

機関番号：10101

研究種目：基盤研究 (B)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20360287

研究課題名 (和文) マルチフェロイクスに関するマルチスケールシミュレーション

研究課題名 (英文) Multi-scale simulation on Multiferroics

研究代表者

毛利 哲夫 (MOHRI TETSUO)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：20182157

研究成果の概要 (和文) : 熱力学的に共役でない変数間のカップリングを交差相関と呼ぶが、交差相関に伴う特性の発現には界面の効果が重要であり、クラスター変分法を用いて逆位相界面における原子配列の詳細計算を行うために、二次元正方格子上的規則-不規則変態を対象に規則度の界面プロファイルを算出した。さらに原子の局所変位の効果を導入する為に、連続変位クラスター変分法を援用し、対近似ながら、面心立方格子に計算を拡張することに成功した。

研究成果の概要 (英文) : Interface plays a deterministic role for cross coupling effects in multiferroics phenomena. In order to clarify the behavior of interface, atomistic configuration at the interface should be investigated. In the present study, Cluster Variation Method is employed to attempt systematic studies of interface, including atomistic structure, wetting, growth and coalescence phenomena.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	8,300,000	2,490,000	10,790,000
2009年度	5,400,000	1,620,000	7,020,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度	0	0	0
年度	0	0	0
総計	14,900,000	4,470,000	19,370,000

研究分野：計算材料科学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：クラスター変分法、連続変位クラスター変分法、格子振動、格子局所緩和、表面・界面物性、金属物性、界面勾配エネルギー、交差相関

1. 研究開始当初の背景

原子の集団変位とこれに伴う相変態が誘起する種々多様な力学特性と他の物性とのカップリング現象はマルチフェロイクス現象の典型例である。しかし、この現象を理論的に記述し、解明する研究は未だ十分に成されていない。マルチフェロイクス現象の理論研究やシミュレーションの鍵は、応力場や電磁場などの外的エネルギーの付与→電子・スピンの状態変化→原子変位→ドメイン(界面)の運動→インテリジェント機能の

発現というマルチスケールプロセスの整合的な記述にある。特に、原子レベルのミクロスケールと機能発現のマクロスケールを繋ぐものとして、メソスケールにおける界面の振舞いが大きな鍵を握るが、界面構造の原子レベルの詳細解析も、メソスケールにおける界面の移動・合体の研究も共に十分ではない。

2. 研究の目的

熱力学的に共役でない変数間のカップリン

グを交差相関と呼ぶが、本研究では、応力(歪)と他の熱力学変数との交差相関の発現機構を調べるために、界面の原子レベルでの構造を明らかにし、メソスケール域での移動や合体現象の詳細を明らかにすることが目的である。

3. 研究の方法

本研究では、クラスター変分法を基本手法として、これを空間域に拡張して界面の原子レベルの詳細解析を行う。また、クラスター変分法を均一系の自由エネルギーとしてフェーズフィールドモデリングを行い、2次元正方格子上的規則-不規則界面の移動度や合体過程を探求する。又、原子の局所変位を導入する為に、連続変位クラスター変分法を用いて定式化を行い、2次元正方格子と3次元面心立方格子を対象にした計算を行う。

4. 研究成果

原子レベルのクラスター変分法とメソスケールのフェーズフィールド法を繋ぐために、粗視化手法を開発し、規則-不規則変態に伴う逆位相界面の形成・発展過程のマルチスケールシミュレーションを行った。

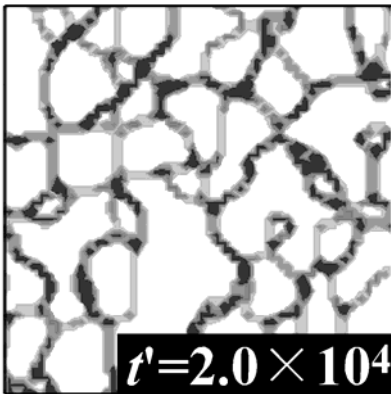


図 1

上図 1 は濃度 50%における L10 規則化に伴う逆位相境界の時間発展過程のスナップショットの一例である。本シミュレーションでは、クラスター変分法の自由エネルギーを用いている為に、メソスケールにおける(逆位相境界の)時間発展過程のみならず、原子レベルにおける時間発展過程も得ることが可能である。図 2 はこの一例であり、図 1 のマイクログラフの一点(白い領域)における(001)面上の原子配列を示す。

次に逆位相界面の幅の時間発展過程を図 3 に示した。縦軸は長距離規則度、横軸は距離を表す。明らかに、時間とともに逆位相界面の長距離規則度は一様に低下し、その後で、

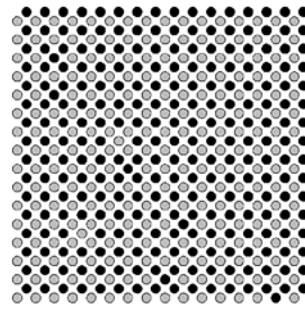


図 2

界面の幅が増大していくことがわかる。これは wetting 現象として知られているものである。

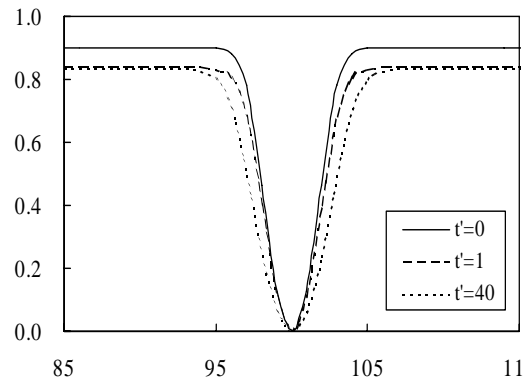


図 3

これらの計算結果はフェーズフィールド法に基いているが、界面における原子配列の詳細を調べる為に、クラスター変分法の自由エネルギーを連結して界面の長距離規則度のプロファイルの計算を実行した。図 4 に用いたモデル(破線が逆位相境界)を、

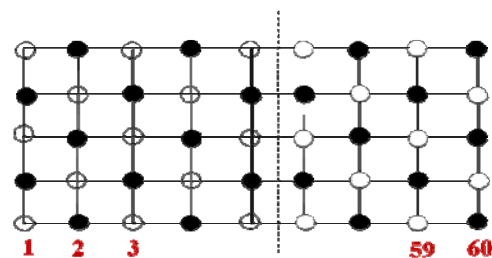


図 4

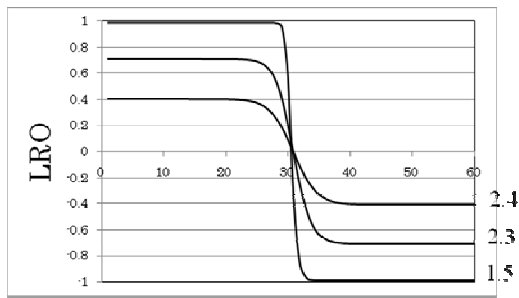


図 5

長距離規則度の空間プロファイルの計算結果を図 5 に示した。このように、今回開発したクラスター変分法に基づく手法によって界面プロファイルを求めることが可能となった。

しかしながら、通常のクラスター変分法は原子の局所変位を取り扱うことができない。これは、局所変位を導入すると結晶の対称性が場所ごとに変動する為に従来のエントロピー公式を正当化できないが故である。

このような難点を回避する為に、Kikuchi によって連続変位クラスター変分法が開発された。この手法では、Bravais 格子点の周囲に原子が変位し得る準格子点を導入し、異なった準格子点に変位した原子は異なった原子種とみなすことにより、局所変位に伴う付加的自由度 (図 6 の左) を多元系の配列の自由度 (同右) に置き換えるところに特色がある。

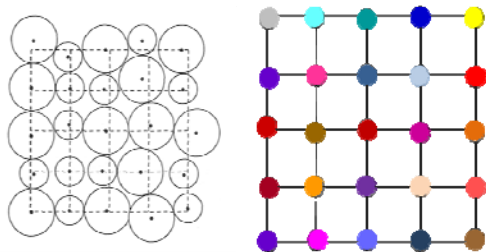


図 6

このような連続変位クラスター変分法は、従来のクラスター変分法に比べて変数が飛躍的に増大する為に、計算の負荷も大きく 2 次元正方格子の規則-不規則変態を対象にして予備的な計算を試みた。図 7 は Bravais 格子点の周囲での原子の分布を示している。従来のクラスター変分法ではデルタ関数型の分布をしていたものが、ガウス関数型に緩和されていることがわかる。このような緩和が系の安定性に及ぼす効果は、構成元素のサイズの差が大きいほど、又、規則相よりも不

規則相において顕著になる。

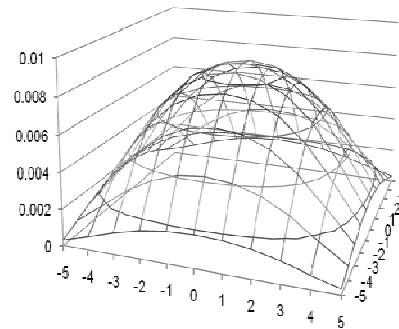


図 7

これまでの例は 2 次元正方格子であったが、より現実的な 3 次元の面心立方格子へと拡張を図った。図 8 は、面心立方格子の不規則相における自由エネルギー (縦軸) を、平均格子定数 (横軸) の関数として求めたものである。温度は不規則相が安定化される高温である。自由エネルギーが極小になる格子定数は絶対零度の格子定数から正の方向にずれており、格子の膨張が示唆されている。この膨張は、不規則化に伴う配列効果に依拠するものに加え、熱膨張の効果を含んでいる。

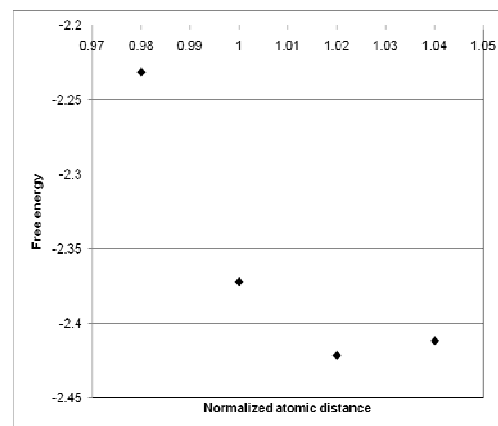


図 8

これらの計算に電子状態の計算を導入することで、第一原理から格子の乱れや界面の詳細な原子配列の計算が可能になる。本研究では第一原理計算の前段階として、クラスター変分法を用いて統計熱力学の手法を確立することができた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 21 件)

- ① Naoya Kiyokane and Tetsuo Mohri, Minimization of the Free Energy under a Given Pressure by Natural Iteration Method, Materials Transactions 査読有, 52 巻, 2011, 428-432.
- ② Kazufumi Sato, Satoshi Takizawa and Tetsuo Mohri, On-the-Fly Kinetic Monte Carlo Simulation of Atomic Diffusion in L1₀ Structure, Materials Transactions 査読有, 52 巻, 2011, 391-396.
- ③ Kazufumi Sato, Satoshi Takizawa and Tetsuo Mohri, A Monte Carlo Simulation of Melting in Prototype Crystal, Materials Science Forum 査読有, 654-656巻, 2010, 1512-1515.
- ④ Tetsuo Mohri, Application of Continuous Displacement Cluster Variation Method to study phase equilibria, Materials Science Forum 査読有, 654-656巻, 2010, 1496-1499.
- ⑤ K. Sato, Satoshi Takizawa and Tetsuo Mohri, Theoretical Calculation of Activation Free Energy for Self-Diffusion in Prototype Crystal, Materials Transactions 査読有, 51巻, 2010, 1521-1525.
- ⑥ Kazufumi Sato, Satoshi Takizawa and Tetsuo Mohri, A Wang-Landau Monte Carlo Simulation of Melting in fcc Lennard-Jones System, J. Phys. Soc. Japan, 査読有, 79 巻, 2010, 084602(1-7).
- ⑦ Tetsuo Mohri, First-principles calculation of microstructural processes in alloys, Computational Materials Science 査読有, 49巻, 2010, S181-S186.
- ⑧ Naoya Kiyokane and Tetsuo Mohri, Order of Phase Transition on a Simple Cubic Lattice Determined by Cluster Variation Method, Materials Transactions 査読有, 51巻, 2009, 463-468.
- ⑨ Tetsuo Mohri, First-principles approach to microstructural formation process, Proceedings Asia Steel 2009 査読有, 2009, S13-02.
- ⑩ Kazufumi Sato, Satoshi Takizawa and Tetsuo Mohri, A Kinetic Monte Carlo Simulation of ordering Process, J. Phys. Soc. Japan, 査読有, 78 巻, 2009, 114003-1 114003-6.
- ⑪ T. Mohri, Theoretical Investigation of Lattice Thermal Vibration Effects on Phase Equilibria Within Cluster Variation Method, Journal of Phase Equilibria and Diffusion 査読有, 30 巻 2009, 553-558.
- ⑫ Tetsuo Mohri, Ying Chen and Yu Jufuku, First-principles calculation of L1₀-disorder phase equilibria for Fe-Ni system, CALPHAD 査読有, 33巻, 2009, 244-249.
- ⑬ Tetsuo Mohri, Theoretical investigation of phase equilibria by the continuous displacement cluster variation method 査読有, 100巻, 2009, 301-307.
- ⑭ Tetsuo Mohri and Y. Kobayashi, Glass Transition within Cluster Variation Method, Archives of Metallurgy and Materials 査読有, 53巻, 2008, 1089-1096.
- ⑮ Tetsuo Mohri, Thermal Expansion calculated by Continuous Displacement Cluster Variation Method, Materials Transaction 査読有, 43巻, 2008, 2515-2520.

[学会発表] (計 28 件)

- ① Tetsuo Mohri, CVM-based First-principles Calculations for Fe-based Alloys, 2010 MRS Fall Meeting, Nov. 30-Dec.3, 2010, Hynes Convention center, Boston, U.S.A.
- ② Tetsuo Mohri, Continuous Displacement Cluster Variation Method as a tool to calculate thermodynamic quantities of alloys, TOFA 2010 (Discussion Meeting of Thermodynamics of Alloys), Sept. 12-16, 2010, FEUP, Porto, Portugal.
- ③ Tetsuo Mohri, Application of Continuous Displacement Cluster Variation Method to study phase equilibria, The Pacific Rim International Conference on Materials and Processing, 2-6 August, 2010, Cairns Convention Centre, Cairns, Australia.
- ④ Tetsuo Mohri, Theoretical investigation of alloy phase equilibria by Continuous Displacement Cluster Variation Method, International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Material, June 6-11, 2010, Palais des Papes, Avignon, France.
- ⑤ Tetsuo Mohri, Challenges in the theoretical calculations of phase equilibria and phase transformation by CVM, CALPAD XXXIX, May 23-28, 2010, Ramada Plaza, Jeju, Korea.
- ⑥ Tetsuo Mohri, Application of Continuous Displacement Cluster Variation Method to Phase Equilibria Calculations, TMS2010 139th Annual Meeting and Exhibition, February 15-19, 2010, Convention Center, Seattle, U.S.A..
- ⑦ Tetsuo Mohri, Order-disorder transition in alloy systems studied by Cluster Variation Method, The First CREST-SBM International Conference "Random Media", January 25-29, 2010, Sendai International Center, Sendai.
- ⑧ Tetsuo Mohri, First-Principles Calculation of Microstructural Process in Alloys, Asian Consortium on Computational Materials Science 5 (ACCMS-5), Sept. 8-11, 2009, Melia Hotel, Hanoi, Vietnam.
- ⑨ Tetsuo Mohri, First-principles approach to

microstructural formation process, Asia Steel International Conference, May 24-27, 2009, Paradise Hotel, Busan, Korea.

- ⑩ Tetsuo Mohri, Lattice relaxation effects on the phase equilibria investigated by CVM, CALPHAD XXXVIII, May 17-22, 2009, Pyramida Hotel, Prague, Czech.
- ⑪ T. Mohri, From electronic structure to microstructure, International Conf. on Novel aspects of phase transitions with long-range interactions, Oct. 28-30, 2008, Univ. Tokyo, Tokyo.
- ⑫ Tetsuo Mohri, First principles calculation of phase equilibria and lattice expansion of Fe-Ni system, International Alloy Conference-V, September 11-14, 2008, Cliff-Hotel, Ruegen, Germany.
- ⑬ Tetsuo Mohri, Theoretical Calculations of thermal expansion and phase stability of Fe-Ni system, SCTE 2008, July 26-31, 2008, Westin Bellevue Hotel/Conference Centre, Dresden, Germany
- ⑭ Tetsuo Mohri, Glass Transition within Cluster Variation Method, TOFA 2008, June 22-27, 2008, Hotel Cracovia, Krakow, Poland.
- ⑮ Tetsuo Mohri, Phase Equilibria studied by Continuous Displacement Cluster Variation Method, CALPHAD XXXVII, June 15-20, 2008, Riekonlinna, Saariselka, Finland.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

毛利 哲夫 (MOHRI TETSUO)
北海道大学・大学院工学研究院・教授
研究者番号：20182157

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし