

平成 30 年 6 月 12 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18228

研究課題名(和文)形状記憶合金における格子振動の非調和性：第一原理計算に基づく定量解析

研究課題名(英文) Anharmonicity of the lattice vibration in shape memory alloys: quantitative analyses based on first-principles calculations

研究代表者

池田 裕治 (Ikeda, Yuji)

京都大学・大学院工学研究科・特定助教

研究者番号：90710450

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：形状記憶合金における非化学量論組成や規則・不規則相転移における格子振動の諸性質の解明を目指し、不規則合金に対する第一原理に基づく格子振動解析手法の定式化および実装を行った。本手法を高エントロピー合金など様々な不規則合金モデルに適用し、フォノンスペクトルのピークの広がりや不連続性など、不規則合金のフォノンスペクトルに普遍的に見られる特徴を明らかにした。また、磁性不規則合金に対する適用により、フォノンスペクトルが磁気状態に大きく依存することを示した。さらに、不規則合金中の力定数に対して詳細な解析を行い、元素ペアや原子間距離に対する依存性を明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We formulate and implement a first-principles-based method to analyze the lattice vibration in disordered alloys to elucidate the lattice vibrational properties of shape memory alloys with nonstoichiometric composition ratios and its contribution to the order-disorder transition. We apply this method to various models of disordered alloys including high-entropy alloys and found characteristic behaviors in their phonon spectra such as peak broadening and peak discontinuity. We also found from the analysis on magnetic disordered alloys that the phonon spectra largely depend on the magnetic states of the alloys. We furthermore analyze the force constants in disordered alloys in detail and elucidate its dependences on element-pairs and on interatomic distances.

研究分野：計算材料科学

キーワード：形状記憶合金 第一原理計算 格子振動(フォノン) 不規則合金

## 1. 研究開始当初の背景

形状記憶合金における変形メカニズムは学術・応用の両面で興味深い。特に有限温度下での形状記憶合金の特性解析には格子振動(フォノン)の寄与を考慮することが必須である。しかし、第一原理計算に基づいた格子振動特性解析の多くは調和近似に基づいており、高温での母相の構造安定性を説明できない。また、非化学量論組成や母相の高温での規則・不規則変態に対し解析を行うには、不規則原子配置における格子振動特性の解析手法が必要となる。すなわち、形状記憶合金の格子振動特性の系統的解析のためには、非調和効果を取り入れ、また不規則原子配置を扱える手法の開発が必須である。

## 2. 研究の目的

本研究開始当初は形状記憶合金における格子振動の非調和効果の解析を主目的に設定していた。一方、実用的な形状記憶合金は非化学量論組成を持つことが多いため、不規則合金に対する格子振動の解析手法の確立も重要な課題である。研究を進めるにつれて、非調和格子振動の解析手法の発展に対し、不規則原子配置を持つ系の格子振動手法は十分に確立していないと思われた。そこで本研究では、不規則合金もしくは非化学量論組成における格子振動の解析手法に重点を移し、その開発および適用に重点を置くこととした。本研究の成果により、形状記憶合金の変形機構解明の進展、および計算機上での合金設計実現が加速されることが期待される。

有限温度において格子振動は自由エネルギーに最も大きく寄与する因子であり、その解析は必須である。理想的な単体金属や規則合金は周期境界条件が適用できるため、格子振動特性解析は現在比較的容易となっている。一方で、不規則合金に対する第一原理に基づく格子振動特性の解析はこれまで非常に限られていた。原因として、不規則合金のモデル化には一般にスーパーセル法が用いられるが、スーパーセルモデルに対しての力定数の計算はモデルの低対称性のため高いコストが要求されること、またその低対称性のため、実験で得られるフォノン分散関係との比較が困難であったことが挙げられる。本研究では特に後者の問題を解決するための手法の開発・実装を行い、それを実的な不規則合金モデルに適用・解析することにより、不規則合金の格子振動に普遍的に見られる特徴を明らかとすることを目標とした。

## 3. 研究の方法

不規則合金の格子振動特性を第一原理的手法に基づき解析するため、本研究では band unfolding 法と呼ばれる手法を利用することとした。本手法はスーパーセル法で得られた

固有状態を理想的な結晶構造に対する逆格子空間に展開するものである。Band unfolding 法はそれまで電子系を中心に適用されてきたが、実的な不規則合金モデルのフォノンに対しての適用例は見られなかった。そこで本研究ではまず、band unfolding 法をフォノン固有状態に適用するための定式化およびプログラムコードへの実装を行った。

それまでの band unfolding 法は、結晶の並進対称性は考慮するが、回転・反転対称性については十分に考慮されていなかった。一方で回転・反転対称性は、フォノン・電子問わず、その固有状態を分類するために重要な要素である。本研究では、群論における小表現に基づき、band unfolding 法で得られたフォノンスペクトルをさらに回転・反転対称性に応じて分解するための手法を定式化・実装した。

フォノンに対する band unfolding 法を磁性不規則合金に適用するにあたっては、低温での強磁性状態および高温での常磁性状態の両方を考慮した。このうち、特に常磁性状態を考慮するためには、原子上の磁気モーメントがランダムに配向する効果を取り入れる必要がある。本研究ではスピン空間平均法と呼ばれる手法を用いて常磁性状態の力定数を計算した。具体的には、上向きおよび下向き磁気モーメントをスーパーセル内の原子上にランダムに配置した系での力定数の計算を行い、それを結晶の対称性に応じて平均化することで常磁性状態の力定数を求めた。

## 4. 研究成果

平成28年度はまず、不規則合金におけるフォノンスペクトルの第一原理に基づく解析を可能とする band unfolding 法の開発および実装を行なった。回転・反転対称性に応じてフォノンスペクトルの分解を行う手法の定式化および実装もこのとき行った。図1に fcc  $\text{Cu}_{0.75}\text{Au}_{0.25}$  不規則合金の  $\langle 110 \rangle$  方向における band unfolding 法で得られたフォノンスペクトル、およびそれを本手法により小表現に応じて分解した結果を示す。得られたフォノンスペクトルは原子配置の不規則性によりピークの広がりを示すことが見て取れる。また、小表現に応じてスペクトルを分解することにより、 $\langle 0.7, 0.7, 0.0 \rangle$  点近傍で重なりがあった  $A_1$  および  $B_1$  モードのスペクトルが綺麗に分離できていることがわかる。また、 $B_2$  モードのスペクトルのピークが  $\langle 0.4, 0.4, 0.0 \rangle$  点近傍で不連続性を示すなど、一般に純金属や規則合金に見られない特徴が明らかとなった。本成果における定式化は一般的なものであり、結晶性物質全般に適用可能である。また、フォノンのみならず、電子バンド構造に対する発展も期待できる。本成果を発表した論文は Physical Review B

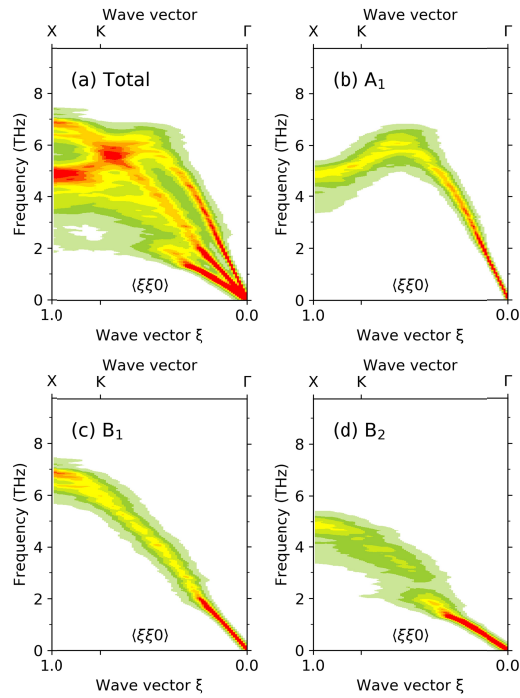


図1：Band unfolding 法で得られた fcc  $\text{Cu}_{0.75}\text{Au}_{0.25}$  不規則合金モデルにおける  $\langle 110 \rangle$  方向のフォンスペクトル．(a) 全てのモード．(b)  $A_1$  モード．(c)  $B_1$  モード．(d)  $B_2$  モード．

において Editors' suggestion とされた．また，本研究で開発されたフォノンに対する band unfolding 法コードは github 上で一般に公開されている．

平成 29 年度においては，実装された band unfolding 法を様々な合金系に適用し解析を行った．band unfolding 法の利点の一つは不規則合金の構成元素の数によらず適応可能なことであり，特に高エントロピー合金などの多元系に対して非常に有用であると期待できる．そこでまず，本研究で実装されたフォノンに対する band unfolding 法を，高エントロピー合金を含む 2～5 元系不規則合金に適用し．構成元素の数とフォンスペクトルのピークの広がりとの相関などを調べた．結果，ピークの広がり多元系不規則合金の構成元素の数とは必ずしも相関せず，具体的な各元素の質量や力定数の差異に依存することが示された．

次に，本 band unfolding 法を Fe - Pd およ

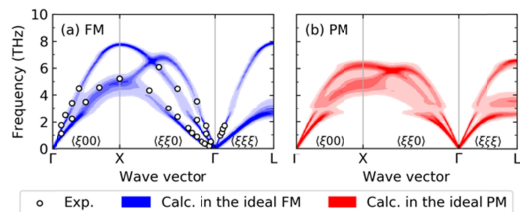


図2：Band unfolding 法で得られた fcc  $\text{Fe}_{0.72}\text{Pt}_{0.28}$  不規則合金モデルのフォンスペクトル．(a) 強磁性状態．(b) 常磁性状態．

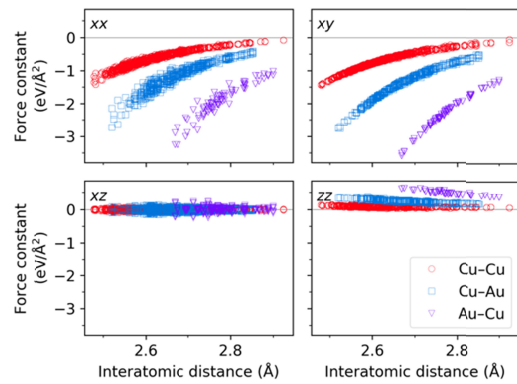


図3：fcc  $\text{Cu}_{0.75}\text{Au}_{0.25}$  不規則合金モデルにおける第一原子間の力定数の分布．

び Fe - Pt 磁性不規則合金モデルに適用し，解析を行った．これらの合金はいわゆるインバー特性を示す他，温度誘起マルテンサイト変態を示すことでも知られているが，このマルテンサイト変態と格子振動特性の関連については不明点が多かった．図2に， $\text{Fe}_{0.72}\text{Pt}_{0.28}$  の強磁性および常磁性状態における，band unfolding 法で得られたフォンスペクトルを示す．他の不規則合金と同様にピークの広がりが見られるが，その特徴は強磁性と常磁性状態とで大きく異なることが見て取れる．特に常磁性状態では 3 THz 近傍でピークの不連続性が見られる．また，常磁性から強磁性状態への相転移で， $\langle 110 \rangle$  方向の最低振動数モードがガンマ点近傍で大きな軟化を示すことが分かる．フォノンモードの軟化は一般に結晶構造が動的不安定となる傾向を示唆しており，本合金においては特に磁気相転移に伴い fcc 構造が動的不安定となり，他の結晶構造に相転移し得ることを示唆している．すなわち，本合金の温度誘起マルテンサイト変態に，磁気相転移に伴う格子振動特性の変化が大きく関与している可能性を本成果は示している．本結果を得るにあたり，band unfolding 法によるフォンスペクトルの実効的な結晶対称性の回復，およびスピン空間平均法による常磁性状態の力定数の計算が重要な役割を果たしていることは特筆に値する．

最後に，これまでの不規則合金のフォノンに対する理論では，元素間の質量の差異に対して注目する一方，力定数の差異についてはあまり注意されていなかった．しかし実際には，図3に示すように，力定数は元素ペアの種類，またその原子間距離に応じて大きく依存することが本研究の過程での解析で明らかとなった．実際，力定数の元素ペアや原子間距離に対する依存性を無視して計算されるフォンスペクトルは，力定数の依存性を考慮したフォンスペクトルと大きく異なる．これは，不規則合金のフォンを解析するにあたり，力定数の元素ペアや原子間距離に対する依存性が定量的に重要であることを示している．

## 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4件)

(1) Yuji Ikeda, Abel Carreras, Atsuto Seko, Atsushi Togo, and Isao Tanaka, "Mode decomposition based on crystallographic symmetry in the band-unfolding method", Phys. Rev. B 95, 024305 (2017). (査読有)  
DOI:10.1103/PhysRevB.95.024305

(2) Fritz Körmann, Yuji Ikeda, Blazej Grabowski, and Marcel H. F. Sluiter, "Phonon broadening in high entropy alloys", npj Comput. Mater. 3, 36 (2017). (査読有)  
DOI: 10.1038/s41524-017-0037-8

(3) Lee JooHWi, Yuji Ikeda, and Isao Tanaka, "First-principles screening of structural properties of intermetallic compounds on martensitic transformation", npj Comput. Mater. 3, 52 (2017). (査読有)  
DOI: 10.1038/s41524-017-0053-8

(4) Yuji Ikeda, Fritz Körmann, Biswanath Dutta, Abel Carreras, Atsuto Seko, Jörg Neugebauer, and Isao Tanaka, "Temperature-dependent phonon spectra of magnetic random solid solutions", npj Comput. Mater. 4, 7 (2018). (査読有)  
DOI:10.1038/s41524-018-0063-1

[学会発表](計6件)

(1) Yuji Ikeda, "Phonon-Band Unfolding for Disordered Crystalline Systems", The 19th Asian workshop on First-Principles Electronic Structure Calculations (ASIAN-19)(国際学会), 2016年11月01日, National Chiao Tung University, Hsinchu, Taiwan.

(2) Yuji Ikeda, Abel Carreras, Atsuto Seko, Atsushi Togo, and Isao Tanaka, "Phonon dispersion relations of disordered alloys using the band-unfolding method", Ab initio Description of Iron and Steel: Mechanical Properties (ADIS2016)(国際学会), 2016年10月03日~2016年10月07日, Ringberg Castle, Rottach-Egern, Germany.

(3) 池田 裕治, Abel Carreras, 世古 敦人, 東後 篤史, 田中 功, "Band-unfolding法を用いた不規則合金のフォノン分散関係の解析", 日本金属学会2017年秋期講演大会(第159回), 2016年09月22日, 大阪大学 豊中キャンパス.

(4) Yuji Ikeda, Abel Carreras, Atsushi Togo, and Isao Tanaka, "Dynamical Stability of Shape Memory Alloys from First-Principles, 5th International Conference on Ferromagnetic Shape Memory Alloys (ICFSMA '16)(国際学会), 2016年09月06日, Hotel Metropolitan Sendai, Sendai, Japan.

(5) Yuji Ikeda, Atsuto Seko, Atsushi Togo, and Isao Tanaka, "Phonon Band-Unfolding for Disordered Alloys Based on First-Principles, "9th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM-9)(国際学会), 2016年08月03日, Kyoto International Conference Center, Sendai, Japan.

(6) Yuji Ikeda, Atsuto Seko, Atsushi Togo, and Isao Tanaka, "Unfolding of Phonon Modes of Disordered Alloys: a First-Principles Study", The 5th International Symposium on Advanced Microscopy and Theoretical Calculations (AMTC5)(国際学会), 2016年05月11日, WINC AICHI, Nagoya, Japan.

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

池田 裕治 (IKEDA, Yuji)

京都大学・大学院工学研究科・特定助教

研究者番号: 90710450

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

なし