

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 28 日現在

機関番号：11301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24656416

研究課題名(和文)自己組織化を利用した新規磁性材料の開発

研究課題名(英文)Development of new magnetic materials based on self-organization

研究代表者

大谷 博司(Ohtani, Hiroshi)

東北大学・多元物質科学研究所・教授

研究者番号：70176923

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では母相中に周期的積層欠陥が導入され、そこに添加元素濃縮している長周期積層構造の形成原理を熱力学と電子論計算により明らかにした。さらにその結果を用いて作製した合金中に自然に形成された積層欠陥に磁性元素を偏析させ、新規な化合物相を生成させることによって特異な物理的特性が生じる可能性について検討した。本研究で測定した何れのLPSO合金に対しても超伝導マイスナーシグナルのような目覚しい特徴を持つものは観測されなかったが、2次元層状構造を反映した磁性が複数の系で発現したことから、磁気揺らぎを媒介とした超伝導が発達する可能性は十分あり得ると考えられる。

研究成果の概要(英文)：A long-period stacking ordered (LPSO) structure often formed in Mg-based alloys is characterized by the periodical arrangement of stacking fault introduced on the hcp matrix and additive atoms segregate in the stacking fault layers. Therefore the LPSO structure has synchronized structural and compositional modulations. Because the LPSO structure might possibly play a key role in fabricating new magnetic materials or superconducting magnets, a precise understanding of LPSO structure formation is so important. Therefore in the present study the formation mechanism of LPSO structure was investigated from a viewpoint of structural and compositional modulation. Based on the criteria, some candidate alloys were produced to check the physical properties.

研究分野：材料工学

キーワード：構造・機能材料 磁性材料 自己組織化 組織制御 第一原理計算

1. 研究開始当初の背景

複数の原子を組み合わせて作製した人工格子の研究は、基礎・応用の両面で盛んに行われている。例えば Fe/Cr 人工格子の巨大磁気抵抗効果 (M.N.Baibich *et al.* PRL 1988) は、磁氣的な基底状態が異なる 2 つの金属元素をナノスケールで複合化した結果、新しい特性が現れた顕著な例である。このような人工格子の作製には、超高真空中で原子レベルの結晶成長を制御する必要があるため、非常に高い技術を要する一方で形状は薄膜に限定される。これに対して、近年 Mg 合金において母相中に 18R や 24H などの積層欠陥が導入され、そこに添加元素(たとえば Y や Zn など)が 2 原子層にわたって濃縮している長周期積層構造 (LPSO 構造) が出現することが熊本大学のグループによって発見された。本研究ではこの長周期積層構造が、人工格子と構造的に深い共通点があることに着目した。このような特異な構造が、合金の組織制御によって人為的な作製が可能になれば、自然に形成された積層欠陥に磁性元素を偏析させ、新規な化合物相を生成させることによって人工格子のような巨大磁気抵抗効果などが生じる可能性があり、さらにはこれによる新機能の発現が期待できると考えた。

2. 研究の目的

以上のような研究背景から、本研究では磁氣的に活性な LPSO 構造材料の創出について検討することを目的とした。そのために長周期積層構造が形成されるための熱力学的、電子論的因子を第一原理計算に基づいて明らかにした。さらにその指針に基づいて、積層欠陥が周期的に導入されるベースメタルを探索し、機能発現が期待される添加元素を電子論計算により選択した。その結果に基づいて、実際に合金を作製し、磁氣的特性などを測定しながら熱処理などのプロセスパラメータを決定した。この過程で当初マルテンサイト変態を示す金属である Fe, Ti, Cu, Au, Ag などをベースメタルの候補と考えたが、長周期の積層構造の発現が困難であったために、Mg をベースメタルとして研究を遂行した。

3. 研究の方法

(1) 長周期積層構造の形成に関わる熱力学的因子の検討

Mg 基 hcp 構造の自由エネルギーの計算
LPSO 構造が観察されている Mg 基 hcp 構造の自由エネルギーを、第一原理計算とクラスター展開法およびクラスター変分法を組み合わせた方法 (以下 CE-CVM 法とする) によって計算した。計算には典型的な長周期積層構造を呈する Mg-Y-Zn 系においては第一原理計算によって求めた 133 種類の規則構造を用いて、244 個のクラスター有効相互作用エネルギーの候補から 16 個を選択した。また LPSO 構造の報告例のない Mg-La-Zn 3 元系を対照合金系として、hcp 固溶体の自由エネルギー

の差異について考察した。Mg-La-Zn 系では 143 種類の生成エンタルピーを用いて、71 の ECI 候補の中から 22 個を選んだ。第一原理計算結果の再現性の観点から、最終的に Mg-Y-Zn 系では最適なクラスターとして点、対、三角および四面体を、一方 Mg-La-Zn 系については、点と対クラスターを採用した。これらの方法により計算された自由エネルギーの二次導関数から、hcp 構造の 2 相分離領域に存在するスピノーダル分解温度を計算した。

積層欠陥への添加元素の偏析計算

LPSO 構造では hcp 構造に周期的な fcc 型の積層欠陥が導入されていることから、このような局所構造の違いによる固溶原子の化学ポテンシャル差が積層欠陥への偏析の原因であると考えられる。そこで粒界偏析の熱力学計算法を応用して Mg-Y-Zn 3 元系における Y と Zn の積層欠陥への偏析量を計算した。この方法では、母相 hcp の自由エネルギー曲線に対して合金組成における接線を引く。さらにこれと同じ傾きの接線を積層欠陥 (fcc) の自由エネルギーに対して引くと、その接点の組成が偏析量となる。hcp および fcc 構造の自由エネルギーは CE-CVM 法を用いて計算した。

構造相変態による周期的積層欠陥の導入

Mg 母相中に周期的な積層欠陥が長周期にわたって導入される理由について考察するために、LPSO 構造の 2 原子層を Mg で置き換えた純 Mg の長周期構造を仮想的に作り、その構造の安定性について温度効果と体積依存性を調べた。有限温度の自由エネルギーに対する格子振動の寄与は、フォノン状態密度にポーア・アインシュタイン分布関数を考慮することによって導出することができる。そこでこのフォノンによる寄与を準調和近似によって導出した。フォノンの状態密度は直接法によって計算を行った。また格子定数を変化させながら Helmholtz 自由エネルギーを計算し、各温度におけるエネルギーの極小点からエネルギー値と平衡体積を求めた。

(2) 長周期積層構造を有する合金の作製と物理的特性の測定

検討した長周期積層構造の形成機構に基づいて Mg-Y-Cu, Mg-Gd-Cu, Mg-Dy-Cu, Mg-Gd-Co, Mg-Dy-Co, Mg-Tb-Co, Mg-Y-Co の 7 種類の合金を選択して、X 線回折によって含有する相の情報を調査し、あわせてバルク磁化の測定を行った。合金の溶製は熊本大学に依頼し、全面的な協力を得た。X 線回折は理学 Ultima IV を用いた。また磁化率測定は、東北大学金属材料研究所の極低温科学センターが管理する SQUID 磁化率計を使用した。この際 10-20 mg 程度の LPSO 合金を試料ホルダーに設置し、H=5000 Oe の磁場を印加しながらゼ

口磁場冷却過程および磁場冷却過程の二つの方法によって $T=2\sim 300$ K の範囲の磁化率を測定した。

4. 研究成果

(1) 長周期積層構造の形成に関わる熱力学的因子の検討

Mg 合金において観察される LPSO 構造は、遷移金属元素と希土類金属元素が微量添加されており、これらの元素が母相中に導入された長周期の規則性をもつ積層欠陥に濃縮して組織が形成される。このような濃度変調と構造変調について、その熱力学的因子についてはじめに検討した。

Mg 基 hcp 相における 2 相分離とスピノーダル分解挙動

3. -(1)- に示した方法を用いて Mg-Y-Zn 系および Mg-La-Zn 系におけるスピノーダル分解温度を計算した。Mg-Y-Zn 系では $Mg_{0.5}Y_{0.2}Zn_{0.3}$ の近傍でスピノーダル温度が 1000K 以上に達しており、 $Y_{0.5}Zn_{0.5}$ の周辺では 1100K を超え、スピノーダル領域も広い組成範囲に広がっていた。これに対して Mg-La-Zn 系のスピノーダル温度の最大値は 350K 程度であり、スピノーダル領域も Mg-rich 側の狭い組成領域に限定されていた。この比較は、これらの 2 つの 3 元系における 2 相分離挙動の違いを明確に表している。LPSO 構造が Mg-Y-Zn 系では形成されるが、Mg-La-Zn 系では観察されないという事実を考慮すると、2 相分離は LPSO 構造の形成機構において重要な役割を果たすことが強く示唆されたことから、これを合金設計の第一の指針とした。

積層欠陥への添加元素の偏析挙動

Scheil の凝固モデルによって計算した最終凝固部組成 (Y 8at%, Zn 3at%) を合金組成として計算した Mg-Y-Zn 3 元系における積層欠陥への偏析量は、Y では 4 倍程度、Zn では 15 倍から 20 倍程度まで偏析することが明らかになった。この傾向は他の遷移金属、希土類元素の組み合わせにおいても同様であると考えられることから、両者の結合力の大きな元素の組み合わせが積層欠陥部での新たな規則構造の発現に関係していることが示唆された。

構造相変態による周期的積層欠陥の導入の可能性

2H, 4H, 6H, 9R, 10H, 18R, 14H 各長周期構造の自由エネルギーの計算から次のような事実がわかった。すなわち、4H, 6H, 9R, 10H 構造に関しては、2H 構造からの自由エネルギー差は常に正の値で不安定構造であるが、18R, 14H 構造ではその符号が逆転し、負の値すなわち安定構造となる。これは、格子振動の効果により高温では 2H 構造よりも 18R, 14H 構造の方が安定になることを示している。期待される変態温度はそれぞれ 400K, 600K で

ある。この結果から、Mg の長周期構造は温度を上昇させるだけで格子振動の効果で安定化する可能性があることが示唆される。さらに、hcp 構造の Mg に積層欠陥が導入される際のエネルギー障壁を計算した。その結果、長周期構造の格子定数が大きいほどエネルギー障壁は小さくなることが明らかになった。すなわち、格子が膨張する場合には積層欠陥が導入されやすいと考えられる。これに関連する実験事実として、LPSO 構造が形成される系では、Mg よりも原子径の大きな元素の導入が不可欠であることが注目される。たとえば凝固偏析の計算により最終凝固部の濃度まで Y が濃縮した場合、単純な剛体球モデルでは Mg 単体に対して約 2.3% 程度の膨張が期待される。すなわち系に導入された局所的な格子膨張が、LPSO 構造の形成を促進すると推測される。同様の計算を Ti についても行った。その結果、純 Mg では昇温に伴い 14H, 18R 構造が安定化するのに対して、純 Ti ではすべての長周期構造が次第に安定化に向かうことが分かった。さらに純 Ti では、10H, 18R 構造が 1700K 付近で 2H 構造より安定しており、純 Mg で 18R 構造が安定化する 500K 付近と比較し、非常に高温であることが分かった。このように Ti においても長周期構造が安定化する可能性が示されたが、実際には純 Ti は 1155K で hcp-bcc 変態を起こす。つまり 1155K 以上では bcc 構造が安定であり、長周期構造が安定化する温度域では、むしろ bcc 構造が安定であることが考えられ、この点が同素変態のない Mg の場合とは異なる。しかし、bcc への変態を抑制する Al などの添加元素を加えることによって、長周期構造を発現させる可能性も考えられる。

(2) 長周期積層構造を有する合金の作製と物理的特性の測定

測定したいずれの合金系、組成についても $2\theta = 30^\circ \sim 40^\circ$ で似通ったピーク構造を有しており、18R 型の LPSO 構造が存在することがわかった。しかし、Mg-Y-Zn の押し出し材などで確認できる $2\theta \sim 5^\circ$ 付近に現れる長周期由来のピークは明瞭には観測されなかった。これは LPSO の分率が低く、2H-Mg 相の分率が高いためであると考えられる。ただし磁化率測定においては、非磁性相である 2H-Mg のシグナルは弱く、LPSO 構造に含まれる磁性元素からのシグナルをメインとして観測できるため、本実験において特に問題はないと考えられた。一方で、希土類酸化物相などのピークも $20^\circ \sim 30^\circ$ 付近に観測された。これは若干の不純物相が存在していることを示しており、そこからの影響がある可能性には留意が必要である。測定結果の一例として、Mg-Y-Cu, Mg-Co-Dy の磁化測定結果を図 1 に示した。いずれの系とも層状構造を反映した低次元の磁気相関が発達している。Mg-Y-Cu, Mg-Co-Dy では約 25 K 以下で急激な磁化率の上昇がみられ、この温度で反強磁

性に転移する様子が観測される(図中黒の矢印)。また高温領域ではブロードな山なりの磁化率曲線を描いており,短距離磁気相関が高温領域から発達していることも示唆される(図中白の矢印)。このような低次元の相関を示唆する磁気シグナルは希土類物相からは説明することができず,LPSO相由来の磁気シグナルであると考えられる。結論から言えば,本研究で測定した何れのLPSO合金に対しても超伝導マイスナーシグナルのような目覚しい特徴を持つものは観測されなかった。しかし,2次元層状構造を反映した磁性が複数の系で発現したことから,銅酸化物高温長伝導体や鉄砒素系超伝導体などに繋がる磁気揺らぎを媒介とした超伝導が発達する可能性は十分あり得ると考えられる。LPSO合金ができる組成の組み合わせも徐々に広がっており,今後この系で新しい機能が見つかる可能性は高いと予測されることから,継続した研究を行っていきたいと考えている。

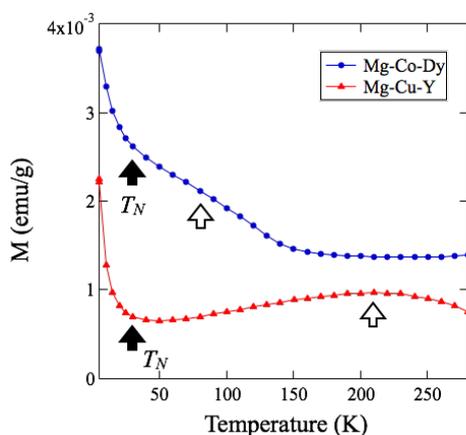


図1 磁化率測定結果.低次元磁性体特有の短距離秩序相関が高温領域から発達する様子が観測された(図中白矢印)。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 10 件)

大谷博司,阿部皓貴,シンクロ型 LPSO 構造の形成メカニズムと熱力学因子,まてりあ,査読有,54(2015) No.2, pp.55-59.

梅林樹,飯久保智,大谷博司,Mg-Y-Zn 系 LPSO 構造中の積層欠陥への添加元素の偏析挙動の熱力学的解析,日本金属学会誌,査読有,78(2014) No.3, pp.117-125.

S. Iikubo, T. Umebayashi, and H. Ohtani, Thermodynamic Analysis of the Mg-Y-Zn Ternary System Using the Cluster Variation Method, The 8th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing

(PRICM 8). F. Marquis ed., 査読有, pp.1183-1190. (2013) The Minerals, Metals & Materials Society.

T. Tokunaga, H. Kominato, S. Iikubo, S. Hamamoto, and H. Ohtani, Thermodynamic Analysis of Phase Equilibria in the Mg-Al-Ho Ternary System, Mater. Trans., 査読有, 54(2013), No.5, pp.647-655. 10.2320/matertrans.MI201226

S. Iikubo, S. Hamamoto, and H. Ohtani, Thermodynamic Analysis of the Mg-RE-Zn (RE=Y, La) Ternary hcp Phase Using the Cluster Variation Method, Mater. Trans., 査読有, 54(2013), No.5, pp.647-655. 10.2320/matertrans.MI201222

S. Iikubo, K. Matsuda, and H. Ohtani, Phase stability of long-period stacking structures in Mg-Y-Zn: A first-principles study, PHYSICAL REVIEW, 査読有, B 86, (2012), 054105. 10.1103/PhysRevB.86.054105

〔学会発表〕(計 30 件)

徳永辰也, 恵良秀則, 飯久保智, 大谷博司, Scheil の式による $Mg_{97}Zn_1RE_2$ 合金の凝固偏析挙動評価, 日本金属学会秋期大会 (2014), 9月24日-26日, 名古屋

飯久保智, 阿部皓貴, 徳永辰也, 大谷博司, 長周期積層 Mg 合金における熱力学的性質, 軽金属学会第 127 回秋期大会 (2014), 11月15日-16日, 東京

阿部皓貴, 飯久保智, 大谷博司, Mg-RE-TM 系におけるスピノーダル分解挙動, 日本金属学会秋期大会 (2014), 9月24日-26日, 名古屋

飯久保智, 阿部皓貴, 大谷博司, Mg 合金における LPSO 形成とスピノーダル分解の関連, 日本金属学会秋期大会 (2014), 9月24日-26日, 名古屋

大谷博司, 熱力学からみた Mg 基シンクロ型 LPSO 構造の形成機構, 日本金属学会秋期大会 (2014), 9月24日-26日, 名古屋

徳永辰也, 坂井聡一郎, 飯久保智, 榎木勝徳, 大谷博司, Mg-Zn-Y 合金における LPSO 構造の熱的安定性, 日本金属学会春期大会 (2014), 3月21日-23日, 東京

梅林樹, 飯久保智, 大谷博司, LPSO 構造の形成にともなう添加元素の偏析挙動, 日本金属学会秋期大会 (2013), 9月17日-19日, 金沢

大出真知子, 下野昌人, 大谷博司, フェーズフィールド法による Mg-Y-Zn、Mg-Gd-Zn 合金の偏析計算, 日本金属学会秋期大会 (2013), 9月17日-19日, 金沢

徳永辰也, 坂井聡一郎, 飯久保智, 榎木勝徳, 大谷博司, $Mg_{97}Zn_1Y_2$ 合金における LPSO 構造形成に及ぼす冷却速度の影響, 日本金属学会秋期大会 (2013), 9月17日-19日, 金沢

大出真知子, 下野昌人, 大谷博司, フェーズフィールド法による Mg-Y-Zn 合金の偏析計算, 日本金属学会春期大会 (2013), 3月27日-29日, 東京.

飯久保智, 濱本修司, 徳永辰也, 大谷博司, Mg-RE-Zn 三元系準安定 hcp 相の熱力学的性質, 日本金属学会春期大会 (2013), 3月27日-29日, 東京.

梅林樹, 榎木勝徳, 飯久保智, 徳永辰也, 大谷博司, 高温 X 線回折による LPSO 構造の形成/分解過程の研究, 日本金属学会春期大会 (2013), 3月27日-29日, 東京.

徳永辰也, 坂井聡一郎, 吉井一生, 飯久保智, 榎木勝徳, 大谷博司, $Mg_{85}Zn_6Y_9$ 合金の DSC 測定, 日本金属学会春期大会 (2013), 3月27日-29日, 東京.

濱本修司, 飯久保智, 大谷博司, Ti への周期的積層欠陥導入に関する電子論的検討, 日本金属学会秋期大会 (2012), 9月17日-19日, 愛媛.

S. Iikubo, H. Ohtani. A Thermodynamic Property of HCP Phase in Mg-based Ternary Systems, ASMA-VI, 6th Asian Symposium on Magnesium Alloys. Chengdu China, December 20-24 2014.

S. Iikubo, T. Umebayashi, M. Enoki, T. Tokunaga, H. Ohtani. Thermodynamic properties in the Mg based alloy having long period stacking ordered structure, CALPHAD XLIII, Changsha, Hunan, China, June 1-6, p.117, 2014.

H. Ohtani. Thermodynamic Properties of hcp Structure in Mg-based Ternary Alloys, ASMA-V, 5th Asian Symposium on Magnesium Alloys. October 7 2013, Niigata

S. Iikubo, H. Ohtani. Thermodynamic Analysis of the Mg-Y-Zn Ternary System Using the Cluster Variation Method, The 8th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 8), Hawaii USA, August 4-9, p.64, 2013.

H. Ohtani, S. Iikubo, S. Hamamoto. Thermodynamic Analysis of Phase Equilibria in the Mg-Al-Sc Ternary System, The 8th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM 8), Hawaii USA, August 4-9, p.64, 2013.

S. Iikubo, S. Hamamoto, T. Umebayashi, H. Ohtani. First-principles study of thermodynamic phase stability in long period stacking ordered structure,

CALPHAD XLII, San Sebastian, Spain, May 26-31, p.47, 2013.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大谷博司 (OHTANI Hiroshi)
東北大学・多元物質科学研究所・教授
研究者番号: 70176923

(2) 研究分担者

飯久保 智 (IIKUBO Satoshi)
九州工業大学・生命体工学研究科・准教授
研究者番号: 40414594