

第一原理計算による希薄合金の研究：
点欠陥による格子歪エネルギーと合金の内部エネルギーの実空間クラスター展開

メタデータ	言語: ja 出版者: 静岡大学 公開日: 2017-06-07 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 劉, 暢 メールアドレス: 所属:
URL	https://doi.org/10.14945/00010197

(課程博士・様式7)

学 位 論 文 要 旨

専 攻： 光・ナノ物質機能

氏 名：劉 暢

論文題目：第一原理計算による希薄合金の研究

一点欠陥による格子歪エネルギーと合金の内部エネルギーの実空間クラスター展開

論文要旨：

本論文は、不純物原子や格子欠陥を含む非周期系の電子構造を完全結晶等の周期系と同程度の高い精度で計算可能とする、高精度の第一原理 GGA-FPKKR 計算プログラムを用いて、不純物原子まわりの格子歪、不純物原子間の相互作用エネルギー等の局所的な情報を計算することにより、溶解度限、相図等、合金のもつ巨視的な諸物性を理論的に明らかにすることを目的とするものである。

古来、人類の科学技術進歩とともに様々な組成・構造をもつ金属材料が開発・利用されてきた。その過程の中で、単純結晶だけでなく炭素等の不純物や他の金属元素を少量添加して合金化することにより材料の性能が向上されてきたが、近年の工業製品の小型化・高性能化に伴い、微小化・軽量化という条件のもとで更なる高硬度化、高靱性化、高磁性化等の性能・機能性を向上させた金属材料の開発が求められている。

このような新たな金属材料の開発には、実験的に種々の組成・構造をもつ合金の生成手法や物性の測定法を確立することともに、合成された材料の(局所)構造と発現する巨視的な物性を結びつける微視的な理論を構築する必要がある。とりわけ、計算機の実力の向上と第一原理計算手法の発展により、経験的なデータを用いることなく実験に先駆けて計算機上で新たな金属材料の合成が可能となったことから、計算機上で生成される材料の検証や予想される物性の解明のために、その基礎となる体系的な理論の構築が重要となる。

以上の背景を踏まえ、本論文では、工学的な応用上重要な材料である bcc-Fe 系合金、fcc-Al 系合金および fcc-Pd 系合金を採り上げ、第一原理 GGA-FPKKR 計算プログラムを用いて以下に示す計算を行うことにより、局所的な情報から巨視的な諸量を得る理論手法を確立させる。得られた計算結果は、参照可能な広領域 X 線吸収微細構造、PAC などの実験データをほぼ再現している。

はじめに、第 4 周期元素を不純物 ($I=Sc\text{-}Ge$) として、Fe, Al 母体中の単一不純物原子まわりの母体原子に生じる Hellmann-Feynman 力と格子歪の距離依存性の計算を行う。これらの諸量と Kanzaki 模型を用いて、Fe, Al 母体の不純物による平均体積変化の微視的機

構を明らかにする。また、不純物原子の磁性が局所格子歪に及ぼす効果についても明らかにする。

次に、Fe, Al 母体中での不純物原子(I=Sc-Ge)対の格子歪および I-I 相互作用エネルギーを計算し、I-I 相互作用エネルギーの距離依存性、および I-I まわりの格子歪・磁性が I-I 相互作用エネルギーへ与える効果について明らかにする。I-I 相互作用エネルギーは、合金の構造を決定する要因の 1 つとなるものであり、本論文では、第 1 近接 I-I 相互作用エネルギーの符号と大きさから、Fe 系, Al 系の 2 元合金が、少数元素(I=Sc-Ge)の種類によって、規則合金型, 2 相分離型, 全率固溶型, 低温 2 相分離・高温固溶型のどの相に属するかを理論的に予想する。これらの多くは実際の合金相と一致するものであり、一致しない場合でも 3 体相互作用エネルギーを導入することにより一致する方向に改善されることから、I-I 相互作用エネルギーによる定性的な合金相の同定が有効であることを示す。以上に加え、不純物原子間相互作用エネルギー測定のパック実験データが存在する、Fe 中の Sn 原子と不純物原子(I=Sc-Ge) との異種原子対相互作用エネルギーを計算する。格子歪と磁性を考慮しながら、実験結果と Sn-I 相互作用エネルギーの距離依存性を比較することにより、母体中で不純物元素がとりうる配置(対となる不純物原子の相対位置)について解明する。

本論文の最後に、実験的に溶解度限が得られている PdI(I=Rh,Ru)合金について、不規則相と 2 相分離の自由エネルギーの差 ΔF の計算 ($\Delta F = \Delta E - TS$, ΔE は不規則相と 2 相分離の内部エネルギーの差、 S は不規則相のエントロピー、 T は温度)で、Pd 中 I の溶解度限を理論的に算出する。本研究では、 ΔE は、正 4 面体配置の 4 個の I 原子多体相互作用エネルギーまでを含む空間クラスター展開で求め、 S はクラスター変分法の正 4 面体近似 (CVM-T) で求める。

まず、L1₂ 構造をもつ Pd₃I (I=Rh, Ru) 合金について、4 体までの I 原子間多体相互作用エネルギーを含む実クラスター展開で、バンド計算で得られる E (無限次の多体相互作用エネルギーを含む結果) を、1 原子当り 1 mRy 以下の誤差で再現することを示す。次に、 S を CVM-T 近似で記述し、任意の温度 T で ΔF を極小にする不純物原子濃度を求める。I=Ru のように温度変化 ($T=800-1600\text{K}$) が大きな系の不純物溶解度原の実験結果を再現するには、不純物原子間相互作用エネルギーの温度効果 (電子のフェルミ分の分布の温度依存性) が重要であることを明らかにしている。また、格子歪エネルギーの濃度依存性を模型的に扱い、実験結果を再現することに成功している。

以上の結果は、Fe, Al, Pd 系という限られたものではあるが、理論手法は汎用性のあるものであり、また、参照可能な実験結果をおおむね再現するものであることから、他の合金系にも十分適用可能である。本論文の成果が、今後、多くの不純物系、不規則系に適用され、それらの局所的な情報から系の巨視的な物理量が算出されることが期待できる。