

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2009 ～ 2010

課題番号：21760515

研究課題名(和文) 高温において高硬度特性を示す金属多ホウ化物の階層的機構解明

研究課題名(英文) A first principles study of boron rich compounds with high mechanical properties in high temperature

研究代表者

佐原 亮二 (SAHARA RYOJI)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号：30323075

研究成果の概要(和文)：

多ホウ化物では金属類と組成により多様に構造が変化し、それに依存して高硬度性など様々な興味深い物性が発現する。

本研究では、 B_{12} 正二十面体クラスターが強固に結合して結晶構造の骨格を作る多ホウ化物について、第一原理計算を主とした理論計算により、高い機械的特性の起源を理論的に明らかにした。その際、ホウ素濃度、金属元素種を系統的に変化させることで、系の安定性をはじめ、弾塑性特性、電子状態間の関係を電子密度・原子半径・共有結合イオン結合度の関数として求めた。

研究成果の概要(英文)：

We study first principles calculations on the bonding nature and metal (M) dependent changes in the atomic, electronic, and elastic properties of boron rich compounds such as $AlMB_{14}$ (M = Li, Na and Mg) having B_{12} icosahedral clusters. These materials are candidates high mechanical properties in high temperatures. We found in all cases there is a strong bonding between the nearest neighbor boron atoms. A charge transfer from M atoms makes the boron atoms bridging the B_{12} icosahedra behave like carbon. These boron atoms form hexagonal rings between the neighboring icosahedra similar to the one found in the diamond structure in one direction leading to asymmetric bonding. Effects of addition of Si are also discussed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,500,000	750,000	3,250,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：計算材料学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性

キーワード：弾性特性、ボロンリッチ化合物、第一原理計算、モンテカルロ法

1. 研究開始当初の背景

金属元素を有するホウ化物は、ホウ素 B/金属 M の組成比に依存してホウ素の結合様式が様々に変化することが知られている。組成比が 12 以上の多ホウ化物では、主にホウ素 12 個からなる B_{12} 正二十面体クラスターが強固に結合して結晶構造の骨格を作り、金属はこの骨格の隙間に入る。多ホウ化物では金属類と組成により多様に構造が変化し、それに依存して高硬度性のみならず超伝導特性、磁気特性等、様々な興味深い物性が発現する。しかし、その統一的な描像は実験からは未知なままである。

一方、ビッカース硬度や応力-歪み解析に代表される材料の硬度・強度解析は、材料の塑性加工技術において代表的な指標であるにもかかわらず、これまでは組織全体という巨視的な平均的数値として捉えられ、原子・電子レベルまで掘り下げたその起源からの階層的解明・温度依存性解析は未だ不十分である。

2. 研究の目的

原子の結合形態と弾性特性との関係を第一原理計算により解明する事が、本研究では必須である。多ホウ化物は、ホウ素同士が作る強固な骨格に金属元素から電荷移動が起こり、より強固な共有結合を有する炭素のように振る舞うことが高硬度の一因と考えられる。これを検証するため、該系のホウ素濃度、金属元素種を系統的に変化させ、系の安定性をはじめ、弾塑性特性、電子状態間の関係を電子密度・原子半径・共有結合-イオン結合度の関数として求める。

また、当該化合物の高硬度化にはシリコンドーピングが有効であるとの実験報告があるが(B. A. Cook *et al.*, *Scripta Mater.* 42 (2000) 597.)その起源は不明なままである。本効果を第一原理計算により明確にする。

3. 研究の方法

計算には第一原理計算プログラム VASP を主に用いた。弾性特性の評価時には、Mehl らによる体積一定歪みテンソル(Phys. Rev. B41, (1990) 10311)を導入した。これらの解析結果を踏まえ、せん断歪み、引っ張りを導入した動的解析を行い、外場に対する系の応答を調べ、結合形態と弾塑性変形との関連を求めた。さらに、本系へのシリコンドーピングの効果を同様の手法により求めた。

また、より高精度で第一原理計算をおこなうために、申請者が所属する研究室で独自に開発した全電子混合基底法に基

づく第一原理計算プログラム TOMBO の機能追加および高速化についての検討を行った。

4. 研究成果

図 1 に、本研究で導入したボロンリッチ化合物 $AlMB_{14}$ ($M = Li, Na$ and Mg) の結晶構造を示す。本化合物は、 B_{12} 正二十面体クラスターを有する。またホウ素は結晶学的に独立な 5 つのサイト(B1-B5)から構成される。また M は Li または Na または Mg である。また、本系に対するシリコンドーピングの影響を調べるため、これらの元素の幾つかを Si で置換するという系も導入した。

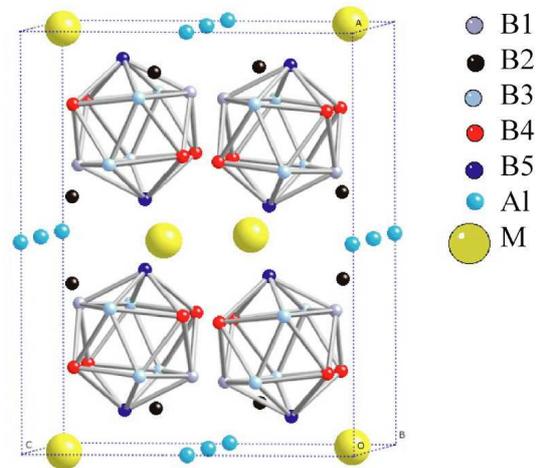


図 1: $AlMB_{14}$ ($M = Li, Na$ and Mg) の結晶構造

例として、図 2 に、 $M=Li$ の場合について、(a) 格子定数、(b) 弾性特性(体積弾性率、剛性率、ヤング率)を示した。他に、 $M=Na, Mg$ の場合についても同様の計算を行っている。(a)には比較のため、宍戸らによる実験値を示した。(a)より、格子定数は、1%の範囲内で、宍戸らによる実験値と一致した。

また図 2(b)より、弾性特性は高い値を示すことが分かった。結晶の非対称性により、ヤング率が他の弾性特性より大きいことがわかる。

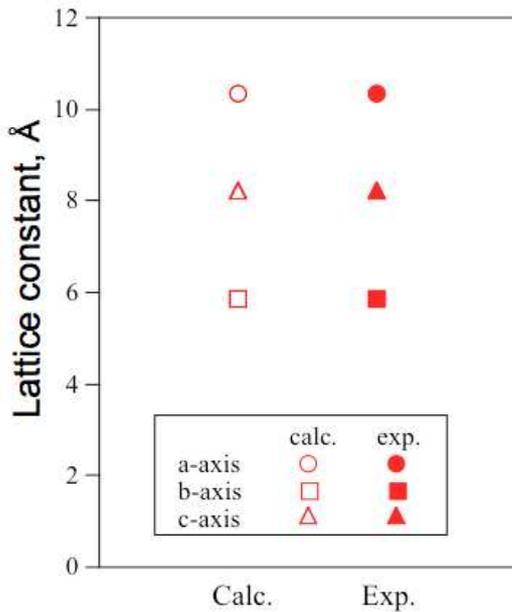


図 2 (a) M=Li の場合について、格子定数の計算値と実験値の比較

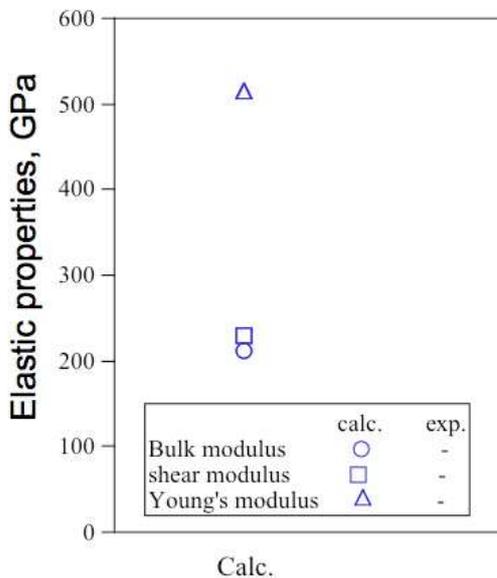


図 2 (b) M=Li の場合について、計算で得られた弾性特性

高い弾性特性の起源を電子状態解析により明らかにした。図 3 に、例として M=Li の場合について、(a) 等電荷密度面 (0.55 eV/Å³) と (b) 電荷密度 (AlMB₁₄ と (AlM+B₁₄ 間の差分))

の差分を示す。本図より、B12 クラスター内の強い共有結合の他に、B5-B5 間、B4-B4 間、B2-B3 間での共有結合が確認された。また Li からホウ素へ電荷移動が確認された。これらが高い弾性特性の起源である。

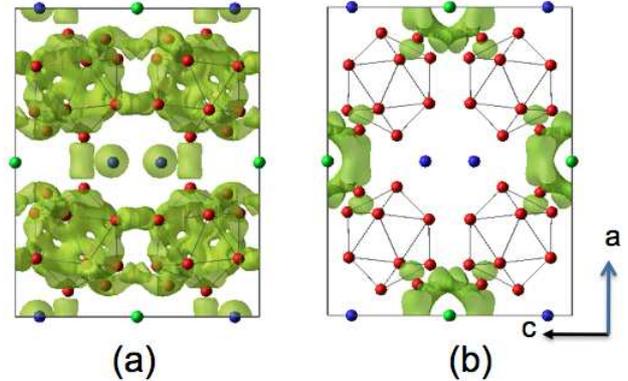


図 3 (a) 等電荷密度面, (b) 電荷密度 (AlMB₁₄ と (AlM+B₁₄ 間の差分)) の差分。M=Li の場合。

また、本系にシリコンをドーピングした系を導入することでシリコンの効果を調べた。系統的に置換することで、シリコンドーピングにより、格子定数が大きくなること、および弾性特性は減少することが明らかになった。

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 1 件)

1. Si-doping effect on bonding nature and elasticity of AlMB₁₄ with M=Li, Mg, and Na. R. Sahara, T. Shishido, A. Nomura, K. Kudou, S. Okada, Vijay Kumar, K. Nakajima, and Y. Kawazoe. J. Phys: Conference Series Vol. 176 (2009) 012018. (査読有り)

[学会発表] (計 4 件)

1. 佐原亮二, 次世代スーパーコンピューティングシンポジウム 2010, 全電子混合基底法プログラムの開発とその応用, 2011 年 1 月 19 日, 京都

2. 佐原亮二, 次世代スーパーコンピューティングシンポジウム2010, 全電子混合基底法プログラムの開発とその応用, 2011年1月17日, 神戸
3. 佐原亮二, 日本 MRS, Development of hydrogen storage materials using all-electron mixed-basis program TOMBO, 2010年12月20日, 横浜.
4. 佐原亮二, 第4回フラックス成長研究会, 第一原理計算による多ホウ化物の弾性特性解析, 2009年12月11日, 愛知

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐原 亮二 (SAHARA RYOJI)

東北大学・金属材料研究所・助教

研究者番号: 30323075