

平成23年5月31日現在

機関番号：56301  
 研究種目：基盤研究(C)  
 研究期間：2008～2010  
 課題番号：20560619  
 研究課題名(和文) 金属(アルミニウム、鉄)中の不純物原子間相互作用エネルギーと格子歪の第一原理計算  
 研究課題名(英文) AB-INITIO CALCULATIONS FOR IMPURITY INTERACTION ENERGIES AND LATTICE DISTORTION IN METALS (Al, Fe)  
 研究代表者  
 安里 光裕 (ASATO MITSUHIRO)  
 新居浜工業高等専門学校・数理科・准教授  
 研究者番号：20353261

## 研究成果の概要(和文)：

密度汎関数法のGGAに基づくKKR-Green関数法の第一原理計算を用いて金属中の不純物原子間相互作用エネルギーの計算を行い、相互作用のメカニズムを解明した。具体的には、金属中の添加元素や、不純物元素などを母体金属における不純物原子として考え、母体元素がFeの場合を中心として置換型不純物の2体原子間相互作用エネルギーを中心に周期表に沿って計算した。

## 研究成果の概要(英文)：

Using the ab-initio calculations of the KKR-Green's function method based on the GGA of the density functional method, we have calculated the impurity interatomic interaction energies in metals and clarified the mechanism of the interactions

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
20年度	2,400,000	720,000	3,120,000
21年度	600,000	180,000	780,000
22年度	600,000	180,000	780,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究代表者の専門分野：物性理論、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：第一原理計算、密度汎関数法、一般化密度勾配近似、KKR-Green関数法、格子欠陥

## 1. 研究開始当初の背景

アルミニウム(Al)や鉄(Fe)などの金属材料に含まれる不純物、あるいは、意図的に添加した微量元素は材料物性を大きく左右する。また、鉄系金属材料の高強度化には、炭化物や窒化物の析出相が有効であり、古くから利用されているが、更なる強度・延性に優れた材料を得るため、様々な添加元素が用い

られている。しかしながら、実際の開発における添加元素の選択は、これまでの経験に基づいて行われていることや、添加した元素が材料物性にどのような役割を果たしているのか明らかになっていないことが多いことも事実である。

一方で、近年の材料分析技術の発展により、極微細構造が明らかになるにつれ、材料の性

質が析出相形成の初期過程にできるナノオーダーサイズの析出物（添加元素から構成されるナノクラスター）に大きく左右されることが分かってきた。このナノクラスターの生成機構の解明は、材料の組織制御技術の開発、また、新たな実用金属材料の開発に不可欠である。実験的には、3次元アトムプローブ分析によって、析出相の初期過程にできるナノクラスターが検出できるようになってきたが、そのナノクラスターの生成機構・安定性を原子レベルで理解するには量子力学を基礎とする理論的研究が必要である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、我々の開発してきた「密度汎関数法の一般化密度勾配近似 (GGA) とフルポテンシャル KKR-Green 関数法に基づく (GGA-FPKKR 法の) 第一原理電子構造計算プログラムで格子歪効果も取り入れた計算を行い、代表的な実用金属材料である Al、Fe 中の添加元素を母体金属に対する不純物原子として扱い、不純物原子-母体原子、不純物原子-不純物原子間の相互作用エネルギーを算出してまとめ、相互作用のメカニズムを解明する」ことである。

## 3. 研究の方法

密度汎関数法の一般化密度勾配近似 (GGA (Generalized gradient approximation)) と full-potential (FP)

Korringa-Kohn-Rostoker (KKR)-Green 関数法を基礎とする第一原理計算プログラムを使用する。本計算の特長は、「完全結晶系と格子欠陥系の電子構造が同じ計算精度で求められる」ことである。他の第一原理計算手法では、格子欠陥効果はスーパーセル近似や、孤立クラスター近似等で取り扱われるが、本研究の KKR-Green 関数法では、Dyson 方程式を用いて、格子欠陥効果を完全結晶と同等の精度で取り扱うことができ、無限結晶中の不純物系の電子構造を正確に求めることが可能である。すでに、いろいろな金属・半導体の平衡格子定数・体積弾性率・原子空孔形成エネルギーの実験結果を高精度で再現できることを示した (平衡格子定数は 1%以内、体積弾性率は 10%以内、原子空孔形成エネルギーは 10%以内)。また、完全結晶のバンド計算には Screenshot FPKKR 法の計算が行えるようになっている。また、我々の提案した内部エネルギーのクラスター展開の方法で、不純物原子の 1 体、2 体、3 体…の相互作用エネルギーが一義的に求まる。

## 4. 研究成果

(1) 最近接位置の不純物原子間相互作用エネルギー (2 体間の相互作用) の計算:

はじめに、置換型不純物を取扱い、格子歪を無視した計算を行った。また、相互作用エネルギーは、同種元素間相互作用エネルギー、および、異種元素間相互作用エネルギーを周期表に沿って計算し、図 1 のようにデータベースとしてまとめた。

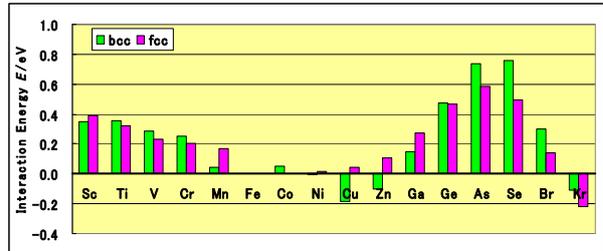


図 1 Fe 中の同種不純物原子間相互作用エネルギー

(2) 不純物原子間相互作用エネルギー (2 体間の相互作用) の原子間距離依存性

Fe 中の置換型不純物について第 2 近接以遠の不純物原子間相互作用エネルギーの原子間距離依存性を計算して、不純物元素毎に図 2 のようにまとめた。

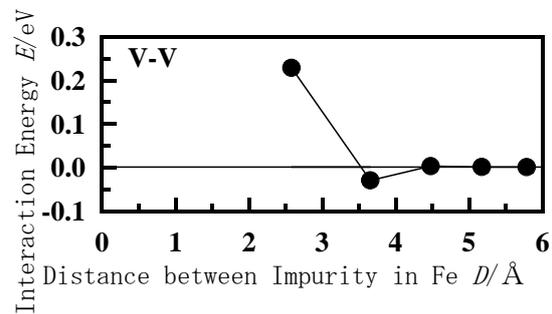


図 2 相互作用エネルギーの原子間距離依存性

(3) 浅い内角電子の取扱いの重要性について  
不純物元素に浅い内殻電子がある場合の相互作用エネルギーについては、例えば、Sc の場合は 3p 電子を殻としてではなく、価電子として取り扱う必要があることを両者の計算を行うことによって示した。

(4) 原子空孔を取り扱うことの重要性

不純物原子が、母体原子に比べてサイズが極めて大きい場合には、不純物原子の最近接位置に原子空孔がくることにより相互作用エネルギーが大きく変化することがわかった。

(5) Fe 中の PAC プローブと不純物の相互作用エネルギー

本研究の計算精度を調べるために、高精度の PAC 実験による計算結果との比較を行い、Fe 中の Sn-Co、Sn-Ni 等の相互作用エネルギーについて、実験値をよく再現する。また、Sn-Ga などの系では、2 原子周りの格子歪を取り扱うことが重要との結論を得たので、プログラムコードを改良・拡張していく必要がある。

#### 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 3 件)

- ① T. Hoshino, N. Fujima, M. Asato,  
H. Tatsuoka Ab-initio calculations for defect energies in  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  and  $\text{Co}_2\text{CrAl}$ , 査読有, 2010, S531-S533.
- ② T. Hoshino, N. Fujima, M. Asato,  
Ab-initio study for magnetism in  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$  full-Heusler alloy: A cluster expansion approach for total energy, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, 2010, S534-S537.
- ③ M. Asato, M. Ohkubo, T. Hoshino,  
F. Nakamura, N. Fujima and H. Tatsuoka, Full-potential screened KKR calculations for magnetism of  $\text{Co}_2\text{MnSi}$ ,  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$  and  $\text{Ru}_2\text{MnSi}$ , based on the generalized gradient approximation, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, Mater. Trans. 49, 2008, 1760-1767.

[学会発表] (計 12 件)

- ① 安里光裕、星野敏春、川上和人、  
Fe 金属中の PAC プローブと不純物の相互作用エネルギーと格子歪の第一原理計算 II、日本金属学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月、北海道大学
- ② 星野敏春、安里光裕、原賢輔、藤間信久、  
Screened-FPKKR 法による遷移金属シリサイド  $\text{XSi}$  ( $\text{X}=\text{Ti}\sim\text{Cu}$ ) の電子構造・磁性、日本金属学会 2010 年秋季大会、2010 年 9 月、北海道大学
- ③ 星野敏春、安里光裕、藤間信久、  
FPKKR 法による遷移金属シリサイド  $\text{XSi}$  ( $\text{X}=\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ ) の電子構造・磁性、日本金属学会 2010 年春季大会、

2010 年 3 月、筑波大学

- ④ 安里光裕、星野敏春、川上和人、  
Fe 中の PAC プローブと不純物の相互作用エネルギーと格子歪の第一原理計算、日本金属学会 2010 年春季大会、2010 年 3 月、筑波大学
- ⑤ 安里光裕、星野敏春、川上和人、  
KKR-Green 関数法による鉄中の不純物原子間相互作用エネルギーの第一原理計算 III、日本金属学会 2009 年秋季大会 2009 年 9 月、京都大学吉田キャンパス
- ⑥ 星野敏春、安里光裕、藤間信久、  
フルホイスラー合金の原子配置と磁性の実空間第一原理クラスター展開法: A-rich AX<sub>2</sub> 合金の全エネルギーの dilute limit ( $\text{X}, \text{Y}$  濃度=0) からのクラスター展開、日本金属学会 2009 年秋季大会 2009 年 9 月、京都大学吉田キャンパス
- ⑦ T. Hoshino, N. Fujima, M. Asato,  
Ab-initio calculations for defect energies in  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  and  $\text{Co}_2\text{CrAl}$ , The 16th international symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials, 2009, Beijing (China)
- ⑧ T. Hoshino, N. Fujima, M. Asato,  
Ab-initio study for magnetism in  $\text{Ni}_2\text{MnAl}$  full-Heusler alloy: A cluster expansion approach for total energy, The 16th international symposium on metastable, amorphous and nanostructured materials, 2009, Beijing (China)
- ⑨ 星野敏春、安里光裕、藤間信久、  
A 高濃度 AX 合金の内部エネルギーの第一原理実空間クラスター展開の収束性: dilute limit からの展開、日本金属学会 2009 年春季大会 2009 年 3 月、東京工業大学
- ⑩ 安里光裕、川上和人、星野敏春、  
KKR-Green 関数法による金属中の不純物原子間相互作用エネルギーの第一原理計算—母体元素が Fe の場合を中心に—、日本金属学会 2009 年春季大会 2009 年 3 月、東京工業大学
- ⑪ 星野敏春、安里光裕、  
GGA-FPKKR 計算による Fe 中の PAC プローブと不純物の相互作用エネルギー、日本金属学会 2008 年秋季大会、2008 年 9 月、熊本大学

- ⑫安里光裕、星野敏春、  
GGA-FPKKR 法による Fe 中の不純物相互作用  
エネルギー:3 体相互作用、  
日本金属学会 2008 年秋季大会、  
2008 年 9 月、熊本大学

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

安里 光裕 (ASATO MITUHIRO)  
新居浜工業高等専門学校・数理科・准教授  
研究者番号: 20353261

### (2) 研究分担者

星野 敏春 (HOSHINO TOSHIHARU)  
静岡大学・創造科学技術大学院・教授  
研究者番号: 70157014

### (3) 連携研究者

川上 和人 (KAWAKAMI KAZUTO)  
新日本製鐵株式会社技術開発本部・先端技術  
研究所・主任研究員  
研究者番号: 50373741