

第一原理計算と硬X線電子分光法によるβ-チタン合金の電子状態解析

佐原亮二¹、江村聡¹、井誠一郎¹、上田茂典²、土谷浩一¹
¹物質・材料研究機構 元素戦略材料センター 構造材料ユニット
²物質・材料研究機構 量子ビームユニット 中性子散乱グループ

β-TiMo合金:

◎軽量、高強度、優れた耐食性

X. H. Min, S. Emura, N. Sekido, T. Nishimura, K. Tsuchiya, and K. Tsuzaki, Mater. Sci. Eng. A527 (2010) 2693.

◎bcc格子(全率固溶体)

◎固溶体の第一原理計算:

非常に限られた原子数(数十~数百)で固溶体(ランダム)配置をどのようにモデル化するか。

SQSモデル:

Special Quasirandom Structure Model

◎系の中に存在する小さなクラスターの相関関数を評価し、固溶体配置を決定

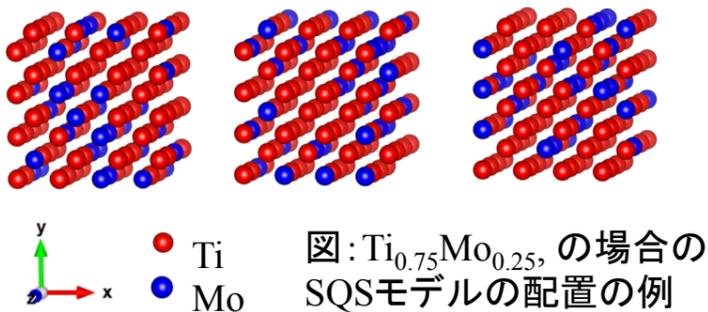
A. Zunger, et al., PRL65, 353 (1990).

S_i ... スピン演算子 $\begin{cases} -1, \text{格子点がA原子で占有} \\ +1, \text{格子点がB原子で占有} \end{cases}$

$\Pi_{k,m} = S_1 S_2 \dots S_k$ 相関関数: 系の小さなクラスター - k 量体、距離 m

$\bar{\Pi}_{k,m} = \langle S_i \rangle^k = (2x-1)^k$ 理想的な固溶体の場合の相関関数(x : B原子の濃度)

$\bar{\Pi}_{k,m} \equiv \Pi_{k,m}^{ideal}$ を可能な限り満たす配置を決定



本計算:

VASP code (Vienna *ab initio* Simulation Package)

- PAW(Projector Augmented Wave) Method
- 交換相関エネルギー: GGA
- k -点サンプリング: $4 \times 4 \times 4$ (128原子系)、 $4 \times 2 \times 2$ (384原子系)
- カットオフエネルギー: 318.6eV
- 合金の形成エネルギー:

$$E_f(\text{Ti}_m\text{Mo}_n) = \frac{E(\text{Ti}_m\text{Mo}_n) - mE^{\text{Ti}} - nE^{\text{Mo}}}{m+n}$$

$E(\text{Ti}_m\text{Mo}_n)$: Ti m 個, Mo n 個からなる Ti_mMo_n 系のエネルギー
 E^{Ti} E^{Mo} : 基底状態における純Tiと純Moのトータルエネルギー(hcp Ti とbcc Mo).

目的:

固溶体を模擬するSQSモデル導入

→従来の研究より高精度の解析:

◎形成エネルギー、状態密度

◎価電子帯スペクトル解析

硬X線電子分光法(HAXPES)との比較

結果と考察:

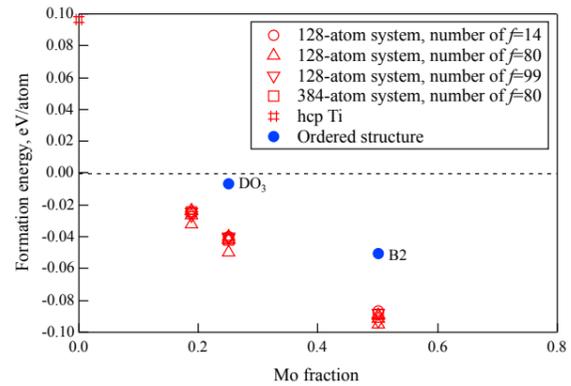


図 合金の形成エネルギーのMo濃度依存性 f :相関関数の評価に導入したクラスターの数

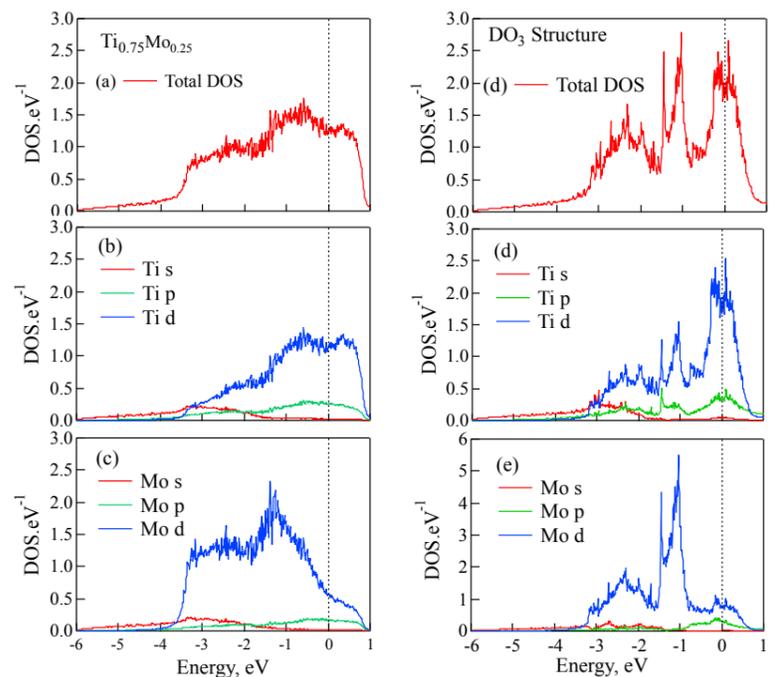


図: 固溶体と規則相(DO₃)における状態密度の比較

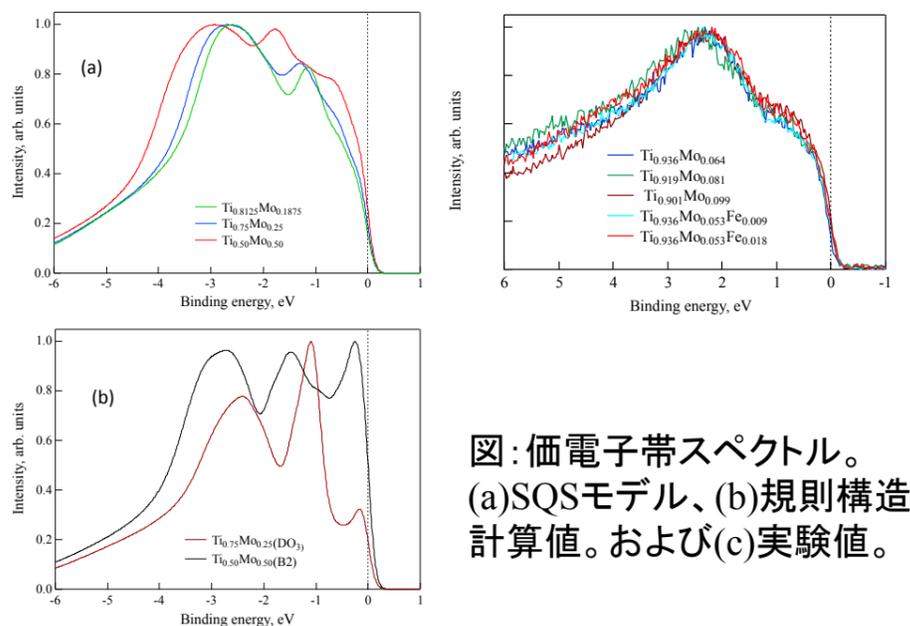


図: 価電子帯スペクトル。(a)SQSモデル、(b)規則構造計算値。および(c)実験値。

結論:

固溶体を模擬するSQSモデル導入→高精度の解析:

SQSモデルで得られた結果は、規則相を仮定した従来のモデルより実験値を良く再現する事が示された。本研究の結果より、固溶体の第一原理計算を行う際に、SQSモデルが有効であることが分かる。