

第一原理計算による BCC 鉄の 一般化積層欠陥エネルギー表面に基づいた 転位構造とパイエルス応力の解析

森 英喜 君塚 肇 尾方成信

大阪大学大学院基礎工学研究科機能創成専攻

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 8 (2009), pp. 595-600
Special Issue on Frontiers of Computational Materials Science and Engineering (1)
© 2009 The Japan Institute of Metals

Dislocation Properties and Peierls Stress of BCC Iron Based on Generalized-Stacking-Fault Energy Surface by Using First Principles Calculations

Hideki Mori, Hajime Kimizuka and Shigenobu Ogata

Department of Mechanical Science and Bioengineering, Graduate School of Engineering Science,
Osaka University, Toyonaka 560-8531

We calculate the generalized-stacking-fault (GSF) energy surface of BCC iron by using first principles density functional theory (DFT). We employ the semidiscrete variational Peierls-Nabarro (SVPN) model to investigate the edge dislocation properties of BCC iron. The dislocation core width and Peierls stress are estimated as 0.20 nm and 80 MPa, respectively. We also estimate the GSF energy surface and dislocation properties using two different embedded atom method (EAM) potentials and compare with the DFT results.

(Received May 1, 2009; Accepted June 10, 2009)

Keywords: BCC iron, dislocation properties, generalized stacking fault energy surface, semidiscrete variational Peierls-Nabarro model, Peierls stress, density functional theory, embedded atom method

1. 緒 言

転位芯構造は転位の特性と深く結びついており、外部応力下での転位の挙動を論じる上で不可欠な情報である。BCC 構造の鉄において、らせん転位のパイエルス応力は刃状転位のそれに比べて非常に高く、したがってらせん転位の移動速度は刃状転位に比べ極めて遅い。このため BCC 鉄の塑性変形では、らせん転位の運動が塑性変形の律速因子となっており、塑性変形を主として支配すると考えられている。このことから、らせん転位の転位芯構造については、これまでに様々な理論的数値的解析が行われてきた¹⁻⁵⁾。しかしながら、塑性変形を総合的に理解するためには転位ループ形成などにおける刃状転位の果たす役割を無視することは出来ない。そこで、本研究では BCC 鉄の刃状転位の転位芯構造の解析を行う。転位芯近傍の構造は、数個~数十個の離散的な原子列の配置により決定されるため、離散的な原子構造を獲得できるという意味では原子論的解析が有効である。実際に、密度汎関数理論 (DFT) に基づく第一原理計算や経験的な原子間ポテンシャルを用いた解析が行われている¹⁻⁶⁾。ただし、DFT 計算では計算量の制約から必然的に小さなモデルでの計算となり、境界条件の影響が問題となる。また、経験的な

原子間ポテンシャルでは、DFT 計算に比べて大きなモデルを扱えるため境界条件についてはその影響を少なく出来るが、各種エネルギーの信頼性が問題となる。原子を直接取り扱うことなく転位構造を解析する手法として、Peierls-Nabarro (PN) モデル^{7,8)}を用いた解析手法がある。このモデルでは、長距離弾性相互作用エネルギーと短距離の原子間相互作用エネルギーの和によって、転位場のエネルギーを表現し、それを最小にするようにして転位構造を決定する⁹⁻¹⁵⁾。ここで原子間相互作用エネルギーは、すべり面に平行な隣接する原子面間の相対的なズレ(ミスフィット)によって生じるエネルギー変化によって与えられる。一般にこのエネルギー変化は、一般化積層欠陥エネルギー表面(γ -surface)と呼ばれており、DFT 計算などの原子モデルから直接算出することが可能である。なお、PN モデルでは転位周りの変位場を連続関数で表現しており、本質的にパイエルス応力を求めることが出来ない。そこで、PN モデルを発展させ、原子構造に由来する離散的なエネルギー変化を陽に取り込んだ Semi-discrete Variational Peierls - Nabarro (SVPN) モデルが Bulatov ら¹³⁾によって提案された。このモデルでは離散的な転位芯構造の評価に加えてパイエルス応力の評価が可能である¹¹⁾。本研究では、この SVPN モデルを用いて BCC 鉄中の刃状転位の転位芯構造を評価する。また、合わせて刃状転位

のピアルス応力も評価する．評価に必要な γ -surface は DFT 計算により求めるが，比較のため代表的な原子挿入法 (EAM) ポテンシャルによる評価も行い，EAM ポテンシャルの精度についての議論も行う．

2. 理論と解析手法

2.1 原子モデルおよび計算条件

DFT 計算と EAM ポテンシャルを用いて (110) 面における BCC 鉄の γ -surface を解析する．すべての計算において，Fig. 1(a) に示す x 方向を [001]， y 方向を [1 $\bar{1}$ 0]， z 方向を [110] とした原子数 20 個のモデルセルを周期境界条件のもとで用いる．まず，初期モデルを格子定数 $a_0 = 0.28665$ nm として作成した後，セル寸法のみを緩和する．Table 1 に緩和後の格子定数およびセルの大きさを示す．次に，Fig. 1(b) に示すようにモデル上半分に含まれる原子層に剛体的に x - y 面内に変位を与え， z 軸方向にのみ原子構造およびセルを緩和する．本解析では，緩和法には Fast Inertial Relaxation Engine (FIRE) 法¹⁶⁾を用い，緩和条件は 1.603 pN 以下とする．DFT 計算には Vienna Ab-initio Simulation Pack-

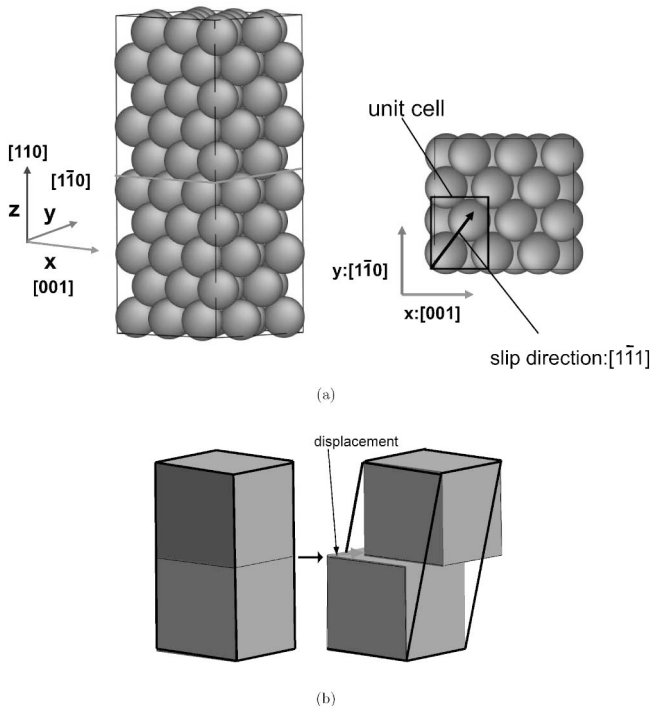


Fig. 1 (a) Atomic configuration of supercell and the supercell coordinate system. (b) Schematic image of applied displacement mode.

Table 1 Lattice constant and supercell dimensions obtained from the DFT, Mendelev EAM (MEN) and Johnson-Oh EAM (JO) calculations.

	a_0 (nm)	x_0 (nm)	y_0 (nm)	z_0 (nm)
DFT	0.2834	0.2834	0.3987	1.994
MEN	0.2855	0.2855	0.4038	2.019
JO	0.2867	0.2867	0.4050	2.025

age (VASP)¹⁷⁾を用いる．平面波のカットオフエネルギーは 32310 kJ/mol (334.9 eV) とする． k 点サンプリングには Monkhorst-Pack 法を用い，サンプリング点は $7 \times 5 \times 1$ とする．また擬ポテンシャルには Projector Augmented Wave (PAW) 法を用い¹⁸⁾，交換相関相互作用には Generalized Gradient Approximation (GGA) を用いる．またスピンによる効果を考慮する．EAM ポテンシャルには Mendelev ら¹⁹⁾によって提案されたものと Johnson と Oh^{20,21)}によって提案されたものを用いる．

2.2 Semidiscrete Variational Peierls-Nabarro モデル

議論を容易にするために Fig. 2 に示すような座標系を設定する． X - Z 平面はすべり面をあらわす． Z 軸は転位線方向に X 軸はすべり方向に一致する．また， Y 軸はすべり面に垂直な方向をあらわす．今回の解析では刃状転位のみを扱うので，バーガースベクトル b は常に X 軸方向に一致する．古典的 PN モデルでは，転位による変位量 (不整合ベクトル) $f(X)$ は分布を持った滑らかな関数として定義される^{7,8)}．このとき，転位密度は $\rho(X) \equiv df(X)/dX$ と定義される．また，転位密度 ρ は，

$$b = \int_{-\infty}^{\infty} \rho(X) dX \quad (1)$$

を満たす．

このとき，古典的 PN モデルにおいて転位の持つ全エネルギー E_{tot} は，

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{el}} + E_{\text{misfit}} \quad (2)$$

とあらわされる．ここで E_{el} は線形な弾性エネルギー項であり， E_{misfit} は転位芯領域に局在化したすべり面上下での原子列の不整合に由来する原子間相互作用による非線形なエネルギー項である．

転位の持つ弾性エネルギー E_{el} は応力 $\sigma_{XY}(X)$ を用いて

$$E_{\text{el}} = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^{\infty} \sigma_{XY} f(X) dX \quad (3)$$

であらわされる．これより一般的に弾性エネルギーは

$$E_{\text{el}} = -\frac{K_e}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(X) \rho(X') \ln |X - X'| dX dX' + C \quad (4)$$

とあらわされる．ここで K_e は刃状転位のエネルギー係数である．

転位の導入によってすべり面を境とした上下の結晶面に

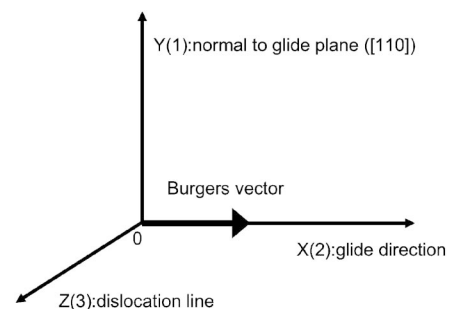


Fig. 2 Cartesian set of coordinates showing the directions relevant for dislocations in BCC iron.

$f(X)$ のずれが生じたとき、離散化された原子列の存在によってエネルギー変化が生じる。古典的 PN モデルでは、この転位芯領域での非線形な原子間相互作用エネルギーをミスフィットエネルギー E_{misfit} によって評価する。一般にこのエネルギーは γ -surface の変化をあらわす関数 γ によって、

$$E_{\text{misfit}} = \int_{-\infty}^{\infty} \gamma(f(X)) dX \quad (5)$$

で評価される。

式(4)、(5)より、古典的 PN モデルにおける転位の全エネルギーは、

$$E_{\text{tot}} = -\frac{K_e}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(X)\rho(X') \ln |X-X'| dXdX' + \int_{-\infty}^{\infty} \gamma(f(X)) dX + C \quad (6)$$

とあらわされる。転位構造は式(6)を最小化する $\rho(X)$ ($f(X)$)の分布として与えられる。このとき、式(6)を $f(X)$ で変分したものが 0 である必要がある。

$$\frac{\delta E_{\text{tot}}}{\delta f(X)} = \frac{K_e}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\rho(X') dX'}{X-X'} + \frac{d\gamma(f(X))}{df(X)} = 0 \quad (7)$$

ここで、

$$\frac{d\gamma(f(X))}{df(X)} = F_{\text{max}} \sin\left(\frac{2\pi}{b} f(X)\right) \quad (8)$$

であると仮定すると式(7)は解を持ち、

$$f(X) = \frac{b}{\pi} \arctan\left(\frac{X}{\zeta}\right) + \frac{b}{2} \quad (9)$$

および

$$\rho(X) = \frac{b}{\pi} \frac{\zeta}{X^2 + \zeta^2} \quad (10)$$

である。ここで、

$$\zeta = \frac{K_e b}{4\pi F_{\text{max}}} \quad (11)$$

であり、転位芯幅として定義する。またこのとき、 $b/4 \leq f(X) \leq 3b/4$ ($-\zeta \leq X \leq \zeta$) を転位領域とし、 2ζ を転位領域幅とする。また、 F_{max} は

$$F_{\text{max}} = \left[\frac{d\gamma(f(X))}{df(X)} \right]_{\text{max}} \quad (12)$$

である。古典的 PN モデルでは $\rho(X)$ は連続的に変化する。このため転位のエネルギーは転位の位置によって変化しない。つまり任意の位置 d に対して $E_{\text{tot}}[f(X-d)] = E_{\text{tot}}[f(X)]$ が成り立つ。これは結晶を構成する原子列が離散的に存在することを無視しているためである。Nabarro⁸⁾ はミスフィットエネルギー項を連続な γ -surface の積分ではなく、各原子列における原子列のずれの離散サンプリングにより表現することを提案した。このときミスフィットエネルギー E_{misfit} は、

$$E_{\text{misfit}} = \sum_{n=-\infty}^{\infty} \gamma(f(na_p)) a_p \quad (13)$$

とあらわされる。ここで a_p は原子列の間隔である。このとき、 f が式(9)で与えられるとすると、パイエルス応力 σ_P は転位芯幅 ζ を用いて

$$\sigma_P = 2K_e \exp\left(-\frac{4\pi\zeta}{b}\right) \quad (14)$$

であらわされる。

古典的 PN モデルは、格子結晶の離散性を完全には取り込んでおらず、さらに一次元モデルであるため実際の結晶中に存在する自由度を無視している。このため、精密な転位芯構造やパイエルス応力の評価は困難である。これらの問題を解消するため Bulatov と Kaxiras は Semidiscrete Variational Peierls-Nabarro (SVPN) モデル¹³⁾ を提案した。SVPN モデルでは、不整合ベクトル f は実際の原子列に沿って離散化されたサンプリング点上の値 f_i として評価される。さらに転位密度 ρ_i は、 $\rho_i \equiv (f_i - f_{i-1}) / (X_i - X_{i-1})$ として定義される。ここで X_i は原子列の位置を示す。弾性エネルギー E_{el} およびミスフィットエネルギー E_{misfit} は、それぞれ

$$E_{\text{el}} = \frac{1}{4\pi} \sum_{i,j} \chi_{ij} [K_e (\rho_i^{(1)} \rho_j^{(1)} + \rho_i^{(2)} \rho_j^{(2)}) + K_s \rho_i^{(3)} \rho_j^{(3)}] \quad (15)$$

$$E_{\text{misfit}} = \sum_i \Delta X \gamma(f_i) \quad (16)$$

とあらわされる。ここで、 $\rho_i^{(1)}$ 、 $\rho_i^{(2)}$ 、 $\rho_i^{(3)}$ は、転位密度のそれぞれ刃状、垂直、らせん成分をあらわす。また、 K_e 、 K_s はそれぞれ刃状転位、らせん転位のエネルギー係数である。また、 f_i は三次元不整合ベクトルである。さらに $\chi_{ij} = 3/2 \phi_{i,i-1} \phi_{j,j-1} + \phi_{i-1,j-1} + \phi_{i,j} - \phi_{i,j-1} - \phi_{j,i-1}$ であり、また $\phi_{i,j} = X_i - X_j$ 、 $\phi_{i,j} = 1/2 \phi_{i,j}^2 \ln |\phi_{i,j}|$ である。最後に ΔX は原子列間隔である。転位芯構造は式(2)を ρ_i (あるいは f_i) について最小化することによって得ることが出来る。さらに転位芯構造の外部応力への応答は、式(2)に外部応力による仕事の項

$$E_{\text{stress}} = -\sum_{i,l} \frac{X_i^2 - X_{i-1}^2}{2} (\rho_i^{(l)} \tau_i^{(l)}) \quad (17)$$

を付加した

$$H_{\text{tot}} = E_{\text{tot}} + E_{\text{stress}} \quad (18)$$

を最小化する ρ_i の分布として求められる。ここで、 $\tau^{(1)} = \sigma_{YX}$ 、 $\tau^{(2)} = \sigma_{YY}$ 、 $\tau^{(3)} = \sigma_{YZ}$ である。特にパイエルス応力は式(18)の最小値が存在しない最小の τ として得られる。今回の解析においては、弾性相互作用のカットオフを 100 nm とし、最小化法には共役勾配法を用いた。また、 K_e および K_s には、BCC 鉄の弾性定数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{44} から求めた $\{110\}$ 面上 $\langle 111 \rangle$ 方向での値を解析的に算出した値を用いた²²⁾。Table 2 に今回の解析で用いた ΔX 、および K_e 、 K_s の値を示す。

3. 解析結果と考察

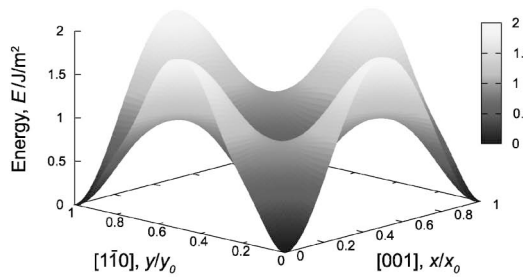
3.1 γ -surface

解析の結果得られた γ -surface を Fig. 3 に示す。さらに、BCC 鉄のすべり方向である $[1\bar{1}1]$ 方向へのエネルギー変化を

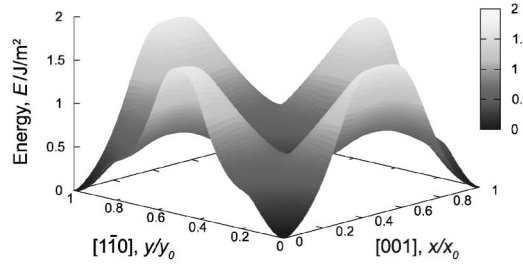
Table 2 Parameters used for the SVPN model calculations.

	ΔX (nm)	C_{11} (GPa)	C_{12} (GPa)	C_{44} (GPa)	K_e (GPa)	K_s (GPa)
DFT	0.082	243 ^{a)}	138 ^{a)}	122 ^{a)}	128	68.4
MEN	0.082	243	145	116	123	64.3
JOO	0.083	230	135	118	121	63.0

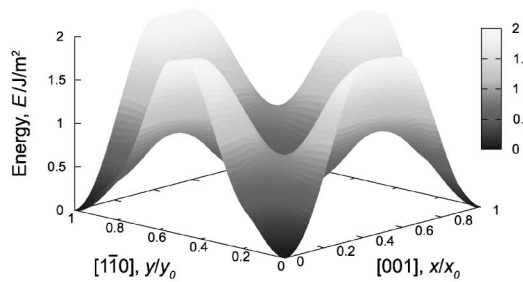
^{a)} Reference 23)



(a)



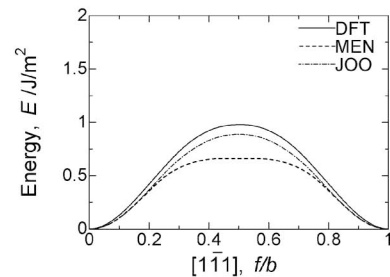
(b)



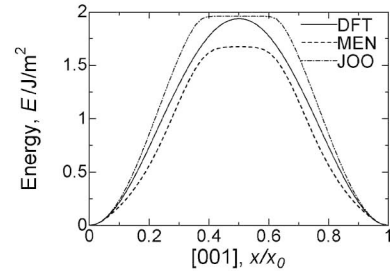
(c)

Fig. 3 The γ -surfaces for displacement along the (110) plane in BCC iron: (a) DFT, (b) Mendelev EAM potential and (c) Johnson-Oh EAM potential calculations.

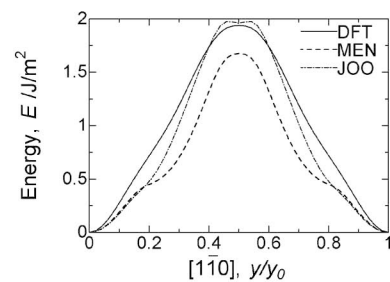
Fig. 4(a)に、また[001]方向、[110]方向へのエネルギー変化をそれぞれ Fig. 4 (b), (c)に示す。DFT 計算より得られた γ -surface の形状は Ventelon ら¹⁾の結果とよく一致している。[111]方向へのエネルギー障壁の最大値は、他の方向へのエネルギー障壁の最大値に比べて約 30~50%であり、この方向へのすべりが優先的に起こることを裏付けている。[111]方向のエネルギー障壁の最大値は DFT で 0.98 J/m²、Johnson-Oh で 0.89 J/m²であり両者はよく一致している。さらにこの値は、Ventelon ら¹⁾および Frederiksen ら⁴⁾の結果とよく一致している。またエネルギー変化の分布も Johnson-Oh 型の EAM ポテンシャルは DFT 計算の結果を比較的良好に再現していることが分かる。これに対して、Mendelev 型ポテンシャルの場合は、0.66 J/m²であり、DFT 計算の結果の約 70%程度である。また、エネルギー変化の分布も、特に平衡状態からの変位が大きい箇所では DFT 計算の結果との乖離が大きい。このため Mendelev 型ポテンシャルの場合、転位構造も DFT の結果を用いたものと異なる



(a)



(b)



(c)

Fig. 4 Cross sections of the γ -surface on the (a) [111], (b) [001] and (c) [110] direction obtained from DFT and EAM potential calculations.

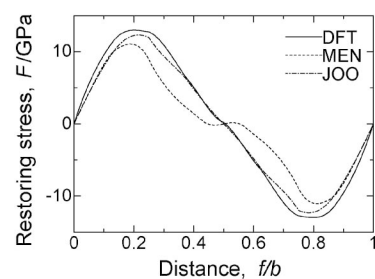


Fig. 5 Restoring stress along the [111] direction obtained from DFT and EAM potential calculations.

ることが予想される。Fig. 5 に[111]方向での復元応力 ($-\nabla\gamma$)を示す。復元応力の最大値 F_{\max} は DFT の場合 13 GPa、Mendelev の場合 11 GPa、Johnson-Oh の場合 12 GPa であり、三者はよく一致している。一方、復元応力の分布に関しては、DFT と Johnson-Oh 型ポテンシャルはよく一致しているが、Mendelev 型の EAM ポテンシャルはエネルギー

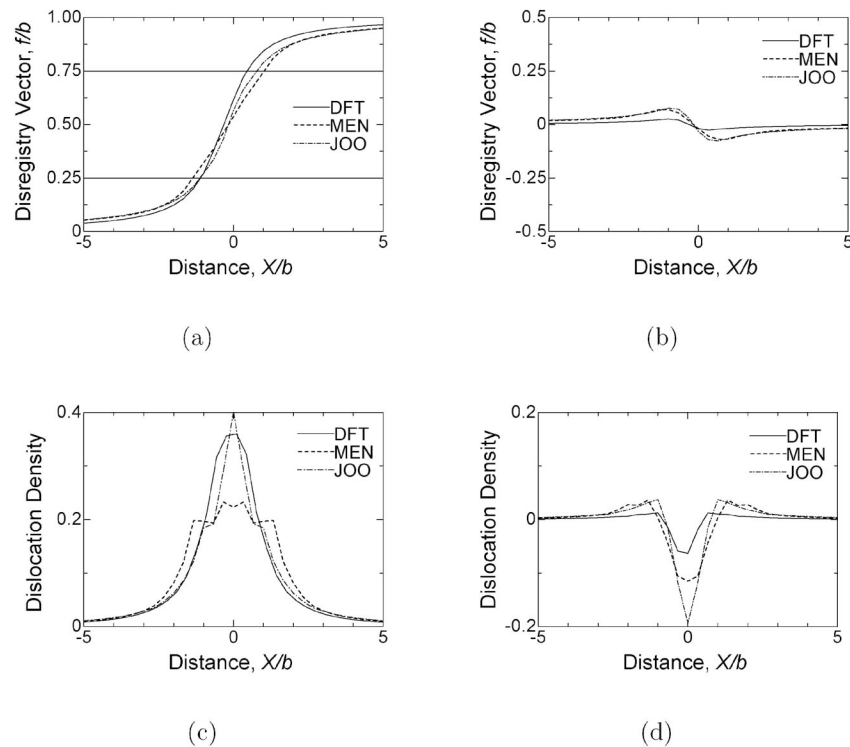


Fig. 6 Disregistry vectors of (a) edge component and (b) screw component in units of Burgers vector, and dislocation densities of (c) edge component and (d) screw component for the edge dislocation calculated by using both DFT and EAM potentials.

ギー変化の分布を反映して違いが大きい。

3.2 転位構造とパイエルス応力

次に転位構造の解析結果を示す。Fig. 6(a), (b)にすべり方向([111])への不整合ベクトルの分布, Fig. 6(c), (d)に転位密度の分布を示す。DFT 計算および EAM ポテンシャルの場合すべてにおいて, Fig. 6(b)より転位線方向(らせん成分)への変位はほとんどない。Johnson-Oh 型ポテンシャルから得られた転位密度分布は, DFT 計算から得られたものとよく一致している。しかしながら, Mendeleev 型ポテンシャルより得られた転位密度分布は転位中心で大きく異なっている。これは, 先述のように γ -surface の形状の差に由来する。転位領域($b/4 \leq f_i \leq 3b/4$)を Fig. 6(a)より直接求め, 転位芯幅(ζ_I)を導出した(Table 3 参照)。すべてのケースで転位芯幅は b 程度である。また, 式(11)より導出した転位芯幅(ζ_{II})を同様に Table 3 に示す。両者はよく一致している。最後に DFT 計算についてパイエルス応力は 80 MPa となった(Table 3 参照)。この値は, 式(14)から予測される値 7.5 MPa より一桁程度大きい。これより古典的 PN モデルでは BCC 鉄のパイエルス応力を正確に再現出来ないことが分かる。Johnson-Oh 型ポテンシャルおよび Mendeleev 型ポテンシャルから得られたパイエルス応力は, それぞれ 98 MPa および 19 MPa である。Johnson-Oh 型ポテンシャルから得られた結果は DFT 計算から得られた結果と比較的よく一致しているが, Mendeleev 型ポテンシャルより得られた結果は DFT 計算から得られた結果の 25%程度である。これは γ -surface の形状の差に由来する。

Table 3 The maximum restoring stress F_{\max} , dislocation core widths (ζ_I, ζ_{II}) and Peierls stress.

	F_{\max} (GPa)	ζ_I/b	ζ_{II}/b	Peierls stress (MPa)
DFT	13.0	0.83	0.78	80
MEN	11.0	1.18	0.89	98
JOO	12.1	0.95	0.81	19

4. 結 言

DFT 計算および EAM ポテンシャルを用いて(110)面における BCC 鉄の一般化積層欠陥エネルギー表面を計算した。さらにこの結果を用いた, Semidiscrete Variational Peierls-Nabarro モデルにより, [111]方向の刃状転位構造を解析した。解析の結果, 刃状転位の転位芯幅は DFT 計算で $0.83b$ であり, パイエルス応力は 80 MPa であることが分かった。また, Johnson-Oh 型 EAM ポテンシャルは γ -surface および転位構造ともに DFT 計算の結果と良く一致している。これに対して, Mendeleev 型ポテンシャルでは DFT 計算の結果とのずれが大きいことが分かった。

本研究は, 科学研究費補助金基盤研究 B(20360055)および次世代ナノ統合シミュレーションソフトウェアの研究開発の補助を受けて実施した。

文 献

- 1) L. Ventelon and F. Willaime: J. Comput. Aided Mater. Des. **14**(2007) 85-94.

- 2) C. Domain and G. Monnet: Phys. Rev. Lett. **95**(2005) 215596–1–4.
- 3) J. Li, C. Z. Wang, J. P. Chang, W. Cai, V. V. Bulatov, K. M. Ho and S. Yip: Phys. Rev. B **70**(2004) 104113–1–8.
- 4) S. L. Frederiksen and K. W. Jacobsen: Philos. Mag. **83**(2003) 365–375.
- 5) F. Shimizu, S. Ogata, H. Kimizuka, T. Kano, J. Li and H. Kaburaki: J. Earth. Sim. **7**(2007) 17–21.
- 6) J. Chang, W. Cai, V. V. Bulatov and S. Yip: Comput. Mater. Sci. **23**(2002) 111–115.
- 7) R. E. Peierls: Proc. Phys. Soc. **52**(1940) 34–37.
- 8) F. R. N. Nabarro: Proc. Phys. Soc. **59**(1947) 256–272.
- 9) J. A. Yan, C. Y. Wang and S. Y. Wang: Phys. Rev. B **70**(2004) 174105–1–5.
- 10) G. Lu, Q. Zhang, N. Kioussis and E. Kaxiras: Phys. Rev. Lett. **87**(2001) 095501–1–4.
- 11) G. Lu, N. Kioussis, V. V. Bulatov and E. Kaxiras: Phys. Rev. B **62**(2000) 3099–3107.
- 12) G. Lu, N. Kioussis, V. V. Bulatov and E. Kaxiras: Philos. Mag. Lett. **80**(2003) 675–682.
- 13) V. V. Bulatov and E. Kaxiras: Phys. Rev. Lett. **78**(1997) 4221–4224.
- 14) B. Joós and M. S. Duesbery: Phys. Rev. Lett. **78**(1997) 266–269.
- 15) B. Joós, Q. Ren and M. S. Duesbery: Phys. Rev. B **50**(1994) 5890–5898.
- 16) E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gähler, M. Moseler and P. Gumbsch: Phys. Rev. Lett. **97**(2006) 170201–1–4.
- 17) G. Kresse and J. Furthmüller: Phys. Rev. B **54**(1996) 11169–11186.
- 18) P. E. Blöchl: Phys. Rev. B **50**(1994) 17953–17979.
- 19) M. I. Mendeleev, S. Han, D. J. Srolovitz, G. J. Ackland, D. Y. Sun and M. Asta: Philos. Mag. **83**(2003) 3977–3994.
- 20) R. A. Johnson and D. J. Oh: J. Mater. Res. **4**(1989) 1195–1201.
- 21) M. Wen, X. J. Xu, S. Fukuyama and K. Yokogawa: J. Mater. Res. **16**(2001) 3496–3502.
- 22) J. P. Hirth and J. Lothe: *Theory of Dislocations*, 2nd Edition, (Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, USA, 1982) pp. 463–465.
- 23) S. Ogata, J. Li, N. Hirotsaki, Y. Shibutani and S. Yip: Phys. Rev. B **70**(1994) 104104–1–7.