

新規クラスター展開法に基づく合金材料設計

弓 削 是 貴*

Alloy Materials Design Through Extended Cluster Expansion

Yuge Koretaka*

Based on the first-principles calculation, we develop extended cluster expansion technique that can treat configurational properties for alloys with multiple lattices and can give complete representation of strain effects on configurational properties, which cannot be essentially addressed by the conventional cluster expansion. As examples, our proposed cluster expansion is applied to energetic stability of Pt-Re alloy surfaces having stacking faults and to formation energy of Cu-Au one-dimensional superlattice where strain effects play significant role. The results certainly indicate the proposed cluster expansion enables effective and accurate estimation of configurational properties as well as thermodynamic stability for alloys without loss of accuracy in first-principles calculations.

1. はじめに

合金の物性は原子配置や組成、結晶構造などに大きく左右される。そのため、対象とする系の熱力学的安定性や物性と構造の関係を実験的なパラメータを必要としない第一原理計算に基づいて理解することは、合理的かつ効率的な合金材料設計において極めて重要である。しかし、これらの理解には一般に天文学的な数の構造に対する電子系・格子系の計算が必要であり、第一原理からの直接のアプローチは通常不可能である。クラスター展開 (Cluster Expansion, CE) 法[1]は原子配置・組成に関して完全かつ規格直交化された基底関数でエネルギーを表現する手法であり、第一原理計算との組み合わせにより電子系・格子系の自由エネルギーを考慮して最も高精度・高効率に合金の構造・相安定性を予測できる手法の一つとして発展してきた。その適用範囲は2元系・多元系のバルクの平衡状態図や、表面偏析、合金ナノ粒子などの安定性の予測に加え、系が取りうる全ての規則・不規則構造に対する物理量の包括的な予測にも応用されている。しかし、CE法では本質的な欠点(1)相互作用が格子に依存する、(2)エネルギーや物性に対する歪の効果が正確に評価できない。これらに起因して従来のCE法の適用範囲は実験的に結晶構造の良く分かっている系や単一の格子のみを含む系、構造が温度・組成・原子配置などに依存しない系などに限定され、さらには特定の系において予測精度が顕著に低下するという問題を抱えていた。近年、申請者は上記(1)を克服するための新規CE法の開発に成功した。本研究では、新規CE法を合金の最稠密表面に適用するためのハミルトニアンを導出・応用を行った。さらに欠点(2)を克服するために新規CE法をさらに拡張した手法の開発と応用に成功した。

2. 積層欠陥を有する合金最稠密表面の安定性の予測

CE法の上記問題点を克服する為に、近年著者はCE法を拡張した可変格子CE (Variable-Lattice CE, VLCE)法[2][3]を開発した。VLCE法では、原子配置を指定する「基準格子」と、基準格子からの格子点の変位を指定する抽象的な「仮想格子」という2種類の新しい概念の格子を導入し、結晶構造を表現する。基準格子上の元素の占有をスピン変数 σ_i で、格子点の変位を仮想格子上のスピン変数 τ_d で表現する。この手法をfcc-hcp合金最稠密表面の熱力学的安定性に対する積層欠陥の効果に適用する。積層欠陥の効果を正確に取り入れる為には、エネルギーに対する原子配置と積層のカップリングの寄与の考慮が必須であり、従来の手法では評価が不可能であった。そのため、積層欠陥が表面の安定性に及ぼす効

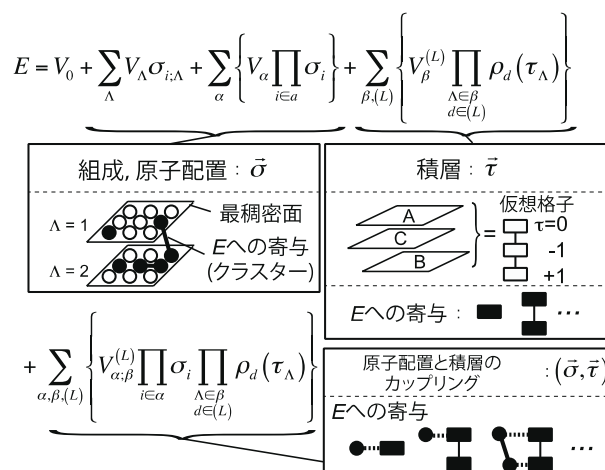


図 1. VLCE 法での合金最稠密表面のエネルギーの表式

2013年2月13日 受理

*豊田理研スカラー

(京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 物質情報工学分野)

果は定量的には明らかになっていない。fcc, hcp の最稠密面の積層は各々ABCABC..., ABABAB...であるので, VLCE の仮想格子のスピนว数 $\tau=0, +1, -1$ がそれぞれ A, B, C の積層を表すと定義すると, 仮想格子は表面に垂直方向に伸びる抽象的な一次元格子として描かれる。この場合, 表面のエネルギーは図1で与えられることを導いた。これを Pt-Re 合金表面に適用すると, 表面の安定性は組成と原子配置では単純には決まらず, 積層とのカップリングの寄与の考慮が極めて重要であることが示唆された。実際に積層欠陥を考慮しない場合, 表面組成が Pt リッチのときは fcc, Re リッチのときは hcp の積層が基底状態・不規則状態ともに安定となり, Pt-Re 合金のバルクの状態図と同様の傾向を示す。しかし, 積層欠陥の効果を考慮すると, 中間組成では fcc と hcp の積層は基底状態ではなくなり, 積層欠陥を有する表面規則構造がより安定な状態となる。同様のことが不規則状態においても確認され, Pt リッチ側では fcc の積層は Pt が 100% の場合のみ安定で, Re 濃度の増加とともに積層欠陥を有する構造が安定となり, Re 濃度 90% 以上では hcp が安定となる。以上から, 合金の最稠密表面の熱力学的安定性に対しては, 基底状態と高温での不規則状態ともに積層欠陥の効果を精確に考慮することが本質的に重要であることを明らかにした[4]。

3. 歪みの効果を取り入れた新規 CE 法の開発と応用

CE 法では相互作用の Fourier 変換が逆格子空間の Γ 点で特異点を持つことで, 格子定数の違いに起因した歪の効果を有限個の CE の基底関数で表現できないという問題点があり, VLCE 法も同様の問題を有する。図2は Cu-Au 合金の周期 p の超格子の形成エネルギーを第一原理計算 (DFT) と CE で比較したものであり, CE 法では上述の問題に起因して DFT で得られた形成エネルギーを正しく再現できない。著者はこの問題を克服するために VLCE 法をさらに発展させ, 変位を表現するスピンの内積を連続値に拡張した手法

(Continuous spin basis VLCE, CS-VLCE 法)を開発した。CS-VLCE 法では特異点問題を解消することができ, 歪みの効果を考慮した系の全エネルギーは次式で表現できる。

$$f(\vec{\sigma}, \vec{\omega}) = \sum_{\alpha, (M)} V_{\alpha}^{(M)} \Phi_{\alpha}^{(M)}(\vec{\sigma}) + \sum_{\gamma, (D)} V_{\gamma}^{(D)} \Phi_{\gamma}^{(D)}(\vec{\omega}) + \sum_{\alpha, \gamma, (M, D)} V_{\alpha, \gamma}^{(M, D)} \Phi_{\alpha, \gamma}^{(M, D)}(\vec{\sigma}, \vec{\omega})$$

右辺の第1〜3項は原子配置, 歪み, 配置と歪みの coupling の寄与を表す。スピนว数 ω は連続値をとり, 基準となる格子からの歪みを表現する。これを Cu-Au 合金の超格子に適用した結果を図2に示す (図中 CS-VLCE)。CE と異なり, CS-VLCE では p の増加に伴い形成エネルギーは正の有限の値に漸近し, DFT の結果と極めて良い一致を示す。このことから, CS-VLCE 法を用いることで従来の CE 法では本質的に取り入れることのできなかった, 歪みの効果を精確に取り入れたエネルギーの評価が可能であることが示された[5]。

4. おわりに

従来のアプローチでは評価が困難であった, 構造の自由度の高い系の基底状態や有限温度での安定性と物性を第一原理に立脚して高精度・高効率に予測する為に開発した, 新規 CE 法 (VLCE 法) を積層欠陥を有する合金最稠密表面の安定性の予測に適用し, 積層欠陥の重要性を確認した。さらに従来の CE 法で本質的に取り入れることのできなかった歪みの効果を精確に取り入れる CS-VLCE 法を開発し, Cu-Au 合金の超格子の形成エネルギーの予測を通してその有用性を確認した。さらに著者は新規 CE 法に基づいて形状の自由度が高い合金ナノ粒子の安定・準安定構造を包括的に探索可能な手法の開発と Pt-Rh 合金ナノ粒子への適用にも成功している[6]。仮想格子は抽象格子のため非常に柔軟性が高く, 今後は整合・非整合な歪の効果, 塑性変形に伴う系のエネルギー変化や格子振動の高次の非調和項, 原子スケールでの複雑な異相界面を考慮した nm \sim μ m オーダーの系の熱力学的安定性の予測などにも広く応用されることが期待できる。

REFERENCES

- [1] J.M. Sanchez, F. Ducastelle, and D. Gratias: *Physica A*, **128** (1984) 334.
- [2] K. Yuge: *J. Phys.: Condens. Matter*, **22** (2010) 125402.
- [3] K. Yuge: *Phys. Rev. B*, **85** (2012) 144105.
- [4] K. Yuge, R. Saito, and J. Kawai: *Phys. Rev. B*, **87** (2013) 024105.
- [5] K. Yuge: *Trans. Mat. Res. Soc. Jpn.* (submitted).
- [6] R. Sueyoshi and K. Yuge: *J. Jpn. Inst. Metals* (submitted).

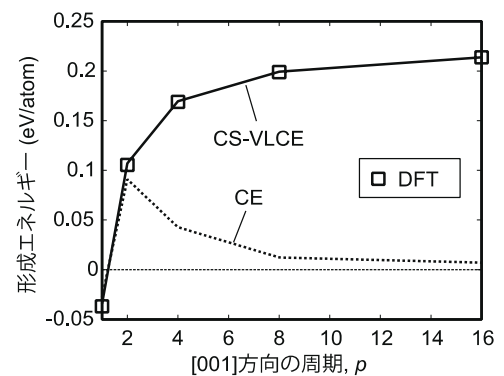


図2. Cu-Au 合金の超格子の形成エネルギー