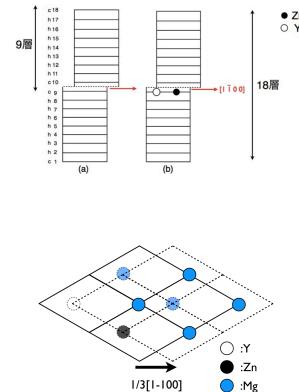
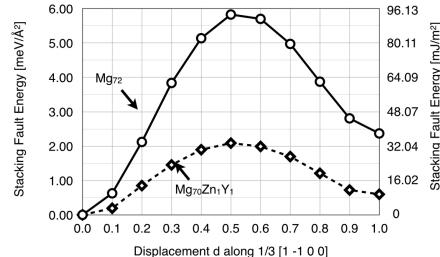
溶質原子が積層欠陥に集まるか



溶質原子の中距離ordering[II]



集まった溶質原子が積層欠陥の誘因となるか？



LPSO生成のシナリオ

- 積層欠陥律速：
■ hcp-Mg中に積層欠陥が中周期的に導入
■ 積層欠陥部に溶質原子が捕まる
- 溶質原子律速：
■ Mg中のある1つの積層欠陥に拡散した溶質原子が捕まる。
■ 捕まつた溶質原子から4層ほど離れた層に溶質原子が集まる。
■ 集まつた溶質原子が積層欠陥の導入を誘導する。

クラスター？

- hcp, fcc, 積層欠陥でのクラスターの安定性
- クラスター同士の相互作用
- クラスターの積層欠陥
- クラスターと溶質原子
- 溶質原子が積層欠陥に集まるか？



LPSO生成のシナリオ

第一原理計算による検証

■ 積層欠陥律速：

hcp-Mg中に積層欠陥が中周期的に導入

■ 積層欠陥部に溶質原子が捕まる

■ 溶質原子律速：

Mg中のある1つの積層欠陥に拡散した溶質原子が捕まる。

■ 捕まつた溶質原子から4層ほど離れた層に溶質原子が集まる。

■ 集まつた溶質原子が積層欠陥の導入を誘導する。

■ 積層欠陥律速：

Mg合金内において最初に周期的に積層欠陥が発生するか？

溶質原子が積層欠陥に集まるか？

■ 溶質原子律速：

積層欠陥に溶質原子であるZn, Yが捕まるか？

溶質原子が捕まつた積層欠陥から4層ほど離れた層に溶質原子が濃化（中距離ordering）するか？

集まつた溶質原子が積層欠陥の導入を誘導するか？

クラスターの安定性[I]

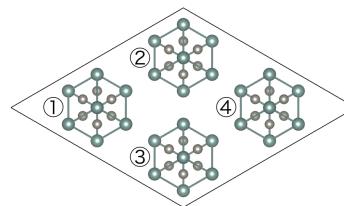


表 3.1: 図 2.5 を参考に作成したモデルの計算結果。

	$\text{Mg}_{58}\text{Zn}_6\text{Y}_8$	$\text{Mg}_{202}\text{Zn}_6\text{Y}_8$
$E_{\text{Total}}[\text{eV}]$	-153.441	-375.406
$E_{\text{Cluster}}[\text{eV}]$	-4.043	-4.046

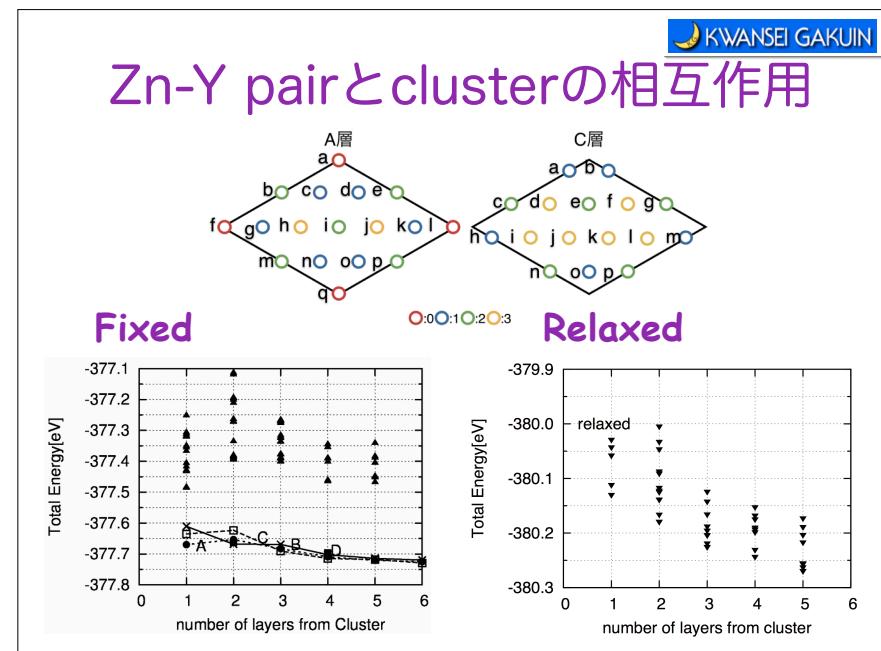
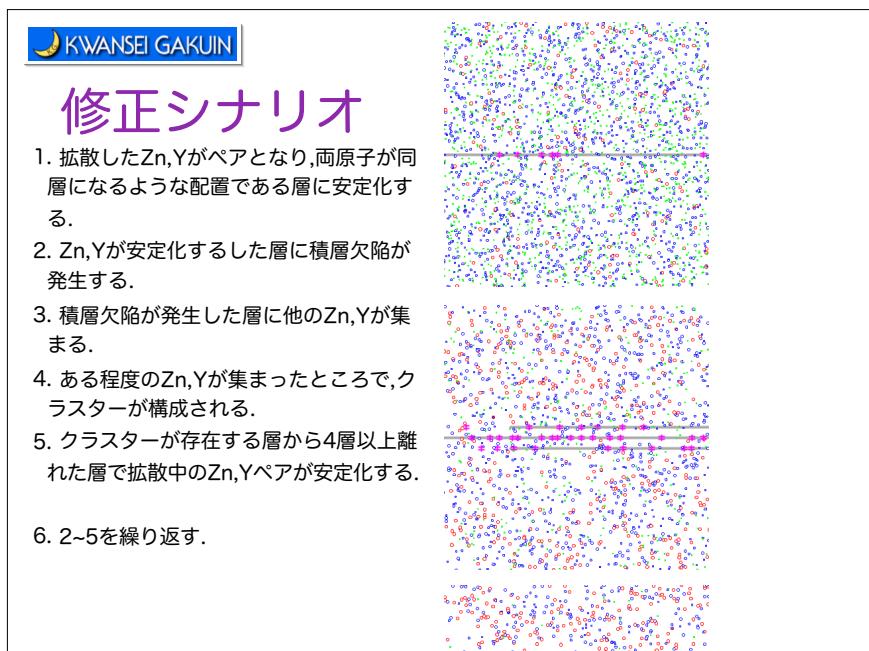
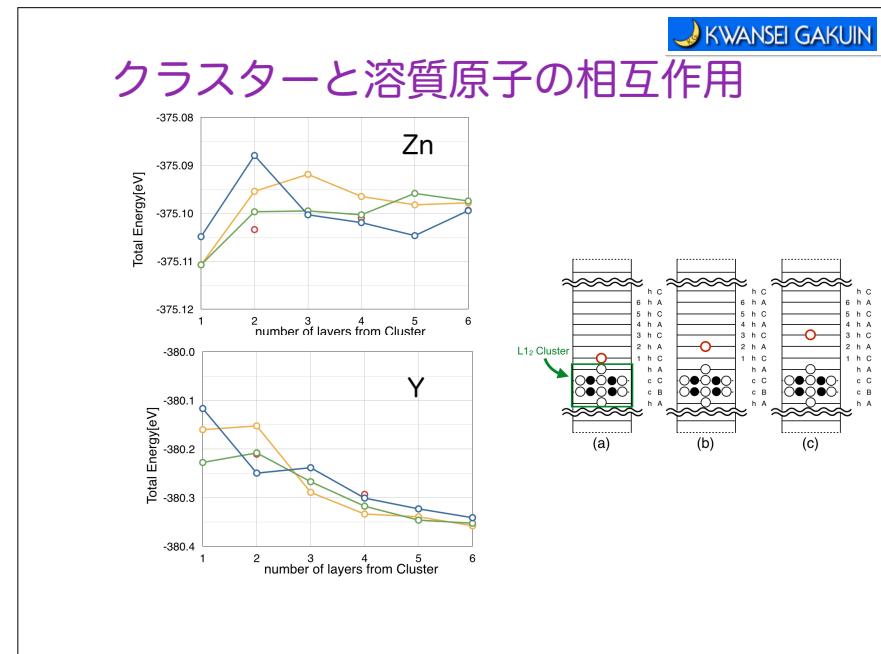
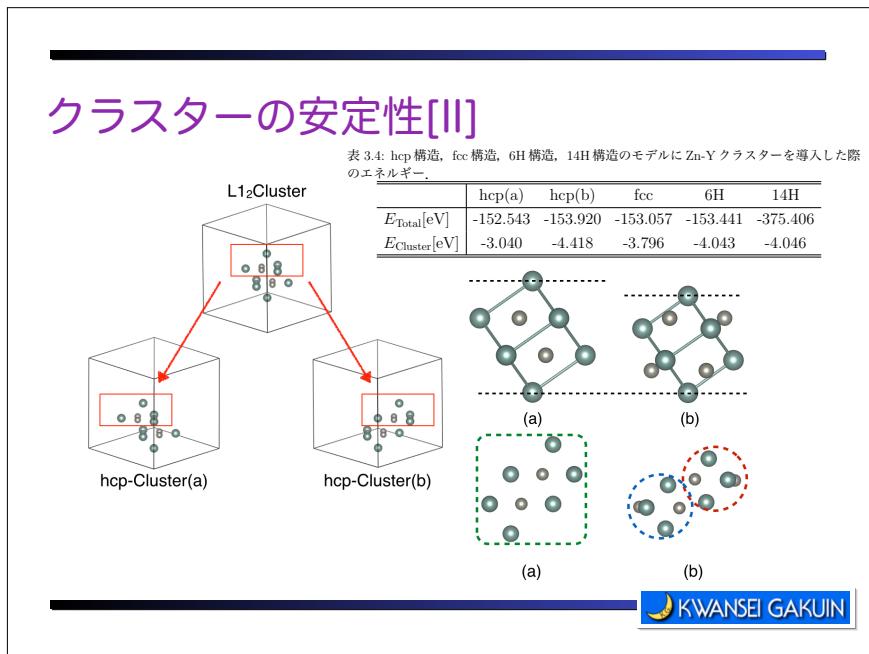
表 3.2: クラスターを1~4つ導入する際の配置方法。

クラスターの数	1	2	3	4
クラスターの配置場所	①	①, ②	①, ②, ③	①, ②, ③, ④

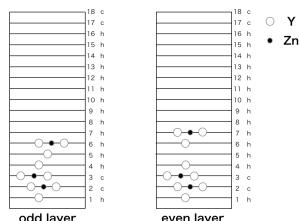
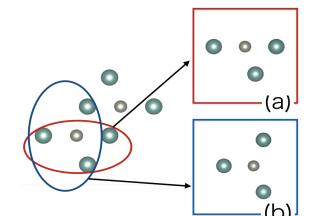
表 3.3: 同構内のクラスターを複数導入した際の TotalEnergy とクラスターエネルギー。

クラスターの数	1	2	3	4
$E_{\text{Total}}[\text{eV}]$	-484.567	-527.695	-570.764	-613.773
$E_{\text{Cluster}}[\text{eV}]$	-4.059	-4.080	-4.067	-4.046





Interaction btw L1₂ Cluster and Small_Cluster(nanocluster)



SCIENTIFIC REPORTS

Altmetric: 1

More detail >

Article | OPEN

Nanoclusters first: a hierarchical phase transformation in a novel Mg alloy

Hiroshi Okuda , Michiaki Yamasaki, Yoshihito Kawamura, Masao Tabuchi & Hajime Kimizuka

Scientific Reports 5,

Article number: 14186 (2015)

doi:10.1038/srep14186

Download Citation

Metals and alloys

Received: 28 May 2015

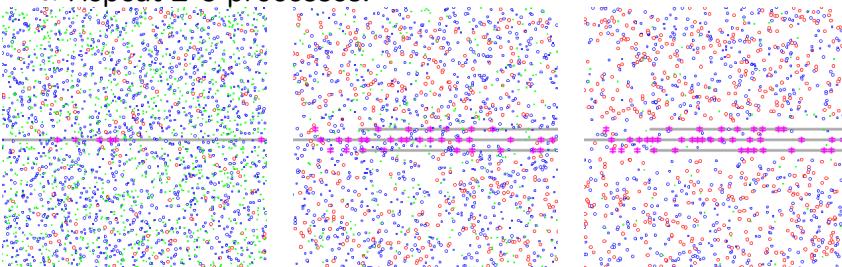
Accepted: 18 August 2015

Published online: 21 September 2015



Modified scenario

1. Zn and Y pairs stayed in the same stacking layer.
2. Zn and Y condensed layer induces SF easily.
3. SF traps Zn and Y.
4. L1₂ Clusters are formed there.
5. Further Zn and Y are swept out and forms small clusters on 4-6 layers off from SF with L1₂ clusters.
6. Repeat 2-5 processes.



LPSO2016
(2016/12/06 Tue Meilparque Kyoto)

LPSO formation mechanism based on the middle range ordering of small clusters

- Two scenarios(2012)
 - Stacking Fault initiates
 - Solute Ordering initiates
 - cluster-solute atom interaction
 - monotonous decrease
 - nanoclusters first (Okuda et al.)
 - middle range ordering
 - cluster diffusion?

Four Actors?
Stacking fault,
solute atoms,
L1₂ cluster,
nano cluster

