

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 18 日現在

機関番号：73905

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23560793

研究課題名(和文) 種々の単位胞サイズを持つ金属間化合物のヒューム・ロザリー型相安定化機構の研究

研究課題名(英文) Studies of the Hume-Rothery-type phase stabilization mechanism for intermetallic compounds with different unit cell sizes

研究代表者

水谷 宇一郎 (Mizutani, Uichiro)

公益財団法人名古屋産業科学研究所・その他部局等・研究員

研究者番号：00072679

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：研究代表者はFLAPW-Fourier法を開発し、フェルミ準位に生成する擬ギャップの成因に預かる格子面群の抽出を可能にしてきた。第1の成果として、RT-、MI-型近似結晶群に対する相安定化機構を解明した。第2に、種々の単位胞サイズの金属間化合物の中でフェルミ準位に擬ギャップを形成している系を選び、その成因をHume-Rothery型相安定化機構で統一的に説明した。第3に、周期律表の周期4、5、6に属する遷移金属元素の $e/a$ を信頼度高く決定し、単位胞サイズ、結合形態、結晶構造などの合金環境効果に関係なくHume-Rothery型相安定化機構が成り立つことを実証した。

研究成果の概要(英文)：The principal investigator and his co-workers have developed the FLAPW-Fourier method, which is capable of extracting the set of lattice planes interfering with electrons at the Fermi level. In the first place, we proved that the Hume-Rothery phase stabilization mechanism holds for RT- and MI-type approximants containing more than 130 atoms per unit cell. In the second, we selected intermetallic compounds with different unit cell sizes over 20 to 1178 atoms per cell and could interpret the origin of the pseudo gap at the Fermi level in terms of the interference phenomenon with specific sets of lattice planes. In the third place, we could reliably determine the number of itinerant electrons per atom,  $e/a$ , for 3d-, 4d- and 5d-transition metal elements in the periodic table. We also showed that the Hume-Rothery phase stabilization mechanism holds irrespective of alloying environment effects such as the size of the unit cell, bonding styles and crystal structures.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・金属物性・材料

キーワード：電子論 相安定化機構 Hume-Rothery則 金属間化合物

## 1. 研究開始当初の背景

研究代表者は精度と信頼性が最も高い第一原理電子構造計算法として知られている FLAPW 法の formalism を活かして FLAPW-Fourier 法を開発し、金属間化合物の有効な Fermi 直径  $2k_F$  と 1 原子あたりの遍歴電子数  $e/a$ 、さらに、フェルミ準位に生成する擬ギャップ成因に預かる格子面群を抽出することで  $e/a$  に依存する Hume-Rothery 型相安定化機構の本質を追求する手法を確立した。実際、この手法で単位胞に 52 個の原子を含むガンマ相合金を系統的に調査し、フェルミ準位に生成している擬ギャップの成因を遍歴電子の干渉効果で説明することに成功してきた。準結晶の分野では、第一原理電子構造計算による電子構造の研究はその近似結晶を使ってなされてきたが、構成元素に遷移金属を含む近似結晶、例えば、Al-Mn 近似結晶についてその擬ギャップの成因を干渉効果で理論的に検証する研究には誰も成功していなかった。また、そこに含まれている Mn などの遷移金属元素の  $e/a$  については未解決問題として残っていた。

## 2. 研究の目的

(1) 単位胞に 130 個以上の原子を含む RT、MI 及び Tsai 型 1/1-1/1-1/1 近似結晶群の中から代表的な近似結晶を選び、FLAPW-Fourier 法で干渉効果を調べることで擬ギャップの成因を明らかにし、さらに、遷移金属を含み擬ギャップを持つ数多くの複雑金属間化合物を使って Hume-Rothery 型相安定化機構の有効性を調べることにした。

(2) 周期律表の周期 4 に属する K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu までの合計 11 個の元素及びこれらの元素と Al 及び Zn で生成する金属間化合物群について  $e/a$  を決定することを掲げた。さらに、周期律表の周期 5 と 6 に属するそれぞれ Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag と Cs, Ba, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au の合計 22 の元素及びこれらの元素と Al, Mg, Zn など生成する金属間化合物群について  $e/a$  を決定し、3d-, 4d-, 5d- 遷移金属元素が固溶体内で持つ有効な  $e/a$  値を信頼度高く導出することを目的とした。

## 3. 研究の方法

FLAPW 電子構造計算には、市販の WIEN2k-FLAPW パッケージを用いた。このプログラムパッケージを特定な化合物や元素に対して走らせると case.output1 ファイルを生成する。FLAPW 法では、Brillouin zone 内の各  $k$  点においてエネルギー固有値  $E$  での muffin-tin 球の外側の波動関数は逆格子ベクトル  $G$  を変数に平面波に展開されている。case.output1 ファイルは各エネルギー固有値において  $k$  点での平面波成分すなわちフーリエ係数を  $k+G$  の関数でリストしている。その中で最大のフーリエ係数の 2 乗値  $\sum |C_{k+G}|^2$  を持つ電子状態  $[2|k+G|]^2$  を拾い出して固有値  $E$  の関数でプロットする。これは muffin-tin 球の外側の遍歴電子の分散関係を与える。フェルミ準位における  $[2|k+G|]^2$  はフェルミ波数の 2 乗  $(2k_F)^2$  に他ならない。 $e/a$  は  $(2k_F)^2$  より容易に求まる。また、逆格子ベクトルの 2 乗  $|G|^2$  で指定される

Brillouin zone の対称点において、フーリエ係数の 2 乗  $\sum |C_{\mathbf{k}+\mathbf{G}}|^2$  のエネルギー依存性をプロットすることで、フェルミ準位を支配する  $|\mathbf{G}|^2$  で指定された平面波成分を抽出することが出来る。こうして干渉に預かる格子面群すなわち critical な  $|\mathbf{G}|^2$  を得ることが出来る。(2k<sub>F</sub>)<sup>2</sup> と critical な  $|\mathbf{G}|^2$  を比較することで干渉効果が擬ギャップ生成に有効かどうかを判定する。

#### 4. 研究成果

(1) 遷移金属を含む MI 型 1/1-1/1-1/1 近似結晶 Al-Mn, Al-Re, Al-Re-Si, Al-Cu-Fe-Si, Al-Cu-Ru-Si を選び、FLAPW-Fourier 解析を実行した。その結果、MI-型 1/1-1/1-1/1 近似結晶に共通にフェルミ直径が 50 であり、さらに critical な  $|\mathbf{G}|^2$  が 50 に等しいことを見出し、 $|\mathbf{G}|^2=50$  の格子面群とフェルミ準位上の電子が干渉を起こして擬ギャップを形成していることが実証され、これより Hume-Rothery 型相安定化機構が成り立っていることを示した。

(2) K~Cu, Rb~Ag, Cs~Au の合計 33 個の元素の  $e/a$  を決定した。得られた  $e/a$  の値は空間群、単位胞サイズ、結合形態、その元素が溶けている溶媒の種類を問わず、元素固有の値として決定出来た。K, Rb など非遷移金属元素の  $e/a$  はその価数と一致し、遷移金属元素の  $e/a$  は 1 前後の正の値となった。

(3) 遷移金属元素を含む多くの金属間化合物についてフェルミ準位で遍歴電子と干渉する格子面群を決定し、critical な  $|\mathbf{G}|^2$  と単位胞あたりの遍歴電子数  $e/uc$  が対数目盛りで

傾き 3/2 の直線に乗ることを発見した。これより共有結合性が発達した遷移金属を含む金属間化合物も含めて Hume-Rothery 型相安定化機構が有効であることを証明出来た。以上の成果は電子機能材料の設計開発に必須な資料を提供出来たと信じている。

#### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 4 件)

① [U.Mizutani](#), [M.Inukai](#), [H.Sato](#) and E.S.Zijlstra, "Hume-Rothery stabilization mechanism and  $e/a$  determination in MI-type Al-Mn, Al-Re, Al-Re-Si, Al-Cu-Fe-Si and Al-Cu-Ru-Si 1/1-1/1-1/1 approximants-- A proposal for a new Hume-Rothery electron concentration rule--", *Phil.Mag.* **92** (2012) 1691-1715.

② [U.Mizutani](#), [M.Inukai](#), [H.Sato](#) and E.S.Zijlstra, "Hume-Rothery stabilization mechanism and  $e/a$  determination for RT- and MI-type 1/1-1/1-1/1 approximants studied by FLAPW-Fourier analyses", *Chemical Society Reviews*, **41** (2012) 6799-6820.

③ [H.Sato](#), [M.Inukai](#), E.S.Zijlstra and [U.Mizutani](#), "NFE approximation for the  $e/a$  determination for 3d-transition metal elements and their intermetallic compounds with Al and Zn", *Phil.Mag.* **93** (2013) 3029-3061.

④ [U.Mizutani](#), [H.Sato](#), [M.Inukai](#) and E.S.Zijlstra, " $e/a$  determination for 4d- and 5d-transition metal elements and their intermetallic compounds with Mg, Al, Zn, Cd and In", *Phil.Mag.* **93** (2013) 3353-3390.

〔学会発表〕(計 8 件)

① [H.Sato](#), [M.Inukai](#), E.S.Zijlstra and [U.Mizutani](#), "Hume-Rothery Stabilization Mechanism of Be-Based Complex Alloys", presented at Aperiodic 2012 (September 2-7, 2012) Cairns, Australia.

② [U.Mizutani](#), [M.Inukai](#), [H.Sato](#), K.Nozaawa and E.S.Zijlstra, "Hume-Rothery Stabilization Mechanism in Tsai-Type Cd<sub>6</sub>Ca Approximant and  $e/a$  Determination of Ca and Cd Elements in the Periodic Table", presented at Aperiodic 2012

(September 2-7, 2012) Cairns, Australia.

③ U.Mizutani, M.Inukai, H.Sato and E.S.Zijlstra, "Hume-Rothery Stabilization Mechanism in Low-Temperature Phase  $Zn_6Sc$  Approximant and  $e/a$  Determination of Sc and Y in M-Sc and M-Y (M=Zn, Cd and Al) Alloy Systems", presented at Aperiodic 2012 (September 2-7, 2012) Cairns, Australia.

④ 佐藤洋一、水谷宇一郎、犬飼学、"FLAPW-Fourier法に基づいた遷移金属元素の  $e/a$  の決定理論(I)", 日本物理学会、(2013年3月29日)、広島大学。

⑤ 水谷宇一郎、佐藤洋一、犬飼学、"FLAPW-Fourier法に基づいた遷移金属元素の  $e/a$  の決定理論(I)", 日本物理学会、(2013年3月29日)、広島大学。

⑥ U.Mizutani, H.Sato, M.Inukai, E.S.Zijlstra, "Theoretical foundations for the Hume-Rothery electron concentration rule for structurally complex alloys", 12th International conference on quasicrystals, (September 1-6, 2013, Krakow, Poland).

⑦ U.Mizutani, H.Sato, M.Inukai, Q.Lin, J.D.Corbett and G.J.Miller, "Fermi surface-Brillouin zone interactions in 2/1-2/1-2/1 Bergman-type approximant  $Na_{27}Au_{27}Ga_{31}$ ", 12th International conference on quasicrystals, (September 1-6, 2013, Krakow, Poland).

⑧ U.Mizutani, H.Sato, M.Inukai and E.S.Zijlstra, "Interpretation of the Hume-Rothery electron concentration rule for quasicrystals and their approximants based on FLAPW-Fourier band calculations", Jean Lamour Institute colloquium, 2013年11月22日、Nancy, France

[ 図書 ] (計3件)

① H.Sato, M.Inukai, E.S.Zijlstra and U.Mizutani, "Hume-Rothery Stabilization Mechanism of Be-Based Complex Alloys", (pp.95-100, Chapter 13, S.Schmid et al. (ed.), Aperiodic Crystals, Springer Dordrecht Heidelberg, 2013).

② U.Mizutani, M.Inukai, H.Sato, K.Nozawa and E.S.Zijlstra, "Hume-Rothery Stabilization Mechanism in Tsai-Type  $Cd_6Ca$  Approximant and  $e/a$  Determination of Ca and Cd Elements in the Periodic Table", (pp.101-107, Chapter 14,

S.Schmid et al. (ed.), Aperiodic Crystals, Springer Dordrecht Heidelberg, 2013).

③ U.Mizutani, M.Inukai, H.Sato and E.S.Zijlstra, "Hume-Rothery Stabilization Mechanism in Low-Temperature Phase  $Zn_6Sc$  Approximant and  $e/a$  Determination of Sc and Y in M-Sc and M-Y (M=Zn, Cd and Al) Alloy Systems", (pp.109-115, Chapter 15, S.Schmid et al. (ed.), Aperiodic Crystals, Springer Dordrecht Heidelberg, 2013).

[ その他 ]  
ホームページ  
水谷宇一郎

<http://www.sky.sannet.ne.jp/uichiro/>

6 . 研究組織

(1)研究代表者

水谷 宇一郎 (MIZUTANI, Uichiro)

公益財団法人名古屋産業科学研究所・その他  
部局等・研究員

研究者番号：00072679

(2)連携研究者

佐藤 洋一 (SATO, Hirokazu)

愛知教育大学・教育学部・名誉教授

研究者番号：20024094

犬飼 学 (INUKAI, Manabu)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・産学官  
連携研究員

研究者番号：50437050