



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	面心立方格子および面心立方副格子をもつ相の相安定性：立方格子から正方格子へのずれを考慮した解析
Author(s)	中村, 浩次
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第3619号
Issue Date	1995-03-24
DOI	https://doi.org/10.11501/3082621
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/50141
Type	doctoral thesis
File Information	000000285073.pdf



面心立方格子および面心立方副格子をもつ相の相安定性

—立方格子から正方格子へのずれを考慮した解析—

北海道大学大学院工学研究科金属工学専攻

中 村 浩 次

①

目次

面心立方格子および面心立方副格子をもつ相の相安定性

— 立方格子から正方格子へのずれを考慮した解析 —

1. 緒言	1
1.1 相安定性の理論計算とその問題点	1
1.2 立方格子からのずれ	1
2. 原子の規則配列に伴う立方格子から正方格子へのずれ : CuAu	13
2.1 はじめに	13
2.2 これまでの理論計算による Cu-Au 系の状態図	14
2.3 CuAu における、規則相の原子配列と正方歪の問題	17
2.4 正方歪を考慮した CuAu 規則相の相安定性	19
2.4.1 計算方法	19
2.4.2 計算結果	27
2.4.3 考察	32
2.5 おわりに	41

北海道大学大学院工学研究科金属工学専攻

中 村 浩 次

目次

1 緒論	1
1.1 背景	2
1.2 相安定性の理論計算とその問題点	5
1.3 立方格子からのずれ	9
2 原子の規則配列に伴う立方格子から正方格子へのずれ ; CuAu	13
2.1 はじめに	14
2.2 これまでの理論計算による Cu-Au 系の状態図	14
2.3 CuAu における $L1_0$ 規則相の原子配列と正方歪の関連	17
2.4 正方歪を考慮した $L1_0$ 規則相の相安定性	19
2.4.1 計算方法	19
2.4.2 計算結果	27
2.4.3 考察	32
2.5 おわりに	41
3 原子の軸方向への規則的変位に伴う立方格子から正方格子へのずれ ; ZrO_2	43
3.1 はじめに	44
3.2 ZrO_2 の結晶構造と酸素イオンの軸方向への変位	45
3.3 酸素イオンの軸方向への変位の取扱い	49
3.3.1 計算方法	49
3.3.2 計算結果と考察	57
3.4 おわりに	59

4	原子の規則的変位に伴う立方格子から正方格子へのずれ ; Pt_3Al	63
4.1	はじめに	64
4.2	Pt_3Al の結晶構造と Pt 原子の回転変位	65
4.3	Pt 原子の回転変位の取扱い	68
4.3.1	二次元正方格子	68
4.3.2	計算方法	68
4.3.3	計算結果	84
4.3.4	考察	89
4.4	おわりに	97
5	外部拘束に伴う立方格子から正方格子へのずれ ; III-V 族混晶半導体	99
5.1	はじめに	100
5.2	III-V 族混晶半導体における相分離と規則化	100
5.3	バルク状態における III-V 族混晶半導体の相安定性	103
5.3.1	計算方法	103
5.3.2	計算結果	111
5.3.3	考察	113
5.4	基板の弾性拘束下における III-V 族混晶半導体の相安定性	121
5.4.1	計算方法	123
5.4.2	計算結果と考察	124
5.5	おわりに	127
6	結論	130
6.1	総括	131
6.2	今後の展望と提案	134
	参考文献	136
	謝辞	142

記号一覧

k_B	ボルツマン定数
r	最近接原子間距離 (第 2 章, 第 4 章)
u	格子点からの原子の変位ベクトル (第 4 章)
a	a 軸方向の格子定数
c	c 軸方向の格子定数
c/a	軸比
A_s	基板の格子定数 (第 5 章)
R_X	原子 X の原子半径 (第 4 章)
V	体積 (第 5 章)
Y_{ijk}	有効弾性定数 (第 5 章)
C_{ij}	弾性定数 (第 5 章)
ϵ	歪 (第 5 章)
ρ	格子点密度 (第 5 章)
N	格子点の総数
N_i	i 種の原子の総数 (第 2 章)
T	絶対温度
T_c	変態温度 (第 1 章, 第 2 章)
β	$= k_B T$ (第 4 章)
P_{ex}	外圧 (第 5 章)
Ω	相互作用パラメータ (第 5 章)
e_{ij}	$i - j$ 対の原子間ポテンシャル (第 2 章, 第 3 章, 第 4 章)

e_{ij}^0, r_{ij}^0	Lennard-Jones 型ポテンシャルの係数 (第 2 章, 第 4 章)
v_i	i 体クラスターの有効相互作用エネルギー (第 5 章)
E^{st}	歪エネルギー (第 5 章)
E_N	内部エネルギー
$E_{AB}, \Delta E_{AB}$	L1 ₀ 規則相の内部エネルギーと生成エネルギー (第 2 章)
E_A, E_B	純金属 A, B の凝集エネルギー (第 2 章)
E_m	規則相 m の生成エネルギー (第 5 章)
X_m, Y_m, Z_m	規則相 m の生成エネルギー曲線の係数 (第 5 章)
E^{rand}	完全ランダム固溶体の生成エネルギー (第 5 章)
E^{el}	弾性エネルギーの寄与 (第 5 章)
E^{chem}	化学エネルギーの寄与 (第 5 章)
x_i	点クラスターのクラスター濃度 (第 2 章, 第 3 章, 第 4 章, 第 5 章)
y_{ij}, u_{ij}	対クラスターのクラスター濃度 (第 2 章, 第 3 章)
z_{ijk}	三角形クラスターのクラスター濃度 (第 5 章)
z_{ijkl}, v_{ijkl}	四角形クラスターのクラスター濃度 (第 3 章)
w_{ijkl}	四面体クラスターのクラスター濃度 (第 2 章, 第 5 章)
v_{ijklmn}	八面体クラスターのクラスター濃度 (第 5 章)
$w_{ijklmnop}$	正方体クラスターのクラスター濃度 (第 3 章)
ξ_i	i 体クラスターの相関関数 (第 5 章)
$f(u_1)$	点クラスターの確率関数 (第 4 章)
$g(u_1, u_2)$	対クラスターの確率変数 (第 4 章)
S_N	エントロピー
S	長距離規則度 (第 2 章, 第 3 章)
$\sigma(P_k)$	スピン演算子 (第 5 章)
$L(x)$	$= x \ln x - x$ (第 2 章, 第 3 章, 第 4 章)
F_N, f	自由エネルギー

g	グランドポテンシャル (第2章)
μ_i	i 種の原子の化学ポテンシャル (第2章)
Ψ	$= \frac{\beta F_N}{N}$ (第4章)
λ	規格化条件によるラグランジュ未定乗数 (第2章, 第3章, 第4章)
$\alpha_i (i = 1 \sim 4)$	整合条件によるラグランジュ未定乗数 (第4章)
$\beta_i (i = 1 \sim 4)$	整合条件によるラグランジュ未定乗数 (第4章)
$\gamma_i (i = 1 \sim 4)$	整合条件によるラグランジュ未定乗数 (第4章)
$\delta_i (i = 1 \sim 4)$	整合条件によるラグランジュ未定乗数 (第4章)

第1章

緒論

1.1 背景

1.2 相安定性の理論計算とその問題点

1.3 立方格子からのずれ

金属はもとより半導体、セラミックス、高分子など、材料がもつ特徴的、構造的特性が与えられている。このような特性は、一般に、材料を構成している原子の性質のみならず、その分布や配列などの様々な因子も加わって特徴づけられている。例えば、多数の異なる物質を混合させたり、少量の他元素を添加することによってその物質が持っていた性質と異なる物理的、化学的、さらには機械的性質を与えることができる。それに加え、結晶粒の大きさ、分布や組織などの制御、また結晶成長の技術をもって、材料としての利用価値を一層高めることが可能である。

多様な特性に富んだ材料を思いつくままに開発し、制御し、利用することは材料科学の重要な目標の一つである。しかし、極めて広大な選択の自由域の中から目的となる材料を選定し、その材料とすべきの物理的・化学的性質を得るには多くの時間、労力、コストがかかる。一方、材料の相安定性に関する研究は、材料の設計・開発に有益な情報が数多く含まれており、材料に関する研究、開発においてなくてはならないものである。

一般に、合金系の相安定性の解析には、実験のみによる研究に対して、図1-1に示すように実験データと理論的な解析をもつて解析する半経験的手法や理論のみによる非経験的手法がある。

実験的には、例えば光学的測定や電子顕微鏡などによる組織観察をはじめ、所望あるいは所望を連続的に行って相変態に伴う体積変化、電圧抵抗変化、熱量変化などを測定することにより状態図を推定することができる。しかし、実験のみによる状態図の作成には限界があり、例えば熱がほとんど起こらない低温域では平衡状態を実現することがほとんど不可能で、逆に高圧が連続的に高い領域では平衡状態を直接に観察することが技術的に極めて困難となる。また、三元系以上の多元系状態図を実験のみによって推定するには莫大の実験費を要するので現実とは言えない。

このような実験のみによる方法に対して、半経験的手法は実験データと理論(熱力学)モデルに基づいて、高圧から低温、さらに多元系の状態図を計算機上で描こうとするもの

1.1 背景

金属はもとより半導体，セラミックス，高分子など，材料がもつ機能的，構造的特性により今日の産業が支えられている。このような特性は，一般に，材料を構成している原子や分子など個々の性質のみならず，その分布や配列などの様々な因子も加わって特徴づけられている。例えば，複数の異なる物質を混合させたり，少量の他元素を添加することによってそれぞれの物質が持っていた性質と異なる物理的，化学的，さらには機械的性質を与えることができる。それに加え，結晶粒の大きさ，分布や組織などの制御，また結晶成長の技術をもって，材料としての利用価値を一層高めることが可能である。

このように，多種多様の特性に富んだ材料を思うままに調整し，制御し，利用することは材料科学の主要な目標の1つである。しかし，極めて広範な選択の自由度の中から目的となる材料を選定し，さらに材料としての信頼性や耐久性の評価を得るには多くの時間，労力，費用がかかり，容易ではない。かかる障害は熱力学的観点からの材料に対する相安定性の考察によって克服することが期待されている。例えば，温度，組成，圧力などのある与えられた条件下でいかなる相が安定相として存在するかを図式化した状態図には材料設計に有益な情報が数多く含まれており [87Suz]，材料に関する研究，開発においてなくてはならないものである。

一般に，合金系の相安定性の解析には，実験のみによる研究に対して，図 1.1 に示すように実験データと理論的な根拠をもって解析する半経験的手法や理論のみによる非経験的手法がある。

実験的には，例えば光学顕微鏡や電子顕微鏡などによる組織観察をはじめ，加熱あるいは冷却を連続的に行って相変態に伴う体積変化，電気抵抗変化，熱量変化などを測定することにより状態図を作成することができる。しかし，実験のみによる状態図の作成には限度があり，例えば拡散がほとんど起こらない低温域では平衡状態を実現することがほとんど不可能で，逆に温度が非常に高い領域では平衡状態を直接に観察することが技術的に極めて困難となる。また，三元系以上の多元系状態図を実験のみによって確立するには膨大な実験量を要するので得策とは言えない。

このような実験のみによる方法に対して，半経験的手法は実験データと理論（熱力学的）モデルに基づいて，高温から低温，さらに多元系の状態図を計算機上で描こうとするもの

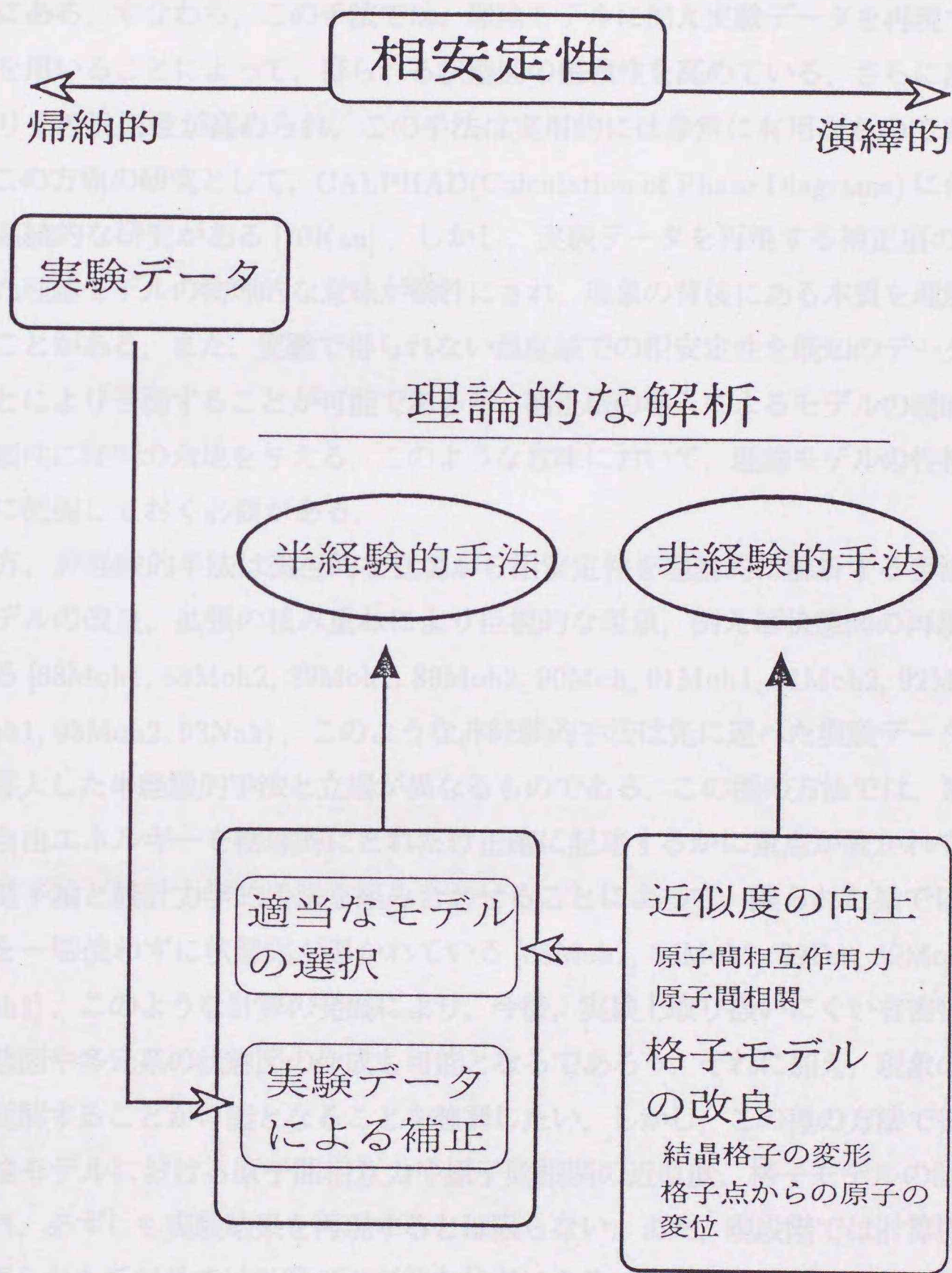


Figure 1.1: Two main schemes of theoretical attempts to study an alloy phase stability.

である [72Has, 92Nis]。この種の手法の考え方は、取り扱う合金系の性格に応じた理論モデルの選定と、そのモデルの不十分な点をさらに実験データをもって補足しようとするところにある。すなわち、この手法では、理論モデルに加え実験データを再現するような補正項を用いることによって、得られる状態図の信頼性を高めている。さらに計算機の助けによりその汎用性が高められ、この手法は実用的には非常に有用なものであるといえよう。この方面の研究として、CALPHAD(Calculation of Phase Diagrams) に代表されるような系統的な研究がある [70Kau]。しかし、実験データを再現する補正項の導入により、用いた理論モデルの物理的な意味が犠牲にされ、現象の背後にある本質を理解するには困難なことがある。また、実験で得られない温度域での相安定性を既知のデータから外挿することにより予測することが可能であるが、補正項の導入によるモデルの曖昧さは予測値の信頼性に疑問の余地を与える。このような意味において、理論モデルの性格と適用性を十分に把握しておく必要がある。

一方、非経験的手法は微視的な立場から相安定性を理論的に解析する手法であり、理論モデルの改良、拡張の積み重ねにより巨視的な現象、例えば状態図の再現が試みられている [88Moh1, 88Moh2, 89Moh1, 89Moh2, 90Moh, 91Moh1, 91Moh2, 92Moh3, 92Nak, 93Moh1, 93Moh2, 93Nak]。このような非経験的手法は先に述べた実験データによる補正項を導入した半経験的手法と立場が異なるものである。この種の方法では、系の状態、例えば自由エネルギーを物理的にどれだけ正確に記述するかに重点が置かれている。今日では電子論と統計力学的手法を組み合わせることによって、限られた系ではあるが、実験値を一切使わずに状態図が導かれている [88Moh1, 88Moh2, 89Fer, 89Moh2, 89Moh2, 93Moh1]。このような計算の発展により、今後、実験上取り扱いにくい有害物質を含む系の状態図や多元系の状態図の作成も可能となるであろう。それに加え、現象の機構をよりよく理解することが可能となることを強調したい。しかし、この種の方法で得られる結果は理論モデルにおける原子間相互力や原子間相関の近似度、格子モデルの制約などに左右され、必ずしも実験結果を再現するとは限らない。また、現段階では計算機の制約もあり、限られた系以外では計算が不可能な状況にある。今後、これらの問題を解決していく必要がある。

現在、相安定性の解析において、主として半経験的手法や非経験的手法をもって進めら

れているが、理論モデルにおける近似度の向上や格子モデルの改良、拡張は、非経験的手法ではもちろんのこと、半経験的手法を用いる場合においても理論モデルの性格を把握するうえで重要な課題である。

1.2 相安定性の理論計算とその問題点

合金の相安定性を微視的な立場から理論的に解析、理解しようとする試みはこれまでに種々行われてきた。例えば、最近接対と第2近接対の原子間相互作用力の比をもって、基底状態における合金の相安定性を議論する試み [71Ric, 75Kab] をはじめ、電子論に基づく相安定性の研究などが盛んに行われている [87Ter, 90Wei, 91Slu, 93Wol]。有限温度における相安定性の解析には、正則溶体近似 [29Hil] や Bragg-Williams 近似による規則-不規則変態の理論 [35Bra] などが古くから使われ、現在ではモンテカルロ法 [79Bin] やクラスター変分法 [51Kik] などの統計力学的手法を用いた解析が注目されている。

本研究の主な計算手法であるこのクラスター変分法は相互作用のある原子 (粒子) の集まりを取扱うための統計力学的手法であり、原子間における短範囲規則度、いわゆる原子間相関を考慮することができ、合金系の状態図など相安定性を理論的に解析する手法として適している。クラスター変分法は名前の如く適当に選んだ原子の塊 (クラスター) を使って配置エントロピーの近似式を書き下す方法である。一般に、計算に考慮する原子間相関の範囲はその近似式で用いられる最大クラスターの大きさが目安となっている (通常、近似式の名前として最大クラスターが用いられている)。その最も簡単な近似は原子1個の点クラスターによる点近似であるが、これは正則溶体近似や Bragg-Williams 近似に対応するものであり、原子間相関が考慮されていない。従って、規則-不規則変態点近傍のように原子間相関が無視できない領域では点近似の使用は好ましいとは言えない。この点近似に対して、原子対を最大クラスターとした対近似では最近接対の原子間相関を考慮することができ、さらに大きなクラスターを用いることにより、広範な原子間相関を取り入れることが可能である。しかし、クラスターが大きくなれば考慮すべき変数の数が飛躍的に増大するために数値計算が頻雑となる。さらに、計算機の制約もあることから、最適なクラスターが選定される。

実際に合金の相安定性を理論的に解析する場合、原子間相関の範囲を表す最大クラス

ターの選び方は重要である。例えば、Bragg-Williams 近似 (点近似) および四面体近似を用いた Cu-Au 系に対する状態図をそれぞれ図 1.2(a)[38Sho] と図 1.2(b)[73Van] に、また Cu-Au 系の実験状態図を図 1.3[90Mas] に示す。2つの計算状態図において、原子間相互作用力は固定値であり、また縦軸の温度はその原子間相互作用力で規格化した値である。これらの図から Bragg-Williams 近似 (点近似) よりも四面体近似を用いた方が実験状態図の傾向に近づくことがわかる。また、Bragg-Williams 近似 (点近似) を用いた場合には、 $L1_0$ 規則-不規則変態の変態次数が実験結果と異なる2次の相変態となってしまいが、より近似度の高い四面体近似を用いることによって実験と同じ1次の相変態となる[74Kik]。なお、対近似を用いた計算では、この規則-不規則変態を得ることができない[74Kik]。

原子間相関の範囲と同様に、エネルギー項を記述する原子間相互作用力の与え方も相安定性を解析するうえで重要である。これは合金の性格を特徴づける重要な因子である。先の議論では、原子間相互作用力が濃度や原子配列に依存しない固定値と仮定してきた。このような仮定のもとでの計算は相境界線の形状や変態次数など相安定性に対する基礎的な現象を理解するのに適したものである。しかし、この仮定は構成元素の種類が区別されないことと等価であり、その結果、相境界線が濃度50%を軸とした左右対称の曲線となる。また、温度軸は原子間相互作用力で規格化されているために温度の絶対値を求めることができないという問題点がある。これに対して、構成原子の凝集エネルギーなどの基礎物性値をもって原子間相互作用力に濃度依存性あるいは原子間距離依存性を与えることにより、実際の状態図の傾向に近づくことが確かめられている[84San, 88Mor]。さらに、最近接対のみでなく遠隔対や多体の原子間相互作用力を考慮したほうがより現実的である。

以上のように計算に考慮する原子間相関や原子間相互作用力の及ぶ範囲を広げることにより理論計算の近似度が向上し、より確かな結果が得られることを説明してきた。しかし、必ずしも全ての計算が実験結果を再現するとは限らず、その多くは定性的な議論の範疇に留まっている。また、あらゆる系の状態図を理論計算によって導出することは二元系においてすら未だ不可能なのが現状であり、さらに計算の対象も、限られた系の、限られた結晶構造間の相安定性である。このような原因は前述した近似度の問題以外に格子モデルにおける種々の制約にもある。例えば、従来の理論計算では、固定された格子点での原子の置換によって得られる規則相や相分離相が対象であり、格子変形や格子点からの

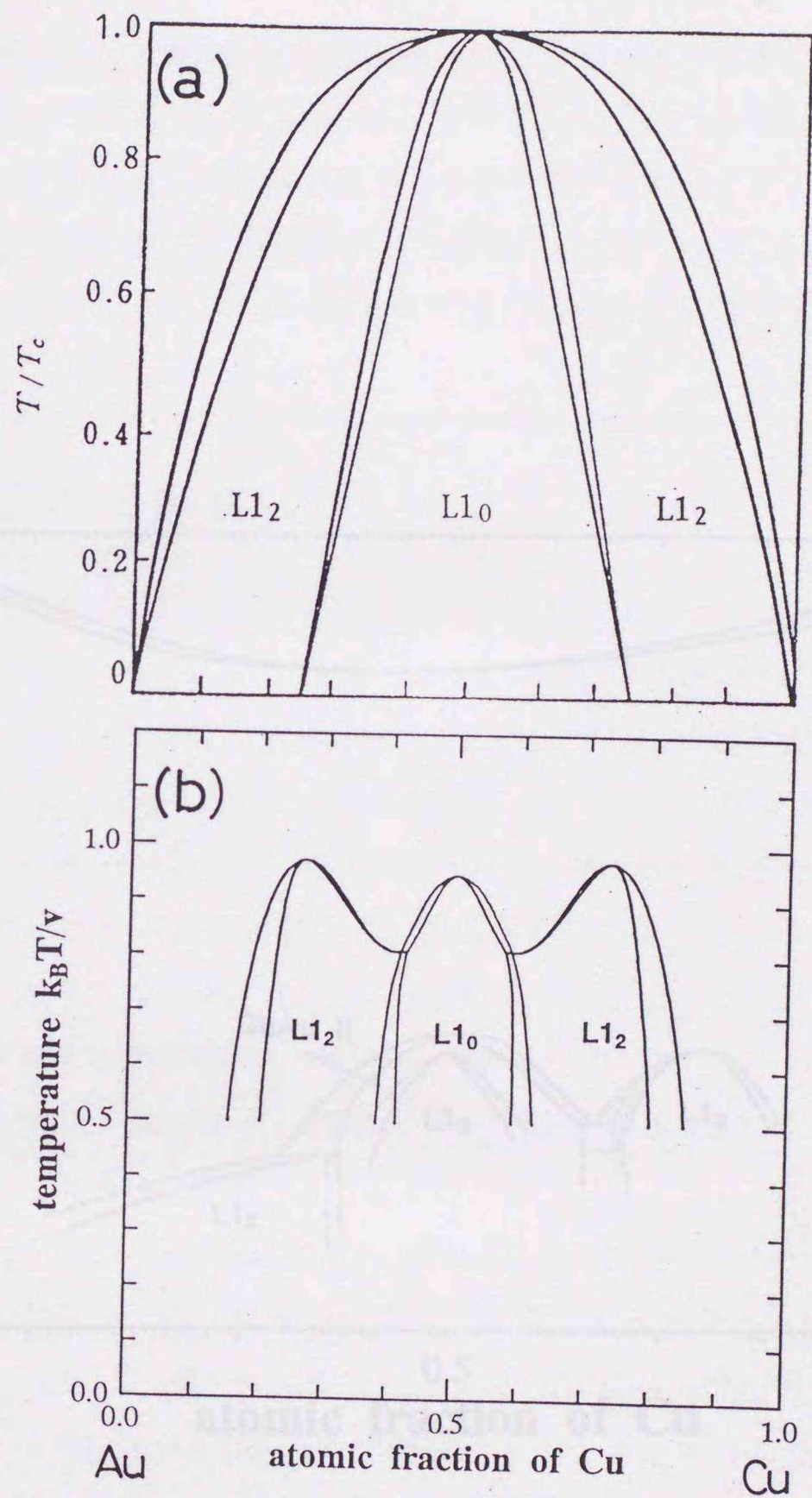


Figure 1.2: Calculated phase diagrams for Cu-Au system by employing (a) the Bragg-Williams approximation (the point approximation in CVM) [38Sho] and (b) the tetrahedron approximation in CVM [73Van], with a fixed interatomic interaction. T_c is the critical temperature.

原子の位置が考慮されていない。格子点からのずれの位置は原子サイズの異なる合金系では特に重要な問題であり、また定量的に解析を行うにはこの問題を解決する必要がある[90Mas]。格子変形の現象は、例えばCuAu系におけるL1₀相とL1₂相の規則-不規則変態に伴う立方格子の歪みやマラーソンサイト変態による複雑な格子変形などを対象とする場合には無視できない。以上のような問題に対する格子モデルの改良、本論文では述べられている[90Mas, 91Mas]。本論文でも、その一環として立方格子から歪み格子に格子変形する系を扱う。

1.3 立方格子からのずれ

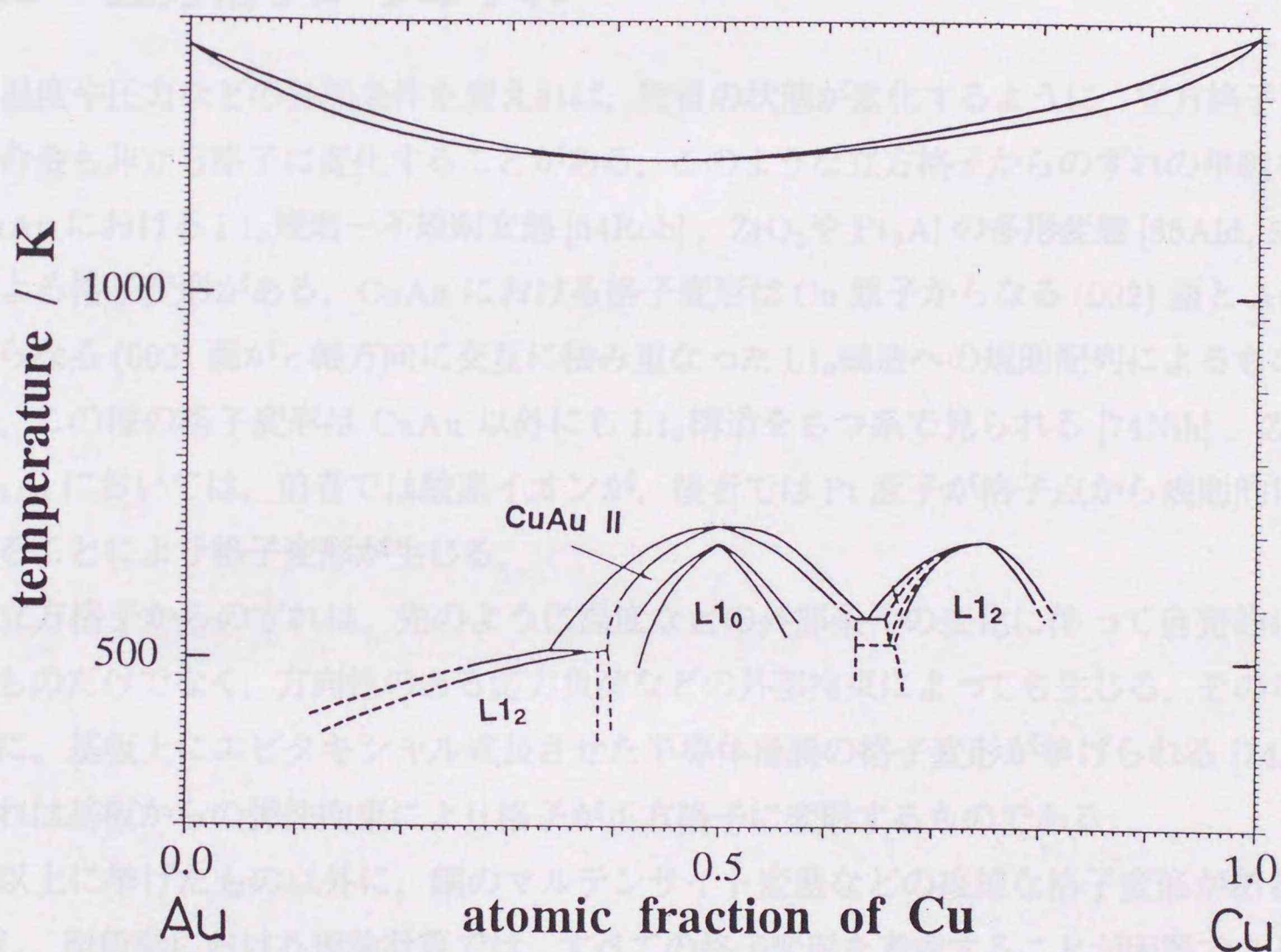


Figure 1.3: An experimental phase diagram for Cu-Au system [90Mas].

原子の変位が考慮されていない。格子点からの原子の変位は原子サイズの異なる合金系では特に重要な問題であり、また定量的な解析を行うにはこの問題を解決する必要がある[90Tsu]。格子変形の問題は、例えばCuAuにおける $L1_0$ 規則-不規則変態に伴う正方歪の発現やマルテンサイト変態による複雑な格子変形などを対象とする場合には無視できない。以上のような問題に対する格子モデルの改良、拡張が現在進められている[88Tur, 92Lak, 91Moh3]、本論文でも、その一環として立方格子から正方格子に格子変形する系を扱う。

1.3 立方格子からのずれ

温度や圧力などの外部条件を変えれば、物質の状態が変化するように、立方格子であった合金も非立方格子に変化することがある。このような立方格子からのずれの単純な例にCuAuにおける $L1_0$ 規則-不規則変態[54Rob]、 ZrO_2 や Pt_3Al の多形変態[85Ald, 87Oya]による格子変形がある。CuAuにおける格子変形はCu原子からなる(002)面とAu原子からなる(002)面がc軸方向に交互に積み重なった $L1_0$ 構造への規則配列によるものである。この種の格子変形はCuAu以外にも $L1_0$ 構造をもつ系で見られる[74Nih]。 ZrO_2 や Pt_3Al においては、前者では酸素イオンが、後者ではPt原子が格子点から規則的に変位することにより格子変形が生じる。

立方格子からのずれは、先のように温度などの外部条件の変化に伴って自発的に生じるものだけでなく、方向性のある応力負荷などの外部拘束によっても生じる。その単純な例に、基板上にエピタキシャル成長させた半導体薄膜の格子変形が挙げられる[74Nag]。これは基板からの弾性拘束により格子が正方格子に変形するものである。

以上に挙げたもの以外に、鋼のマルテンサイト変態などの複雑な格子変形がある。しかし、現段階における理論計算では、すべての格子変形を考慮することが困難である。従来の理論計算では、fcc格子やbcc格子などの立方格子の対称性を不変のものと仮定してきたため、格子の変化は格子定数の変化として扱われてきた。従って、格子変化を表す変数は格子定数のみであり、系の自由エネルギー関数の導出や自由エネルギーが最小となる格子の最適化が単純となり、その分計算が容易であった。ところが、あらゆる格子変形を理論計算に考慮するには、3方向(a軸, b軸, c軸)の格子定数およびそれぞれの軸間に

おける角度 (α , β , γ) を変数として取扱う必要があり, 計算が複雑となる. 本論文では, このような複雑さを避けるために, fcc 格子あるいは fcc 副格子をもつ立方格子から正方格子に格子変形する系を対象とする. この格子変形は a 軸と c 軸への格子定数の分離のみで表され, 理論計算の単純化が可能である. 本論文で取り上げる具体的な系は, 先の例で触れた CuAu, ZrO_2 , Pt_3Al および III-V 族混晶半導体である (図 1.4). 以下にその内容を示す.

第2章では, CuAu を取り上げる. CuAu を含む Cu-Au 系の相安定性は古くから理論計算の対象とされてきた. しかし, $L1_0$ 規則相も fcc 不規則相と同じ立方格子が仮定されてきた. 実際には, $L1_0$ 規則相は a 軸と c 軸の格子定数が異なった正方格子であり, 軸比 c/a と原子配列とが密接な関係にあることから, $L1_0$ 規則相の相安定性の解析には立方格子から正方格子への格子変形 (正方歪) を無視することができない. ここでは, この正方歪を考慮した CuAu の相安定性を解析する. この解析には, 非経験的手法への拡張の途中段階として, Mohri らや Tsutsumi による現象論的計算 [88Moh2, 90Tsu], すなわち図 1.1(a) で用いた手法に基づいて行う. 配置エントロピーにはクラスター変分法の四面体近似を用いる.

第3章, 第4章では, ZrO_2 および Pt_3Al を取り上げる. これらは原子の規則的変位により立方格子から正方格子に格子変形する. この問題を理論的に解析するには, 格子変形のみならず原子の変位を取扱う必要がある. しかし, 古くから問題とされてきた格子点からの原子の変位さえも, 理論式および数値計算の複雑さのためにその取扱いがほとんど行われていない. そこで, 第3章と第4章では, 格子変形の原因となる原子の規則的変位のみに着目し, その取扱いを試みる.

第3章では, ZrO_2 における酸素イオンの規則的変位に着目する. ZrO_2 は高温では fcc 副格子をもつ蛍石型構造が安定であるが, 温度が低くなるとその構造が歪んだ正方格子に相変態し, 酸素イオンが c 軸方向に規則的に変位する. ここでは, この酸素イオンの c 軸方向への規則的変位に対して, クラスター変分法の正方体近似を適用する. なお, ZrO_2 のようなセラミックスに対する計算では, 原子間相互作用力を定めることが複雑かつ困難であることから, 酸素イオンの規則的変位が基底状態で安定になる原子間相互作用力を仮定する.

立方格子から正方格子へのずれ

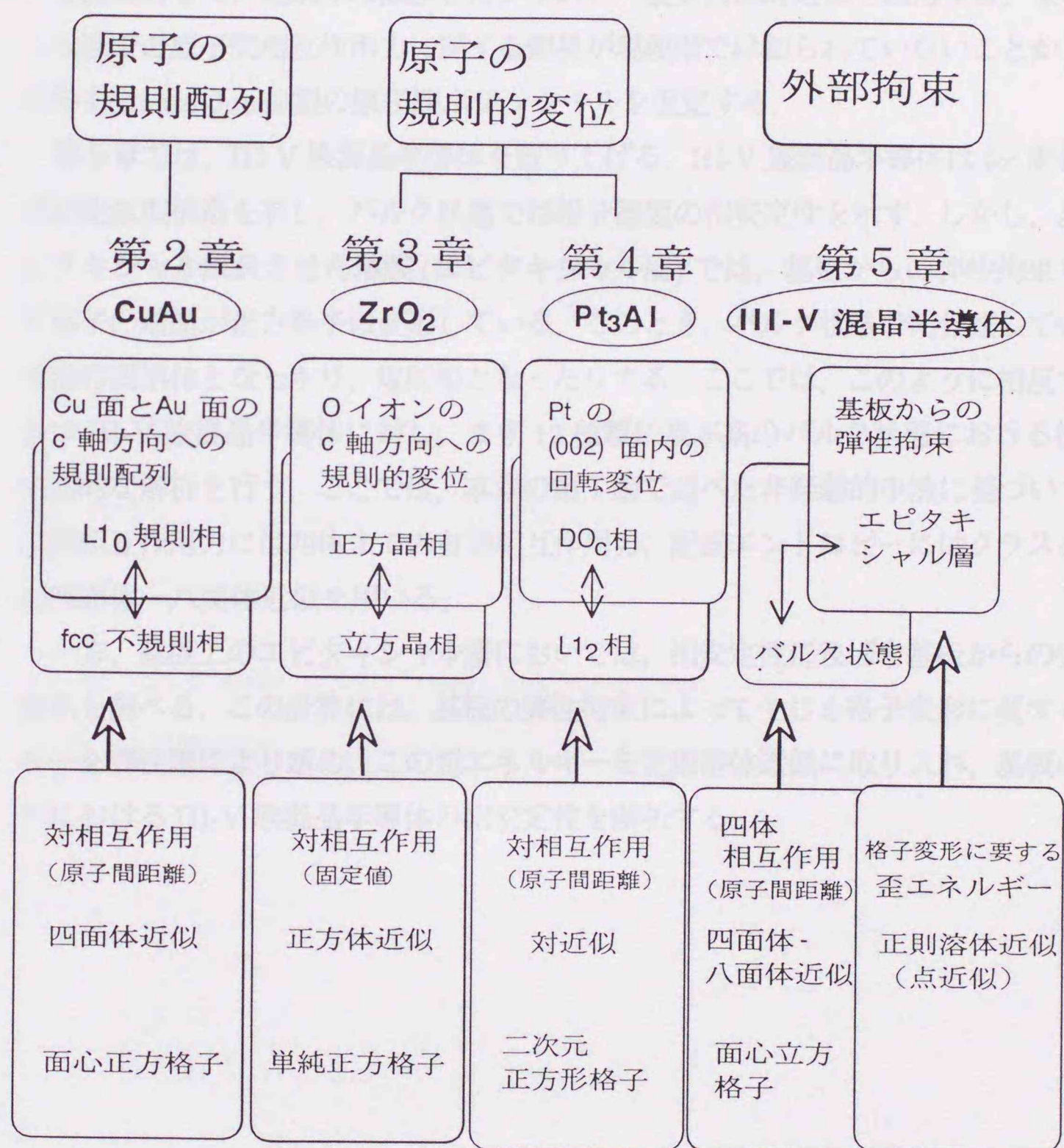


Figure 1.4: The outline of this thesis.

第4章では、 Pt_3Al における Pt 原子の規則的変位に着目する。 Pt_3Al は高温では立方格子の L1_2 相が安定であるが、温度の低下により正方格子の DO_c 相に相変態する。この格子変形は (002) 面内の Pt 原子が回転するように規則的に変位 (回転変位) することにより生じる。ここでは、この Pt 原子の回転変位を二次元正方格子上の回転変位と見なし、この変位に対して、連続体に拡張したクラスター変分法の対近似を適用する。なお、このような系での原子間相互作用力に関する知見が現段階では知られていないことから、最近接対の Lennard-Jones 型の原子間ポテンシャルを仮定する。

第5章では、III-V 族混晶半導体を取り上げる。III-V 族混晶半導体は fcc 副格子をもつ閃亜鉛鉱型構造を有し、バルク状態では相分離型の相安定性を示す。しかし、基板上にエピタキシャル成長させた薄膜 (エピタキシャル層) では、基板からの弾性拘束を受け、立方格子の結晶が正方格子に変形している。このとき、バルク状態で相分離していたものが単相の固溶体となったり、規則相となったりする。ここでは、このように相反する性格をもつ III-V 族混晶半導体に対し、まず 12 種類に及ぶ系のバルク状態における相安定性の包括的な解析を行う。ここでは、本章の第1節で述べた非経験的手法に基づいて行う。原子間相互作用力には四体までの有効相互作用力、配置エントロピーにはクラスター変分法の四面体-八面体近似を用いる。

一方、基板上的エピタキシャル層においては、相安定性に及ぼす基板からの弾性拘束の効果を調べる。この計算には、基板の弾性拘束によって生じる格子変形に要する歪エネルギーを弾性論により求め、この歪エネルギーを正則溶体近似に取り入れ、基板の弾性拘束下における III-V 族混晶半導体の相安定性を解析する。

第 2 章

原子の規則配列に伴う 立方格子から正方格子へのずれ ; CuAu

2.1 はじめに

2.2 これまでの理論計算による Cu-Au 系の状態図

2.3 CuAu における $L1_0$ 規則相の原子配列と正方歪の関連

2.4 正方歪を考慮した $L1_0$ 規則相の相安定性

2.4.1 計算方法

2.4.2 計算結果

2.4.3 考察

2.5 おわりに

2.1 はじめに

本章では、 $L1_0$ 規則相をもつ CuAu を対象として、原子の規則配列に伴う立方格子から正方格子へのずれを考慮した相安定性の解析を行う。

CuAu を含む Cu-Au 系の相安定性は古くから理論計算の対象とされてきた [38Sho, 73Van, 74Kik1, 88Moh2]。その多くは $L1_0$ 規則相を fcc 不規則相と同じ立方格子と仮定しているが、それらの結果は Cu-Au 系の実験状態図の全体としての傾向を再現している。しかし、その様相を詳しく見ると実験結果と幾分異なっている。その相違の原因の1つに立方格子の仮定が挙げられる。実際の $L1_0$ 規則相は a 軸と c 軸の格子定数が異なる正方格子をもち、軸比 c/a が原子の規則配列と密接な関係にあることから、 $L1_0$ 規則相の相安定性の解析には原子の規則配列による立方格子から正方格子への格子変形 (正方歪) を無視することができないと考えられる。このような背景を踏まえて、本章では、正方歪を考慮した $L1_0$ 規則相の相安定性を解析し、従来の計算結果および実験結果と比較検討する。また、 $L1_0$ 規則相における原子配列と正方歪の関連を明らかにする。

ここでは、第1章で述べた非経験的手法への拡張の途中段階として、Mohri らや Tsutumi による現象論的計算 [88Moh2, 90Tsu]、すなわち凝集エネルギーや格子定数などの基礎物性値から求めた最近接対の Lennard-Jones 型の原子間ポテンシャルに基づいて行う。配置エントロピーにはクラスター変分法の四面体近似を用いる。この現象論的計算は非経験的手法に比べ計算が簡単であることから正方歪を容易に考慮することができる。

以下本章では、これまでの理論計算による Cu-Au 系の状態図および CuAu における $L1_0$ 規則相の原子配列と正方歪の関連について言及し、本研究で行った正方歪を考慮した $L1_0$ 規則相の相安定性について述べる。

2.2 これまでの理論計算による Cu-Au 系の状態図

Cu-Au 系を対象とした状態図の計算はこれまでに数多く行われてきた。その最初の試みとして、Shockley は、最近接の原子間相互作用力に固定値、配置エントロピーに Bragg-Williams 近似 [35Bra] を用いた計算を行った [38Sho]。この計算は有限温度下における $L1_0$ 規則相や $L1_2$ 規則相の相安定性を取扱ったものであり、これにより両規則相を含む状態図

や規則-不規則変態に関する多くの知見が得られた。しかし、それらはあくまでも定性的な理解の範疇であり、いくつかの欠点を持っていた。例えば、この近似のもとでは $L1_0$ 規則-不規則変態が2次の相変態となり、従って状態図上にfcc不規則相と $L1_0$ 規則相の2相領域が存在しないなど、現実の系との食い違いが見られた。その後、配置エントロピーに近似度の高いクラスター変分法[51kik]の四面体近似を用いた計算から、この相変態が1次であることが導かれ[74Kik1]、状態図上にもfcc不規則相と $L1_0$ 規則相の2相領域が現れることが示された[73Van]。さらに、近似度の高い四面体-八面体近似を用いた計算では、理論的に最も客観的な結果を与えるモンテカルロ法に基づく計算結果[81Bin]に近づくことが示された[85Moh2]。

原子間相互作用力を固定値と仮定した先の計算では、第1章で述べたように濃度50at%を対象軸とした左右同型の相境界線をもつ状態図となる。この問題に対し、MohriらやTusumiは原子間相互作用力を原子間距離に依存させた現象論的計算から左右同型の相境界線が改良できることを示し、Cu-Au系の実験状態図の傾向をかなり再現することに成功した[88Moh2, 90Tsu]。図2.1(a)にMohriらとTusumiによる現象論的計算に基づいて計算した状態図を示す。この原子間相互作用力は純金属AuとCuのそれぞれの凝集エネルギーと格子定数、および $L1_2$ 規則相の Cu_3Au の生成熱と格子定数から導かれたLennard-Jones型の原子間ポテンシャルに基づいている。配置エントロピーにはクラスター変分法の四面体近似を用いている。

しかし、この計算による状態図を図2.1(b)の実験状態図[90Mas]と比較してみると、規則相の单相領域の過小評価や規則-不規則変態温度の過大評価が見られる。また、実験状態図では $L1_2$ 規則相(Cu_3Au)と $L1_0$ 規則相($CuAu$)の変態温度がほぼ同じ温度であるのに対して、計算結果では $L1_0$ 規則相の変態温度の方が約200Kも低く、計算結果と実験結果の傾向が一致していない。このような不一致は第一原理から計算されたCu-Au系の状態図においても見られる共通の問題となっている[88Moh2]。

この原因は、著者らが指摘しているように原子がfcc格子上のみに位置すると仮定したモデルの制約にあり、異種原子のサイズ比による原子の局所的な変位、すなわち格子緩和が考慮されていないことや全ての相を立方格子として取扱っていたためである。特に、 $L1_0$ 規則相においては、図2.2に示すようにCuからなる(002)面とAuからなる(002)面が交

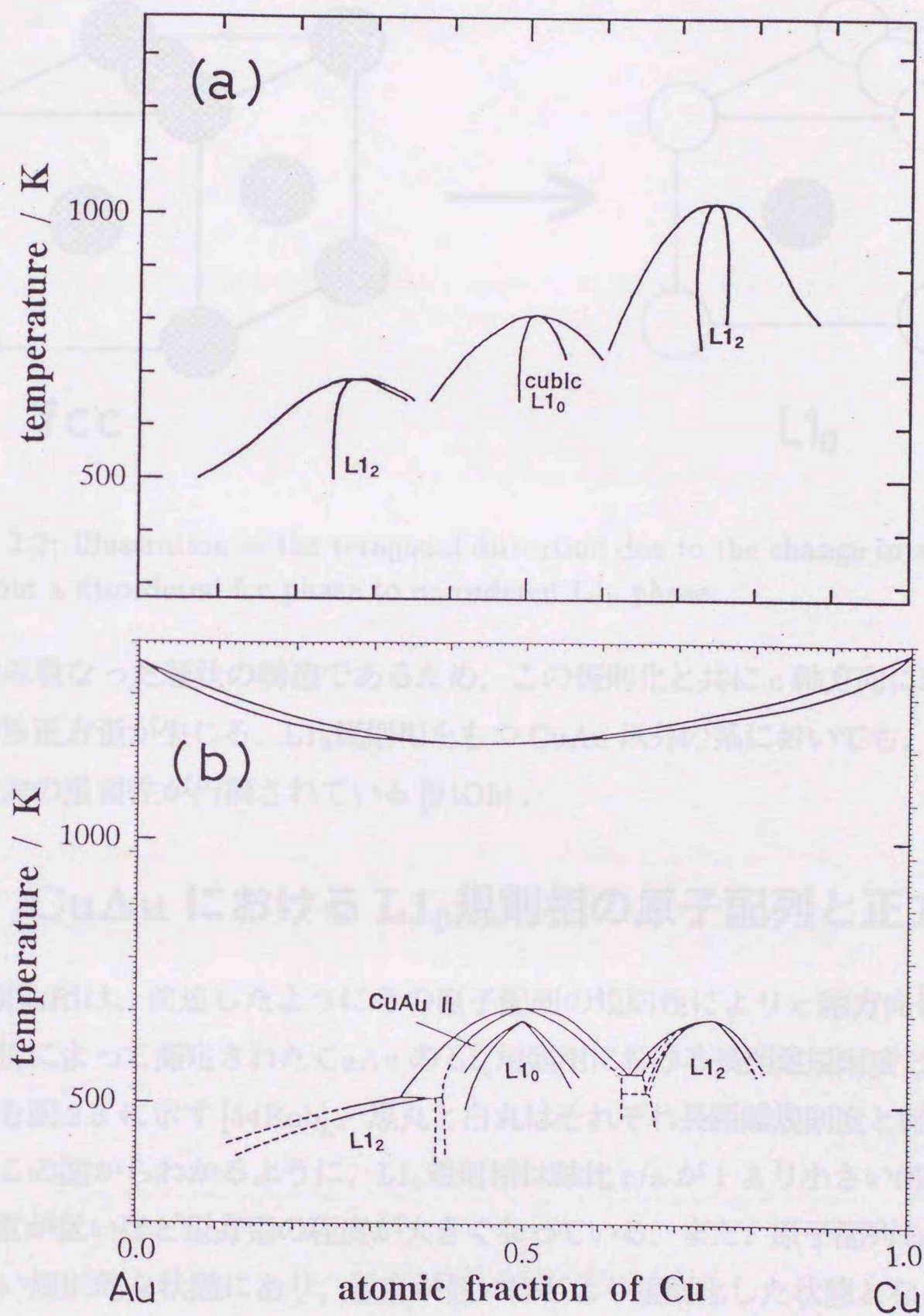


Figure 2.1: (a) A calculated phase diagram for Cu-Au system by employing the tetrahedron approximation in CVM with Lennard-Jones potential. The L_{10} phase is constrained on a cubic lattice. (b) An experimental phase diagram for Cu-Au system [90Mas].

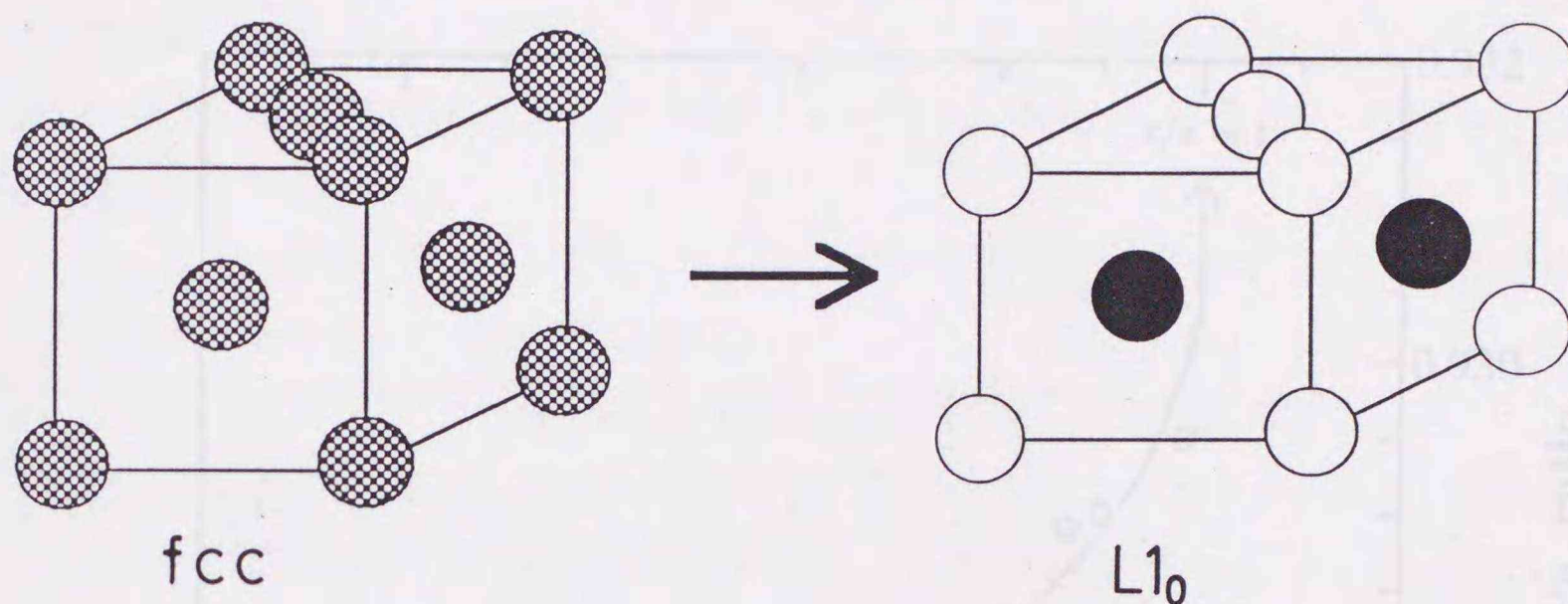


Figure 2.2: Illustration of the teragonal distortion due to the change in atomic configuration from a disordered fcc phase to an ordered $L1_0$ phase.

互に積み重なった層状の構造であるため、この規則化と共に c 軸方向に均一な格子変形、すなわち正方歪が生じる。 $L1_0$ 規則相をもつ CuAu 以外の系においても、相安定性における正方歪の重要性が指摘されている [94Oh]。

2.3 CuAu における $L1_0$ 規則相の原子配列と正方歪の関連

$L1_0$ 規則相は、前述したようにその原子配列の規則性により c 軸方向に正方歪が伴う。X 線回折によって測定された CuAu の $L1_0$ 規則相における長距離規則度と軸比 c/a の温度依存性を図 2.3 に示す [54Rob]。黒丸と白丸はそれぞれ長距離規則度と軸比 c/a を表している。この図からわかるように、 $L1_0$ 規則相は軸比 c/a が 1 より小さい値の正方格子であり、温度が低いほど正方歪の程度が大きくなっている。また、原子配列も長距離規則度が 1 に近い規則的な状態にあり、温度が低いほどより規則化した状態となる。Roberts は、 $L1_0$ 規則相における原子の規則配列と正方歪が密接な関係にあり、長距離規則度の 2 乗と軸比 c/a が比例関係にあることを示唆した [54Rob]。

その他、CuAu における $L1_0$ 規則相の原子配列の特徴に、長距離規則度が変態温度 T_c

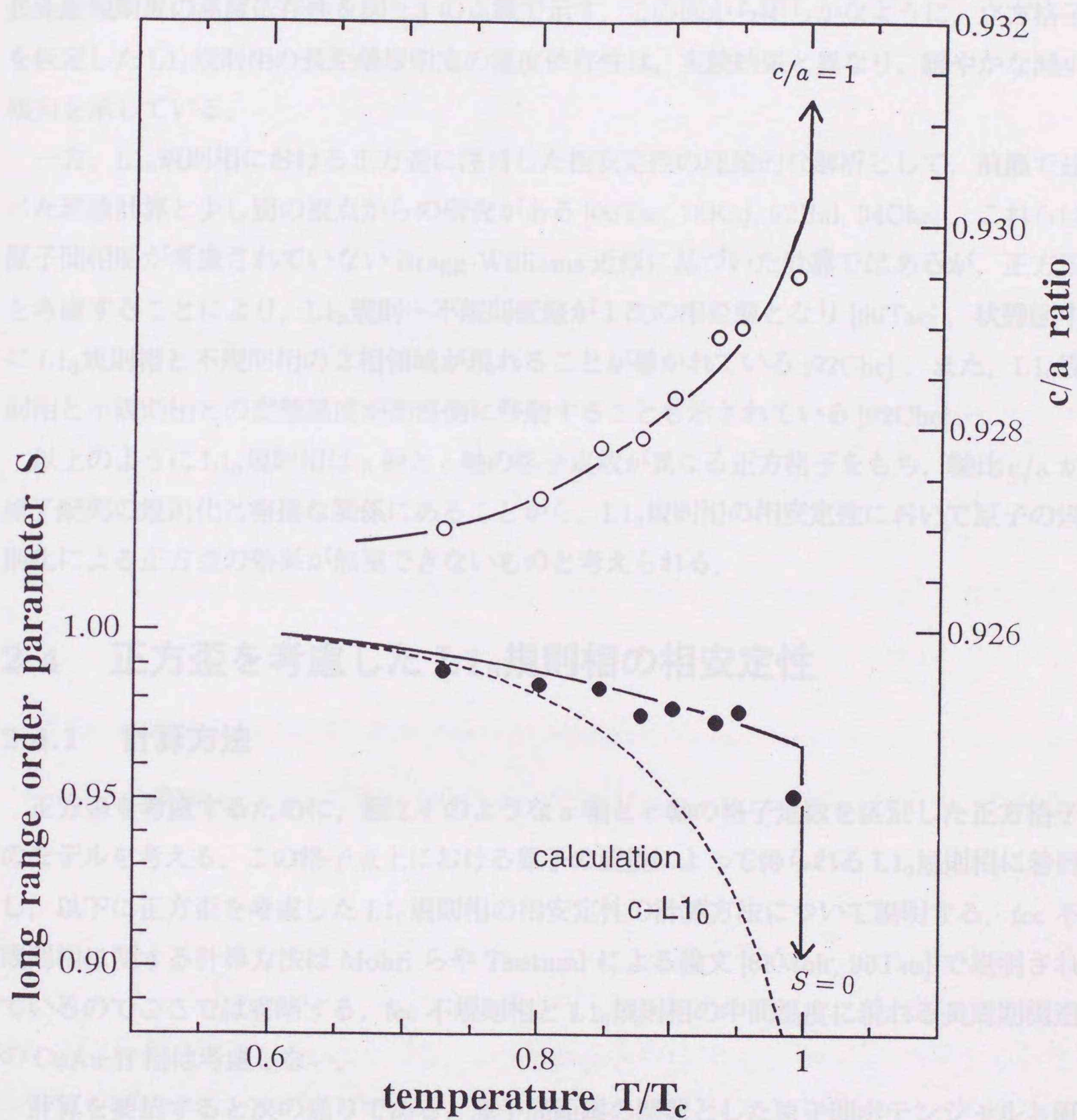


Figure 2.3: Temperature dependence of long range order parameter S and c/a ratio for CuAu. Solid and open circles are S and c/a from X-ray measurements [54Rob], respectively. T_c is taken as the $L1_0$ (CuAu I)-CuAu II transition temperature, 658K.

までに僅か3%しか減少しないことが挙げられる。この傾向は立方格子が仮定された従来の計算による結果と異なっている。先に述べた現象論的計算によって求めた $L1_0$ 規則相の長距離規則度の温度依存性を図 2.3 の点線で示す。この図から明らかなように、立方格子を仮定した $L1_0$ 規則相の長距離規則度の温度依存性は、実験結果と異なり、緩やかな減少傾向を示している。

一方、 $L1_0$ 規則相における正方歪に注目した相安定性の理論的な解析として、前節で述べた理論計算と少し別の視点からの研究がある [66Tac, 78Kaj, 92Bul, 94Che]。これらは原子間相関が考慮されていない Bragg-Williams 近似に基づいた計算ではあるが、正方歪を考慮することにより、 $L1_0$ 規則-不規則変態が1次の相変態となり [66Tac]、状態図中に $L1_0$ 規則相と不規則相の2相領域が現れることが導かれている [92Che]。また、 $L1_0$ 規則相と不規則相との変態温度が高温側に移動することも示されている [92Che]。

以上のように $L1_0$ 規則相は a 軸と c 軸の格子定数が異なる正方格子をもち、軸比 c/a が原子配列の規則化と密接な関係にあることから、 $L1_0$ 規則相の相安定性において原子の規則化による正方歪の効果が無視できないものと考えられる。

2.4 正方歪を考慮した $L1_0$ 規則相の相安定性

2.4.1 計算方法

正方歪を考慮するために、図 2.4 のような a 軸と c 軸の格子定数を区別した正方格子のモデルを考える。この格子点上における原子の置換によって得られる $L1_0$ 規則相に着目し、以下に正方歪を考慮した $L1_0$ 規則相の相安定性の計算方法について説明する。fcc 不規則相に関する計算方法は Mohri らや Tsutumi による論文 [88Moh, 90Tsu] で説明されているのでここでは省略する。fcc 不規則相と $L1_0$ 規則相の中間温度に現れる長周期構造の CuAu II 相は考慮しない。

計算を要約すると次の通りである。原子間距離の関数とした原子間ポテンシャルと原子配列を表すクラスター濃度を選定し、正方歪を考慮した $L1_0$ 規則相の自由エネルギーとグランドポテンシャルを表す。平衡状態はグランドポテンシャルの最小値から決定する。この最小化は自然逐次法 [74Kik2] に基づいて行う。なお、 $L1_0$ 規則相を取り扱う際、原子

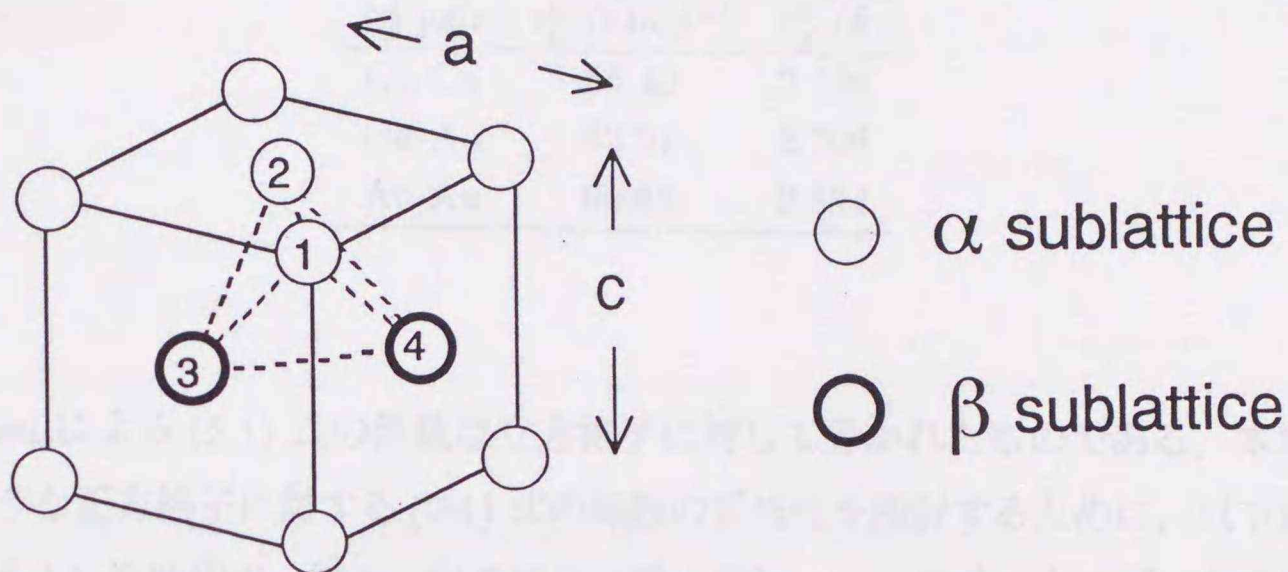


Figure 2.4: A tetragonal lattice with lattice parameters, a and c . The lattice points are divided into two sublattices labeled as α and β , which reflect the symmetry of an $L1_0$ structure. A tetrahedron cluster in this figure is the basic cluster in the tetrahedron approximation in CVM.

配列に応じて図 2.4 に示すような α 副格子と β 副格子を導入する。以下にその詳細について説明する。

$L1_0$ 規則相における原子間ポテンシャル

原子間ポテンシャルとして原子間距離 r の関数とした Lennard-Jones 型ポテンシャル

$$e_{ij}(r) = e_{ij}^0 \left\{ \left(\frac{r_{ij}^0}{r} \right)^n - \frac{n}{m} \left(\frac{r_{ij}^0}{r} \right)^m \right\} \quad (2.1)$$

を用いる。ここで、 i と j はそれぞれ Cu あるいは Au を表しており、Cu のときに 1, Au のとき 2 とする。上式の第 1 項が斥力項、第 2 項が引力項であり、それぞれの指数の値 n と m は金属の状態をよく記述し得る 8 と 4 を採用する [90Tsu]。係数項には従来の計算結果との比較を見るために Mohri らや Tsutsumi によって導出された値 [90Tsu] を用いる。表 2.1 に各原子対の係数 e_{ij}^0 と r_{ij}^0 を示す。これらの値は実験による純金属 Cu と Au のそれぞれの凝集エネルギーと格子定数、および Cu_3Au の $L1_2$ 規則相の生成エンタルピーと格子定数を再現するように求められたものである。

系の内部エネルギーはこの原子間ポテンシャルの和として与えられるが、Mohri らや

Table 2.1: The coefficients of Lennard-Jones type potential for Cu-Au sysytem [90Tsu].

i-j pair	$e_{ij}^0 / \text{kJmol}^{-1}$	$r_{ij}^0 / \text{\AA}$
Cu-Cu	56.40	2.556
Cu-Au	62.51	2.706
Au-Au	60.88	2.884

Tsutsumi による (2.1) 式の係数は立方格子に対して導かれたものである。本章で対象とするような正方格子に対する (2.1) 式の係数の妥当性を検討するために、以下に基底状態における $L1_0$ 規則相の a 軸と c 軸の格子定数, 軸比 c/a , 生成エネルギーを計算し, 実験値と比較する。

基底状態では, $L1_0$ 規則相は完全な規則配列をもち, その内部エネルギー E_{AB} は (2.1) 式の原子間ポテンシャルを用いて表すと

$$E_{AB}(a, c) = N \{e_{11}(r_y) + e_{22}(r_y) + 4e_{12}(r_u)\} \quad (2.2)$$

となる。ここで, N は格子点の総数, r_y は α 副格子あるいは β 副格子における最近接の原子間距離 (図 2.4 の 1-2 対や 3-4 対など), r_u は α 副格子と β 副格子にまたがる最近接の原子間距離 (図 2.4 の 1-3 対や 1-4 対など) で, a 軸と c 軸の格子定数とそれぞれ

$$r_y = \frac{a}{\sqrt{2}}, \quad (2.3a)$$

$$r_u = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{a^2 + c^2}, \quad (2.3b)$$

の関係にある。

基底状態におけ平衡状態は, 格子定数 a と c を独立変数として,

$$\left(\frac{\partial E_{AB}(a, c)}{\partial a} \right)_c = 0, \quad (2.4a)$$

$$\left(\frac{\partial E_{AB}(a, c)}{\partial c} \right)_a = 0, \quad (2.4b)$$

で与えられる。(2.2) 式に関する上式の方程式を解くことにより, $L1_0$ 規則相の格子定数と

Table 2.2: Comparison of calculated and observed lattice parameters, a and c , c/a ratios and heats of formations, ΔE_f , of an $L1_0$ phase for CuAu. The experimental results of lattice parameters are cited from [85Vil], and ΔE_f at 298K, from [60Orr].

method	lattice parameter /Å		c/a	ΔE_f /kJmol ⁻¹
	a-axis	c-axis		
calculation	3.928	3.723	0.9477	-9.37
experiment	3.966	3.673	0.9261	-9.30

内部エネルギー E_{AB}^{min} を求めることができる。 $L1_0$ 規則相の生成エネルギー ΔE_{AB} は、

$$\Delta E_{AB} = E_{AB}^{min} - \frac{1}{2}(E_A + E_B), \quad (2.5)$$

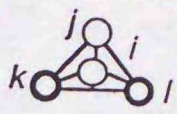
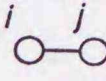
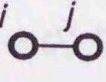
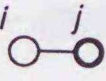
で与えられる。 E_A と E_B はそれぞれ純金属 Cu と Au の凝集エネルギーである。

このようにして得られた格子定数、軸比 c/a および生成エネルギーの計算結果を表 2.2 に示す。格子定数は a 軸と c 軸ともに 2% 以内で実験値 [85Vil] を再現している。軸比 c/a は計算では 0.948, 実験では 0.926 と比較的良い一致を示しているが、計算結果における過小評価が見られる。これは計算による c 軸の格子定数が実験より僅かに大きめ目に、一方 a 軸では僅かに小さ目になるためである。しかし、この計算においても $L1_0$ 規則相は正方歪を伴った方がエネルギー的に安定となり、さらに生成エネルギーが温度 298K における実験値 [60Orr] に非常に近い値となることから、(2.1) 式の係数は $L1_0$ 規則相の内部エネルギーを記述できるものと言えよう。

$L1_0$ 規則相におけるクラスター濃度

$L1_2$ 規則相や立方格子とした $L1_0$ 規則相の相安定性を議論する際には、第 1 章で述べたように隣接する 4 つの格子点からなる四面体クラスターのクラスター濃度を考慮する必要がある。それより小さなクラスターだけを用いた計算では満足な結果が求まらない。fcc 格子と bcc 格子間の Bain の歪のように大きな軸比をもつ正方格子を取り込む場合には、第 2 近接対を含むクラスター濃度を考慮する必要がある [88Tur]。しかし、本章で対象とする $L1_0$ 規則相は立方格子から僅かにずれた正方格子であり、第 2 近接にある原子間相関

Table 2.3: Tetrahedron, pair and point clusters used in this study.

cluster	variable ($i=1,2$)
	$w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}$
	$y_{ij}^{\alpha\alpha}$
	$y_{ij}^{\beta\beta}$
	$y_{ij}^{\alpha\beta}$
	x_i^{α}
	x_i^{β}

○ α sublattice
● β sublattice

はそれほど影響しないものと考えられる。ここでは、系の状態を記述するクラスター濃度として四面体クラスター、対クラスターおよび点クラスターを用いる。

L1₀規則相におけるクラスター濃度を表 2.3 に示す。 $w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}$ は隣接する α 副格子と β 副格子の4つの格子点からなる四面体クラスターのクラスター濃度で、 α 副格子点に*i*種と*j*種の原子、 β 副格子点に*k*種と*l*種の原子を見いだす確率である。 $y_{ij}^{\alpha\alpha}$ と $y_{ij}^{\beta\beta}$ はそれぞれ α 副格子あるいは β 副格子からなる最近接格子点に*i*種と*j*種の原子を見いだす確率、 $y_{ij}^{\alpha\beta}$ は隣接する α 副格子と β 副格子にまたがる最近接格子点に*i*種と*j*種の原子を見いだす確率である。 x_i^{α} と x_i^{β} はそれぞれ α 副格子点と β 副格子点に*i*種の原子を見いだす確率である。

四面体クラスターのクラスター濃度 $w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}$ は次式の規格化条件を満たす必要がある。

$$\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta} = 1 \quad (2.6)$$

さらに, $L1_0$ 規則相の原子配列の対称性により次式の関係が生じる.

$$w_{1112}^{\alpha\alpha\beta\beta} = w_{1121}^{\alpha\alpha\beta\beta}, \quad (2.7a)$$

$$w_{1211}^{\alpha\alpha\beta\beta} = w_{2111}^{\alpha\alpha\beta\beta}, \quad (2.7b)$$

$$w_{2221}^{\alpha\alpha\beta\beta} = w_{2212}^{\alpha\alpha\beta\beta}, \quad (2.7c)$$

$$w_{2122}^{\alpha\alpha\beta\beta} = w_{1222}^{\alpha\alpha\beta\beta}, \quad (2.7d)$$

$$w_{1212}^{\alpha\alpha\beta\beta} = w_{1221}^{\alpha\alpha\beta\beta} = w_{2112}^{\alpha\alpha\beta\beta} = w_{2121}^{\alpha\alpha\beta\beta}. \quad (2.7e)$$

本計算では, 四面体クラスターのクラスター濃度を独立変数として取扱い, 対クラスターや点クラスターのクラスター濃度は次式の幾何学的関係式から導かれる従属変数となる.

$$y_{ij}^{\alpha\alpha} = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}, \quad (2.8a)$$

$$y_{ij}^{\beta\beta} = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 w_{klij}^{\alpha\alpha\beta\beta}, \quad (2.8b)$$

$$u_{ij}^{\alpha\beta} = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 w_{ikjl}^{\alpha\alpha\beta\beta}, \quad (2.8c)$$

$$x_i^{\alpha} = \sum_{j=1}^2 y_{ij}^{\alpha\alpha} = \sum_{j=1}^2 u_{ij}^{\alpha\beta}, \quad (2.8d)$$

$$x_i^{\beta} = \sum_{j=1}^2 y_{ij}^{\beta\beta} = \sum_{j=1}^2 u_{ji}^{\alpha\beta}. \quad (2.8e)$$

$L1_0$ 規則相の自由エネルギー

$L1_0$ 規則相の自由エネルギー $F_N(a, c, w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta})$ は

$$F_N(a, c, w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}) = E_N(a, c, w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}) - TS_N(w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}) \quad (2.9)$$

で与えられる. ここで, T は絶対温度, 第1項は内部エネルギー項, 第2項はエントロピー項である.

$L1_0$ 規則相における内部エネルギー $E_N(a, c, w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta})$ は,

$$E_N(a, c, w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}) = N \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 [e_{ij}(r_y) \{y_{ij}^{\alpha\alpha} + y_{ij}^{\beta\beta}\} + 4e_{ij}(r_u) u_{ij}^{\alpha\beta}] \quad (2.10)$$

と書き表わせる。ここで、 r_y と r_u はa軸とc軸の格子定数から(2.3a)式と(2.3b)式の関係より与えられる。上式において、 $a = c$ ，すなわち $r_y = r_u$ と置おけば立方格子を仮定したL1₀規則相の内部エネルギーと一致する。

配置エントロピー $S_N(w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta})$ はクラスター変分法より次式のように書き表せる。

$$S_N(w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}) = k_B N \left[- \frac{5}{2} \sum_{i=1}^2 \{ L(x_i^\alpha) + L(x_i^\beta) \} \right. \\ + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \{ L(y_{ij}^{\alpha\alpha}) + L(y_{ij}^{\beta\beta}) + 4L(u_{ij}^{\alpha\beta}) \} \\ \left. - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 L(w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}) + 1 \right]. \quad (2.11)$$

ここで、

$$L(x) = x \ln x - x,$$

k_B はボルツマン定数である。

L1₀規則相のグランドポテンシャル

平衡状態を決定する熱力学関数は次式で定義されるグランドポテンシャル $g(a, c, w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta})$ を用いる。

$$g(a, c, w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}) = \frac{1}{N} \left\{ F_N(a, c, w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}) - \sum_{i=1}^2 \mu_i N_i \right\}. \quad (2.12)$$

ここで、 N_i は*i*種の原子数($N_i = (x_i^\alpha + x_i^\beta)N/2$)， μ_i は*i*種の原子の化学ポテンシャルである。

グランドポテンシャルの最小化

平衡状態はグランドポテンシャル $g(a, c, w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta})$ に関する四面体クラスターのクラスター濃度 $w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}$ による微分、

$$\left(\frac{\partial g(a, c, w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta})}{\partial w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}} \right)_{a,c} = 0 \quad (2.13)$$

$(i, j, k, l = 1, 2)$

と a 軸と c 軸の格子定数による微分

$$\left(\frac{\partial g(a, c, w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta})}{\partial a} \right)_{w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}, c} = 0, \quad (2.14a)$$

$$\left(\frac{\partial g(a, c, w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta})}{\partial c} \right)_{w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}, a} = 0 \quad (2.14b)$$

で与えられる。ここで、 $w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}$ に対する規格化条件の (2.6) 式、および $w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}$ の対称性による条件の (2.7a~2.7e) 式を満足させるために、前者の規格化条件に対しては (2.12) 式にラグランジュ未定乗数 λ を導入し、後者の対称性による条件に対しては (2.12) 式の x_i , y_{ij} , u_{ij} , μ_i の項を次式のように書き直し満足させる。

$$\begin{aligned} g = & \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 e_{ij}(r_y) y_{ij}^{\alpha\alpha} + \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 e_{kl}(r_y) y_{kl}^{\beta\beta} \\ & + \sum_{i=1}^2 \sum_{k=1}^2 e_{ik}(r_u) u_{ik}^{\alpha\beta} + \sum_{i=1}^2 \sum_{l=1}^2 e_{il}(r_u) u_{il}^{\alpha\beta} + \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 e_{jk}(r_u) u_{jk}^{\alpha\beta} + \sum_{j=1}^2 \sum_{l=1}^2 e_{jl}(r_u) u_{jl}^{\alpha\beta} \\ & - k_B T \left[-\frac{5}{4} \left\{ \sum_{i=1}^2 L(x_i^\alpha) + \sum_{j=1}^2 L(x_j^\alpha) + \sum_{k=1}^2 L(x_k^\beta) + \sum_{l=1}^2 L(x_l^\beta) \right\} \right. \\ & \quad + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 L(y_{ij}^{\alpha\alpha}) + \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 L(y_{kl}^{\beta\beta}) \\ & \quad + \sum_{i=1}^2 \sum_{k=1}^2 L(u_{ik}^{\alpha\beta}) + \sum_{i=1}^2 \sum_{l=1}^2 L(u_{il}^{\alpha\beta}) + \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 L(u_{jk}^{\alpha\beta}) + \sum_{j=1}^2 \sum_{l=1}^2 L(u_{jl}^{\alpha\beta}) \\ & \quad \left. - 2 \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 L(w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta}) + 1 \right] \\ & - \frac{1}{4} \left\{ \sum_{i=1}^2 \mu_i x_i^\alpha + \sum_{j=1}^2 \mu_j x_j^\alpha + \sum_{k=1}^2 \mu_k x_k^\beta + \sum_{l=1}^2 \mu_l x_l^\beta \right\} \\ & + \lambda \left\{ 1 - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta} \right\}. \end{aligned} \quad (2.15)$$

a 軸と c 軸の格子定数を一定のもと、上式を平衡条件の (2.13) 式に代入し整理すると

$$w_{ijkl}^{\alpha\alpha\beta\beta} = (X_{ijkl})^{-\frac{5}{8}} (Y_{ijkl})^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{E_{ijkl}}{2k_B T} \right] \exp \left[\frac{M_{ijkl}}{8k_B T} \right] \exp \left[\frac{\lambda}{2k_B T} \right], \quad (2.16)$$

$$(i, j, k, l = 1, 2)$$

$$\begin{aligned}
X_{ijkl} &= x_i^\alpha x_j^\alpha x_k^\beta x_l^\beta, \\
Y_{ijkl} &= y_{ij}^{\alpha\alpha} y_{kl}^{\beta\beta} u_{ik}^{\alpha\beta} u_{il}^{\alpha\beta} u_{jk}^{\alpha\beta} u_{jl}^{\alpha\beta}, \\
E_{ijkl} &= e_{ij}(r_y) + e_{kl}(r_y) + e_{ik}(r_u) + e_{il}(r_u) + e_{jk}(r_u) + e_{jl}(r_u), \\
M_{ijkl} &= \mu_i + \mu_j + \mu_k + \mu_l,
\end{aligned}$$

の関係が得られる。このとき、

$$g(a, c) = \frac{\lambda}{k_B T} \quad (2.17)$$

が成り立ち、グランドポテンシャル $g(a, c)$ を求めることができる。また、自由エネルギー $F_N(a, c)$ は (2.12) 式から算出できる。

格子定数に対するグランドポテンシャル $g(a, c)$ の最小値は、(2.16) 式の関係が満足する条件のもと、(2.14a) 式と (2.14b) の連立方程式を数値計算から求める。

2.4.2 計算結果

平衡状態における自由エネルギーなどの熱力学的性質は、前節で述べたグランドポテンシャルが最小となる状態を求めることにより知ることができる。この計算に基づき濃度 50at% CuAu の $L1_0$ 規則相における熱力学的性質や原子配列の計算結果を以下に述べる。また、従来の計算で仮定した立方格子 ($c/a=1$) の $L1_0$ 規則相における計算結果および実験値との比較を行う。以後、立方格子を仮定した $L1_0$ 規則相を便宜上 c - $L1_0$ 規則相と呼ぶことにする。

CuAu の熱力学的性質

図 2.5 に計算によって求めた CuAu における各相の自由エネルギーの温度依存性を示す。実線と一点鎖線はそれぞれ $L1_0$ 規則相と fcc 不規則相の自由エネルギー、点線は立方格子を仮定した c - $L1_0$ 規則相の自由エネルギーを表す。この図からわかるように、 $L1_0$ 規則相の自由エネルギーは c - $L1_0$ 規則相と比べ約 0.9 kJ mol^{-1} も低く、正方歪を考慮することにより $L1_0$ 規則相がより安定となる。その結果、fcc 不規則相の自由エネルギーとの交点である変態温度 T_c が c - $L1_0$ 規則相のものよりも 206K 高くなる。

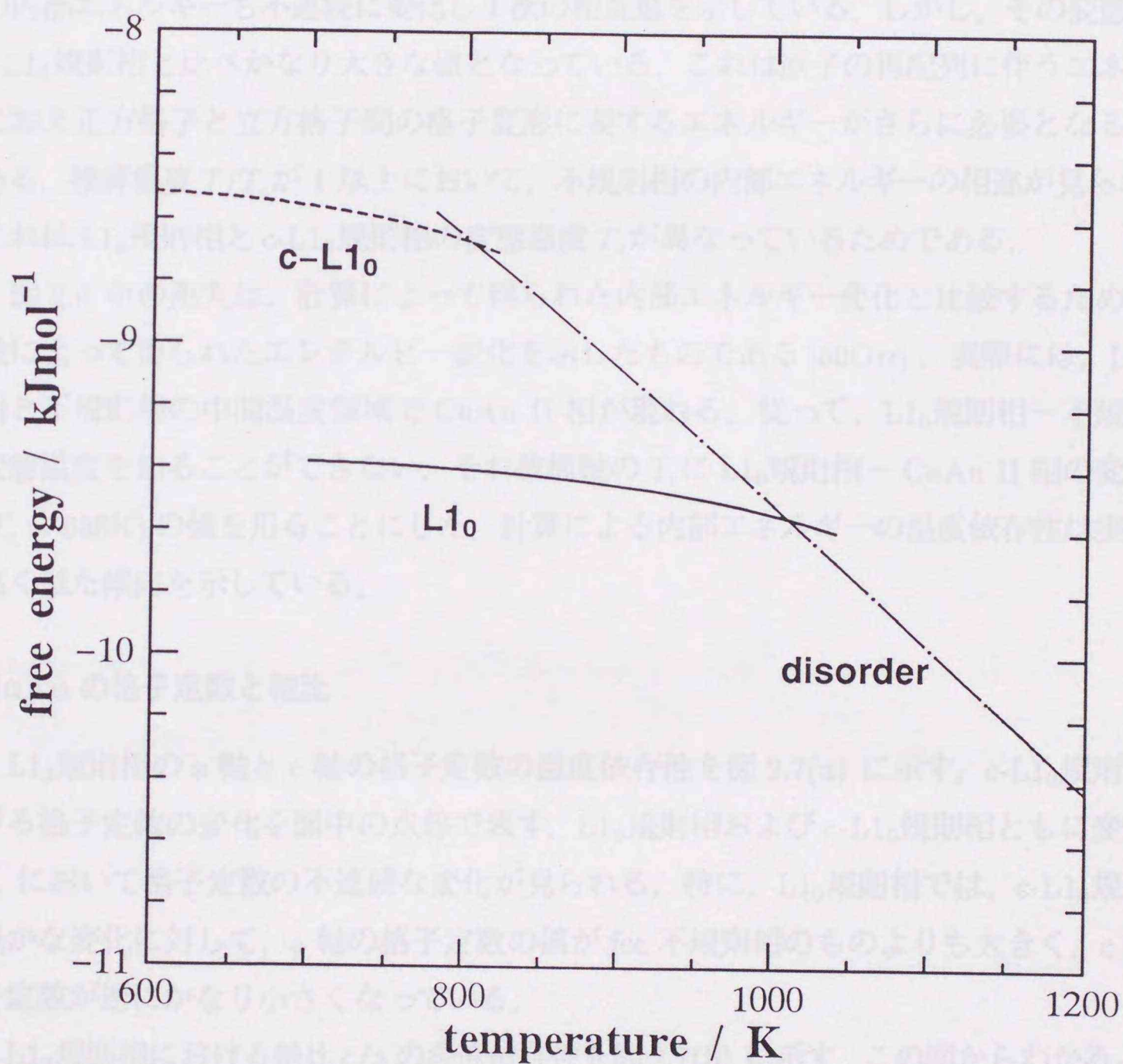


Figure 2.5: Temperature dependence of calculated free energy for CuAu. Dash, solid and dot-dash lines represent the results for a cubic L1₀ phase (c-L1₀), a tetragonal L1₀ phase (L1₀) and an fcc phase, respectively.

図 2.6 に $L1_0$ 規則相と $c\text{-}L1_0$ 規則相の内部エネルギーの温度依存性をそれぞれ実線と点線で表す。両相における相変態の様子を比較する目的で横軸の温度はそれぞれの変態温度 T_c で割った換算温度 T/T_c を用いる。 $L1_0$ 規則相の内部エネルギーの温度依存性は $c\text{-}L1_0$ 規則相とよく似た傾向を示しているが、その値は $c\text{-}L1_0$ 規則相のものよりも全体的に約 1kJmol^{-1} だけ低くなっている。変態温度 T_c において、 $c\text{-}L1_0$ 規則相と同様に、 $L1_0$ 規則相の内部エネルギーも不連続に変化し 1 次の相変態を示している。しかし、その変態潜熱は $c\text{-}L1_0$ 規則相と比べかなり大きな値となっている。これは原子の再配列に伴うエネルギーに加え正方格子と立方格子間の格子変形に要するエネルギーがさらに必要となるためである。換算温度 T/T_c が 1 以上において、不規則相の内部エネルギーの相違が見られるが、これは $L1_0$ 規則相と $c\text{-}L1_0$ 規則相の変態温度 T_c が異なっているためである。

図 2.6 中の黒丸は、計算によって得られた内部エネルギー変化と比較するために、実験によって得られたエンタルピー変化を示したものである [60Orr]。実際には、 $L1_0$ 規則相と不規則相の中間温度領域で CuAu II 相が現れる。従って、 $L1_0$ 規則相－不規則相の変態温度を知ることができない。それ故横軸の T_c に $L1_0$ 規則相－CuAu II 相の変態温度 ($T_c = 658\text{K}$) の値を用ることにした。計算による内部エネルギーの温度依存性は実験値と良く似た傾向を示している。

CuAu の格子定数と軸比

$L1_0$ 規則相の a 軸と c 軸の格子定数の温度依存性を図 2.7(a) に示す。 $c\text{-}L1_0$ 規則相における格子定数の変化を図中の点線で表す。 $L1_0$ 規則相および $c\text{-}L1_0$ 規則相ともに変態温度 T_c において格子定数の不連続な変化が見られる。特に、 $L1_0$ 規則相では、 $c\text{-}L1_0$ 規則相の僅かな変化に対して、 a 軸の格子定数の値が fcc 不規則相のものよりも大きく、 c 軸の格子定数が逆にかなり小さくなっている。

$L1_0$ 規則相における軸比 c/a の温度依存性を図 2.7(b) に示す。この図からわかるように、変態温度で軸比 c/a が不連続に変化し、さらに温度が低くなると軸比 c/a は僅かではあるが減少している。この軸比 c/a の温度依存性は、図 2.7(a) で見たように a 軸の格子定数に温度依存性がほとんどないことから、 c 軸の変化が反映されたものである。

図 2.7(b) 中の黒丸に軸比 c/a の実験値を示す [54Rob]。計算結果を実験値と比較する

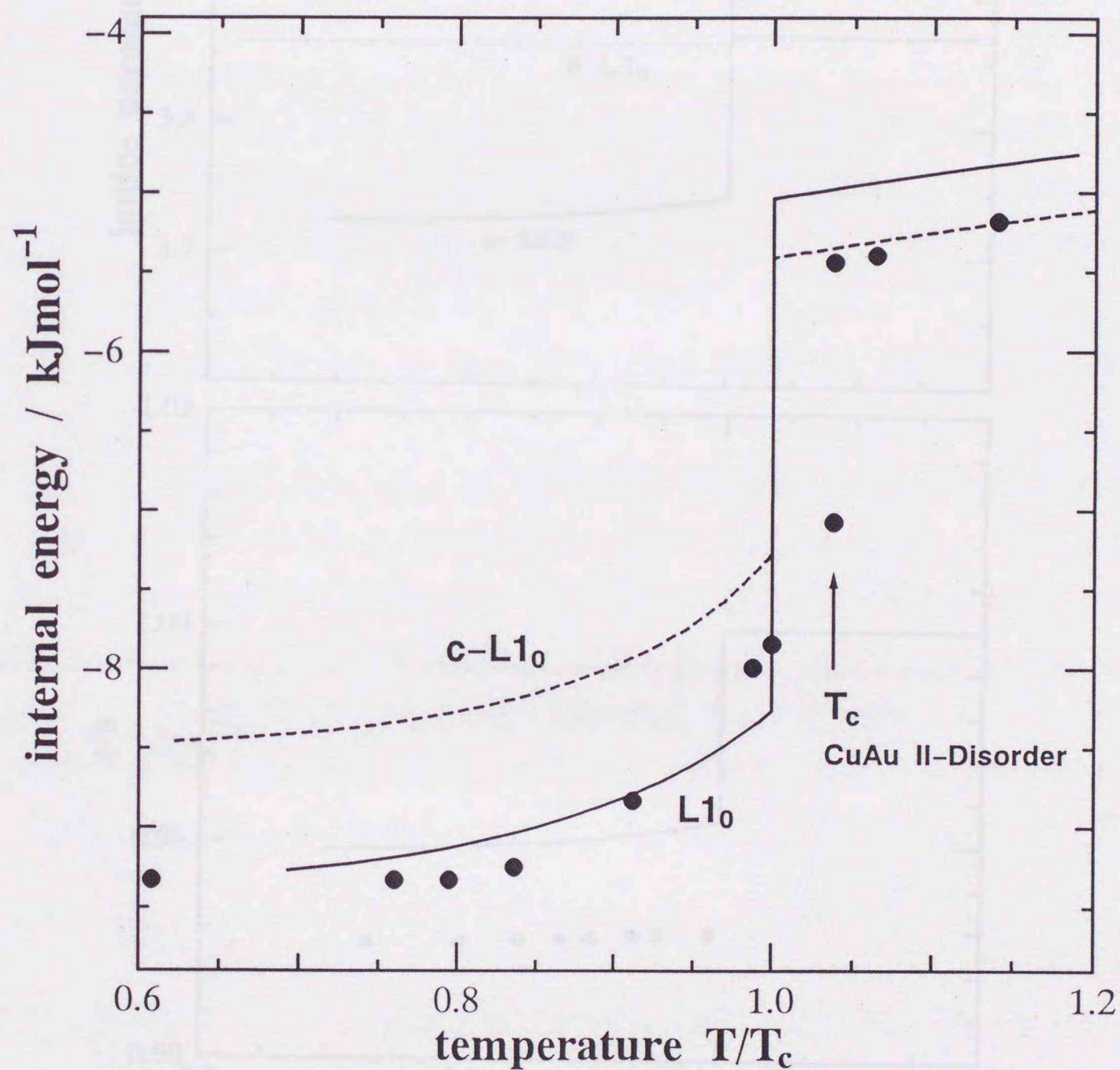


Figure 2.6: Temperature dependence of internal energies for CuAu. Dash and solid lines represent the results for a cubic L1₀ phase (c-L1₀) and a tetragonal L1₀ phase (L1₀) in calculation, respectively. T_c s are the L1₀ order-disorder transition temperatures, 804K for the cubic L1₀ phase and 1010K for the tetragonal L1₀ phase. Solid circles are the observed heats of formation [60Orr], where the T_c is taken as the L1₀ (CuAu I)-CuAu II transition temperature, 658K.

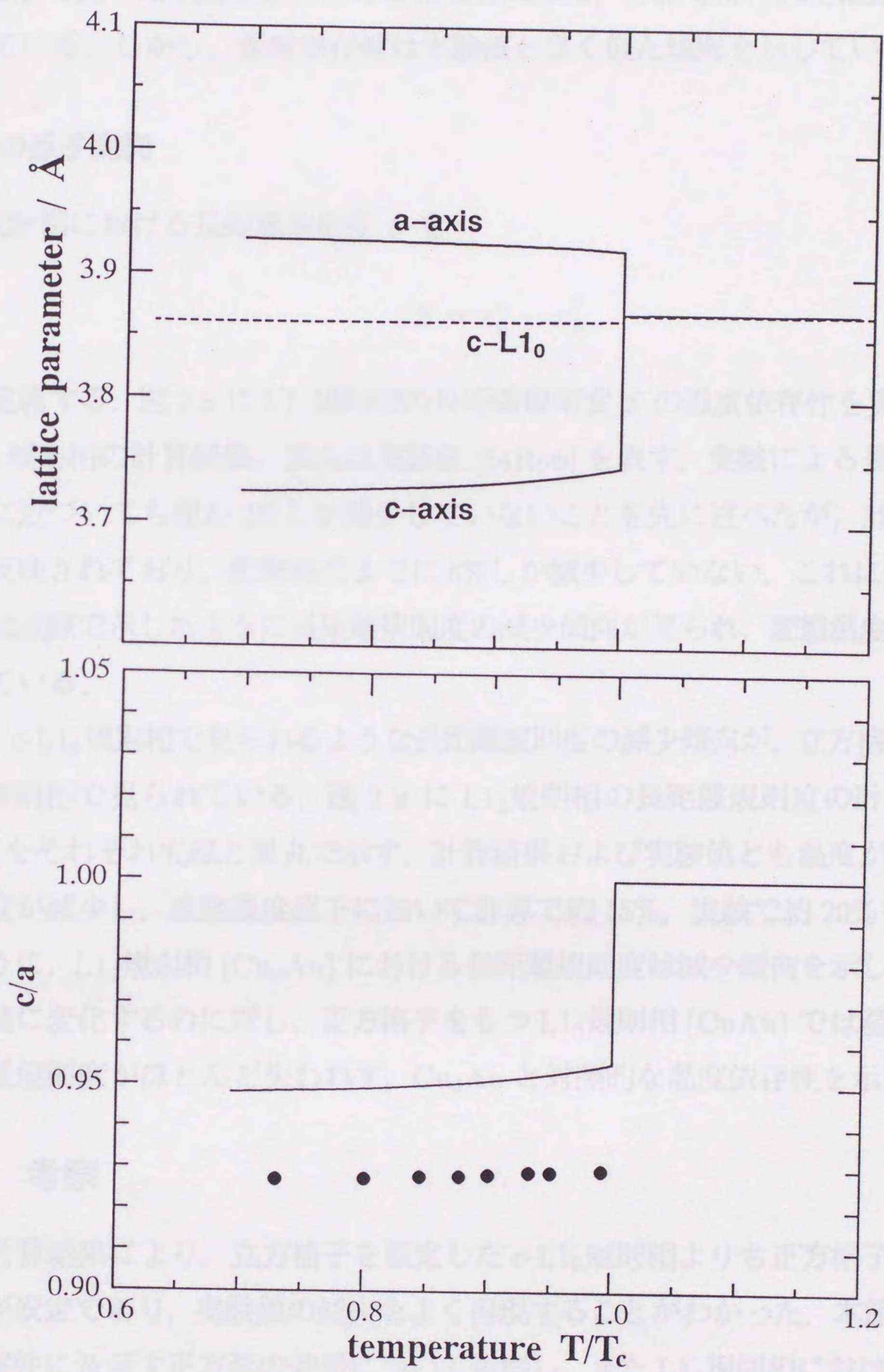


Figure 2.7: (a) Temperature dependence of calculated lattice parameters, a and c , for CuAu. (b) Temperature dependence of calculated c/a ratio for CuAu. Solid circles are experimental results [54Rob]. T_c are same as those in Figure 2.6.

と、表 2.2 で述べた基底状態における結果と同様に、計算で得られた軸比 c/a の方が過小評価している。しかし、温度依存性は実験値と良く似た傾向を示している。

CuAu の原子配列

$L1_0$ 規則相における長距離規則度 S を

$$S = x_A^\alpha - x_A^\beta \quad (2.18)$$

として定義する。図 2.8 に $L1_0$ 規則相の長距離規則度 S の温度依存性を実線で示す。点線は $c-L1_0$ 規則相の計算結果、黒丸は実験値 [54Rob] を表す。実験による長距離規則度は変態温度に近づいても僅か 3% しか減少していないことを先に述べたが、計算結果にもこの傾向が反映されており、変態温度までに 8% しか減少していない。これに対して、 $c-L1_0$ 規則相では点線で示したように長距離規則度の減少傾向が見られ、変態温度までに約 15% も減少している。

一方、 $c-L1_0$ 規則相で見られるような長距離規則度の減少傾向が、立方格子である Cu_3Au の $L1_2$ 規則相で見られている。図 2.9 に $L1_2$ 規則相の長距離規則度の計算結果と実験値 [51Kee] をそれぞれ実線と黒丸で示す。計算結果および実験値とも温度が高くなると長距離規則度が減少し、変態温度直下において計算で約 15%、実験で約 20% も減少している。このように、 $L1_2$ 規則相 (Cu_3Au) における長距離規則度は減少傾向を示したのち変態温度で不連続に変化するのに対し、正方格子をもつ $L1_0$ 規則相 ($CuAu$) では温度が高くなっても長距離規則度がほとんど失われず、 Cu_3Au と対照的な温度依存性を示している。

2.4.3 考察

先の計算結果により、立方格子を仮定した $c-L1_0$ 規則相よりも正方格子をもつ $L1_0$ 規則相の方が安定であり、実験値の傾向をよく再現することがわかった。本節では $L1_0$ 規則相の相安定性に及ぼす正方歪の効果について考察し、また $L1_0$ 規則相における正方歪と原子配列の関係を明らかにする。最後に Cu-Au 系の状態図の計算結果を述べる。

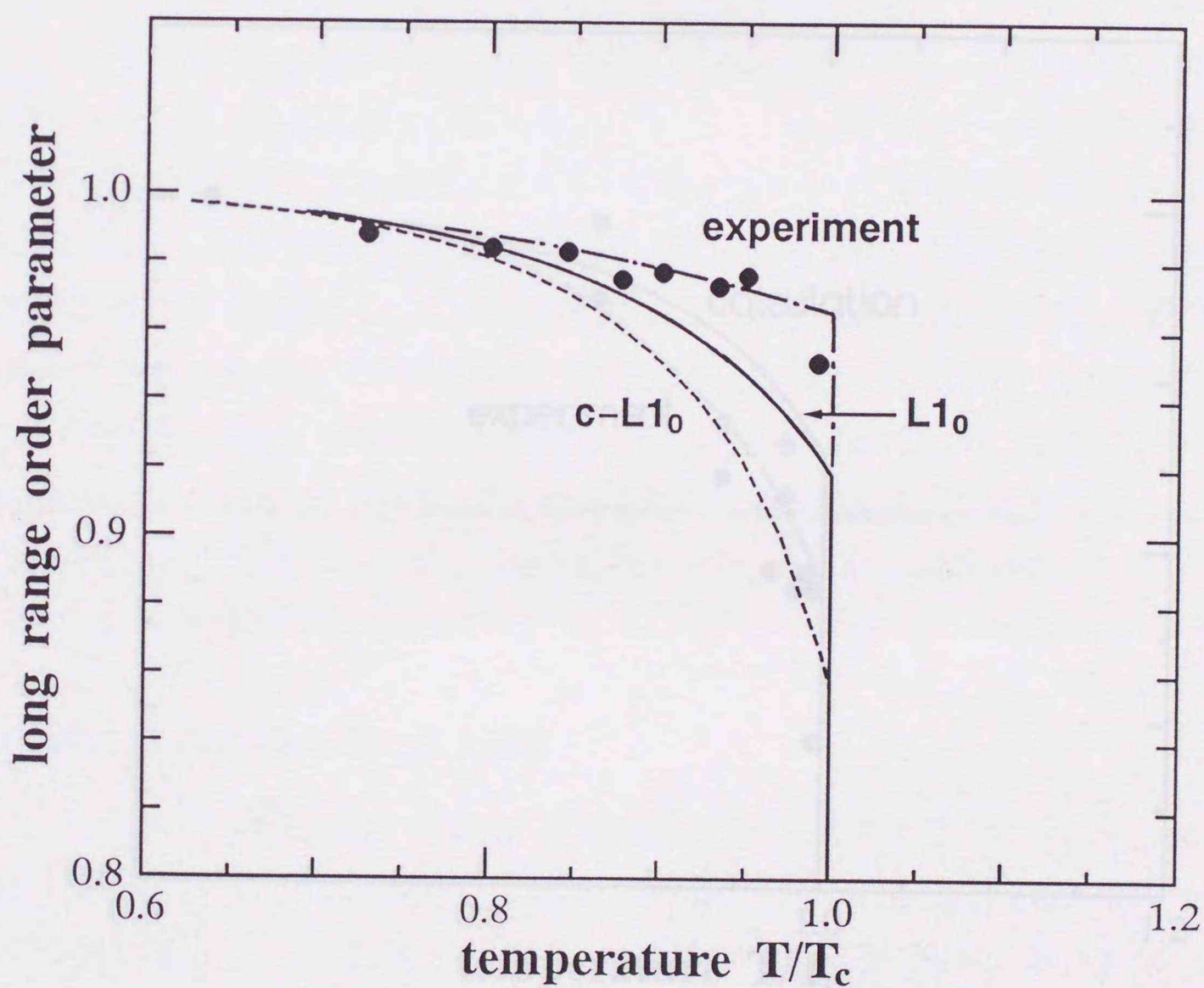


Figure 2.8: Temperature dependence of calculated and observed long range order parameters for CuAu. Solid circles are experimental results [54Rob]. T_c s are same as those in Figure 2.6.

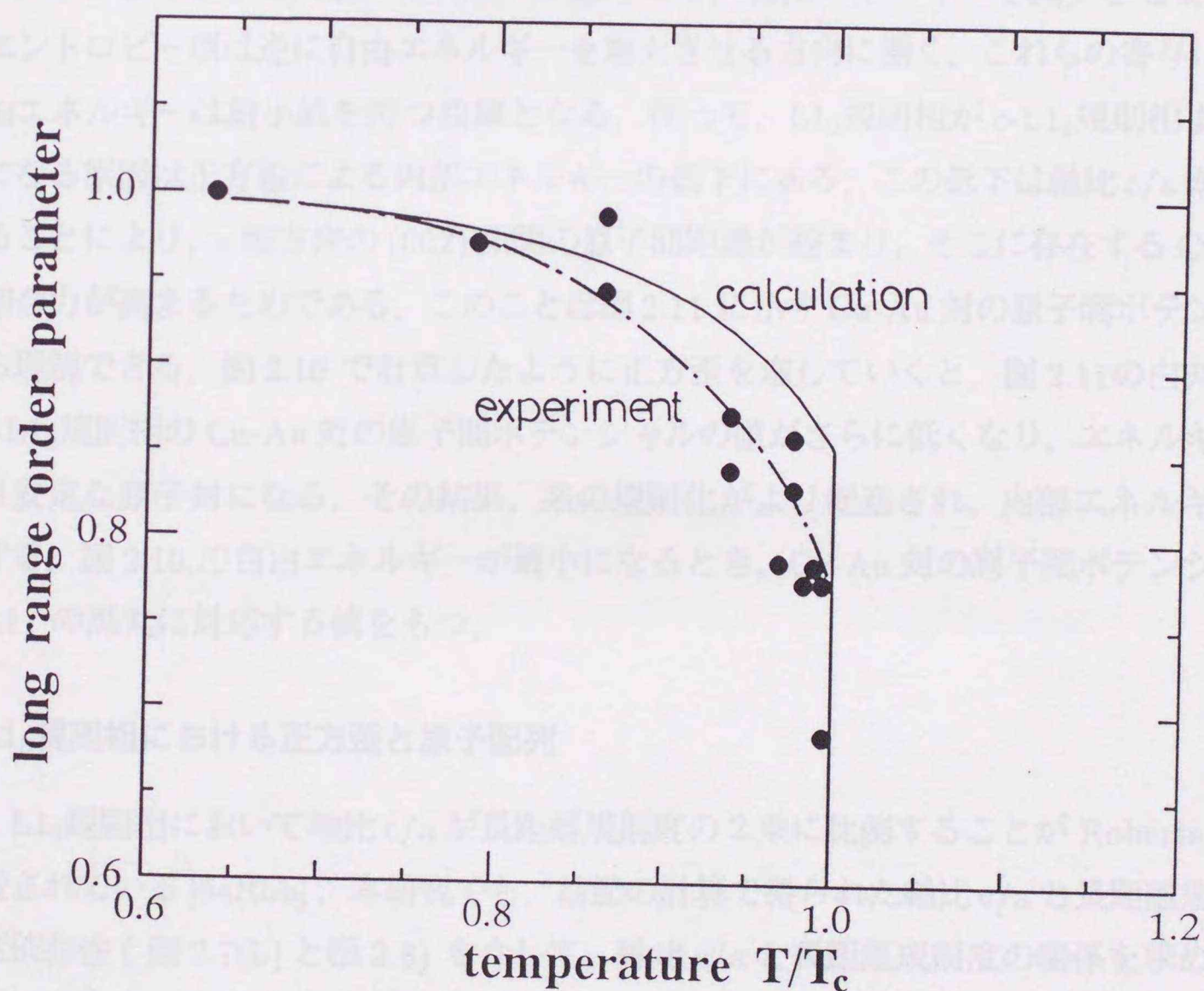


Figure 2.9: Temperature dependence of calculated and observed long range order parameters for Cu₃Au. Solid circles are experimental results [51Kea]. T_c s are the order-disorder transition temperatures, 1022K for calculation and 664K for experiment.

L₁₀規則相の相安定性に及ぼす正方歪の効果

CuAu において L₁₀規則相は c-L₁₀規則相よりも安定になる。このように正方歪が伴うことにより L₁₀規則相がより安定化することについて、自由エネルギーを内部エネルギーとエントロピー項の寄与に分離して考察する。一例として、図 2.10 に軸比 c/a による自由エネルギー、内部エネルギーおよびエントロピー項の変化を示す。これらの曲線は、 $T/T_c = 0.78$ の条件のもと、 a 軸の格子定数を c-L₁₀規則相の格子定数 ($a = 3.864\text{\AA}$) に固定し、軸比 c/a を変化させたときのそれぞれの変化を表している。基準のエネルギーには c-L₁₀規則相のときのそれぞれの値を用いた。この図から明らかなように、軸比 c/a が 1 より小さくなると内部エネルギーが低くなり、自由エネルギーを減少させようとする。エントロピー項は逆に自由エネルギーを増大させる方向に働く。これらの寄与により、自由エネルギーは最小値を持つ曲線となる。従って、L₁₀規則相が c-L₁₀規則相よりも安定になる原因は正方歪による内部エネルギーの低下にある。この低下は軸比 c/a が小さくなることにより、 c 軸方向の (002) 面間の原子間距離が縮まり、そこに存在する Cu-Au 対の結合力が高まるためである。このことは図 2.11 に示す Cu-Au 対の原子間ポテンシャルから理解できる。図 2.10 で計算したように正方歪を増していくと、図 2.11 の白丸で示した c-L₁₀規則相の Cu-Au 対の原子間ポテンシャルの値がさらに低くなり、エネルギー的により安定な原子対になる。その結果、系の規則化がより促進され、内部エネルギーが低下する。図 2.10 の自由エネルギーが最小になるとき、Cu-Au 対の原子間ポテンシャルは図 2.11 の黒丸に対応する値をもつ。

L₁₀規則相における正方歪と原子配列

L₁₀規則相において軸比 c/a が長距離規則度の 2 乗に比例することが Roberts により示唆されている [54Rob]。本研究でも、前節の計算で得られた軸比 c/a と長距離規則度の温度依存性 (図 2.7(b) と図 2.8) を介して、軸比 c/a と長距離規則度の関係を求めた。計算結果および実験値による関係を図 2.12 にそれぞれ実線と黒丸で示す。ここで、縦軸は長距離規則度の 2 乗で表してある。軸比 c/a の計算結果と実験値の相違は、表 2.2 で述べたように本計算による軸比 c/a の過小評価によるものである。軸比 c/a と長距離規則度の関係は実験の傾向をよく再現し、ほぼ直線関係となっている。これは軸比 c/a が 1 より小さ

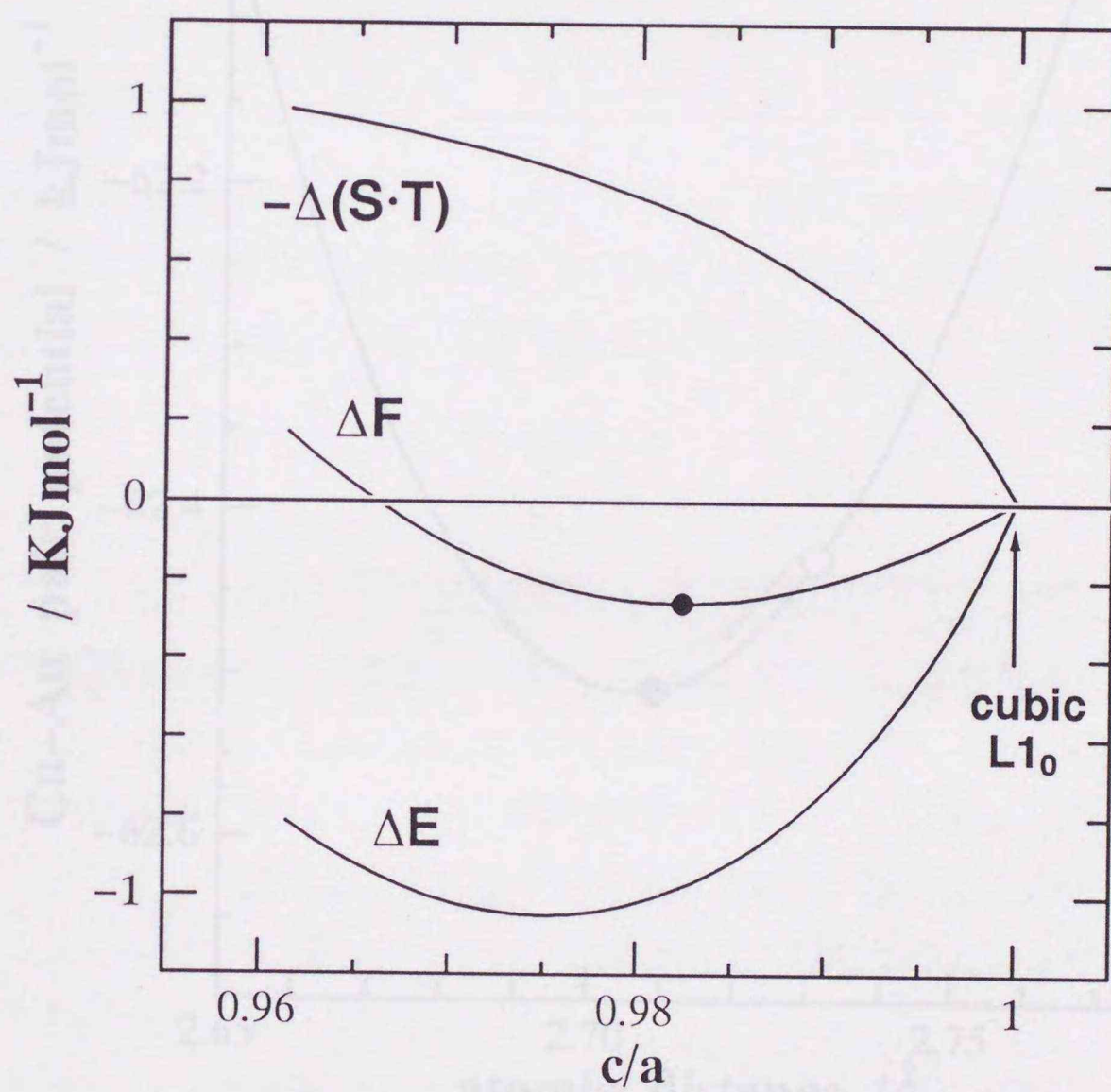


Figure 2.10: Changes of free energy, internal energy and entropy term against c/a ratio at $T/T_c = 0.78$, where the lattice parameter is fixed as that of the cubic $L1_0$ phase in equilibrium ($a = 3.864\text{\AA}$).

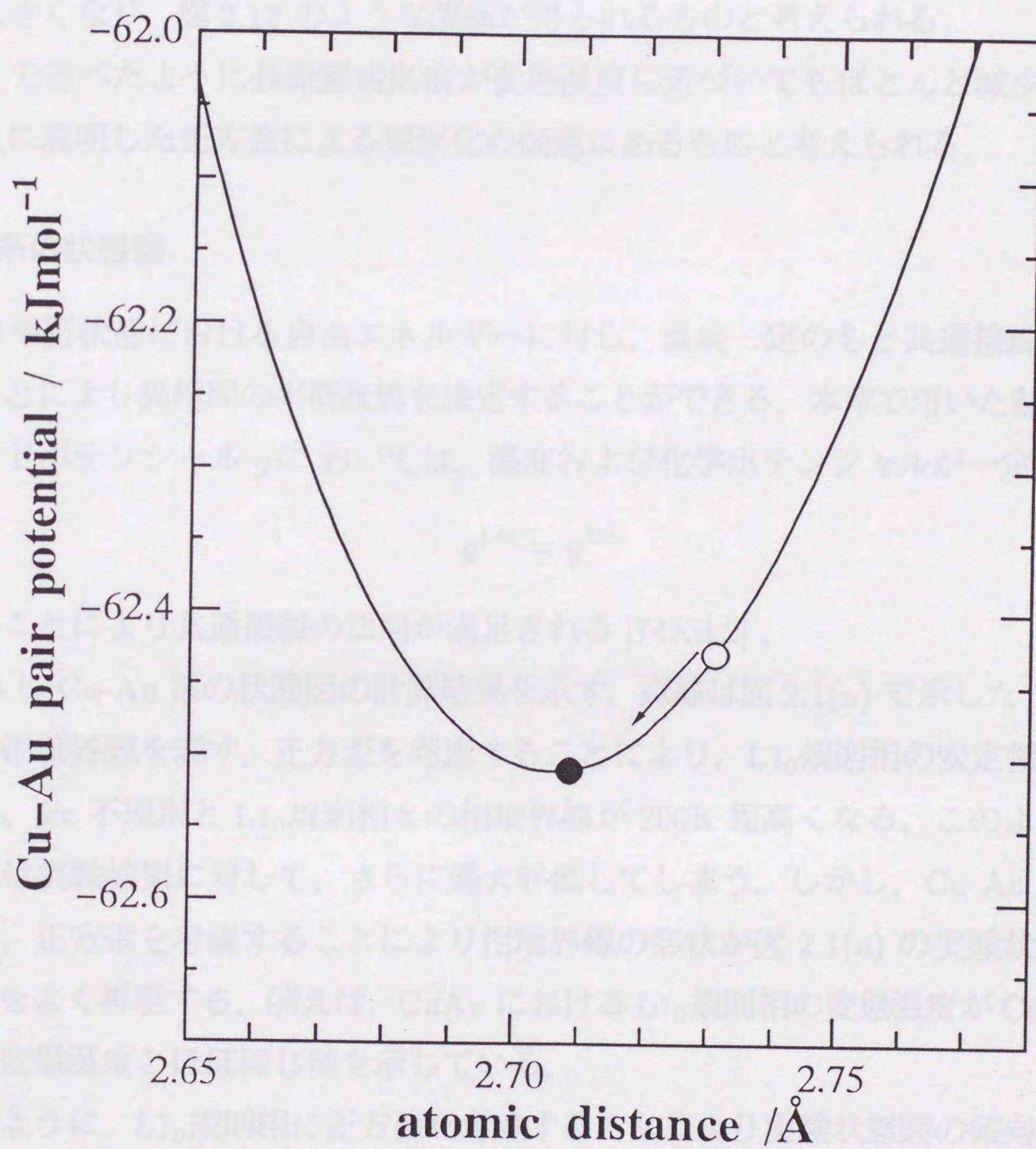


Figure 2.11: Cu-Au pair potential in Cu-Au sysytem.

いほど長距離規則度が高い状態にある。すなわち、正方歪の度合いが大きいほど $L1_0$ 規則相の規則化が強くなっている。

ここでの軸比 c/a の減少のほとんどが図 2.7(a) と図 2.7(b) で見たように、 c 軸の格子定数の減少によるものである。従って、 c 軸の格子定数が減少すると (002) 面間の原子間距離が縮まり、先の考察で明らかにしたように、そこに存在する Cu-Au 対の結合力が高まり、その原子対はより安定となる。その結果、 c 軸方向への規則化が促進され長距離規則度が大きくなり、図 2.12 のような関係が得られるものと考えられる。

図 2.8 で述べたように長距離規則度が変態温度に近づいてもほとんど減少しない原因は、以上に説明した正方歪による規則化の促進にあるものと考えられる。

Cu-Au 系の状態図

各相の平衡状態における自由エネルギーに対し、温度一定のもと共通接線の法則を適用することにより異相間の平衡状態を決定することができる。本章で用いた熱力学的関数のグランドポテンシャル g においては、温度および化学ポテンシャルが一定のもと

$$g^{L1_0} = g^{fcc} \quad (2.19)$$

を満たすことにより共通接線の法則が満足される [74Kik2]。

図 2.13 に Cu-Au 系の状態図の計算結果を示す。点線は図 2.1(a) で示した c - $L1_0$ 規則相に対する相境界線を表す。正方歪を考慮することにより、 $L1_0$ 規則相の安定領域が高温側に移動し、fcc 不規則と $L1_0$ 規則相との相境界線が 200K 程高くなる。このような高温側への移動は実験結果に対して、さらに過大評価してしまう。しかし、Cu-Au 系の全体を比べると、正方歪を考慮することにより相境界線の形状が図 2.1(a) の実験状態図でみられる傾向をよく再現する。例えば、CuAu における $L1_0$ 規則相の変態温度が Cu_3Au の $L1_2$ 規則相の変態温度とほぼ同じ値を示している。

以上のように、 $L1_0$ 規則相に正方歪を考慮することにより実験状態図の傾向をよく再現することができた。しかし、以前から問題であった計算による変態温度が実験値に比べ高く、規則相の単相領域が狭くなっている点に関しての改善は見られない。この原因は現在の課題でもある異種原子のサイズ比に基づく原子の局所的な変位、すなわち格子緩和が考慮されていないことに原因があるものと考えられる。

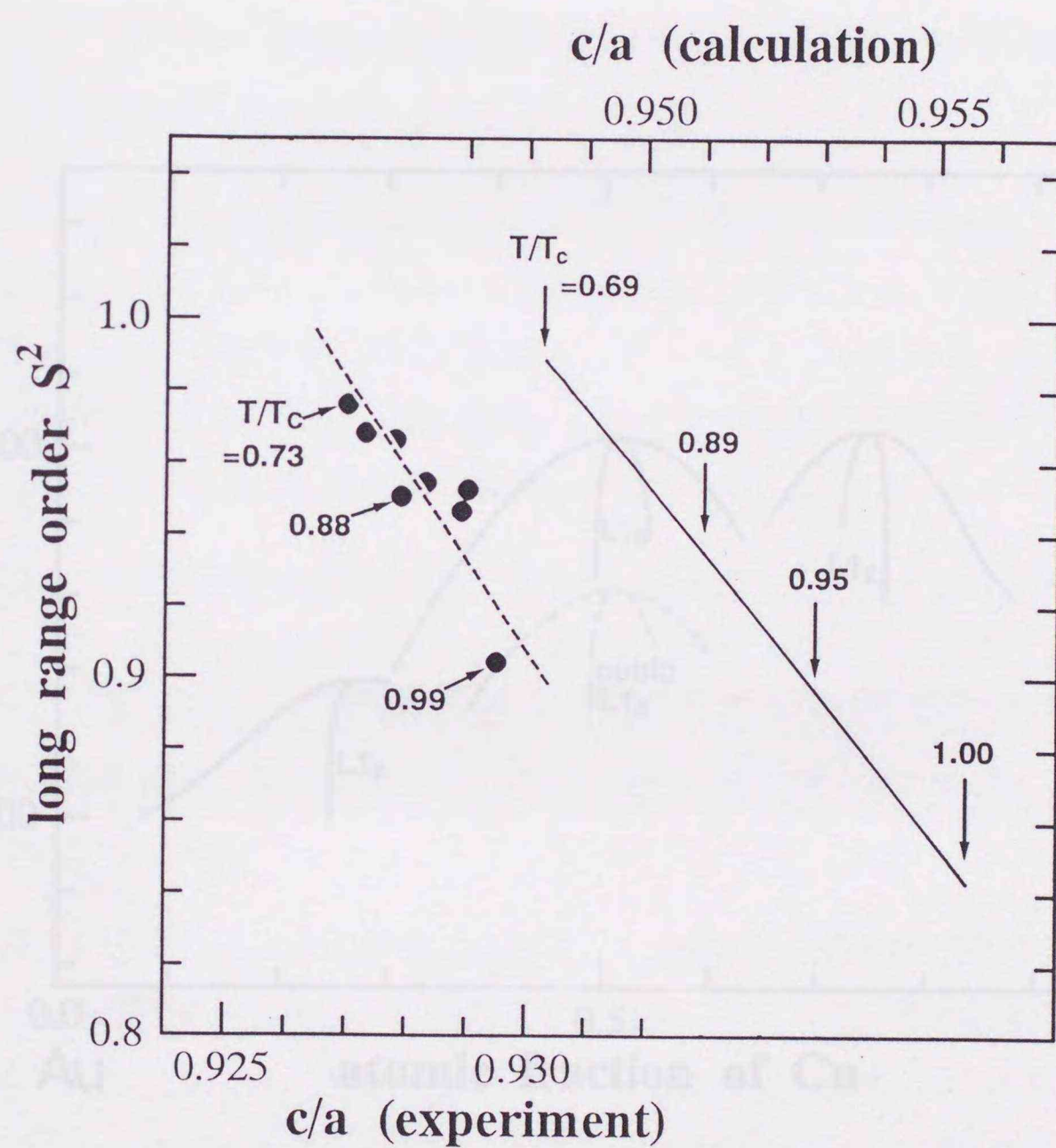


Figure 2.12: Relation of S^2 and c/a ratio on a tetragonal $L1_0$ phase for CuAu. Solid line and open circles represent the results of present calculation and experiment [54Rob], respectively.

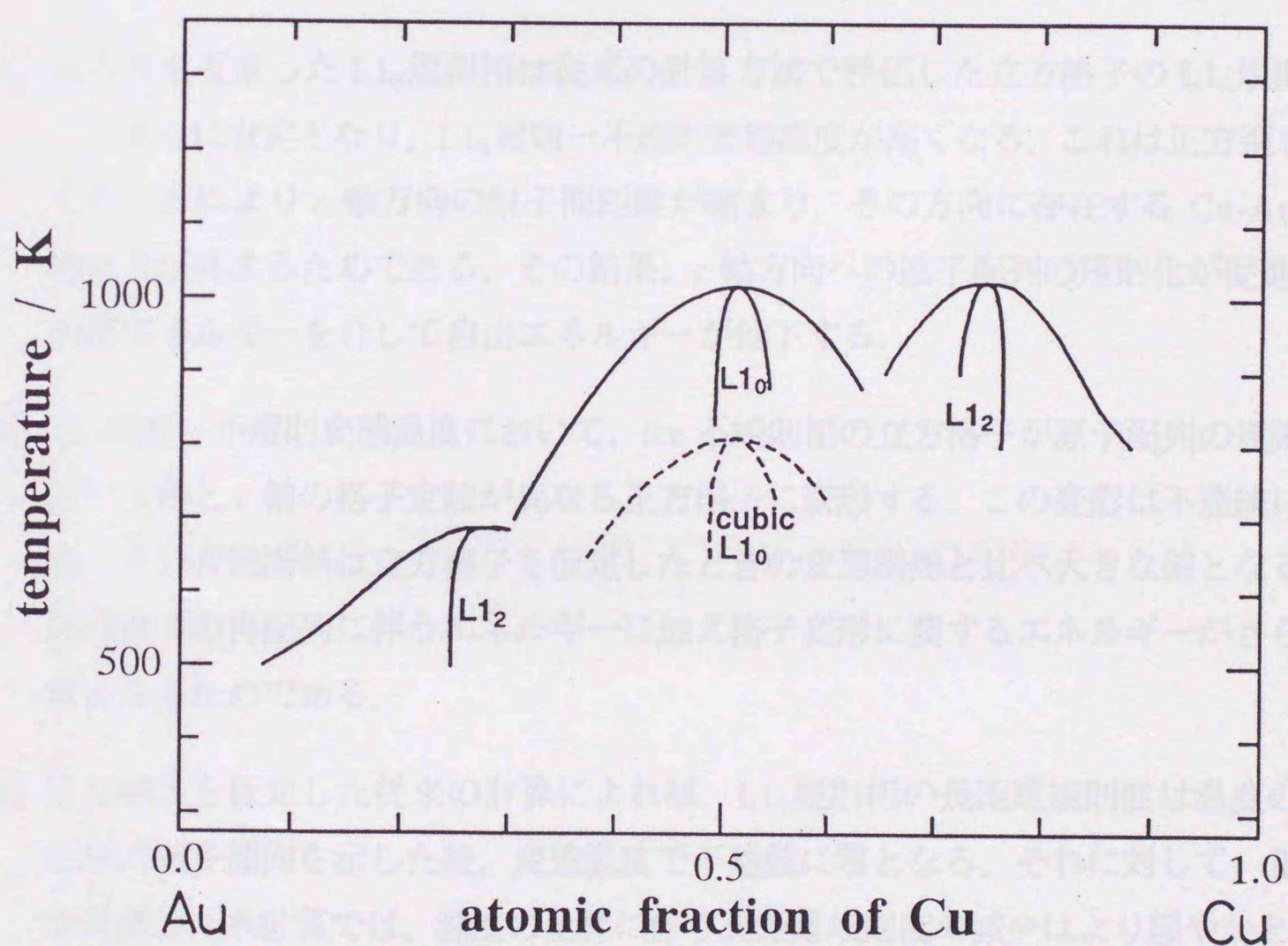


Figure 2.13: Calculated phase diagrams for Cu-Au system by employing the tetrahedron approximation in CVM. Solid line for the $L1_0$ phase is the present result which is taken the tetragonal distortion due to the change in atomic configuration. The $L1_0$ phase under constrain on a cubic lattice is represented as dash line (see figure 2.1:(a)).

2.5 おわりに

本章は、 $L1_0$ 規則相をもつ CuAu を対象として、原子の規則配列に伴って生じる立方格子から正方格子へのずれ(正方歪)を考慮した相安定性の解析を行った。Cu-Au 系の相安定性は古くから理論計算の対象とされてきた。しかし、 $L1_0$ 規則相も fcc 不規則相と同じ立方格子を仮定してきた。本章では、従来の計算手法に対して、さらに正方歪を考慮するために a 軸と c 軸の格子定数を区別した。原子間相互作用力に最近接対の Lennard-Jones 型の原子間ポテンシャル、配置エントロピーにクラスター変分法の四面体近似を用いた。得られた結果は次の通りである。

- (1) 正方歪を考慮した $L1_0$ 規則相は従来の計算方法で評価した立方格子の $L1_0$ 規則相よりもさらに安定となり、 $L1_0$ 規則-不規則変態温度が高くなる。これは正方歪を導入することにより c 軸方向の原子間距離が縮まり、その方向に存在する Cu-Au 対の結合力が高まるためである。その結果、c 軸方向への原子配列の規則化が促進され、内部エネルギーを介して自由エネルギーが低下する。
- (2) $L1_0$ 規則-不規則変態温度において、fcc 不規則相の立方格子が原子配列の規則化に伴い a 軸と c 軸の格子定数が異なる正方格子に変形する。この変形は不連続に生じる。その変態潜熱は立方格子を仮定したときの変態潜熱と比べ大きな値となる。これは原子の再配列に伴うエネルギーに加え格子変形に要するエネルギーがさらに必要となるためである。
- (3) 立方格子を仮定した従来の計算によれば、 $L1_0$ 規則相の長距離規則度は温度の上昇と共に減少傾向を示した後、変態温度で不連続に零となる。それに対して、正方歪を考慮した本計算では、温度の上昇に伴う長距離規則度の減少はより緩やかとなり、実験で得られる傾向に近く。これは正方歪を導入したことにより規則状態がさらに安定化されるためである。
- (4) 本計算による $L1_0$ 規則相の長距離規則度の 2 乗と軸比 c/a は実験結果と同様に比例関係にある。

- (5) Cu-Au 系の状態図において、正方歪を考慮することにより $L1_0$ 規則-不規則変態温度が高温側に移動し、 Cu_3Au の $L1_2$ 規則-不規則変態温度とほぼ同じ温度となる。これは Cu-Au 系の相境界線の形状が実験による傾向に近づくことを示している。しかし、いずれの変態温度も実験値より過大評価される結果である。理論計算によって状態図をよりよく再現するためには、格子緩和の導入が必要であろう。

第 3 章

原子の軸方向への規則的変位に伴う 立方格子から正方格子へのずれ ; ZrO_2

3.1 はじめに

3.2 ZrO_2 の結晶構造と酸素イオンの軸方向への変位

3.3 酸素イオンの軸方向への変位の取扱い

3.3.1 計算方法

3.3.2 計算結果と考察

3.4 おわりに

3.1 はじめに

本章では、 ZrO_2 における酸素イオンの規則的変位に注目する。 ZrO_2 は高温では立方格子の螢石型構造(立方晶 ZrO_2)が安定であるが、温度が低くなるとその構造が歪んだ正方格子の構造になる。これらの構造を制御することにより機能性や高靱性に富んだ材料が得られることが知られている。 ZrO_2 よりも低原子価酸化物(Y_2O_3 , MgO , CaO など)を添加させることにより高温相の立方晶 ZrO_2 が低温まで安定化できる。この材料は安定化ジルコニアと呼ばれ、酸素イオンの拡散が容易でイオン伝導性を有していることから、各種の酸素センサーとして利用されている。この添加剤の量を若干減らすことにより立方晶 ZrO_2 母相中に正方晶 ZrO_2 を残留させた部分安定化ジルコニアをつくることができる。この材料は強度および靱性に優れた構造用セラミックスとして注目されている。

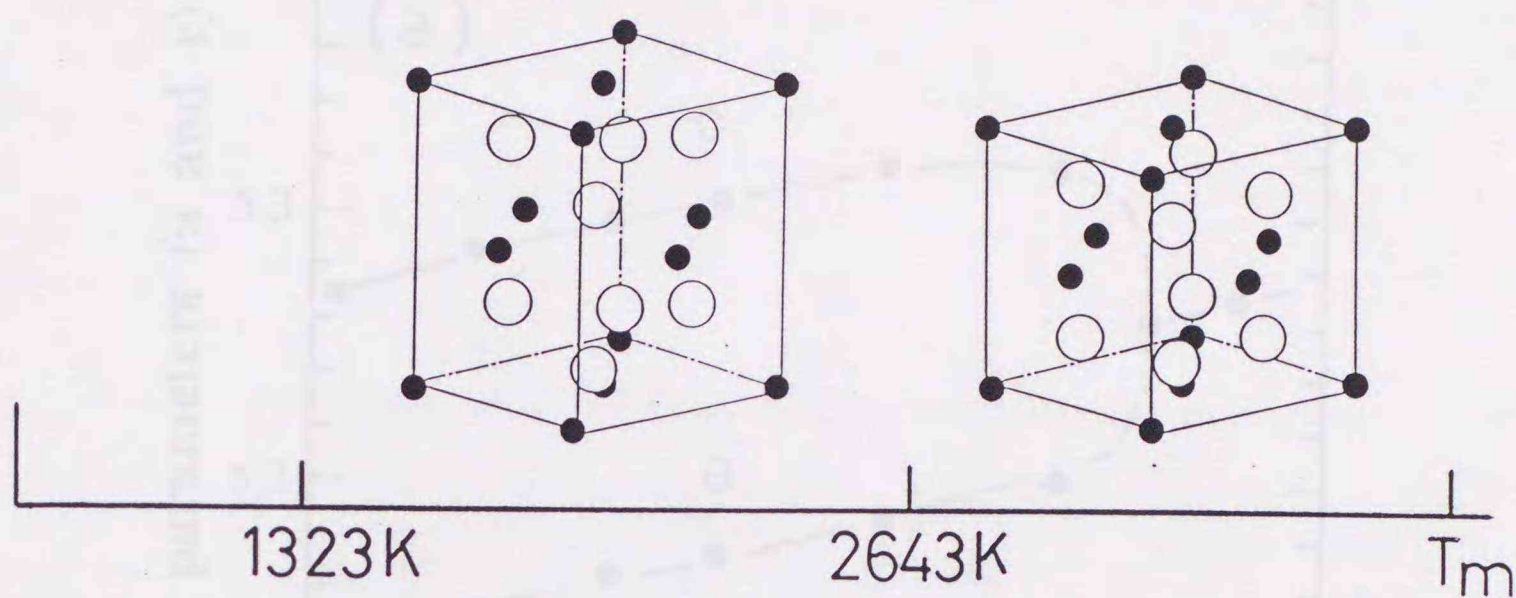
ZrO_2 における立方晶-正方晶変態において、酸素イオンがc軸方向に規則的に変位する。このような立方晶 ZrO_2 と正方晶 ZrO_2 における相安定性を理論的に解析するには、第1章で述べたように立方格子から正方格子への格子変形のみならず酸素イオンの規則的変位を取扱う必要がある。本章では、格子変形の原因となる酸素イオンの規則的変位に対して、クラスター変分法を適用する。

クラスター変分法はセラミックスの状態図の計算にも有望な手法である[84Bur, 88Kik]。ここでは、 ZrO_2 における酸素イオンの変位の記述にクラスター変分法の正方体近似を用いる。なお、現実の系に対応する原子間相互作用力を定めることは複雑かつ困難であることから、酸素イオンの規則的変位が基底状態で安定になるような原子間相互作用力を仮定して議論する。

以下本章では、 ZrO_2 の結晶構造と酸素イオンの軸方向への変位について言及し、本研究で行った酸素イオンの軸方向への変位の取扱いについて述べる。

3.2 ZrO_2 の結晶構造と酸素イオンの軸方向への変位

ZrO_2 は3つの同質多形を有することが知られている[81Sub]。図3.1に示すように融点から2643Kまでは立方晶の螢石型構造[62Smi]が安定であるが、2643Kで若干歪んだ螢石型構造となり、1323K以下では単斜晶の構造[59McC, 65Smi]となる。

Figure 3.1: A phase diagram for pure ZrO_2 .

正方晶 ZrO_2 が立方晶 ZrO_2 に相変態する様子を、格子定数の温度依存性として図 3.2(a) に、また軸比 c/a の温度依存性として図 3.2(b) に示す [85Ald]。軸比 c/a は図 3.2(b) に見られるように変態温度付近で急激に減少し、変態温度で正方晶 ZrO_2 の a 軸と c 軸の格子定数が立方晶 ZrO_2 の格子定数になっている (図 3.2(a))。この正方晶 ZrO_2 において、図 3.3 に示すように fcc 副格子のジルコニウムイオンからなる四面体間隙にある酸素イオンが $[001]$ 方向の上下に規則的に変位していることが X 線および中性子線回折により明らかにされている [62Teu, 85Ald]。これに対して、立方晶 ZrO_2 では、酸素イオンが四面体間隙の中心位置に存在していると推測されている [85Ald]。

ZrO_2 における酸素イオンの変位は立方晶 ZrO_2 と正方晶 ZrO_2 の相安定性と密接な関係にあり、これらの関連は次のように理解される [89Sak]。一般に、イオン結晶ではイオン半径が結晶構造を決定する重要な因子となる。陽イオンと陰イオンが接していれば安定であるという条件に基くことにより、両者の半径比から陽イオンの配位数を予測することができる [76Kim]。 ZrO_2 についてもこの関係が成立するとすれば、ジルコニウムイオンが 6 配位の結晶構造が安定となる。しかし、螢石型構造の立方晶 ZrO_2 ではジルコニウムイオンが 8 配位の構造であり、予測された配位数より大きくなっている。このため ZrO_2 は低温では螢石型構造を維持することができず、系をより安定な状態へ移すように酸素イオンが変位し、格子が若干歪んだ正方晶 ZrO_2 になると解釈できる。

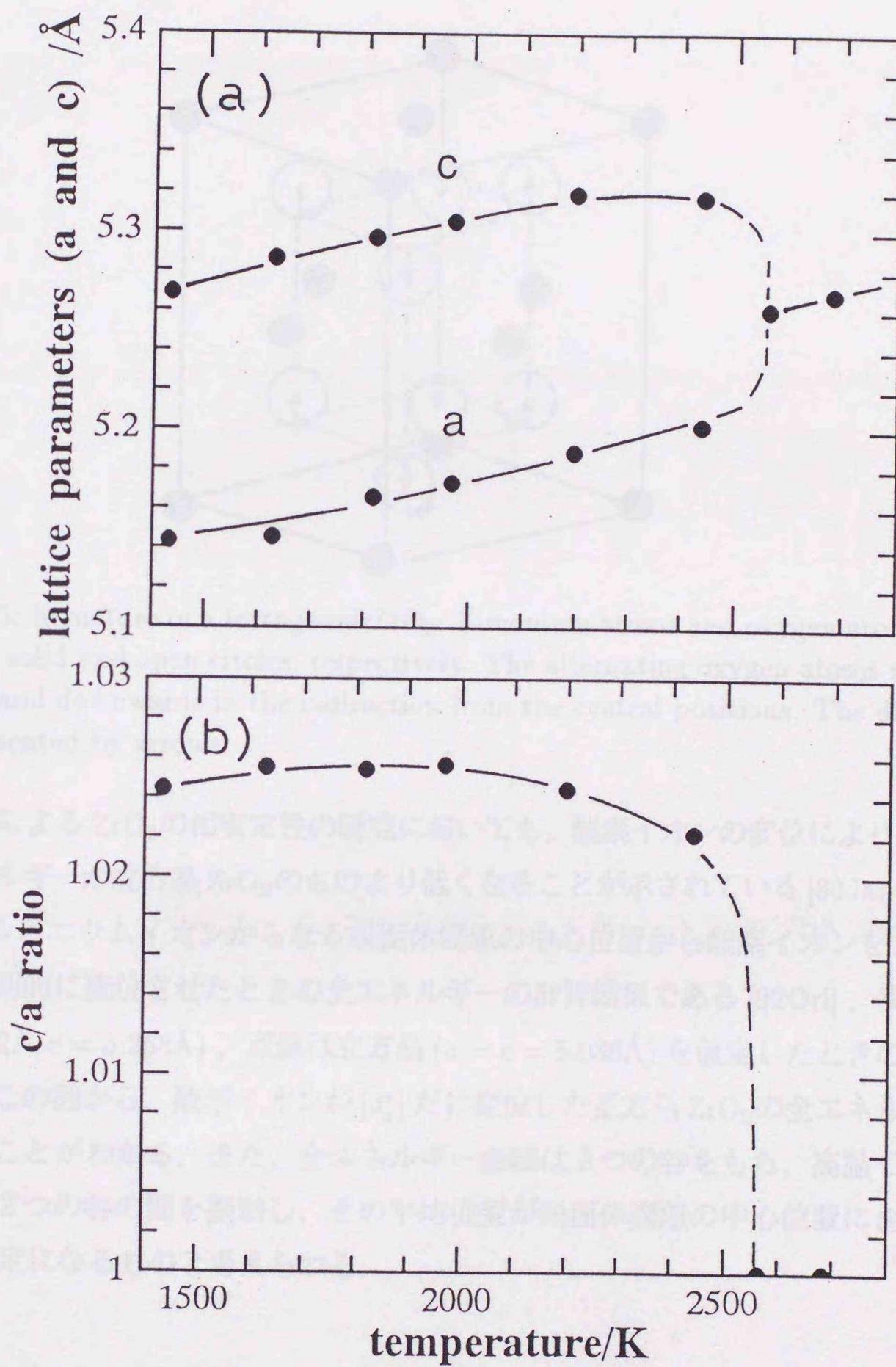


Figure 3.2: (a) Temperature dependence of lattice parameters, a and c , for ZrO_2 . (b) Temperature dependence of c/a ratio for ZrO_2 . Solid circles are experimental results [85Ald].

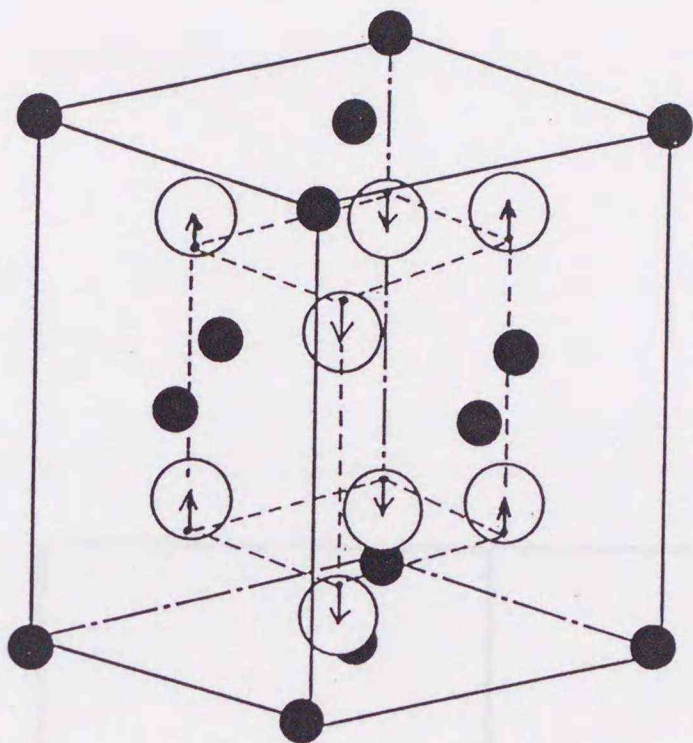


Figure 3.3: Structure of a tetragonal- ZrO_2 . Zirconium atoms and oxygen atoms are represented as solid and open circles, respectively. The alternating oxygen atoms move orderly upwards and downwards in the c -direction from the central positions. The displacements are represented by arrows.

電子論による ZrO_2 の相安定性の研究においても、酸素イオンの変位により正方晶 ZrO_2 の全エネルギーが立方晶 ZrO_2 のものより低くなることが示されている [88Jan, 92Orl]. 図 3.4 はジルコニウムイオンからなる四面体間隙の中心位置から酸素イオンを $[001]$ の上下方向に規則的に変位させたときの全エネルギーの計算結果である [92Orl]. 実線は正方晶 ($a = 5.032\text{\AA}$, $c = 5.258\text{\AA}$), 点線は立方晶 ($a = c = 5.036\text{\AA}$) を仮定したときの結果を表している. この図から、酸素イオンが $|d_z^*|$ だけ変位した正方晶 ZrO_2 の全エネルギーが最も低くなることがわかる. また、全エネルギー曲線は 2 つの谷をもち、高温では酸素イオンがこの 2 つの谷の間を振動し、その平均位置が四面体間隙の中心位置にきて、立方晶 ZrO_2 が安定になるものと考えられる.

3.3 酸素イオンの軸方向への変位の取扱い

3.3.1 計算方法

前節で述べたように、立方晶中の酸素イオンの変位は、酸素イオンの四面体配位に存在する酸素イオンの変位によるものである。立方晶中では酸素イオンが、軸方向へ変位した状態であり、変位量は四面体配位の中心から酸素イオンまでの距離の半分である。その平均位置は四面体配位の中心位置にある酸素イオンと一致する。ここでは、図3.4に示したように酸素イオンの変位の計算モデルを考える。なお、酸素イオンの変位が四面体配位の中心位置にある酸素イオンと一致する状態を、 $d_z = 0$ と仮定し、 d_z^* と仮定する。

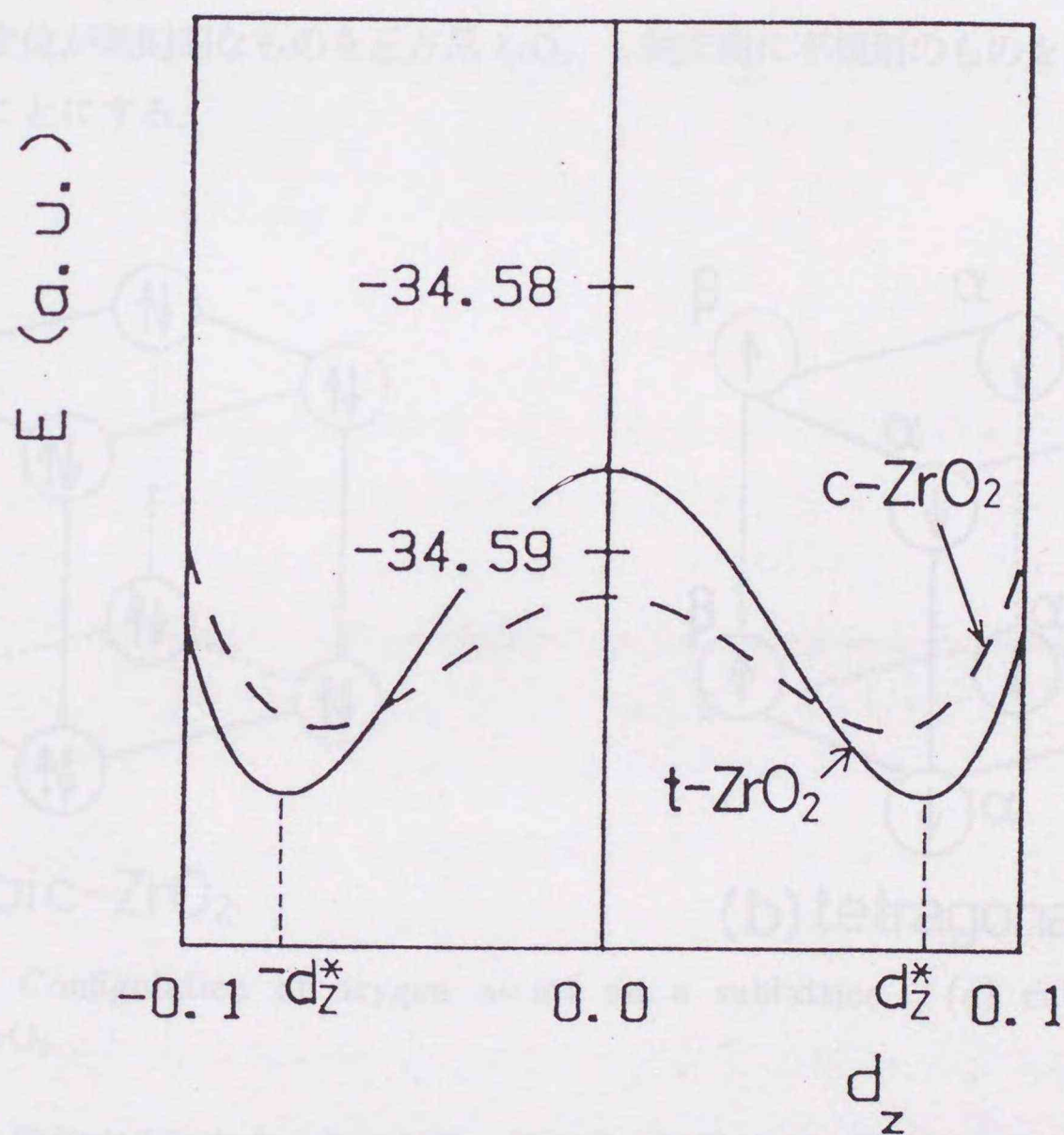
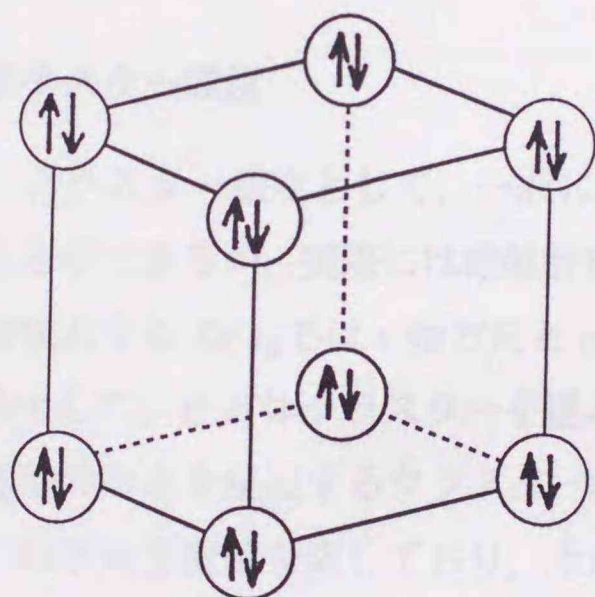


Figure 3.4: Dependence of energy on the fractional displacement d_z (unit = c) of oxygen atoms from the central positions [92Ori]. Solid and dash cruves are the results for a tetragonal- ZrO_2 ($a = 5.032\text{\AA}$, $c = 5.258\text{\AA}$) and a cubic- ZrO_2 ($a = c = 5.036\text{\AA}$), respectively.

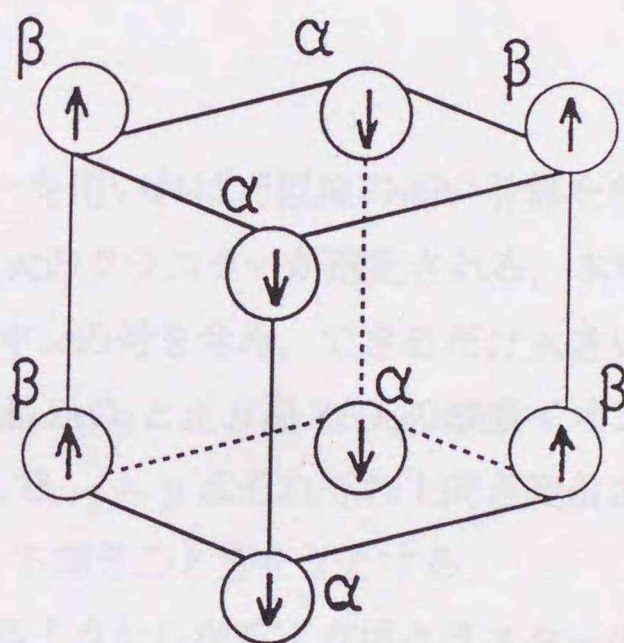
3.3 酸素イオンの軸方向への変位の取扱い

3.3.1 計算方法

前節で述べたように、立方晶 ZrO_2 と正方晶 ZrO_2 の相変化はジルコニウムイオンの四面体間隙に存在する酸素イオンの変位によりもたらされている。正方晶 ZrO_2 は酸素イオンが c 軸方向へ規則的に変位した構造であり、立方晶 ZrO_2 は酸素イオンが上下に不規則に変位し、その平均位置が四面体間隙の中心位置にある構造とみなすことができる。ここでは、図 3.5 に示したように酸素イオンの変位のみを取扱ったモデルを提案する。なお、酸素イオンの変位が規則的なものを正方晶 ZrO_2 、 c 軸方向に不規則のものを立方晶 ZrO_2 と便宜上呼ぶことにする。



(a) cubic- ZrO_2



(b) tetragonal- ZrO_2

Figure 3.5: Configuration of oxygen atoms on a sublattice. (a) cubic- ZrO_2 , (b) tetragonal- ZrO_2 .

計算方法を要約すると次のようになる。最近接の酸素イオン間の原子間ポテンシャルと酸素イオンの変位の状態を表すクラスター濃度を選定し、これをもって立方晶 ZrO_2 と正方晶 ZrO_2 のそれぞれの自由エネルギーを表す。これらの自由エネルギーの最小値から平衡状態を決定する。自由エネルギーの最小化は自然逐次法 [77Kik2] に基づいて行う。以下にその詳細について説明する。

原子間ポテンシャル

原子間ポテンシャルとして、酸素イオンが完全に規則的変位したとき、内部エネルギーが最も低くなるように表 3.1 の値を与える。 e_{ij}^a と e_{ij}^c はそれぞれ a 軸方向と c 軸方向の酸素イオン間に働く原子間ポテンシャルである。これらは a 軸方向に関して酸素イオンの変位が反対向きで安定になるように、c 軸方向に関して変位の向きが揃うと安定になるように定めたものである。ここで、 i と j はそれぞれ上向き変位、あるいは下向き変位を表しており、上向きのときを 1、下向きのときを 2 とする。ただし、これらの原子間ポテンシャルは固定値とした。

この仮定のもと、酸素イオンが完全に規則的変位した正方晶 ZrO_2 では、その内部エネルギーの値が 1 格子点当たり -3ε 、完全にランダムに変位した立方晶 ZrO_2 では零となり、基底状態において正方晶 ZrO_2 の方が安定な相となる。

クラスター濃度

クラスター濃度として、一般に大きいクラスターを用いれば近似度の高い計算を行うことができるが、実際には数値計算上の制約から最大のクラスターが選定される。本章で対象とする ZrO_2 では a 軸方向と c 軸方向の酸素イオンの対を含み、できるだけ大きいものとして、正方体クラスターを選ぶ。表 3.2 に立方晶 ZrO_2 と正方晶 ZrO_2 の酸素イオンの変位の向きを記述するクラスター濃度を示す。ここで、 $i \sim p$ はそれぞれ上向き変位あるいは下向き変位を表しており、上向きのときを 1、下向きのときを 2 とする。

立方晶 ZrO_2 において、 $w_{ijklmnop}$ は隣合う 8 つの格子点からなる正方体クラスターのクラスター濃度で、それぞれの格子点で i 方向、 j 方向、 k 方向、 l 方向、 m 方向、 n 方向、 o 方向、 p 方向に変位した酸素イオンを見いだす確率、 z_{ijkl} と v_{ijkl} はそれぞれ (001) 面に平行、(001) 面に垂直な四角形の角にある 4 つの格子点で i 方向、 j 方向、 k 方向、 l 方向に変位した酸素イオンを見いだす確率、 y_{ij} と u_{ij} はそれぞれ a 軸方向と c 軸方向にある最近接格子点で i 方向、 j 方向に変位した酸素イオンを見いだす確率、 x_i は各格子点で i 方向に変位した酸素イオンを見いだす確率である。

正方晶 ZrO_2 においては、酸素イオンの変位の規則性に依拠して図 3.5 に示すような α 副格子と β 副格子を導入してクラスター濃度を定める。これらのクラスター濃度も立方晶 ZrO_2

Table 3.1: The interatomic potentials between nearest neighbor oxygen atoms for a-direction and c-direction.

a-axes

i-j	1-1	1-2	2-1	2-2
config- uration	↑↑	↑↓	↓↑	↓↓
e_{ij}^c	ε	$-\varepsilon$	$-\varepsilon$	ε

c-axes

i-j	1-1	1-2	2-1	2-2
config- uration	↑↑	↑↓	↓↑	↓↓
e_{ij}^a	$-\varepsilon$	ε	ε	$-\varepsilon$

Table 3.2: Tetrahedron cluster, two kinds of square clusters, two kinds of pair clusters and point cluster of oxygen atoms on ZrO_2 . (a) cubic- ZrO_2 , (b) tetragonal- ZrO_2 .

(a) cubic- ZrO_2		(b) tetragonal- ZrO_2	
cluster	variable ($i=1,2$)	cluster	variable ($i=1,2$)
	$W_{ijklmnop}$		$W_{ijklmnop}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta}$
	Z_{ijkl}		$Z_{ijkl}^{\alpha\beta\alpha\beta}$
	V_{ijkl}		$V_{ijkl}^{\alpha\beta\beta\alpha}$
	y_{ij}		$y_{ij}^{\alpha\beta}$
	u_{ij}		$u_{ij}^{\alpha\alpha}$
			$u_{ij}^{\beta\beta}$
	X_i		X_i^α
			X_i^β

○ α sublattice● β sublattice

と同じく、 $w_{ijklmnop}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta}$ が隣合う8つの格子点からなる正方体クラスターのクラスター濃度であり、ただし α 副格子点で i 方向、 k 方向、 m 方向、 o 方向に変位した酸素イオンと β 副格子点で j 方向、 l 方向、 n 方向、 p 方向に変位した酸素イオンを見いだす確率である。以下同様に、 $z_{ijkl}^{\alpha\beta\alpha\beta}$ と $v_{ijkl}^{\alpha\beta\beta\alpha}$ は四角形クラスター、 $y_{ij}^{\alpha\beta}$ 、 $u_{ij}^{\alpha\alpha}$ および $u_{ij}^{\beta\beta}$ は対クラスター、 x_i^{α} と x_i^{β} は点クラスターのクラスター濃度である。

正方体クラスターのクラスター濃度 $w_{ijklmnop}$ と $w_{ijklmnop}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta}$ はそれぞれ

$$\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 \sum_{o=1}^2 \sum_{p=1}^2 w_{ijklmnop} = 1, \quad (3.1)$$

$$\sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 \sum_{o=1}^2 \sum_{p=1}^2 w_{ijklmnop}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta} = 1 \quad (3.2)$$

の規格化条件を満たしている。

さらに、立方晶 ZrO₂においては、その酸素イオンの変位の向きに関する対称性により、

$$\begin{aligned} w_{11111212} &= w_{11112121} = w_{12121111} = w_{21211111}, \\ w_{11121112} &= w_{11211121} = w_{12111211} = w_{21112111}, \\ &\dots \end{aligned} \quad (3.3)$$

などの関係が生じ、正方晶 ZrO₂では

$$\begin{aligned} w_{11111212}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta} &= w_{12121111}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta}, \\ w_{11112121}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta} &= w_{21211111}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta}, \\ w_{12111211}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta} &= w_{11121112}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta}, \\ w_{21112111}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta} &= w_{11112111}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta}, \\ &\dots \end{aligned} \quad (3.4)$$

などの関係が生じる。

本章では、正方体クラスターのクラスター濃度を独立変数として取扱い、四角形クラスター、対クラスター、点クラスターのクラスター濃度は幾何学的関係式により導かれる従

属変数になる。立方晶 ZrO₂の幾何学的関係式は、

$$z_{ijkl} = \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 \sum_{o=1}^2 \sum_{p=1}^2 w_{ijklmnop}, \quad (3.5a)$$

$$v_{ijkl} = \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 \sum_{o=1}^2 \sum_{p=1}^2 w_{ijmnklop}, \quad (3.5b)$$

$$y_{ij} = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 v_{ijkl}, \quad (3.5c)$$

$$u_{ij} = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 v_{ikjl}, \quad (3.5d)$$

$$x_i = \sum_{j=1}^2 u_{ij}, \quad (3.5e)$$

正方晶 ZrO₂では

$$z_{ijkl}^{\alpha\beta\alpha\beta} = \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 \sum_{o=1}^2 \sum_{p=1}^2 w_{ijklmnop}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta}, \quad (3.6a)$$

$$v_{ijkl}^{\alpha\beta\beta\alpha} = \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 \sum_{o=1}^2 \sum_{p=1}^2 w_{ijmnklop}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta}, \quad (3.6b)$$

$$y_{ij}^{\alpha\beta} = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 v_{ijkl}^{\alpha\beta\beta\alpha}, \quad (3.6c)$$

$$u_{ij}^{\alpha\alpha} = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 v_{iklj}^{\alpha\beta\beta\alpha}, \quad (3.6d)$$

$$u_{ij}^{\beta\beta} = \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 v_{kijl}^{\alpha\beta\beta\alpha}, \quad (3.6e)$$

$$x_i^{\alpha} = \sum_{j=1}^2 y_{ij}^{\alpha\beta}, \quad (3.6f)$$

$$x_i^{\beta} = \sum_{j=1}^2 y_{ji}^{\alpha\beta}, \quad (3.6g)$$

と表される。

自由エネルギー

立方晶 ZrO₂と正方晶 ZrO₂の自由エネルギーはそれぞれ

$$F_N^c = E_N^c - TS_N^c, \quad (3.7)$$

$$F_N^t = E_N^t - TS_N^t \quad (3.8)$$

で与えられる。ここで、 T は絶対温度、第1項は内部エネルギー、第2項はエントロピー項である。

立方晶 ZrO₂と正方晶 ZrO₂の内部エネルギーは原子間ポテンシャルと対クラスターのクラスター濃度を用いてそれぞれ

$$E_N^c = N \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \left\{ 2e_{ij}^a y_{ij} + e_{ij}^c u_{ij} \right\}, \quad (3.9)$$

$$E_N^t = N \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \left\{ 2e_{ij}^a y_{ij}^{\alpha\beta} + \frac{1}{2} e_{ij}^c (u_{ij}^{\alpha\alpha} + u_{ij}^{\beta\beta}) \right\} \quad (3.10)$$

と書き表される。ここで、 N は酸素イオンの格子点の総数である。

エントロピーはクラスター変分法 [51Kik] により次式で表される。

$$\begin{aligned} S_N^c = k_B N \left\{ \right. & \sum_{i=1}^2 L(x_i) - 2 \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 L(y_{ij}) - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 L(u_{ij}) \\ & + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 L(z_{ijkl}) + 2 \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 L(v_{ijkl}) \\ & \left. - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 \sum_{o=1}^2 \sum_{p=1}^2 L(w_{ijklmnop}) \right\}, \quad (3.11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S_N^t = k_B N \left\{ \right. & \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \left\{ L(x_i^\alpha) + L(x_i^\beta) \right\} \\ & - 2 \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 L(y_{ij}^{\alpha\beta}) - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \left\{ L(u_{ij}^{\alpha\alpha}) + L(u_{ij}^{\beta\beta}) \right\} \\ & + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 L(z_{ijkl}^{\alpha\beta\alpha\beta}) + 2 \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 L(v_{ijkl}^{\alpha\beta\beta\alpha}) \\ & \left. - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 \sum_{o=1}^2 \sum_{p=1}^2 L(w_{ijklmnop}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta}) \right\}, \quad (3.12) \end{aligned}$$

ここで、

$$L(x) = x \ln x - x,$$

k_B はボルツマン定数である。

自由エネルギーの最小化

各相の安定な状態は、クラスター濃度の規格化条件と対称性による束縛条件のもと、自由エネルギーが最小になる状態を求めることにより得られる。これは立方晶 ZrO₂では

$$\frac{\partial}{\partial w_{ijklmnop}} \left\{ \frac{F_N^c}{N} - \lambda^c \left(1 - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 \sum_{n=1}^2 \sum_{o=1}^2 \sum_{p=1}^2 w_{ijklmnop} \right) \right\} = 0 \quad (3.13)$$

正方晶 ZrO₂では

$$\frac{\partial}{\partial w_{ijklmnop}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta}} \left\{ \frac{F_N^t}{N} - \lambda^t \left(1 - \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \sum_{l=1}^2 \sum_{m=1}^2 \sum_{o=1}^2 \sum_{p=1}^2 w_{ijklmnop}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta} \right) \right\} = 0 \quad (3.14)$$

で与えられる。なお、規格化条件を考慮するために上式にそれぞれラグランジュ未定乗数 λ^a と λ^c を導入してある。また、それぞれの相の対称性による束縛条件(立方晶 ZrO₂は(3.3)式, 正方晶 ZrO₂の場合は(3.4)式)を満足させるために、(3.7)式と(3.8)式の自由エネルギー関数に含まれる四角形クラスター, 対クラスター, 点クラスターのクラスター濃度の項を第2章で述べたようにそれぞれの対称性を満足するような形に書き直し, それぞれを(3.13)と(3.14)に代入し整理すると最終的に次の関係式が得られる。立方晶 ZrO₂では

$$w_{ijklmnop} = (X_{ijklmnop})^{\frac{1}{8}} (Y_{ijklmnop})^{-\frac{1}{4}} (Z_{ijklmnop})^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{E_{ijklmnop}}{4k_B T} \right] \exp \left[\frac{\lambda^c}{k_B T} \right], \quad (3.15)$$

$$X_{ijklmnop} = x_i x_j x_k x_l x_m x_n x_o x_p,$$

$$Y_{ijklmnop} = y_{ij} y_{jk} y_{kl} y_{li} y_{mn} y_{no} y_{op} y_{pm} u_{im} u_{jn} u_{ko} u_{lp},$$

$$Z_{ijklmnop} = z_{ijkl} z_{mnop} v_{ijnm} v_{jkon} z_{klpo} z_{limp},$$

$$E_{ijklmnop} = e_{ij}^a + e_{jk}^a + e_{kl}^a + e_{li}^a + e_{mn}^a + e_{no}^a + e_{op}^a + e_{pm}^a \\ + e_{im}^c + e_{jn}^c + e_{ko}^c + e_{lp}^c,$$

正方晶 ZrO₂では

$$w_{ijklmnop}^{\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta\alpha\beta} = (X_{ijklmnop})^{\frac{1}{8}} (Y_{ijklmnop})^{-\frac{1}{4}} (Z_{ijklmnop})^{\frac{1}{2}} \exp \left[-\frac{E_{ijklmnop}}{4k_B T} \right] \exp \left[\frac{\lambda^t}{k_B T} \right], \quad (3.16)$$

$$\begin{aligned}
X_{ijklmnop} &= x_i^\alpha x_j^\beta x_k^\alpha x_l^\beta x_m^\alpha x_n^\beta x_o^\alpha x_p^\beta, \\
Y_{ijklmnop} &= y_{ij}^{\alpha\beta} y_{kj}^{\alpha\beta} y_{kl}^{\alpha\beta} y_{il}^{\alpha\beta} y_{mn}^{\alpha\beta} y_{on}^{\alpha\beta} y_{op}^{\alpha\beta} y_{mp}^{\alpha\beta} u_{im}^{\alpha\beta} y_{ko}^{\alpha\beta} u_{jn}^{\alpha\beta} u_{lp}^{\alpha\beta}, \\
Z_{ijklmnop} &= z_{ijkl}^{\alpha\beta\alpha\beta} z_{mnop}^{\alpha\beta\alpha\beta} v_{ijnm}^{\alpha\beta\beta\alpha} v_{kjno}^{\alpha\beta\beta\alpha} v_{klpo}^{\alpha\beta\beta\alpha} v_{ilpm}^{\alpha\beta\beta\alpha}, \\
E_{ijklmnop} &= e_{ij}^a + e_{jk}^a + e_{kl}^a + e_{li}^a + e_{mn}^a + e_{no}^a + e_{op}^a + e_{pm}^a \\
&\quad + e_{im}^c + e_{jn}^c + e_{ko}^c + e_{lp}^c,
\end{aligned}$$

となる。このとき

$$F_N^c = \frac{\lambda^c}{k_B T}, \quad (3.17)$$

$$F_N^t = \frac{\lambda^t}{k_B T}, \quad (3.18)$$

が成り立ち、自由エネルギーを求めることができる。

3.3.2 計算結果と考察

立方晶 ZrO₂ および正方晶 ZrO₂ の自由エネルギーの温度依存性を図 3.6 に示す。実線が正方晶 ZrO₂、点線が立方晶 ZrO₂ を表し、横軸の温度は ε で割った値である。低温では正方晶 ZrO₂ の自由エネルギーは立方晶 ZrO₂ よりも低く、高温では両相の自由エネルギー曲線が重なっている。これは後で述べるように高温では正方晶 ZrO₂ における酸素イオンの変位に関する対称性が立方晶 ZrO₂ の対称性に高まったためである。このように低温では酸素イオンが規則的に変位し、高温ではその変位の規則性が無くなるという相変態を再現することができた。

この相変態の様子を見るために、酸素イオンの変位の向きに関する長距離規則度 S を次式で定義する。

$$S = x_1^\alpha - x_1^\beta \quad (3.19)$$

ここで、 x_1^α および x_1^β はそれぞれ α 副格子および β 副格子点における上向きの変位した酸素イオンの点クラスター濃度を表している。長距離規則度 S が 1 のとき α 副格子点上の全ての酸素イオンが上向きに、 β 副格子点上の全ての酸素イオンが下向きに変位した正方晶 ZrO₂ の状態である。長距離規則度 S が零のとき酸素イオンの変位の向きが上下にランダムに配列し、酸素イオンの平均位置がジルコニウムイオンの四面体間隙の中心にある立

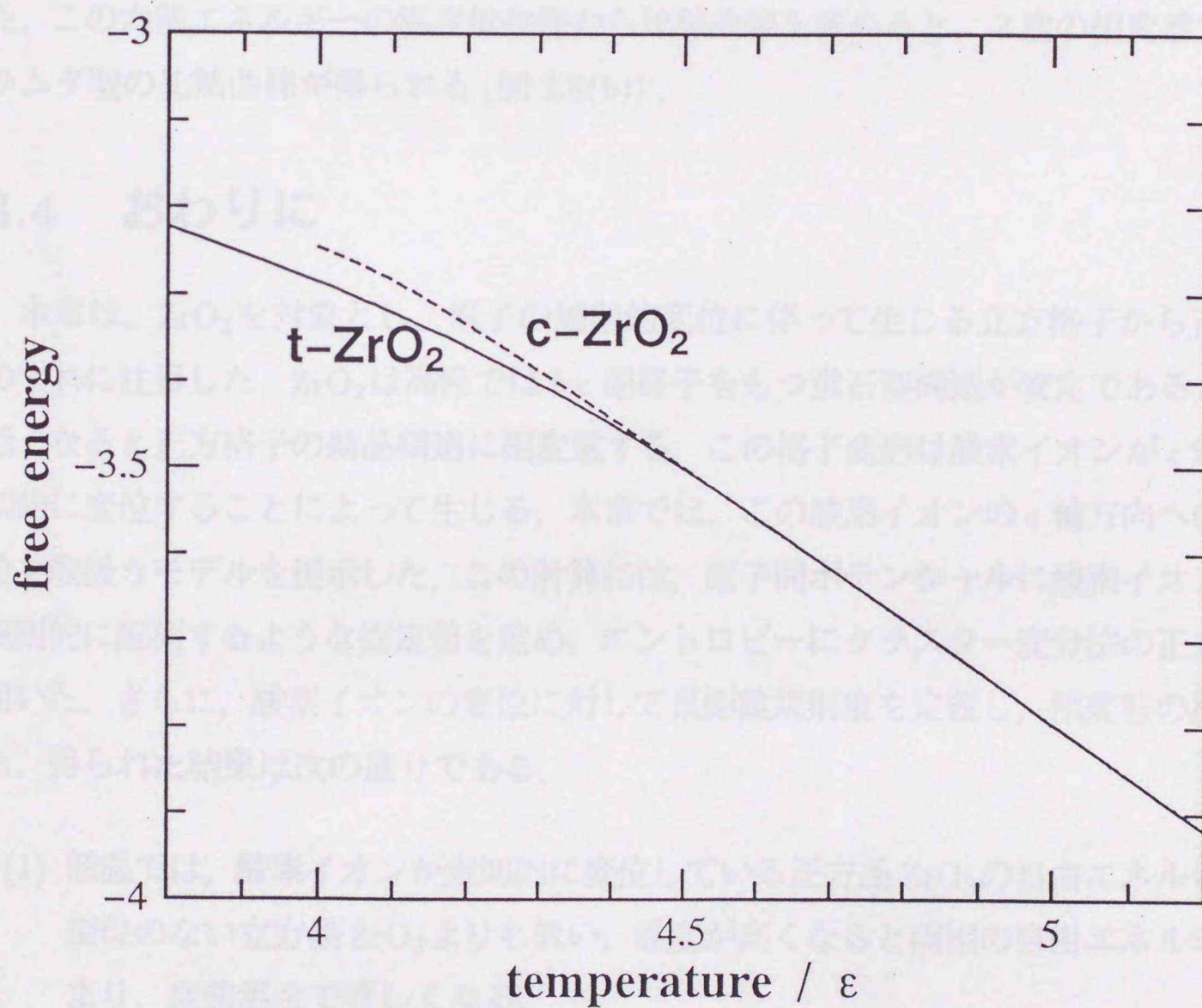


Figure 3.6: Temperature dependence of free energies of a cubic- ZrO_2 (dash line) and a tetragonal- ZrO_2 (solid line).

方晶 ZrO_2 の状態を意味する。長距離規則度 S の温度依存性を図 3.7 に示す。低温では酸素イオンの変位がほぼ完全に規則的に並んだ正方晶 ZrO_2 であるが、温度が高くなるにつれて長距離規則度 S が急激に減少し、温度 $T/\varepsilon \simeq 4.6$ で $S = 0$ の立方晶 ZrO_2 に変化している。しかし、1 次の相変態で見られる長距離規則度の不連続な飛びが見られないことから、この相変態が2 次の相変態の性格を有すると見られる。このことは図 3.8(a) に示す内部エネルギーの温度依存性からも明かである。この曲線は、変態温度よりも低温領域では正方晶 ZrO_2 の内部エネルギー、高温領域では立方晶 ZrO_2 の内部エネルギーの温度依存性を表しており、変態温度では1 次の相変態で見られる不連続な飛びは見られない。また、この内部エネルギーの温度依存性から比熱曲線を求めると、2 次の相変態で見られるラムダ型の比熱曲線が得られる (図 3.8(b))。

3.4 おわりに

本章は、 ZrO_2 を対象とし、原子の規則的変位に伴って生じる立方格子から正方格子へのずれに注目した。 ZrO_2 は高温では fcc 副格子をもつ螢石型構造が安定であるが、温度が低くなると正方格子の結晶構造に相変態する。この格子変形は酸素イオンが c 軸方向に規則的に変位することによって生じる。本章では、この酸素イオンの c 軸方向への規則的変位を取扱うモデルを提示した。この計算には、原子間ポテンシャルに酸素イオンの変位が規則的に配列するような固定値を定め、エントロピーにクラスター変分法の正方体近似を用いた。さらに、酸素イオンの変位に対して長距離規則度を定義し、相変態の様子を調べた。得られた結果は次の通りである。

- (1) 低温では、酸素イオンが規則的に変位している正方晶 ZrO_2 の自由エネルギーの方が変位のない立方晶 ZrO_2 よりも低い。温度が高くなると両相の自由エネルギー差が縮まり、変態温度で等しくなる。
- (2) 酸素イオンの変位に関する長距離規則度は温度が高くなるにつれて1 の値から緩やかに減少し、変態温度近傍で急激に減少する。温度 $k_B T/\varepsilon \approx 4.6$ で長距離規則度が零となり、酸素イオンの変位が消失する。このとき1 次の相変態で見られる不連続な飛びが見られず、この相変態が2 次の相変態の様相を示している。

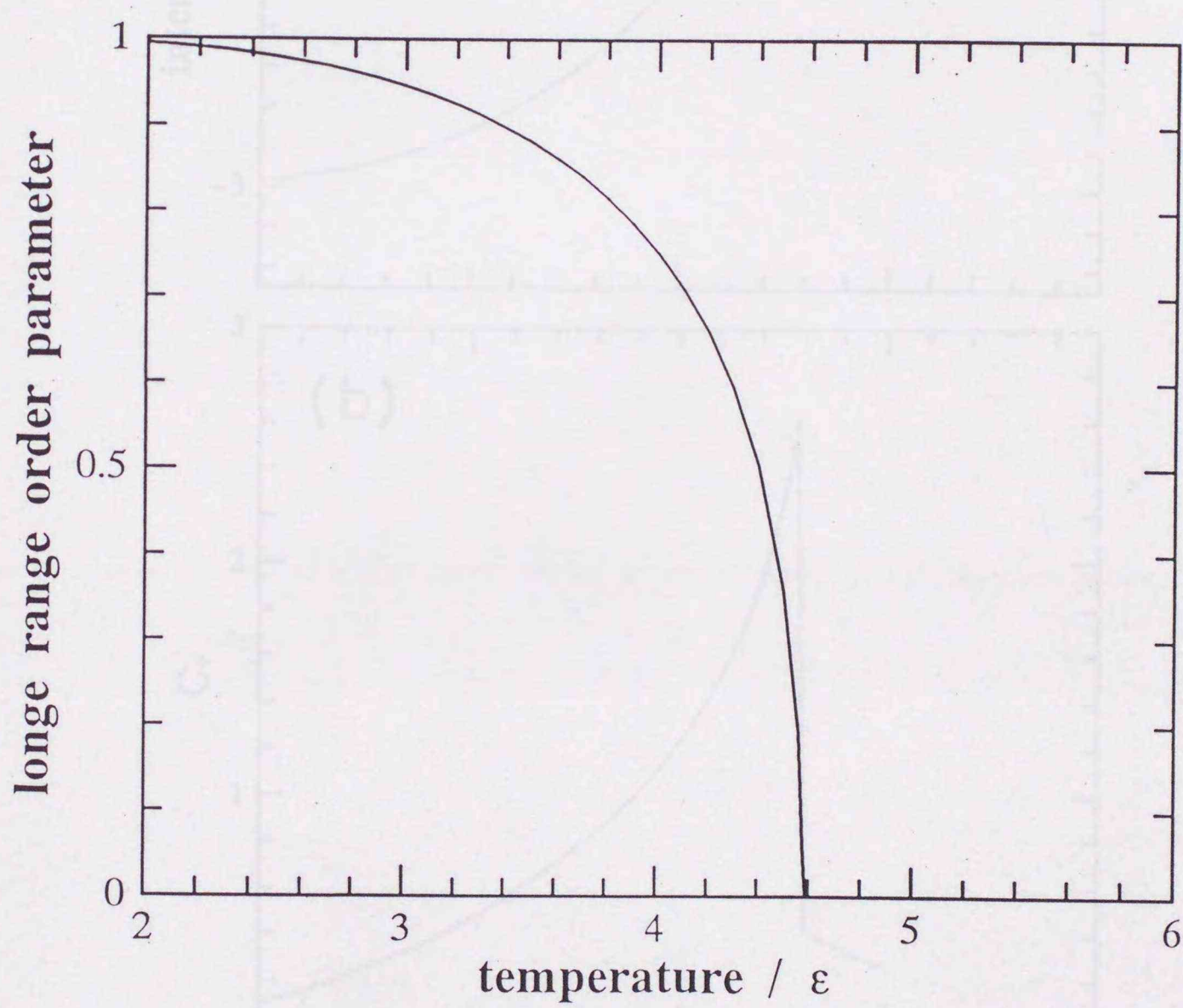


Figure 3.7: Temperature dependence of long range order parameter for the displacement of oxygen atoms defined by eq.(3.19).

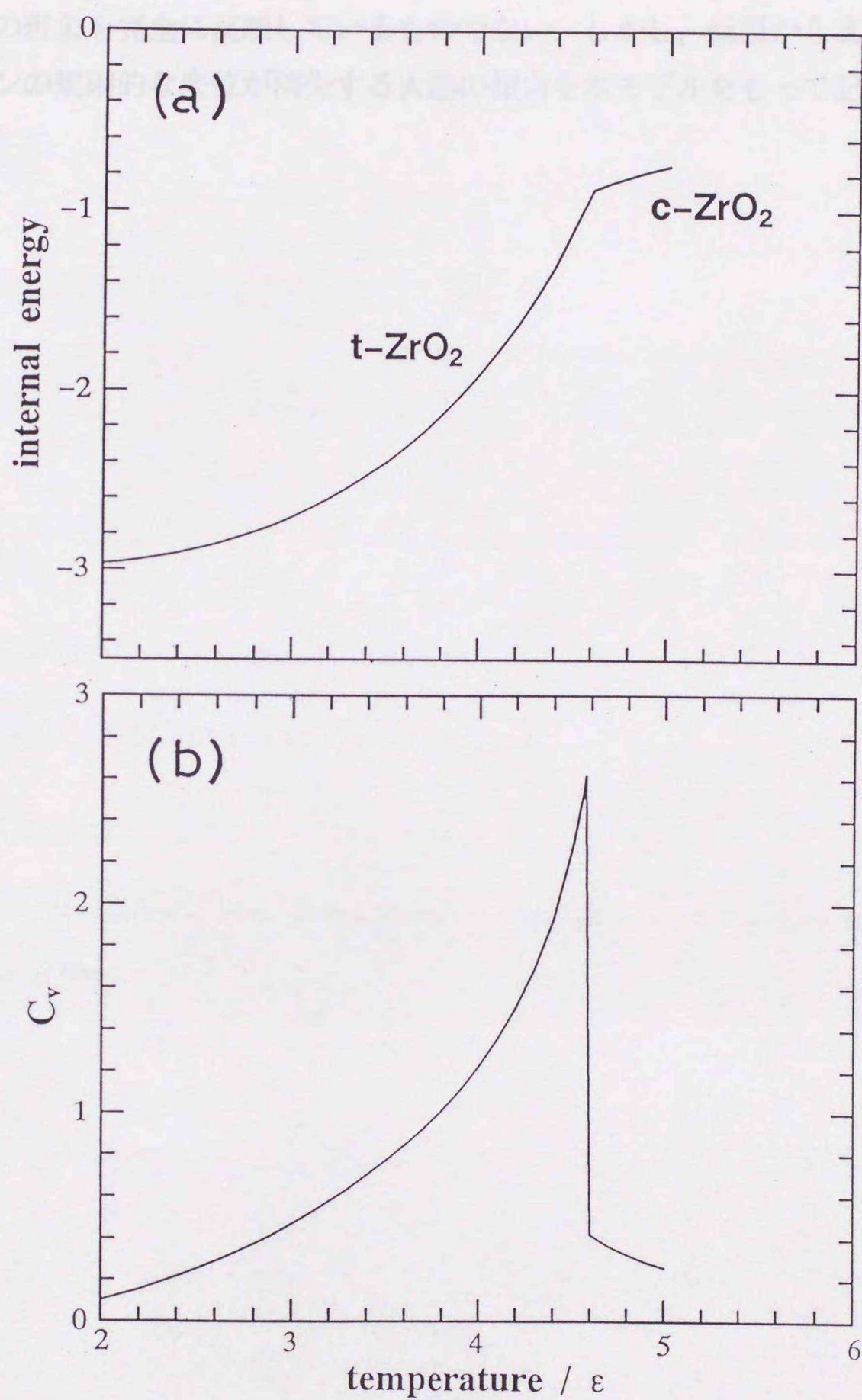


Figure 3.8: (a) Temperature dependence of internal energy for ZrO_2 . (b) Temperature dependence of specific heat for ZrO_2 .

- (3) 本章における計算は酸素イオンの変位のみを取扱ったものであり，格子変形を示す実際の現象を完全に反映しているものでない．しかし，低温から高温にかけて酸素イオンの規則的な変位が消失する大筋の傾向を本モデルをもって記述することができる．

第 4 章

原子の規則的変位に伴う 立方格子から正方格子へのずれ ; Pt_3Al

4.1 はじめに

4.2 Pt_3Al の結晶構造と Pt 原子の回転変位

4.3 Pt 原子の回転変位の取扱い

4.3.1 二次元正方格子

4.3.2 計算方法

4.3.3 計算結果

4.4.4 考察

4.5 おわりに

4.1 はじめに

本章では、 Pt_3Al における Pt の規則的変位に注目する。 Pt_3Al は2つの特異な塑性挙動を示す [90Sem]。その1つは温度の上昇に伴って強さが増す、いわゆる強さの正の温度依存性を有することである。これは L1_2 構造を持つ金属間化合物でよく見られる現象である。他の1つは常温以下の温度で、温度が下がると顕著な強さの増加が見られるというものである。この異常挙動は本章で対象とする Pt の規則的変位と密接な関係にあるものと考えられている [90Sem]。

Pt_3Al は高温では立方格子の L1_2 相が安定であるが、温度が低くなると正方格子の DO_{19} 相に相変態する。この相変態に伴う格子変形は (002) 面内の Pt が格子点から規則的に変位 (回転変位) することによって生じる。このような立方格子から正方格子へのずれを理論的に解析するには、第1章で述べたように格子変形のみならず Pt の回転変位を取扱う必要がある。

格子点からの原子の変位は古くから問題とされてきた。その具体的な計算は理論式や数値計算の複雑さのために困難な状況にあったが、現在、二次元格子上で可能となっている [92Kik, 93Kik]。本章では、格子変形の原因となる Pt の回転変位を二次元正方格子上の変位と見なし、この変位に対して連続体に拡張したクラスター変分法を適用する。この方法は Kikuchi が提案したものであり [92Kik]、二次元正方格子に対して対近似を用いた計算方法を提示している。本論文でも基本的にはその計算手法に従う。さらに、Pt の回転変位の対称性を満足させるための方法を提案する。なお、このような系での原子間相互作用力に関する知見が現段階では知られていないことから、最近接対の Lennard-Jones 型の原子間ポテンシャルを仮定する。この原子間ポテンシャルにより二次元正方格子上の Pt の回転変位がエネルギー的に安定になることを示す。

以下本章は、 Pt_3Al の結晶構造と Pt の回転変位について言及し、本研究で行った Pt の回転変位の取扱いについて述べる。

4.2 Pt₃Al の結晶構造と Pt 原子の回轉變位

Pt₃Al は図 4.1 の状態図 [87Oya1] に示すように温度が低くなるにつれて L1₂相 (図中の γ')、DO_c相 (γ'_1)、そして DO'_c相 (γ'_2) が安定となる。この DO_c相と DO'_cでは、Pt の回轉變位が実験により確認されている [87Oya2]。以下に Pt₃Al の結晶構造と Pt の回轉變位について説明する。

L1₂構造は fcc 格子上的コーナーの位置に Al、面心の位置に Pt が占有した立方格子の結晶構造で、Al と Pt が規則的に配列した (002) 面と Pt のみの (002) 面が c 軸方向に交互に重なっている。以後、この Al と Pt からなる格子面を Al-Pt 格子面、Pt からなる格子面を Pt-Pt 格子面と便宜上呼ぶこととする。

DO_c構造や DO'_c構造は L1₂構造と同様に Al-Pt 格子面と Pt-Pt 格子面が c 軸方向に交互に重なった結晶構造であるが、格子が c 軸方向に若干歪んだ正方格子であり、Pt-Pt 格子面上の Pt が以下に説明するように回轉變位した構造である [87Oya2]。図 4.2 に L1₂構造、DO_c構造および DO'_c構造とそれぞれの結晶構造を c 軸方向から見た Pt-Pt 格子面における Pt の変位の様子を示す。ここで、黒丸と白丸はそれぞれ Al と Pt を表している。Pt-Pt 格子面の図において、Pt が格子点から変位している様子を矢印をもって表し、また格子間にある黒丸と白丸は Al-Pt 格子面における Al と Pt の原子位置を投影したものである。DO_c構造における Pt-Pt 格子面の Pt は図の矢印で示されているように格子点から規則的に変位し、その変位の仕方が Al-Pt 格子面の Al を中心として僅かに回転している。また、上下関係にある Pt-Pt 格子面において上の面では Pt が右回りに、下の面では左回りに回転するように変位している。DO'_c構造においても、DO_c構造と同様に、Pt-Pt 格子面の Pt が回転するように規則的に変位しているが、この回転の中心は Al-Pt 格子面の Pt の位置にある。

このように、Pt₃Al における L1₂構造、DO_c構造と DO'_c構造は類似した結晶構造であるが、L1₂構造は立方格子、DO_c構造や DO'_c構造は c 軸が歪んだ正方格子であり、この立方格子からのずれは Pt-Pt 格子面における Pt の回轉變位に原因があるものと考えられる。また、この Pt が DO_c構造では Al-Pt 格子面の Al を、DO'_c構造ではそれと対照的に Pt を中心として回轉變位するなど、これらの構造間の関連は結晶学の立場からも非常に興味深いものである。

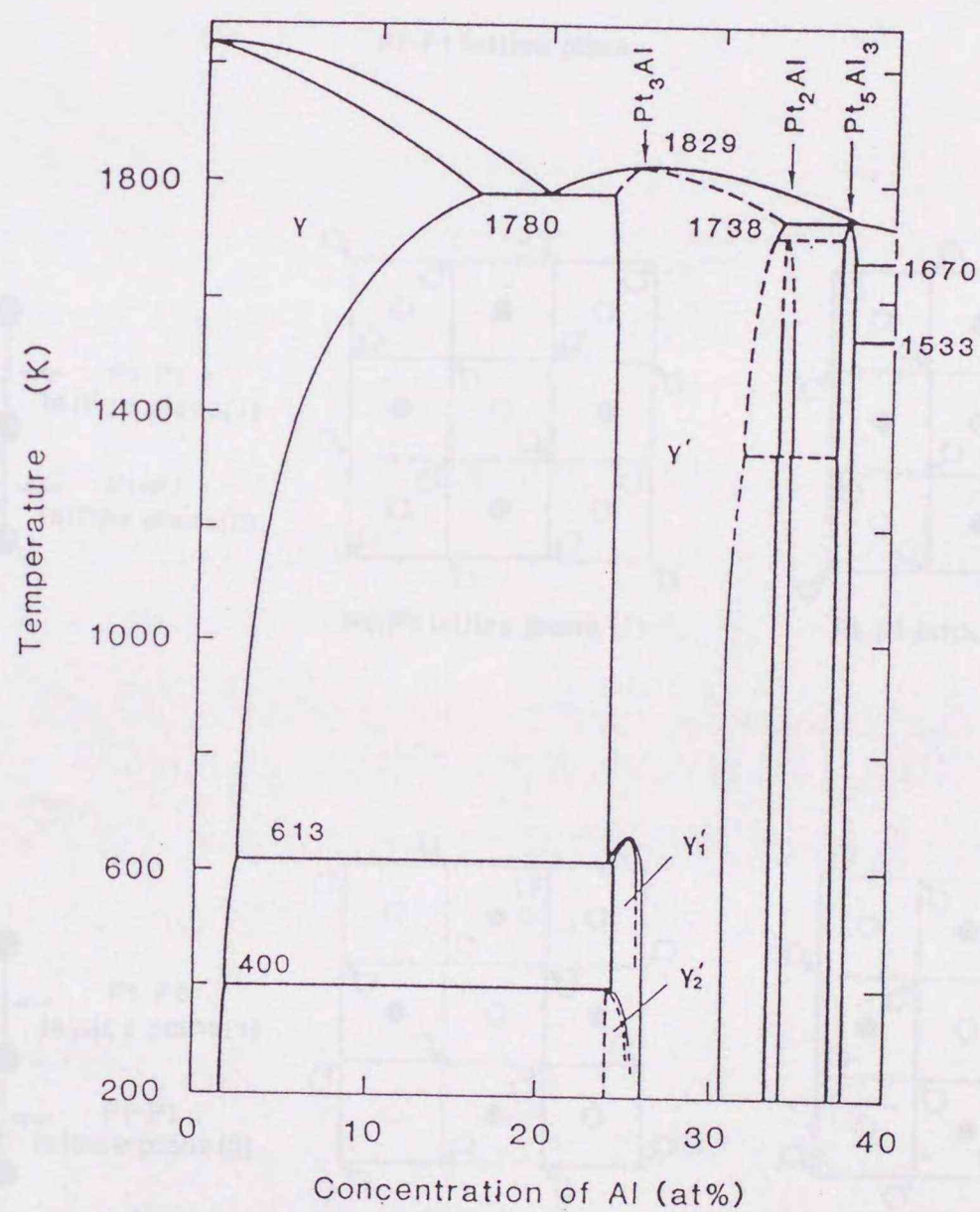


Figure 4.1: A phase diagram for Pt-Al system [87Oya1].

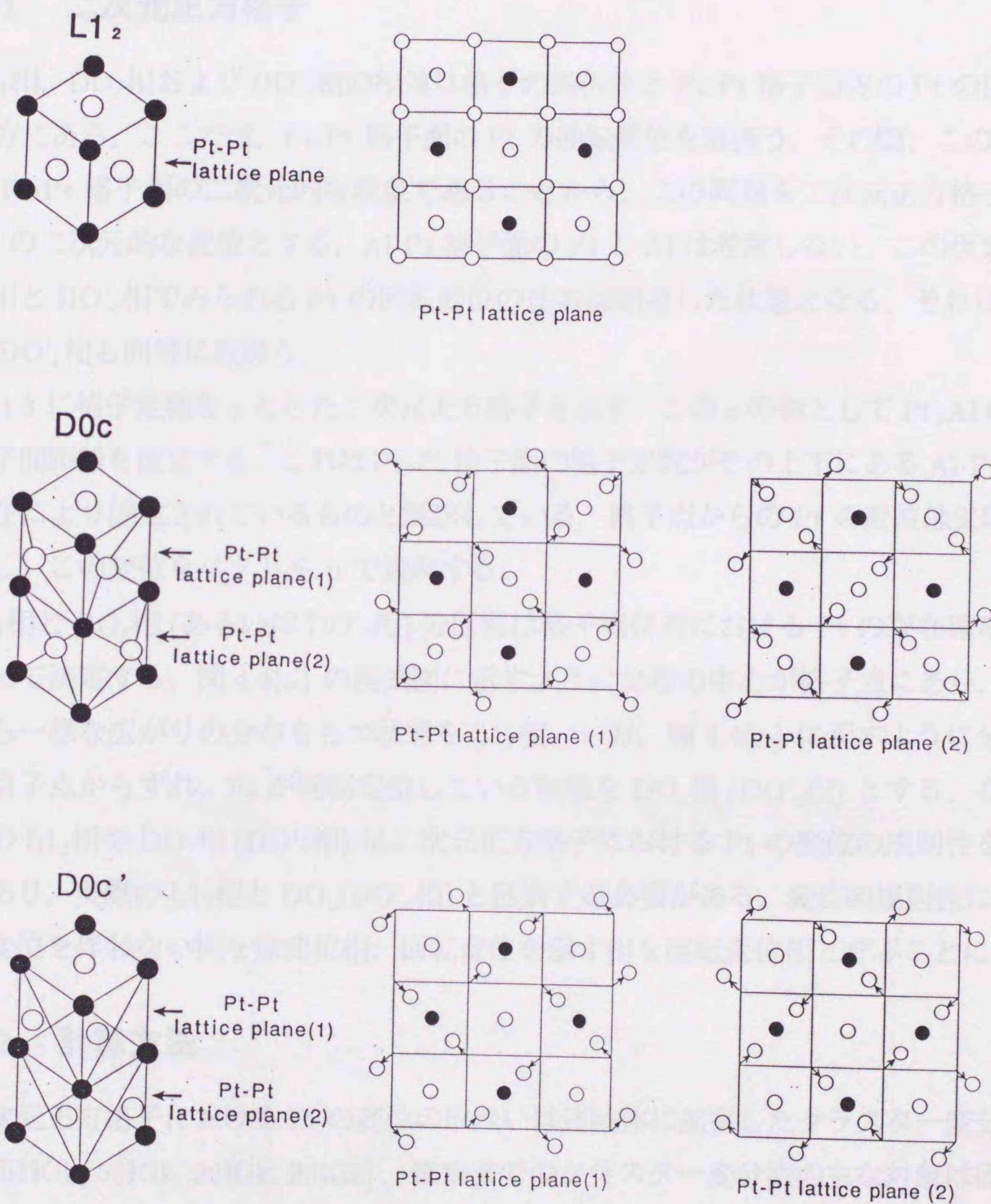


Figure 4.2: Structure of an $L1_0$ phase, a DO_c phase and a DO'_c phase for Pt_3Al . The pictures in the right-hand side are the projections of (002) planes from c-direction. Pt and Al are represented as open circles and solid circles, respectively. The displacement of Pt from a square lattice point on (002) plane is represented by an arrow.

4.3 Pt 原子の回轉變位の取扱い

4.3.1 二次元正方格子

L₁₂相, DO_c相およびDO'_c相の相違は格子の対称性と Pt-Pt 格子面内の Pt の回轉變位の仕方にある。ここでは, Pt-Pt 格子面の Pt の回轉變位を取扱う。その際, この Pt の変位が Pt-Pt 格子面の二次元的な現象であることから, この問題を二次元正方格子における Pt の二次元的な変位とする。Al-Pt 格子面の Pt と Al は考慮しない。この仮定により DO_c相と DO'_c相でみられる Pt の回轉變位の仕方は縮退した状態となる。それゆえ DO_c相と DO'_c相も同等に取扱う。

図 4.3 に格子定数を a とした二次元正方格子を示す。この a の値として Pt₃Al の L₁₂相の原子間距離を仮定する。これは Pt-Pt 格子面の格子定数がその上下にある Al-Pt 格子面の存在により固定されているものと解釈している。格子点からの Pt の変位は矢印をもって表し, この変位をベクトル u で表現する。

L₁₂相と DO_c相 (あるいは DO'_c相) の区別は格子点付近における Pt の存在確率の分布をもって決定する。図 4.4(a) の模式図に示すように分布の中心が格子点にあり, その中心から一様な広がりを持つ状態を L₁₂相, 一方, 図 4.4(b) に示すように分布の中心が格子点からずれ, Pt が回轉變位している状態を DO_c相 (DO'_c相) とする。なお, ここでの L₁₂相や DO_c相 (DO'_c相) は二次元正方格子における Pt の変位の規則性を見たものであり, 実際の L₁₂相と DO_c(DO'_c相) と区別する必要がある。変位の規則性に応じて, 回轉變位を伴わない相を無変位相, 回轉變位を示す相を回轉變位相と呼ぶことにする。

4.3.2 計算方法

二次元正方格子における Pt の変位の取扱いは連続体に拡張したクラスター変分法を用いる [51Kik, 55Kik, 92Kik, 93Kik]。従来までのクラスター変分法の主な対象は固定された格子点上での原子の置換によって得られる規則相などであり, 格子点からの原子の変位が許されないという制約があった。しかし, 実際の系では, 原子が熱振動し, 合金系では原子のサイズ比に基づく原子の局所的な変位, いわゆる格子緩和が生じている。前者の熱振動の問題に対しては, すでに Deby-Gruneisen モデルを取り入れた手法が提案さ

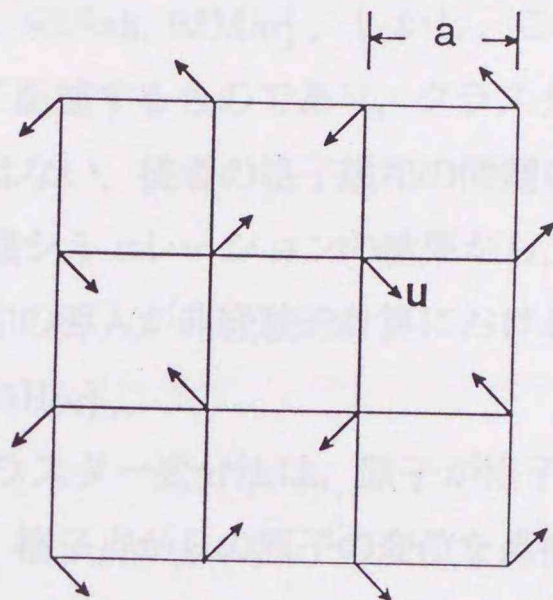


Figure 4.3: A 2-dimensional square lattice with lattice parameter a . An arrow from a lattice point indicates the displacement of an atom.

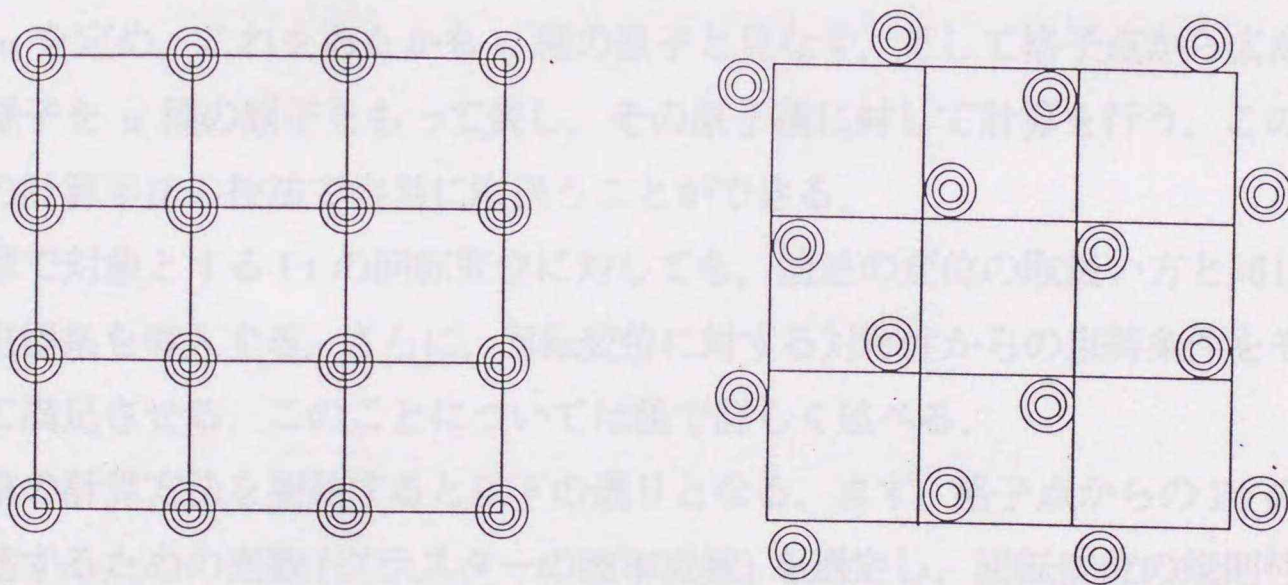


Figure 4.4: (a) Schematic picture of a phase without orderly displaced atoms. (b) Schematic picture of a phase with orderly displaced atoms.

れている [88Mor] . このような計算から熱膨張率や体積弾性率などの温度依存性が求められ [88Mor] , さらに熱振動を考慮した状態図や相安定性に及ぼす熱振動の効果が明らかにされてきた [91Bec, 93Nak, 93Mor] . しかし, この手法では熱振動を Debye 定数や Gruneisen 定数をもって記述するものであり, クラスタ変分法による原子の変位を直接に取扱っているものではない. 後者の格子緩和の問題に対しては, 実験で得られた短範囲規則度を再現する計算機シミュレーションの結果から, 相安定性に対するこの問題の重要性が指摘され, 格子緩和の導入が非経験的計算における定量的な改善の糸口であることが示されてきた [90Tsu, 95Hor] .

連続体に拡張したクラスタ変分法は, 原子が格子点上のみに存在すると仮定してきた従来の手法と異なり, 格子点からの原子の変位を直接に取り入れたものである. この方法は原子の1次元配列の変位に対してなされてきた Kikuchi の解析方法 [55Kik] にその起源を見ることができる. 二次元や三次元の変位に対する取扱いはこれまで未解決のままであったが, 最近, 二次元の変位に対して対近似を用いた方法が Kikuchi により提示され, 熱膨張や原子のフォノン波の挙動が計算上で再現された [92Kik, 93Kik] . このような原子の変位の取扱いの基本となる考え方は, 同一の原子でも格子点からのずれが異なれば, その原子を異なる種類の原子とみなすことにある. 具体的には, 各格子点に対して格子点からの原子の変位を表す座標系を導入する. その座標系に基づいて原子の変位のベクトル u を定め, これをあたかも u 種の原子と見なす. そして格子点から広がっている原子の様子を u 種の原子をもって表し, その原子種に対して計算を行う. このようにして従来の計算手法の技法で容易に取扱うことができる.

本章で対象とする Pt の回転変位に対しても, 前述の変位の取扱い方と同じく, 変位を表す座標系を導入する. さらに, 回転変位に対する対称性からの束縛条件をその座標系をもって満足させる. このことについては後で詳しく述べる.

本章の計算方法を要約すると以下の通りとなる. まず, 格子点からの Pt の変位の状態を記述するための変数 (クラスタの確率変数) を選定し, 回転変位の規則性を満足させるための座標系を定める. この確率変数は, 前章まで用いていたクラスタ濃度とは異なるもので, 以下に詳しく説明する. 内部エネルギーは最近接の Pt-Pt 対の原子間ポテンシャルの和で表す. エントロピーは Kikuchi の方法と同じ対近似 [92Kik] を用いる. 平衡

状態における Pt の変位は自由エネルギーの最小値をもって決定する。この最小化は自然逐次法 [74Kik2, 76Kik, 77Kik, 92Kik] に基づいて行う。なお、自由エネルギーの最小化の際に変数間に生じる束縛条件はラグランジュ未定乗数法を用いて考慮する。以下にその詳細について説明する。

クラスターの確率変数

二次元正方格子の格子点を図 4.5 に示すように α 副格子点, β 副格子点, γ 副格子点と δ 副格子点に分け, こららの副格子間における対クラスターと点クラスターの変数を用いて Pt の分布を記述する。これらの変数を表 4.1 に示す。ここで, $f^p(u)$, ($p = \alpha, \beta, \gamma, \delta$) と $g^{pq}(u_1, u_2)$, ($p, q = \alpha, \beta, \gamma, \delta; p \neq q$) は, それぞれ点クラスターと対クラスターの確率変数である。これらの確率変数を用いて, p 副格子点から u だけ離れた du の領域に Pt を見いだす確率は $f^p(u)du$, 対クラスターに対応する確率は $g^{pq}(u_1, u_2)du_1du_2$ と書くことができる。

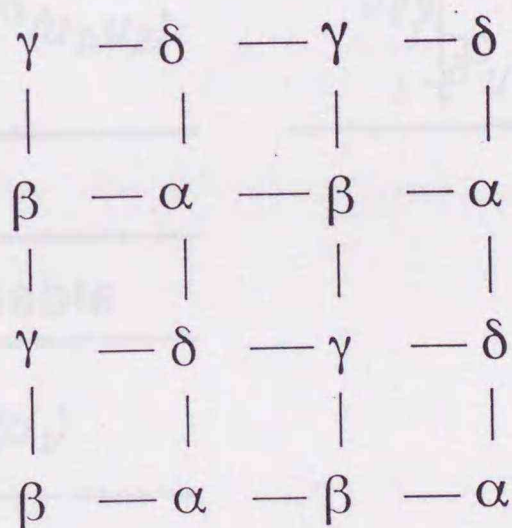


Figure 4.5: Four sublattices on a square lattice.

対クラスターの確率変数において $g^{pq}(u_1, u_2)$ と $g^{qp}(u_1, u_2)$ を区別する。 $g^{pq}(u_1, u_2)$ は対クラスターの左の格子点が p 副格子点に対応し, 右の格子点が q 副格子点に対応する対クラスターの確率変数で, $g^{qp}(u_1, u_2)$ は逆に対クラスターの左の格子点が q 副格子点, 右の格子点が p 副格子点に対応する対クラスターの確率変数である。これは従来のモデル

Table 4.1: Eight kinds of pair clusters and four kinds of point clusters used in this study

cluster	variable	cluster	variable
	$g^{\alpha\beta}(u_1, u_2)$		$g^{\beta\alpha}(u_1, u_2)$
	$g^{\beta\gamma}(u_1, u_2)$		$g^{\delta\gamma}(u_1, u_2)$
	$g^{\gamma\delta}(u_1, u_2)$		$g^{\gamma\beta}(u_1, u_2)$
	$g^{\delta\alpha}(u_1, u_2)$		$g^{\alpha\delta}(u_1, u_2)$
cluster	variable		
	$f^{\alpha}(u_1)$		
	$f^{\beta}(u_1)$		
	$f^{\gamma}(u_1)$		
	$f^{\delta}(u_1)$		

におけるクラスター濃度と異なる。従来のモデルでは、図 4.6(a) の p 副格子点上に A 原子、両隣りの q 副格子点上に B 原子を見いだす原子対の確率は両隣りとも等しいものとして取扱われている。これに対し、本章で対象とする回轉變位の取扱いは次の通りである。図 4.6(b) の格子点を p 副格子点と q 副格子点とし、いま p 副格子点から u_1 だけ変位した原子に注目する。その原子と両隣の q 副格子点から u_2 だけ変位した原子との対クラスターの確率変数を考えた場合、 $g^{qp}(u_2, u_1)$ と $g^{pq}(u_1, u_2)$ は等価な対クラスターとして見ることができない。従って、これらの対クラスターの確率変数を区別する。

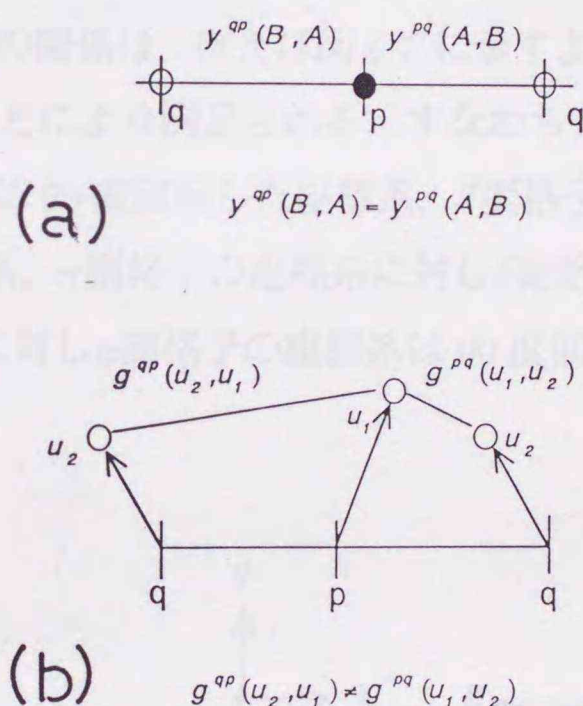


Figure 4.6: Pair clusters. (a) previous model, (b) present model.

本章では、対クラスターの確率変数を独立変数として扱い、このとき点クラスターの確率変数は次式の幾何学的関係式から導出される従属変数となる。

$$f^p(u_1) = \int du_2 g^{pq}(u_1, u_2), \quad (4.1)$$

$$(p, q = \alpha, \beta, \gamma, \delta; p \neq q).$$

座標系

Pt の回転変位の対称性を記述するために対クラスターの確率変数に対して次式の関係を利用する.

$$g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = g^{\beta\gamma}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = g^{\gamma\delta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = g^{\delta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \quad (4.2a)$$

$$g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = g^{\gamma\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = g^{\delta\gamma}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = g^{\alpha\delta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \quad (4.2b)$$

これらの関係を (4.1) 式に導入すると, 点クラスターの確率変数に対して

$$f^{\alpha}(\mathbf{u}_1) = f^{\beta}(\mathbf{u}_1) = f^{\gamma}(\mathbf{u}_1) = f^{\delta}(\mathbf{u}_1), \quad (4.3)$$

の関係が導かれる.

(4.2a) 式と (4.2b) 式の関係は, 例えば図 4.7 に示すように各副格子に対してサイクリックな座標系を用いることにより満足される. すなわち, α 副格子の座標系に対し β 副格子の座標系は右ネジ方向に 90 度回転した座標系, β 副格子の座標系に対し γ 副格子の座標系は 90 度回転した座標系, γ 副格子の座標系に対し δ 副格子の座標系は 90 度回転した座標系, δ 副格子の座標系に対し α 副格子の座標系は 90 度回転した座標系である.

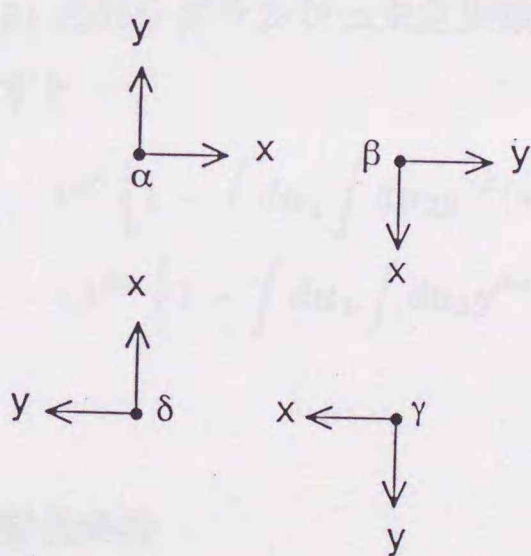


Figure 4.7: Coordinate systems on four sublattices.

なお, (4.2a) 式と (4.2b) 式の関係により, 表 4.1 に示した 8 つの対クラスターの確率変数は $g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ と $g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ の 2 組の確率変数で記述することができる.

対クラスターの確率変数の規格化条件

対クラスターの確率変数は次式の規格化条件を満たす必要がある。

$$1 = \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 g^{pq}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2), \quad (4.4a)$$

$$(pq = \alpha\beta, \beta\gamma, \gamma\delta, \delta\alpha),$$

$$1 = \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 g^{qp}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2), \quad (4.4b)$$

$$(qp = \beta\alpha, \gamma\beta, \delta\gamma, \alpha\delta).$$

上式の規格化条件によるラグランジュ未定乗数項 C_n を次式のように定義する。

$$4C_n \equiv \sum_{pq=\alpha\beta, \beta\gamma, \gamma\delta, \delta\alpha} \lambda^{pq} \left\{ 1 - \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 g^{pq}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \right\} \\ + \sum_{qp=\beta\alpha, \gamma\beta, \delta\gamma, \alpha\delta} \lambda^{qp} \left\{ 1 - \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 g^{qp}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \right\}. \quad (4.5)$$

ここで、 λ^{pq} と λ^{qp} はそれぞれ (4.4a) 式と (4.4b) 式により決定されるラグランジュ未定乗数である。この λ^{pq} と λ^{qp} は (4.2a) 式と (4.2b) 式により、

$$\lambda^{\alpha\beta} = \lambda^{\beta\gamma} = \lambda^{\gamma\delta} = \lambda^{\delta\alpha} \quad (4.6a)$$

$$\lambda^{\beta\alpha} = \lambda^{\gamma\beta} = \lambda^{\delta\gamma} = \lambda^{\alpha\delta} \quad (4.6b)$$

の関係となる。従って、(4.5) 式のラグランジュ未定乗数 C_n を $g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ と $g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ の2組の確率変数で書き表すと

$$C_n = \lambda^{\alpha\beta} \left\{ 1 - \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \right\} \\ + \lambda^{\beta\alpha} \left\{ 1 - \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \right\}, \quad (4.7)$$

となる。

対クラスターの確率変数の整合条件

点クラスターの確率変数は対クラスターとの幾何学的関係式の (4.1) 式から導かれるが、 $f^\alpha(\mathbf{u}_1)$ に関して、

$$f^\alpha(\mathbf{u}_1) = \int d\mathbf{u}_2 g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \quad (4.8a)$$

$$= \int d\mathbf{u}_2 g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) \quad (4.8b)$$

$$= \int d\mathbf{u}_2 g^{\delta\alpha}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) \quad (4.8c)$$

$$= \int d\mathbf{u}_2 g^{\alpha\delta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2), \quad (4.8d)$$

の関係を, また $f^\beta(\mathbf{u}_1)$, $f^\gamma(\mathbf{u}_1)$ および $f^\delta(\mathbf{u}_1)$ に関しても, 上式と同様に, 次式の関係を満たす必要がある.

$$f^\beta(\mathbf{u}_1) = \int d\mathbf{u}_2 g^{\beta\gamma}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \quad (4.9a)$$

$$= \int d\mathbf{u}_2 g^{\gamma\beta}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) \quad (4.9b)$$

$$= \int d\mathbf{u}_2 g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) \quad (4.9c)$$

$$= \int d\mathbf{u}_2 g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2), \quad (4.9d)$$

$$f^\gamma(\mathbf{u}_1) = \int d\mathbf{u}_2 g^{\gamma\delta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \quad (4.10a)$$

$$= \int d\mathbf{u}_2 g^{\delta\gamma}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) \quad (4.10b)$$

$$= \int d\mathbf{u}_2 g^{\beta\gamma}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) \quad (4.10c)$$

$$= \int d\mathbf{u}_2 g^{\gamma\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2), \quad (4.10d)$$

$$f^\delta(\mathbf{u}_1) = \int d\mathbf{u}_2 g^{\delta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \quad (4.11a)$$

$$= \int d\mathbf{u}_2 g^{\alpha\delta}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) \quad (4.11b)$$

$$= \int d\mathbf{u}_2 g^{\gamma\delta}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) \quad (4.11c)$$

$$= \int d\mathbf{u}_2 g^{\delta\gamma}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2). \quad (4.11d)$$

これらの関係は, 例えば図 4.8 の模式図に示したように隣接する 4 つの対クラスターの確率変数から導かれる $f^\alpha(\mathbf{u}_1)$ が全て一致しなければならないことを示している. このような関係の起源は Kikuchi の論文 [77Kik2] における整合条件に見ることができ, 本章においてもこの関係を整合条件と呼ぶことにする.

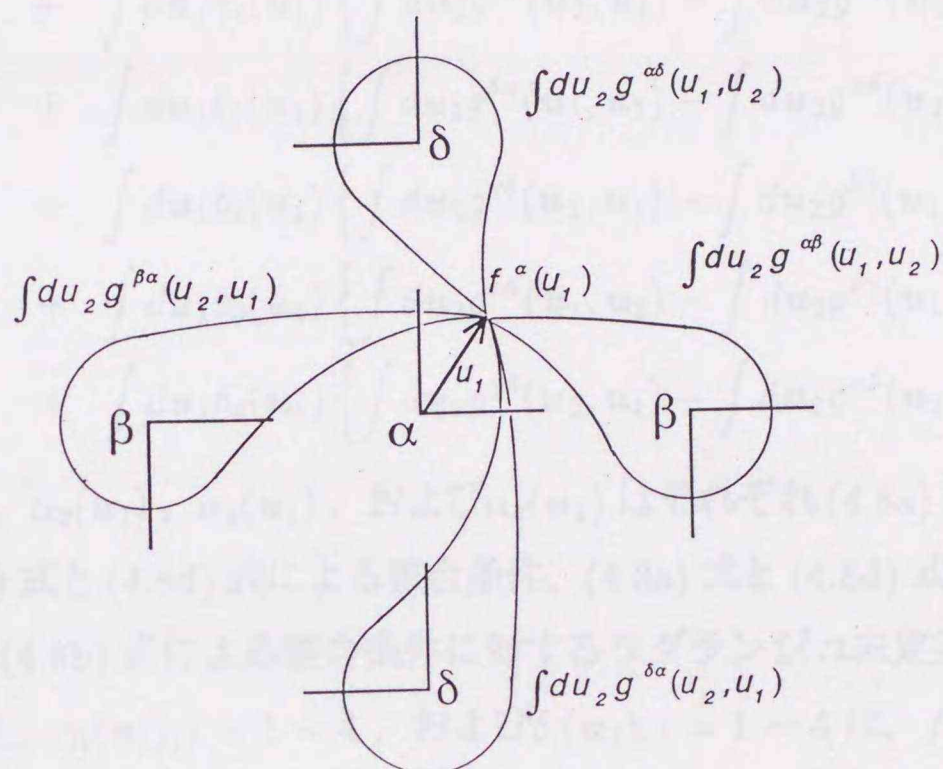


Figure 4.8: Illustration of a consistency condition.

以上の整合条件によるラグランジュ未定乗数項 C_c を次式で定義する.

$$\begin{aligned}
 4C_c \equiv & \int du_1 \alpha_1(u_1) \left\{ \int du_2 g^{\alpha\beta}(u_1, u_2) - \int du_2 g^{\beta\alpha}(u_2, u_1) \right\} \\
 & + \int du_1 \alpha_2(u_1) \left\{ \int du_2 g^{\delta\alpha}(u_2, u_1) - \int du_2 g^{\alpha\delta}(u_1, u_2) \right\} \\
 & + \int du_1 \alpha_3(u_1) \left\{ \int du_2 g^{\alpha\beta}(u_1, u_2) - \int du_2 g^{\alpha\delta}(u_1, u_2) \right\} \\
 & + \int du_1 \alpha_4(u_1) \left\{ \int du_2 g^{\delta\alpha}(u_2, u_1) - \int du_2 g^{\beta\alpha}(u_2, u_1) \right\} \\
 & + \int du_1 \beta_1(u_1) \left\{ \int du_2 g^{\beta\gamma}(u_1, u_2) - \int du_2 g^{\gamma\beta}(u_2, u_1) \right\} \\
 & + \int du_1 \beta_2(u_1) \left\{ \int du_2 g^{\alpha\beta}(u_2, u_1) - \int du_2 g^{\beta\alpha}(u_1, u_2) \right\} \\
 & + \int du_1 \beta_3(u_1) \left\{ \int du_2 g^{\beta\gamma}(u_1, u_2) - \int du_2 g^{\beta\alpha}(u_1, u_2) \right\} \\
 & + \int du_1 \beta_4(u_1) \left\{ \int du_2 g^{\alpha\beta}(u_2, u_1) - \int du_2 g^{\gamma\beta}(u_2, u_1) \right\} \\
 & + \int du_1 \gamma_1(u_1) \left\{ \int du_2 g^{\gamma\delta}(u_1, u_2) - \int du_2 g^{\delta\gamma}(u_2, u_1) \right\} \\
 & + \int du_1 \gamma_2(u_1) \left\{ \int du_2 g^{\beta\gamma}(u_2, u_1) - \int du_2 g^{\gamma\beta}(u_1, u_2) \right\} \\
 & + \int du_1 \gamma_3(u_1) \left\{ \int du_2 g^{\gamma\delta}(u_1, u_2) - \int du_2 g^{\gamma\beta}(u_1, u_2) \right\}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int d\mathbf{u}_1 \gamma_4(\mathbf{u}_1) \left\{ \int d\mathbf{u}_2 g^{\beta\gamma}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) - \int d\mathbf{u}_2 g^{\delta\gamma}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) \right\} \\
& + \int d\mathbf{u}_1 \delta_1(\mathbf{u}_1) \left\{ \int d\mathbf{u}_2 g^{\delta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) - \int d\mathbf{u}_2 g^{\alpha\delta}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) \right\} \\
& + \int d\mathbf{u}_1 \delta_2(\mathbf{u}_1) \left\{ \int d\mathbf{u}_2 g^{\gamma\delta}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) - \int d\mathbf{u}_2 g^{\delta\gamma}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \right\} \\
& + \int d\mathbf{u}_1 \delta_3(\mathbf{u}_1) \left\{ \int d\mathbf{u}_2 g^{\delta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) - \int d\mathbf{u}_2 g^{\delta\gamma}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \right\} \\
& + \int d\mathbf{u}_1 \delta_4(\mathbf{u}_1) \left\{ \int d\mathbf{u}_2 g^{\gamma\delta}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) - \int d\mathbf{u}_2 g^{\alpha\delta}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) \right\}. \quad (4.12)
\end{aligned}$$

ここで, $\alpha_1(\mathbf{u}_1)$, $\alpha_2(\mathbf{u}_1)$, $\alpha_3(\mathbf{u}_1)$, および $\alpha_4(\mathbf{u}_1)$ はそれぞれ (4.8a) 式と (4.8b) 式による整合条件, (4.8c) 式と (4.8d) 式による整合条件, (4.8a) 式と (4.8d) 式による整合条件, および (4.8c) 式と (4.8b) 式による整合条件に対するラグランジュ未定乗数である. 同様に, $\beta_i(\mathbf{u}_1); i = 1 \sim 4$, $\gamma_i(\mathbf{u}_1); i = 1 \sim 4$, および $\delta_i(\mathbf{u}_1); i = 1 \sim 4$ は, $f^\beta(\mathbf{u}_1)$, $f^\gamma(\mathbf{u}_1)$, および $f^\delta(\mathbf{u}_1)$ に関するラグランジュ未定乗数で, $f^\alpha(\mathbf{u}_1)$ のものと同様な関係にある. これらのラグランジュ未定乗数において, (4.2a) 式と (4.2b) 式により次式の関係が成り立つ.

$$\alpha_1(\mathbf{u}_1) = \beta_1(\mathbf{u}_1) = \gamma_1(\mathbf{u}_1) = \delta_1(\mathbf{u}_1) \quad (4.13a)$$

$$\alpha_2(\mathbf{u}_1) = \beta_2(\mathbf{u}_1) = \gamma_2(\mathbf{u}_1) = \delta_2(\mathbf{u}_1) \quad (4.13b)$$

$$\alpha_3(\mathbf{u}_1) = \beta_3(\mathbf{u}_1) = \gamma_3(\mathbf{u}_1) = \delta_3(\mathbf{u}_1) \quad (4.13c)$$

$$\alpha_4(\mathbf{u}_1) = \beta_4(\mathbf{u}_1) = \gamma_4(\mathbf{u}_1) = \delta_4(\mathbf{u}_1) \quad (4.13d)$$

従って, (4.12) 式のラグランジュ未定乗数 C_c は

$$\begin{aligned}
C_c &= \int d\mathbf{u}_1 \alpha_1(\mathbf{u}_1) \left\{ \int d\mathbf{u}_2 g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) - \int d\mathbf{u}_2 g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) \right\} \\
&+ \int d\mathbf{u}_1 \alpha_2(\mathbf{u}_1) \left\{ \int d\mathbf{u}_2 g^{\delta\alpha}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) - \int d\mathbf{u}_2 g^{\alpha\delta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \right\} \\
&+ \int d\mathbf{u}_1 \alpha_3(\mathbf{u}_1) \left\{ \int d\mathbf{u}_2 g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) - \int d\mathbf{u}_2 g^{\alpha\delta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \right\} \\
&+ \int d\mathbf{u}_1 \alpha_4(\mathbf{u}_1) \left\{ \int d\mathbf{u}_2 g^{\delta\alpha}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) - \int d\mathbf{u}_2 g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_2, \mathbf{u}_1) \right\} \quad (4.14)
\end{aligned}$$

となる. 上式をさらに $g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ と $g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ の2組の確率変数で書き表すと

$$\begin{aligned}
C_c &= \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 \{ \alpha_1(\mathbf{u}_1) + \alpha_2(\mathbf{u}_2) + \alpha_3(\mathbf{u}_1) + \alpha_4(\mathbf{u}_2) \} g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \\
&- \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 \{ \alpha_1(\mathbf{u}_2) + \alpha_2(\mathbf{u}_1) + \alpha_3(\mathbf{u}_1) + \alpha_4(\mathbf{u}_2) \} g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2), \quad (4.15)
\end{aligned}$$

となる.

実際には(4.15)式による整合条件は $\alpha_1(u_1)$, $\alpha_2(u_1)$, $\alpha_3(u_1)$ の3つ項で満足させることができるが, 本計算ではさらに第4項の $\alpha_4(u_1)$ を導入した. この追加項により自由エネルギーの最小化における自然逐次法の繰り返し回数が少くなり, 計算速度が早くなる.

内部エネルギー

原子間ポテンシャルとして原子間距離 r の関数である Lennard-Jones 型ポテンシャル,

$$e(r) = e^0 \left\{ \left(\frac{r^0}{r} \right)^8 - 2 \left(\frac{r^0}{r} \right)^4 \right\}, \quad (4.16)$$

を用いる. ここで, e^0 と r^0 はポテンシャル曲線の最小値に対応する値 ($e_{\min} = -e^0$) とその原子間距離である.

内部エネルギー E_N は(4.16)式の原子間ポテンシャルと対クラスターの確率変数を用いて次式のように書き表される.

$$E_N = \frac{N}{4} \left\{ \sum_{pq=\alpha\beta, \beta\gamma, \gamma\delta, \delta\alpha} \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 e(r^{pq}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)) g^{pq}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) + \sum_{qp=\beta\alpha, \gamma\beta, \delta\gamma, \alpha\delta} \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 e(r^{qp}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)) g^{qp}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \right\} \quad (4.17)$$

ここで, N は二次元正方格子の格子点の総数, $r^{pq}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) : (p, q = \alpha, \beta, \gamma, \delta; p \neq q)$ は p 副格子点から $\mathbf{u}_1$ 変位した Pt と q 副格子点から $\mathbf{u}_2$ 変位した Pt との原子間距離を表している.

隣接する変位 $\mathbf{u}_1$ の Pt と変位 $\mathbf{u}_2$ の Pt との原子間距離 r に関して, 本章で採用する図 4.7 のサイクリックな座標系では,

$$r^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = r^{\beta\gamma}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = r^{\gamma\delta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = r^{\delta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \quad (4.18a)$$

$$r^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = r^{\gamma\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = r^{\delta\gamma}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = r^{\alpha\delta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \quad (4.18b)$$

の関係を与える. 従って, こららの関係式と(4.2a)式と(4.2b)式から, 内部エネルギー E_N は $g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ と $g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ の2組の確率変数を用いて次式のように簡単化される.

$$E_N = N \left\{ \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 e(r^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)) g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \right.$$

$$+ \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 e(r^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)) g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \}. \quad (4.19)$$

$\mathbf{u}_1$ の成分を (i, j) , $\mathbf{u}_2$ の成分を (k, l) とした場合, 原子間距離の $r^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ と $r^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ はそれぞれ

$$r^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = \sqrt{[a + (l - i)]^2 + [j + k]^2}, \quad (4.20a)$$

$$r^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) = \sqrt{[a + (k - j)]^2 + [i + l]^2}, \quad (4.20b)$$

と表される. ここで, a は先に定義した二次元正方格子の格子定数である.

基底状態における Pt の変位の安定性は図 4.7 で示した各副格子の Pt をそれぞれ対角線の $[11]$ 方向に変位, すなわち, 回転変位させたときの内部エネルギー変化をもって調べた. その結果を図 4.9 に示す. ここで, 縦軸の内部エネルギーと横軸の変位は (4.16) 式における 2つの係数 e^0 と r^0 で割った値で表してある. e^0 と r^0 は純金属 Pt における Pt-Pt 対の原子間ポテンシャルの係数と仮定している. 純金属 Pt のような fcc をもつ相に対して, e^0 はその凝集エネルギー E_{coh} と $E_{coh} = 6e^0$ の関係にあり, r^0 はその最近接原子間距離である [90Tsu]. 二次元正方格子の格子定数 a は先に述べたように Pt₃Al の L1₂相における最近接原子間距離で, ここでは r^0 で割った値 $a/r^0 = 0.988$ を用いている. なお, $a(=2.7407\text{\AA})$ と $r^0(=2.7748\text{\AA})$ の値はそれぞれ Pt₃Al における L1₂相の格子定数 [85Vil] と純金属 Pt の格子定数 [85Vil] から求めたものである.

図 4.9 からわかるように Pt が格子点 ($|\mathbf{u}|/r^0 = 0$) に存在するよりも回転変位した方が内部エネルギーが低くなり, 基底状態で Pt の回転変位が安定である. 従って, (4.16) 式の原子間ポテンシャルに基づいた (4.19) 式の内部エネルギーは Pt の回転変位を記述することができる. このように回転変位が安定になる理由については, 本節の考察で詳しく述べる.

エントロピー

エントロピー S_N はクラスター変分法 [51Kik] の対近似を用いて表すと

$$\frac{S_N}{k_B N} = \frac{3}{4} \sum_{p=\alpha, \beta, \gamma, \delta} \int d\mathbf{u}_1 L[f^p(\mathbf{u}_1)]$$

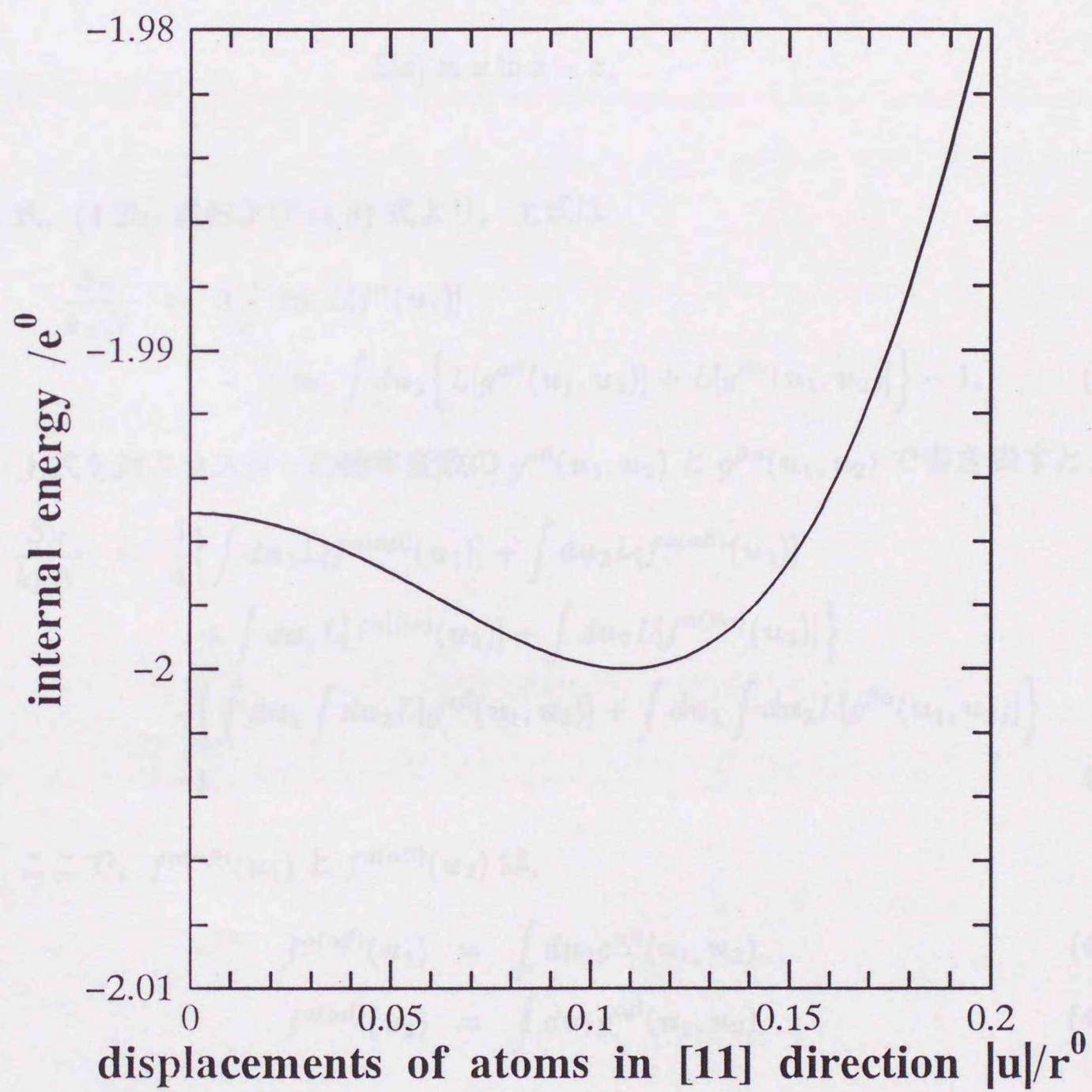


Figure 4.9: Dependence of internal energy on the displacements of atoms in the [11]-direction on each sublattice.

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{4} \left\{ \sum_{pq=\alpha\beta, \beta\gamma, \gamma\delta, \delta\alpha} \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 L[g^{pq}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)] \right. \\
& + \sum_{pq=\beta\alpha, \gamma\beta, \delta\gamma, \alpha\delta} \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 L[g^{qp}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)] \left. \right\} \\
& -1,
\end{aligned} \tag{4.21}$$

と書き表すことができる。ここで、 k_B はボルツマン定数、演算子 L は

$$L[x] \equiv x \ln x - x,$$

である。

(4.2a) 式, (4.2b) 式および (4.3) 式より, 上式は

$$\begin{aligned}
\frac{S_N}{k_B N} &= 3 \int d\mathbf{u}_1 L[f^\alpha(\mathbf{u}_1)] \\
& - \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 \left\{ L[g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)] + L[g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)] \right\} - 1,
\end{aligned} \tag{4.22}$$

となる。上式を対クラスターの確率変数の $g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ と $g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ で書き表すと,

$$\begin{aligned}
\frac{S_N}{k_B N} &= \frac{3}{4} \left\{ \int d\mathbf{u}_1 L[f^{\alpha(\alpha\beta)}(\mathbf{u}_1)] + \int d\mathbf{u}_2 L[f^{\alpha(\alpha\beta)}(\mathbf{u}_2)] \right. \\
& + \int d\mathbf{u}_1 L[f^{\alpha(\beta\alpha)}(\mathbf{u}_1)] + \int d\mathbf{u}_2 L[f^{\alpha(\beta\alpha)}(\mathbf{u}_2)] \left. \right\} \\
& - \left\{ \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 L[g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)] + \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 L[g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)] \right\} \\
& -1,
\end{aligned} \tag{4.23}$$

となる。ここで、 $f^{\alpha(\alpha\beta)}(\mathbf{u}_1)$ と $f^{\alpha(\alpha\beta)}(\mathbf{u}_2)$ は,

$$f^{\alpha(\alpha\beta)}(\mathbf{u}_1) = \int d\mathbf{u}_2 g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2), \tag{4.24a}$$

$$f^{\alpha(\alpha\beta)}(\mathbf{u}_2) = \int d\mathbf{u}_1 g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2), \tag{4.24b}$$

$f^{\alpha(\beta\alpha)}(\mathbf{u}_1)$ と $f^{\alpha(\beta\alpha)}(\mathbf{u}_2)$ は,

$$f^{\alpha(\beta\alpha)}(\mathbf{u}_1) = \int d\mathbf{u}_2 g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2), \tag{4.25a}$$

$$f^{\alpha(\beta\alpha)}(\mathbf{u}_2) = \int d\mathbf{u}_1 g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2), \tag{4.25b}$$

である。

自由エネルギー

(4.19) 式の内部エネルギー E_N と (4.23) 式のエントロピー S_N を用いて, 自由エネルギー F_N は,

$$F_N = E_N - TS_N, \quad (4.26)$$

と表される. ここで, T は絶対温度である.

自由エネルギーの最小化

(4.26) 式の自由エネルギーの最小化の際, この自由エネルギーを便宜上次のように書き直す.

$$\Psi = \frac{\beta F_N}{N}. \quad (4.27)$$

ここで, $\beta = 1/k_B T$ である.

先に述べた規格化条件と整合条件を考慮するために, それぞれのラグランジュ未定乗数項の (4.7) 式と (4.15) 式を上式の Ψ に加える.

$$\Psi = \frac{\beta E_N}{N} - \frac{S_N}{k_B N} + \beta C_c + C_g. \quad (4.28)$$

なお, C_c 項にある β は数式上の便宜を図るために乗じたものである.

平衡状態における Pt の変位は独立変数である対クラスターの確率変数の $g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ と $g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ に関する (4.28) 式の微分が零となる状態を求めることにより決定することができる.

$g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ に関する微分により

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)} &= \beta \varepsilon(r^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)) - \frac{3}{4} \ln [f^{\alpha(\alpha\beta)}(\mathbf{u}_1) f^{\alpha(\alpha\beta)}(\mathbf{u}_2)] + \ln g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \\ &\quad - \beta \lambda^{\alpha\beta} + \{\alpha_1(\mathbf{u}_1) + \alpha_2(\mathbf{u}_2) + \alpha_3(\mathbf{u}_1) + \alpha_4(\mathbf{u}_2)\} \\ &= 0, \end{aligned} \quad (4.29)$$

あるいは

$$\begin{aligned} g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) &= \exp [\beta \lambda^{\alpha\beta}] \exp [-\beta \varepsilon(r^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2))] [f^{\alpha(\alpha\beta)}(\mathbf{u}_1) f^{\alpha(\alpha\beta)}(\mathbf{u}_2)]^{\frac{3}{4}} \\ &\quad \exp [-\alpha_1(\mathbf{u}_1) - \alpha_2(\mathbf{u}_2) - \alpha_3(\mathbf{u}_1) - \alpha_4(\mathbf{u}_2)], \end{aligned} \quad (4.30)$$

が導かれる。

また, $g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)$ の微分により

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi}{\partial g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)} &= \beta \varepsilon(r^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)) - \frac{3}{4} \ln [f^{\alpha(\beta\alpha)}(\mathbf{u}_1) f^{\alpha(\beta\alpha)}(\mathbf{u}_2)] + \ln g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \\ &\quad - \beta \lambda^{\beta\alpha} - \{\alpha_1(\mathbf{u}_2) + \alpha_2(\mathbf{u}_1) + \alpha_3(\mathbf{u}_1) + \alpha_4(\mathbf{u}_2)\} \\ &= 0, \end{aligned} \quad (4.31)$$

あるいは,

$$\begin{aligned} g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) &= \exp [\beta \lambda^{\beta\alpha}] \exp [-\beta \varepsilon(r^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2))] [f^{\alpha(\beta\alpha)}(\mathbf{u}_1) f^{\alpha(\beta\alpha)}(\mathbf{u}_2)]^{\frac{3}{4}} \\ &\quad \exp [\alpha_1(\mathbf{u}_2) + \alpha_2(\mathbf{u}_1) + \alpha_3(\mathbf{u}_1) + \alpha_4(\mathbf{u}_2)], \end{aligned} \quad (4.32)$$

が導かれる。これらの関係式が成り立つとき,

$$\begin{aligned} \Psi &= \Psi - \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \frac{\partial \Psi}{\partial g^{\alpha\beta}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)} \\ &\quad - \int d\mathbf{u}_1 \int d\mathbf{u}_2 g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2) \frac{\partial \Psi}{\partial g^{\beta\alpha}(\mathbf{u}_1, \mathbf{u}_2)} \\ &= \beta \{ \lambda^{\alpha\beta} + \lambda^{\beta\alpha} \}, \end{aligned} \quad (4.33)$$

となり, 1 格子点当たりの自由エネルギーは次式で表される。

$$\frac{F_N}{N} = \lambda^{\alpha\beta} + \lambda^{\beta\alpha} \quad (4.34)$$

実際の計算では式中の積分記号を総和記号に置き換えて計算する。すなわち, 格子点のまわりに Pt が変位できる候補点を定める。本章では, 格子点を中心とした 11×11 の候補点を仮定し, これらの候補点の間隔として $0.03 \times r^0$ の値を選ぶこととする。

4.3.3 計算結果

無変位相と回転変位相における Pt の分布

温度 $0.06 (= k_B T / e^0)$ での無変位相と回転変位相における格子点付近の Pt の分布として, 点クラスターの確率変数 $f^\alpha(\mathbf{u})$ をそれぞれ図 4.10 と図 4.11 に示す。これらの計算結果は先に述べたように二次元正方格子の格子定数 a を Pt₃Al(L1₂相) の格子定数 ($a/r^0 = 0.988$)

に固定して行ったものである。ここで、 r^0 は純金属 Pt における最近接原子間距離である。それぞれの図において、横軸と縦軸は格子点を 0 とした原子位置を表す座標で、その単位距離は $0.03 \times r^0$ である。図中の数値は 11×11 個の原子位置の候補点における $f^\alpha(u)$ の値を表し、これらの値を等高線の形で表したものを同下図に示す。 $f^\beta(u)$, $f^\gamma(u)$ および $f^\delta(u)$ は、 $f^\alpha(u)$ と等価な分布をもち、それぞれは図 4.7 のサイクリックな座標系で表されるように 90 度回転している。

無変位相における $f^\alpha(u)$ の分布は、図 4.10 に見られるようにその最大ピーク位置が格子点上にあり、格子点から遠ざかるにつれて $f^\alpha(u)$ の値が緩やかに減少し、あたかも熱振動による分布のような様相を示している。それに対して回転変位相では、 $f^\alpha(u)$ の最大ピーク位置が図 4.11 の矢印で示すように格子点から [11] 方向にずれたところにあり、その分布が無変位相に比べ鋭くなっている。このような回転変位相における Pt の分布は DO_c 相 (DO'_c 相) の Pt-Pt 格子面における Pt の回転変位を表している。この温度 ($k_B T/e^0 = 0.06$) は、無変位相よりも回転変位相の自由エネルギーが低く、以下に述べる変態温度以下に対応している。

回転変位相—無変位相間における相変態

回転変位相と無変位相の自由エネルギー差 ($F^{or} - F^{dis}$) の温度依存性を図 4.12 に示す。点線の基準のエネルギーが無変位相の自由エネルギーに相当し、実線が無変位相に対する回転変位相の自由エネルギー差である。横軸の温度は Lennard-Jones 型ポテンシャルの係数の e^0 で割った $k_B T/e^0$ である。また、純金属 Pt の凝集エネルギー [86Kit] から求めた Pt-Pt 対の $e^0 (=94\text{KJ/mol})$ を用いて書き直した温度をグラフの上部に表す。回転変位相の自由エネルギーは温度が低い場合には無変位相よりも低く、温度が高くなるにつれてその自由エネルギー差が縮まり、約 0.09 の温度で無変位相の自由エネルギーと等しくなっている。このとき、次に述べるように回転変位相における Pt の分布が無変位相の分布と等しくなっている。すなわち、回転変位相から無変位相に相変態している。

回転変位相における Pt の分布の温度依存性を $f^\alpha(u)$ の等高線を用いて図 4.13 に示す。低温における分布では、その最大ピーク位置が格子点から [11] 方向にずれたところにあり、分布の形状が最大ピークを中心に鋭く、明らかに Pt が変位している。温度が高くな

(a)

$j \backslash i$	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
5	.001	.003	.004	.004	.004	.005	.004	.004	.004	.003	.001
4	.003	.005	.007	.009	.009	.009	.009	.009	.007	.005	.003
3	.004	.007	.010	.011	.012	.012	.012	.011	.010	.007	.004
2	.004	.009	.011	.013	.013	.013	.013	.013	.011	.009	.004
1	.004	.009	.012	.013	.013	.013	.013	.013	.012	.009	.004
0	.005	.009	.012	.013	.013	.013	.013	.013	.012	.009	.005
-1	.004	.009	.012	.013	.013	.013	.013	.013	.012	.009	.004
-2	.004	.009	.011	.013	.013	.013	.013	.013	.011	.009	.004
-3	.004	.007	.010	.011	.012	.012	.012	.011	.010	.007	.004
-4	.003	.005	.007	.009	.009	.009	.009	.009	.007	.005	.003
-5	.001	.003	.004	.004	.004	.005	.004	.004	.004	.003	.001

(b)

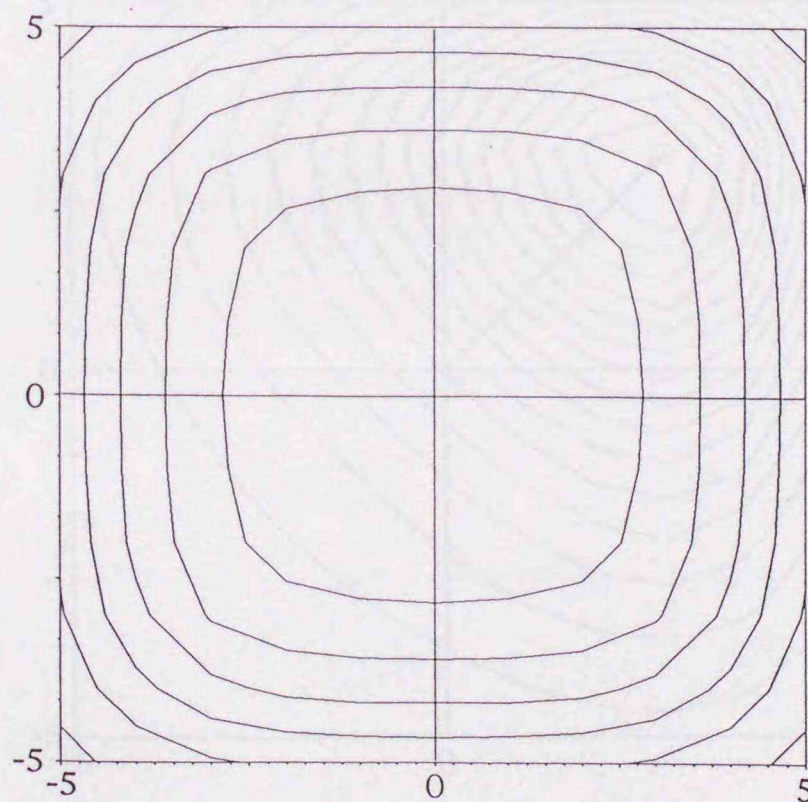


Figure 4.10: Point probability function for a phase without orderly displaced atoms. $a/r^0 = 0.988$. $k_B T/e^0 = 0.06$. (a) Point probability functions on 11×11 - discrete points around an α -sublattice point, the distance between neighbor points is $0.03r^0$. (b) A contour map of fig.(a).

(a)

$j \backslash i$	-5	-4	-3	-2	-1	0	1	2	3	4	5
5	.001	.002	.003	.004	.006	.009	.012	.014	.014	.011	.006
4	.001	.003	.005	.008	.011	.016	.021	.025	.026	.021	.011
3	.001	.003	.006	.009	.013	.019	.025	.031	.032	.026	.014
2	.001	.003	.005	.008	.012	.017	.023	.029	.031	.025	.014
1	.001	.002	.004	.007	.010	.014	.019	.023	.025	.021	.012
0	.001	.002	.003	.005	.007	.010	.014	.017	.019	.016	.009
-1	.001	.001	.002	.003	.005	.007	.010	.012	.013	.011	.006
-2	.000	.001	.002	.002	.003	.005	.007	.008	.009	.008	.004
-3	.000	.001	.001	.002	.002	.003	.004	.005	.006	.005	.003
-4	.000	.000	.001	.001	.001	.002	.002	.003	.003	.003	.002
-5	.000	.000	.000	.000	.001	.001	.001	.001	.001	.001	.001

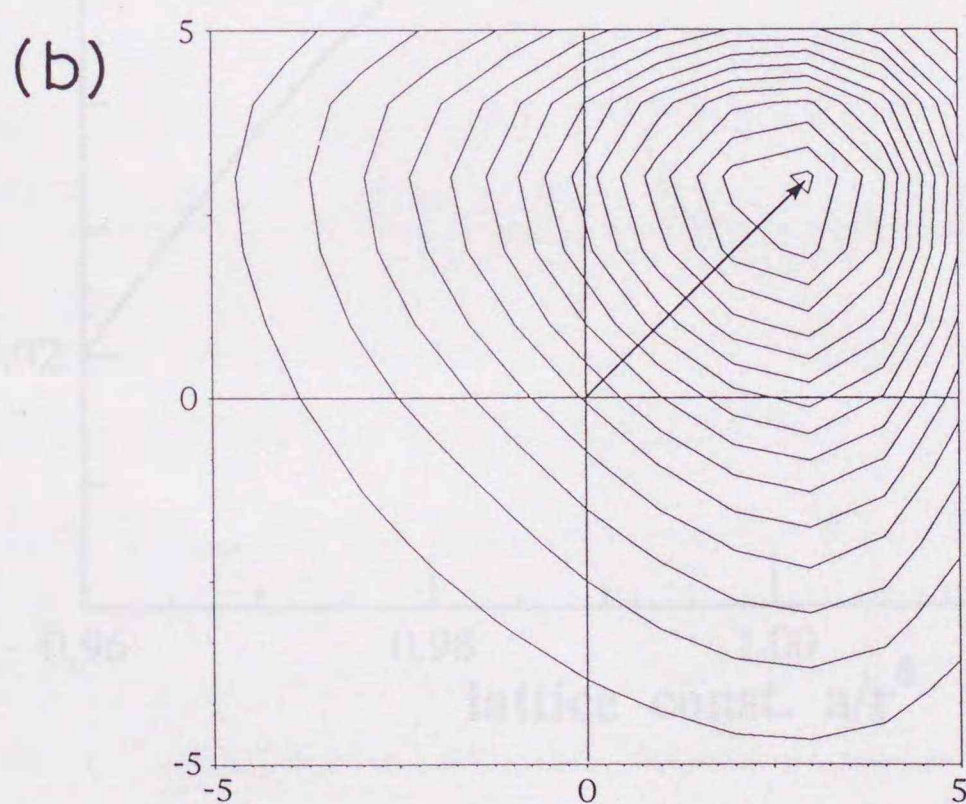


Figure 4.11: Point probability function for a phase with orderly displaced atoms. $a/r^0 = 0.988$. $k_B T/e^0 = 0.06$. The arrangement in this figure is same as that in Figure 4.10. An arrow from a lattice point indicates the position of the maximum point probability function.

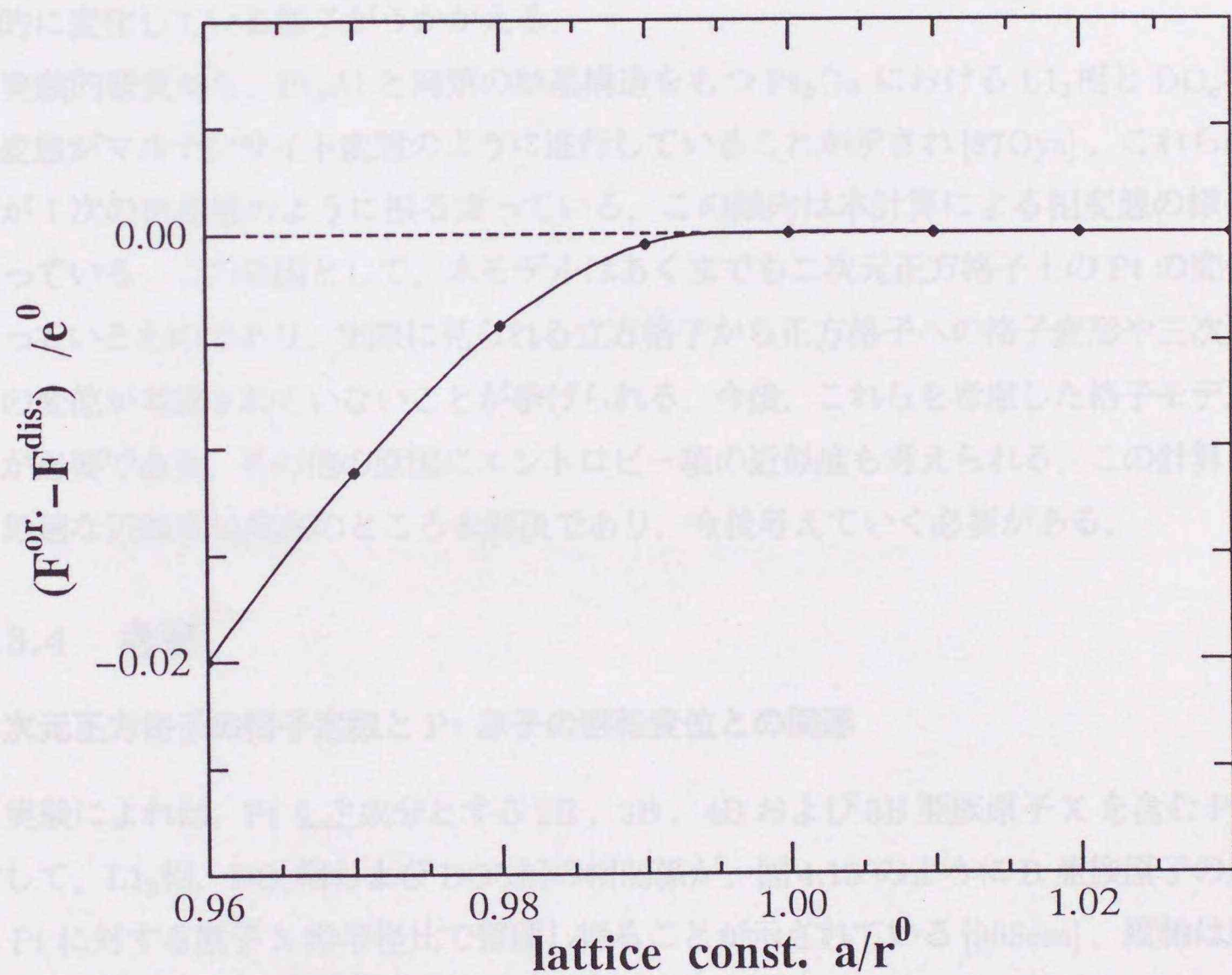


Figure 4.12: Temperature dependence of the free energy of a phase with orderly displaced atoms. The reference energy is the free energy of a phase without orderly displaced atoms.

るとその分布が広がっている。0.09 の温度に近づくと $f^{\alpha}(u)$ が急激に無変位相の分布に変化し、0.09 の温度で最大ピーク位置が格子点上にある無変位相の分布となる。

この相変態の様子をさらに詳しく見るために、図 4.13 における [11] 方向での $f^{\alpha}(u)$ をプロットしたものを図 4.14(a) に示す。ここで、横軸の値は変位 $u(i, i)$ の i を表し、 $i = 0$ のときが格子点の位置に対応する。図中の数値は換算温度 ($k_B T / e^0$) を表している。低温では、温度変化による最大ピーク位置の変化があまり見られないが、温度 0.08 から 0.09 にかけて急激な変化が生じている。この 0.08 から 0.09 の温度における拡大図を図 4.14(b) に示す。この僅かな温度域で回轉變位相の $f^{\alpha}(u)$ の分布が無変位相の $f^{\alpha}(u)$ の分布に連続的に変化している様子がうかがえる。

実験的研究から、Pt₃Al と同類の結晶構造をもつ Pt₃Ga における L1₂相と DO_c相間の相変態がマルテンサイト変態のように進行していることが示され [87Oya]，これらの相変態が 1 次の相変態のように振る舞っている。この傾向は本計算による相変態の様子と異なっている。この原因として、本モデルはあくまでも二次元正方格子上的 Pt の変位の取扱っているものであり、実際に見られる立方格子から正方格子への格子変形や三次元方向への変位が考慮されていないことが挙げられる。今後、これらを考慮した格子モデルの構築が必要である。その他の原因にエントロピー項の近似度も考えられる。この計算における最適な近似度は現在のところ未解決であり、今後考えていく必要がある。

4.3.4 考察

二次元正方格子の格子定数と Pt 原子の回轉變位との関連

実験によれば、Pt を主成分とする 2B，3B，4B および 5B 亜族原子 X を含む Pt₃X に対して、L1₂相、DO_c相および DO'_c相の相関係が、図 4.15 のように B 亜族原子の族番号と Pt に対する原子 X の半径比で整理し得ることが示されている [90Sem]。縦軸は原子 X の族番号を表し、この族番号が増すほど価電子数が増すものと解釈できる。また、横軸の半径比が小さくなるほど原子 X の半径 R_X が Pt の半径 R_{Pt} よりも小さくなる。この関係より、原子 X の価電子数が多いほど、また原子 X の原子半径が小さいほど L1₂相に対する DO_c相および DO'_c相の相安定性が増す傾向にあることがわかる。このような領域の原子 X として Si，Ge，Al，Ga が相当する。一方、原子 X が 2B 亜族原子の Zn や Mg

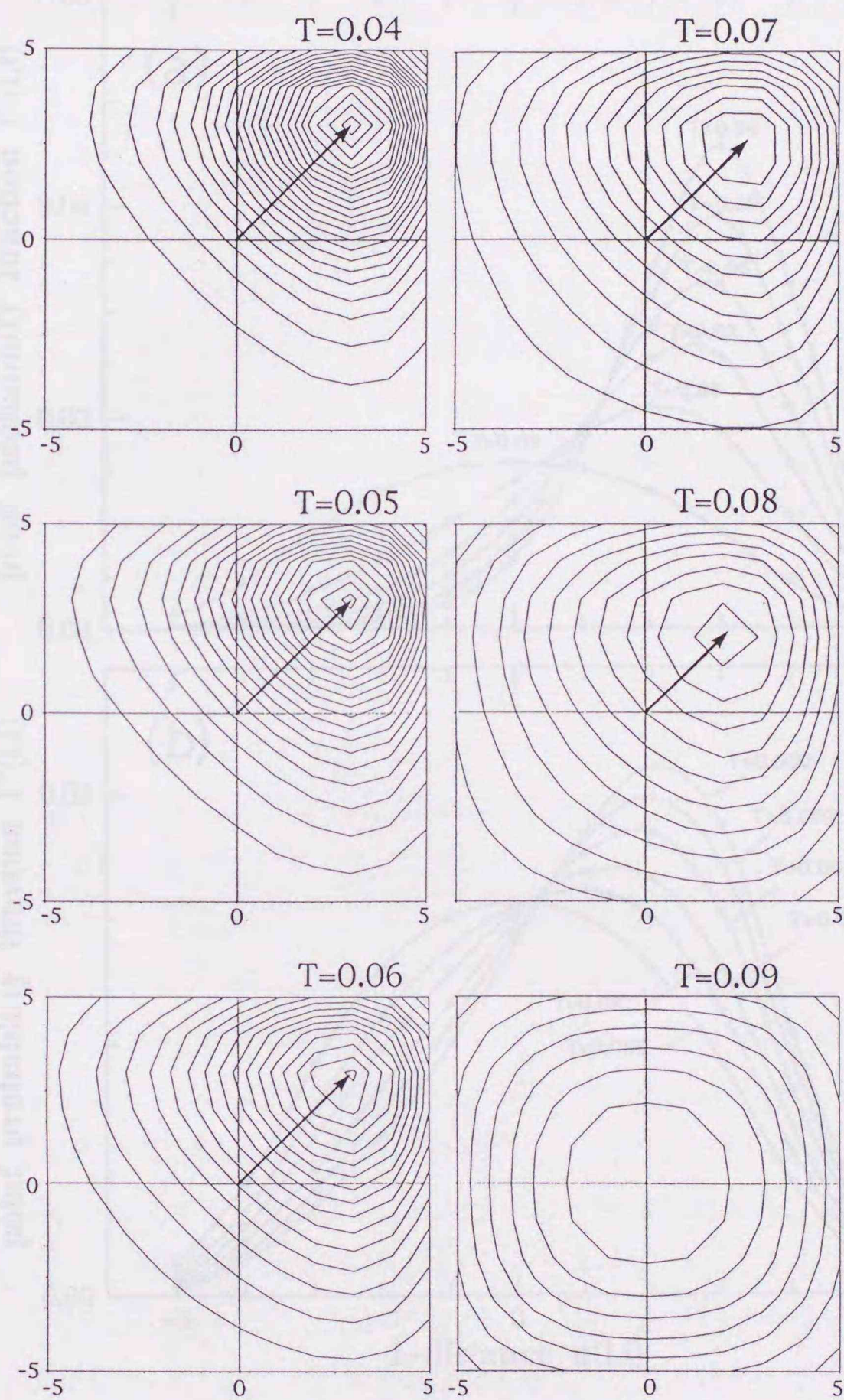


Figure 4.13: Temperature dependence of point probability functions (contour map).

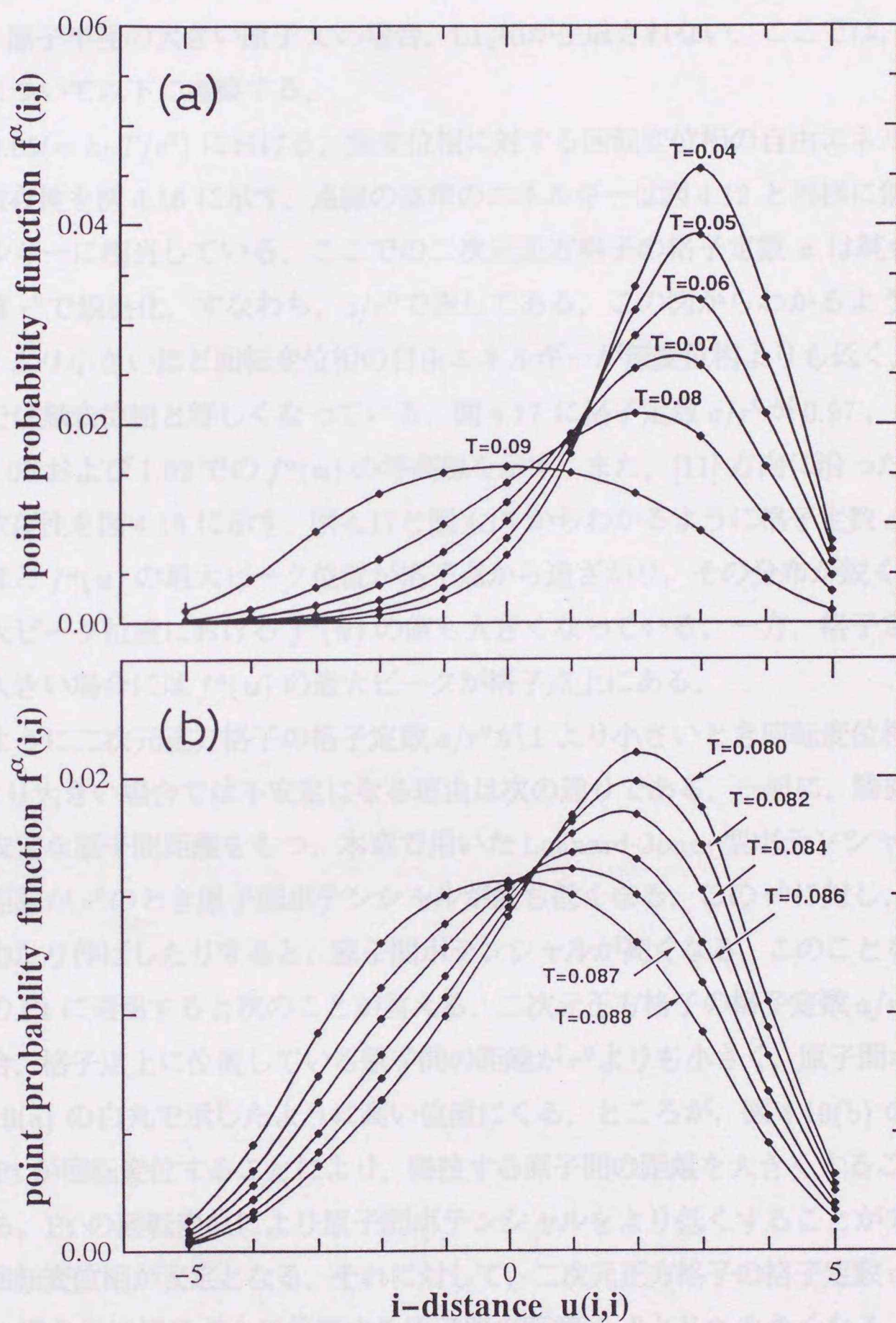


Figure 4.14: Temperature dependence of point probability functions ([11]-direction). (a) $k_B T / e^0 = 0.04 \sim 0.09$, (b) $k_B T / e^0 = 0.08 \sim 0.88$.

であったり、原子半径がPtよりも大きいSn, Pb, Inなどの場合にはL1₂相が安定となる。さらに、原子半径の大きい原子Xの場合、L1₂相が生成されない。ここでは、このサイズの因子について以下に考察する。

温度 $0.05(=k_B T/e^0)$ における、無変位相に対する回轉變位相の自由エネルギー差の格子定数依存性を図4.16に示す。点線の基準のエネルギーは図4.12と同様に無変位相の自由エネルギーに相当している。ここでの二次元正方格子の格子定数 a は純金属Ptの原子間距離 r^0 で規格化、すなわち、 a/r^0 で表してある。この図からわかるように格子定数 a/r^0 が1より小さいほど回轉變位相の自由エネルギーが無変位相よりも低く、1より大きい場合では無変位相と等しくなっている。図4.17に格子定数 a/r^0 が0.97, 0.98, 0.99, 1.00, 1.01 および 1.02 での $f^a(u)$ の等高線を示す。また、[11] 方向に沿った $f^a(u)$ の格子定数依存性を図4.18に示す。図4.17と図4.18からわかるように格子定数 a/r^0 が1より小さいほど $f^a(u)$ の最大ピーク位置が格子点から遠ざかり、その分布が鋭くなる。また、その最大ピーク位置における $f^a(u)$ の値も大きくなっている。一方、格子定数 a/r^0 が1よりも大きい場合には $f^a(u)$ の最大ピークが格子点上にある。

このように二次元正方格子の格子定数 a/r^0 が1より小さいとき回轉變位相が安定になり、1より大きい場合では不安定になる理由は次の通りである。一般に、隣接する原子と原子は安定な原子間距離をもつ。本章で用いたLennard-Jones型ポテンシャルも同様に、原子間距離が r^0 のとき原子間ポテンシャルが最も低くなる。この r^0 に対し、原子間の距離を縮めたり伸ばしたりすると、原子間ポテンシャルが高くなる。このことを二次元正方格子上のPtに適用すると次のことが言える。二次元正方格子の格子定数 a/r^0 が1より小さい場合、格子点上に位置している原子間の距離が r^0 よりも小さく、原子間ポテンシャルは図4.19(a)の白丸で示したように高い位置にくる。ところが、図4.19(b)のように格子点からPtが回轉變位することにより、隣接する原子間の距離を大きくすることができる。すなわち、Ptの回轉變位により原子間ポテンシャルをより低くすることができる。その結果、回轉變位相が安定となる。それに対して、二次元正方格子の格子定数 a/r^0 が1よりも大きい場合には格子点上に位置する原子間の距離は r^0 よりも大きくなる。このとき格子点からのPtの回轉變位はその原子間の距離をさらに大きくするために、その変位はエネルギー的に不利な状態となる。従って、Ptは変位せず、格子点に留まろうとする。い

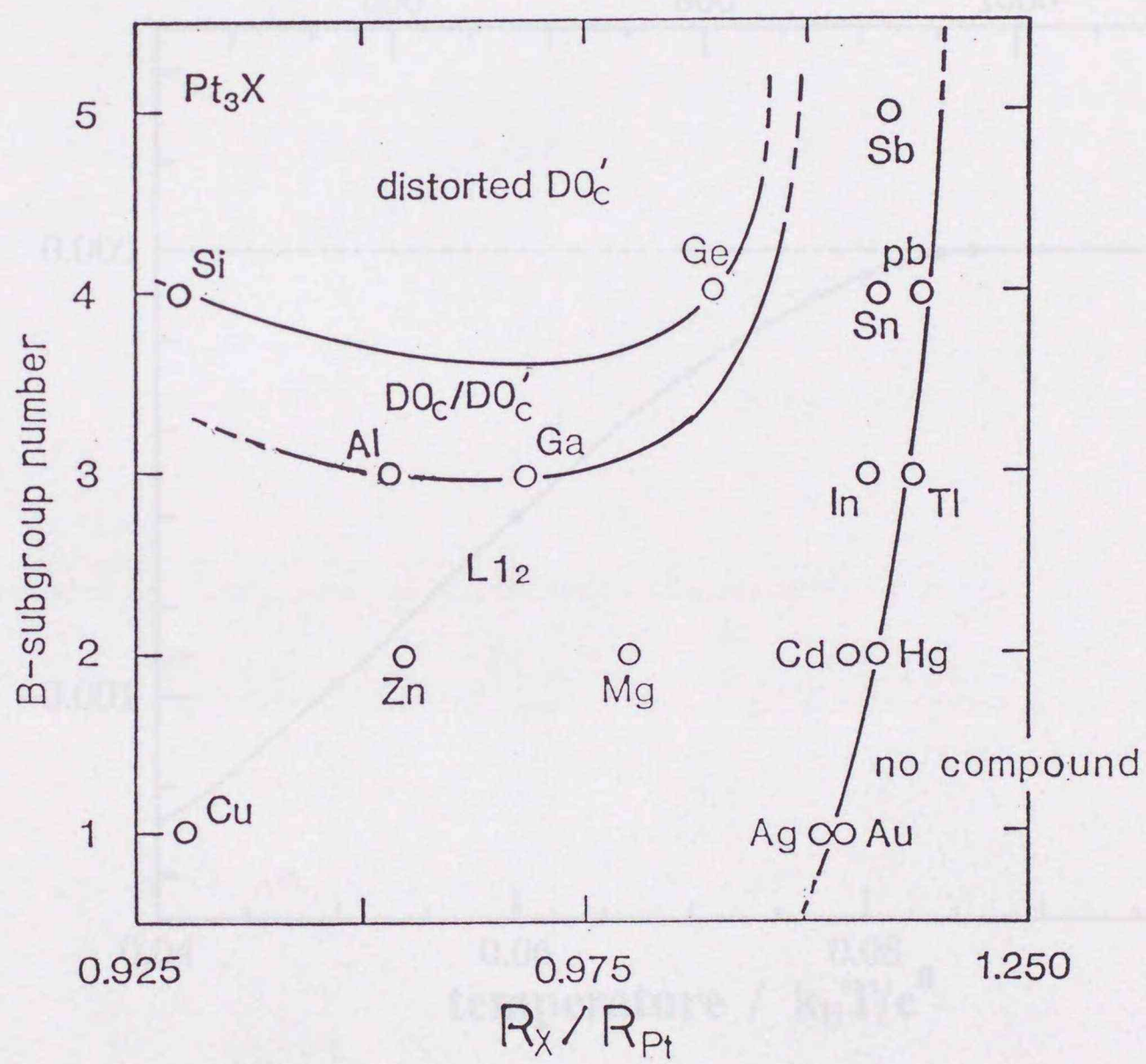


Figure 4.15: Relation between B-subgroup number and atomic radius ratio for Pt-based alloys.

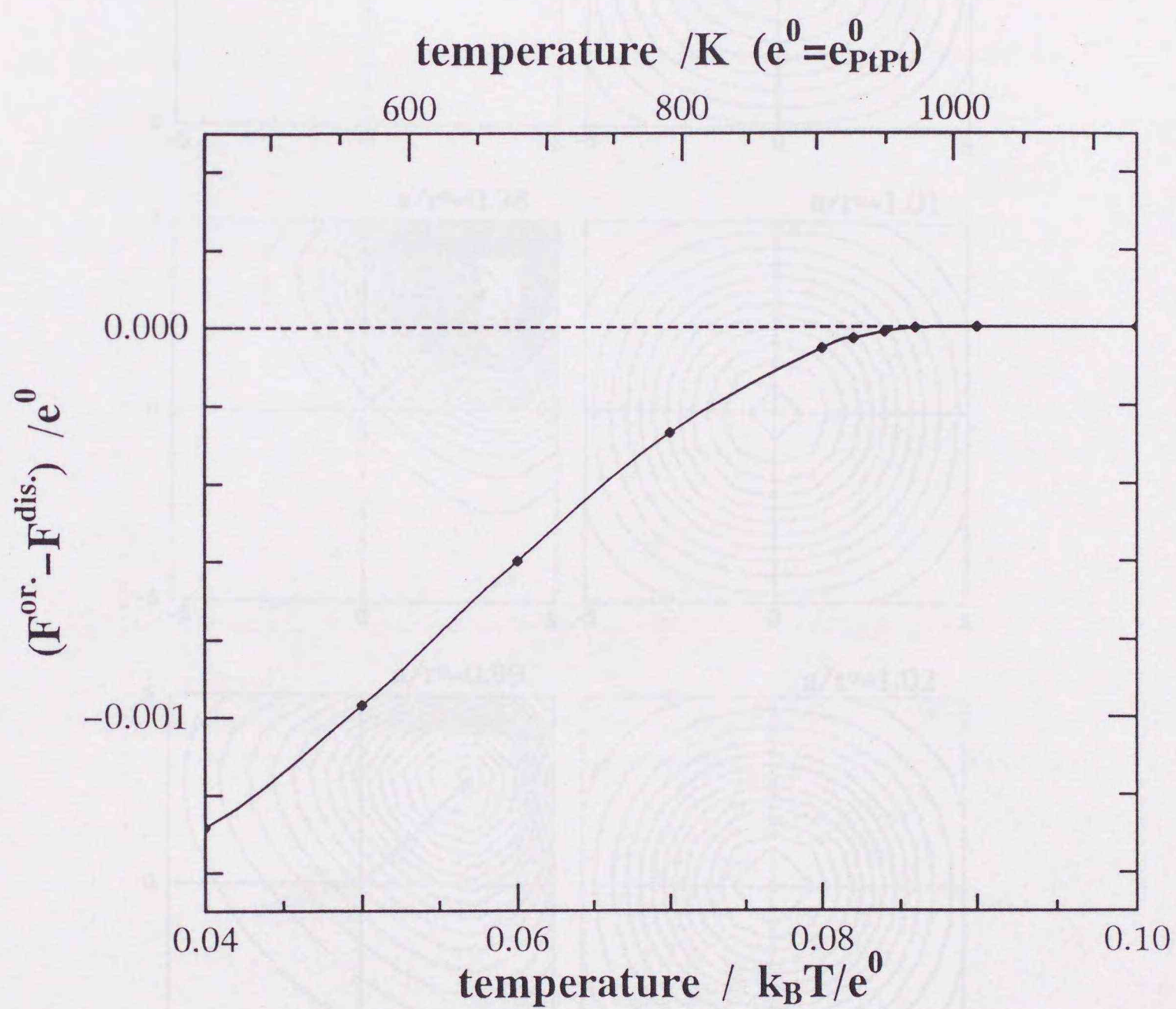


Figure 4.16: Dependence of the free energy of a phase with orderly displaced atoms on lattice parameter, a/r^0 . $k_B T / e^0 = 0.05$. The reference energy is the free energy of a phase without orderly displaced atoms.

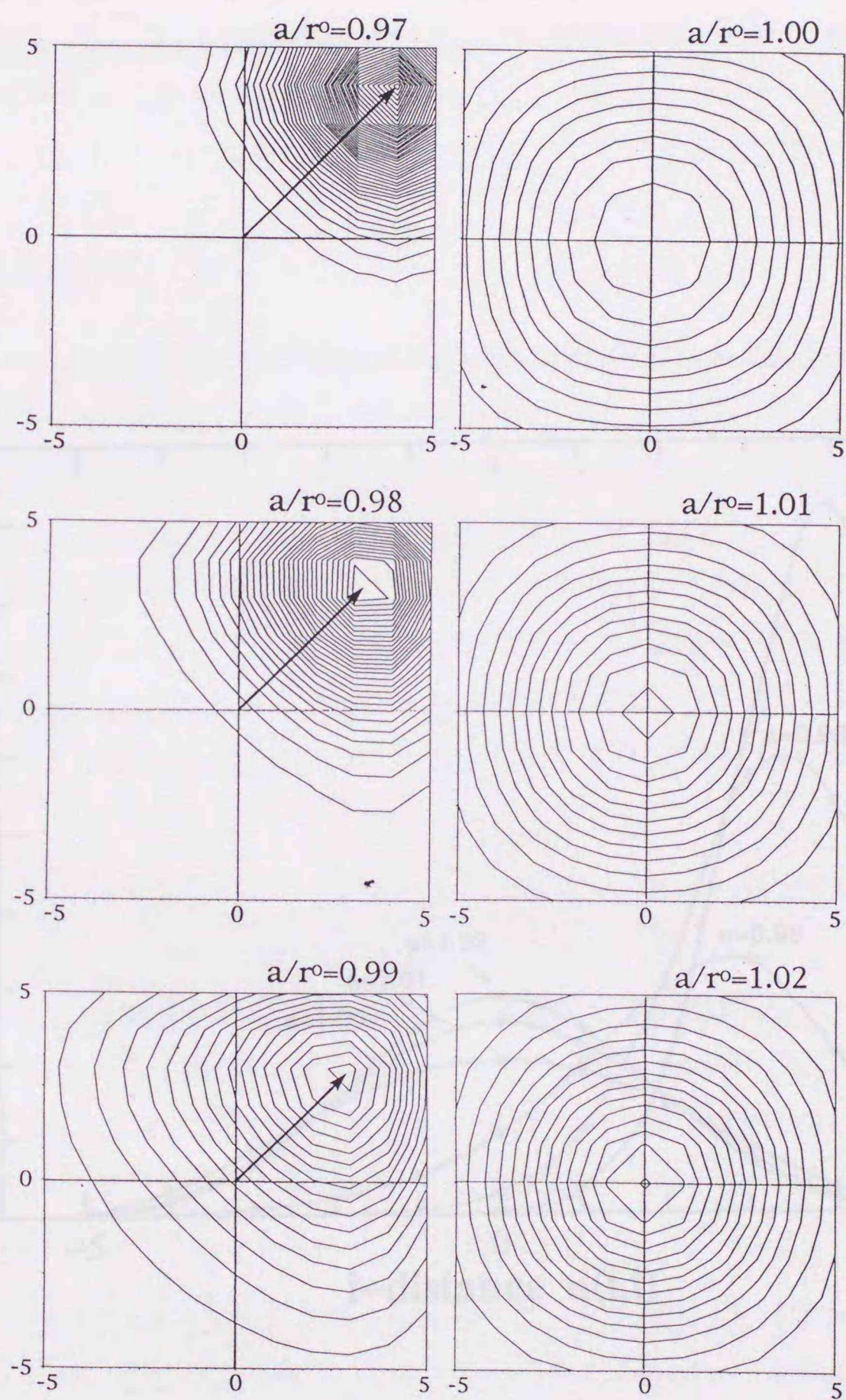


Figure 4.17: Dependence of point probability functions (contour map) on lattice parameter, a/r^0 .

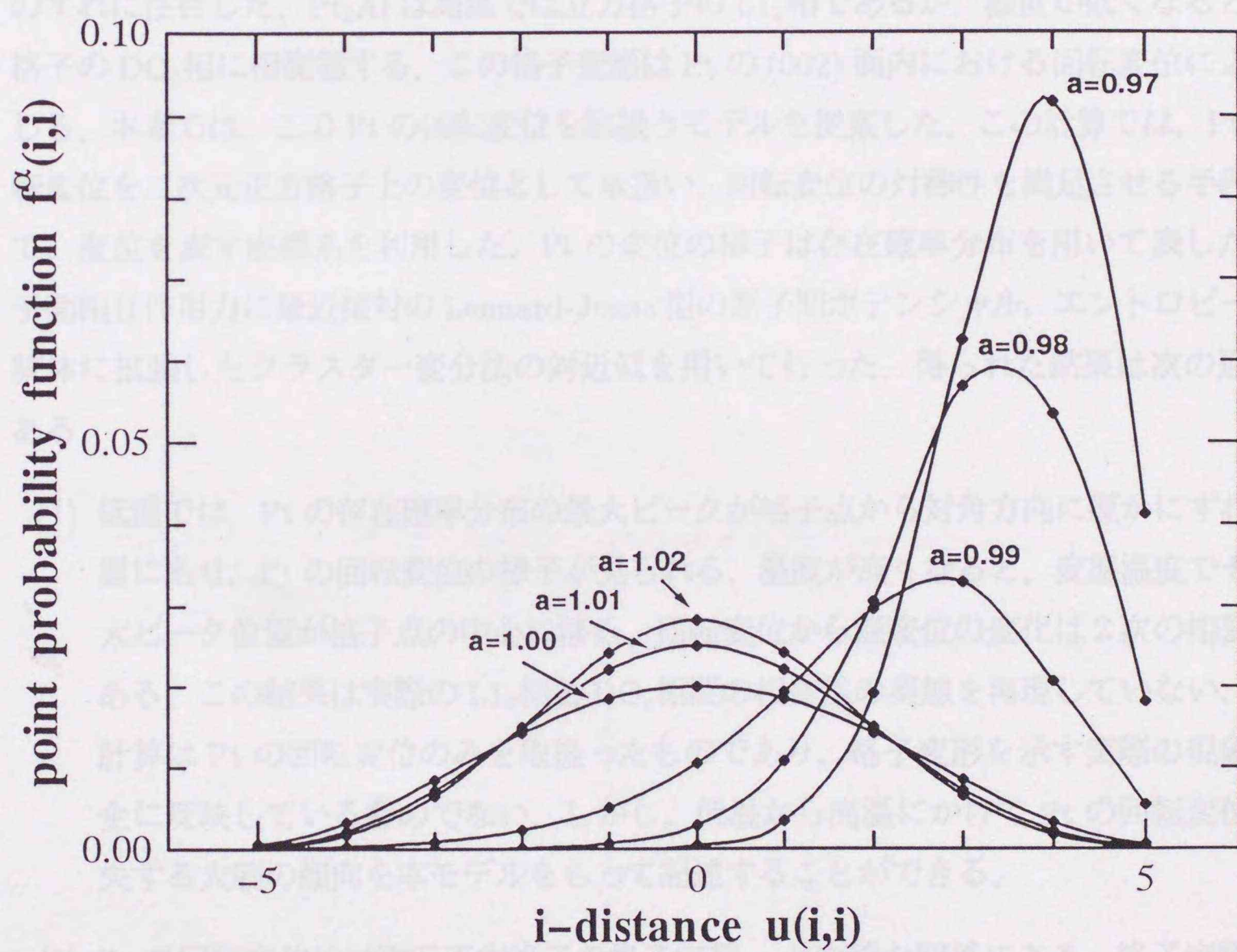


Figure 4.18: Dependence of point probability functions ([11]-direction) on lattice parameter, a/r^0 .

わゆる無変位相の状態がエネルギー的に安定となる。

以上のように、Pt の回転変位は格子定数 a/r^0 と密接な関係をもち、格子定数 a/r^0 が 1 より小さい場合のみに回転変位が生じる。このことは定性的であるが図 4.15 で説明した L1₂相、DO_c相および DO'_c相の相間関係におけるサイズの因子の効果を説明している。

4.4 おわりに

本章は、Pt₃Al を対象とし、原子の規則的変位に伴って生じる立方格子から正方格子へのずれに注目した。Pt₃Al は高温では立方格子の L1₂相であるが、温度が低くなると正方格子の DO_c相に相変態する。この格子変形は Pt の (002) 面内における回転変位により生じる。本章では、この Pt の回転変位を取扱うモデルを提案した。この計算では、Pt の回転変位を二次元正方格子上の変位として取扱い、回転変位の対称性を満足させる手段として、変位を表す座標系を利用した。Pt の変位の様子は存在確率分布を用いて表した。原子間相互作用力に最近接対の Lennard-Jonse 型の原子間ポテンシャル、エントロピーに連続体に拡張したクラスター変分法の対近似を用いて行った。得られた結果は次の通りである。

- (1) 低温では、Pt の存在確率分布の最大ピークが格子点から対角方向に僅かにずれた位置にあり、Pt の回転変位の様子が見られる。温度が高くなると、変態温度でその最大ピーク位置が格子点の中心に移る。回転変位から無変位の変化は 2 次の相変態である。この結果は実際の L1₂相と DO_c相間の相変態の実態を再現していない。この計算は Pt の回転変位のみを取扱ったものであり、格子変形を示す実際の現象を完全に反映しているものでない。しかし、低温から高温にかけて Pt の回転変位が消失する大筋の傾向を本モデルをもって記述することができる。
- (2) Pt の回転変位は二次元正方格子の格子定数 a と密接な関係にある。格子定数 a が Pt-Pt 対の平衡原子間距離 r^0 より小さい場合 ($a/r^0 < 1$)、回転変位した状態は安定となる。これは Pt の回転変位により隣接間にある原子間距離が広がり、内部エネルギーが減少するためである。逆に、 a が r^0 よりも大きい場合 ($a/r^0 > 1$) では、回転変位は内部エネルギーを増加させるために生じない。

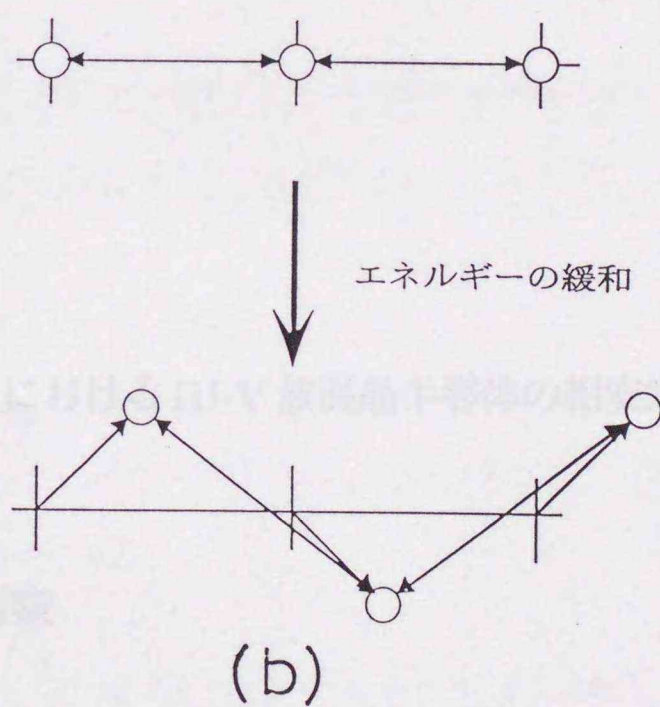
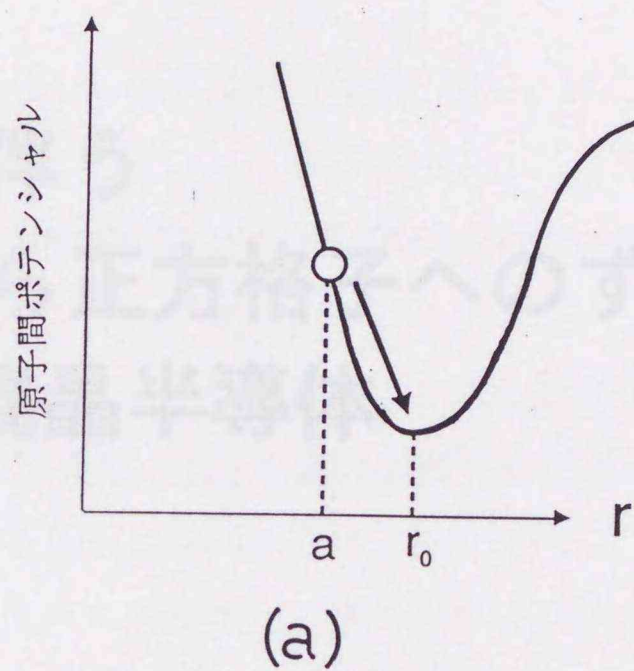


Figure 4.19: (a) An interatomic potential as a function of atomic distance. (b) Illustration of displacements of atoms.

5.1 はじめに

第 5 章

外部拘束に伴う
立方格子から正方格子へのずれ
; III-V 族混晶半導体

5.1 はじめに

5.2 III-V 族混晶半導体における相分離と規則化

5.3 バルク状態における III-V 族混晶半導体の相安定性

5.3.1 計算方法

5.3.2 計算結果

5.3.3 考察

5.4 基板の弾性拘束下における III-V 族混晶半導体の相安定性

5.4.1 計算方法

5.4.2 計算結果と考察

5.5 おわりに

5.1 はじめに

前章までの自発的な立方格子からのずれの現象と対照的に、本章では、外部拘束による立方格子から正方格子へのずれを対象とする。ここでは、III-V 族混晶半導体を取り上げる。

本章で対象とする (Ga,In)As などの擬二元系の III-V 族混晶半導体はバルク状態では相分離型の相安定性を示す。この材料は一般に基板上にエピタキシャル成長させた薄膜 (エピタキシャル層) として使用されている。このエピタキシャル層では基板からの弾性拘束を受け、立方格子の結晶が正方格子に変形している。このときバルク状態で相分離したものが単相の固溶体になったり、さらに規則相が出現したりするなど興味深い問題がある。

このように相反する性格をもつ III-V 族混晶半導体に対し、本章では、12 種類の系を対象にバルク状態における相安定性の包括的な解析を行う。また、相分離の起源と規則相形成の可能性を、各相の生成エネルギーを弾性エネルギーと化学エネルギーの寄与に分離して考察する。この計算には、後で述べるように fcc 二元系合金の計算手法を適用できることから、第1章で述べた非経験的手法に基づいて行う。原子間相互作用力には四体までの有効相互作用力、配置エントロピーにはクラスター変分法の四面体-八面体近似を用いる。

一方、基板上的エピタキシャル層に対しては、相安定性に及ぼす基板からの弾性拘束の効果調べる。この計算には、基板の弾性拘束によって生じる格子変形に要する歪エネルギーを弾性論により求める。そして、この歪エネルギーを正則体近似に取り入れ、基板の弾性拘束下における相安定性を解析する。

以下本章では、III-V 族混晶半導体の相分離と規則化について言及し、バルク状態における III-V 族混晶半導体の相安定性と基板の弾性拘束下における III-V 族混晶半導体の相安定性についてそれぞれ述べる。

5.2 III-V 族混晶半導体における相分離と規則化

ここでは、図 5.1 に示すように III 族 (あるいは V 族) の A 原子と B 原子、V 族 (あるいは III 族) の C 原子からなる擬二元系の III-V 族混晶半導体を対象とする。この結晶構造

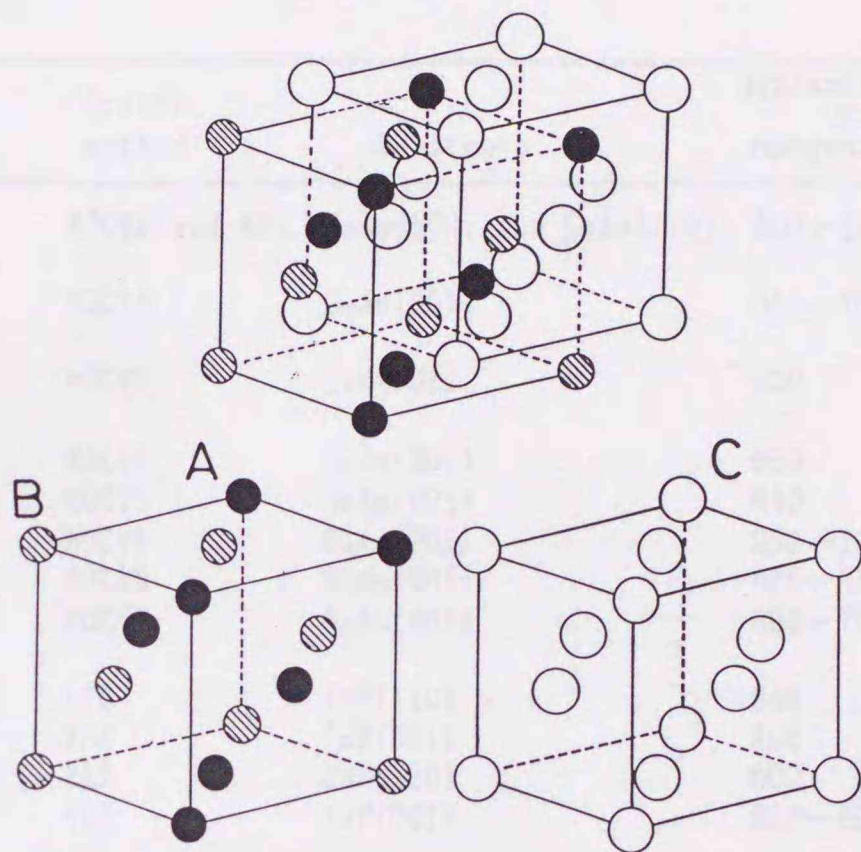


Figure 5.1: A zincblend structure.

はA原子とB原子が一様に混じったfcc副格子とC原子からなるfcc副格子からなり、これらは対角線方向 $[111]$ に $1/4$ だけずれて組み合わさった閃亜鉛鉱型構造をとっている。

バルク状態において、III-V族混晶半導体はしばしば同一副格子上にあるA原子とB原子が互いに溶け合わない組成領域、すなわち相分離が見られている[88Ish, 89Ish1]。一方、エピタキシャル層ではバルク状態と異なった相安定性を示すことが報告されている。バルク状態で相分離傾向を示していた同一副格子上のA原子とB原子が、エピタキシャル層では一様に混じり合ったり[72Str, 74Str]、互いに一定の位置関係をもって広範囲に規則的な配列を示す長距離規則性が見られる[85Kua, 87Gom]。この原子配列の規則化に伴いバンドギャップが約50meV低下することが報告されている[87Gom]。実験で観測された規則相(三元規則化合物)を表5.1に示す[91Chi]。表に示されている結晶構造は同一副格子上にあるA原子とB原子の原子配列を表している。この表からわかるように多くの系で $L1_1$ 構造などが見られるのが特徴的である。なお、本論文を通して規則構造に対する用語は同一副格子上のA原子とB原子の原子配列を意味するものとする。

Table 5.1: A list of ternary ordered compounds for III-V pseudobinary semiconductor alloys, (A,B)C, identified experimentally [91Che].

Alloys	Sublattice structure	Growth method	Substrate	Epitaxial growth temperature(°C)	Ref.
(Al,Ga)As	L1 ₀	MOCVD and MBE	GaAs(100) and GaAs(110)	600—800	[85Kua]
(Al,In)P	L1 ₁	MOCVD	GaAs(001)	650—700	[88Yas]
(Al,In)As	L1 ₁	MOCVD	InP(001)	600	[87Nor]
(Ga,In)P	L1 ₁	MOCVD	GaAs(001)	650	[87Gom]
	L1 ₁	MOCVD	GaAs(001)	640	[88Bel]
	L1 ₁	MOCVD	GaAs(001)	650—700	[88Yas]
	L1 ₁	MOCVD	GaAs(001)	600—630	[87Ued]
	L1 ₁	MOCVD	GaAs(001)	600—700	[88Kon]
(Ga,In)As	DO ₂₂	LPE	InP(110)	630	[86Nak]
	L1 ₂	MBE	InP(001)	400	[86Mat]
	L1 ₀	MBE	InP(110)	500	[87Kua]
	L1 ₁	VLE	InP(001)	650—660	[87Sha]
Ga(As,Sb)	L1 ₀	MOCVD	InP(100)	550—680	[86Jen]
	chalcopyrite	MOCVD	InP(100)	600	[86Jen]
	L1 ₁	MBE		540	[86Mur]

このように基板上のエピタキシャル層における相安定性は基板の弾性拘束による効果、表面や基板との界面からの影響、成長に伴った動力学的な側面など複雑な影響のもとに決定されるであろう。

本章の第4節で、基板の弾性拘束による効果、いわゆる格子変形という立場からエピタキシャル層における相安定性を調べる。すなわち、基板上にエピタキシャル成長させたとき、エピタキシャル層は基板結晶の周期性に適合するようにそれ自身の格子を変形させようとする。エピタキシャル層の格子定数が基板結晶の格子定数より大きい場合にはエピタキシャル層の結晶格子は面方向に圧縮され、厚み方向に伸び、本来の立方格子が正方格子になる。逆にエピタキシャル層の格子定数が小さい場合にはエピタキシャル層は面方向に引き伸ばされ、厚み方向に圧縮された正方格子になる [74Nag, 91Nag]。このような格子変形による相安定性の変化を明らかにする。

5.3 バルク状態における III-V 族混晶半導体の相安定性

5.3.1 計算方法

III 族 (あるいは V 族) の A 原子と B 原子, V 族 (あるいは III 族) の C 原子からなる III-V 族混晶半導体は, 前述したように A 原子と B 原子の fcc 副格子と C 原子の fcc 副格子とに分けられる. 従って, 原子配列に基づいた III-V 族混晶半導体の相安定性の解析には, A 原子と B 原子の副格子に着目することにより二元系 fcc 合金の計算手法を適用することができる [85Moh, 88Moh1, 88Moh2, 89Moh, 91Moh1, 91Moh2]. その具体的な計算手順を図 5.2 に示す. まず, 電子論によるエネルギー計算により 5 種類の規則相の生成エネルギーを求め, これらを格子定数の関数として書き表す. これらの 5 種類の規則相の生成エネルギーから Connolly-Williams のクラスター展開法 [83Con] を用いて有効相互作用エネルギーを抽出し, これをもって内部エネルギーを表す. 配置エントロピーにクラスター変分法 [51Kik] を用い, 自由エネルギーを表す. 系の平衡状態は自由エネルギーの最小値から決定する. 以下にその詳細について説明する.

なお, ここで対象とする系は, (Ga,In)P 系, (Ga,In)As 系, (Al,In)As 系, (Ga,In)Sb 系, (Al,In)Sb 系の 5 種類の (III,III)V 族混晶半導体と Al(As,Sb) 系, Ga(As,P) 系, Ga(As,Sb) 系, Ga(P,Sb) 系, In(P,As) 系, In(As,Sb) 系, In(P,Sb) 系の 7 種類の III(V,V) 族混晶半導体とする.

擬ポテンシャル摂動理論によるエネルギー計算

規則相の生成エネルギーは擬ポテンシャル摂動論 [72Mor, 83Ito, 87Ito] を用いて計算する. ここでの計算は Ito [89Ito] によってなされたものである. その方法を以下に簡単に説明する.

擬ポテンシャル摂動論は, イオンを一様な正電荷で置き換えたときの自由電子気体は無摂動系に選び, 擬ポテンシャルを摂動として取り扱っている. これによれば, 半導体結晶の全エネルギーは E は次式で与えられる.

$$E = E_{ion}^e + E_0^e + E_1^e + E_2^e + E_{cov}^e. \quad (5.1)$$

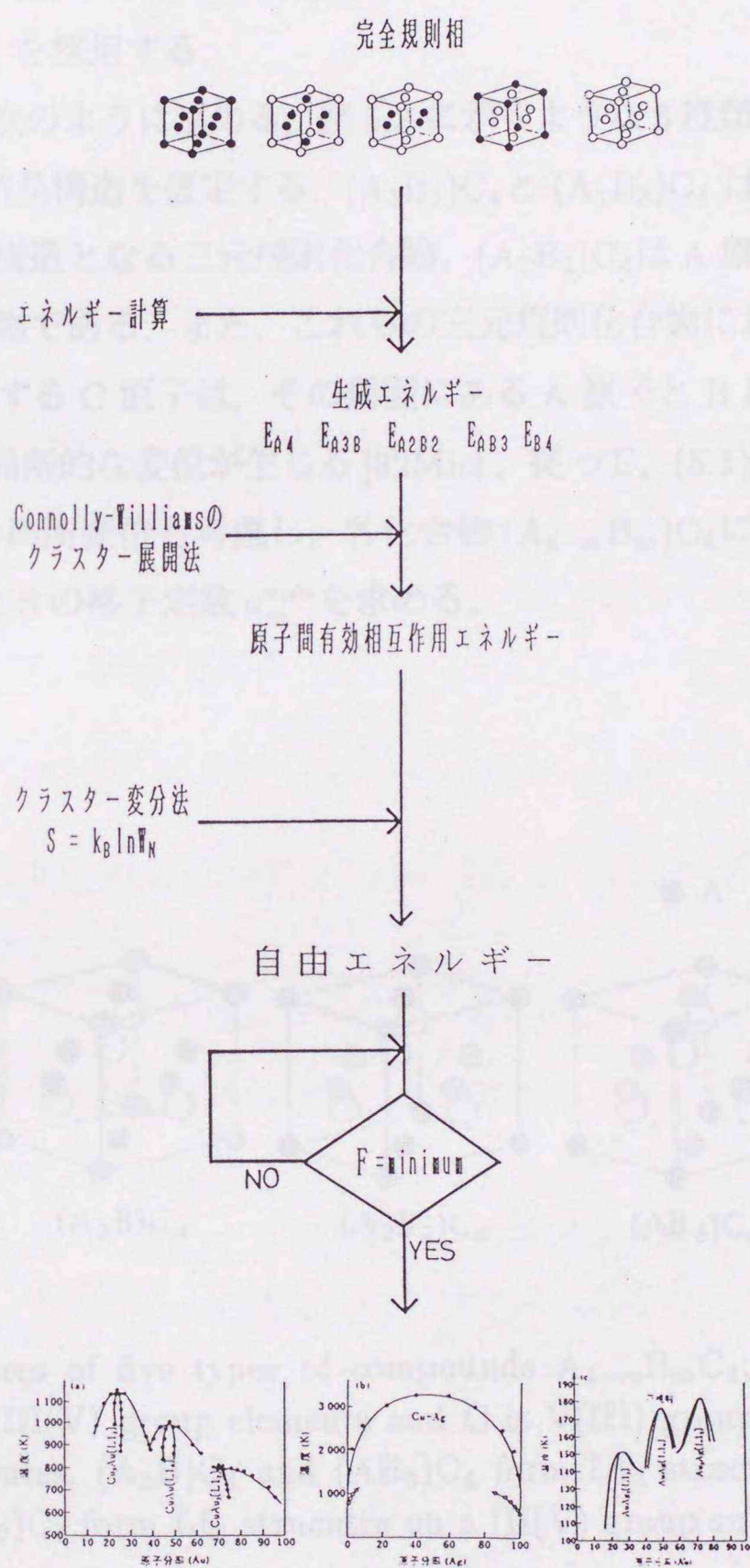


Figure 5.2: A calculation procedure used in this study.

ここで, E_{ion}^e はイオン間の静電エネルギー, E_0^e は価電子ガスのエネルギー, E_1^e と E_2^e は第1次と第2次の摂動エネルギー, E_{cov}^e は共有結合効果による補正項で, 第3次及び第4次の摂動エネルギーに対応する. なお, 擬ポテンシャルとして Heine-Abarenkov 型モデルポテンシャル [64Hei] を採用する.

エネルギー計算は次のように進める. 図 5.3 に示すような5種類の化合物 $(A_{4-m}B_m)C_4$ ($m = 0, 1, 2, 3, 4$) の結晶構造を仮定する. $(A_3B)C_4$ と $(AB_3)C_4$ は同一副格子上にある A 原子と B 原子が $L1_2$ 構造となる三元規則化合物, $(A_2B_2)C_4$ は A 原子と B 原子が $L1_0$ 構造となる三元規則化合物である. また, これらの三元規則化合物において A 原子と B 原子の四面体間隙に存在する C 原子は, その周囲にある A 原子と B 原子の原子配置により, 図 5.4 に示すように局所的な変位が生じる [82Mic]. 従って, (5.1) 式のエネルギー計算においてこの C 原子の局所変位も考慮し, 各化合物 $(A_{4-m}B_m)C_4$ における全エネルギーの最小値 E_m^{min} とそのときの格子定数 a_m^{min} を求める.

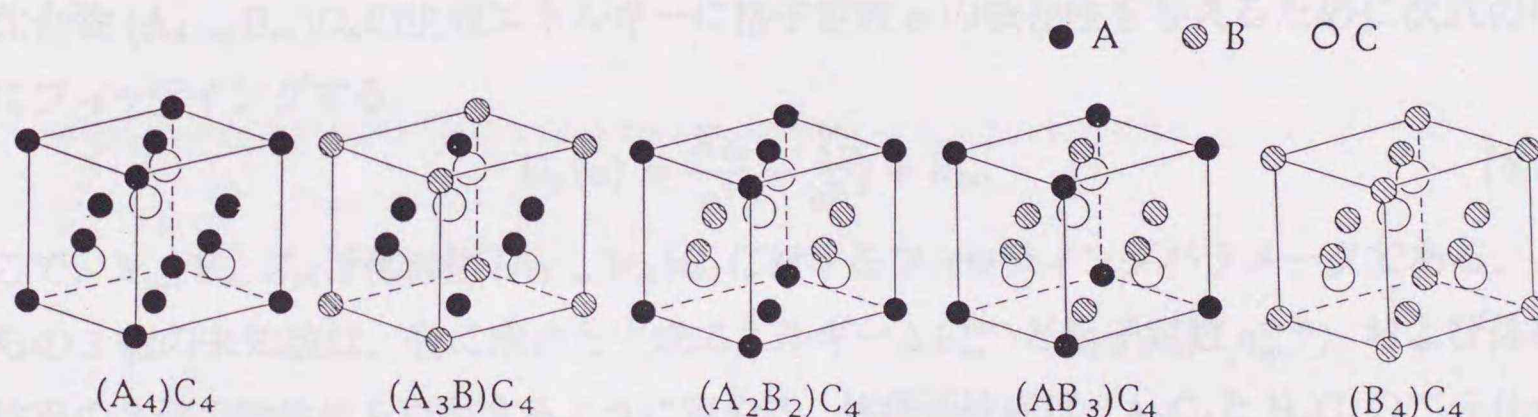


Figure 5.3: Structures of five types of compounds $A_{4-m}B_mC_4$; $m = 0, 1, 2, 3$ and 4, where A and B are III(V) group elements and C is V(III) group element. AC and BC are zincblend structures, $(A_3B)C_4$ and $(AB_3)C_4$ form $L1_2$ structure on a III(V) group sublattice and $(A_2B_2)C_4$ form $L1_0$ structure on a III(V) group sublattice.

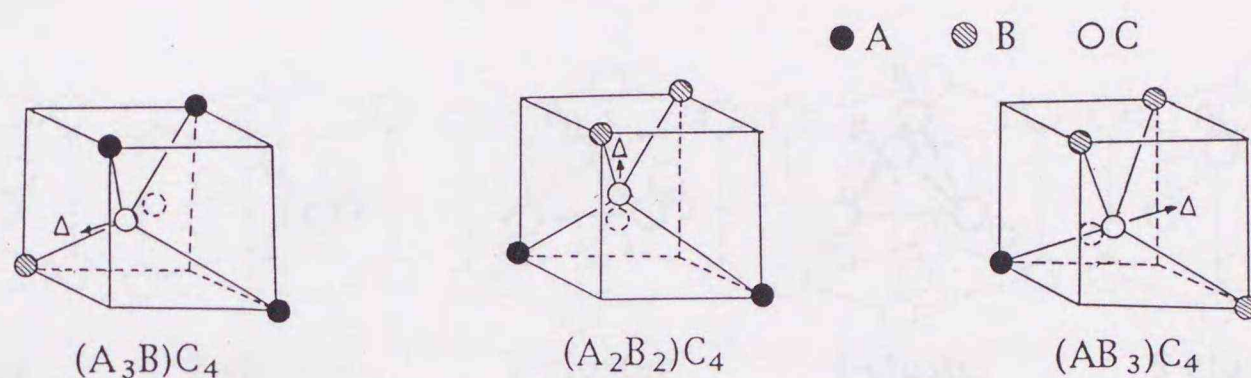


Figure 5.4: Displacement of C in the tetrahedron of A and B for ternary ordered compounds $(A_{4-m}B_m)C_4$; $m = 1, 2$ and 3 [87Ito].

擬ポテンシャル摂動論より得られた全エネルギー E_m^{min} から化合物 $(A_{4-m}B_m)C_4$ の生成エネルギー ΔE_m^{min} は次式で求められる.

$$\Delta E_m^{min} = E_m^{min} - \left\{ \frac{4-m}{4} E_0^{min} + \frac{m}{4} E_4^{min} \right\}. \quad (5.2)$$

化合物 $(A_{4-m}B_m)C_4$ の生成エネルギーに格子定数 a の依存性を与えるために次式の関数にフィッティングする.

$$E_m(a) = \frac{X_m}{a^7} - \frac{Y_m}{a^{3.5}} + Z_m. \quad (5.3)$$

ここで, X_m, Y_m, Z_m は化合物 $(A_{4-m}B_m)C_4$ に対するフィッティングパラメータである. これらの3個の未知数は, 先に求めた生成エネルギー ΔE_m^{min} と格子定数 a_m^{min} , および体積弾性率の3個の物性値を再現するように定める. 体積弾性率は, A_4C_4 と B_4C_4 の二元化合物に対しては実験値, 三元規則化合物に対しては二元化合物の AC と BC の濃度平均で与える.

内部エネルギー

内部エネルギー E_N は原子配列の独立変数である相関関数を用いて次式のように展開できる.

$$E_N(a) = \sum_{i=0} v_i(a) \xi_i. \quad (5.4)$$

ここで、 $v_i(a)$ と ξ_i は図 5.5 に示した i -クラスターの有効相互作用エネルギーと相関関数である。図中には A 原子と B 原子からなる副格子のみが記してある。

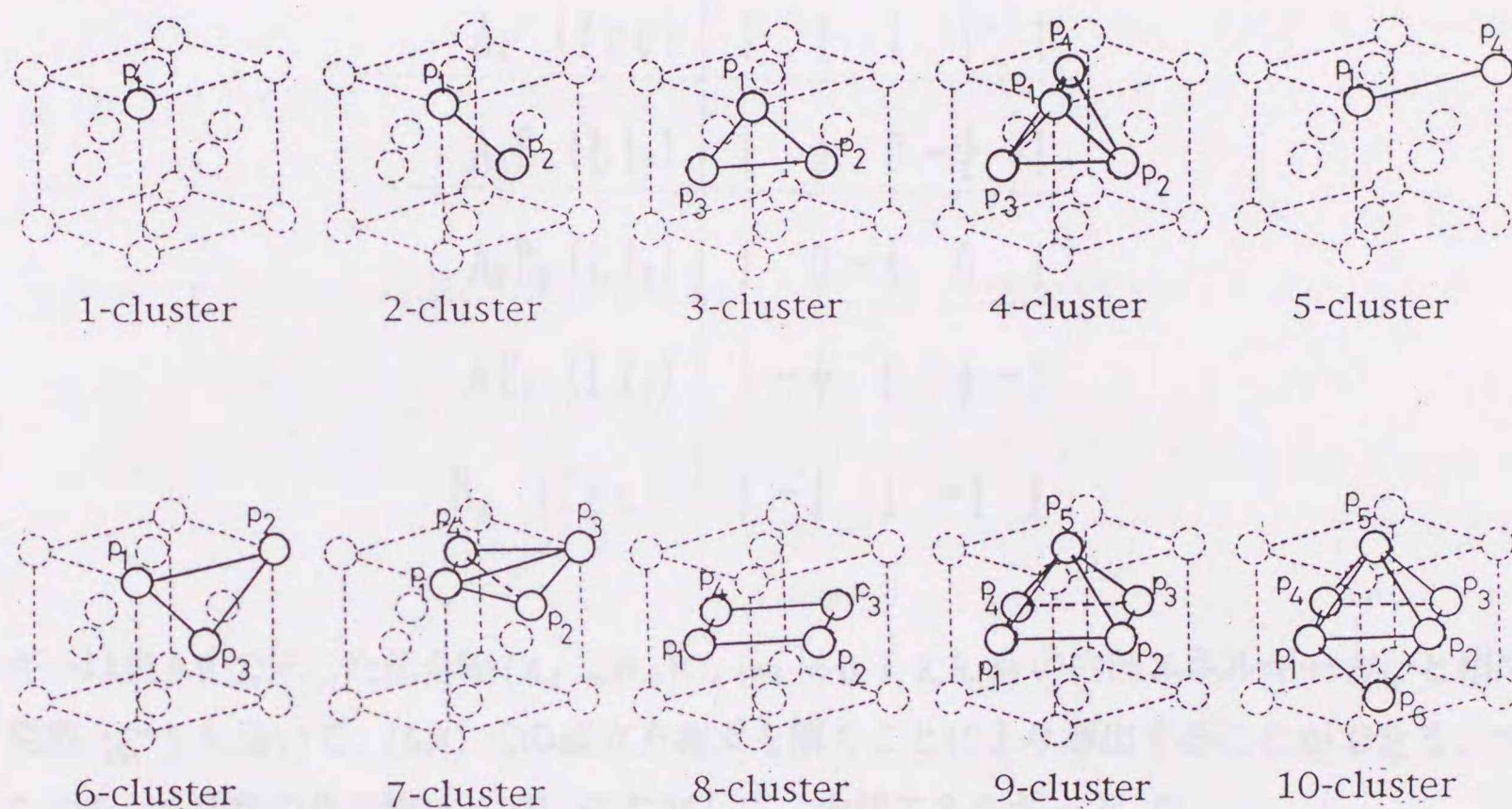


Figure 5.5: Ten types of clusters used in this study.

相関関数 ξ_i は次式で定義される [78San] .

$$\xi_i \equiv \frac{1}{n_i} \sum_{\{P_1, P_2, \dots, P_j\}} \{\sigma(P_1)\sigma(P_2)\cdots\sigma(P_j)\}. \quad (5.5)$$

ここで、 n_i は系に存在する i -クラスターの総数、 $P_1, P_2, \dots, P_j$ は i -クラスターにおける格子点の位置を表す。 $\sigma(P_k)$ は i -クラスターにおける格子点 P_k 上のスピン演算子で、格子点 P_k を A 原子が占有すれば $\sigma(P_k) = 1$, B 原子が占有すれば $\sigma(P_k) = -1$ をとる。 式中の Σ は全格子点に関して $\{\sigma(P_1)\sigma(P_2)\cdots\sigma(P_j)\}$ の和をとること意味している。 この相関関数は原子配列を表す変数であるので、純金属や完全規則相のように原子配列が一義的に決まっている系に対しては、表 5.2 に示すように前もってその相関関数 $\{\xi_i^m\}$ を知ることができる。

有効相互作用エネルギー $v_i(a)$ は Connolly-Williams のクラスター展開法 [83Con] を用いて計算する。 正四面体クラスター (図 5.5 の 4-クラスター) までの有効相互作用エネル

Table 5.2: Correlation functions for five structures [83Con].

	ξ_0	ξ_1	ξ_2	ξ_3	ξ_4
A_4 (fcc)	1	1	1	1	1
A_3B ($L1_2$)	1	$\frac{1}{2}$	0	$-\frac{1}{2}$	-1
A_2B_2 ($L1_0$)	1	0	$-\frac{1}{3}$	0	1
AB_3 ($L1_2$)	1	$-\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$	-1
B_4 (fcc)	1	-1	1	-1	1

ギーは表 5.2 で示した化合物 $(A_{4-m}B_m)C_4$ ($m = 0, 1, 2, 3, 4$) の内部エネルギー E_m と相関関数 $\{\xi_i^m\}$ を用いて, (5.4) 式の連立方程式を解くことにより導出することができる. すなわち, 5 種類の化合物 $A_{4-m}B_mC_4$ に対して, 内部エネルギー E_m は,

$$E_m(a) = \sum_{i=0}^4 v_i(a) \xi_i^m. \quad (5.6)$$

で表され, これを行列で表すと

$$\begin{pmatrix} E_0(a) \\ E_1(a) \\ E_2(a) \\ E_3(a) \\ E_4(a) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & \frac{1}{2} & 0 & -\frac{1}{2} & -1 \\ 1 & 0 & -\frac{1}{3} & 0 & 1 \\ 1 & -\frac{1}{2} & 0 & \frac{1}{2} & -1 \\ 1 & -1 & 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_0(a) \\ v_1(a) \\ v_2(a) \\ v_3(a) \\ v_4(a) \end{pmatrix}, \quad (5.7)$$

となる. 従って, 有効相互作用エネルギー $v_i(a)$ は上式の相関関数 $\{\xi_i^m\}$ に関する逆行列により

$$\begin{pmatrix} v_0(a) \\ v_1(a) \\ v_2(a) \\ v_3(a) \\ v_4(a) \end{pmatrix} = \frac{1}{16} \begin{pmatrix} 1 & 4 & 6 & 4 & 1 \\ 4 & 8 & 0 & -8 & -4 \\ 6 & 0 & -12 & 0 & 6 \\ 4 & -8 & 0 & 8 & -4 \\ 1 & -4 & 6 & -4 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_0(a) \\ E_1(a) \\ E_2(a) \\ E_3(a) \\ E_4(a) \end{pmatrix}, \quad (5.8)$$

と求めることができる。ここで、内部エネルギーは (5.3) 式の生成エネルギーを用いる。 v_1, v_2, v_3 , および v_4 はそれぞれ点クラスター, 最近接対クラスター, 正三角形クラスター, および正四面体クラスターの有効相互作用エネルギーで、 v_0 は完全にランダムな A 原子と B 原子の配列をもつ $(A_{0.5}B_{0.5})C$ の生成エネルギーを表している。このクラスター展開法の妥当性の条件は、クラスターサイズの大きいほどその有効相互作用エネルギーが小さな値に収束していることにある。

配置エントロピー

配置エントロピーはクラスター変分法 [51Kik] により導出する。この近似式において、クラスターのサイズが大きくなるほど近似度が向上するが、その一方で数値計算上の制約が大きくなる。一般に、原子間相互作用力は短距離力で支配されているが、原子間相関はそれ以上の広範囲におよんでいることから、計算にはエネルギー項で用いたクラスターサイズと同じあるいはそれ以上の近似式を用いることが望ましい。通常、fcc 系においては四面体近似が用いられているが、ここでは、さらに近似度の高い次式の不規則相に対する四面体-八面体近似 [78San] を用いる。

$$S_N = k_B N \left\{ \sum_{i=-1}^1 x_i \ln x_i - 6 \sum_{i=-1}^1 \sum_{j=-1}^1 y_{ij} \ln y_{ij} \right. \\ + 8 \sum_{i=-1}^1 \sum_{j=-1}^1 \sum_{k=-1}^1 z_{ijk} \ln z_{ijk} - 2 \sum_{i=-1}^1 \sum_{j=-1}^1 \sum_{k=-1}^1 \sum_{l=-1}^1 w_{ijkl} \ln w_{ijkl} \\ \left. - \sum_{i=-1}^1 \sum_{j=-1}^1 \sum_{k=-1}^1 \sum_{l=-1}^1 \sum_{m=-1}^1 \sum_{n=-1}^1 v_{ijklmn} \ln v_{ijklmn} \right\}. \quad (5.9)$$

ここで、 i, j, k, l, m, n はクラスターの各格子点における原子の種類を表し、A 原子のとき 1, B 原子のとき -1 である。 x_i は点クラスターのクラスター濃度で任意の格子点上に i 原子を見いだす確率、 y_{ij} は最近接対クラスターのクラスター濃度で任意の最近接対格子点に i 原子と j 原子を見いだす確率、同様に z_{ijk}, w_{ijkl} , および v_{ijklmn} はそれぞれ正三角形クラスター, 正四面体クラスター, および正八面体クラスターにおけるクラスター濃度である。これらのクラスター濃度は相関関数 ξ_i と、

$$x_i = \frac{1}{2} \{1 + \xi_1\}, \quad (5.10a)$$

$$y_{ij} = \frac{1}{2^2} \{1 + (i + j)\xi_1 + ij\xi_2\}, \quad (5.10b)$$

$$z_{ijk} = \frac{1}{2^3} \{1 + (i + j + k)\xi_1 + (ij + ik + jk)\xi_2 + ijk\xi_3\}, \quad (5.10c)$$

$$w_{ijkl} = \frac{1}{2^4} \{1 + (i + j + k + l)\xi_1 + (ij + ik + il + jk + jl + kl)\xi_2 \\ + (ijk + ikl + ijl + jkl)\xi_3 + ijk\xi_4\}, \quad (5.10d)$$

$$v_{ijklmn} = \frac{1}{2^6} \{1 + (i + j + k + l + m + n)\xi_1 \\ + [(n + l)(i + k + j + m) + (m + j)(i + k)]\xi_2 \\ + (ik + jm + ln)\xi_5 + (l + n)(j + m)(i + k)\xi_3 \\ + [ik(j + l + n + m) + ln(i + j + k + m) + jm(i + k + l + n)]\xi_6 \\ + [ik(jn + jl + lm + nm) + ln(ij + im + mk + jk) \\ + mj(in + il + kl + kn)]\xi_7 \\ + (ilkn + ijk m + jlmn)\xi_8 \\ + [jlmn(i + k) + ilkn(m + j) + ijk m(l + n)]\xi_9 \\ + ijk lmn\xi_{10}\}, \quad (5.10e)$$

の関係にある [78San]. ここで, ξ_i の下付き添字 i は図 5.5 におけるクラスター種を表している.

自由エネルギー

以上に述べた方法で内部エネルギー E_N と配置エントロピー S_N が決まれば, 系の自由エネルギー F_N は,

$$F_N(a, \xi_i) = E_N(a, \{\xi_i\}) - T \cdot S_N(\{\xi_i\}), \quad (5.11)$$

で与えられる. ここで, T は絶対温度である.

平衡状態は温度一定のもと上式の自由エネルギー F_N が最小となる状態を求めることにより知ることができる. すなわち,

$$\left(\frac{\partial F_N}{\partial \xi_i} \right)_{V, \xi_j \neq i} = 0, \quad (5.12a)$$

$$(i = 0, 1, \dots, 10)$$

$$\left(\frac{\partial F_N}{\partial V(a)} \right)_{\xi_i} = -P_{ex}, \quad (5.12b)$$

で平衡状態が決定される。ここで、 $V(a)$ は体積、 P_{ex} は外圧で零と近似する。

さらに、系が安定平衡か不安定平衡であるかを調べる必要がある。よく知られているスピノーダル分解の条件は自由エネルギーの濃度に関する2階微分により与えられ、これは相分離に対する化学的な不安定性の基準である。しかし、たとえ化学的には固溶を促進し得ても、構成原子の大きさが異なる系では弾性的なエネルギーを下げるように相分離が進行することがある。このような基準を与えるものが mechanical stability の条件と呼ばれ、次式の関係が満足される条件下の相は安定な平衡相となる。

$$\frac{\partial P_{ex}}{\partial V(a)} < 0. \quad (5.13)$$

上式の条件が満たされないとき、その相は不安定な状態にあり、相分離が生じる。

5.3.2 計算結果

12 種類の III-V 族混晶半導体における、2つの二元化合物 AC と BC、3つの三元規則化合物 $(A_3B_1)C_4$ 、 $(A_2B_2)C_4$ と $(A_1B_3)C_4$ の生成エネルギーの格子定数依存性を図 5.6[91Moh1] に示す。ここで、各系におけるエネルギーの基準は系を構成する二元化合物 AC と BC の生成エネルギーの濃度平均、すなわち segregation limit である。この図によれば、全系とも三元規則化合物の生成エネルギーの最小値が segregation limit に対して正の値を示している。すなわち、これらの三元規則化合物が相分離状態に対してエネルギー的に不安定である。

先の5つの化合物 $A_{4-m}B_mC_4$ ($m = 0, 1, 2, 3, 4$) の生成エネルギーから、Connolly-Williams のクラスター展開法より導出した正四面体クラスターまでの有効相互作用エネルギーを図 5.7[91Moh1] に示す。基準のエネルギーは segregation limit とする。 v_0, v_1, v_2, v_3 , および v_4 はそれぞれ組成比 0.5 の完全ランダムな原子配列の $(A_{0.5}B_{0.5})C$ の生成エネルギー、点クラスター、最近接対クラスター、正三角形クラスター、および正四面体クラスターの有効相互作用エネルギーを表わしている。全系ともクラスターのサイズが大きくなるほど有効相互作用エネルギーが小さな値に収束し、クラスター展開法の正当性の条件を

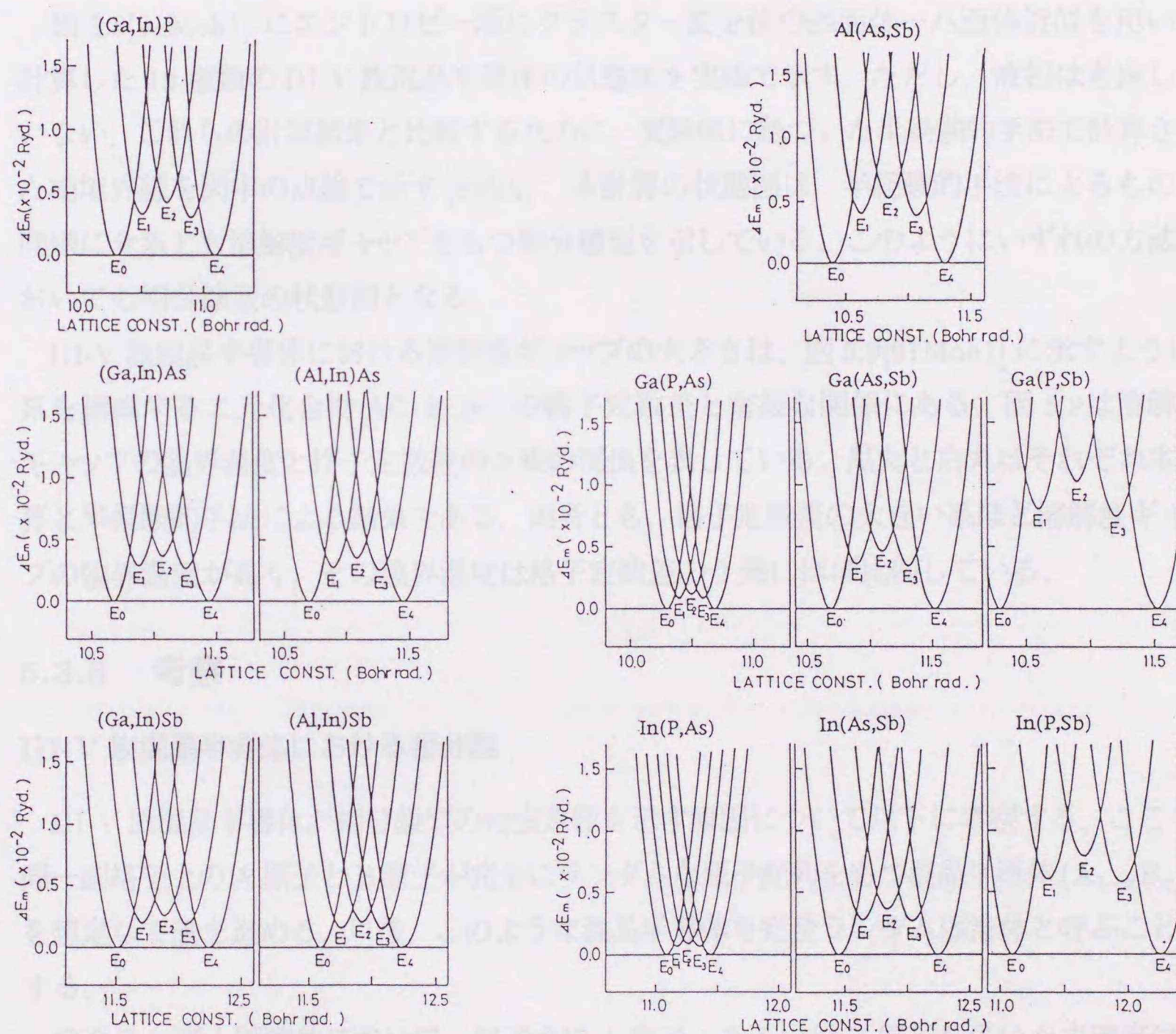


Figure 5.6: Heats of formation E_m for five types of compounds $A_{4-m}B_mC_4$; $m = 0, 1, 2, 3$ and 4, as a function of lattice parameter for five kinds of (III,III)V pseudobinary systems (left-hand side) and seven kinds of III(V,V) pseudobinary systems (right-hand side) [91Moh1].

満たしている。各 v_i の格子定数依存性は全系を通してよく似た傾向を示し、 v_0 と v_2 は正の値を持っている。 v_0 と v_2 は系を構成する二元化合物 AC と BC の格子定数差が大きい系ほど大きな値である。また、全系における 3 体力と 4 体力である v_3 と v_4 は極めて小さな値である。

図 5.8[91Moh1] にエントロピー項にクラスター変分法の四面体-八面体近似を用いて計算した 12 種類の III-V 族混晶半導体の状態図を実線で示す。ただし、液相は考慮していない。これらの計算結果と比較するために、実験値に基づいた半経験的手法で計算された相境界線を図中の点線で示す [89Ish]。本計算の状態図は、半経験的手法によるものと同様に全系とも溶解度ギャップをもつ相分離型を示している。このようにいずれの方法においても相分離型の状態図となる。

III-V 族混晶半導体における溶解度ギャップの大きさは、図 5.9[91Moh1] に示すように、系を構成する二元化合物 AC と BC の格子定数差と密接な関係にある。図 5.9 は溶解度ギャップの臨界温度と格子定数差の 2 乗の関係を表している。黒丸と白丸はそれぞれ本計算と半経験的手法による結果である。両者とも、格子定数差の大きい系ほど溶解度ギャップの臨界温度が高く、その臨界温度は格子定数差の 2 乗にほぼ比例している。

5.3.3 考察

III-V 族混晶半導体における相分離

III-V 族混晶半導体が相分離型の相安定性を示す原因について以下に考察する。ここで、同一副格子上の A 原子と B 原子が完全にランダムな原子配列をもつ混晶半導体 $(A_{1-x}B_x)C$ を想定して話を進める。以後、このような混晶半導体を完全ランダム固溶体と呼ぶことにする。

完全ランダム固溶体において、格子点に A 原子、あるいは B 原子を見いだす確率は全格子点で等価であることから、各クラスターの相関関数 $\{\xi_i\} (i \neq 1)$ は点クラスターの相関関数 ξ_1 を用いて次式のように書き表すことができる。

$$\xi_i = \xi_1^i \quad (5.14)$$

ここで、 i は 4 体クラスターまでの i -クラスターがもつ格子点の数である。また、 ξ_1 は

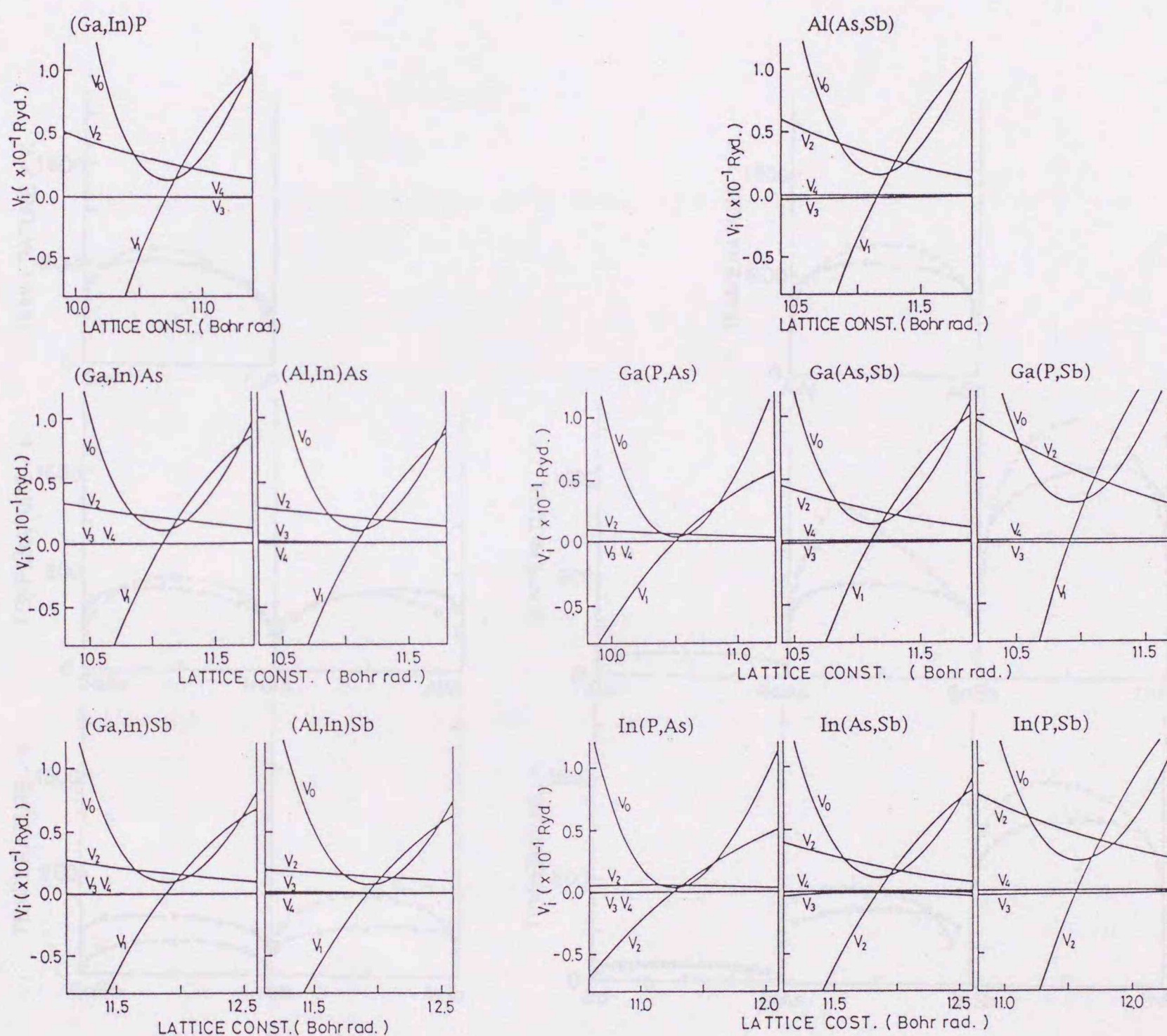


Figure 5.7: Effective interaction energies v_i ; $i = 0, 1, 2, 3$ and 4 , as a function of lattice parameter, extracted by Connolly and Williams's method (see [83Con]) for the five kinds of (III,III)V and seven kinds of III(V,V) pseudobinary systems [91Moh1]. The arrangement of this figure is same as that in Figure 5.6.

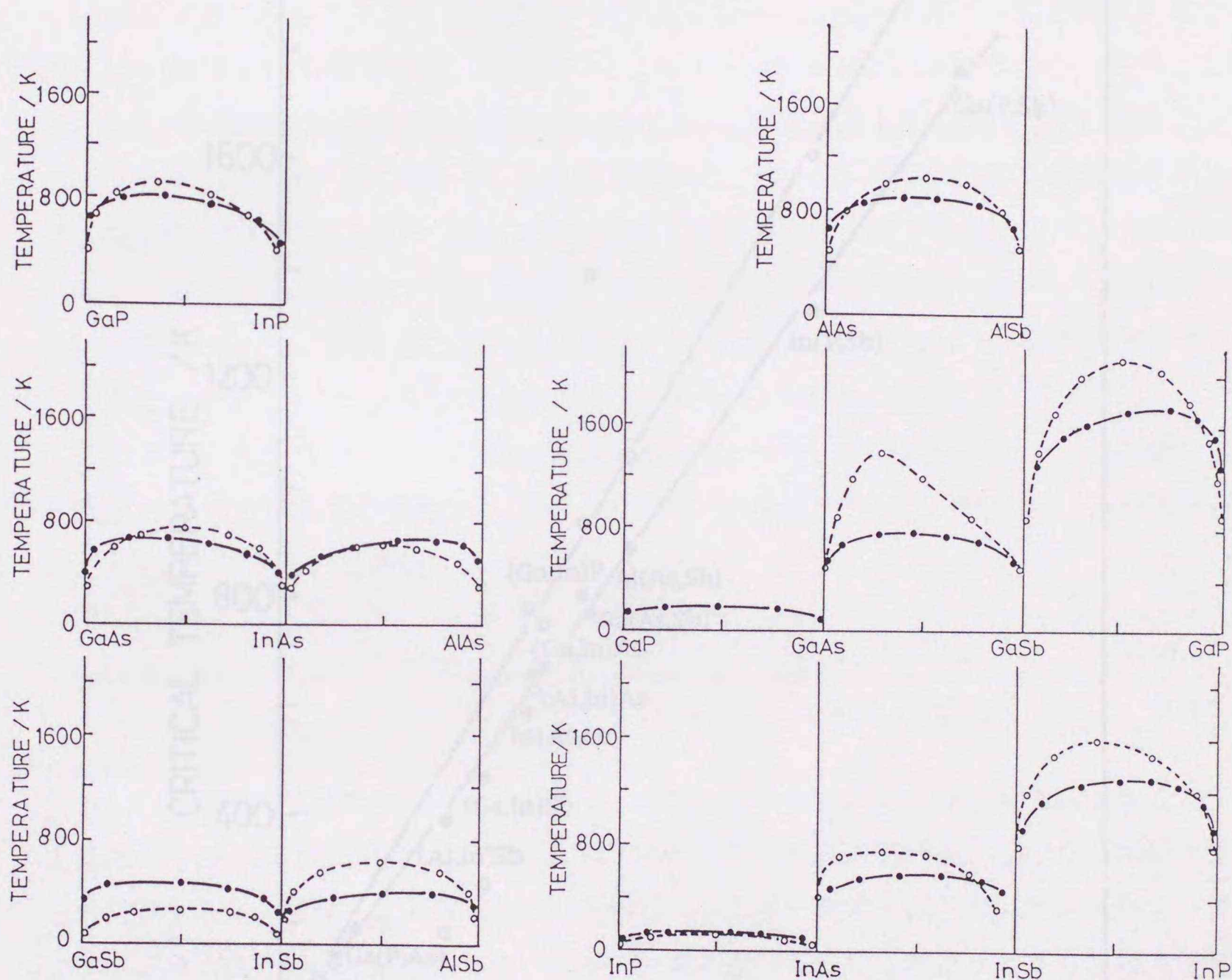


Figure 5.8: Calculated Phase diagrams for the five kinds of (III,III)V and the seven kinds of III(V,V) pseudobinary systems [91Moh1]. Solid and dash lines represent the results by present study and semi-empirical method (see [89Ish]), respectively. The arrangement of this figure is same as that in Figure 5.6.

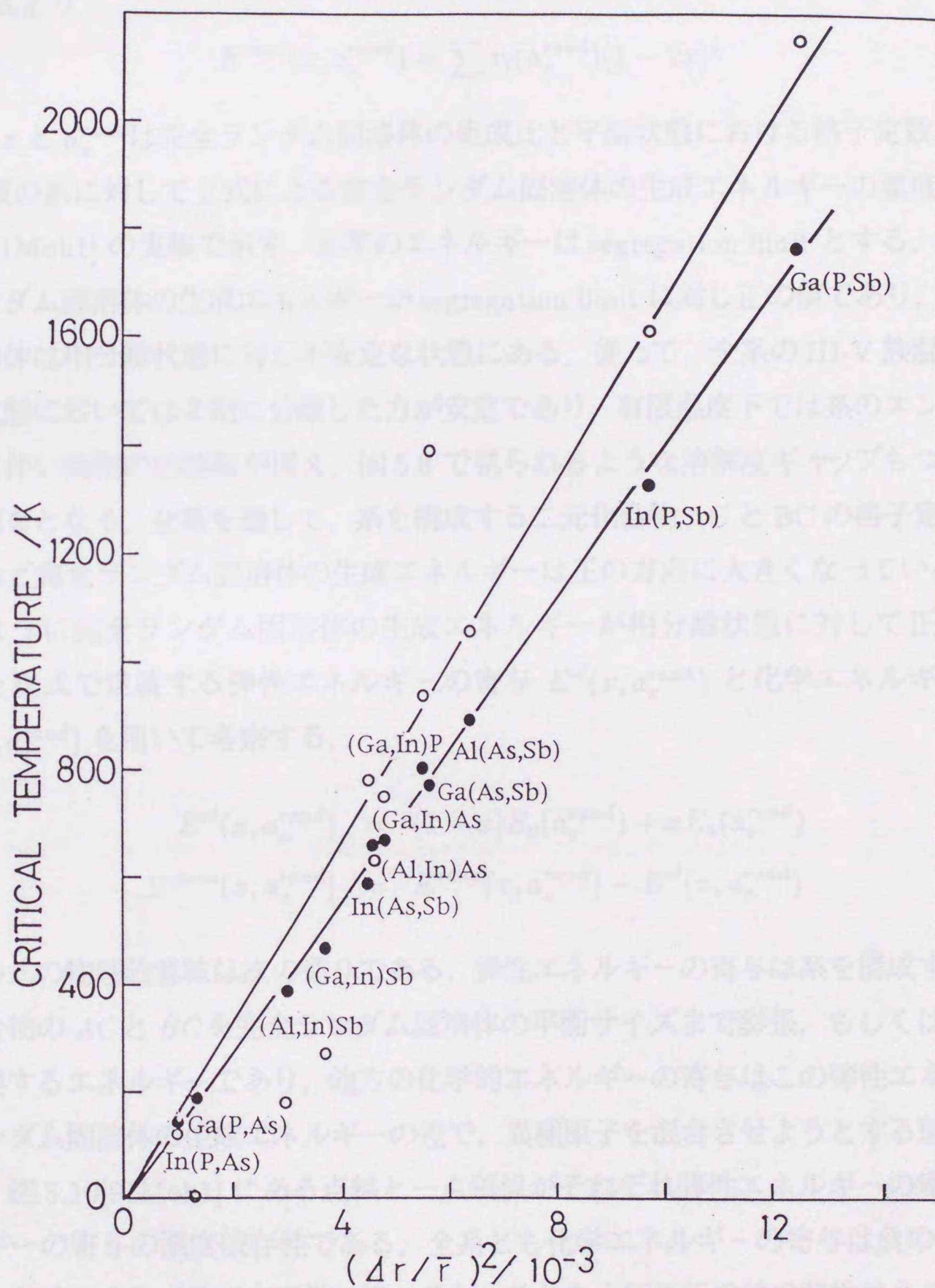


Figure 5.9: Relation between critical temperature and lattice mismatch [91Moh1]. Solid and open circles represent the results by present study and semi-empirical method (see [89Ish])

(5.10a) 式より濃度の関数として表される。従って、完全ランダム固溶体の生成エネルギーは(5.4) 式より

$$E^{rand}(x, a_x^{rand}) = \sum_i v_i(a_x^{rand})(1 - 2x)^i \quad (5.15)$$

となる。 x と a_x^{rand} は完全ランダム固溶体の組成比と平衡状態における格子定数である。

12 種類の系に対して上式による完全ランダム固溶体の生成エネルギーの濃度依存性を図 5.10[91Moh1] の実線で示す。基準のエネルギーは segregation limit とする。全系とも完全ランダム固溶体の生成エネルギーが segregation limit に対し正の値であり、完全ランダム固溶体は相分離状態に対し不安定な状態にある。従って、全系の III-V 族混晶半導体は基底状態においては 2 相に分離した方が安定であり、有限温度下では系のエントロピーの増加に伴い両相の固溶限が増え、図 5.8 で見られるような溶解度ギャップもつ相分離型の状態図をとなる。全系を通して、系を構成する二元化合物 AC と BC の格子定数差が大きい系ほど完全ランダム固溶体の生成エネルギーは正の方向に大きくなっている。

このように完全ランダム固溶体の生成エネルギーが相分離状態に対して正の値になる原因を次式で定義する弾性エネルギーの寄与 $E^{el}(x, a_x^{rand})$ と化学エネルギーの寄与 $E^{chem}(x, a_x^{rand})$ を用いて考察する。

$$E^{el}(x, a_x^{rand}) = (1 - x)E_0(a_x^{rand}) + xE_4(a_x^{rand}) \quad (5.16)$$

$$E^{chem}(x, a_x^{rand}) = E^{rand}(x, a_x^{rand}) - E^{el}(x, a_x^{rand}) \quad (5.17)$$

これらの式の物理的意味は次の通りである。弾性エネルギーの寄与は系を構成する 2 つの二元化合物の AC と BC を完全ランダム固溶体の平衡サイズまで膨張、もしくは収縮させるのに要するエネルギーであり、他方の化学的エネルギーの寄与はこの弾性エネルギーと完全ランダム固溶体の生成エネルギーの差で、異種原子を混合させようとする駆動力と見なせる。図 5.10[91Moh1] にある点線と一点鎖線がそれぞれ弾性エネルギーの寄与と化学エネルギーの寄与の濃度依存性である。全系とも化学エネルギーの寄与は負の値をもち、系を混合させようとする方向に働いているが、それを上回る正の値の弾性エネルギーの寄与により完全ランダム固溶体の生成エネルギーが正の値となっている。その結果、相分離が促進されている。全系を通して、系を構成する二元化合物 AC と BC の格子定数差が大きい系ほど相分離を促進させる弾性エネルギーの寄与が正の方向に大きくなっている。

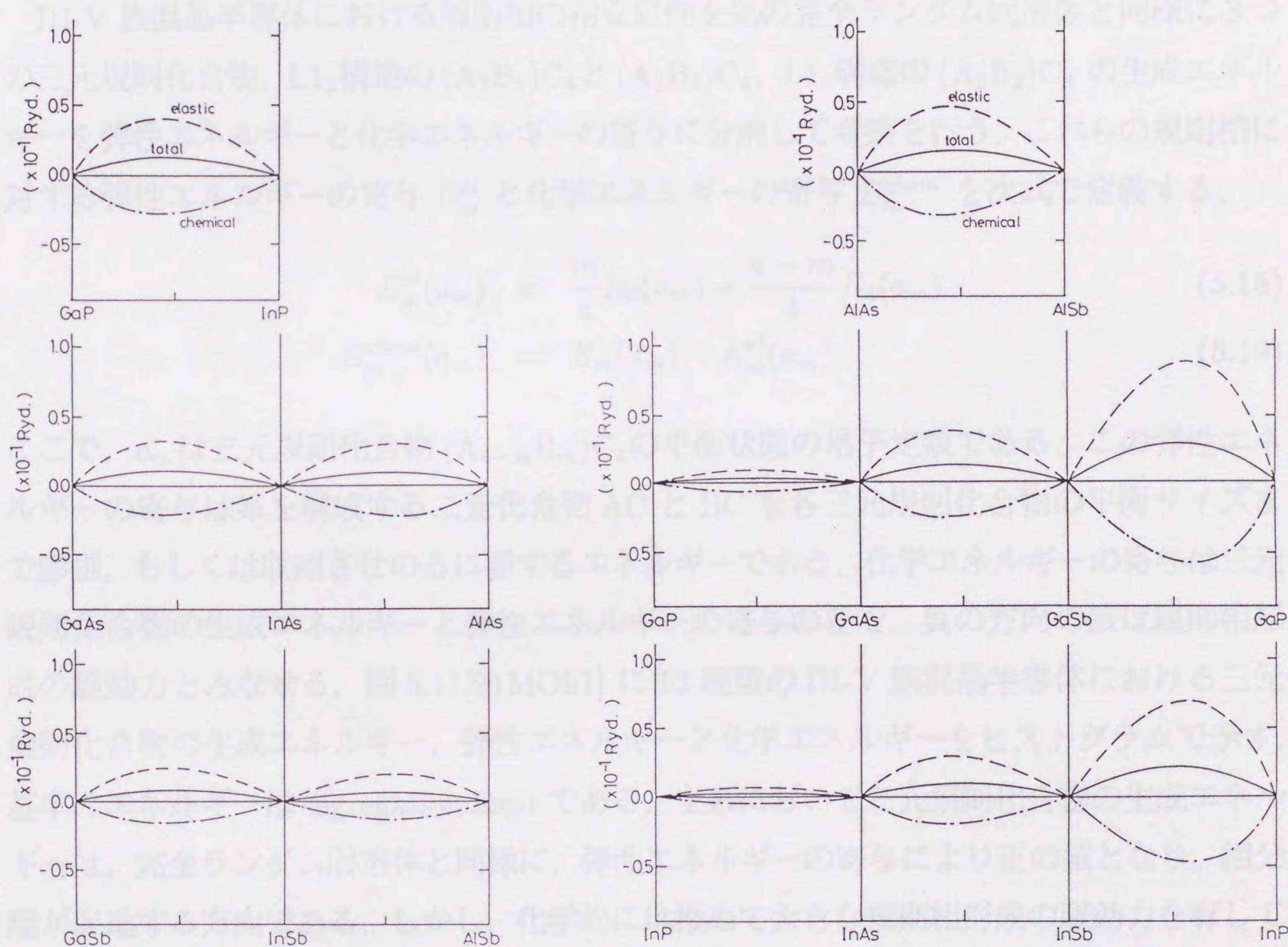


Figure 5.10: Separation of heats of formation E^{rand} (solid line) of random solid solution into elastic contribution (dotted line) and chemical contribution (dot-broken lines) for the five kinds of (III,III)V and the seven kinds of III(V,V) pseudobinary systems[91Moh1]. The reference energy is the concentration average of heats of formation for binary compounds, E_0 and E_4 . The arrangement of this figure is same as that in Figure 5.6.

以上のことから、III-V 族混晶半導体における相分離は系を構成する二元化合物 AC と BC のサイズミスマッチに伴う弾性エネルギーに起因すると言える。相分離の程度、すなわち溶解度ギャップの臨界温度が図 5.9 で説明したように格子定数差の 2 乗に比例する結果は、相分離が弾性エネルギーの寄与により促進されていることを示唆している。

III-V 族混晶半導体における規則化

III-V 族混晶半導体における規則相の相安定性を先の完全ランダム固溶体と同様に 3 つの三元規則化合物、 $L1_2$ 構造の $(A_3B_1)C_4$ と $(A_1B_3)C_4$ 、 $L1_0$ 構造の $(A_2B_2)C_4$ の生成エネルギーを弾性エネルギーと化学エネルギーの寄与に分解して考察を行う。これらの規則相に対する弾性エネルギーの寄与 E_m^{el} と化学エネルギーの寄与 E_m^{chem} を次式で定義する。

$$E_m^{el}(a_m) = \frac{m}{4}E_0(a_m) + \frac{4-m}{4}E_4(a_m) \quad (5.18)$$

$$E_m^{chem}(a_m) = E_m(a_m) - E_m^{el}(a_m) \quad (5.19)$$

ここで、 a_m は三元規則化合物 $(A_{4-m}B_m)C_4$ の平衡状態の格子定数である。この弾性エネルギーの寄与は系を構成する二元化合物 AC と BC を各三元規則化合物の平衡サイズまで膨張、もしくは収縮させるのに要するエネルギーである。化学エネルギーの寄与は三元規則化合物の生成エネルギーと弾性エネルギーの寄与の差で、負の方向の値は規則相形成の駆動力とみなせる。図 5.11[91MOh1] に 12 種類の III-V 族混晶半導体における三元規則化合物の生成エネルギー、弾性エネルギーと化学エネルギーをヒストグラムで示す。基準のエネルギーは segregation limit である。全系において三元規則化合物の生成エネルギーは、完全ランダム固溶体と同様に、弾性エネルギーの寄与により正の値となり、相分離が促進する方向である。しかし、化学的には極めて大きな規則相形成の駆動力を有している。すなわち、これらの III-V 族混晶半導体は規則相の形成の可能性を十分に内在している。

表 5.1 のところで説明したように、エピタキシャル層において多くの系で $L1_1$ 構造をもつ三元規則化合物が観測されている。そこで、 $L1_1$ 構造の三元規則化合物の形成の可能性について上と同様な方法で調べてみた。図 5.12[91Moh2] に $(Ga,In)As$ 系における $L1_1$ 構造の三元規則化合物の生成エネルギー、弾性エネルギーと化学エネルギーをヒストグラ

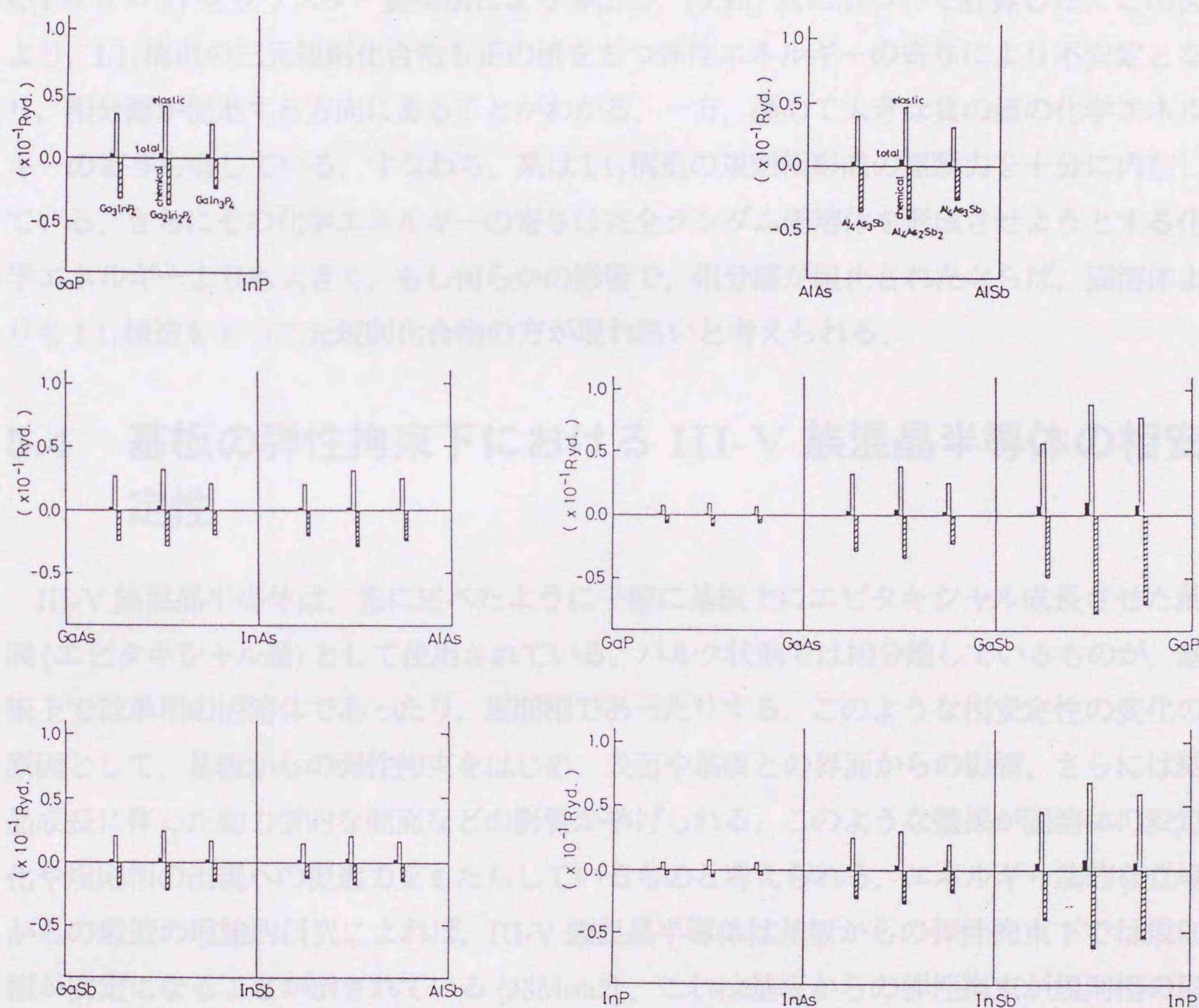


Figure 5.11: Separation of heats of formation E_m (solid bar) for ternary ordered compounds $A_{4-m}B_mC_4$; $m = 1, 2$ and 3 , into elastic contribution E_m^{el} (open bar) and chemical contribution E_m^{chem} (oblique bar) for the five kinds of (III,III)V and the seven kinds of III(V,V) pseudobinary systems[91Moh1]. The reference energy is the concentration average of heats of formation for binary compounds, E_0 and E_4 . The arrangement of this figure is same as that in Figure 5.6.

ムで示す。また、これらの結果を完全ランダム固溶体のものと比較するために、図中に実線、点線と一点鎖線で完全ランダム固溶体の生成エネルギー、弾性エネルギー、化学エネルギーの寄与を示す。基準のエネルギーは segregation limit である。なお、完全ランダム固溶体の生成エネルギーは、図 5.5 の 8-クラスターまでの有効相互作用エネルギー $v_i (i = 0 \sim 8)$ をクラスター展開法により導出し、(5.15) 式に基づいて計算した。この図より、 $L1_1$ 構造の三元規則化合物も正の値をもつ弾性エネルギーの寄与により不安定となり、相分離が促進する方向にあることがわかる。一方、極めて大きな負の値の化学エネルギーの寄与も有している。すなわち、系は $L1_1$ 構造の規則相形成の駆動力を十分に内在している。さらにその化学エネルギーの寄与は完全ランダム固溶体を形成させようとする化学エネルギーよりも大きく、もし何らかの影響で、相分離が阻止されたならば、固溶体よりも $L1_1$ 構造をもつ三元規則化合物の方が現れ易いと考えられる。

5.4 基板の弾性拘束下における III-V 族混晶半導体の相安定性

III-V 族混晶半導体は、先に述べたように一般に基板上にエピタキシャル成長させた薄膜(エピタキシャル層)として使用されている。バルク状態では相分離しているものが、基板上では单相の固溶体であったり、規則相であったりする。このような相安定性の変化の原因として、基板からの弾性拘束をはじめ、表面や基板との界面からの影響、さらには結晶成長に伴った動力学的な側面などの影響が挙げられる。このような効果が固溶体の安定化や規則相の出現への促進力をもたらしているものと考えられる。エネルギー論的な立場からの最近の理論的研究によれば、III-V 族混晶半導体は基板からの弾性拘束下では規則相が安定になることが示されている [93Moh2]。これは基板からの弾性拘束が規則相の形成の駆動力であることを示唆している。

本節では、6 種類に及ぶ III-V 族混晶半導体の系に対して基板からの弾性拘束下における相安定性の解析を行う。ここでは、相安定性に及ぼす基板からの弾性拘束の効果を立方格子から正方格子への格子変形という立場から弾性論を用いた現象論的な手法で議論する。

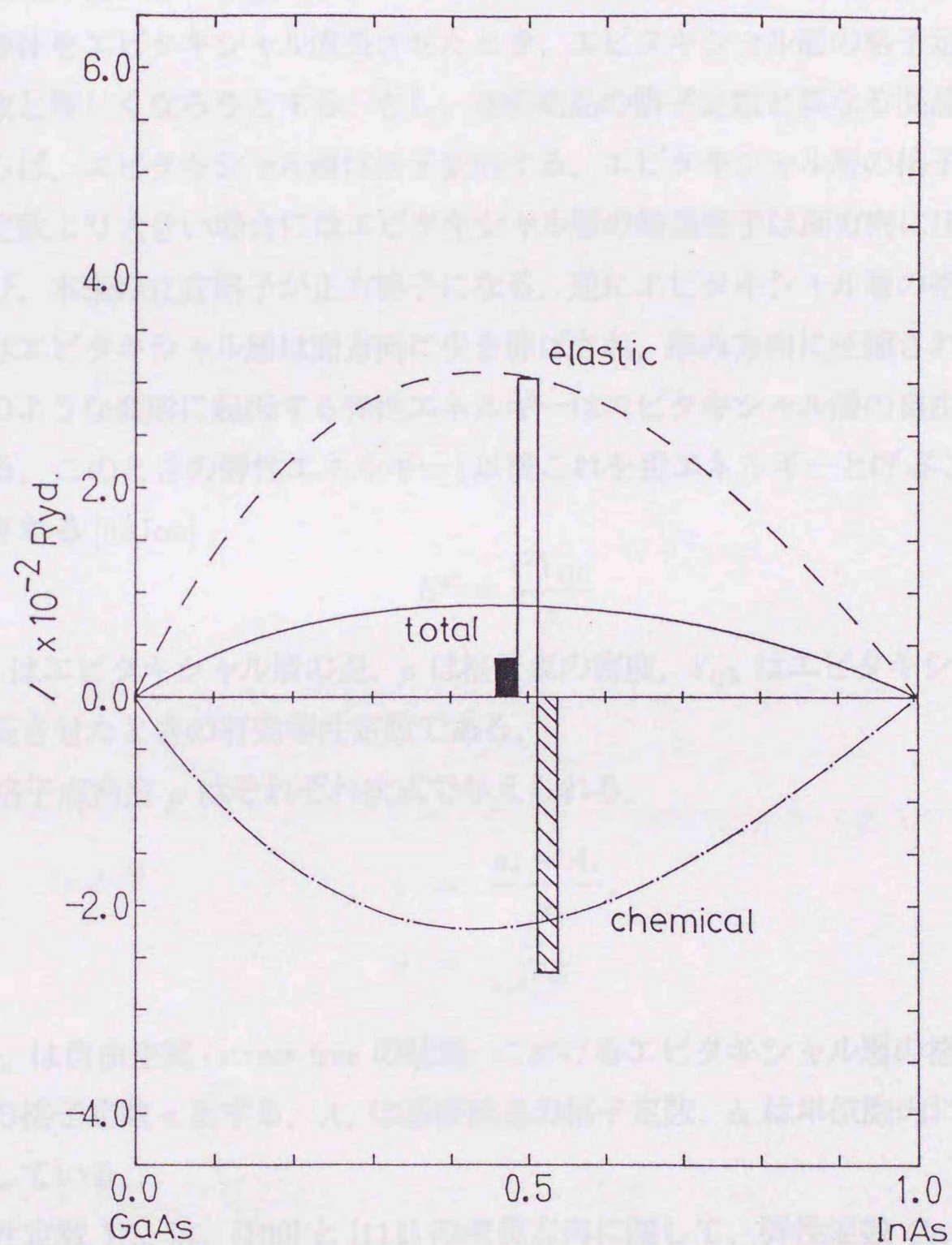


Figure 5.12: Separation of heats of formation of $L1_1$ phase (solid bar) for (Ga,In)As pseudobinary system into elastic contribution (open bar) and chemical contribution (oblique bar) [91Moh2]. The reference energy is the concentration average of heats of formation for GaAs and InAs. Solid, dash and dot-dash lines represent heats of formation, elastic contribution and chemical contribution of the random solid solution, respectively.

5.4.1 計算方法

弾性拘束による歪エネルギー

基板結晶は十分に厚く rigid であるとし、その格子定数は一定と仮定する。この基板上に混晶半導体をエピタキシャル成長させたとき、エピタキシャル層の格子定数が基板結晶の格子定数と等しくなろうとする。もし、基板結晶の格子定数と異なる混晶半導体を成長させたならば、エピタキシャル層は格子変形する。エピタキシャル層の格子定数が基板結晶の格子定数より大きい場合にはエピタキシャル層の結晶格子は面方向に圧縮され、厚み方向に伸び、本来の立方格子が正方格子になる。逆にエピタキシャル層の格子定数が小さい場合にはエピタキシャル層は面方向に引き伸ばされ、厚み方向に圧縮された正方格子になる。このような変形に起因する弾性エネルギーはエピタキシャル層の自由エネルギーを増加させる。このときの弾性エネルギー（以後これを歪エネルギーと呼ぶことにする）は次式で表される [88Jon]。

$$E^{st} = \frac{\epsilon^2 Y_{ijk}}{\rho} \quad (5.20)$$

ここで、 ϵ はエピタキシャル層の歪、 ρ は格子点の密度、 Y_{ijk} はエピタキシャル層を $[ijk]$ 方向に成長させたときの有効弾性定数である。

歪 ϵ と格子点密度 ρ はそれぞれ次式で与えられる。

$$\epsilon = \frac{a_e - A_s}{A_s}, \quad (5.21)$$

$$\rho = \frac{\alpha}{(A_s)^3} \quad (5.22)$$

ここで、 r_e は自由空間 (stress-free の状態) におけるエピタキシャル層の格子定数で、バルク状態の格子定数 a とする。 A_s は基板結晶の格子定数、 α は単位胞内にある格子点の数を表わしている。

有効弾性定数 Y_{ijk} は、 $[100]$ と $[111]$ の成長方向に関して、弾性定数 C_{ij} と次の関係にある [88Jon]。

$$Y_{100} = \frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} + 2C_{12})}{C_{11}}, \quad (5.23a)$$

$$Y_{111} = \frac{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12} + H)}{(C_{11} + \frac{2}{3}H)}, \quad (5.23b)$$

$$H = C_{11} + 2C_{44} - C_{11}.$$

弾性拘束下における自由エネルギー

弾性拘束下にあるエピタキシャル層の自由エネルギーは単位格子点当たり

$$f(T, x) = \Omega(x, T) \cdot x(1-x) + k_B T \{x \ln x + (1-x) \ln(1-x)\} + E_{st}(x) \quad (5.24)$$

で表わされる。ここで、 $\Omega(x, T)$ は相互作用パラメータであり、ここでは石田らによって求められた値を用いた [89Ish2]。また、格子定数 a と弾性定数 C_{ij} の濃度依存性は次式で示すように濃度平均として与える。

$$a(x) = xa_{BC} + (1-x)a_{AC} \quad (5.25)$$

$$C_{ij}(x) = xC_{ij,BC} + (1-x)C_{ij,AC} \quad (5.26)$$

ここで、 a_{AC} および a_{BC} は系を構成する二元化合物の AC と BC の格子定数、同様に $C_{ij,AC}$ と $C_{ij,BC}$ は AC と BC の弾性定数を表わしている。これらの値は実験により得られたものを用いた [71Neu]。なお、これらの物性値の温度依存性はないものと仮定する。

基板の格子定数 A_s として、バルク状態にある 5 つの結晶 AC, $(A_{0.75}B_{0.25})C$, $(A_{0.5}B_{0.5})C$, $(A_{0.25}B_{0.75})C$ および BC の格子定数を与える。

系の平衡状態は、温度一定の下、上式の自由エネルギーにおける共通接線の法則により決定した。

5.4.2 計算結果と考察

基板の弾性拘束下におけるエピタキシャル層の状態図

図 5.13 に (Ga,In)P 系と (Ga,In)As 系の (III,III)V 族混晶半導体, Ga(P,Sb) 系, In(P,Sb) 系, Ga(As,Sb) 系と In(As,Sb) 系の III(V,V) 族混晶半導体の状態図を示す。実線が各基板上のエピタキシャル層に対する相境界線を表し、その線上に書かれている文字はその基板結晶を意味する。バルク状態における相安定性と比較するために、点線でバルク状態にお

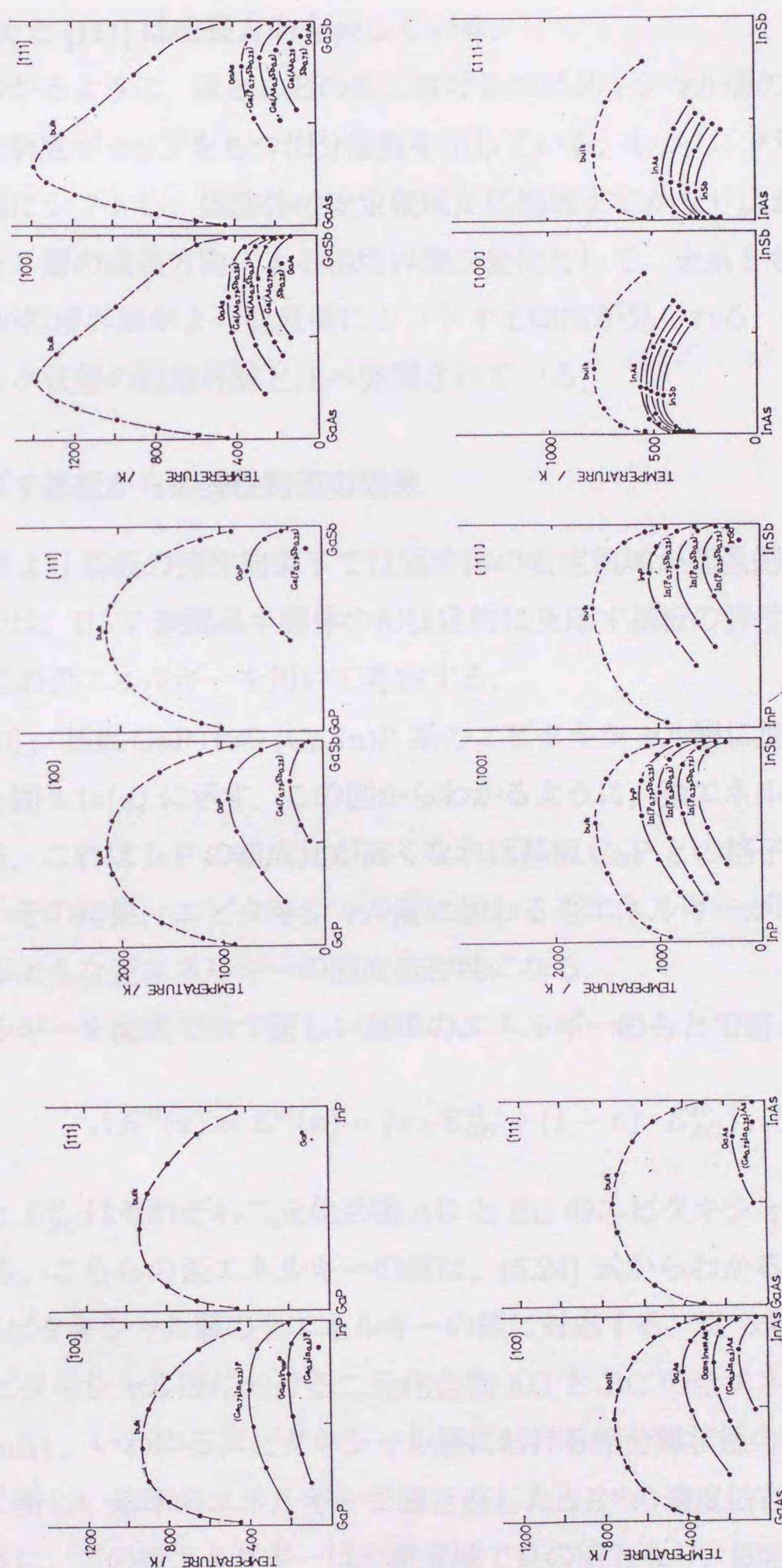


Figure 5.13: Calculated phase diagrams on epitaxial layers for six kinds of pseudobinary systems $(A,B)C$ on the substrates of $(A_{1-x}B_x)C_4$; $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ and 1.0 . The figure in the left-hand side in each systems is the results for $[100]$ growth direction, and the right-side one is that for $[111]$ growth direction. The broken lines represent the results for the bulk state.

ける相境界線を示す。これは図 5.8 における半経験的手法による相境界線と同じものである。図中の [100] と [111] は成長方向を表している。

この図からわかるように、ほとんどの系におけるエピタキシャル層の状態図は、バルク状態と同様に溶解度ギャップをもつ相分離型を示している。しかし、バルク状態の相境界線と比べ低温側にシフトし、固溶体の安定領域が低温域までかなり広がっている。

エピタキシャル層の成長方向による相境界線の変化として、全系とも [100] 方向よりも [111] 方向の方が相境界線がより低温側にシフトする傾向が見られる。また、相境界線の非対称性がバルク状態の相境界線と比べ強調されている。

相安定性に及ぼす基板からの弾性拘束の効果

先の計算結果より基板の弾性拘束下では固溶体の安定領域が低温側に広がることがわかった。ここでは、III-V 族混晶半導体の相安定性に及ぼす基板の弾性拘束による効果について (5.20) 式の歪エネルギーを用いて考察する。

結晶方向 [100]，基板 GaP 上の (Ga,In)P 系のエピタキシャル層に加わる歪エネルギーの濃度依存性を図 5.14(a) に示す。この図からわかるように、歪エネルギーは InP 側で大きくなっている。これは InP の組成比が高くなれば基板 GaP との格子定数差が大きくなるためである。その結果、エピタキシャル層に加わる歪エネルギーが増大し、図 5.14(a) に示されているような歪エネルギーの濃度依存性になる。

この歪エネルギーを次式で示す新しい基準のエネルギーのもとで書き直す。

$$\Delta E^{st}(x) = E^{st}(x) - \{x \cdot E_{BC}^{st} + (1-x) \cdot E_{AC}^{st}\} \quad (5.27)$$

ここで、 E_{AC}^{st} と E_{BC}^{st} はそれぞれ二元化合物 AC と BC のエピタキシャル層に加わる歪エネルギーである。これらの歪エネルギーの値は、(5.24) 式からわかるように二元化合物 AB と BC のエピタキシャル層の全エネルギーの値に対応する。従って、新しい基準のエネルギーはエピタキシャル層における二元化合物 AC と BC の全エネルギーの濃度平均 (segregation limit)，いわゆるエピタキシャル層における相分離状態のエネルギーである。

図 5.14(b) に新しい基準のエネルギーで書き直した ΔE^{st} の濃度依存性を示す。この図からわかるように、この歪エネルギーは全濃度域で負の値となり、固溶体の全エネルギー

を負の値の方向に移動させる。すなわち、エピタキシャル層が基板の弾性拘束により立方格子から正方格子に変形した際、その格子変形は固溶体を安定化させる働きがある。

5.5 おわりに

本章では、III-V 族混晶半導体を対象として、外部拘束による立方格子から正方格子へのずれに注目した。この材料はバルク状態では溶解度ギャップをもつ相分離型の状態図を示す。しかし、基板上のエピタキシャル層では、基板からの弾性拘束を受け、立方格子の結晶が正方格子に変形している。このときバルク状態で相分離したものが単相の固溶体となったり、規則相となったりする。この相反する性格をもつ III-V 族混晶半導体に対し、バルク状態およびエピタキシャル層における相安定性をそれぞれ解析した。

バルク状態の相安定性の解析として、擬ポテンシャル摂動論によるエネルギー計算とクラスター変分法の四面体-八面体近似を用いて (Ga,In)As など 12 種類の擬二元系の状態図を計算した。さらに、相分離の起源と規則相形成の可能性を明らかにするために、完全ランダム固溶体と規則相の生成エネルギーを弾性エネルギーと化学エネルギーの寄与に分解した。得られた結果は以下の通りである。

- (1) いずれの系も、計算による状態図は溶解度ギャップをもつ相分離型となる。これらの結果は実験値に基づいた半経験的手法による計算結果と良く一致する。溶解度ギャップの大きさは系を構成する二元化合物のサイズミスマッチの 2 乗と比例関係にある。
- (2) いずれの系も、相分離がサイズミスマッチに基づく弾性エネルギーの寄与によってもたらされている。その一方、これらの系は潜在的に規則相形成の化学的駆動力を有している。もし相分離をもたらず弾性エネルギーの寄与が緩和されれば規則相の出現が可能である。

エピタキシャル層の相安定性の解析として、基板の弾性拘束によって立方格子から正方格子への変形に要する歪エネルギーを弾性論に基づいて計算し、さらに正則溶体近似を用いて状態図を計算した。ここでは、(Ga,In)As など 6 種類の系に対して行った。得られた結果は以下の通りである。

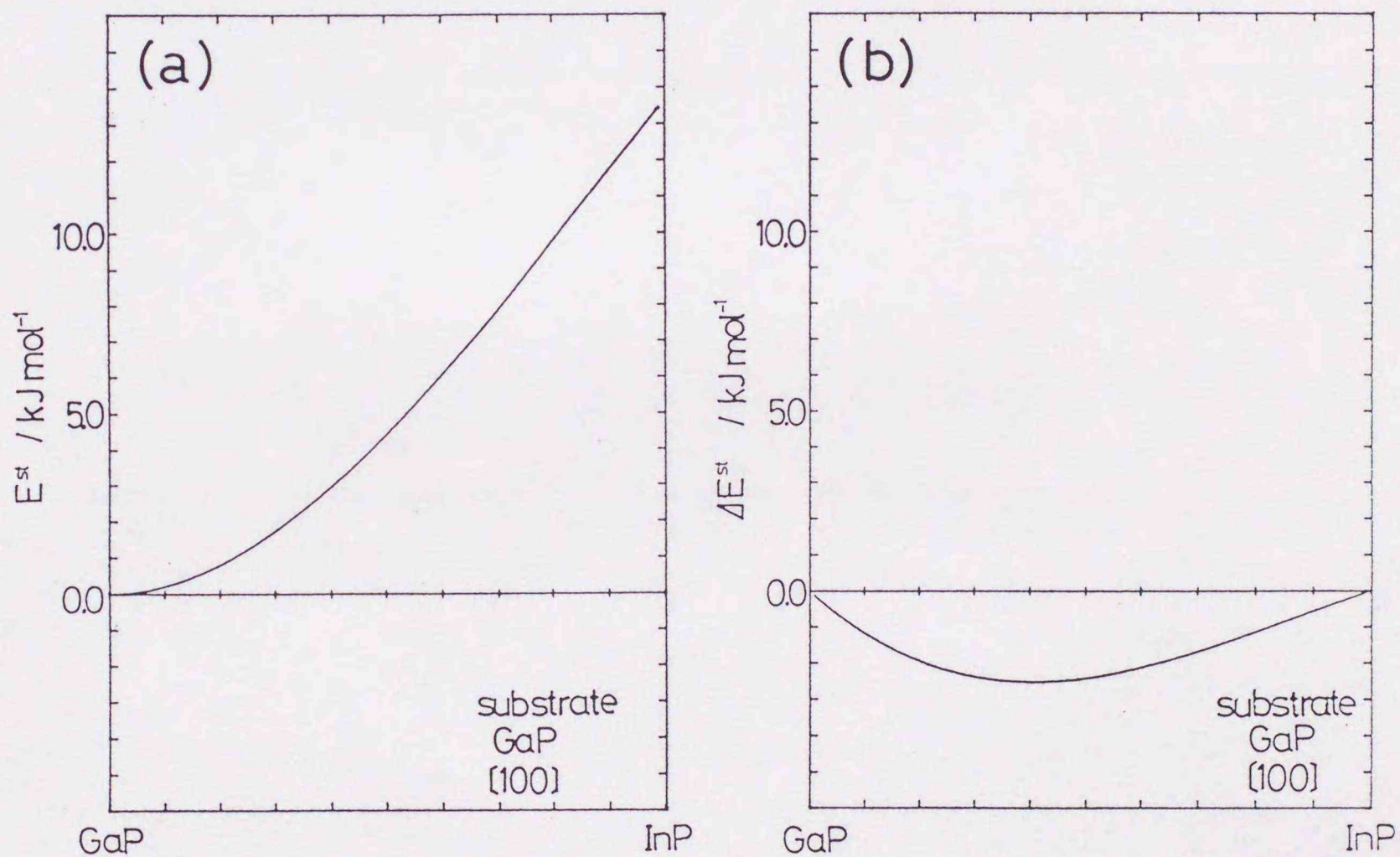


Figure 5.14: Strain energy in an epitaxial layer of (Ga,In)P pseudobinary system on the substrate of GaP for the [100] growth direction. (a) The reference energy is the concentration average of the heats of formation of GaP and InP in bulk state. (b) The reference energy is the concentration average of the heats of formation of GaP and InP under the constraint of the GaP substrate.

- (4) 基板の弾性拘束を考慮することにより相境界線がバルク状態におけるものと比べ低温側に移動する。
- (5) 基板からの弾性拘束による歪エネルギーは固溶体の全エネルギーを相分離状態に対して負の方向に押し下げる。すなわち、立方格子から正方格子への変形は固溶体を安定化させる。

結論

6.1 総論

6.2 今後の展望と提案

6.1 総括

本論文は理論的な立場から今後の研究に向けて行われたものである。これまでの研究で、 CuAu 系(異方性相)や原子間相互作用力の場を考慮に入れることにより、 CuAu 系が得られてきた。しかし、すべての計算が実験結果を再現するとは限らず、その多くは定性的な傾向の認識である。これに計算の対象も、得られた系の、 CuAu 系以外の相も考慮される。このような傾向の一つに格子モデルにおける格子の形状が与えられる。従来の理論計算では、仮定された格子点での原子の位置によって得られる配位や相分組成が対象であり、格子形状や格子点からの原子の位置が考慮されて

第6章

結論

6.1 総括

6.2 今後の展望と提案

本論文では、格子モデルの立場、本質の一端として、立方格子から正方格子へのずれを考慮した格子モデルを提案した。立方格子から正方格子への変形は単純なものから複雑なものまであり得る。ここでは、立方格子から正方格子への変形を立方格子から正方格子への格子変形を対称とし、その変形の程度と変形が与えるだけ単純で明確な系に的を絞った。具体的には CuAu 、 ZnO 、 PbAl および In_2O_3 族型半導体である。これらはそれぞれ原子の配列、原子の原子間距離、および外部拘束によって立方格子から正方格子に変形する系である。以下に本論文の概要を示す。

第2章では、原子の配列により立方格子から正方格子に変形(正方性)する CuAu を取り上げた。 CuAu は異方性では Cu 不規則相、 Au 規則相が安定である。この相変遷の際、 Cu からなる原子面と Au からなる原子面が、軸方向に積み重なった層状の構造となり、立方性が生じる。 CuAu を含む CuAu 系の相変遷は古くから理論計算の対象とされてきた。しかし、 CuAu 規則相も Cu 不規則相と同じ立方格子と仮定されてきた。本章では、従来の立方格子のモデルを Cu 規則相と Au 規則相を区別した正方格子のモデルに拡張した。この計算を通して、立方性を考慮した CuAu 規則相は、従来の計算方法で評価した立方格子の CuAu 規則相よりもさらに安定となり、 CuAu 規則相-不規則相変遷の相変遷温度は約200K 高くなった。また、温度上昇に伴う配位配列変化の傾向は従来の計算結果に比べ緩やかな傾向を示し、実験で得られる傾向により近づいた。これらの結果は正方性を導入することにより CuAu 規則相における原子配列の相変遷がさらに安定化されるためである。さらに、 CuAu 系の相変遷を計算した結果、立方性を考慮することにより CuAu 規則相

6.1 総括

本論文は理論的な立場から合金系の相安定性に注目したものである。これまでの理論計算では原子間相関(短範囲規則度)や原子間相互作用力の及ぶ範囲を広げることにより、より確かな結果が得られてきた。しかし、必ずしも全ての計算が実験結果を再現するとは限らず、その多くは定性的な議論の範疇である。さらに計算の対象も、限られた系の、限られた結晶構造間の相安定性である。このような原因の一つに格子モデルにおける種々の制約が挙げられる。従来の理論計算では、固定された格子点上での原子の置換によって得られる規則相や相分離相が対象であり、格子変形や格子点からの原子の変位が考慮されていなかった。

本論文では、格子モデルの改良、拡張の一環として、立方格子から正方格子へのずれを考慮した解析を行った。立方格子から正方格子へのずれの現象は単純なものから複雑なものまで種々ある。ここでは、fcc 格子あるいはfcc 副格子をもつ格子の立方格子から正方格子への格子変形を対象とし、その変形の原因となる現象ができるだけ単純で明確な系に絞った。具体的にはCuAu, ZrO_2 , Pt_3Al および III-V 族混晶半導体である。これらはそれぞれ原子の規則配列、原子の規則的変位、および外部拘束によって立方格子から正方格子に変形する系である。以下に本論文の概要を示す。

第2章では、原子の規則配列により立方格子から正方格子に変形(正方歪)するCuAuを取り上げた。CuAuは高温ではfcc不規則相、低温では $L1_0$ 規則相が安定である。この相変態の際、Cuからなる原子面とAuからなる原子面がc軸方向に積み重なった層状の構造となり、正方歪が生じる。CuAuを含むCu-Au系の相安定性は古くから理論計算の対象とされてきた。しかし、 $L1_0$ 規則相もfcc不規則相と同じ立方格子と仮定されてきた。本章では、従来の立方格子のモデルをa軸とc軸の格子定数を区別した正方格子のモデルに拡張した。この計算を通して、正方歪を考慮した $L1_0$ 規則相は、従来の計算方法で評価した立方格子の $L1_0$ 規則相よりもさらに安定となり、 $L1_0$ 規則-不規則変態の変態温度が約200K高くなった。また、温度上昇に伴う長距離規則度の減少は従来の計算結果に比べ緩やかな傾向を示し、実験で得られる傾向により近づいた。これらの結果は正方歪を導入することにより $L1_0$ 規則相における原子配列の規則状態がさらに安定化されるためである。さらに、Cu-Au系の状態図を計算した結果、正方歪を考慮することにより $L1_0$ 規則相

と不規則相の相境界線が、 Cu_3Au における L1_2 規則相と fcc 不規則相の相境界線と同じ温度域にくることを示した。これは、従来に計算結果に比べ、実験の傾向により近づくことを示している。このように、本章では、原子配列の規則化によって生じる正方歪を考慮することの有用性を強調した。

第3章、第4章では、 ZrO_2 および Pt_3Al を取り上げた。これらは原子の規則的変位にともなって立方格子から正方格子に変形する。この問題の理論的な解析には、格子変形のみならず、格子点からの原子の規則的変位をも考慮する必要がある。ここでは、格子変形の原因となる格子点からの原子の規則的変位の取扱いを試みた。この取扱いは実際の現象を取り扱うための初期の段階に位置づけられ、最終的な格子モデルへの基礎を与えるものである。

第3章では、 ZrO_2 における酸素イオンの規則的変位に着目した。 ZrO_2 は高温では fcc 副格子をもつ螢石型構造 (立方晶 ZrO_2) が安定であるが、温度が低くなると正方格子の構造 (正方晶 ZrO_2) に相変態する。この格子変形は酸素イオンが c 軸方向に規則的に変位することによって生じる。本章では、この酸素イオンの c 軸方向への規則的変位を取り扱った格子モデルを提示した。この計算を通して、低温では、酸素イオンが規則的に変位している正方晶 ZrO_2 の自由エネルギーが変位のない立方晶 ZrO_2 よりも低く、温度が高くなると両相の自由エネルギー差が縮まり、変態温度で等しくなることを示した。さらに、酸素イオンの変位に対して長距離規則度を定義し、この相変態の様相を調べたところ、2次の相変態であった。これらの計算は酸素イオンの変位のみを取扱ったものであり、格子変形を示す実際の現象を反映したものではない。しかし、低温から高温にかけて酸素イオンの規則的な変位が消失する大筋の傾向を本モデルによって記述することができた。

第4章では、 Pt_3Al における Pt 原子の規則的変位に着目した。 Pt_3Al は高温では立方格子の L1_2 相が安定であるが、温度が低くなると正方格子の DO_c 相に相変態する。この格子変形は (002) 面内の Pt 原子が回転するように規則的に変位 (回転変位) することによって生じる。本章では、この平面内の回転変位を取り扱ったモデルを提示した。この計算には、Pt 原子の回転変位を二次元正方格子上的回転変位として取扱った。この変位の様子は格子点付近における Pt 原子の存在確率分布で表し、連続体に拡張したクラスター変分法を用いて計算した。低温では、Pt の存在確率分布の最大ピークが格子点から対角方向

に僅かにずれた位置にあり、Ptの回轉變位の様子を記述できた。温度が高くなると、変態温度でその最大ピーク位置が格子点の中心に移り、回轉變位が消失することを示した。この回轉變位から無変位への状態変化は2次の相変態である。この結果は実際の $L1_2$ 相と DO_3 相の相変態を再現していない。この計算はPtの回轉變位のみを取扱ったものであり、格子変形を示す実際の現象を完全に反映しているものではない。しかし、低温から高温にかけてPtの回轉變位が消失する大筋の傾向を本モデルをもって初めて記述することができた。

第5章では、前節までの自発的な立方格子からのずれと対照的に、外部拘束による立方格子から正方格子への格子変形に注目した。ここでは、fcc副格子をもつ閃亜鉛鉱型構造のIII-V族混晶半導体を取り上げた。この材料はバルク状態では溶解度ギャップをもつ相分離型の相安定性を示す。しかし、基板上の薄膜(エピタキシャル層)では基板からの弾性拘束を受け、立方格子の結晶が正方格子に変形している。このときバルク状態で相分離したものが単相の固溶体となったり、規則相が出現したりする。この相反する性格をもつIII-V族混晶半導体に対し、(Ga,In)Asなど12種類の擬二元系に対して、バルク状態における状態図を計算した。さらに、弾性エネルギーと化学エネルギーを定義し、それに基づいて相分離の起源と規則相形成の可能性について考察を加えた。相分離は系を構成する原子のサイズミスマッチに基づく弾性エネルギーの寄与によりもたらされていることを明らかにした。しかし、これらの系は潜在的に規則相形成の化学的駆動力を有している。もし相分離をもたらす弾性エネルギーの寄与が緩和されれば規則相の出現が可能であることを示した。

一方、基板上のエピタキシャル層に対して、(Ga,In)Asなど6種類の擬二元系の状態図を計算し、相安定性に及ぼす基板からの弾性拘束の効果を考察した。ここでは、立方格子から正方格子への格子変形という立場から、弾性論を用いた現象論的な計算で議論した。その結果、エピタキシャル層の状態図はバルク状態と同様に溶解度ギャップをもつ相分離型を示す。しかし、相境界線はバルク状態と比べ低温側にシフトする。これは歪エネルギーが固溶体の全エネルギーを負の方向に押し下げることに起因する。すなわち、格子変形を与える基板からの弾性拘束は固溶体を安定化させる効果を持つ。以上のバルク状態およびエピタキシャル層における相安定性の知見は半導体の材料設計において有益な情報

を与えるものである。

以上を要するに、本論文は固定した格子点モデルによる相変態に重点を置いた従来の理論計算に対し、この分野でほとんど未開拓な領域の格子変形あるいは格子点から原子のずれを取り入れた格子モデルを構築するための先駆的な取り組みに位置づけることができる。さらに、基板からの弾性拘束による格子変形と言う立場から半導体産業では無視できないエピタキシャル層の相安定性をも考察している。以上の成果は相安定性の理論体系の構築にあたり有益な指針を与えるだけでなく、材料の相安定性に対する本質的な理解の糸口をも与えるものである。

6.2 今後の展望と提案

前節で述べた本論文の試みは主にクラスター変分法を用いて行ってきた。クラスター変分法は適当に選んだ原子のクラスター(塊)を用いて合金系の配置エントロピーを書き下す方法で、原子間における短範囲規則度、いわゆる原子間相関を効果的に取り入れることができる。さらに、計算に用いるクラスターを大きくすることにより、より広範な原子間相関を考慮することができ、合金系の状態図の理論計算の手法として有望視されてきた。しかし、これまでの計算の対象は固定された格子点上の原子の置換によって得られる規則相や相分離相であった。実際の問題として、格子変形や格子点からの原子のずれを考慮する必要がある。

これらの問題に対して、本論文では、立方格子から正方格子への比較的簡単な格子変形を計算に取り組んできた。しかし、これは実際の現象のほんの一部分の記述にすぎない。今後、種々の格子変形に対する計算方法を確立していく必要がある。また、格子点からの原子のずれを取り入れた解析として、本論文の第4章で、格子点からのPt原子の変位に対して、連続体に拡張したクラスター変分法を適用してきたが、これは二次元正方格子上におけるPt原子の変位を取扱ったものである。この現象を実際に取り扱うには、問題としているPt原子面の上下にあるAl原子やPt原子との原子間相互作用力を評価し、三次元格子における原子間相関を考慮していく必要がある。

三次元格子における格子点からの原子のずれの導入はクラスター変分法を発展させるうえで特に重要な課題である。その具体的な計算方法は現在のところ確立されていない

が、これが成功すれば、空孔、異種原子、析出および転位などの格子欠陥のまわりの原子配置の記述が可能となり、局所的な格子の乱れを考慮した新たな解析手法としてこのクラスター変分法が期待されるであろう。

以上の計算を進めるにあたり、クラスター変分法における近似度の問題も無視できない。この方法では、計算に用いるクラスターを大きくすることにより近似度を向上させることができ、理論的により確かな結果が導かれる。しかし、それに伴い取扱う変数の数が飛躍的に増大し、理論式や数値計算が複雑となる。さらに計算機の制約が存在するため、近似度を高めることが必ずしも容易であるとは言えない。このような問題の解決の一つに、取扱う系の性格を十分に記述できるクラスターの選定が挙げられる。そのためにも、そのクラスターで表される近似度の程度を明らかにし、その適応性を把握しておく必要がある。

[1Kee] K. T. Keating and H. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, **32**(1961), 288.

[1Kil] R. Kilb, *Phys. Rev.*, **81**(1951), 388.

[1Rob] R. W. Robins, *Acta Metall.*, **2**(1954), 327.

[1Kil2] R. Kilb, *J. Chem. Phys.*, **23**(1955), 2347.

[1McCl] J. B. McClough and R. N. Dooland, *Acta Crystallogr.*, **12**(1958), 507.

[1Orr] R. E. Orr, J. L. Lenz-Jones and R. Huggins, *Acta Metall.*, **8**(1960), 481.

[1Sak] S. K. Sakai and C. F. Chue, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**(1962), 242.

[1Dun] G. Dunlop, *Acta Crystallogr.*, **10**(1952), 1287.

[1Hug] V. Hug, and I. Altmann, *Phys. Mag.*, **9**(1964), 451.

[1Kil3] D. R. Keating and H. W. Neukirk, *Acta Crystallogr.*, **18**(1965), 903.

[1Tsu] M. Tsutsui and K. Tsutsui, *J. Phys. Chem. Solids*, **37**(1966), 385.

[1Kee2] K. T. Keating and H. E. Warren, *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, (1970).

[1Neu] M. Neuberger, *Handbook of Electronic Materials*, vol. 1, (1971), IFI/Plenum, New York.

[1Ric] M. J. Richards and J. W. Chan, *Acta Metall.*, **19**(1971), 1253.

[2Hug] V. Hug, *Phys. Mag.*, **11**(1972), 379.

[2Hug2] V. Hug, T. Pons and E. Frenkel, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **32**(1972), 421.

参考文献

- [29Hil] J. H. Hildebrand, J. Am. Chem. Soc., 51(1929), 66.
- [35Bra] W. L. Bragg and E. J. Williams, Proc. Roy. Soc., A145(1934), 699.
- [38Sho] W. Shockley, J. Chem. Phys., 6(1938), 130.
- [51Kea] D. T. Keating and B. E. Warren, J. Appl. Phys., 22(1951), 286.
- [51Kik] R. Kikuchi, Phys. Rev., 81(1951), 988.
- [54Rob] B. W. Roberts, Acta metall., 2(1954), 597.
- [55Kik] R. Kikuchi, J. Chem. Phys., 23(1955), 2327.
- [59McC] J. D. McCullough and K. N. Trueblood, Acta Crystallogr., 12(1965), 507.
- [60Orr] R. L. Orr, J. Luciat-Labry and R. Hultgren, Acta metall., 8(1960), 431.
- [62Smi] D. K. Smith and C. F. Cline, J. Am. Ceram. Soc., 45(1962), 249.
- [62Teu] G. Teufer, Acta Crystallogr., 15(1962), 1187.
- [64Hei] V. Heine and I. Abarenkov, Philos. Mag., 9(1964), 451.
- [65Smi] D. K. Smith and H. W. Newkirk, Acta Crystallogr., 18(1965), 983.
- [66Tac] M. Tachiki and K. Teramoto, J. Phys. Chem. Solids, 27(1966), 335.
- [70Kau] L. Kaufman and H. Bernstein, *Computer Calculation of Phase Diagrams*, Academic Press, (1970).
- [71Neu] M. Neuberger, *Handbook of Electronic Materials*, vol.2, (1971), IFI/Plenum, New York.
- [71Ric] M. J. Richards and J. W. Chan, Acta metall., 19(1971), 1263.
- [72Has] 長谷部光弘, 西沢泰治, 日本金属学会会報, 11(1972), 879.
- [72Mor] A. Morita, T. Soma and T. Takeda, J. Phys. Soc. Jpn., 32(1972), 129.

- [72Str] G. B. Stringefellow, J. Appl. Phys., 43(1972), 3455.
- [73Van] C. M. Van Baal, Physica, 64(1973), 571.
- [74Kik1] R. Kikuchi and H. Sato, Acta metall., 22(1974), 1099.
- [74Kik2] R. Kikuchi, J. Chem. Phys., 60(1974), 1071.
- [74Nag] H. Nagai, J. Appl. Phys., 45(1974), 3789.
- [74Nih] 日本金属学会編, 「金属データブック」, (1974), p.47.
- [74Str] G. B. Stringefellow, J. Cryst. Growth, 27(1974), 21.
- [75Kab] M. Kaburagi and J. Kanamori, Prog. Theor. Phys., 54(1975), 30.
- [76Kik] R. Kikuchi, J. Chem. Phys., 65(1976), 4545.
- [76Kin] W. D. Kingery, H. K. Bowen and D. R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics*, John Wiley & Sons, (1976).
- [77Kik1] R. Kikuchi, J. Chem. Phys., 66(1977), 3352.
- [77Kik2] R. Kikuchi, J. Chem. Phys., 66(1977), 4452.
- [78kaj] T. Kajitani and H. E. Cook, Acta metall., 26(1978), 1371.
- [78San] J. M. Sanchez and D. de Fontaine, Phys. Rev., B17(1978), 2926.
- [79Bin] for example, *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, edited by K. Binder, Springer-Verlag, (1979).
- [81Bin] K. Binder, J. L. Lebowitz, M. K. Phani and H. H. Kalos, Acta metall., 29(1981), 1655.
- [81Sub] E. C. Subbarao, *Advances in Ceramics*, vol.3, Science and Technology of Zirconia, edited by A. H. Heuer and L. W. Hobbs, American Ceramics Society, Columbus, Ohio., (1981), p.1.
- [82Mik] J. C. Mikkelsen, Jr. and J.B.Boyce, Phys. Rev. Lett., 49(1982), 1412.
- [83Con] J. W. P. Connolly and A. P. Williams, Phys. Rev., B27(1983), 5169.
- [83Ito] T. Ito, Phys. Status Solidi, B119(1983), 307.
- [84Bur] B. Burton and R. Kikuchi, Phys. Chem. Minerals, 11(1984), 125.
- [84San] J. M. Sanchez, J. R. Barefoot, R. N. Jarrett and J. K. Tien, Acta metall., 32(1984), 1519.
- [85Ald] P. Aldebert and J. -P. Traverse, J. Am. Ceram. Soc., 68(1985), 34.

- [85Kua] T. S. Kuan, T. F. Kuech, W. I. Wang and E. L. Wilkie, *Phys. Rev. Lett.*, 54(1985), 201.
- [85Moh1] T. Mohri, K. Terakura, T. Oguchi and K. Watanabe, *Acta metall.*, 36(1985), 547.
- [85Moh2] T. Mohri, J. M. Sanchez and D. de Fontaine, *Acta metall.*, 33(1985), 1171.
- [85Vil] P. Villars and L. D. Calvert, *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases*, ASM, (1985).
- [86Jen] H. R. Jen, M. J. Cherng and S. Minagawa, *Appl. Phys. Lett.*, 48(1986), 1603.
- [86Kit] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 6th ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, U.S.A.
- [86Mat] Y. Matsui, H. Hayashi and K. Yoshida, *Appl. Phys. Lett.*, 48(1986), 1060.
- [86Mur] I. J. Murgatroyd, A. G. Norman, G. R. Booker and T. M. Kerr, *Proceedings of the Eleventh International Congress on Electron Microscopy, Kyoto, Japan, 1986*, edited by T. Imura, S. Maruse And T. Suzuki (Japan Society of Electron Microscopy, Tokyo, 1986), p.1497.
- [86Nak] H. Nakayama and H. Fujita, *GaAs and Related Compounds*, Proceedings of the 12th International Symposium, edited by M. Fujimoto, **IOP Conf. Proc.** No. 79 (Institute of Physics and Physical Society, London, 1986), p.289.
- [87Gom] A. Gomyo, T. Suzuki, K. Kobayasi, S. Kawata, I. Hino and T. Yuasa, *Appl. Phys. Lett.*, 50(1987), 673.
- [87Ito] T. Ito, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 26(1987), 256.
- [87Kua] T. S. Kuan, W. I. Wang and E. L. Wilkie, *Appl. Phys. Lett.*, 51(1987), 51.
- [87Moh] K. Terakura, T. Oguchi, T. Mohri and K. Watanabe, *Phys. Rev.* B35(1987), 2169.
- [87Nor] A. G. Norman, R. E. Mallard, I. J. Murgatroyd, G. R. Booker, A. H. Moore and M. D. Scott, *Microscopy of Semiconducting Materials*, edited by A. G. Gullis and P. A. Augustus, **IOP Conf. Proc.** No.87 (Institute of Physics and Physical Society, London, 1987), p.77.
- [87Oya1] Y. Oya and T. Suzuki, *Z. Metallkde*, 78(1987), 485.
- [87Oya2] Y. Oya, Y. Mishima and T. Suzuki, *Z. Metallkde*, 78(1987), 485.
- [87Sha] M. A. Shahid, S. Mahajan, D. E. Laughlin and H. M. Cox, *Phys. Rev. Lett.* 58(1987), 1987
- [87Suz] 鈴木朝夫, 金属学会セミナー 「材料設計における状態図の役割」, 日本金属学会, (1987), 9.

- [87Ued] O. Ueda, M. Takikawa, J. Komeno and I. Umebu, Jpn. J. Appl. Phys., 26(1987), L1824.
- [87Wei] S. -H. Wei, A. A. Mbaye, L. G. Ferreira and A. Zunger, Phys. Rev., B36(1987), 4163.
- [88Bel] P. Bellon, J. P. Chevalier, G. P. Martin, E. Dupont-Nivet, C. Thiebaut and J. P. André, Appl. Phys. Lett., 52(1988), 567.
- [88Ish] K. Ishida, T. Sumiya, T. Nomura, H. Ohtani and T. Nishizawa, J. Less-Common Met., 142(1988), 135.
- [88Jan] H. J. F. Jansen and J. A. Gardner, Physica, B150(1988), 10.
- [88Joh] W. C. Johnson and C.S. Chiang, J. Appl. Phys., 64(1988), 1155.
- [88Kik] R. Kikuchi and B. P. Burton, Physica, B150(1988), 132.
- [88Kon] M. Kondow, H. Kakibayasi and S. Minagawa, J. Cryst. Growth, 88(1988), 291.
- [88Moh1] T. Mohri and K. Terakura, T. Oguuchi and K. Watanabe, Acta metall., 36(1988), 547.
- [88Moh2] T. Mohri and K. Watanabe, Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 28(1988), 783.
- [88Mor] V. Moruzzi, J. F. Janak and K. Schwarz, Phys. Rev. B37(1988), 790.
- [88Tur] P. E. Turchi, Mat. Sci. and Eng., A127(1990), 145.
- [88Yas] S. Yasuami, C. Nozaki and Y. Ohba, Appl. Phys. Lett., 52(1988), 2031.
- [89Ish1] K. Ishida, T. Nomura, H. Tokunaga, H. Ohtani and T. Nishizawa, J. Less-Common Met., 155(1989), 193.
- [89Ish2] K. Ishida, H. Tokunaga, H. Ohtani and T. Nishizawa, J. Crystal Growth, 98(1989), 140.
- [89Ito] 伊藤智徳, 「私信」
- [89Fer] L. G. Ferreira, S. -H. Wei and A. Zunger, Phys. Rev., B40(1989), 3197.
- [89Moh1] 毛利哲雄, 日本金属学会会報, 28(1989), 268.
- [89Moh2] T. Mohri, K. Koyanagi, T. Ito and K. Watanabe, Jpn. J. Appl. Phys., 28(1989), 1312.
- [89Sak] 佐久間健人, 金属, 89(1989), 43.
- [90Mas] T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd. ed., ASM, (1990)

- [90Moh] T. Mohri, K. Nakamura and T. Ito, 9th Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics symp., (1990), 405.
- [90Sem] 清宮義博, 東京工業大学工学部博士論文, (1990).
- [90Tsu] 堤純誠, 北海道大学工学部博士論文, (1990).
- [90Wei] S. -H. Wei, L. G. Ferreira and A. Zunger, Phys. Rev., B41(1990), 8240.
- [91Bec] J. D. Becker, J. M. Sanchez and J. K. Tien, Matter Res. Soc. Symp. Proc., 213(1991), 113.
- [91Chi] C. -Y. Yeh and A. -B. Chen and A. Sher, Phys. Rev., B43(1991), 9138.
- [91Moh1] T. Mohri, K. Nakamura and T. Ito, J. Appl. Phys. 70(1991), 1320.
- [91Moh2] T. Mohri, K. Nakamura and T. Ito, 10th Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics symp., (1991), 263.
- [91Moh3] T. Mohri, Mater. Trans., JIM, 8(1991), 785.
- [91Moh4] T. Mohri, K. Terakura, S. Takizawa and J. M. Sanchez, Acta, metall., 39(1991), 493.
- [91Nag] 永井治男, 安達定雄, 福井孝志, 「III-V 族半導体混晶」, コロナ社, (1991).
- [91Slu] M. Sluiter, P. E. A. Turchi, Phys. Rev. B43(1991), 12251.
- [92Cha] B. Chakraborty and Z. Xi, Phys. Rev. Lett. 68(1992), 2039.
- [92Kik] R. Kikuchi and A. Beldjenna, Physica, A182(1992), 617.
- [92Lak] D. B. Laks, L. G. Ferreira, S. Froyen and A. Zunger, Phys. Rev., B46(1992), 12587.
- [92Moh1] 毛利哲雄, 金属学会セミナー 「材料科学における状態図・相変態の基礎と応用」, 日本金属学会, (1992), p23.
- [92Moh2] T. Mohri and K. Nakamura, Trans. MRS JAPAN, 9(1992), 1.
- [92Nak] K. Nakamura, T. Mohri and T. Ito, 北海道大学工学部研究報告, 155(1992).
- [92Nis] 西沢泰治, 金属学会セミナー 「材料科学における状態図・相変態の基礎と応用」, 日本金属学会, (1992), 1.
- [92Orl] R. Orlando, C. Pisani and C. Roetti, Phys. Rev. B45(1992), 592.
- [93Kik] R. Kikuchi and L. -Q. Chen, Proceeding of the Second International Conference & Exhibition on Computer Applications to Materials and Molecular Science and Engineering, (1993), 735.

- [93Moh1] T. Mohri, S. Takizawa and J. M. Sanchez, J. Phys. Condens. Matter., 5(1993),1473.
- [93Moh2] T. Mohri, K. Kajikawa, K. Nakamura and T. Suzuki, 12th Record of Alloy Semiconductor Physics and Electronics Symp., (1993), 87.
- [93Nak] K. Nakamura and T. Mohri, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng., 1(1993), 143.
- [93Wol] C. Wolverton, D. de Fontain and H. Dreyssé, Phys. Rev., B48(1993), 5766.
- [94Che] B. Cheong and D. L. Laughlin, Acta metall., 42(1994), 2123.
- [94Oh] C. -S. Oh, T. Mohri and D. N. Lee, Mater. Trans., JIM., 35(1994), 445.
- [95Hor] T. Horiuti, S. Takizawa, T. Suzuki and T. Mohri, Metallurgical and Materials Transaction A, 26(1995), 11.

謝辞

本研究を遂行するにあたり、鈴木朝夫教授に深く感謝いたします。先生が北海道大学に着任されてからのこの二年間、専門分野のみならず多岐にわたり先生からご教示を頂きました。また、本研究に対する前向きなご意見、ご助言は私の大きな支えになり、先生のご指導のおかげをもちまして本論文を曲がりなりにもまとめることができました。ここにお礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、毛利哲雄助教授に深く感謝いたします。先生には学部4年生から修士課程の間、懇切なご指導を頂きました。本論文の第5章はそのときの成果であります。また、本論文の細部に至るまで目を通して頂き、おかげをもちまして本論文を完成させることができました。ここにお礼申し上げます。

本研究を遂行するにあたり、滝沢聡助手、寺田芳弘助手、ならびに大久保賢二技官に深く感謝いたします。研究のみならず多くの面で、ご支援ならびにご助言を頂きました。さらに、本論文の作成には多大なるご協力を頂きました。ここにお礼申し上げます。

本論文の第5章における貴重なデータをくださりましたNTT LSI 研究所の伊藤智徳博士に深く感謝いたします。さらに、博士には電子論の基礎のみならず、研究に対する姿勢を教わりました。ここにお礼申し上げます。

本論文を完成させるにあたり、石井邦宜教授、高橋平七郎教授をはじめ、金属工学科ならびに学科外の諸先生方に深く感謝いたします。本論文の審査においては、有益なご意見やご助言を頂き、ここにお礼申し上げます。

本研究の遂行ならびに本論文の作成にあたり，材料物性工学講座の白幡知己君，梶川耕司君，中原敬之君，中村暁史君，市川洋一君，花井修一君，宮本裕嗣君，梅内隆徳君，佐藤寿一君，中田順司君，永田史樹君，新野力也君ならびに界面制御工学講座の上田幹人氏に深く感謝いたします。各氏には，原稿の清書，資料の整理ならびに本研究をご援助して頂き，ここにお礼申し上げます。

平成7年2月

中 村 浩 次

