

## 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/](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・研究での視点移動・手法変更
    - [keynote ./CAMM2018.key](#)
    - generalなモデル vs specificな対象
    - 平衡 vs 速度
  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
    - 速度論との接続、熱振動
  3. SiCの液相成長
    - [keynote \(MSE\\_phonon\\_CAMM18.key\)](#)
    - 凝固、準安定平衡、
    - 热振動計算の失敗例yamamoto\_doc\_thesis.pdf ([../yamamoto\\_doc\\_thesis.pdf](#))
    - phononの比較Prof.Parlinski(Meda) 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](#)
    - 热振動計算が動機、キネティックMCの逆アプローチ
- 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。優先して書きます。

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

- ・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、 热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

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

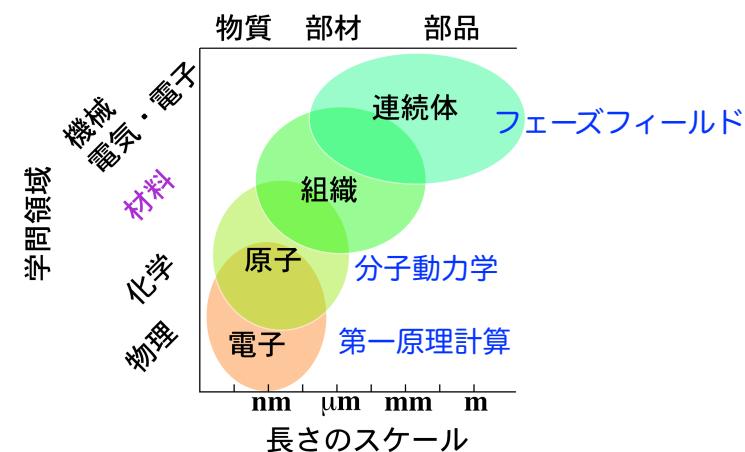
関西学院大学

理工学部情報科学科教授

西谷 滋人



## マルチスケール・シミュレーション



## 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	◎	○	△	×

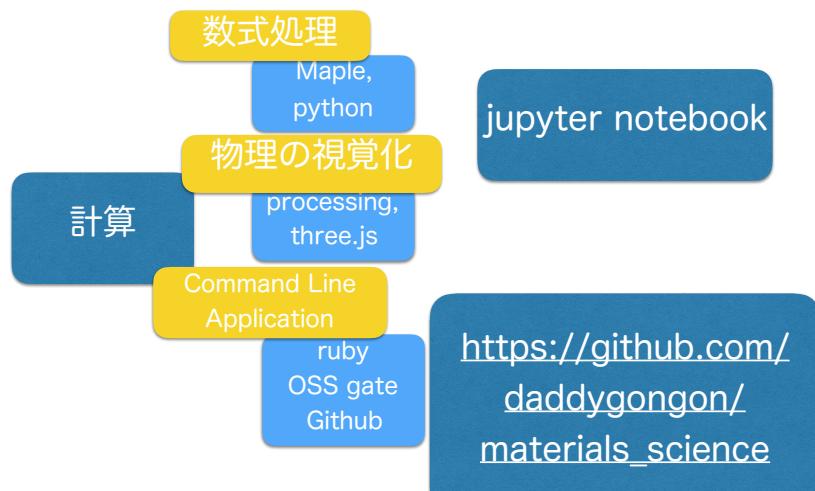
◎,○,△,×:データ、シミュレーション結果の信頼性の指標。

## Today's agenda…

- 材料の計算・研究での
  - 視点移動、手法変更
    - generalなモデル vs specificな対象
    - 平衡 vs 速度
  - Fe-Cu系の核生成
    - 核生成の自由エネルギー、添加元素、空孔
    - キネティックMC（速度論との接続）、熱振動
  - SiCの液相成長
    - 凝固、準安定平衡、振動計算の失敗例
  - Mg系合金のLPSO相の形成過程
    - 热振動計算が動機、キネティックMC
  - 小傾角粒界の粒界エネルギー
  - 転位論？

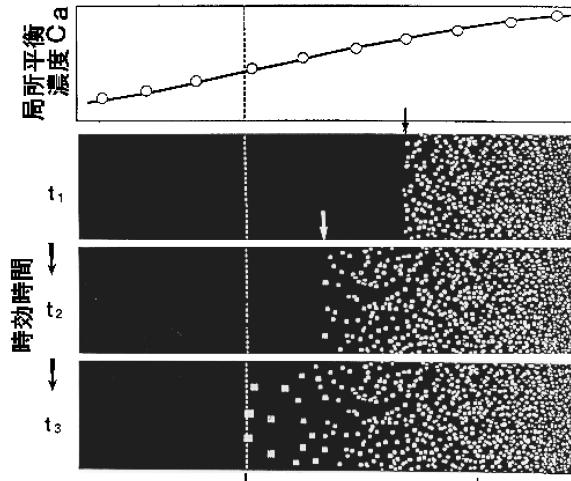
general vs specific,  
OK or finite temp.  
slow or fast

## Researches going on Team Nishitani



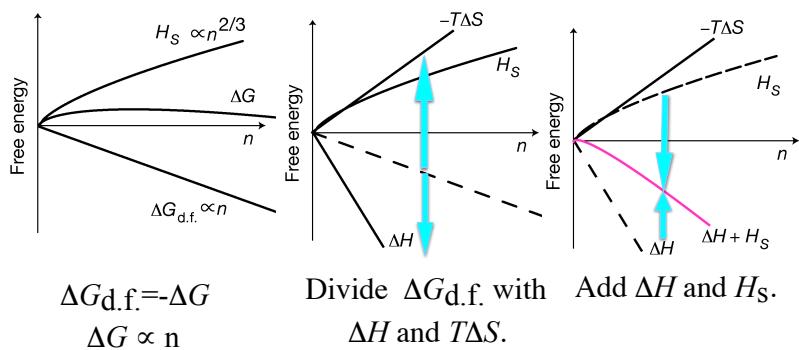
- Fe-Cu系の核生成
  - 核生成の自由エネルギー, 添加元素, 空孔
  - キネティックMC (速度論との接続), 热振動

### Ni-Al組成傾斜合金からのNi<sub>3</sub>Alの析出

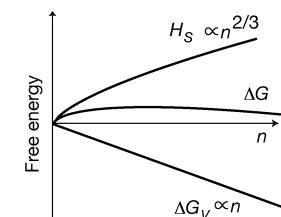


宮崎亨, まりあ, vol.48 (2009), 397-403, 図12.

### New grouping of energies

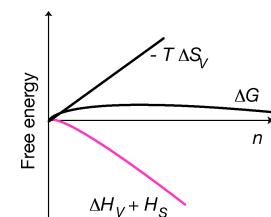


### Classical treatment



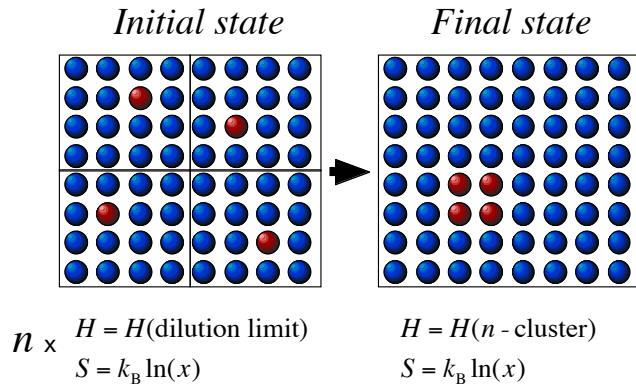
$$\begin{aligned}\Delta G(n) &= \Delta G_V + H_S \\ &= \Delta H_V - T \Delta S_V + H_S \\ &= \boxed{\Delta H_V + H_S} - T \Delta S_V\end{aligned}$$

### New treatment

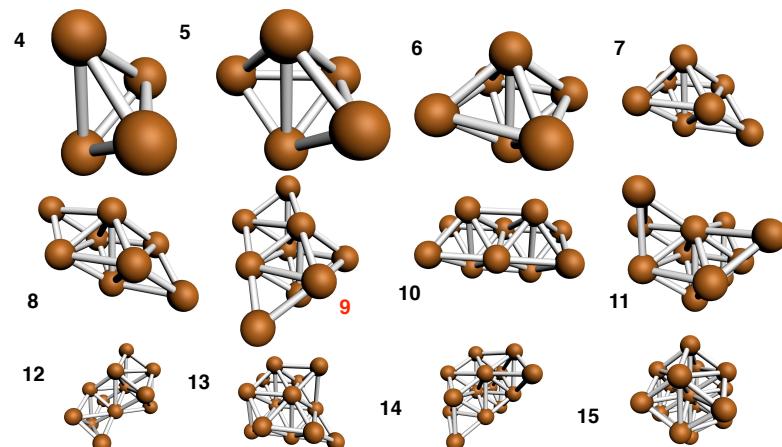


$$\begin{aligned}\Delta S_V &\sim k_B(n-1) \ln(x) \\ T. Kamijo and H. Fukutomi, Phil. Mag. A, 48(1983), 685.\end{aligned}$$

## Illustration of precipitation

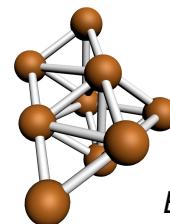


## Cluster configurations



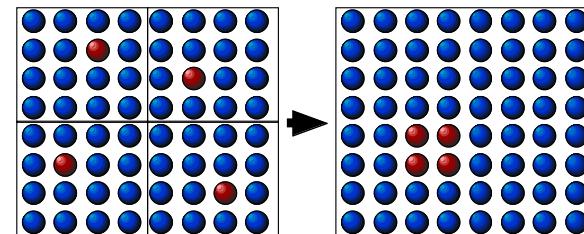
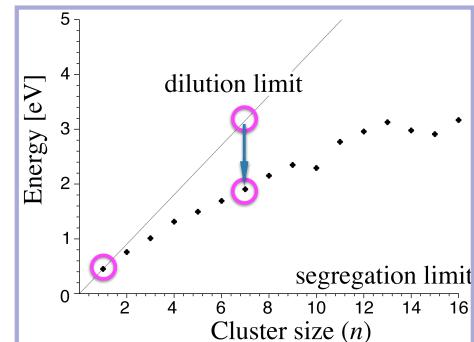
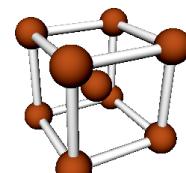
## Cluster energy ( $n = 9$ )

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

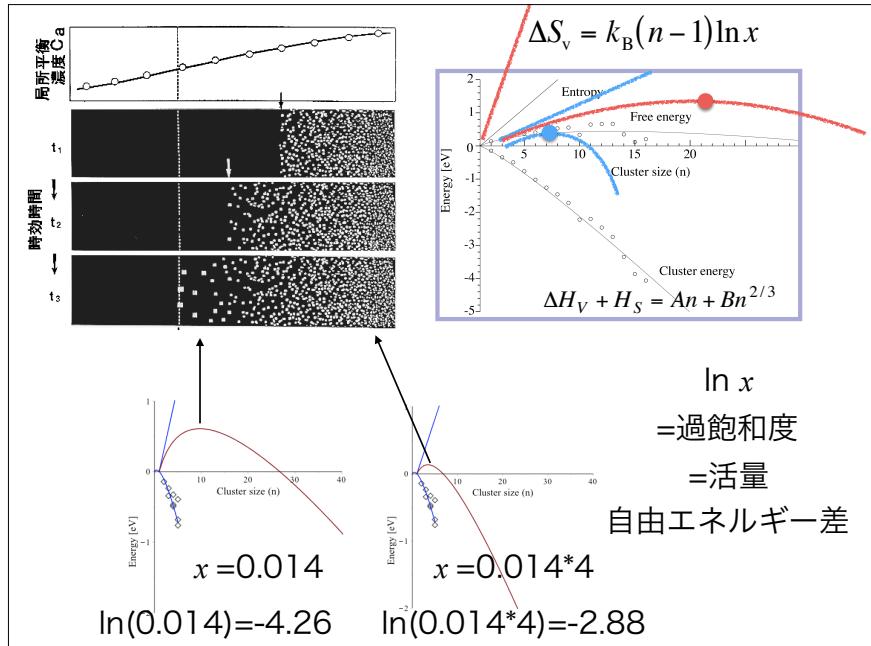
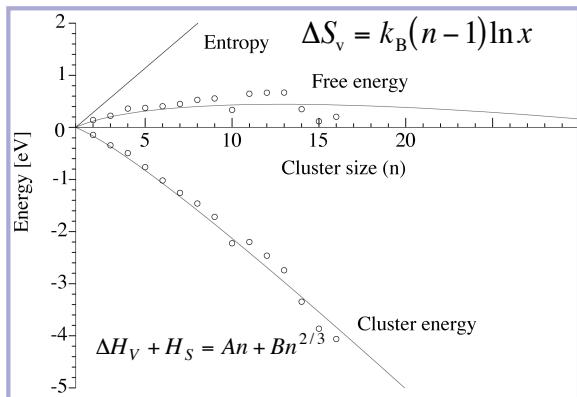


$$\begin{aligned} E_{\{011\}} &= 0.24 \text{ J/m}^2 \\ E_{\{111\}} &= 0.38 \text{ J/m}^2 \\ E_{\{001\}} &= 0.60 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

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

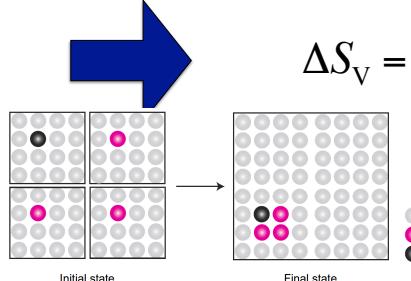


## Cluster free energy



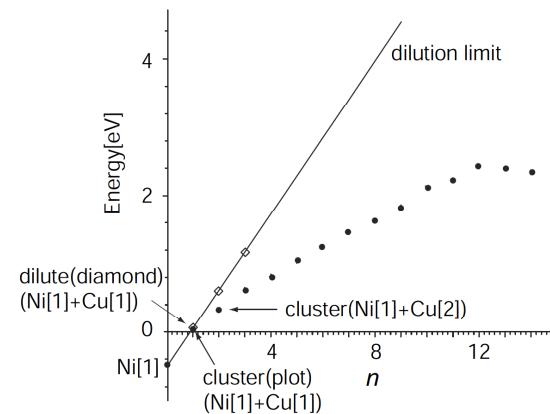
## Ternary Entropy expression

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

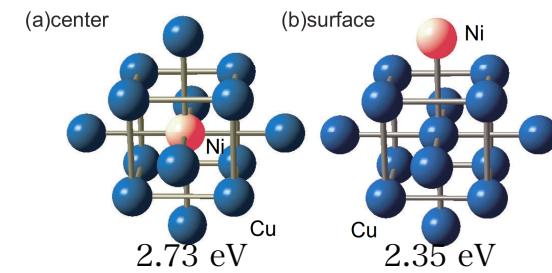
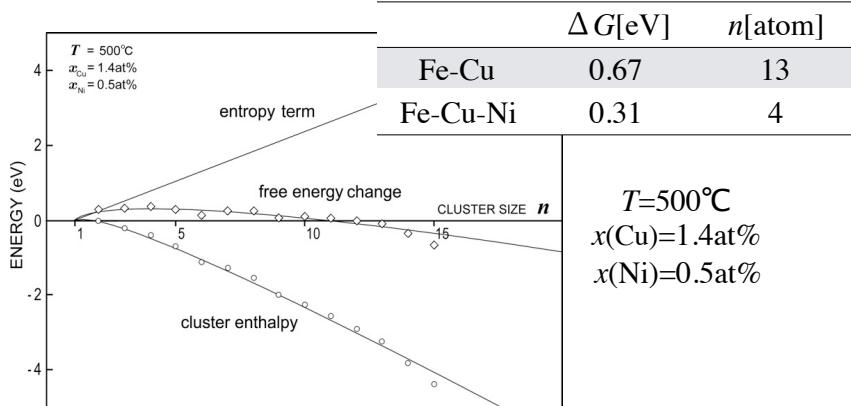


$$\Delta S_v = k_B \left\{ \begin{aligned} & (n-1)\ln(x_{Cu}) \\ & + \ln \frac{x_{Ni}}{x_{Cu}}(n-1) \\ & + \ln n \end{aligned} \right\}$$

## Cluster enthalpy



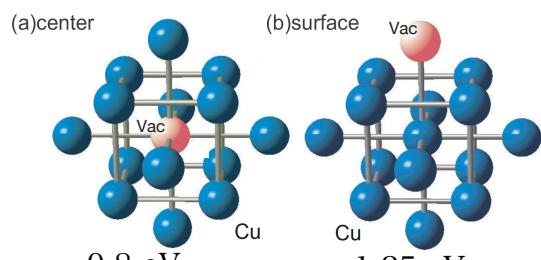
## Free energy for Fe-Cu-Ni



Interaction parameter

Fe-Cu	59.0meV
Cu-Ni	-0.7meV
Fe-Ni	0.5meV

## Vacancy + Cu cluster

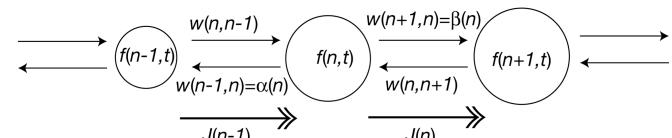


$$\begin{aligned} \text{Evac}(\text{Cu}) &= 0.6 \text{ eV} \\ \text{Evac}(\text{Fe}) &= 2.3 \text{ eV} \end{aligned}$$

- 核生成
  - 平衡自由エネルギーが速度論にどう使われるか
  - キネティックMC
- 振動の自由エネルギー
  - 効かない？

## Binder-Stauffer:(1976)

cluster dynamics



$$\alpha(n+1) = \beta(n) \frac{\nu(n)}{\nu(n+1)}$$

$$\nu(n) \propto \exp\left(-\frac{\Delta F(n)}{kT}\right)$$

## Becker-Doring:(1935)

もっとも影響する活性化の山の周りでエネルギー展開して積分

$$\Delta G(n) = \Delta G(n^*) + \frac{(n - n^*)^2}{2} \left( \frac{\partial^2 \Delta G}{\partial n^2} \right)_{n^*}$$

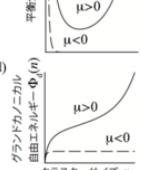
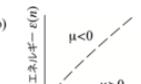
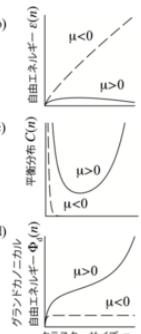
Federの取り扱い: Fokker-Planck方程式

$$\frac{\partial f(n,t)}{\partial t} = J(n-1) - J(n)$$

$$= \frac{\partial}{\partial n} \left[ \beta(n) C(n) \frac{\partial f(n,t)/C(n)}{\partial n} \right]$$

$$= \frac{\partial}{\partial n} \left( \beta(n) \frac{\partial f(n,t)}{\partial n} \right) + \frac{\partial}{\partial n} \left( \frac{\beta(n)f(n,t)}{kT} \frac{\partial \Delta G(n)}{\partial n} \right)$$

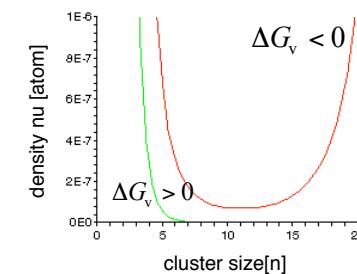
- 右辺の第1項は拡散、第2項はポテンシャル勾配の影響
- $n$ の小さい領域では  $\Delta G(n)$  の  $n$  に対する勾配が大
  - 第2項が効いて、クラスターは素早く成長、分解。
- $n^*$ 付近ではポテンシャル勾配が小さく第1項が支配的
  - この領域では原子が付着と離脱を繰り返すので成長が遅く、
  - ここを通過する時間が定常拡散へいくまでの時間の大部分を占めている



## Langer's(Fisher) theory:(1969)

analytical continuation of  $f(H)$

$$\Omega(\Delta G_v) = \sum_{n=1}^{\infty} \nu(n) = \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left(-\frac{\Delta F(n)}{kT}\right)$$

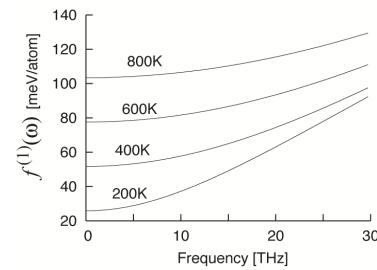


## 振動効果

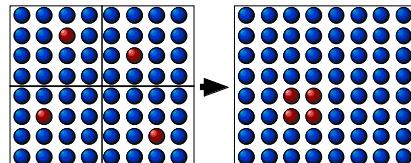
### Vibrational free energy change

$$\Delta F = \sum_i \left\{ f(\omega_i + \delta\omega_i) - f(\omega_i) \right\}$$

$$\cong \sum_i f^{(1)}(\omega_i) \delta\omega_i \cong f^{(1)} \sum_i \delta\omega_i$$

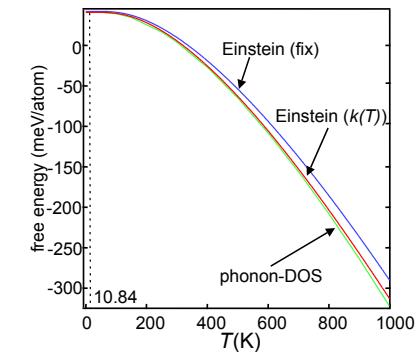
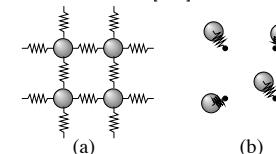
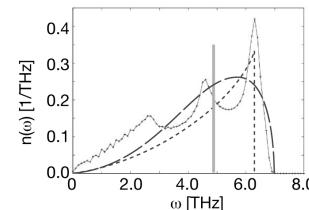


Hardening sites=  
Softening sites



## Einstein approximation

- Comparison with quasi-harmonic approx. of Fe(bcc, FM)



## Vanishing condition

- The vanishing condition

$$\sum_i \delta\omega_i = 0$$

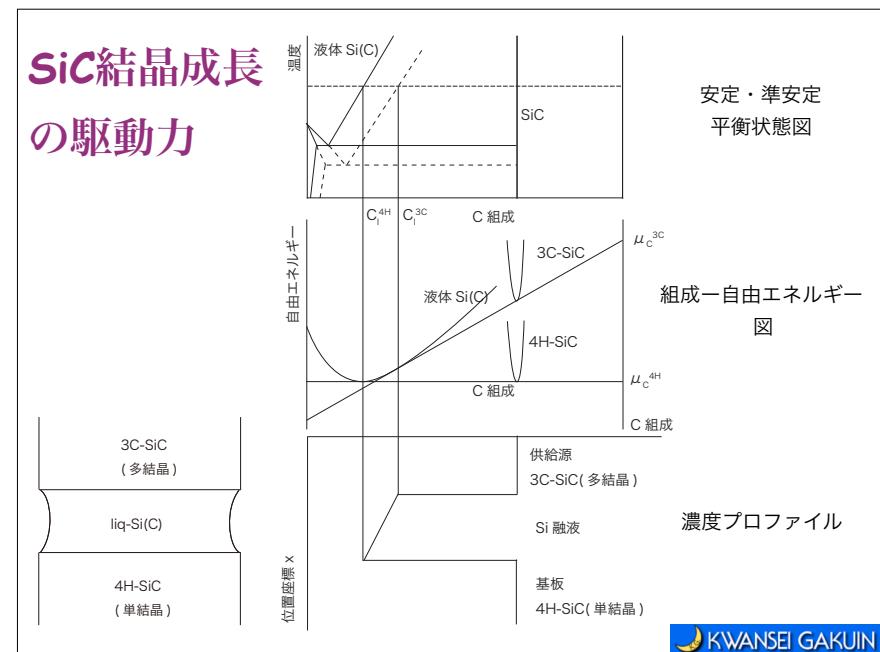
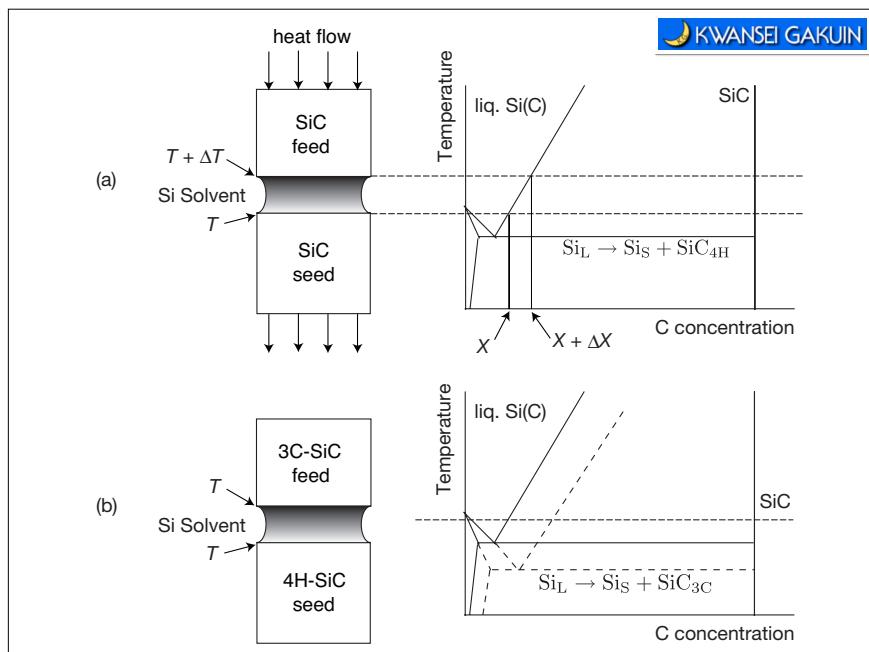
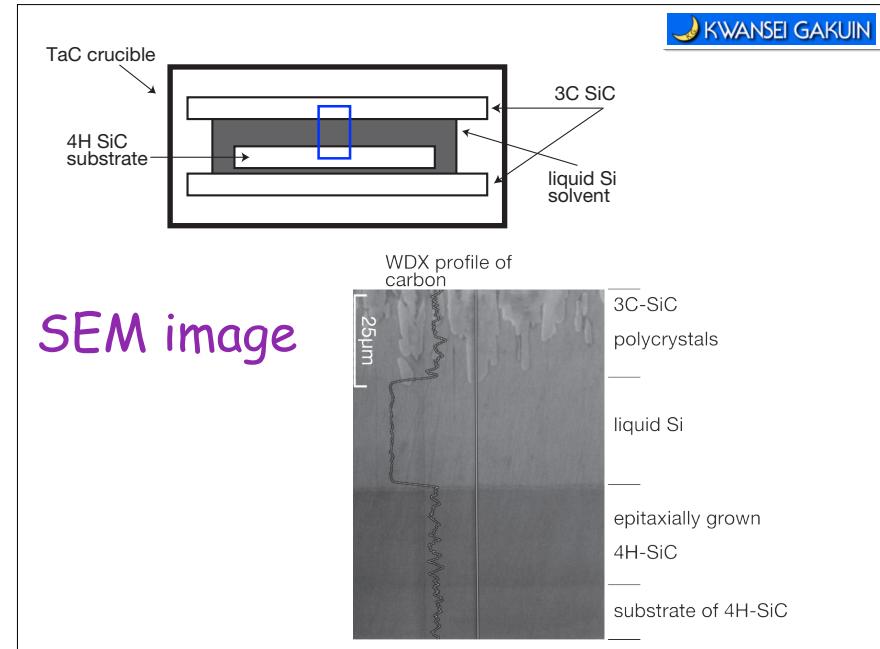
will be satisfied, if the spring constant is equal to the arithmetic mean

$$k_{AB} = \frac{k_{AA} + k_{BB}}{2}$$

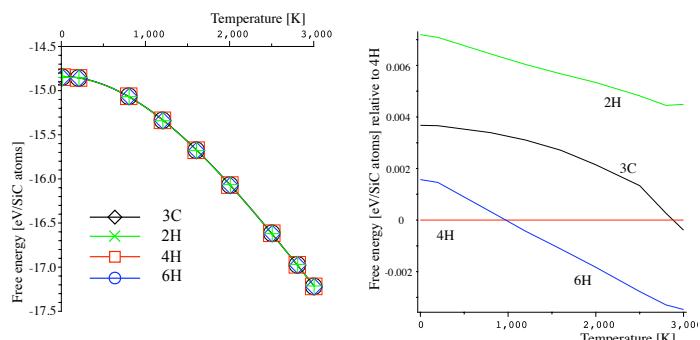
- This is nearly satisfied when taking AB potential with the geometric mean

$$\varphi_{AB} = \sqrt{\varphi_{AA}\varphi_{BB}}$$

- SiCの液相成長
  - 凝固, 準安定平衡, 振動効果の失敗例
  - 準安定溶媒エピタクシー法
    - Metastable Solvent Epitaxy



## Free energy with thermal expansion



KWANSEI GAKUIN

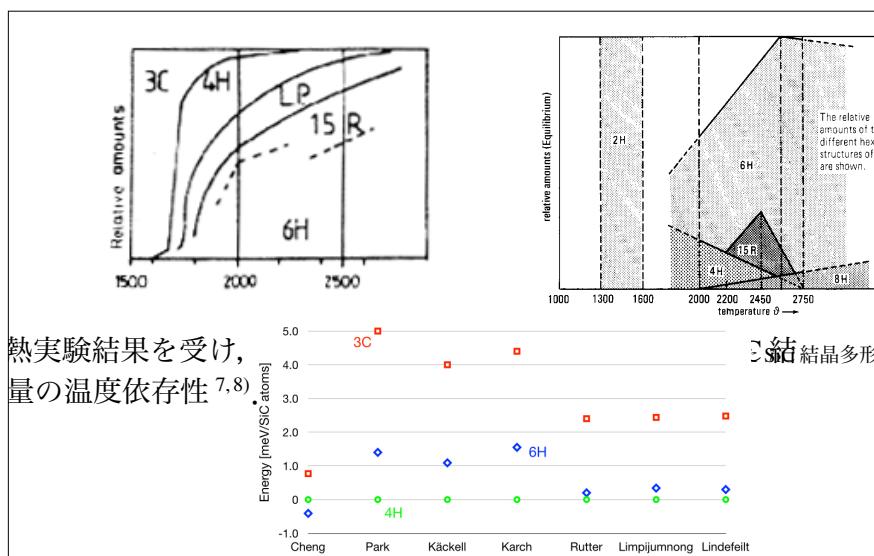


Fig. 3.10: 各研究者の第一原理計算による基底状態における SiC 結晶多形の相安定性<sup>12-19</sup>.

博士論文

理工学研究科

固体材料の積層欠陥と溶質原子の第一原理計算

2016年3月

修士論文

非調和振動の効果を入れた有限温度の  
自由エネルギー計算

関西学院大学 理工学研究科  
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 淳人 教授

M5308 植原 健  
(情報科学専攻)

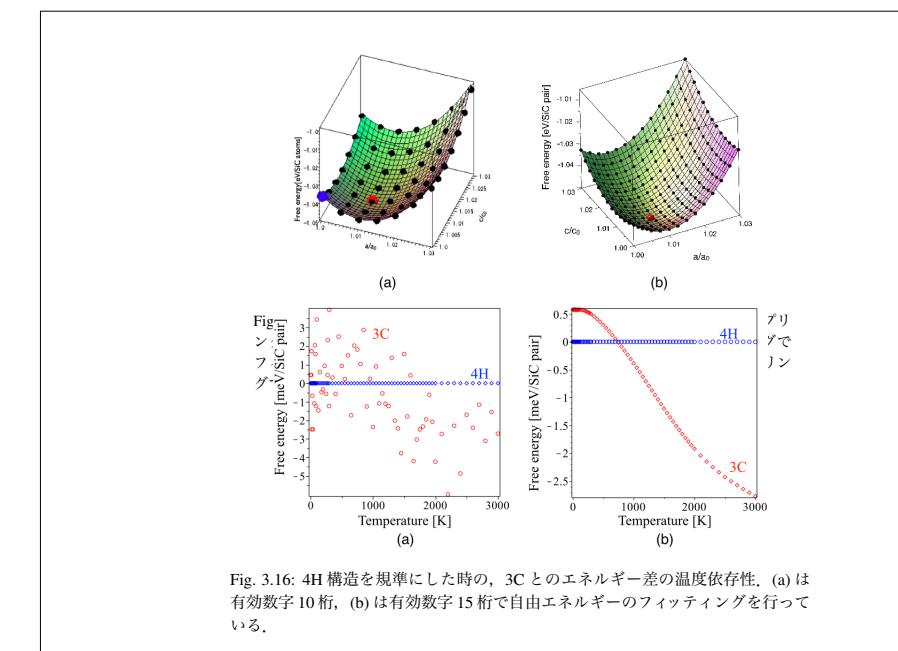
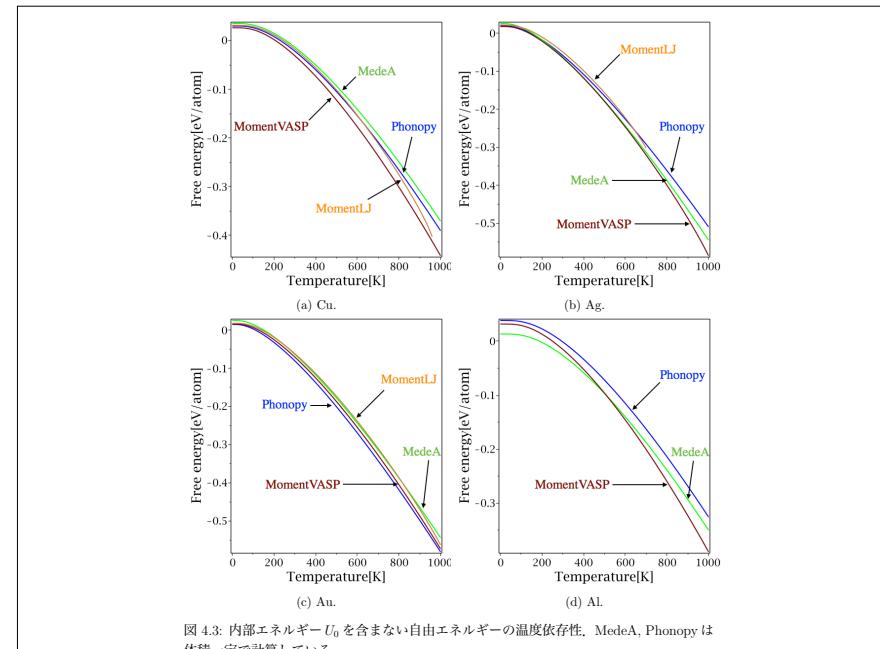
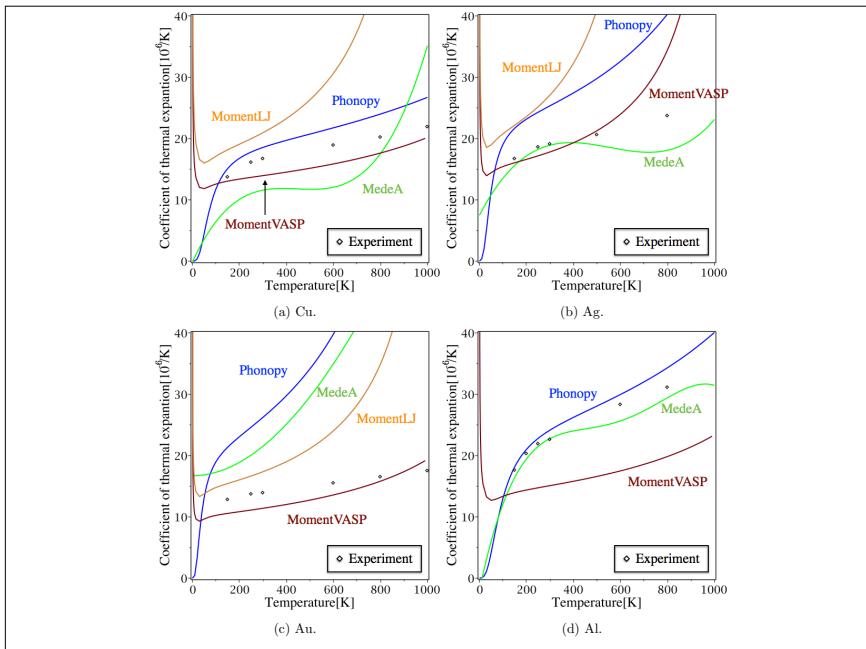
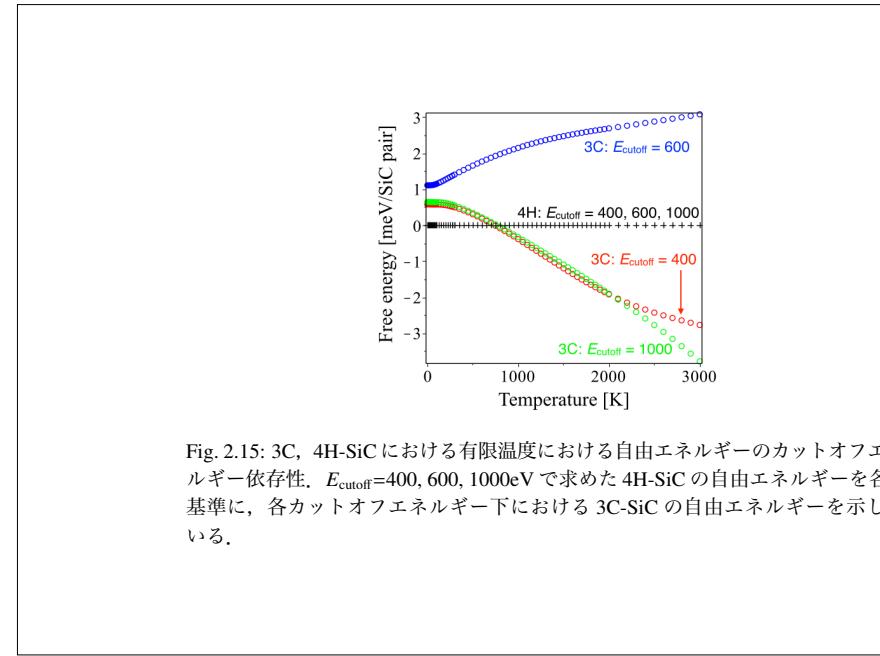
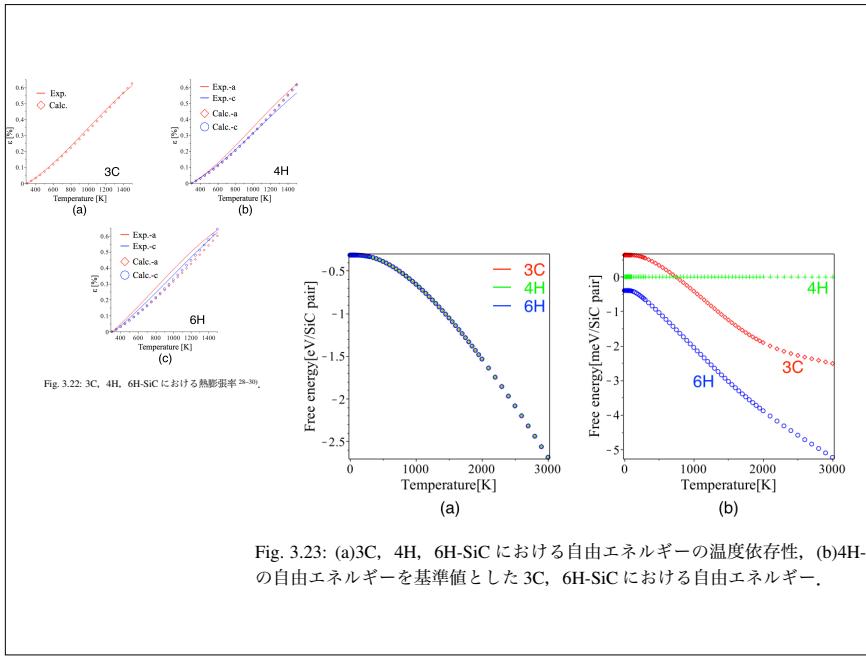


Fig. 3.16: 4H 構造を規準にした時の、3Cとのエネルギー差の温度依存性。 (a) は有効数字10桁、(b) は有効数字15桁で自由エネルギーのフィッティングを行っている。



## 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?



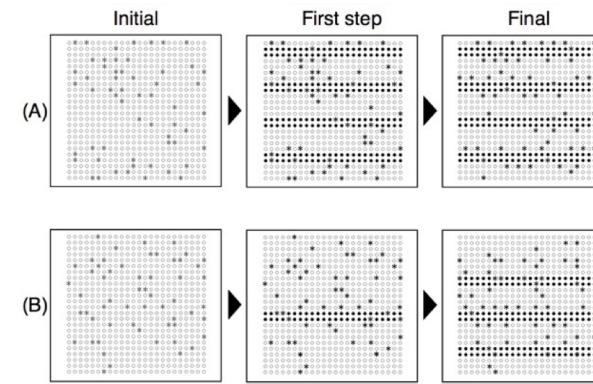
### LPSO生成のシナリオ

- 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。

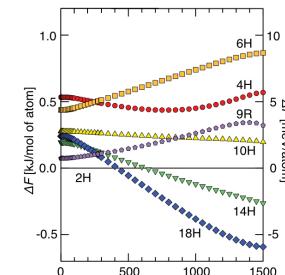
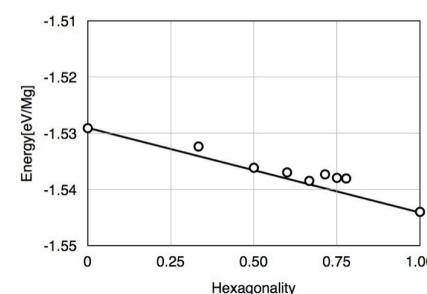
### 第一原理計算による検証

- 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？

## 生成シナリオのポンチ絵



## 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).



## LPSO生成のシナリオ

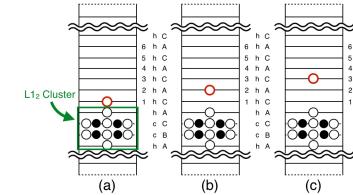
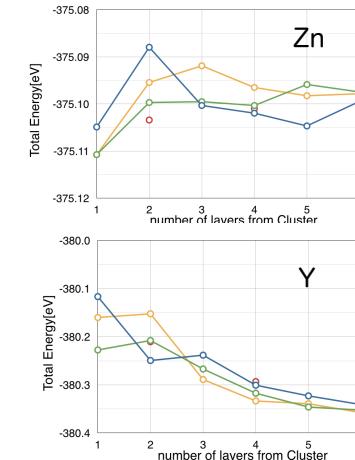
- 積層欠陥律速：
    - Mg中で積層欠陥が中周期的に導入
    - 積層欠陥部に溶質原子が捕まる
  - 溶質原子律速：
    - Mg中の1つの積層欠陥に拡散した溶質原子が捕まる。
    - 捕まった溶質原子から4層ほど離れた層に溶質原子が集まる。
    - 集まった溶質原子が積層欠陥の導入を誘導する。

■ 構成比

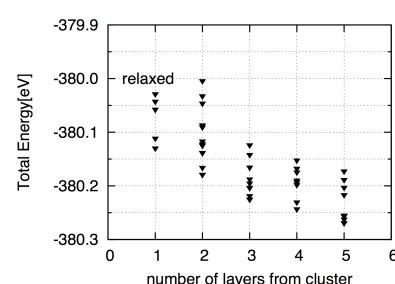
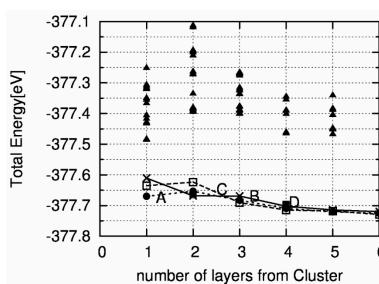
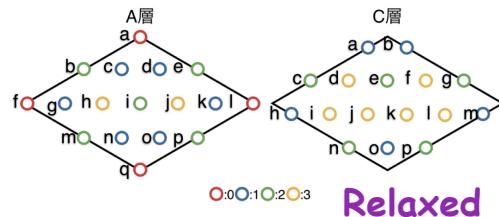
  - △ 積層欠陥
  - Mg
  - 溶質原子
  - 溶質原子
  - △ 積層欠陥
  - 溶質原子
  - 溶質原子
  - 溶質原子

第一原理計算による検証

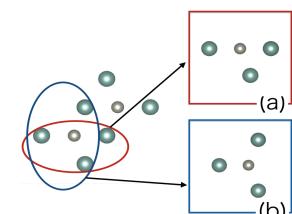
- 積層欠陥律速：
    - Mg合金内において最初に周期的に積層欠陥が発生するか？
    - 溶質原子が積層欠陥に集まるか？
  - 溶質原子律速：
    - 積層欠陥に溶質原子であるZn, Yが捕まるか？
    - 溶質原子が捕まつた積層欠陥から4層ほど離れた層に溶質原子が濃化（中距離ordering）するか？
    - 集まつた溶質原子が積層欠陥の導入を誘導するか？



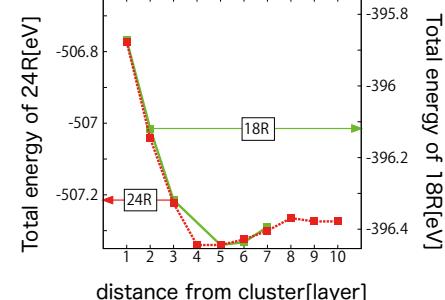
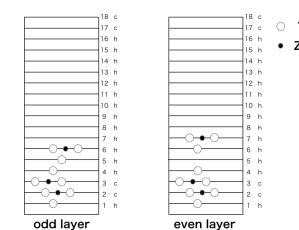
## Zn-Y pairとclusterの相互作用



## Interaction btw L1<sub>2</sub> Cluster and Small\_Cluster(nanocluster)

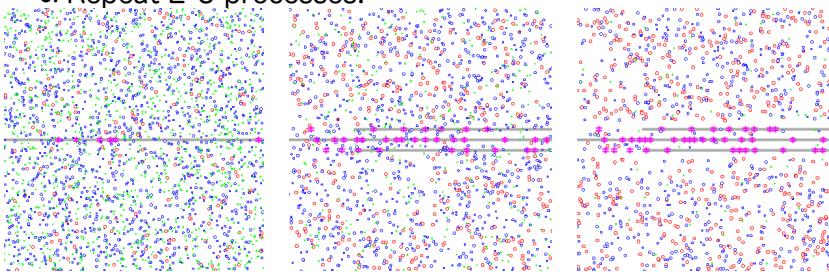


(a) type has 0.2 eV lower energy than (b) type



## 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