

## 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：24560801

研究課題名(和文) GGA-FPKKR法の第一原理計算による遷移金属シリサイドの電子構造・磁性

研究課題名(英文) GGA-FPKKR Calculations for Electronic and Magnetic Structures of Transition-metal Silicides

研究代表者

星野 敏春 (Hoshino, Toshiharu)

静岡大学・工学研究科・教授

研究者番号：70157014

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：正6面体B20構造の遷移金属シリサイド $XSi$ ( $X=Cr, Mn, Fe, Co$ )は、 $X$ 元素の選択により多様な磁性・電気伝導性を示す。最近、 $FeSi$ と $CoSi$ を混合した $Fe(1-c)Co(c)Si$ の磁性について詳しく調べられ、ハーフメタル特性の工業材料として期待されている。本研究では、我々の開発したGGA-FPKKR計算プログラムで、 $XSi$ と $Fe(1-c)Co(c)Si$ の磁性・電気伝導性を再現し、その微視的機構を明らかにした。また、遷移金属シリサイドの格子歪効果を調べる準備として、単元素金属 $Fe$ 中の不純物原子( $Sc-Ge$ )系の格子歪効果を調べようとして計算プログラムを整備し、格子歪効果を調べた。

研究成果の概要(英文)：It is well known experimentally that the cubic B20 structure transition metal monosilicides  $XSi$ ( $X=Cr, Mn, Fe, Co$ ) exhibits a wide variety of magnetic and transport behavior, such as  $CrSi$ (non-magnetic(NM) metal),  $MnSi$ (ferromagnetic(FM) metal),  $FeSi$ (NM semiconductor with a small gap), and  $CoSi$ (NM semimetal). It is also known that the mixtures  $Fe(1-c)Co(c)Si$  of  $FeSi$  and  $CoSi$  become FM at intermediate concentrations although both extrema are NM. It is recently shown that the  $Fe(1-c)Co(c)Si$  disordered alloys present a remarkable behavior of half-metallicity in the Fe-rich region. We successfully reproduced the fundamental features of the magnetic and electronic properties of  $XSi$  and  $Fe(1-c)Co(c)Si$ , using ab-initio calculations based on the GGA in the density functional theory and the full-potential Korringa-Kohn-Rostoker Green's function method. We also studied the lattice distortion effect around impurities in Fe, as a preparation for the study of the distortion effect in the present systems.

研究分野：物性理論、計算物理

キーワード：第一原理計算、Screened-FPKKR、密度汎関数法(GGA)、遷移金属シリサイド、磁性、電気伝導性、ハーフメタル、格子歪

### 1. 研究開始当初の背景

正六面体 B20 構造(図 1)の遷移金属シリサイド 2 元合金 XSi (X=Cr, Mn, Fe, Co) は、X 元素の選択により多様な磁性・電気伝導性を示すことが実験的に分かっている。X=Cr の場合は、非磁性金属、X=Mn の場合は強磁性金属、X=Fe の場合は非磁性半導体(小さなバンドギャップ)、X=Co の場合は非磁性半金属である。最近、それらを混合した 3 元合金  $X_{1-c}Y_cSi$  (X,Y=Mn, Fe, Co)の磁性・電気伝導性が調べられ、新しい工業材料として期待されている(図 2)。例えば  $Fe_{1-c}Co_cSi$  は、 $c=0, 1$  (FeSi, CoSi) では、非磁性であるが、 $c=0.08 \sim 0.80$  で強磁性になり、 $c=0.10 \sim 0.25$  でハーフメタル特性を示す。また、 $Mn_{1-c}Fe_cSi$  は  $c=0.25$  ぐらいまでは磁性を示すが、それ以上の濃度では、非磁性である。これらの遷移金属シリサイドの多様な磁性・電気伝導性について、原子レベルでの統一的理解が強く望まれている。

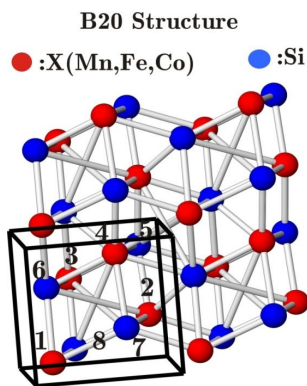


図 1

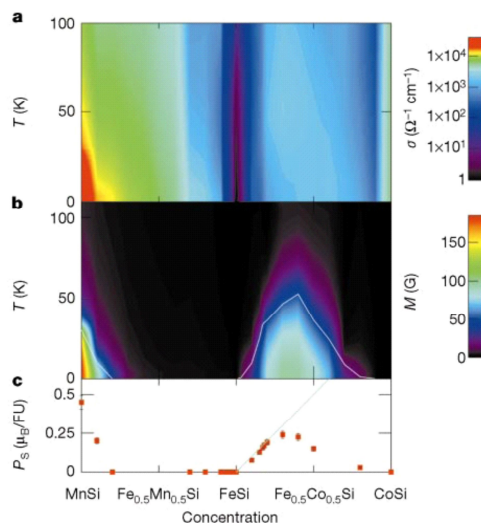


図 2 (Nature 404,581(2000))

### 2. 研究の目的

上記の遷移金属シリサイド(2元合 XSi (X=Cr, Mn, Fe, Co)とその混合物)の磁性・電気伝導性を理論的に明らかにすることは、新しい磁気メモリなどの材料開発のために重要である。また、これらの系では、anti-site (X-site に Y 元素が入る欠陥)、swap (X-Y の原子位置交換)とそれに伴う格子歪効果を調べることも重要と思える (J. Alloy. Compd., 504S (2010), S531-S533)。

本研究の目的は、下記である。

- (1) 遷移金属シリサイド(2元合 XSi (X=Cr, Mn, Fe, Co) とその混合物)の磁性・電気伝導性の実験結果を第一原理計算で再現し、その微視的機構を原子レベルで明らかにする。
- (2) これらの材料で重要と思える格子欠陥効果を研究できるように、本研究の第一原理計算プログラムを開発・整備する。また、我々の提案した内部エネルギーの実クラスター展開 (J. Alloy Compd., 504S (2010), S534-S537) と原子配置エントロピーのクラスター変分法 (CVM) で、遷移金属シリサイドの平衡状態図を求める計算の準備として、CVM のテトラヘドロン近似 (Mter. Trans. 42 (2001), 2216-2224) を超える計算プログラムを作成する。具体的には、2 体の原子間相互作用は一般的に長距離性を示すので、第 4 近接の不純物原子間相互作用エネルギーまで考慮できるように、CVM 計算プログラムを改良する。

### 3. 研究の方法

ドイツ・ユーリッヒの Dederichs 教授グループとの共同研究で開発した密度汎関数法の一般化密度勾配近似 (Generalized Gradient Approximation(GGA)) を基礎とする Full-Potential Korringa-Kohn-Rostoker (FP KKR) グリーン関数法の第一原理計算で、遷移金属シリサイドの電子状態密度を求め、磁性・電気伝導性を調べる。GGA-FPKKR 計算プログラムは母体用 (Screened-KKR 版; 短距離性の Green 関数使用) と不純物系用の 2 段階に分かれている。不純物系の計算では、super-cell 近似などを使用せずに、無限結晶中の不純物が正確に扱える。

- (1) 母体計算用 Screened-KKR 計算で、遷移金属シリサイドの 2 元合 XSi (X=Cr, Mn, Fe, Co) とその混合物の系の電子状態を求め、その磁性・電気伝導性を統一的理解する。
- (2) 遷移金属シリサイド系の格子歪効果を扱う準備を行う。まず、Fe (bcc 構造)、Al (fcc 構造) 中の不純物系の格子歪を扱うように不純物系用計算プログラムの開発・整備を行う。

#### 4. 研究成果

遷移金属シリサイド FeSi は非磁性半導体で、非常に小さいバンドギャップ (0.1eV ほど) が存在する。本研究の Green 関数法の計算では、絶対 0 度での物理量 (全エネルギー、磁気モーメントなど) を正確に簡単に求めるため、フェルミ分布の有限温度の計算を行う。具体的には、エネルギー積分は複素数面のエネルギーに拡張し、留数計算を行っている。バンドギャップが小さい場合には、磁気モーメントの温度依存性が大きいので、フェルミ分布の温度依存性を調べる必要がある。また、電子状態密度 (DOS) の計算も、複素数のエネルギー  $Z = E + i\Gamma$  ( $E$  は実エネルギー、 $\Gamma$  は複素数部分の大きさで、本研究では  $\Gamma = kT$  の関係がある ( $T$  は温度)) 上で計算しており、バンドギャップが存在する場合には、依存性を調べる必要がある (下記の図 4 の説明参照)。先ず、フェルミ分布の温度依存性と DOS の 依存性について示す。

#### フェルミ分布の温度依存性

$\text{Fe}_{0.75}\text{Co}_{0.25}\text{Si}$ ,  $\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Si}$  の磁気モーメントのフェルミ分布の温度依存性を図 3 に示す。比較のため、 $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}_2\text{MnSi}$  (フルホイイスラ合金、バンドギャップが 1eV ほど) の磁気モーメントも示す。 $T=200\text{K}$  で、 $T=0\text{K}$  の値をほ

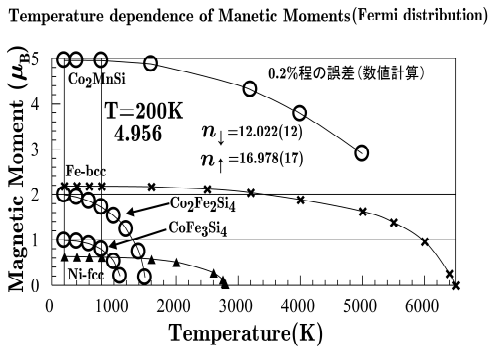


図 3

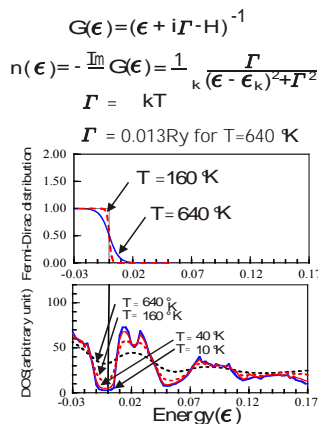


図 4

ぼ 1% の誤差で再現している。格子定数などは、 $T=800\text{K}$  でほとんど収束している。よって、本研究では  $T=200\text{K}$  の scf 計算で求めた物理量を示す。

#### DOS の 依存性

FeSi の DOS の 依存性を図 4 で示す。依存性は大きく、 $\Gamma = 0.8\text{mRy}$  ( $T=40\text{K}$ ) で、ほぼ  $T=0\text{K}$  のバンドギャップが再現されている。

本研究で得られた結果を下記に示す。また、本研究の論文作成状況などをこの節の最後で説明する。

#### (1) 格子定数

GGA 計算で、格子定数の実験結果を 1% 以内の誤差で再現した (表 1)。密度汎関数法の局所密度近似 (LSDA) では 2% ほど、過少評価することも分かった。

表 1

	格子定数 (Å)	
	Experiment	GGA
CrSi	4.62	4.60
MnSi	4.56	4.52
FeSi	4.48	4.45
CoSi	4.44	4.45

#### (2) XSi (X=Cr, Mn, Fe, Co) 合金の DOS (非磁性)

遷移金属シリサイド XSi ( $X = \text{Cr, Mn, Fe, Co}$ ) の磁性・電気伝導性が本研究の計算で得られた非磁性状態の DOS (図 5、 $\Gamma = 4\text{mRy}$ ) で説明できる。DOS の大まかな特徴は X に依らずほとんど同じである。フェルミ準位近傍に 4 つのピーク (a, b, c, d) があり、 $\text{Cr} \rightarrow \text{Mn} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Co}$  と X の変化に応じて、遷移金属原子当たり電子数が 1 個ずつ増え、フェルミ準位がピーク b の下からピーク c の上に移動する。FeSi のフェルミ準位は b と c の間の谷、CoSi のフェルミ準位は c と d の間の谷に位置する。 $\Gamma = 0.4\text{mRy}$  の DOS (図 6 (a)) を見れば、FeSi のフェルミ準位はギャップ中に位置する。一方、CoSi (図 6 (b)) のフェルミ準位近傍では DOS の値が小さくはなるが 0 にはならず、CoSi は半金属的になることがわかる。また、MnSi のフェルミ準位はピーク b の位置にあり、ストーナ条件より磁性になると予測できる。スピン偏極を考慮

した計算で強磁性が基底状態となることを確かめた(6参照)。一方、CrSiは非磁性状態が基底状態である。

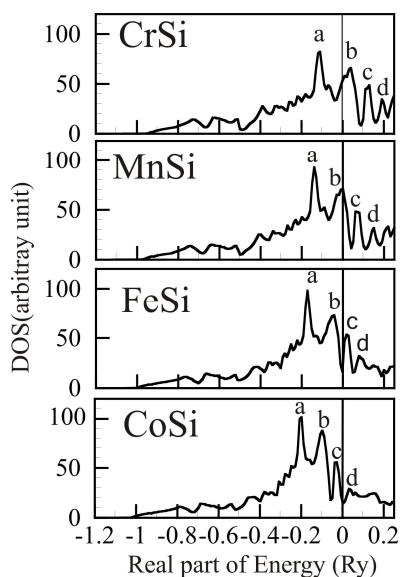


図 5

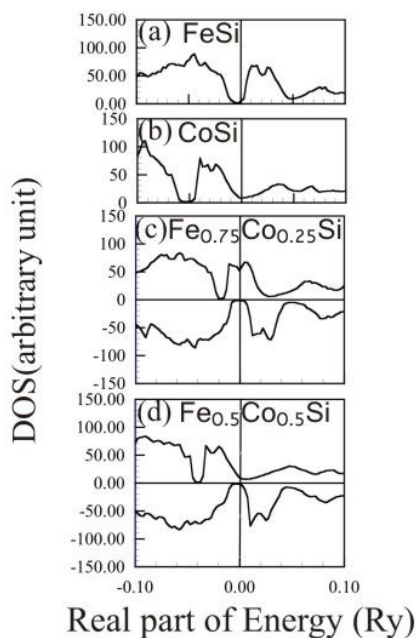


図 6

(3) 規則相  $Fe_{1-c}Co_cSi$  合金 ( $c = 0.25, 0.50$ ) の電子状態と磁性

規則相  $Fe_{0.75}Co_{0.25}$  は強磁性状態が基底状態である。その DOS を図 6 (c) に示す。多数スピン状態は金属的であるが、少数スピン状態は半導体となり、磁気モーメントは  $1\mu_B$  である。単位胞の 4 個の Fe の 1 個が Co になり、電子数が 1 個増えるが、その増加分はすべて多数スピン状態の増加となる。 $Fe_{0.5}Co_{0.5}Si$  も

基底状態は強磁性状態で (図 6 (d))、磁気モーメントは  $2\mu_B$  である。4 個の Fe の半分 (2 個) が Co になり、2 個の電子数の増加はすべて多数スピン状態の増加となる。

(4) 不規則相  $Fe_{1-c}Co_cSi$  合金のモーメント: 仮想 2 元合金近似での模型計算

3 元合金  $Fe_{1-c}Co_cSi$  を 2 元合金  $MSi$  で近似し、その磁気モーメントを求めた (図 7)。仮想原子 M の原子番号  $Z_M$  を Fe 原子の原子番号  $Z_{Fe}$  と Co 原子の原子番号  $Z_{Co}$  の濃度平均とする ( $Z_M = (1-c)Z_{Fe} + cZ_{Co}$ )。この近似では、3 元合金の荷電子数は保存される。 $c=0.084$  で磁性が発現し、 $0.1 \leq c \leq 0.5$  でハーフメタル特性を示す。Co 濃度の小さいときは、実験値を再現している。 $c=0.25$  辺りまではハーフメタル (磁気モーメントは、単位胞当たり  $1\mu_B$ 、遷移金属原子当たり  $0.25\mu_B$ ) になっており、実験結果に合う。しかしながら、 $c=0.5$  辺りでも、この模型計算ではハーフメタルに (磁気モーメントは、単位胞当たり  $2\mu_B$ ) になり、実験結果とは大きくずれる。この違いは、仮想 2 元合金近似では、Co 原子の析出効果を無視していることによる ((5) 参照)。CoSi, FeSi は非磁性であるので、析出効果が大きければ、平均値の磁気モーメントが大きな減少することが期待できることは明らかである。

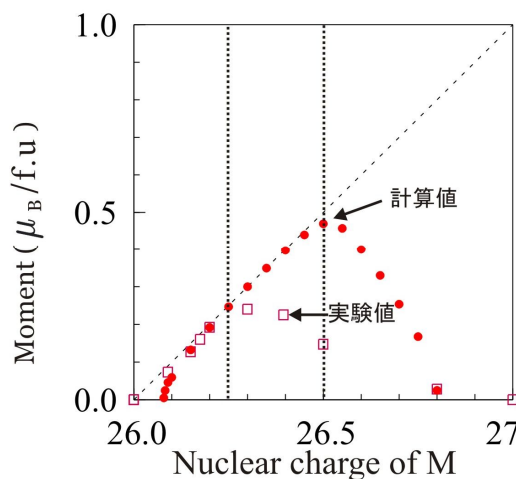


図 7

(5) 不規則相  $Fe_{1-c}Co_cSi$  ( $c=0.25, 0.5$ ) 合金の析出効果

析出効果を調べるため、2 倍の単位胞 (図 8、単位胞当たり 16 原子を含む) で、Fe と Co の原子配置をいろいろ考えて、そのボルツマン近似で磁気モーメントを計算した。Co 濃度が増えると、その効果は大きく、 $c=0.5$

辺りでは、遷移金属原子当たり磁気モーメントは、仮想 2 元合金近似の  $0.47\mu_B$  から  $0.28\mu_B$  と減少し、実験結果 ( $0.15\mu_B$ ) にかなり近づく。  $c=0.25$  の低濃度では、 $0.25\mu_B$  が  $0.24\mu_B$  となり析出効果はほとんど無視できる。

ボルツマン分布による磁気モーメントの計算  
2倍のunit cell 内でいろいろな原子配置を考慮す。



$$M_{ave}(T) = \frac{\sum_i M_i \times N_i \times \exp(-\frac{\Delta E_i}{kT})}{\sum_i N_i \times \exp(-\frac{\Delta E_i}{kT})}$$

原子配置のエネルギー差は数mRy/double unit

図 8

(6) 不規則相 Mn<sub>1-c</sub>Fe<sub>c</sub>Si 合金のモーメント：仮想 2 元合金近似での模型計算（予備的計算）

不規則 Mn<sub>1-c</sub>Fe<sub>c</sub>Si の磁気モーメントの濃度依存性を仮想 2 元合金近似での模型で調べた。Mn Si の磁気モーメントはほぼ合うが、Fe 濃度が増えると実験値とのずれは大きくなる。単位胞 2 倍で、Mn の反強磁性の配置を考えれば、磁気モーメントは大きく減少しそうである。

(7) 3 元合金 X<sub>1-c</sub>Y<sub>c</sub>Si (X, Y = Mn, Fe, Co) の磁性に及ぼす格子歪計算の準備

上記の系の格子歪効果を調べるように、本研究計算プログラムの整備を行なった。まずは準備として、Fe 中の 1 不純物による体積変化、不純物まわりの局所格子歪、格子歪エネルギーを調べた。Fe 中の Mn 不純物の場合、反強磁性状態が安定であることが分かった。また、Mn-Mn 対の不純物の場合は、Mn-Mn の反強磁性状態が安定である。また、Al 中の Mn、Fe、Co 不純物などの格子歪効果を調べ、Al と遷移金属不純物原子間の sp-d ボンドは、Al-Al のボンド長より短くなること（格子歪効果）で強くなることを明らかにした。将来は、3 元合金中の不純

物の計算で、格子歪と磁性を調べる予定である。

(8) 遷移金属シリサイドの平衡状態図計算の準備

我々の提案した内部エネルギーの実クラスター展開法とエントロピー項のクラスター変分法 (CVM) の計算で遷移金属シリサイドの平衡状態図を計算する準備として、2 体相互作用エネルギーの長距離性を正確に扱う計算が必要である (J. Alloy Compound. 504S(2010),534)。本プロジェクトでは、テトラヘドロン近似を拡張する CVM 計算プログラムの作成を行っている。

論文作成状況：上記の(1)-(6)の予備的結果は金属学会で報告した。そのまとめを ICM2015 (2015/7, Spain) で発表する(学会発表 1、論文投稿中)。 (7) については、論文発表した。(8) は金属学会で途中経過を発表した(学会発表 4)。

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 5 件)

C. Liu, M. Asato, N. Fujima, and T. Hoshino, Full-Potential KKR Calculations for Lattice Distortion around Impurities in Al-based Dilute Alloys, Based on the Generalized-Gradient Approximations, Trans. Mat. Res. Soc. Japan 40, 2015, in press (査読有).

M. Asato, C. Liu, N. Fujima, and T. Hoshino, Full-Potential KKR Calculations for Lattice Distortion Effect of Point Defect energies in Fe-based Dilute Alloys, Based on the Generalized-Gradient Approximation, Mater. Trans. 55 (2014), 1248-1256 (査読有).

DOI:10.2320/matertrans.M2013391

劉暢、安里光裕、藤間信久、星野敏春 GGA-FPKKR 法による Fe 基希薄合金中の点欠陥エネルギーの第一原理計算、日本金属学会誌、査読有、78 巻(2014)、235-240(査読有)。

DOI:10.2320/jinstmet.J2014019

C. Liu, M. Asato, N. Fujima, and T. Hoshino, Full-Potential KKR Calculations for Lattice Distortion Effect of Point Defect Energies in Fe-based Dilute Alloys, Based on the Generalized-Gradient Approximation, Mater. Trans. 54 (2013), 1667-1672 (査読有).

DOI:10.2320/matertrans.M2013176

C. Liu, M. Asato, N. Fujima, and T.

Hoshino, Full-Potential KKR Calculations for Lattice Distortion of Impurities in Fe-based Dilute Alloys, Based on the Generalized-Gradient, Proceeding of PRICM8 (2013), 2821-2824 (査読有). DOI:10.1002/9781118792148.ch349

〔学会発表〕(計6件)

M. Asato, C. Liu, N. Fujima, T. Hoshino, Full-Potential KKR Calculations for Electronic and Magnetic Properties of Transition Metal Monosilicides M<sub>2</sub>Si (M=Cr-Co) and Mixtures of FeSi and CoSi, Based on the Generalized-Gradient Approximation, ICM2015, 5-10 July/ Barcelona (Spain).

C. Liu, M. Asato, N. Fujima, and T. Hoshino, Full-potential KKR Calculations for Lattice Distortion of Point Defects in Al, Based on the Generalized-Gradient Approximation, ICM2015, 5-10 July/ Barcelona (Spain).

劉暢、安里光裕、藤間信久、星野敏春、第一原理電子構造計算による Al<sub>3</sub>Pd 中の単一不純物による局所格子歪と平均体積変化、日本金属学会、東京大学 駒場 I キャンパス、東京都、目黒区、3月19日(2015)。

安里光裕、劉暢、藤間信久、星野敏春、FPKKR-Green 関数法とクラスター変分法による遠距離原子間相互作用エネルギーを考慮した合金の固溶限の計算、日本金属学会、東京大学 駒場 I キャンパス、東京都、目黒区、3月19日(2015)。

星野敏春、藤間信久、劉暢、安里光裕、Screened-FPKKR 計算による遷移金属シリサイド Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Si のハーフメタリシティ：規則相の電子状態密度、日本金属学会、名古屋大学 東山キャンパス、愛知県、名古屋市、9月25日(2014)。

星野敏春、藤間信久、安里光裕、Screened-FPKKR 計算による遷移金属シリサイド Fe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>Si の磁性：原子配置依存性と温度変化、日本金属学会、愛媛大学、愛媛県、松山市、9月19日(2012)。

〔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

<http://phys.eng.shizuoka.ac.jp/~hoshino/indexcollab.html>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

星野 敏春 (HOSHINO, Toshiharu)

静岡大学・工学研究科・教授

研究者番号：70157014

### (2) 研究分担者

藤間 信久 (FUJIMA, Nobuhisa)

静岡大学・工学研究科・教授

研究者番号：30219042

### (3) 連携研究者

安里 光裕 (ASATO, Mituhiro)

新浜工業高等専門学校・数理科・教授

研究者番号：20353261