

有限温度におけるセラミックスの熱力学諸量に関する 第一原理計算

First Principles Calculation and Thermodynamics of Ceramics at Finite Temperatures

桑原彰秀¹⁾, 松永克志^{1),2)}, 田中功^{1),2)}

Akihide Kuwabara, Katsuyuki Matsunaga, and Isao Tanaka

1)工博 財団法人ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所 (〒456-8587 愛知県名古屋市熱田区六野2-4-1)

2)工博 京都大学 工学研究科 (〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町)

First principles calculation is very powerful means to study functional materials because this theoretical approach allows us to calculate electronic structure, atomic configuration, and total energy of a crystalline system without any empirical parameters. Recent progress of first principles calculation makes it possible to investigate the thermodynamical parameters of a solid phase at finite temperatures through calculating phonon. In the present study, we are reporting our results of first principles lattice dynamics calculations with regard to ZrO_2 and Si_3N_4 .

Key Words : First principles calculation, phonon, thermodynamics, phase stability, ceramics

1. 緒言

密度汎関数理論に基づく第一原理計算では物質の電子構造や電子系のエネルギーを非経験的に得ることが可能である。また電子系由来の量子力学的な力（ヘルマン・ファインマン力）の計算から原子構造緩和を行うことも可能であり、材料科学における研究手法として多く活用されてきた。しかし、通常の第一原理計算で得られるこれらの情報は絶対零度という環境下のものであり、実験結果に対応するような有限温度での材料物性値に対してはこれまで定性的な知見を与えるにとどまっていた。これに対して、結晶相の格子振動（フォノン）の計算を行うことでヘルムホルツの自由エネルギー、振動のエントロピー、比熱などの有限温度での熱力学諸量を計算することが可能となり、近年注目を集めている。本発表では、第一原理格子動力学計算を用いた研究例として代表的なセラミックス材料である ZrO_2 及び Si_3N_4 の相安定性の解析結果に関して報告する。

2. 計算方法

2-1. 逆格子空間におけるフォノンの分散

単位格子中に n 個の原子が存在する結晶系を考える。原子の運動が調和振動子として記述できるとするならば、単位格子中の l 番目の位置に存在する原子 μ の格子振動における変位に関して、以下のような運動方程式が成立する。

$$m_\mu \frac{\partial^2 \mathbf{u}_l}{\partial t^2} = - \sum_{m \neq l} \Phi(l, \mu; m, \nu) \cdot \mathbf{u}_m \quad (1)$$

\mathbf{u}_l は変位ベクトル、 m_μ は原子 μ の質量、 $\Phi(l, \mu; m, \nu)$ は l 番目の位置に存在する原子 μ と m 番目の位置に存在する原子 ν の間に作用する力の定数を要素として持つ 3×3 の行列 (force constant matrix) である。

$$\Phi(l, \mu; m, \nu) = \begin{pmatrix} \Phi_{xx} & \Phi_{xy} & \Phi_{xz} \\ \Phi_{yx} & \Phi_{yy} & \Phi_{yz} \\ \Phi_{zx} & \Phi_{zy} & \Phi_{zz} \end{pmatrix} \quad (2)$$

式(1)の右辺の符号が負であるのは調和振動における復元力を意味している。結晶中の電子を取り扱うバンド理論と同様に、変位ベクトル \mathbf{u}_l に対して結晶格子の周期境界条件を適用すれば、 \mathbf{u}_l は結晶系の逆格子ベクトル \mathbf{k} を用いて次のように表される。

$$\mathbf{u}_l(\mathbf{k}) = \mathbf{A} \cdot \exp\{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_l - \omega(\mathbf{k}) \cdot t)\} \quad (3)$$

\mathbf{A} は振幅ベクトル、 \mathbf{r}_l は l 番目の原子の位置ベクトル、 $\omega(\mathbf{k})$ は振動数である。式(3)を式(1)に代入し、単位格子中の全ての原子における式(1)の運動方程式を連立させることで、以下のような固有方程式が得られる。

$$\mathbf{D}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{e} = \omega(\mathbf{k})^2 \cdot \mathbf{e} \quad (4)$$

$\mathbf{D}(\mathbf{k})$ は $3n \times 3n$ 個の要素を持つ dynamical matrix と呼ばれる行列であり、その行列要素は、

$$D_{l,ij}(\mathbf{k}) = \frac{1}{\sqrt{m_\mu m_\nu}} \sum_{m \neq l} \Phi_{ij}(l, \mu; m, \nu) \cdot \exp\{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_m - \mathbf{r}_l)\} \quad (5)$$

である。 \mathbf{e} は分極ベクトルと呼ばれる dynamical matrix の固有ベクトルである。式(4)より、フォノンの振動数 $\omega(\mathbf{k})$

はdynamical matrixの固有値問題を解くことで得られる。また、任意のk点におけるフォノンの振動数を求めることで逆格子空間におけるフォノンの分散関係を得る。

2-2. 振動の状態密度と熱力学パラメーター

k空間の任意のサンプル点におけるフォノンの振動数を求めることで、微小振動数範囲 $\Delta\omega$ に存在する振動の状態密度 $g_{\text{vib}}(\omega)$ を求めることが可能となる。

$$g_{\text{vib}}(\omega) = \frac{1}{dr\Delta\omega} \sum_{\mathbf{k}} \delta_{\Delta\omega}(\omega - \omega(\mathbf{k})) \quad (6)$$

ここで、 d はk空間で分散関係を求めた時のサンプル点数、 r は単位格子におけるフォノンの自由度である。また、

$$\delta_{\Delta\omega}(x) = \begin{cases} 1 & (-\Delta\omega/2 \leq x \leq \Delta\omega/2) \\ 0 & (x < -\Delta\omega/2, \Delta\omega/2 < x) \end{cases} \quad (7)$$

この $g_{\text{vib}}(\omega)$ は、

$$\int g_{\text{vib}}(\omega) d\omega = 1 \quad (8)$$

となるように規格化されている。この $g_{\text{vib}}(\omega)$ から、熱統計力学に基づき任意の温度での熱力学諸量を求めることが可能となる。

零点エネルギーを考慮した分配関数 Z は、

$$Z = \prod_{\mathbf{k}, \xi} \frac{\exp(-\hbar\omega(\mathbf{k}, \xi)/2k_{\text{B}}T)}{1 - \exp(-\hbar\omega(\mathbf{k}, \xi)/k_{\text{B}}T)} \quad (9)$$

と表される。ここで、 $\omega(\mathbf{k}, \xi)$ はフォノン分枝 ξ の逆格子ベクトル \mathbf{k} における振動数である。よって、ヘルムホルツの自由エネルギー(F)は

$$\begin{aligned} F &= -k_{\text{B}}T \ln Z \\ &= rk_{\text{B}}T \int_0^{\infty} g_{\text{vib}}(\omega) \ln \left[2 \sinh \left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\text{B}}T} \right) \right] d\omega \end{aligned} \quad (10)$$

よって内部エネルギー(E)、エントロピー(S)、定積比熱(C_V)は以下のように求まる。

$$\begin{aligned} U &= F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ &= \frac{1}{2} r \int_0^{\infty} g_{\text{vib}}(\omega) \hbar\omega \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\text{B}}T} \right) d\omega \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} S &= - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \\ &= rk_{\text{B}} \int_0^{\infty} g_{\text{vib}}(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\text{B}}T} \right) \left[\coth \left(\frac{\hbar\omega}{2k_{\text{B}}T} \right) - 1 \right] \\ &\quad - \ln \left[1 - \exp \left(- \frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T} \right) \right] d\omega \end{aligned} \quad (12)$$

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

$$= rk_{\text{B}} \int_0^{\infty} g_{\text{vib}}(\omega) \left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T} \right)^2 \frac{\exp \left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T} \right)}{\left[\exp \left(\frac{\hbar\omega}{k_{\text{B}}T} \right) - 1 \right]^2} d\omega \quad (13)$$

上式に示しているように、フォノンの状態密度から得られる熱力学諸量は、 $g(\omega)$ を求めた格子体積 V での物性値であり、温度の上昇に伴う熱膨張の影響は考慮されていない。熱膨張の効果を直接取り込むためには非調和振動の影響を考慮する必要がある。これに対して、quasi-harmonic近似¹⁾に基づき格子体積を任意に膨張させて、それぞれの格子体積 V で $g(\omega)$ を計算することで、熱膨張の影響を間接的に考慮した熱力学諸量の定量評価が可能である。

3. 結果及び考察

3-1. ZrO₂セラミックス²⁾

ZrO₂は代表的な機能性酸化セラミックスの一つである。室温常圧では単斜晶相(m -ZrO₂)であるが、温度の上昇に伴い正方晶相(t -ZrO₂)、立方晶相(c -ZrO₂)と逐次相変態をする。ZrO₂を機能性材料として用いる場合、ZrO₂単体で用いることは無く、安定化剤と呼ばれるある種の酸化物を適量添加し、ZrO₂の高温相である c 相や t 相を室温でも存在できるように安定化させることで目的とする機能特性が発現する。ZrO₂の機能特性を制御する上で、その相変態挙動を理解することは非常に重要であると言える。

フォノンの振動数は式(4)のdynamical matrixの固有値問題の解として得られる。第一原理格子力学計算では、力の定数を第一原理計算により求める。本研究では単位格子を拡張したスーパーセルを構築し、このスーパーセル中のある原子に対して有限かつ微小な変位を導入した結果生じるヘルマン-フラインマン(HF)力から力の定数を導出する。この時、計算する結晶系の対称性を考慮し、非等価な原子に対して非等価な変位を導入したスーパーセルを別個に構築する。これら全ての構造モデルに対するHF力の計算を通じてdynamical matrixを得る。電子状態の計算にはVASP code³⁾を採用しており、dynamical matrixの解析にはPHONON code⁴⁾を用いた。

図1は c -ZrO₂、 t -ZrO₂、 m -ZrO₂に対する計算から得られたブリルアンゾーンにおけるフォノンの分散曲線が示されている。分散曲線においてフォノンの振動数が0未満になっている分枝は、振動数が虚数になっていることを意味している。 c -ZrO₂はブリルアンゾーン境界である X 点において振動数が虚数の振動モードを有している(8.7i THz)。このソフトモードでは隣接する酸素イオンが[001]

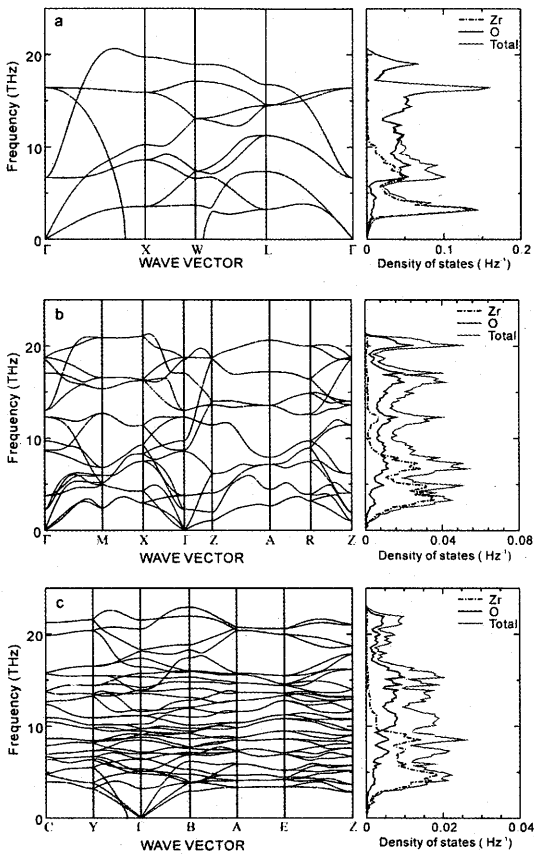


図1 (a)*c*-ZrO₂, (b)*t*-ZrO₂, (c)*m*-ZrO₂のフォノン分散曲線と状態密度分布。

方向、[001]方向に交互に変位している。これは *t*-ZrO₂ における酸素イオンの理想的な蛍石型構造からの変位方向と一致している。このことから、*c*→*t* 相変態は *X* 点の振動モードの凍結により自発的に進行すると考えられる。一方、*t*-ZrO₂, *m*-ZrO₂ は全ての規準振動が実数の振動数を有しており、格子振動の観点からは安定な結晶構造であることが分かる。

図2は *m*-ZrO₂ における体積変化率 ($\delta V/V$)、等温体積弾性率 (B)、定積及び定圧モル比熱 (C_V 及び C_P) の温度依存性に関する計算結果と既報の実験結果を示している。ここで、 $\delta V/V$ は 300 K を基準とした任意の温度での格子体積の変化率であり、温度 T K における格子体積 $V(T)$ を用いて

$$\frac{\delta V}{V} = \frac{V(K) - V(300)}{V(300)} \quad (14)$$

のように定義されている。前節でも既に述べているが、格子動力学計算で求まる比熱は、格子体積一定の元で得られたフォノンの状態密度から求まる定積モル比熱である。一方、実験で測定できる比熱は定圧モル比熱である。定圧モル比熱は以下の関係式を用いて計算した。

$$C_P - C_V = \alpha^2 V B T \quad (15)$$

式(15)における α は熱膨張係数であり、

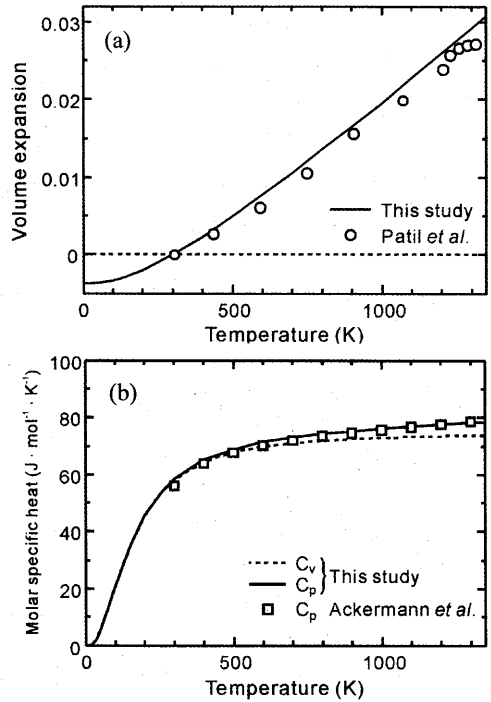


図2 *m*-ZrO₂ における(a)体積膨張率と(b)モル比熱の温度依存性。実線は計算結果、記号は実験値である。

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (16)$$

である。図2に示されているように、体積変化率、定圧モル比熱の計算値は実験結果を概ね良く再現している。このように、熱力学パラメータの多くが実験結果を再現していることから、本研究で用いている計算手法が ZrO₂ の固相-固相の相変態を議論するのに十分な精度を有していると考えられる。

図4は *t*-ZrO₂ と *m*-ZrO₂ のヘルムホルツの自由エネルギー差 (ΔF) を示している。この図では、*t* 相、*m* 相の自由エネルギー F_{tet} 及び F_{mono} を用いて $\Delta F = F_{tet} - F_{mono}$ としている。 $\Delta F > 0$ の時は *m* 相が安定であり、 $\Delta F < 0$ の時に *t* 相が安定となる。図3にも示されているように、計算から得られる *t*-*m* 相変態温度は 1350 K である。これは実験結果から考えられる相変態点の温度範囲 1200~1500 K と矛盾無

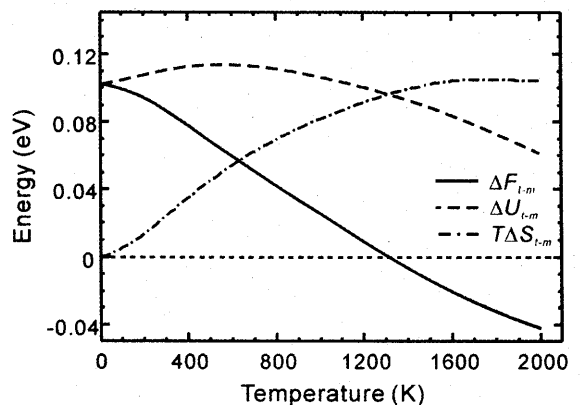


図3 *t*-ZrO₂ と *m*-ZrO₂ のヘルムホルツの自由エネルギー差の温度依存性。

く一致している。同図には ΔF における内部エネルギー (ΔU) 及びエントロピー ($T\Delta S$) 成分の温度依存性も示している。全温度領域において、 t 相は内部エネルギーとしては m 相よりも不安定であることが分かる。逆にエントロピー成分に関しては t 相の方が m 相よりも常に大きく、変態点においてエントロピー項の絶対値が内部エネルギー項を上回る。この結果から t - m 相変態の要因は振動のエントロピーであるということが明らかとなった。

3-2 Si₃N₄セラミックス⁵⁾

Si₃N₄は、強度、耐摩耗性、耐食性に優れる窒化物である。代表的な工業用セラミックスの一つであり、切削工具、ベアリングボール、金属溶融用坩堝、ガスバーナーノズルなどの用途に用いられている。

Si₃N₄には常圧相である α -Si₃N₄、 β -Si₃N₄、高压相である γ -Si₃N₄という3つの多形が存在する。 α 相と β 相は六方晶系に属しており、 α 相の空間群は $P3_1c$ 、 β 相は $P6_3/m$ である。 α 相と β 相のどちらも常圧で合成が可能であり、通常の雰囲気下で安定に存在する。 γ -Si₃N₄はスピネル構造を有する立方晶系である。Si₃N₄に関する研究の歴史は非常に長い、未だに α 相と β 相のどちらが熱力学的な安定相か分かっていない。本研究では第一原理格子力学計算によりSi₃N₄の結晶相の有限温度における熱力学諸量の計算を行い、安定相の解明を試みた。

α -Si₃N₄、 β -Si₃N₄、 γ -Si₃N₄のブリルアンゾーン内におけるフォノンの分散曲線を調べた結果、いずれの結晶構造においてもフォノンモードは実数の振動数を有しており、 Γ 点やゾーン境界には虚数の振動数をもつソフトモードは存在しないことが確認された。この結果は、Si₃N₄の3つの多形は全て動力学的に安定な結晶構造であることを意味している。

図4に各結晶相の熱膨張係数、定圧比熱の計算結果と実験報告の値を示す。熱膨張係数に関しては、 α -Si₃N₄、 β -Si₃N₄、 γ -Si₃N₄のいずれの相に関しても実験結果をよく再現していることが分かる。定圧比熱に関しては、実験値がそもそも論文により大きく異なっており、再現性を議論するのは困難であるものの、0~1300Kまでの温度領域では一部の実験結果と非常に良い一致を示している。これらの熱力学量の再現性から固相の安定性を議論するのに十分な精度を有していると考えられる。

図5に β -Si₃N₄を基準とした α -Si₃N₄、 γ -Si₃N₄とのヘルムホルツの自由エネルギー差 (ΔF) の温度依存性を示している。例えば、 $\Delta F(\gamma-\beta) = F(\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4) - F(\beta\text{-Si}_3\text{N}_4)$ として求めている。 $\Delta F > 0$ の時 β 相が安定であることを意味する。 $\Delta F(\alpha-\beta)$ は0 Kで28 meVであり、温度の上昇に伴い $\Delta F(\alpha-\beta)$ の値は減少するものの、全ての温度範囲で正の値を有する。この結果から、 α 相は速度論的な要因で生成する準安定相であり、全温度域において熱力学的な安定相が β 相であることが解明された。

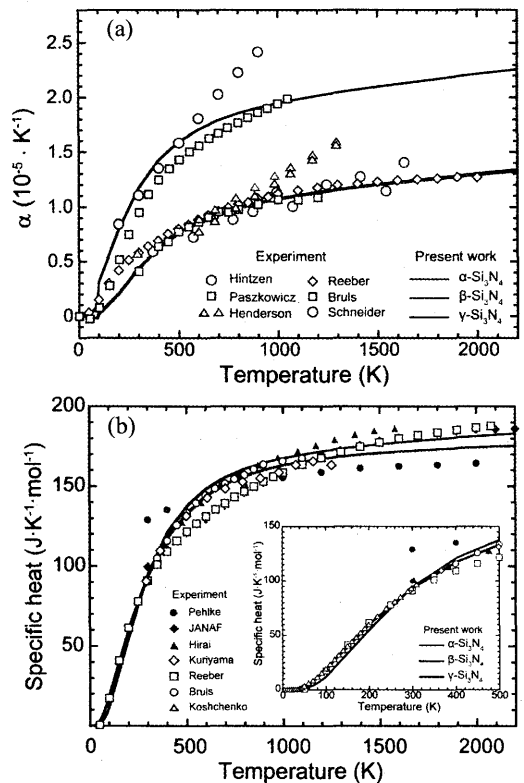


図4 Si₃N₄結晶相の(a)熱膨張係数、(b)定圧モル比熱の温度依存性。実線が計算結果、記号は実験による報告値を示す。

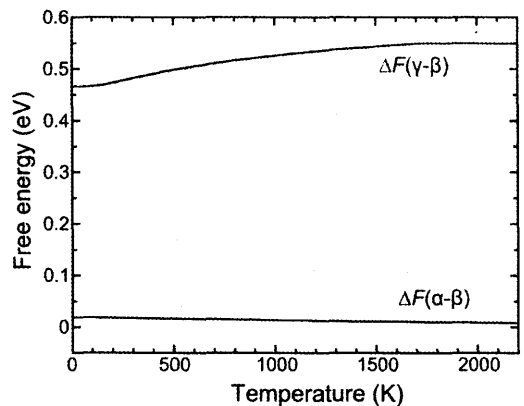


図5 β -Si₃N₄を基準とした α -Si₃N₄、 γ -Si₃N₄とのヘルムホルツの自由エネルギー差の温度依存性。

参考文献

- 1) A. A. Maradudin, E. W. Montroll, G. H. Weiss, and I. P. Ipatva: Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation, 2nd ed., Academic, New York, (1971).
- 2) A. Kuwabara, K. Matsunaga, I. Tanaka: Phys. Rev. B, **71** [6] (2005) 064301.
- 3) G. Kresse, J. Furthmüller: Comput. Mater. Sci., **6** (1996), pp. 15-50.
- 4) K. Parlinski, Z.-Q. Li and Y. Kawazoe: Phys. Rev. Lett., **78** [21] (1997) pp. 4063-4066.
- 5) A. Kuwabara, K. Matsunaga, I. Tanaka: Phys. Rev. B, **78** [6] (2008) 064104.