

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 16 日現在

機関番号：13801

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560802

研究課題名(和文)ジルコニウム系非晶質合金の局所構造の解明と電子・水素輸送物性の応用

研究課題名(英文) Local atomic structure and electron/proton transport properties in Zirconium-based amorphous alloy

研究代表者

藤間 信久 (Fujima, Nobuhisa)

静岡大学・工学研究科・教授

研究者番号：30219042

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：Ni-Zr-Nbアモルファス合金は、特定濃度の水素を吸蔵すると特異な電荷輸送特性を示す。本研究では、第一原理分子動力学計算を用いて同合金の水素吸蔵特性と特異な電荷輸送現象と明らかにすることを目的として、同合金の局所構造、局所構造における水素吸蔵サイトおよび水素移動パスについて、以下の3点を解明した。(1) 典型的な局所構造として、Ni-Zr-Nbの正20面体クラスターと空孔領域からなる最適化構造を提唱した。(2) 同局所構造中で、水素原子は空孔領域の8面体サイトにエネルギー的に有利に入る。(3) 同局所構造中での水素移動パスにおいて量子井戸に相当するポテンシャルバリアが存在する。

研究成果の概要(英文)：Ni-Zr-Nb amorphous alloys with small content of hydrogen, are exposed to anomalous electrical transport phenomena such as the Coulomb-blockade oscillation in which an electrical charge (proton) tunnels between quantum dots.

In the present work, with the first principles calculation, we proposed a local structural model for the Ni-Zr-Nb amorphous alloy by optimizing the atomic structures of the Ni₄₈Zr₄₀Nb₂₄ cell which consist of icosahedral Ni₅Zr₅Nb₃ clusters and vacancy area. We also identified energetically favorable H-atom sites in the local structure, and find that a H atom is favorably located not at tetrahedral sites in the icosahedral cluster but at octahedral sites in the region of inter-cluster. Furthermore, we explored the minimum energy pass for a H atom in the Ni-Zr-Nb amorphous alloy from an energetically favorable site to another site through the local structures, in which a H-atom feels potential barriers corresponding to a kind of quantum dot.

研究分野：物性理論，計算物理

キーワード：第一原理計算 Ni-Zr-Nbアモルファス合金 局所構造 水素吸蔵 最低エネルギーパス

1. 研究開始当初の背景

Ni-Nb-Zr アモルファス合金は高い水素透過能もつことが知られ、種々の組成をもつアモルファス・金属ガラス等の非晶質合金について、水素エネルギーシステムの素材としての研究が進められている。

連携研究者である福原らは、水素を吸蔵した Ni-Nb-Zr アモルファス合金において、単プロトントンネリングによるクーロン振動現象等の特異な電荷輸送現象を発見した。(図1, 文献) これらの現象は水素吸蔵量に依存することはもちろん、水素吸蔵による構成原子の構造(例えば Ni-Ni 原子間距離)が変化することにも依存することを明らかにしている。

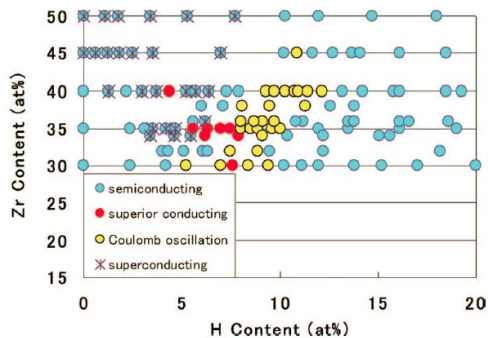


図1 Ni-Nb-Zr アモルファス合金の電気特性(Zr-H濃度依存性)文献

また、金属ガラス系合金では、正 20 面体の局所構造が構成要素として存在することが知られているが、連携研究者・松浦らは XAFS 等の実験結果から、組成比が合金と等しい 13 量体(孤立 $Ni_5Nb_3Zr_5$ クラスタ)の局所構造を提唱した。(文献) 研究代表者らは、これまでに第一原理を用いた孤立 $Ni_5Nb_3Zr_5$ クラスタの局所構造によって、200 種以上の同位体での包括的な構造評価を行い、同アモルファス合金の局所構造として、図 2 に示す、Ni 中心・Nb₃ 角形からなる 20 面体クラスタを基本単位とする構造を提唱した。(文献)

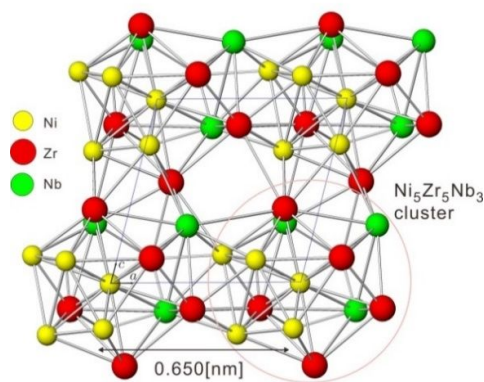


図2 正 20 面体を基本単位とする Ni-Nb-Zr アモルファス合金の局所構造(文献)

上記の構造に関する提唱は、孤立クラスタを基本としたものであり、連続系としての検証がこの研究での課題となる。また、単にエネルギー的な議論のみで最適構造を求めると平衡系での規則相類似の構造が導かれてしまうため、アモルファス等の非平衡系の構造を求めるためには、(基底状態ではなくても)規則相と同程度に自由エネルギーが低く、かつ容易に規則相に変化しない高い結晶化(活性化)エネルギーをもつ構造を同定する必要がある。

2. 研究の目的

本研究においては、Ni-Nb-Zr 系アモルファス合金の局所構造とプロトン/電子輸送物性について、第一原理計算を中心とした理論的手法により下記の 3 項目を明らかにする。

(1) Ni-Nb-Zr アモルファス合金および水素吸蔵合金の局所構造

これまでに明らかにした孤立正 20 面体クラスタの構造(図 2)を組み合わせ、同合金の典型的な局所構造となりうる数百原子の程度の系を構築し、第一原理分子動力学計算を用いてこの系の構造を決定する。いくつかの構造候補についての結果と、実験結果との比較によりもっともらしい構造を同定する。また、得られた構造について、多体相互作用エネルギー等から構造の発現メカニズムを明らかにする。

上記の系に対し、孤立クラスタで得られた水素吸蔵位置と実験量に基づき水素原子を添加し、第一原理分子動力学計算を行い、連続系における水素吸蔵位置の同定と水素吸蔵による構造の変化について実験結果と比較しながら明らかにする。

(2) 水素添加 Zr-Ni-Nb アモルファス合金におけるプロトン/電子輸送物性についての定性的モデル

(1)で得られた水素吸蔵合金系について、電子状態、電荷分布と電荷移動、水素吸蔵位置等から、構造を単純化した系を抽出し、水素吸蔵量をパラメタとするようなプロトン/電子トンネリングに関するモデルを構築し、クーロン振動等の特異な物性を定性的に説明する。

(3) 水素添加 Ni-Nb-Zr アモルファス合金の機能性材料としての機能性能評価

この研究の最終目的として、水素添加 Ni-Nb-Zr アモルファス合金の機能性材料としての性能(キャパシタンス等)を(2)で得られた定性的モデルを定量化し評価する。

3. 研究の方法

通常のアモルファス合金の構造に関する第一原理計算は、数百原子程度の系に対し温度制御された分子動力学計算を用いて、(エネルギー的に最適構造ではない)スナップショットから動径分布関数やボロノイ多面体解析による合金の構造情報を得るものである。

それに対し、本研究では、原子数は100程度と多くないが、種々の初期構造に対する極小エネルギー構造を求める手法をとる。この手法により下記の4点の計算を行う。

(1) Ni-Nb-Zr アモルファス合金について、これまでに得られた複数の孤立クラスターを局所構造から、実験から得られる構造データを再現する原子数が数百個程度の系を構築する。この系に対し、第一原理分子動力学計算を実施し、連続系でのアモルファス合金の最適局所構造を得る。

(2) 得られた局所構造について、多体相互作用エネルギーの構造依存性等からその発現メカニズムを明らかにする。

(3) 上記の系に対し、4面体サイト、8面体サイト中心を初期位置して、水素原子を吸蔵させ、第一原理分子動力学計算を行い、構造の最適化を行う。水素吸着位置や母体合金の構造変化および水素吸蔵量依存性を明らかにする。

(4) 水素原子に対するポテンシャル、水素原子の偏在、最低エネルギーパス、電子状態等の情報から、プロトン/単電子のトンネリングモデルを構築し、クーロン振動等の得意な現象の定性的な理解を得る。さらにこれを定量化しキャパシタンス等の性能を評価する。

第一原理分子動力学計算には VASP5.3 (GGA) を基本的に用いる。これに加え相互作用エネルギー計算等には KKR-Green 関数法 (GGA) 等を用いて行う。

4. 研究成果

本研究では、第一原理分子動力学計算を用いて、Ni-Nb-Zr アモルファス合金の水素吸蔵特性と特異な電荷輸送現象と明らかにすることを目的として、同合金の局所構造、局所構造における水素吸蔵サイトおよび水素移動パスについて、以下の3点を解明した。

(1) 典型的な局所構造として、Ni-Zr-Nb の正20面体クラスターと空孔領域からなる最適化構造を提唱し、正20面体クラスターの配位(配向)によって局所構造が正20面体構造(アモルファス相)をよく保つもの、面心立方構造(規則相)へと変化するものがあることを示した。

(2) 同局所構造中で、水素原子は空孔領域や8面体にエネルギー的に有利に入る。エネルギー的に高い4面体サイトに水素が入った際、局所構造が正20面体構造から面心立方的な構造へ転移する可能性がある。

(3) 同局所構造中での水素移動パスにおいて量子井戸に相当するポテンシャルバリアが存在する。

この3点について以下に詳しく述べる。

(1) Ni-Nb-Zr アモルファス合金の局所構造
正20面体 $Ni_{15}Nb_3Zr_5$ クラスターを基本構造とする $Ni_{48}Nb_{24}Zr_{40}$ セルを初期構造として第一分子動力学計算により最適化した構造を図3に示す。図3(a)はNb三角形どうしが接してNb8面体を構成するように、図3(b)

はNb三角形とNi三角形が接するように正20面体を配置したものである。また、それぞれの最適構造におけるNi原子を中心とするポロノイ多面体解析の結果(正20面体に相当する五角形12面体P12の数)を表1に示す。

表1 最適化構造における20面体の数(ポロノイ多面体)

	初期構造	(a)	(b)
P12	16	12	0

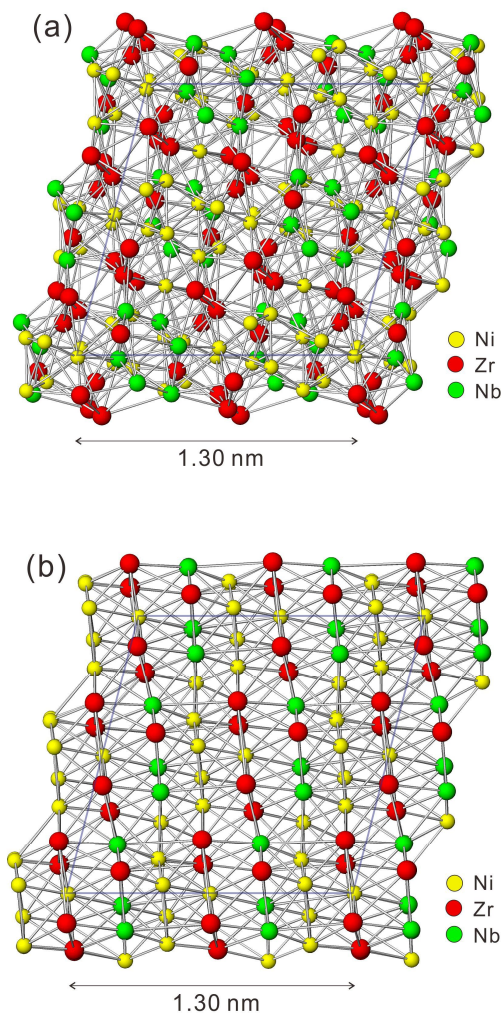


図3 $Ni_{48}Nb_{24}Zr_{40}$ の最適化構造 (a) Nb8面体を含む構造、(b) Nb3角形とNi3角形が接する構造

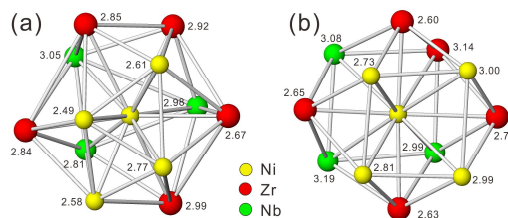


図4 $Ni_{48}Nb_{24}Zr_{40}$ の最適化構造から切り出したNi原子中心クラスター (a) Nb8面体を含む構造、(b) Nb3角形とNi3角形が接する構造

一見してわかるとおり，図 3(a)では 20 面体構造をよく保つアモルファス相，図 3(b)では 20 面体構造から大きく変化した規則相的な構造となっていることがわかる。実際ポロノイ多面体解析により，5 角形 20 面体の数が図 3(a)ではセルあたり 12 個であるのに対し，図 3(b)では 0 個となり，基本構造となる正 20 面体クラスターから，図 3(b)の状態では面心立方的なクラスターへ構造転移する。最適化構造から切り出した Ni 原子中心のクラスター構造を比較したものを図 4 に示す。

上記のように基本構造クラスターの配置により，Ni-Nb-Zr 合金の局所構造は，アモルファス相・規則相のどちらも取りうるが，これには Nb 原子のクラスタリングが大きな役割をしている。

図 5 は，図 3(a)(b)の 2 つの構造での Ni 原子を中心とする動径分布関数を示す。左端は文献の XAFS データから導かれたクラスターのものである。ピーク位置の絶対値が若干異なるが，全体のプロファイルは図(a)のアモルファス相がよく合うことがわかる。

なお，エネルギー的には，図 3(b)の構造の方が(a)の構造に比べて 1 原子あたり約 0.1 eV 低くなる。これは結晶化による安定化と考えられる。

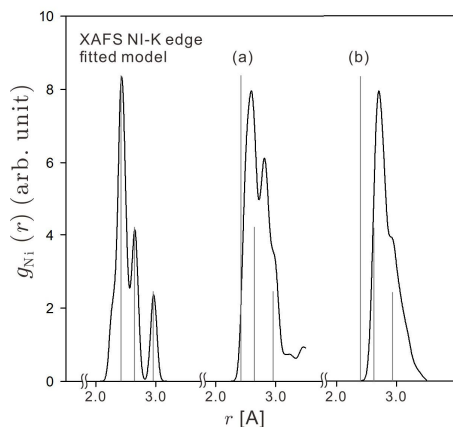
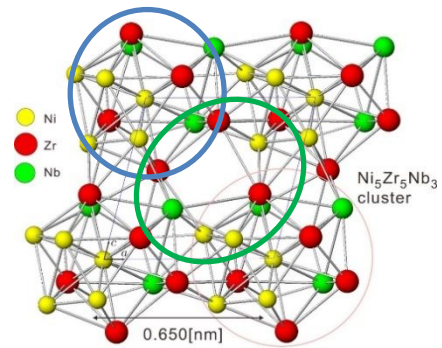


図 5 Ni₄₈Nb₂₄Zr₄₀ 最適化構造での Ni 原子を中心とする動径分布関数 (a) Nb8 面体を含む構造，(b) Nb3 角形と Ni3 角形が接する構造。左端は XAFS の結果に基づくクラスターの分布関数(文献)

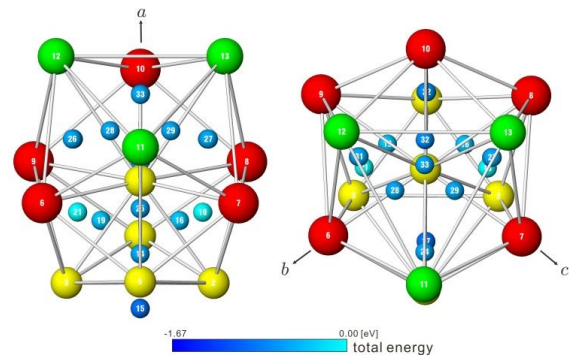
(2) Ni-Nb-Zr アモルファス合金中の水素吸蔵サイトと吸蔵による構造変化

図 6 の上図は正 20 面体 Ni₅Nb₃Zr₅ クラスターを基本構造とする構造最適化したセルである(図 1 と同じ)。この構造の正 20 面体領域(図中青円)と空孔領域(緑円)を 4 面体領域に分割し，その中心を初期位置として，水素原子を置く。図 6(a)(b)は各初期位置からの水素原子の最適位置とそのエネルギーを示したものである(2 方向)。原子位置を示す丸が濃い青ほどエネルギーが低い。

図 6(a)に示す正 20 面体領域での 4 面体サイトでは，薄い水色で原子位置が示されその水素原子は，エネルギー的に高いことがわかる。



(a) 正 20 面体領域 (青円)



(b) 空孔領域 (緑円)

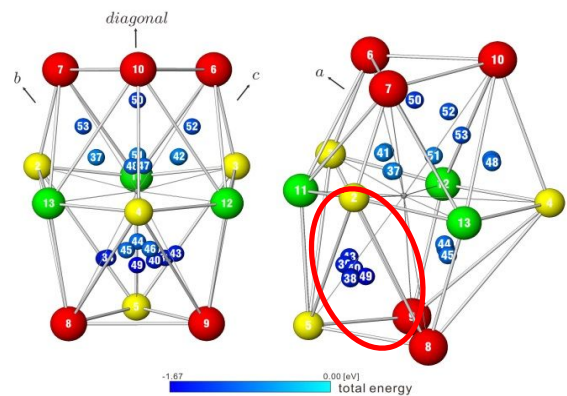


図 7 Ni₅Nb₃Zr₅ 中の水素原子最適位置 (a) 正 20 面体領域，(b) 空孔領域

表 2 水素原子の最適位置と平均エネルギー

最適水素原子位置	平均エネルギー [eV]
正 20 面体領域(図 7(a))	
4 面体中心 No.14...33	-0.38
4 面体間 No.22...28	-0.64
空孔領域(図 7(b))	
Ni ₃ -Zr ₂ 4 角錐 No.38...49 (赤円)	-1.64
上記以外	-0.96
8 面体領域	-1.05

また、Ni4 面体においた水素原子は 4 面体外に移動する(図 7(a)下 No.15)。すなわち、Ni4 面体内には水素原子は安定な状態では存在しない。

一方、図 7(b)に示す空孔領域では、水素原子位置を示す丸の色は濃い青色が多く、正 20 面体領域に比べ全般的にエネルギーが低いことがわかる。特に、赤円で示した Ni3-Zr2 のピラミッド中央付近ではエネルギーが低く、周辺の 5 つの初期位置からこの付近へ水素原子が移動している。

表 2 に、各領域での平均的な水素原子のエネルギーを示す(もっともエネルギーの高いサイトを基準)。4 面体内の水素原子は、空孔領域に比べ 0.6~1eV 程度高いエネルギーとなる。

なお、ここでは図示していないが、20 面体クラスターの接続部にある 8 面体内での水素原子は空孔領域と同程度のエネルギーをもつ(表 2 最下段)。

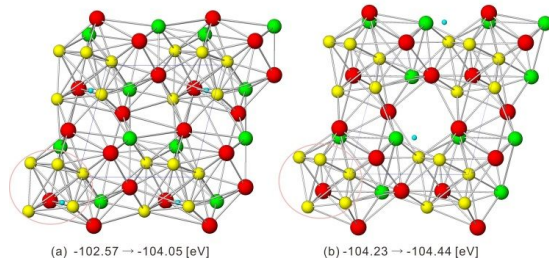


図 8 水素添加による $Ni_5Nb_3Zr_5$ の構造変化 (a) 正 20 面体領域中の 4 面体中の水素, (b) 空孔領域中の水素 下段の数値は、構造最適化前後のエネルギー

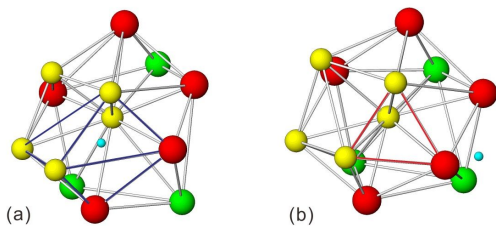


図 9 水素添加による $Ni_5Nb_3Zr_5$ 合金の構造変化: クラスター部分の拡大図 (a) 正 20 面体領域中の 4 面体が 8 面体に変化, (b) 正 20 面体構造は変化しない

以上は、合金の構造を固定した状態で水素原子の最適位置を求めたものであるが、図 8,9 は、母体原子を含め全原子を最適化することにより、水素添加の合金構造への影響を調べたものである。

図 8,9(a)は、エネルギー的に高い正 20 面体中の 4 面体サイトに水素を入れた場合で、合金全体の構造最適化により、エネルギーを 1.5eV 下げる。その際クラスターの構造が正 20 面体構造から、水素原子サイト周辺が 8 面体構造へ変化する。逆に、図 8,9(b)のように、エネルギー的に低い空孔領域に水素原子を入れた場合は、合金構造に大きな変化は見ら

れず、エネルギー的にも 0.2eV 程度下がるのみである。

(3) Ni-Nb-Zr アモルファス合金中の水素原子最低エネルギーパス

図 10 は $Ni_{40}Nb_{24}Zr_{40}$ 合金中のエネルギー的に低い 8 面体サイトから別の 8 面体サイトへの水素原子の最低エネルギーパスとパスでのエネルギー変化を求めたものである。最低エネルギーパスの計算には Nudged Elastic Band 法を用いた。

図 10 に示すように、水素原子の最低エネルギーパスは 8 面体サイトから 8 面体サイトを渡り歩くように $\pm 0.2eV$ 程度の比較的平坦なパスを通る。しかしながら、その間に図中の水色丸で示す 1.0eV 以上のバリアが存在する。このバリアの存在が、水素原子にとって一種の量子ドットとなり、実験で観測されるクーロン振動等の特異な電荷移動現象に繋がるものと思われる。

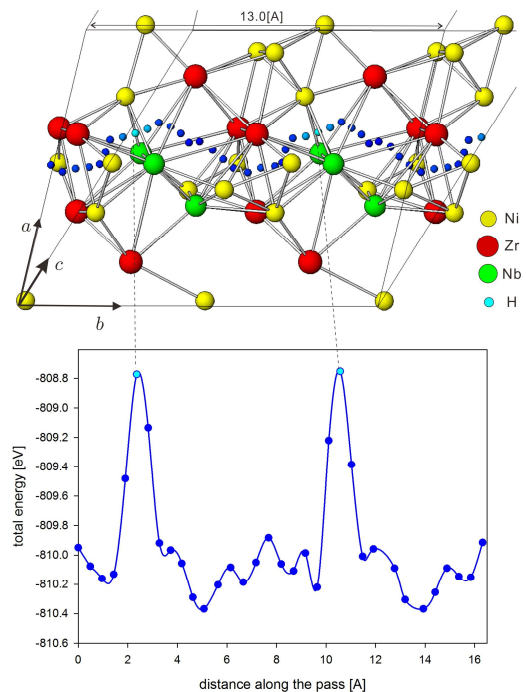


図 10 Nudged Elastic Band 法による $Ni_{40}Nb_{24}Zr_{40}$ 合金中のエネルギー的に低い 8 面体サイトから別の 8 面体サイトへの水素原子の最低エネルギーパスとパスでのエネルギー変化

<引用文献>

M. Fukuhara, H. Yoshida, K. Koyama, A. Inoue and Y. Miura, Electronic transport behaviors of Ni-Nb-Zr-H glassy alloys, J. Appl. Phys. 107, (2010) 033703(1-5).

M. Matsuura, M. Fukuhara, K. Konno, T. Fujita, M. W. Chen, N. Fujima, A. Inoue, Distorted icosahedral $Ni_5Nb_3Zr_5$ clusters in the as-quenched and hydrogenated amorphous $(Ni_{0.6}Nb_{0.4}Zr_{0.65})_{0.35}$ alloys, J. Non-cryst. Sol. 357, (2011) 3357-3360.

N. Fujima, K. Hara, T. Hoshino, M.

Fukuhara, Structures and electronic properties of $Ni_5Nb_3Zr_5$ clusters as a local structural unit of Ni-Nb-Zr glassy alloys, Eur.Phys.J.D 63, (2011) 177-181.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 5 件)

N.Fujima, M.Fukuhara, T.Hoshino, Local Structures of Ni-Zr-Nb Amorphous Alloys with H Atom, Acta Physica Polonica A, 査読有, (2015) 印刷中

M.Asato, C.Liu, N.Fujima, T.Hoshino, Full-Potential KKR calculations for the Lattice distortion effect of point defect in bcc-Fe dilute alloys, based on the Generalized-Gradient Approximation, Mater.Trans. 査読有, 55, 1248-1256 (2014)
DOI:10.2320/matertrans.M2013391

N.Fujima, T.Hoshino, M.Fukuhara, Local structures and structural phase change in Ni-Zr-Nb glassy alloys composed of $Ni_5Zr_5Nb_3$ icosahedral clusters, J. Appl. Phys., 査読有, 114, 063501(1-9) (2013)
DOI:10.1063/1.4817500

C.Liu, M.Asato, N.Fujima, T.Hoshino, Full-Potential KKR calculations for point defect energies in Fe-based dilute alloys, based on the Generalized-Gradient Approximation, Mater.Trans. 査読有, 54, 1667-1672 (2013)
DOI:10.2320/matertrans.M2013176

M.Fukuhara, H.Yoshida, N.Fujima, H.Kawarada, Capacitance distribution of Ni-Nb-Zr-H glassy alloys, J. Nanoscience and Nanotechnology, 査読有, 2, 3848-3852 (2012)
DOI: 10.1166/jnn.2012.5862

〔学会発表〕(計 6 件)

N.Fujima, T.Hoshino, M.Fukuhara, H-atom Diffusion Pass and Barrier in Ni-Zr-Nb Amorphous Alloy, ISMANAM2015, Jul.12-17 (2015), Paris, France

N.Fujima, T.Hoshino, M.Fukuhara, Structural stability in icosahedral Ni-Zr-Nb ternary clusters, ISSPIC XVII, Sep.7-12 (2014), Fukuoka, Japan

N.Fujima, T.Hoshino, M.Fukuhara, Effect of H-atom on local structure in Ni-Zr-Nb amorphous alloy, ISPMA13, Aug.31-Sep.4 (2014), Prague, Czech

藤間信久, 星野敏春, 福原幹夫, $Ni_5Nb_3Zr_5$ 正 20 面体クラスターを単位とする Ni-Nb-Zr アモルファス合金の局所構造, 日本金属学会, 2014 年 3 月 21 日 ~ 24 日, 東京工業大学, 東京都目黒区

C.Liu, M.Asato, N.Fujima, T.Hoshino, Full-Potential KKR calculations for lattice distortion of impurities in Fe-based dilute alloys, based on the Generalized-Gradient Approximation, 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing, Hawaii, Aug. 7 (2013), Hawaii, USA

N.Fujima, M.Fukuhara, Local Structure of Ni-Zr-Nb glassy alloys contracted from icosahedral NiZrNb clusters, ISSPIC XVI, Jul.8-13 (2012), Luben, Belgium

〔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

<http://phys.eng.shizuoka.ac.jp/~fujima>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

藤間 信久 (FUJIMA, Nobuhisa)

静岡大学大学院・工学研究科・教授

研究者番号: 30219042

(2) 研究分担者

星野 敏春 (HOSHINO, Toshiharu)

静岡大学大学院・工学研究科・教授

研究者番号: 70157014

(3) 連携研究者

福原 幹夫 (FUKUHARA, Mikio)

東北大学・未来科学技術共同センター・
准教授

研究者番号: 30400401

松浦 真 (MATSUURA, Makoto)

東北大学・金属材料研究所・
特別教育研究教員

研究者番号: 40042262