

合金熱力学量と相平衡状態図の第一原理計算

解 説

毛利 哲 雄*・滝 沢

聡*2

First-principles Calculation of Thermodynamic Quantities and Phase Diagrams of Binary Alloys

Tetsuo MOHRI and Satoshi TAKIZAWA

1. は じ め に

編集委員会より“夢のような第一原理計算”について解説を書くようにとの依頼を受けた。実際、筆者の一人(T. M.)が学生であった十数年前には原子番号のみから合金の物性値や相平衡状態図を得ることができるなどとは思ってもよらなかった。しかし現在、それはまがりなりにも可能になりつつある。かつて、夢であったものがいまや現実のものとなりつつある。我々のグループが世界に先駆けて Cu-Au 系状態図を算出したのは 1987 年¹⁾のことであるが、それから約 5 年、いまや当時の期待と不安の入り混じった高揚した気持ちはなくなりつつあり、ある種の系ではほぼルーチンワーク的に計算を実行することも可能である。これは統計熱力学、物性論の基礎理論の発展に加え、これらを側面から援助する手段としての計算機とりわけスーパーコンピュータと種々の数値計算法の発展に負うところが大きい。

よく第一原理計算が成功すればもう実験をする必要がないのではというようなことを言われる人がある。省力化を旨とする研究開発の立場からはもちろんのこと、企業のコマーシャルベースにおいてもこのような第一原理計算は非常に魅力あるものに相違ない。しかし、実用合金の多くが合金元素を混合した多元系になっていることを考えると、また、多くの先端材料といわれるものが従来のバルクの状態ではなく薄膜やクラスター等の非平衡準安定状態で用いられていることを考えると、このような系をすべて原子番号のみから設計予測するにはまだまだ隔たりがあることを指摘するところから始めねばなるまい。現段階における第一原理計算の意義とは、原子番号のみを入力し確立された基礎理論式のみを用いる

という妥協の余地のない計算を行うことで、我々の物理学や材料科学の基本知識がどの程度まで自然を記述できるのか、不足しているものがどこにあるのか、そういった知識体系の容赦なき試験と拡充にあるのではないかと思う。このような意味で、第一原理計算とは決して派手な分野ではなく、辛抱強く忍耐強い計算が何よりも要求されるきわめて多難な未踏の分野であると考えべきであろう。コマーシャルベースもしくは研究開発の効率化といった側面のみでものを判じるならばもっと効果的な手法がたくさんある。

このようなことを指摘したうえでいよいよ本論に入ることとする。合金熱力学量あるいは状態図の第一原理計算を行うとは有限温度における物性値や相安定性を論じること他にない。しかし、有限温度における基本的な性質は絶対零度すなわち基底状態におけるそれによってある程度予測がつく。例えば以下に述べるようにある与えられた合金が相分離をするのか、混合するのか、さらに単に混合するだけでなく規則的な配列を形成するのかは基底状態におけるそれぞれの生成エネルギーを計算すればおおよその予測がつく。電子論の計算はこのような絶対零度の基底状態を対象とするものであり、電子論の計算精度が熱力学量の第一原理計算の精度を左右することになる。粒界の移動は極めて drastic な内部組織の変化を導くが、これに要するエネルギーが融解熱の数十分の一程度でしかないことを知っている人はそう多くあるまい。また、顕微鏡組織や機械的強度、電磁氣的性質等に与える合金の相状態の影響ははかり知れないとも言うまでもないが、かかる外観上の定性的な変化は上述のエネルギーよりももっと僅差のエネルギー差でもたらされている。このような本質的に僅差のエネルギーを有

平成 2 年 12 月 7 日受付 (Received Dec. 7, 1990) (依頼解説)

* 北海道大学工学部助教授 Ph. D. (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060)

*2 東京大学物性研究所 (現: 北海道大学日本学術振興会 PD) 理博 (The Institute for Solid-State Physics, The University of Tokyo, Now Hokkaido University)

Key words: first-principles calculation; cluster variation method; cluster expansion method; phase diagram; local atomic relaxation.

意なものとして算出するためには極めて精選された高精度の計算が要求されることがわかった。

上述のエネルギー計算から出発して、有限温度における諸性質、変態温度等を正確に算出するためには、エントロピー項を計算する必要がある。エントロピー項の計算にはこれまで代表的なものとして Bragg-Williams 近似²⁾ (以下 BW) が用いられてきた。しかしこの近似法では原子間の相関を正確に取り入れることができないために、実験値を再現するためには必ず物理的意味の不明解な補正項を必要とする。実験値の再現、物性値の予測のみを至上の命題とするのであれば、補正項を導入しようがフィッティングパラメーターを用いようが汎用性と精度に優れていれば十分である。しかし、第一原理計算は不明解な量を導入しない計算であり、より高精度にエントロピー項を計算するためにクラスター変分法 (Cluster Variation Method: 以下 CVM)³⁾ を用いる。CVM では基本クラスターの大きさを大きくすればするほど計算精度が増大することが知られている。特に不規則規則変態において顕著になる広範な原子間相関を導入できるという点において BW に比してはるかに大きな長所を有するものである。

本稿では、これまで我々のグループで遂行してきた貴金属二元系合金^{4)~10)}、貴金属-遷移金属二元系^{11)~12)}そして擬二元系混晶半導体^{13)~15)}を中心にして、第一原理計算の現状を紹介し、今後に残された問題点を指摘する。

2. エネルギー計算

構成元素の原子番号のみから凝集エネルギーや生成エネルギー等を算出することが可能になったのは、前章にも記したように基礎理論の進展に加えて計算機の発達とそれに即した数値計算法の進展に負うところが大きいであろう。しかしかにかに計算速度が向上しようとも、すべての可能な合金の原子配列に対して、それぞれの内部エネルギーを逐一算出することは困難である。しかしながら、このような任意の配列 (任意の長範囲あるいは短範囲規則度) に対する内部エネルギーの情報こそ状態図の計算において我々の必要不可欠とするものであり、この困難を回避するために現在二つの手法が汎用されている。一つは、完全規則的な原子配列に対する生成エネルギーの計算から出発するものであり、一般に Connolly-Williams のクラスター展開法¹⁶⁾として知られている。もう一つは完全不規則相の生成エネルギーから出発するもので、Coherent Potential Approximation (CPA)-Generalized Perturbation Method (GPM)¹⁷⁾と称される手法である。似下に、我々のグループで用いているクラスター展開法について概説を試みる。

2.1 クラスター展開法

合金の原子配列に関する内部エネルギーは、一般に

$$E^{(m)}(r) = \sum v_i \cdot \xi_i^{(m)} \dots \dots \dots (1)$$

というように展開することができる。ここで m は相を表示するものとし、 r は格子定数 (あるいは原子間距離)、 v_i と ξ_i は i -point クラスターの有効相互作用エネルギー (Effective interaction energy) と相関関数 (Correlation function) である。相関関数はクラスター上の原子配列に関する情報を担うものであり、A-B 二元系に対しては以下に示すスピン演算子 σ_n のアンサンブル平均として定義される¹⁸⁾。

$$\xi_i = \langle \sigma_1 \sigma_2 \sigma_3 \dots \sigma_{i-1} \sigma_i \rangle \dots \dots \dots (2)$$

$$\sigma_n = \begin{cases} +1 & \text{for A atom at } n\text{-th site} \\ -1 & \text{for B atom at } n\text{-th site} \end{cases} \dots \dots \dots (3)$$

しかし相関関数は一般には自由エネルギーを極小化することで最終的に最適化される未知数であり、このためには相互作用エネルギー v_i を前もって求めておく必要がある。

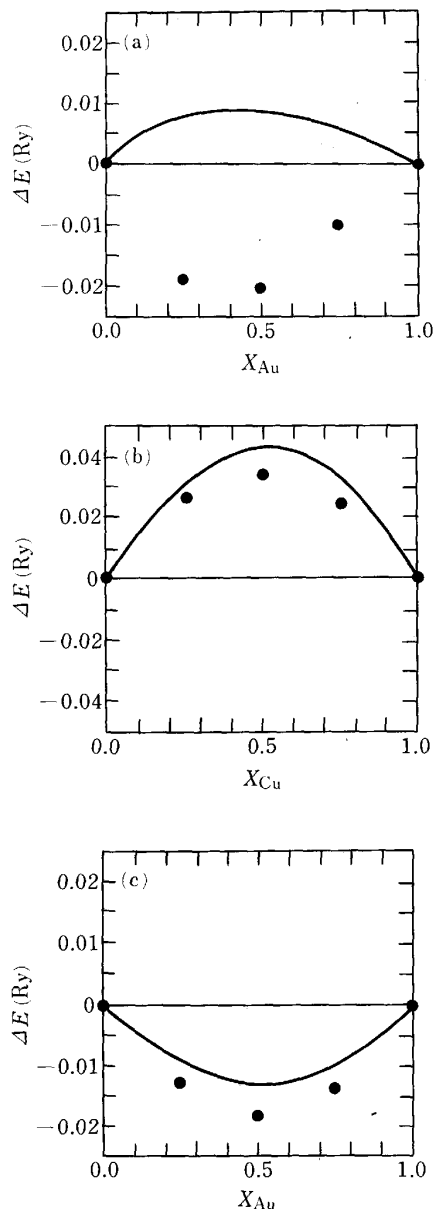
いま相 m として二つの純金属といくつかの規則相をとると、このような周期的原子配列に対しては、バンド計算なり擬ポテンシャル計算なりの電子論を用いて全エネルギー $E^{(m)}$ を高精度で算出することが可能である。さらに純金属や完全規則相 m の原子配列は一義的に決定されているためにそれぞれの相におけるクラスターの相関関数 $\xi_i^{(m)}$ も前もって計算しておくことができる。従って n 個の相に関して全エネルギーを算出すれば (1) 式を逆変換することによって n 個の相互作用エネルギー v_i を算出することができる。

$$v_i = \sum E^{(m)}(r) \cdot |\xi_i^{(m)}|^{-1} \dots \dots \dots (4)$$

(4) 式をみるとわかるように m を多くとればとるほど、多くの相互作用エネルギー v_i を求めることが可能である。ただし、展開式で陽に導入されていないクラスターのエネルギーの寄与は抽出されたクラスターエネルギーの中に繰り込まれてくるために、抽出した相互作用エネルギーはクラスターが大きくなるに従って小さな値に収束していくことが必要である。しかし、どのような相を選ぶかを一義的に決定することはできず、ここにこの手法の ambiguity がある。一般に fcc 基の合金系の場合、(m) としては純金属 A と B、 $L1_2$ 構造を有する A_3B 、 AB_3 そして $L1_0$ 構造を有する AB をとることが多い。このような選択によって最近接四面体クラスターのエネルギーまで 5 個の相互作用エネルギー v_i を算出することができる。

2.2 貴金属系、貴金属-遷移金属合金系に対するエネルギー計算

上に述べた一連のエネルギー計算を遂行すると、各合金系に対して 3 種類のエネルギーを見積もることができる。その一つは、二つの純金属 A と B の凝集エネルギー $E^{(A)}$ と $E^{(B)}$ の濃度平均値として定義される segregation のエネルギーであり、他の一つは segregation のエネルギーを基準としたときの三つの規則相 (A_3B , AB ,



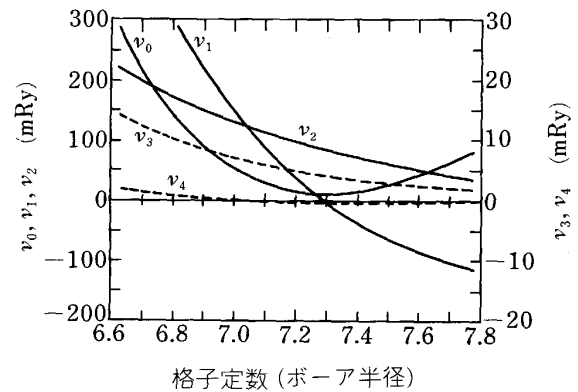
各系共に相分離のエネルギー (segregation limit) が基準であり、実線が完全ランダム固溶体、中央の三つの点が $L_{12}(A_3B, AB_3)$, L_{10} 規則相の生成エネルギー⁵⁾。

図 1 Cr-Au(a), Cu-Ag(b) 及び Ag-Au(c) 系に対する基底状態の 3 種類のエネルギーの比較

AB_3) の生成エネルギーであり、残る一つは (4) 式で算出した相互作用エネルギー v_i を用いて計算し得る、任意濃度 C の完全ランダム固溶体の生成エネルギー $E^{(rand)}$ である。

$$\begin{aligned} E^{(rand)} &= \sum v_i \cdot \xi_i^{(rand)} \\ &= \sum v_i \cdot \xi_1^i \\ &= \sum v_i \cdot (1-2C)^i \dots \dots \dots (5) \end{aligned}$$

つまり、完全ランダム固溶体では、(1) 式における多体相関関数 ξ_i が一体相関関数 (一体相関すなわち点相関とは濃度のみの関数である) の単純積 ξ_1^i で与えられることを用いたわけである。三つの貴金属二元系に対する



v_i は i -体クラスターの相互作用エネルギーで、 v_0, v_1, v_2 には左のエネルギー軸が、 v_3, v_4 にはそれより 1 オーダー低い右の軸が対応する⁵⁾。

図 2 Cu-Au 系における原子間相互作用エネルギー (Effective interaction energy)

計算結果を図 1⁵⁾ (a), (b), (c) に示した。Cu-Au では規則相の生成エネルギーが最も低く、従って、これらの規則相が形成されることが予想されるのに対し、Cu-Ag 系では規則相と固溶体の生成エネルギーは共に正であり、従って (segregation のエネルギーが最も低く) 相分離の生じることがわかる。最後に Au-Ag 系では Cu-Au 系と同じく規則相の生成エネルギーが最も低いが固溶体の生成エネルギーも低く、有限温度ではエントロピーの効果によって固溶体が安定化されることが予想し得る。そして、これらの予想は正しく実際の状態図に実現されている。また、クラスター展開法を用いて算出した Cu-Au 系の相互作用エネルギーを図 2⁵⁾ に示した。三体力 v_3 と四体力 v_4 と進むに従ってエネルギー値は収束しており、前述の条件を満たしていることが分かる。

ところで、このような第一原理に基づくエネルギー計算の大きな利点は、相安定性の物理的な起源を明らかにすることができるということである。本稿では、貴金属二元系⁶⁾ と貴金属-遷移金属二元系¹¹⁾ を例にとり論じる。上に述べたように、Cu, Ag, Au で構成される貴金属二元系合金では、Au-Cu 系は規則-不規則型、Au を Ag と交換した Ag-Cu 系では相分離型、そして Cu を Au と交換した Au-Ag 系では一様固溶体型というように構成元素の一つ入れ換えるだけで全く異なった相変態挙動を示し、およそ状態図の基本型すべてを網羅する。我々が問題にしたいのはなぜ一つの構成元素を入れ換えるだけでこのように異なった相変態挙動をとるのかという点である。ここではこれまでに解析した Au-Cu 系と Au-Cg 系に関する結果を紹介する。

いま、簡単のために 1:1 の規則相すなわち CuAu と CuAg を考察の対象にする。一般に生成エネルギー曲線は二次曲線で近似することが可能であり、

$$E(r) = E^* + B \cdot (r - r_0)^2 \dots \dots \dots (6)$$

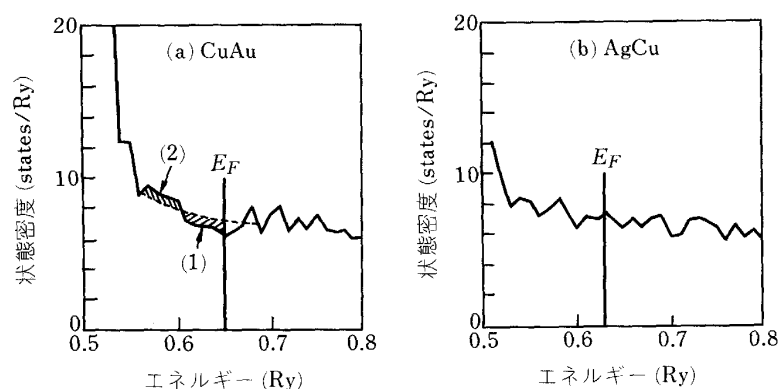


図 3 CuAu (a) 及び CuAg (b) に対する状態密度 (DOS) 曲線⁶⁾

$$= E^* + B \cdot (\Delta r + 2(r - r_A))^2 \dots\dots\dots (7)$$

のように、平衡格子定数 r_0 の周囲で展開することができる。(ここで Δr は A と B の格子定数 r_A と r_B の差である) つまり、第一項 E^* は凝集力に対する純粋に化学的な寄与、第二項は平衡格子定数からのずれに対する寄与すなわち弾性エネルギーの効果とみることができる。係数項 B は Bulk modulus に比例する。いうまでもなく E^* は全エネルギー計算における $E(r)$ の極小値に対するものであり CuAu では $-15 \text{ mRyd}^\dagger$ 、CuAg では $+35 \text{ mRyd}$ である。(6)式は(7)式のように書き換えることができるが、(7)は構成元素の格子定数差 Δr が大きければ大きいほど弾性エネルギーの寄与が増大して、 E を正值の方向に向かわせることを示している。我々のエネルギーの基準は segregation のエネルギーにあるので規則相の生成エネルギーが正の方向に向かうということはとりもなさず、segregation すなわち相分離が安定化されるということである。これは古くから Hume-Rothery の法則として知られている相分離の条件の一つである。Cu, Au, Ag の格子定数をみると、Cu は小さく ($3.59 \text{ \AA}$)、Au ($4.07 \text{ \AA}$) と Ag ($4.03 \text{ \AA}$) はほぼ同じであることがわかる。従って、格子定数の差による弾性エネルギーの寄与のみを考えるのであれば、Cu-Au 系も Cu-Ag 系も共に相分離型になるはずである。これは、Cu-Ag 系についてはまさしく正しいが Cu-Au 系は規則-不規則型になっている。この原因は図 3⁶⁾ に示した状態密度曲線に起因している。つまり、CuAu (図 3 (a)) では Fermi level 近傍に dip が存在するのに対し CuAg (図 3(b)) では顕著な構造が存在しない。一般に Fermi level E_F 近傍に dip が存在するとエネルギーの得があり、構造が安定化されることが知られている。このエネルギーの gain を状態密度曲線から見積もってみると (顕著な構造をもたない CuAg を基準にとる) 約 50 mRyd と算出できる。そしてこの値を前述の CuAu の生成エネルギー -15 mRyd に加えると $+35 \text{ mRyd}$ となり、正しく CuAg の生成エネルギーに一致する。つまりこの議論から、CuAu と CuAg の相安定性の相違は

状態密度曲線の構造効果によるものであると結論し得る。このように、電子論に基づく第一原理計算はただ単に生成エネルギーの値を求めるだけでなく、相安定性の物理的起源に言及することをも可能ならしめる。下にもう一例、相分離の起源を別の角度から論じた議論を示す。

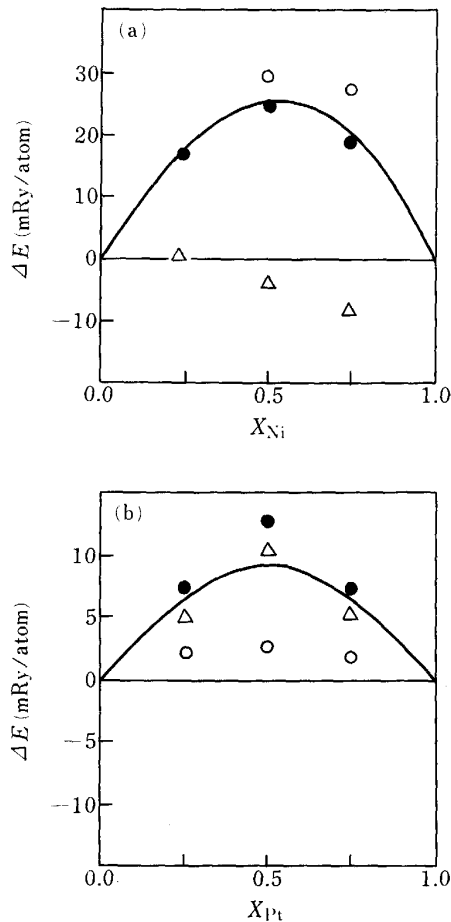
(Cu, Ag, Au)-(Ni, Pd, Pt) で構成される貴金属-遷移金属合金は特異な相変態挙動を示し、Ni や Pt の合金 (Cu-Pt を除く) は相分離型の状態図で特徴づけられるが、このような相分離が一体何によってもたらされているのかを調べることは相安定性の起源を考える意味においてきわめて重要である。まず(1)式の規則相の生成エネルギーを次のように弾性エネルギーと化学エネルギーの寄与とに分離する¹⁹⁾ ことを試みる。

$$E^{(elast)} = m/4 \cdot E^{(A)}(r_m) + (4-m)/4 \cdot E^{(B)}(r_m) \dots\dots (8)$$

$$E^{(chem)} = E^{(m)}(r_m) - E^{(elast)} \dots\dots\dots (9)$$

つまり、弾性エネルギー $E^{(elast)}$ とは二つの純金属 A と B を規則相 m の格子定数 r_m まで膨張もしくは収縮させるのに要するエネルギーであり、化学エネルギー $E^{(chem)}$ とは平衡格子定数を有する格子上で、相分離した二つの相を混合して規則配列を作るのに要するエネルギーである。図 4¹¹⁾¹⁹⁾ に Ag-Ni(a) と Ag-Pt(b) の例を示した。きわめて興味深いことに、前者における正の生成エネルギーは、大きな弾性エネルギーの寄与が負の化学エネルギー (すなわち規則化を促進するエネルギー) を打ち消すことで生じているのに対し、Ag-Pt では化学エネルギーの寄与も正であり、つまり化学的にも両者は溶け合わないことを示している。Ag-Pt 系が化学的に混ざり合わないことについては以下のように考えれば説明できる。Pt 等の原子番号が大きな元素では、相対論の効果が物性に及ぼす影響を無視できない。特に原子核の近くに大きな存在確率を持つ s 状態については、質量補正の効果により d 状態に比較してエネルギーレベルが深くにシフトする。このため d バンドの電子は s バンドに流れて d バンドのホールが多くなり、d バンドによる凝集のメカニズムが強化されて、Pt 金属の凝集エネルギーは相対論の補正がないときに比べて大きくなる。そのため Pt の中に他の原子を混ぜようとす

[†] $1 \text{ Ryd} = 2.1799 \times 10^{-11} \text{ erg}$



●が全エネルギー，○と△はそれぞれ全エネルギーにおける弾性エネルギーと化学エネルギーの寄与を，実線は完全ランダム固溶体の生成エネルギーを示す。

図4 Ag-Ni系(a)とAg-Pt系(b)の三つの規則相($L1_0$ と二つの $L1_2$)の生成エネルギーの弾性エネルギー及び化学エネルギーへの分離¹¹⁾

ると凝集エネルギーを損してしまうので他の原子とは混ざりにくいと考えられる。この解釈を確かめるために相対論の効果を取り入れない人為的な計算を行ってみた¹⁹⁾。その結果PtはAgと混ざり合い(混合の生成熱が負になる)この解釈が正しいことがわかる。

3. エントロピーと自由エネルギー

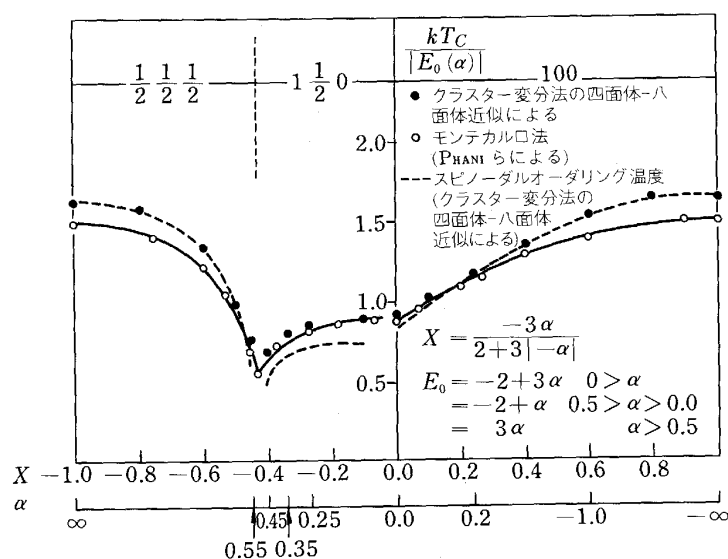
これまで平衡状態図の計算に最も多用されてきた手法の一つに正則溶体近似法がある。この近似法ではエントロピーが濃度のみの関数となるためにきわめて取り扱いやすいという利点がある。しかし、互いに相互作用のある系ではそれぞれの原子は独立に振る舞うことはできず位置の相関を有している。この位置の相関が配列の自由度すなわちエントロピーを決定するわけだが、二体であれ、多体であれ原子間に相関が存在するときには相関関数を濃度のみで記述することはできない。これが許されるのは遠隔対や大きなクラスターのように相関が近似的に0になる極限のみである。CALPHAD METHOD²⁰⁾

に代表される一連の正則溶体近似法(もしくはBragg-Williams近似法)にもとづく計算が多元系状態図や半導体状態図等実用上重要な状態図の計算において、今日比較的大きな成功をみているのは、相互作用エネルギー項の設定の仕方において有効なパラメーター化を行っているが故であり、決してBragg-Williams近似法の正当性を証するものではない。

Bragg-Williams近似法よりももっと大きな原子クラスター間の相関をエントロピー項に陽に考慮し得るのがクラスター変分法であるが、当初、相互作用のある多粒子系に対する統計力学の手法と考案されたこの理論が、1970年代初頭に二元系状態図の計算に応用²¹⁾されて以来今日きわめて多くの成功をみている。クラスター変分法では、陽に考慮する最大クラスターの大きさでその近似度を表し、近似度は階層(hierarchy)を構成する。上述のBragg-Williams近似は最も低い階層に属する点近似である。最大クラスターのサイズを大きくとればとるほど結果は正確になるが、これは一方で数値計算の複雑化を招来する。従ってどの程度の大きさのクラスターをとれば正確な結果が得られるかが大きな問題となるが、これはクラスター変分法の収束性の問題といわれており、筆者の知る限り3次元結晶に対しての解析的なcriteriaはまだ導かれてはいない。一般に、bccでは対近似(最近接原子対を最大クラスターとする)でもかなり妥当な結果が得られるが、fccでは少なくとも四面体近似(最近接四面体を最大クラスターとする)が必要とされている。

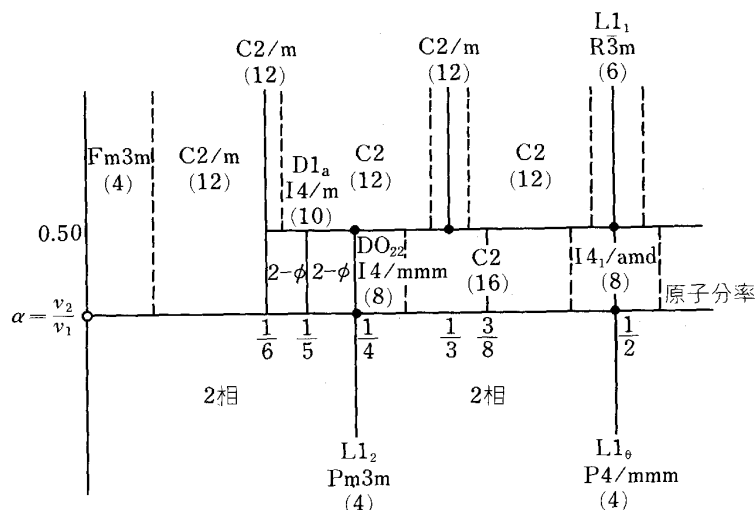
図5²²⁾に示したのは、四面体近似よりもさらに大きなクラスターを用いる四面体-八面体近似法で求めた濃度50%の系に対する変態温度とスピノーダル温度²³⁾²⁴⁾そしてモンテカルロ法²⁵⁾による変態温度の比較であり、横軸には最近接対相互作用に対する第二近接対相互作用エネルギーの比をとってある。モンテカルロシミュレーションは本稿で述べるような解析的手法とは一線を画するいわば計算機実験であり、理論の枠組みにとらわれず最も客観的な結果を与えることが予想される。特に原子間の相関に関しては、シミュレーションのサイズにもよるが、一般に四面体、八面体以上の相関を取り入れることができ、ここでは真の変態温度の目安を与えるものと仮定する。詳しくは述べないが、スピノーダルオーダーリング温度²³⁾²⁴⁾と変態温度の一致するところでは変態がスピノーダルのすなわち二次変態としておこり²³⁾、広い範囲の原子間の相関を伴うことになる。図をみると、このような二次変態に対してはモンテカルロ法の変態温度を、四面体-八面体近似法のような大きなクラスターを用いてもまだ十分には再現することができないことが分かる。

用いるクラスターサイズの一つの目安は、基底状態(ground state)において、ある相を安定化させるのにど



縦軸はエネルギー $E_0(\alpha)$ で規格化された温度, 横軸は最近接対相互作用エネルギーに対する第二近接対相互作用エネルギーの大きさの指標を表す. 破線はクラスター変分法によるスピノーダルオーダーリング温度の計算結果を示す.

図 5 クラスター変分法の四面体-八面体近似 (●) モンテカルロ法 (○) による, 濃度 50% における変態温度の計算結果の比較²²⁾



横軸は濃度, 縦軸は最近接対に対する第二近接対の相互作用エネルギーの比.

図 6 fcc 二元系に対する基底状態図²⁸⁾

の程度の遠隔対の相互作用力が必要かということである. 前述のように原子間の相関は原子間の相互作用力よりもより広範囲に及んでいる. 従って, 基底状態においてある相を安定化させるのに第二近接対までの相互作用力が必要であるなら, その相の有限温度での振る舞いを知るためにはエントロピーの計算において少なくとも第二近接対の相関が陽に取り込めるようなクラスターを導入する必要がある. これは fcc 系の場合, 四面体近似では不十分で四面体-八面体近似¹⁸⁾²²⁾²⁶⁾²⁷⁾を用いなくてはならないことを意味している.

図 6 に CAHN のグループによって導かれた ground state diagram^{28)~30)}を示した. 横軸は濃度であり, 縦軸 α は最近接対と第二近接対の相互作用力の比を示している. つまりここに示されているのは, 第二近接対の相互作用力までで安定化される規則相であり, 図の中で陽に規則相の種類が書かれていない領域は, これらの相互作用力では安定化されない規則相が存在することを示している. その一例は 1:4 stoichiometry (1/5) におけ

る Ni_4Mo で代表されるような規則相であるが, これを安定化させるためには第四近接対までの相互作用力³¹⁾が必要である. 同様に対相互作用力のみならず多体相互作用力を導入すればもっと複雑な結晶構造が安定化されることも知られている³²⁾.

注意すべきことは, α が 0 の点では 1:1 と 1:3 のところで二つの相がエネルギー的に縮退していることである. (α が 0.5 でも同じことが言える.) このような縮退をとくためには第二近接対の相互作用力が必要であることは言うまでもないが, 逆にこのような相, 例えば L1_0 や L1_2 の有限温度での振る舞いを調べるためには, 第一近似として最近接対の相互作用力のみでも構わないというのが大方の認識である. 従って, これらの相を取り扱うために四面体近似を用いることが定石となっている. 下に示した我々の研究においても大方の系では四面体近似を用いている.

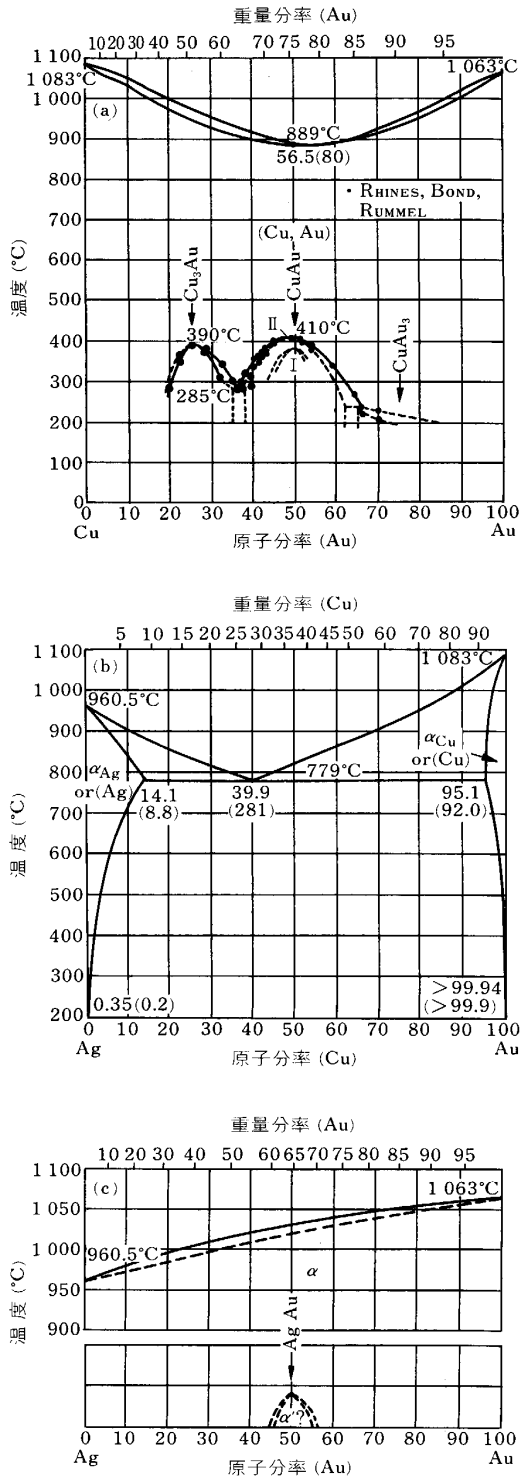


図7 Cu-Au (a), Cu-Ag (b) 及び Au-Ag (c) 系に対する実験状態図³³⁾

4. 第一原理計算にもとづく平衡状態図

4.1 貴金属二元系

ここでは、3種類の貴金属二元系 Cu-Au, Cu-Ag 及び Ag-Au に関する平衡状態図の計算結果を示す。図7にそれぞれの実験状態図³³⁾を示した。これらの状態図

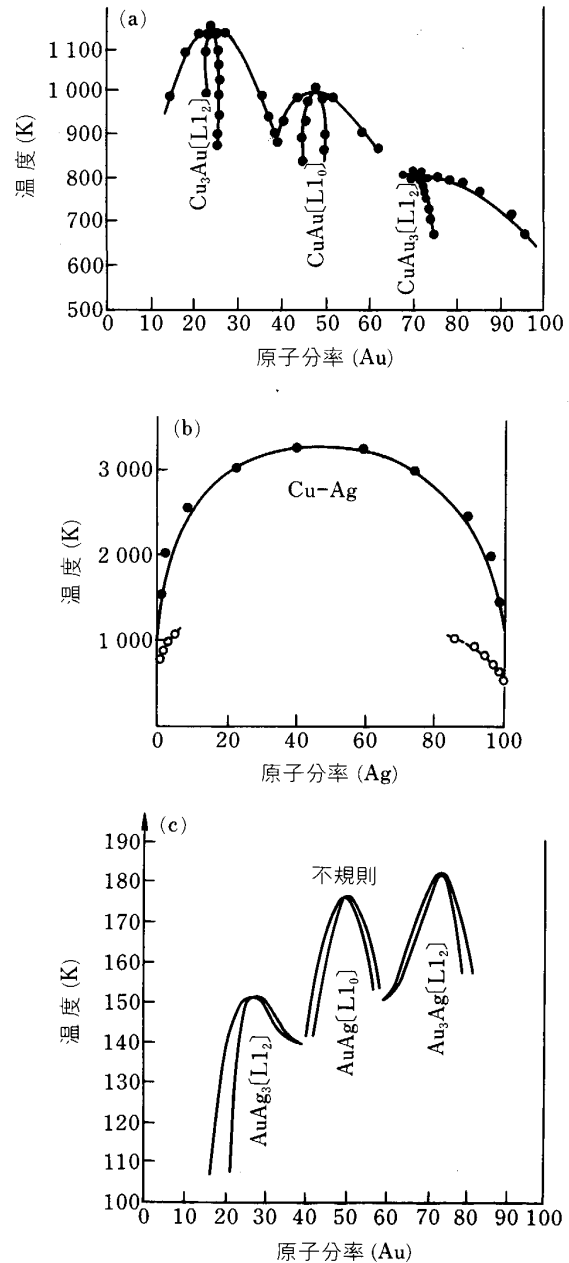


図8 Cu-Au (a), Cu-Ag (b) 及び Au-Ag (c) 系に対する第一原理計算による状態図⁷⁾

を見ると分かるように、Cu-Au では規則不規則型、Au-Ag では全率固溶型、そして Ag-Cu では相分離型というように一つの構成要素を入れ換えるだけで非常に異なった平衡状態図になり、さらにそれぞれの状態図は極めて単純で、より複雑な状態図の基礎をなしている。従って、これらの状態図が第一原理計算でどの程度の精度で描けるかは複雑な系を取り扱う上での指標になるはずである。計算結果を図8⁷⁾に示した。明らかに第一原理計算はそれぞれの特徴的なトポロジーを再現していることがわかる。特に Ag-Au では、HANSEN の状態図(図7(c))をみるとわかるように、極低温において規則不規則変態の存在することが示唆されているが、極低温では

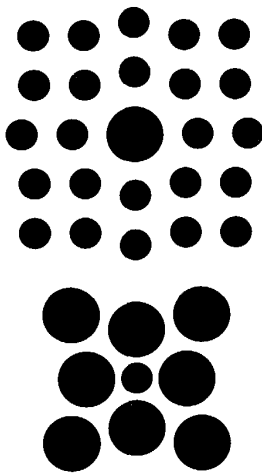


図 9 結晶格子の局所緩和の模式図.

なかなか平衡状態を得ることが難しく、実験状態図には変態温度や結晶構造等は特定されていない。我々の結果はまだ実験的に確認されていないが、極低温や超高压等、実験を遂行することが困難な系を第一原理計算が代用し得る可能性を示す一例である。

しかし、Cu-Au や Cu-Ag を実験状態図と比較してみると、三つの大きな矛盾のあることに気付く。その一つは Cu-Au 系において規則不規則の変態温度が *overestimate* されており、二つ目は、規則相の単相領域が *underestimate* されていることである。そして残る一つは、Cu-Ag 系において固溶限が *underestimate* されていることである。これらの矛盾は一見異なったところに起因しているように思われるが、実は、結晶格子に均一な変形しか許さないという本計算の仮定からすべて説明することができる。図9に示したように実際の結晶格子は大きな原子の周囲では膨張し、小さな原子の周囲では収縮しており、実験上測定される格子定数とはこれらの平均値に他ならない。そして、このような格子の局所緩和過程を介して合金の内部エネルギーも大幅に緩和されることになる。従って局所緩和過程が計算に導入されないならば、小さな原子を大きな原子のマトリックスに固溶させるときには、小さな原子はその原子本来の大きさをとることができず、無理矢理大きな原子と同じ大きさをもたされることになり内部エネルギーが増大せざるをえなくなる。つまりエネルギー的に一様固溶体を形成しにくい傾向を生じ、これが Cu-Ag 系における固溶限や Cu-Au 系における単相領域の *underestimate* を説明する。また、Cu-Au 系においては規則相から不規則相への変態に伴って相対的に同種原子対の数が増大するが、これらの同種原子対は潜在的にそれぞれの純金属の格子定数に相当する原子間距離をとる傾向があるにもかかわらず、二種類の異なった原子間距離を有するものを一つの格子点に共存させることは格子の局所緩和を要求する

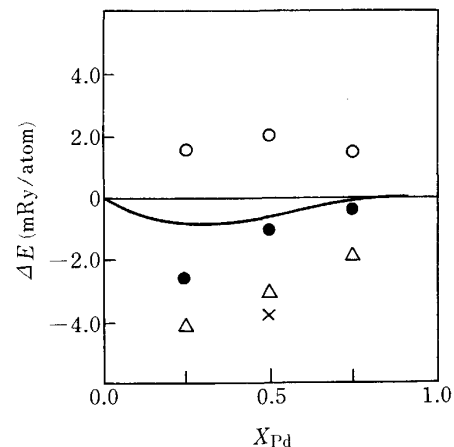
ことになり実現し得ない。従って、なんらかの平均値に相当する一様な原子間距離をもたざるを得なくなり上に述べたのと同じ理由で内部エネルギーが増大する。このため、規則相が安定化されることになる。このように、局所緩和は状態図の種々の変態温度のみならずトポロジーにも大きな影響を与える重要な因子である。

しかし、現段階では現象論的な手法によって緩和のエネルギーを導入する試み³⁴⁾はなされているものの、真に第一原理計算の枠組みの中での成功はみえていない。この一つの要因は、局所緩和が結晶の対称性を変えるために、これまで完全立方晶に対して発展させられてきたクラスター変分法を適用し得ないところにある。完全な解決のためには *discrete* な格子に対する CVM のエントロピー表式を *continuous* なものに拡張しなければならない。しかしこれは現段階においてはきわめて困難な課題である。クラスター変分法の基礎に関する重要な課題である。

強調しておくが、上述の局所緩和にもとづく考え方はいろいろな矛盾を統一的に説明し得るが、すべてをこれに帰すことはできない。実際、ZUNGER 達の現象論的計算³⁴⁾では、変態温度を下げることはできても、単相領域は満足し得るほど広がってはいない。実際上のいろいろな原子配列に伴うエネルギーを、単に数個の特殊なクラスター配列のみをもとに記述しようとする近似に、より本質的な起源を求めるべきであろう。

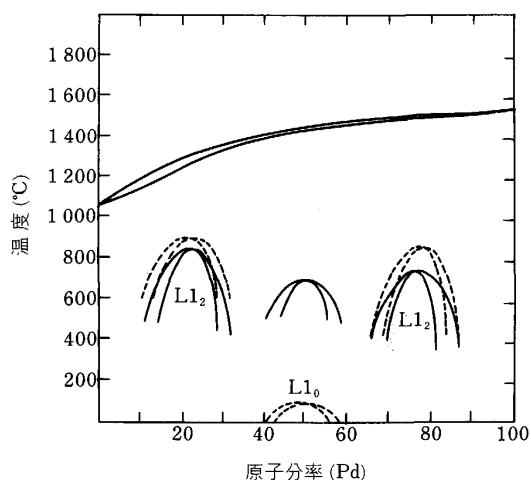
4.2 貴金属-遷移金属二元系

(Cu, Ag, Au)-(Ni, Pd, Pt) で構成される貴金属-遷移金属二元系合金もその固相線は比較的単調であり、Pd 系合金と Cu-Pt 合金を除いてすべて相分離型である。ただし相分離型にも強い相分離型とそうでないものがあり、この相違点は前章で述べた相対論効果の相分離への寄与として説明することができよう。ここでは規則不規則型の Au-Pd 系と Ag-Pd 系について論じる。



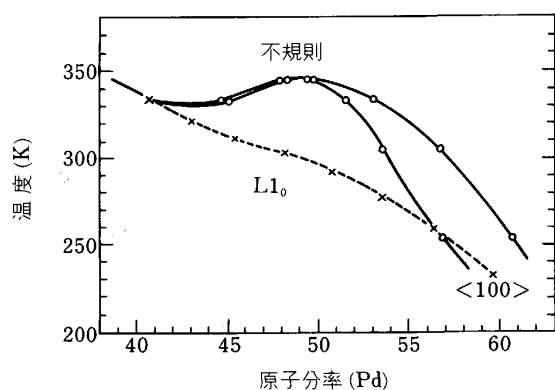
図中の記号は図4のそれと同じ。

図 10 Ag-Pd 系の Ag_3Pd (L_{12}), AgPd (L_{10}) 及び AgPd_3 (L_{12}) の基底状態での生成エネルギー¹¹⁾



実線が文献 [37] に点線が [36] に対応する。

図 11 Au-Pd 系状態図の二つ [36, 37] の実験結果³⁵⁾

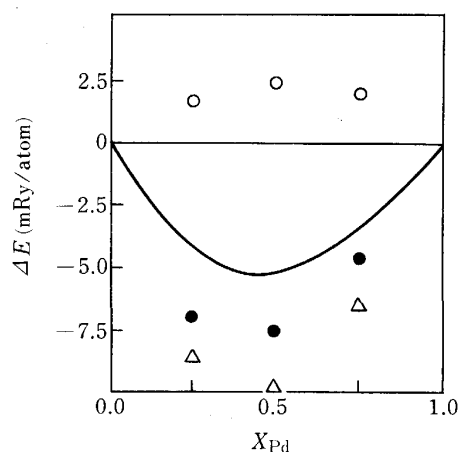


破線は<100>スピノーダルオーダーリングを示す。

図 12 Au-Pd 系状態図の第一原理計算の結果¹²⁾

図 10 に Ag-Pd 系に関する Ag_3Pd , AgPd 及び AgPd_3 の三つの規則相の生成エネルギー(●)を示した。すぐ気付くように二つの L1_2 を結ぶ線は L1_0 のエネルギーよりも下に位置し、これは L1_0 の形成が二つの L1_2 への相分離に対して不安定であることを示唆している。そこで、他の合金系の 1:1 stoichiometry における典型的な結晶構造である B_2 と L1_1 についてエネルギーの計算を行ったところ、 B_2 は L1_0 よりもむしろエネルギーが高くなったが L1_1 は図中×で示すように非常に安定化されることがわかった。筆者の知る限り L1_1 型結晶構造は CuPt を除いて報告例がないが、 AgPd はこの可能性のあることを指摘しておく。

Au-Pd 系では図 11³⁵⁾ に示すように実験状態図の 1:1 stoichiometry の変態温度に二つの研究グループ³⁶⁾³⁷⁾ によって大きな隔たりがある。これらの状態図の妥当性を確認するために第一原理計算を行った結果が図 12¹²⁾ である。図中の点線は<100>ordering spinodal 温度で



図中の記号は図 4, 10 と同じ。

図 13 Au-Pd 系に対する完全ランダム固溶体と 3 種類の規則相, $\text{Au}_3\text{Pd}(\text{L1}_2)$, $\text{AuPd}(\text{L1}_0)$ 及び $\text{AuPd}_3(\text{L1}_2)$ の基底状態における生成エネルギー¹¹⁾

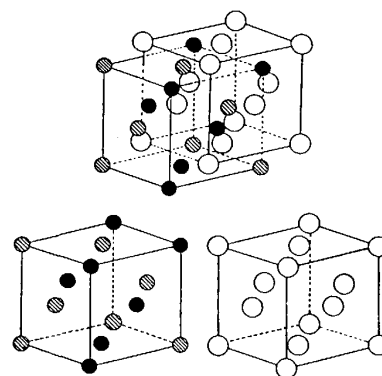


図 14 閃亜鉛型結晶構造

ある。我々の計算結晶は OKAMOTO ら³⁶⁾ の状態図に近い。しかし、図 13 に示した三つの規則相に対する生成エネルギーの計算結果¹¹⁾ をみると 1:1 と 1:3 (あるいは 3:1) の stoichiometry において変態温度に数百度にも及ぶ大きな相違のあることは考えにくく、この系の状態図は実験的に再度検討を要することを指摘したい。

4.3 III-V 族混晶半導体擬二元系状態図

昨今注目を集めている III-V 族半導体の多くは閃亜鉛型結晶構造をとることが知られている。閃亜鉛型結晶構造は図 14¹⁴⁾¹⁵⁾ に示すように二つの面心立方格子を<111>方向に 1/4 だけずらしたような結晶構造をしており、従って三元混晶の場合、一つの面心立方副格子に 2 種類の (あるいは 1 種類の) cation が、もう一つの副格子に 1 種類 (あるいは 2 種類の) anion が存在することになり、cation (あるいは anion) の副格子のみに着目すれば面心立方格子上の二元系合金の議論がそのまま適用できる。我々はこれまでに計 12 種類の III-V 及び III-V-V 擬二元系平衡状態図の計算を行った¹⁴⁾。多くの混晶半導体は低温で相分離の傾向を示す

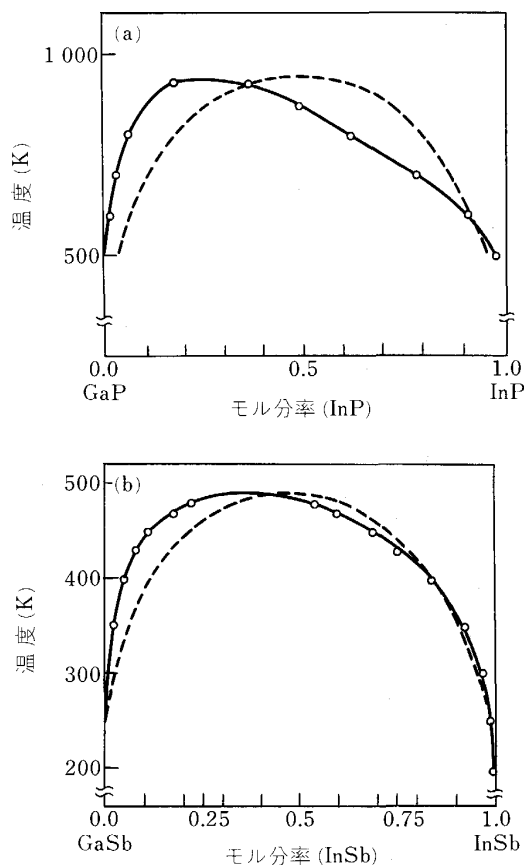


図 15 非経験的計算 (擬ポテンシャル法によるエネルギー計算とクラスター変分法による自由エネルギー計算) による InGa-InP (a) 及び GaSb-InSb (b) 系の平衡状態図¹³⁾

が、我々の行った 12 種類の系もすべて相分離型であった。二例を図 15¹³⁾ に示した。このような相分離の起源は図 16 に示すように、前節に指摘したのと同様大きな弾性エネルギーの寄与による。しかし、着目すべきは規則相形成の化学エネルギーが極めて大きいことであり、これをわずかに上回る弾性エネルギーの寄与が相分離を促進していることになる。従って、もし何らかの過程によって弾性エネルギーが多少なりとも緩和されるようになれば、化学エネルギーの寄与が効いてきて規則相を生じる可能性がある。実際、このようなことが多くの系における MBE プロセスでの規則相形成の一因を成しているのではないかと考えられる。

また、詳細は述べないが固相線の非対称性についても格子定数差から系統的な説明が可能であることを付記しておく。詳細は原論文³⁸⁾を参照されたい。

5. お わ り に

もし、我々の材料科学、固体物理学に対する理解が完璧であるなら第一原理計算の成功は当然の帰結である。従って、実際と比較したときの矛盾は我々の知識体系の不完全さの目安と考えるべきである。相変態の背後にあ

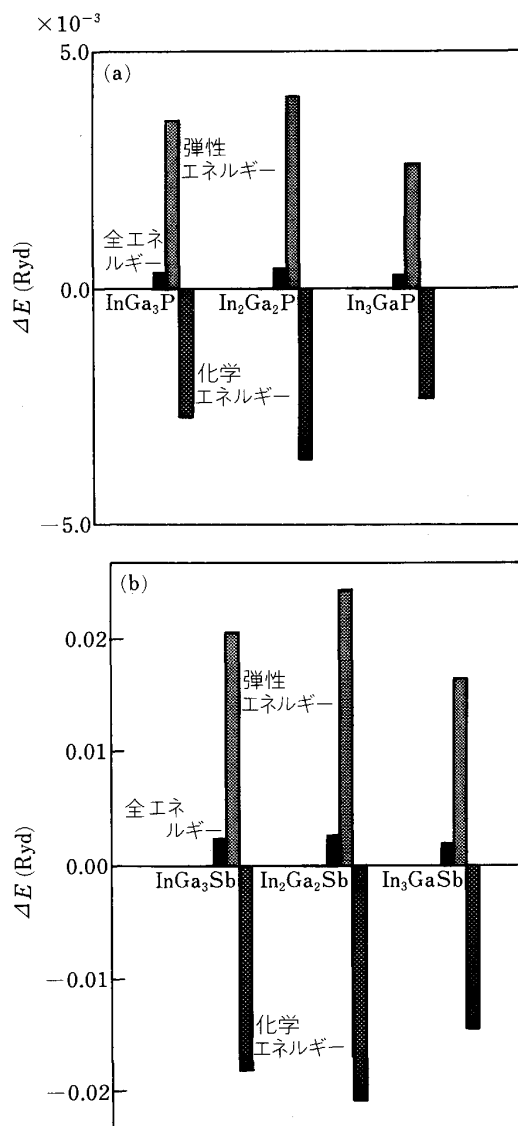


図 16 InGa-InP (a) 及び GaSb-InSb 系 (b) の生成エネルギーの弾性エネルギーと化学エネルギーへの分離¹³⁾

るメカニズムに対する理解の不足なのか、記述する手段を持ち得ないからなのか、それとも記述し得ても有効で強力な解法の不備によるのか、それらは合金系によって異なるであろう。しかし、これらすべてを総合的に掌握して初めて我々の相平衡状態図に対する理解が完全なものとなるのではなかろうか。二次元の複雑なトポロジーの背後にある美しい論理を、強力な数学の五線譜の上で奏でる……状態図の第一原理計算とはそんな分野である。多くの新鮮な頭脳がこの分野に結集されんことを期待して本稿をとじる。最後にバンド計算に関しては、必ずしも初心者向けとは言いがたいが、文献³⁹⁾に詳しいことを付記しておく。

本稿は東京大学物性研究所寺倉清之教授グループとの共同研究の成果をもとにしてまとめたものである。こ

に寺倉教授に厚く謝意を表する。また、貴金属二元系の計算において金材技研小口多美夫氏の、半導体に関しては NTT・LSI 研究所伊藤智徳氏と北大工学部中村浩次氏の協力を得たことを付記し併せて感謝の意を表する。

文 献

- 1) 毛利哲雄, 寺倉清之, 小口多美夫, 渡辺勝也: 昭和 60 年度日本金属学会秋期講演大会予稿集
- 2) W. L. BRAGG and E. J. WILLIAMS: *Proc. R. Soc.*, **A145** (1934), p. 699
- 3) R. KIKUCHI: *Phys. Rev.*, **81** (1951), p. 988
- 4) T. MOHRI, K. TERAKURA, T. OGUCHI and K. WATANABE: *Acta Metall.*, **36** (1988), p. 547
- 5) K. TERAKURA, T. OGUCHI, T. MOHRI and K. WATANABE: *Phys. Rev.*, **B35** (1987), p. 2169
- 6) K. TERAKURA, T. MOHRI and T. OGUCHI: *Mat. Sci. Forum*, **37** (1989), p. 39
- 7) T. MOHRI and K. WATANABE: *Trans. Iron Steel Inst. Jpn.*, **28** (1988), p. 783
- 8) 毛利哲雄: 日本金属学会会報, **28** (1989), p. 268
- 9) T. MOHRI, K. TERAKURA, T. OGUCHI and K. WATANABE: *Phase Transformation '87*, ed. by G. W. LORIMER, The Institute of Metals (1988), p. 433
- 10) T. MOHRI, K. TERAKURA, S. TAKIZAWA and J. M. SANCHEZ: *Acta Metall.*, **39** (1991), p. 493
- 11) S. TAKIZAWA, K. TERAKURA and T. MOHRI: *Phys. Rev.*, **B39** (1989), p. 5792
- 12) T. MOHRI, S. TAKIZAWA and K. TERAKURA: *Mat. Trans., Jpn. Inst. Met.*, **31** (1990), p. 315
- 13) T. MOHRI, K. KOYANAGI, T. ITO and K. WATANABE: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28** (1989), p. 1312
- 14) T. MOHRI, K. NAKAMURA and T. ITO: *Ninth Symp. Record Alloy Semiconductor Phys. Electronics (ASPEcs-9)*, ed. by A. SASAKI (1990), p. 417
- 15) T. MOHRI: 同上, p. 405
- 16) J. W. CONNOLLY and A. R. WILLIAMS: *Phys. Rev.*, **B27** (1983), p. 5169
- 17) F. DUCASTELLE and F. GAUTIER: *J. Phys.*, **F6** (1976), p. 2039
- 18) J. M. SANCHEZ and D. de FONTAINE: *Phys. Rev.*, **B17** (1978), p. 2926
- 19) 滝沢 聡: 東京大学理学部修士論文 (1988)
- 20) CALPHAD, ed. by L. KAUFMAN [Pergamon Press]
- 21) C. M. van BAAL: *Physica Utrecht*, **64** (1973), p. 571
- 22) T. MOHRI, J. M. SANCHEZ and D. de FONTAINE: *Acta Metall.*, **33** (1985), p. 1171
- 23) T. MOHRI, J. M. SANCHEZ and D. de FONTAINE: *Acta Metall.*, **33** (1985), p. 1463
- 24) D. de FONTAINE: *Acta Metall.*, **23** (1975), p. 553
- 25) M. K. PHANI, J. L. LEBOWITZ and M. H. KALOS: *Phys. Rev.*, **B21** (1980), p. 4027
- 26) J. M. SANCHEZ and D. de FONTAINE: *Phys. Rev.*, **B21** (1980), p. 216
- 27) J. M. SANCHEZ, D. de FONTAINE and W. TEITLER: *Phys. Rev.*, **B26** (1982), p. 1465
- 28) M. J. RICHARD and J. W. CAHN: *Acta Metall.*, **19** (1971), p. 1263
- 29) S. M. ALLEN and J. W. CAHN: *Acta Metall.*, **20** (1972), p. 423
- 30) S. M. ALLEN and J. W. CAHN: *Scr. Metall.*, **7** (1973), p. 1261
- 31) A. BIEBER, F. GAUTIER, G. TREGLIA and F. DUCASTELLE: *Solid State Commun.*, **39** (1981), p. 149
- 32) J. M. SANCHEZ and D. de FONTAINE: *In Structure and Bonding in Crystals*, ed. by M. O' KEEFFEE and A. NAVROTSKY, Vol. II (1981), p. 117 [Academic Press]
- 33) P. M. HANSEN: *Constitution of Binary Alloy* (1958) [McGraw Hill Book Co., New York]
- 34) S. -H. WEI, A. A. MBAYE, L. G. FERREIRA and A. ZUNGER: *Phys. Rev.*, **B36** (1987), p. 4163
- 35) T. MOHRI, C. KOBAYASHI and K. WATANABE: *Mem. Faculty of Engr., Hokkaido Univ.*, **XVII** (1988), p. 287
- 36) H. OKAMOTO and T. B. MASSALSKI: *Bull. Alloy Phase Diagrams*, **6** (1985)3, p. 229
- 37) A. NAGASAWA: *J. Phys. Soc. Jpn.*, **19** (1964), p. 2344
- 38) T. MOHRI, K. NAKAMURA and T. ITO: *J. Appl. Phys.*, **70** (1991) 8 に掲載予定
- 39) 山下次郎: 物性物理学シリーズ 4, 固体電子論 (1973) [朝倉書店]