The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | 第一原理計算によるセメンタイトおよびFe-Pt, Fe-Pd, Ti-Ni形状記憶合金の構造安定性評価 |
| Author(s) | 山本, 祐義 |
| Citation | 大阪大学, 2018, 博士論文 |
| Version Type | VoR |
| URL | https://doi.org/10.18910/69575 |
| rights | |
| Note | |

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

博士学位論文

# 第一原理計算によるセメンタイトおよび Fe-Pt, Fe-Pd, Ti-Ni 形状記憶合金の構造安定性評価

山本　祐義

２０１８年１月

大阪大学大学院工学研究科

# 目　次

**第 1 章　序論**

1.1　セメンタイト($Fe_3C$)の磁気構造安定性の第一原理計算による評価..... 3

1.2　Fe-Pt および Fe-Pd 合金の結晶構造安定性の第一原理計算による評価..... 4

1.3　TiNi 形状記憶合金の第 3 元素置換挙動の第一原理計算による評価..... 4

1.4　本論文の構成..... 5

参考文献..... 6

**第 2 章　セメンタイト粒子の 3 軸磁場配向試料の作製と結晶磁気異方性**

2.1　緒言 ..... 7

2.2　方法 ..... 12

2.2.1　擬単結晶セメンタイトの作製 ..... 12

2.2.2　3 軸配向試料の結晶配向性評価と磁気測定 ..... 18

2.2.3　第一原理計算 ..... 18

2. 3　結果および考察 ..... 19

2.3.1　擬単結晶セメンタイト試料の結晶配向性と磁化困難軸の決定..... 19

2.3.2　結晶磁気異方性エネルギーの評価..... 20

2.3.3　第一原理計算による検証 ..... 23

2.4　結言 ..... 25

参考文献..... 26

第 3 章 Fe-Pt および Fe-Pd 形状記憶合金の正方晶歪と第一原理計算による評価

3.1 緒言 ..... 27

3.2 方法 ..... 45

3.2.1 第一原理計算コード：KKR-コヒーレントポテンシャル近似法 ..... 45

3.2.2 Fe-Pt 合金および Fe-Pd 合金のモデル ..... 46

3.2.3 計算条件 ..... 47

3.3 結果および考察 ..... 48

3.3.1 Fe-Pt 合金の構造安定性評価 ..... 48

3.3.2 Fe-Pd 合金の構造安定性評価 ..... 54

3.4 結言 ..... 58

参考文献 ..... 59

第4章 TiNi形状記憶合金の第3元素置換挙動の第一原理計算による評価

4.1 緒言 ..... 61

4.2 方法 ..... 65

4.3 結果および考察 ..... 67

4.3.1 B2 型 Ti-Ni-X 合金の形成エネルギーと X のサイト置換性 ..... 67

4.3.2 TiX と NiX 化合物の B2 構造の安定性 ..... 70

4.3.3 TiX と NiX 化合物の状態密度および COHP 解析 ..... 72

4.3.4 先行研究との比較 ..... 83

4.4 結言 ..... 85

参考文献 ..... 87

第 5 章　総括 ..... 89

本研究に関する研究発表 ..... 93

その他の論文、受賞、口頭発表、特許 ..... 95

謝辞 ..... 106

# 第 1 章　序論

近年、第一原理計算に代表される計算科学的なアプローチの高度化が目覚ましく、様々な材料物性を検証・予測するための手段として著しい発展を遂げている。加えて、計算機の高性能化や商用ソフトウェアの普及も相まって、固体物理学や量子化学の基礎科学分野に留まらず、企業等の研究機関においても新材料開発における援用など、工学的に活用されることが既に通常の利用形態として定着している。

しかしながら、全く不明の材料物性や特性を予測して、実用性に優れた材料の発明に直接到達できる状況にまで発展したとは言い難い。現段階では、実験的に検証された事実を裏付けるために計算科学的アプローチを活用すること、そこから得られた知見をもとに類似のケースについて予測の確度を高めること、そしてその適用範囲を拡げることによってより汎用的に活用できる方法に進展させることに重点が置かれていると言える。こうしたステップを踏む上では、たとえば第一原理計算一つをとっても、様々な手法の特徴についてそれぞれ正しく理解した上で、計算対象とする材料や現象に対して適切に活用することが必要とされる。

本研究では、このような認識のもと、(1) 試料作製の困難さから実験値が確定的でない物性、(2) 実験的な推論が難しいながらも様々な角度から検討がなされている研究対象、(3) 測定・解析手法に極めて高度なテクニックと経験が要求されるために報告事例が少ない研究対象に注目して、それぞれに適した第一原理計算手法を用いて、実験的な観測値と計算による予測結果と対比することに視点を置いた。こうした研究課題に対して、現状適用しうる第一原理計算の予測がどの程度観測値を再現できるかを検証することは、現象そのものの理解を深めるとともに、実際に適用した計算科学的手法における課題を明確にする契機にもなると考える。

そこで、本研究では、物質の構造安定性、具体的には磁気構造や結晶構造の安定性に焦点を当て、実験的に観測される現象や挙動を対象に、第一原理計算を用いて検証すること目的とした。本研究において、(1)～(3) に述べたような研究対象として具体的に選定したのは、以下の 3 つである。

(1) セメンタイト($Fe_3C$)の結晶磁気異方性

(2) Fe-Pt および Fe-Pd 形状記憶合金に生成するマルテンサイト相の結晶構造

(3) TiNi 形状記憶合金に対する第 3 添加元素の置換サイトの特定

セメンタイトは、鉄鋼材料の特性を制御するための重要な析出物であり、最近の研究では外部磁場中の熱処理によってもその配向形態が制御しうることが報告されている[1]。しかしながら、セメンタイトは単結晶試料の作製の難しさから、磁化困難軸を特定できず、結晶磁気異方性エネルギーについても確定的なデータベースが存在しないのが現状である。

Fe-Pt と Fe-Pd 合金は、強磁性形状記憶合金として重要な物質であり、外部磁場に応答して巨大歪が誘起される性質を持つことから、高速応答性が要求される磁気アクチュエーターなどへの応用が期待されている。その巨大歪は、磁場誘起マルテンサイトのバリアント界面の移動に由来する双晶磁歪によるものであり[2]-[9]、正方晶歪が電子構造に由来してどのように発現するのかを理解することが重要な課題である。

TiNi 合金は、現在実用化されている形状記憶合金としては最も普及しているものであり、第 3 置換元素の種類や添加量によって、マルテンサイト変態点($M_s$)を制御することが実際の工業的実用品に対して行われている。しかしながら、それぞれの第 3 置換元素が、B2 構造を取る TiNi のどちらの元素のサイトを優先的に置換しやすいかについては、透過電子顕微鏡を用いて、atom location by channeling enhanced microanalysis (ALCHEMI)法[10]によって実験的に解析した中田らによる先行研究事例[11]-[15]があるのみで、それ以降、実験的に検証された事例は見当たらない。

こうした重要な物性測定の難しさがある中で、実験的に観測される現象が第一原理計算による予測によりどの程度再現され得るのかを検証することが本研究の目的であり、以下にそれぞれの研究対象についてスコープを整理する。

## 1.1 セメンタイト($Fe_3C$)の磁気構造安定性の第一原理計算による評価

鉄鋼材料の構造材料としての機械的性質や品質管理は、溶解・鋳造・熱間加工・冷間加工・熱処理による調質等の組織制御を精密に実施することで高度化が図られており、その中でセメンタイトの析出形態を制御することは最も重要な要素技術のひとつに位置づけられる。セメンタイトはフェライトマトリックス中に析出する際に、晶癖面に対して特定の結晶方位関係を保って優先的に成長することが古くから知られているが、最近の基礎研究では磁場中の熱処理によってその析出配向性を制御できることが分かってきており[1]、外場を用いた組織制御としては新しい試みである。このような磁場中の析出について、そのメカニズムを考えるためには、析出物の形状磁気異方性はもとより、結晶磁気異方性についての情報が必須である。しかし、次節に詳細を述べるように、斜方晶構造のセメンタイトの磁化容易軸が実験的に特定されたのは我々のグループによるつい最近の研究成果[16]であり、なお、磁化困難軸が特定されていないことに加えて、結晶磁気異方性エネルギーも見積もることができない状況にある。本研究においては、この磁化困難軸を実験的に測定するとともに、結晶磁気エネルギーを測定する。そして、第一原理計算によってその結果が再現されるかどうかについて、評価する。具体的には、斜方晶セメンタイトの各基本結晶軸に磁気モーメントを平行にした場合の系のエネルギーを計算し磁気構造安定性を評価することによって、磁化容易軸と困難軸を特定し、また結晶磁気異方性エネルギーを見積もり、実験値との対比によってその適応性や問題点について考察する。

## 1.2 Fe-PtおよびFe-Pd形状記憶合金の結晶構造安定性の第一原理計算による評価

Fe-PdとFe-Pt合金の研究の歴史は古く、インバー効果や磁場誘起マルテンサイト変態による形状記憶効果などの特異な現象が、センサーやアクチュエーター等に応用する上で魅力的な研究対象であるため、現在でも多くの注目を集めている。これらの合金は母相の$L1_2$構造の規則度によっても、マルテンサイト相の結晶構造や変態温度が多様に変化する[17][18]ために、その複雑性に起因して必ずしも定説になっていない点も多々ある。マルテンサイト変態における正方晶歪もその一つであり、ベインパスにおける正方晶構造の安定性を評価することは、実験と計算科学の両面から多くの取組がなされている。本研究では、これらの先行研究について主要な知見を整理した上で、われわれ独自の視点で、不規則合金が取り扱える精度の高い第一原理計算法（FP-KKR-CPA：詳細は第3章第3節に後述）を用いてFe-PdとFe-Pt合金の構造安定性について評価した。特に、多くの研究者が指摘しているように、正方晶歪の起源がバンド・ヤーン・テラー効果に関連しているかどうか、という点にも着目した。

## 1.3　TiNi形状記憶合金の第3元素置換挙動の第一原理計算による評価

TINi形状記憶合金における第3元素置換の工業的な重要性についてはすでに述べたとおり、マルテンサイト変態点を実用温度領域に制御するために利用されていることが最も分かり易い例である。長年の実用普及の歴史の中でトライアンドエラーによって確立した添加元素技術等、ノウハウとして蓄積された成果も多いと推察され、混合水栓の温度制御デバイス等、我々の日常の目に見えない部分で恩恵を被っているはずである。こうした合金設計は、今日の水準の計算科学の援用があれば、さらに効率的に進められると考えられる。TiNiの元素置換挙動の実験的解明に関する研究は、ALCHEMI法[10]（詳細は第4章第1節に後述）による極めて高度な電子顕微鏡解析技術を駆使して、1990年代に研究成果が報告[11]-[15]された以外には例が見当たらないことは既に述べたとおりである。このため、多くの計算科学者によって、様々なアプローチや計算コードでこの実験結果との対比において先行研究がなされている。本研究では、これらの主要な報告事例

を、ALHEMI法による実験結果との対比において整理するとともに、われわれ独自の視点で第一原理計算（VASP）を用いて第3元素置換後の構造安定性を評価するとともに、COHP解析[19]（詳細は4章第3節に後述）によって最近接原子の結合性の観点からも、サイト置換の優先性について議論する。

## 1.4 本論文の構成

第1章では、本研究の動機と、3つの研究対象の選定理由、アプローチの仕方について述べた。本研究の目的は、これらの研究対象とする物質の構造安定性、具体的には磁気構造や結晶構造の安定性について、実験的に観測される現象や挙動を対象として、第一原理計算を用いて検証することである。

第2章では、磁化困難軸や結晶磁気異方性エネルギーが確定していないセメンタイトについて着目する。具体的には、3軸磁場配向法によってセメンタイトの擬単結晶試料を実際に作製して、磁化困難軸を決定するとともに結晶磁気異方性を測定し、その結果について、第一原理計算の予測結果と対比して議論する。

第3章では、Fe-PtおよびFe-Pd形状記憶合金の正方晶歪に関する研究報告を概観し、本研究で用いた計算精度の高いFP-KKR-CPA法による電子構造計算の結果との対比において、その妥当性について議論する。

第4章では、TiNi形状記憶合金の第3元素置換挙動に関する数少ない実験的報告と、いくつかの計算手法による検証に関する報告事例を概観し、我々が実施したVASPによる第一原理計算の予測結果やCOHP解析との対比により、その妥当性について考察する。

第5章では、本論文の3つの研究対象について得られた知見を、構造安定性と計算による評価の観点から整理する。具体的には、それぞれ研究対象とした物質における磁気構造や結晶構造の評価にあたって選択した第一原理計算手法による検証結果の精度等を観測値と対比して、全体を総括するとともに、特に、今後の計算科学の発展に必要な課題について考察した。

## 参考文献


[1] H.-J. Choe, T. Terai, I. Miyazaki, S. Yamamoto, M. Yonemura, T. Fukuda, T. Kakeshita: ISIJ Int. **56** (2016) 1652.

[2] T. Skakamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Takeuchi, and K. Kishino: Sci. Tech. Adv. Mater. **5** (2004) 35.

[3] N. Ueshima, M. Yoshida, H. Yasuda, T. Fukuda, and T. Kakeshita: App. Phys. **115** (2014) 73501.

[4] N. Ueshima, and M. Yoshida: AMTC Lett. **3** (2012) 112.

[5] N. Ueshima, M. Yoshida, and H. Yasuda: ISIJ Int. **50** (2010) 1908.

[6] N. Ueshima, M. Yoahida, and H. Yasuda: AMTIC Lett. **2** (2010) 182.

[7] N. Ueshima: Doctoral Dissertation (2014)

[8] H. Choe, T. Fukuda, S. Farjami, T. Terai, and T. Kakeshita: Act. Mater. **66** (2014) 63.

[9] H. Choe: Doctoral Dissertation (2014)

[10] J. C. H. Spence and J.TaftØ: J Microscopy, **130** (1983) 147.

[11] Y. Nakata, T. Tadaki, and K. Shimizu: Mater. Trans. JIM, **32** (1991) 580.

[12] Y. Nakata, T. Tadaki, and K. Shimizu: Mate-r. Trans. JIM, **32** (1991) 1120.

[13] Y. Nakata: Thesis (1991) (in Japanese).

[14] Y. Nakata: Bulletin of the Japan Institute of Metals, **32** (1993) 858 (in Japanese).

[15] T. Tadaki, Y. Nakata, and K. Shimizu: J. Phys. Colloq., **5** (1995) C8-81.

[16] H.-J. Choe, T. Terai, T. Fukuda, T. Kakeshita, S. Yamamoto, and M. Yonemura: J. Magn. and Magn. Mater. **417** (2016) 1.

[17] S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita: Metall. Trans. **19A** (1988) 2723.

[18] M. Sugiyama, and R. Oshima: Trans. JIM, **25** (1984), 585.

[19] R. Dronskowski and P. E. Bloechl: J. Phys. Chem. **97** (1993) 8617.

# 第2章　セメンタイト粒子の3軸磁場配向試料の作製と結晶磁気異方性

## 2.1　緒言

セメンタイト（$Fe_3C$）は、鉄鋼材料の強度や靭性等の機械的性質を制御するために重要な析出物であり、その析出量・析出形態や分散状態が構造材としての鋼材の特性や品質を決定づけると言っても過言ではない。工業的な組織制御の実例としては、高強度のピアノ線を製造する工程で、パーライト組織を引き抜き加工して微細化することによってセメンタイトをフェライトマトリックス中に微細分散させることは古くから知られている。**図2-1**に示すパーライト組織は、引抜工程における微細化の一例である[1]。このようなエンジニアリング的な重要性から、鋼材中のセメンタイト析出物の結晶構造、サイズ・形状、分散状態やその存在比率について、X線回折、光学顕微鏡、電子顕微鏡などを用いた研究が、数多く報告されている。

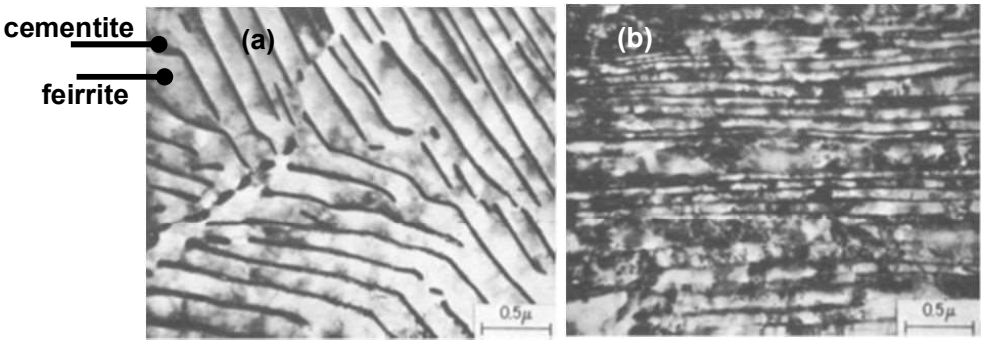


図 2-1：パーライト組織の透過電子顕微鏡明視野像　(a)加工前、(b)引抜加工後の微細組織　[1]　Embry ら

セメンタイトは、Fe-C平衡状態図上では、準安定相として$Fe_3C$の化学量論組成の化合物として表記されている（**図2-2左：破線**）。Feに対する炭素の固溶限は極めて小さいため、0.01 mass%C レベルの希薄な炭素濃度でも、急冷しない限り、通常は室温でセメンタイトがフェライトマトリクス中に析出した状態が安定となる（**図2-2右：破線**）。

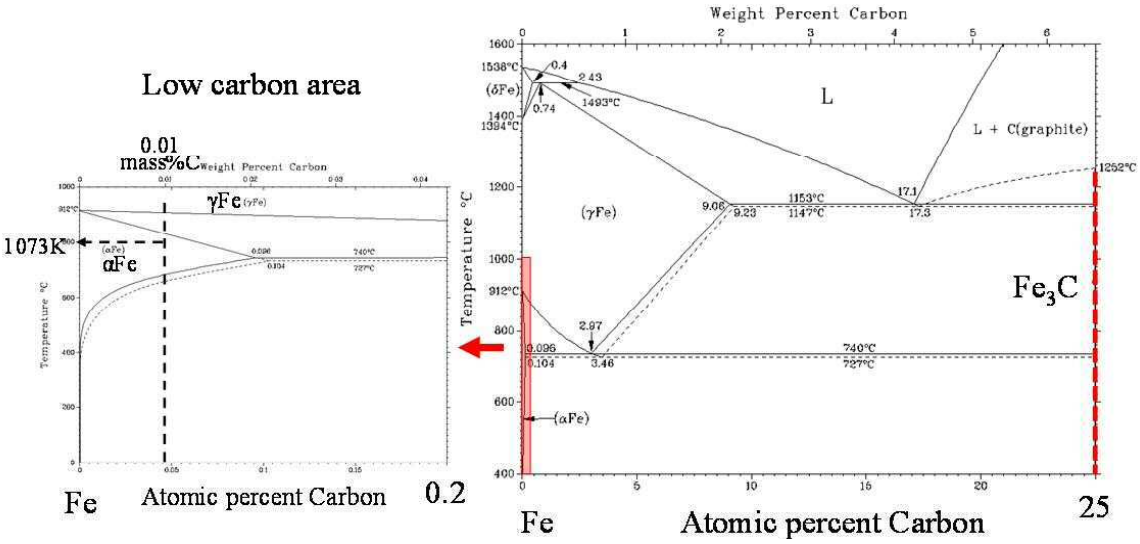


図 2-2：Fe-C 系平衡状態図（$Fe_3C$ を含む点線は準安定状態）[2]　Massalski 編

**図2-3**に示すように、セメンタイトの結晶構造は斜方晶であり、標準化された空間群標記*Pnma*における格子定数は、$a = 5.081$ Å, $b = 6.734$ Å, $c = 4.517$ Å [3]、長軸と短軸はそれぞれ、*b*軸、*c*軸である。フェライトマトリックス中に析出するときの優先成長方向は、フェライトマトリックスのbcc構造における <111> 方位であり、この方向が斜方晶セメンタイトの［100］となる。他の2方向についても結晶方位関係が報告されている（**図2-4**）[4]。

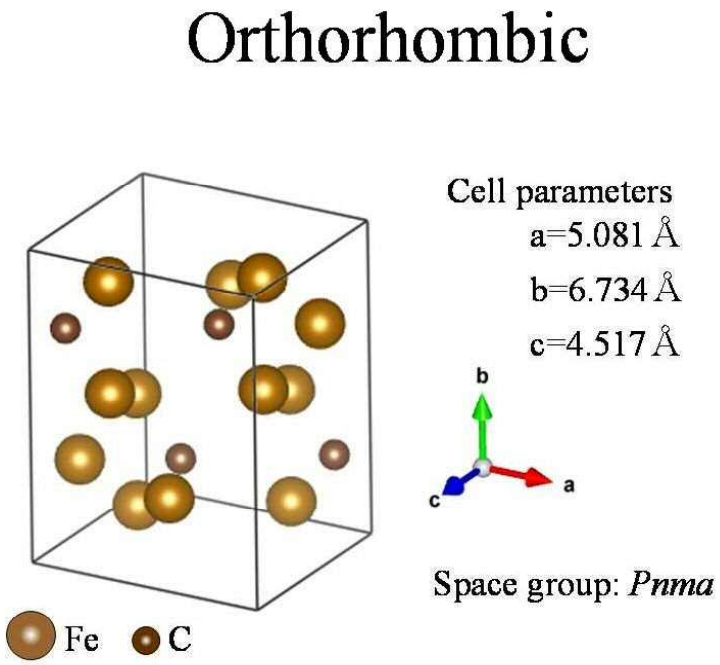


図 2-3：セメンタイト（$Fe_3C$）の結晶構造　[3][7]

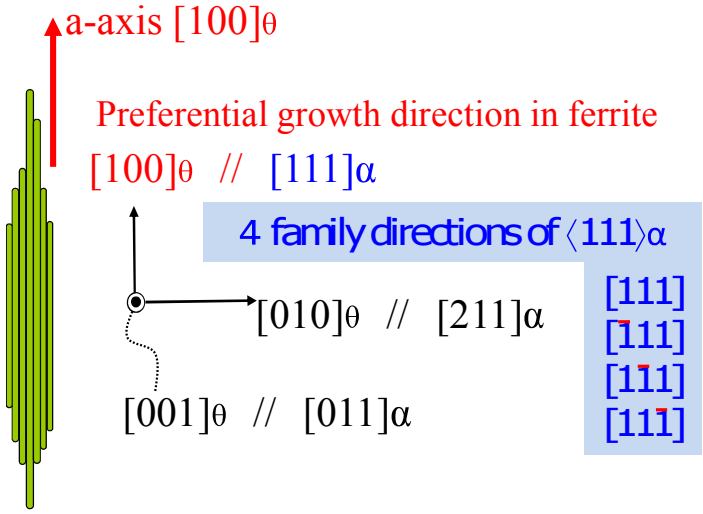


図 2-4：フェイライトマトリックス中におけるセメンタイトの優先析出方位と結晶方位関係　[4]

また、セメンタイトはキュリー点が485 K [5]の強磁性を有することから、鉄鋼材料の組織を制御する上で、セメンタイトの基本的な磁気特性を知ることは非常に重要である。外部磁場を用いたセメンタイト析出形態の組織制御の一例として、Choe らは、炭素が過飽和固溶したフェライト鋼を用いて、7 T の強磁場中で熱処理することによって、セメンタイトが印加磁場に対して特定の方向に優先的に配向析出することを見出した（**図2-5**）[6]。この報告によれば、セメンタイトの結晶磁気異方性が析出方向の分布状態に影響を及ぼすと指摘されている。それゆえ、セメンタイトを含有する鉄鋼材料について、外部磁場中におけるセメンタイトの配向析出挙動を理解するためには、セメンタイトの磁化容易軸と困難軸を特定することが重要である。

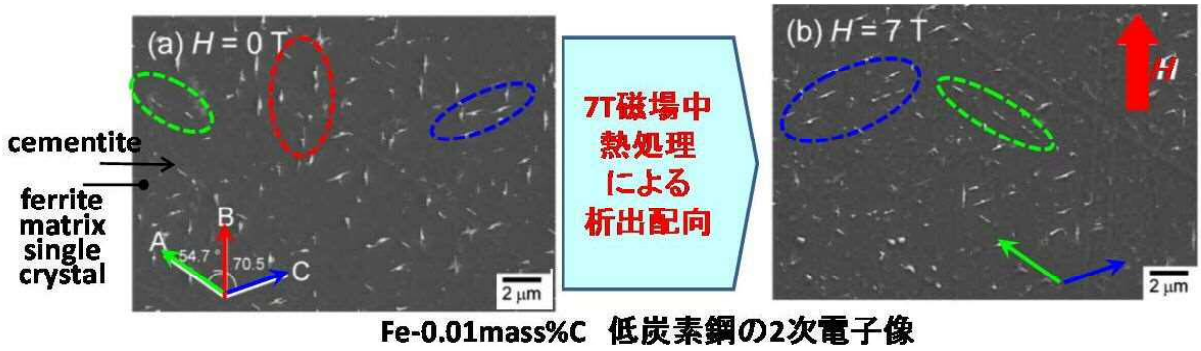


図 2-5：フェイライトマトリックス中に析出するセメンタイトの
優先方位と外部印加磁場の影響 [6]

しかしながら、セメンタイトは準安定相であることから、異なる結晶軸に沿った磁化曲線を測定するための単結晶を作製することが極めて困難である。このため、セメンタイトの磁化容易軸と困難軸は、いくつかの測定や推定がなされてきたものの、明確に特定されたとは言い難い状況にあった。

最近のChoeらの報告[7]によれば、セメンタイト粒子を時間硬化型の樹脂（チバガイギー製アラルダイト）に分散させた試料に磁場を印加して、その方向に磁化容易軸を優先的に配向させることに成功している。この試料を用いて磁化曲線を測定することにより、セメンタイトの磁化容易軸が、斜方晶（空間群：*Pnma*）の*c*軸であることを明らかにした[7]。しかしながら、この試料では磁場印加方向に垂直な面内に、*a*軸と*b*軸がランダムに角度分散しているため、磁化困難軸は特定されず、また結晶磁気異方性エネルギーも不明であった。この問題を克服するためには、樹脂中に分散する個々のセメンタイト粒子を、斜方晶の3軸に沿って配向させた試料を作製する必要がある。

Kimuraらは、「間欠回転磁場」と呼ばれる外部磁場を印加するための新しい手法を開発した。彼らはこの方法を用いて、常磁性物質であるL-alaninが樹脂中に3軸同時配向した状態の擬単結晶を作製することに成功し、X線回折によりその配向状態を評価した[8]。我々は、この方法が結晶磁気異方性を評価する方法として有用であると考え、セメンタイトの擬単結晶を作製するために活用することとした。

本研究の目的のひとつは、間欠回転磁場による結晶配向法を用いてセメンタイト擬単結晶を作製し、配向させた斜方晶の3つの主軸に沿って磁化曲線を測定することによって、磁化困難軸を特定することと、結晶磁気異方性エネルギーを測定することである。また、セメンタイトの結晶磁気異方性エネルギーを第一原理計算によって求めることにより、実験結果との対比において考察することがもう一つの目的である。

## 2.2　方法

### 2.2.1　擬単結晶セメンタイトの作製

擬単結晶試料に用いるためのセメンタイト粉末は、電解抽出法によって作製した[7]。具体的には、以下のとおりである。まず、溶解原料として電解鉄(東邦亜鉛製アトミロン；純度99.99 mass%)と、カーボン源として(昭和電工製ショーカライザー;純度 99.9 mass% )を用いて、Fe-0.8 mass%C になるように配合し、アルゴン雰囲気中でアーク溶解法により鋳造した。**図2-6**右側に示すFe-C系状態図上、Fe-0.8 mass%C の組成は過共析鋼である。溶解鋳造に始まる工程を、平衡状態図上の温度履歴と対応付けて、**図2-6**の左側のフロー図に示す。アーク溶解によって得られたインゴットは厚みが約15 mmであり、この状態で内部に残留する凝固偏析を解消するために、1473 K で1時間保持し、直ちに熱間圧延して、10パスで5 mm 厚に加工した。この熱間圧延板をオーステナイト領域温度の1273 Kで1時間、溶体化処理して徐冷した。既に述べたとおり、Fe-0.8 mass%C は過共析組成であるため、まず初析のセメンタイトがオーステナイト母相に析出し、その後共析反応によってパーライトが生成する。以上の履歴を経たFe-0.8 mass%C の鋼材から、アセチルアセトン - テトラアンモニウムクロライド - メタノール（acetyl acetone - tetra methyl ammonium chloride - methanol electrolyte：AA電解液）を用いて、セメンタイト粒子を電界抽出によって採集した。さらに乳鉢粉砕により微粒子化して、5 μm 以下のセメンタイト粒子を篩によって採取した。得られた粉末のX線回折プロファイルを**図2-7**に示す[7]。フェライト鉄や酸化物のマグネタイトは混入せず、セメンタイト単相が得られた。また、**図2-8**に示すように、EBSPによる結晶方位解析[7]の結果、得られたセメンタイト粒子は、個々に単結晶の粉末粒子になっていることを確認した。

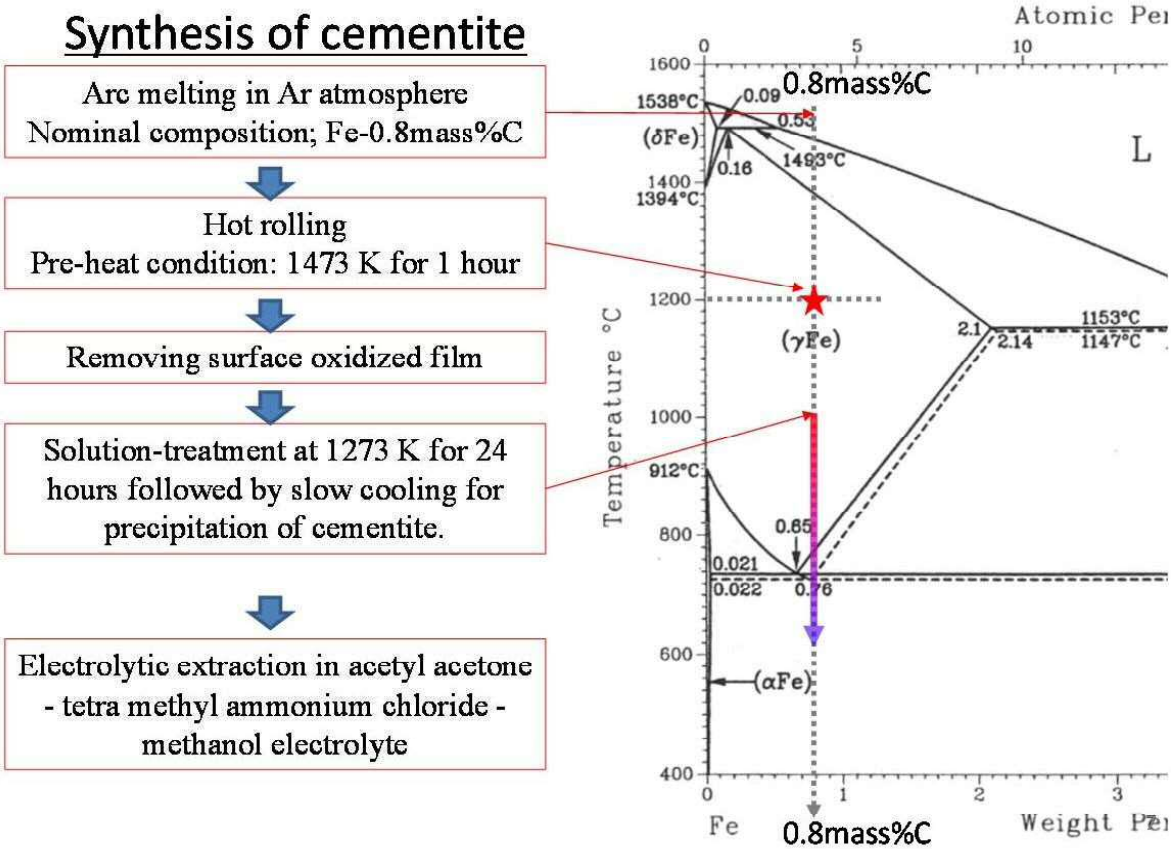


図 2-6：セメンタイト粒子を電界抽出するための過共析鋼の作製と加工熱履歴
および電界抽出までの工程（Fe-C 系平衡状態図の出典：[2]）

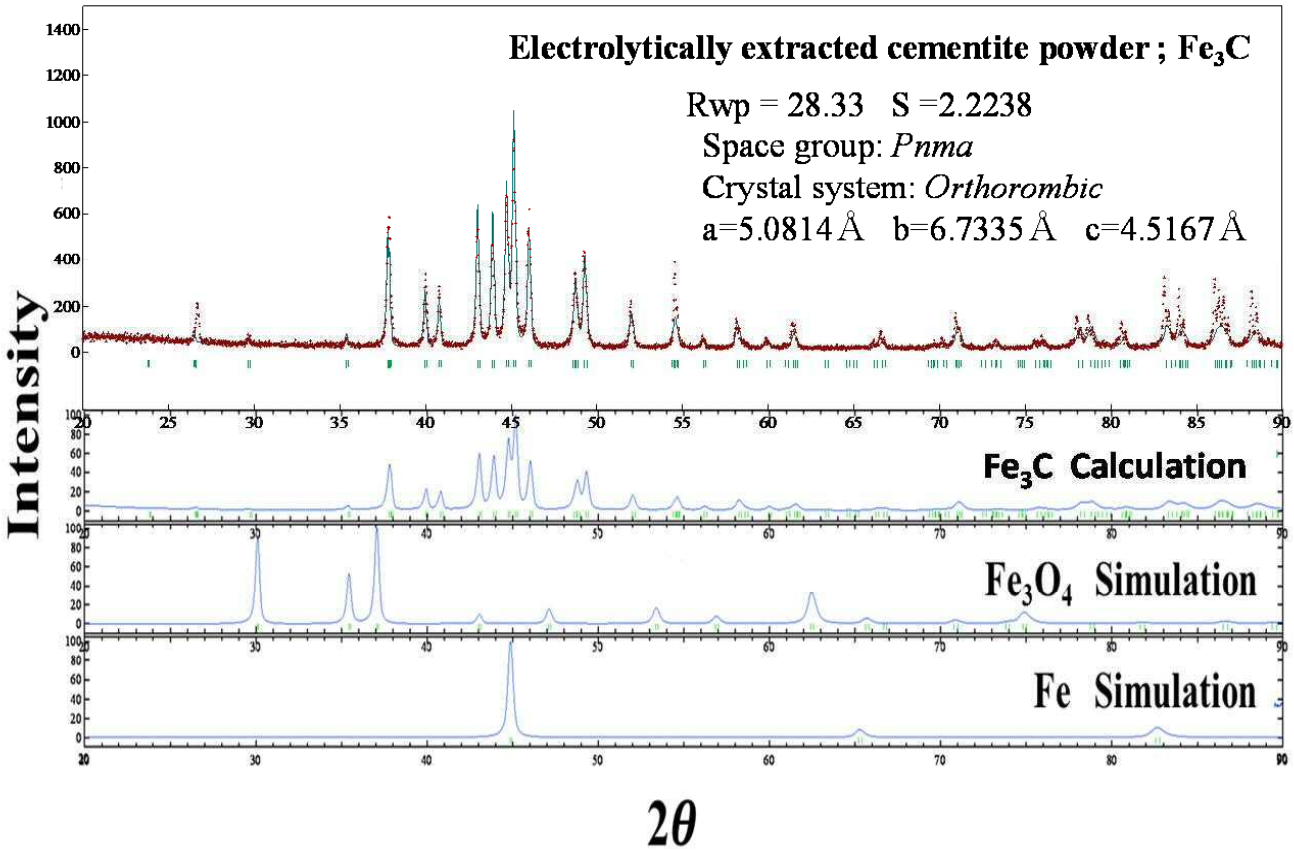


図 2-7：電界抽出後、5μm 以下に分級したセメンタイト粒子の X 線回折プロファイルとリートベルト解析による同定[7]

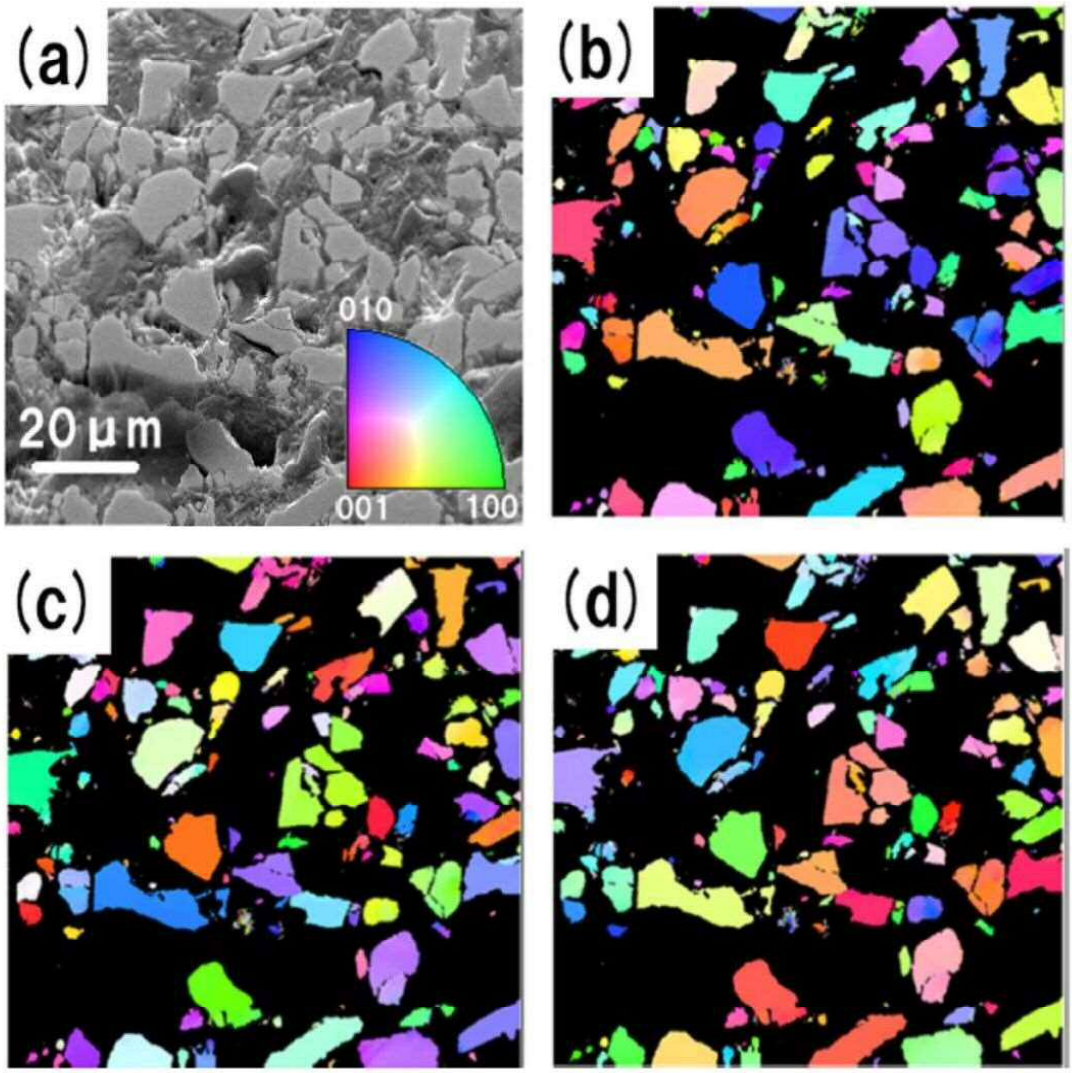


図 2-8：電界抽出後、5 μm 以下に分級したセメンタイト粒子の EBSP による結晶状態の確認 [7]

セメンタイトの粉末を、時間硬化型樹脂に10 mass% の比率で配合し、立方体形状のアクリル樹脂製の鋳型に流し込んだ。これを室温（300 K）で24時間、10Tの間欠回転磁場中に保持して、硬化させることにより、最終的に樹脂中でセメンタイト粒子を固定させた。実際には、10 T の外部強磁場を回転させることが設備的に困難なため、静磁場中で試料を回転させる機構を用いた。しかしながら、引用文献[8]でも取り扱いがなされているように、ここでは**図2-9**に示すように、磁場が試料に対して回転するものと記す。**図2-9**中、X, Y, Z 方向は試料に対して固定され、試料の回転方向は、Z軸を回転軸として反時計回りである。回転周波数は、60 Hz とした。毎回の回転後、試料のX方向と磁場印加方向が一致した状態で、2秒間保持した。この保持工程の目的は、停止中に流動性樹脂中に浮遊する個々のセメンタイト単結晶粒子の磁化容易軸を、X方向に優先的に配向させることにある。

実際に用いた磁場発生装置の写真を**図2-10**に示す。ボア径は50 mm であり、この円筒空間に試料系を挿入して、磁場を印加した状態で上述の要領で試料を回転させる。**図2-11**に、実際の操作状況を模式的に示す。

この3軸磁場配向工程によって、媒体の樹脂が固化する前に、個々のセメンタイト単結晶粒子が、結晶磁気異方性に起因して磁化容易軸がX方向に、困難軸がZ軸方向にそれぞれ配向して、結果的に３軸同時配向状態が実現することが期待される。

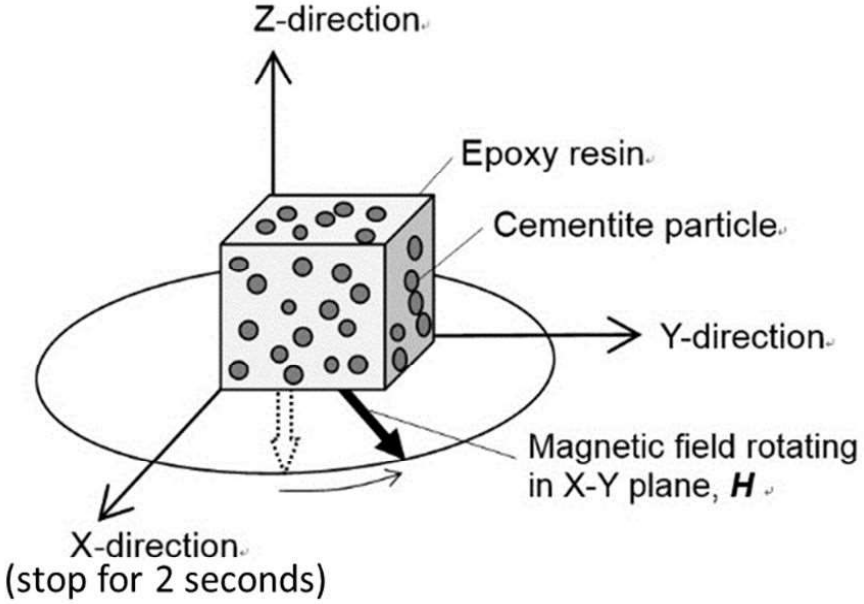


図 2-9：間欠回転磁場環境下におけるセメンタイト含有樹脂の配置状態の模式図
太い矢印は試料に対して相対的に XY 面内で回転する磁場の方向を示す。

図 2-10：実際に使用した超電導磁石*（ボア径 50 mm 内に回転機構台に乗せた試料を挿入）
＊京都大学工学研究科　堀井准教授のご厚意による

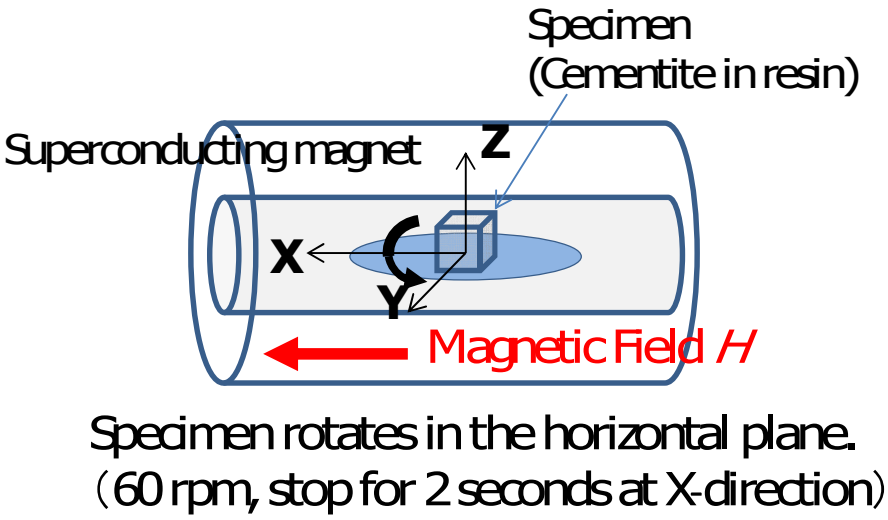


図 2-11：実際の試験状況の模式図
（ボア径 50 mm 内に回転機構台に乗せた試料を挿入）

### 2.2.2　3軸配向試料の結晶配向性評価と磁気測定

作製した3軸配向試料が擬単結晶セメンタイト試料として用いることができるかどうかを確認するためには、斜方晶の3軸の配向性が狙い通りになっているかどうかを評価する必要がある。そのため、作製した3軸配向試料について、極点図を測定した。測定には、Rigaku製の R-AXIS Ⅱ MK system を用いて、セメンタイト斜方晶の（200）および（002）反射の極点図を作成した。

磁化曲線の測定には、Quantum社製の Quantum Design MPMS systemを使用し、5 Kと300 K の温度環境下でそれぞれ測定した。擬単結晶セメンタイト試料の反磁界補正には、セメンタイト粉末試料と同等の粒度を持つ Fe-35 at%Ni 合金粉末を使用した。

### 2.2.3　第一原理計算

前節までの方法によって、実験的に得られる結果を検証するために、第一原理計算により、セメンタイトの自発磁化と結晶磁気異方性エネルギーを求めた。計算には、projector augmented wave (PAW) 法を実装したVienna Ab initio Simulation Package (VASP) [9], を用いた。交換相関相互作用の近似には、一般化密度勾配近似（generalized gradient approximation ; GGA, proposed by Perdew Becke and Erzenhof (PBE) [10])を採用した。第一ブリルアンゾーンには、 10 × 10 × 10 gridsのk点メッシュを用いた。カットオフエネルギーは480 eV として、スピン軌道相互作用を考慮した。全エネルギーの計算精度は、1ユニットセルあたり約1 meV と見積もられた。なお、磁気異方性エネルギーを見積もるために必要とされる、異なる磁化方向の全エネルギー差は、最低0.1 mV の有意差があれば、信頼性があると判断される。

## 2.3　結果および考察

### 2.3.1　擬単結晶セメンタイト試料の結晶配向性と磁化困難軸の決定

作製した３軸配向試料について、セメンタイト斜方晶の（200）と（002）反射の極点図を測定した結果を、**図2-12**に示す。**図2-12(a)**より、(200）反射がZ軸に集積していることが分かる。(200）反射強度のZ軸回りの半値幅（full width at half maximum: *FWHM*）は、方向に依存して13 ～ 21°であった。この結果から、セメンタイト斜方晶の*a*軸がZ軸に平行に配向していることが示唆される。これは、Z軸方向が常に回転磁場の方向に垂直であるためであり、これによって個々のセメンタイト粒子の磁化困難軸（*a*軸）がZ軸方向に集積したと判断される。一方で、**図2-12(b)**より、(002）反射はX方向に強度が高く、その半値幅は方向に依存して13 ～ 39°であった。半値幅が大きく、*a*軸の集積度合よりも低いものの、この結果から、磁化容易軸は*c*軸であると判断される。X方向は、間欠回転磁場を印加する際に毎回静止する方向であることから、磁化容易軸が集積するのは当初に想定した通りである。本研究によって初めて作製されたセメンタイトの3軸配向試料において、*c*軸が磁化容易軸と特定されたことは、Choeらの1軸配向試料による結果[7]と一致する。これまでの結果から、第2磁化容易軸は、*b*軸であると特定される。

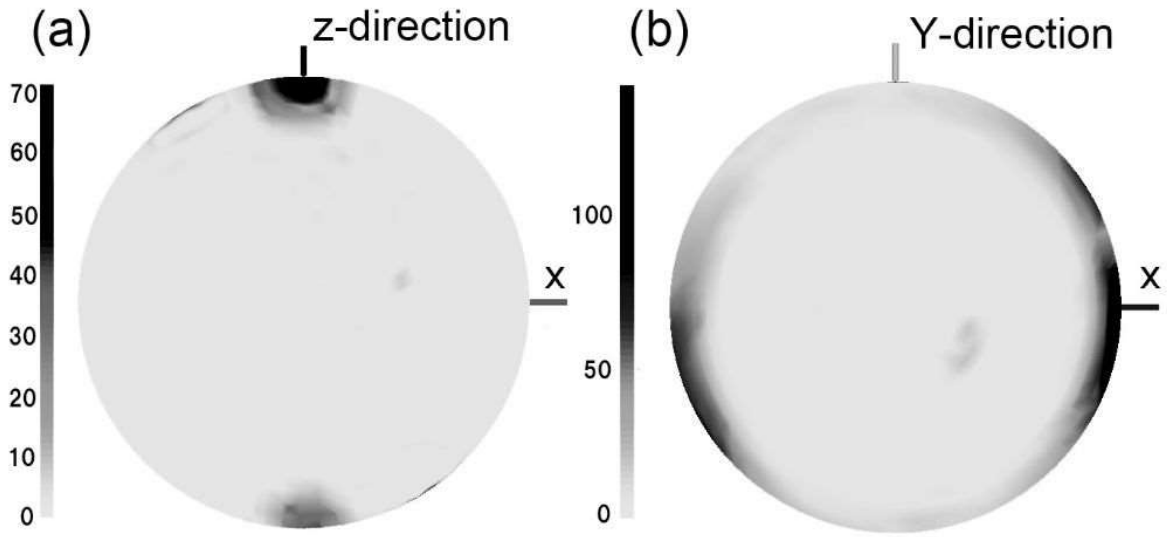


図 2-12：擬単結晶セメンタイト試料の極点図　(a) (200)反射, (b) (002)反射
X-, Y-, Z-方向は、図 2-9 における試料の方向と対応する

### 2.3.2　結晶磁気異方性エネルギーの評価

前節で特定した磁化容易軸、第2磁化容易軸と困難軸を確認して、結晶磁気異方性エネルギーを評価するために、作製した擬単結晶セメンタイト試料のX、YおよびZ方向のそれぞれについて、磁化曲線を測定した。**図2-13(a)(b)**に、それぞれ、5 K と300 K における測定結果を示す。これらの磁化曲線から、X, Z方向に集積した*c*軸、*a*軸がそれぞれ磁化容易軸と困難軸であることが明瞭に識別される。両磁化曲線の間に位置するY方向は*b*軸に対応し、第2磁化容易軸であると判断される。これらの結果は、前節で極点図から得た結果と一致する。また、自発磁化の値は、5 K では1.30 MJ/Tm$^3$ であり、この値はFe原子あたり1.80 $\mu_B$ とほぼ対応しており、Choeらの報告[7]とも一致する。

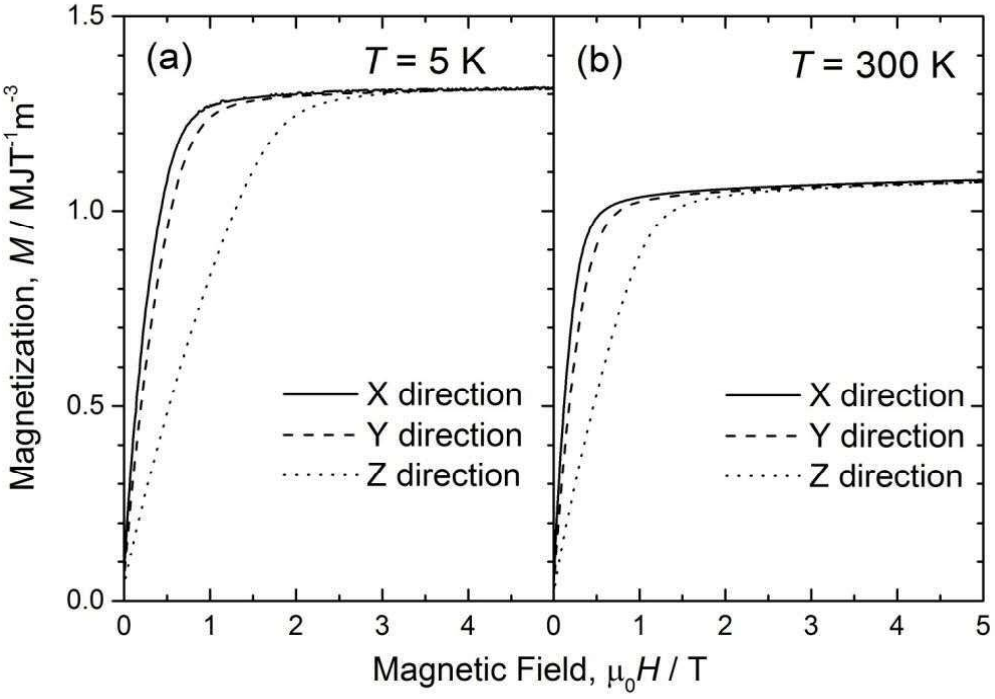


図 2-13：擬単結晶セメンタイト試料の磁化曲線（X,Y および Z 方向）
測定温度：(a) 5 K, (b) 300 K
X-, Y-, Z-方向は、図 2-9 における試料の方向と対応する

次に、**図2-13**の磁化曲線をもとに、磁化容易軸と磁化困難軸に対応する曲線（それぞれX方向とZ方向）が囲む領域の面積から結晶磁気異方性エネルギーを算出した。その値は、5Kでは、334（+20）kJ/m³であった。誤差に対応する＋20 kJ/m³ は、擬単結晶の不完全性に起因するものであり、**図2-12**に示した極点図のX線強度分布の数値をもとに見積もった。同様に、20 K ピッチで320 K までの温度について磁化曲線を測定し、結晶磁気異方性エネルギーを算出した結果を**図2-14**に示す。結晶磁気異方性エネルギーは、昇温とともにほぼ線形的に低下する。

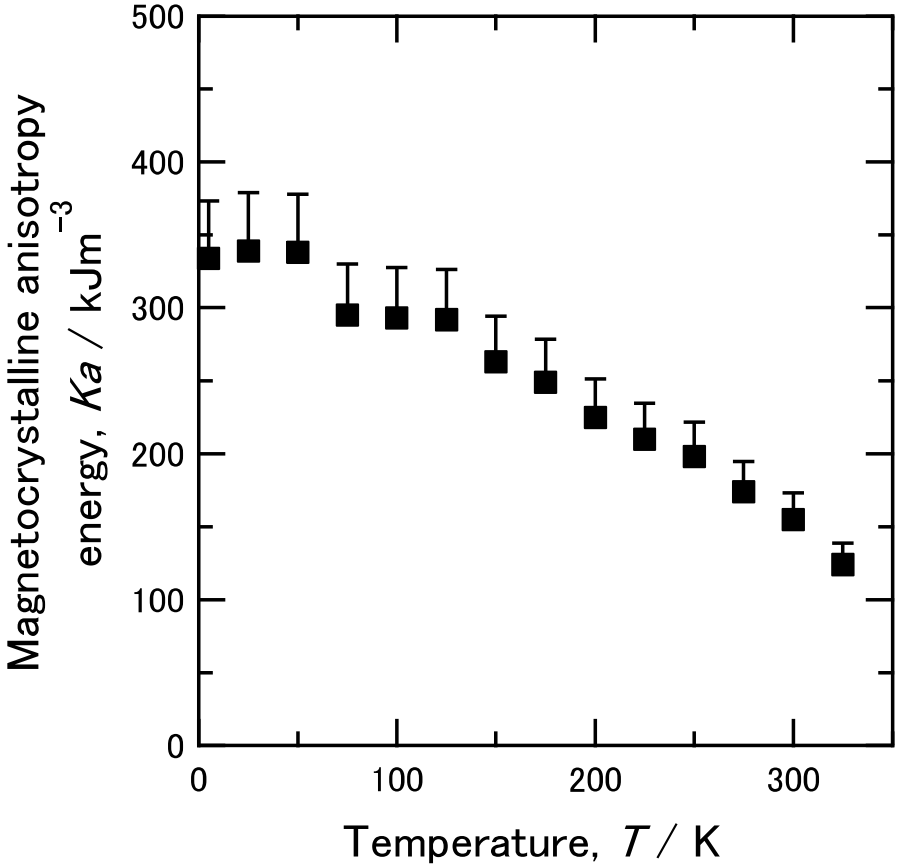


図 2-14：擬単結晶セメンタイト試料の結晶磁気異方性エネルギー（*Ka*）の温度依存性

### 2.3.3　第一原理計算による検証

前節までに得られた実験結果を検証するために、第一原理計算によりセメンタイトの結晶磁気異方性についての計算を実施した。詳細は方法の節に述べたように、VASPを用いてセメンタイトの結晶構造に関するデータベース情報をもとに、構造最適化計算を行った。その結果、斜方晶の格子定数として、$a$ = 0.5035 nm、$b$ = 0.6725 nm、$c$ = 0.4485 nm　を得た。これらの計算値は、Choeらが報告した実験値（$a$ = 0.5081 nm、$b$ = 0.6734 nm、$c$ = 0.4517 nm）とよく一致する。結晶磁気異方性エネルギーは極めて小さく、格子定数に敏感であることから、計算に用いる格子定数は実験値を採用した。計算の結果、得られた自発磁化は、Feが1原子あたり1.86 $\mu_B$であり、実験値の1.80 $\mu_B$と良い一致を得た。次に、磁化容易軸と困難軸を検証するために、磁気モーメントが、それぞれ、[100]、[010]と[001]に平行となる場合について、全エネルギー計算を実施した。結晶軸とスピン量子化軸の方位関係は、スピン演算子のユニタリー変換によって固定することができる。このような制約条件のもと、スピン軌道相互作用を織り込んだ形で電子構造と全エネルギーを自己無撞着に計算することができる。その結果、それぞれの結晶軸に磁気モーメントを平行にした時の全エネルギー値として、$E$[100] = −134.9697 eV、$E$[010] = −134.97069 eV　および　$E$[001] = −134.97041 eV　が得られた。この結果からは、セメンタイトの磁化容易軸、第2磁化容易軸と困難軸は、それぞれ、$b$軸、$c$軸と$a$軸であることが示唆される。また、容易軸($b$軸)と困難軸($a$軸)の磁化曲線に囲まれる領域から求まる結晶磁気異方性エネルギーは、単位胞あたり0.68 eV（720 kJ/m$^3$）であった。これらの計算結果を、先行研究[7]および本研究の実験結果と対比して、**表2-1**にまとめて示す。

表2-1：　磁化容易軸・第2磁化容易軸・困難軸と結晶磁気異方性エネルギーの実験値および計算結果の対比

| 評価対象物性 | 実験 | | 計算 |
|---|---|---|---|
| | 先行研究[7] | 本研究 | 本研究 |
| 磁化容易軸 | *c*軸 | *c*軸 | *b*軸 |
| 第2磁化容易軸 | ― | *b*軸 | *c*軸 |
| 磁化困難軸 | ― | *a*軸 | *a*軸 |
| 結晶磁気異方性エネルギー | ― | 334 kJ/m$^3$ (5K) | 720kJ/m$^3$ (0K) |

計算により得られた困難軸は *a*軸であり、実験結果と一致した。一方で、容易軸は計算結果では*b*軸であり、実験で得られた*c*軸とは異なった。この違いは、$E$[010]と$E$[001]の全エネルギーの差が小さく、0.1 meV 以下であることに起因すると推定される。本研究における実験結果では、*c*軸が明らかに間欠回転磁場の静止方向(X方向)に一致していることから磁化容易軸は*c* 軸であり、またChoeらによる先行研究[7]においても、静磁場中でセメンタイト粉末粒子を配向させた試料を用いて、*c*軸が容易軸であることは明確に識別されているので、実験で得られた *c* 軸が容易軸である点については、間違いないと判断できる。3軸配向による試料作製において、結果的に磁化容易軸である *c*軸のX方向に対する配向度が完全ではなかったが、このことは、X方向( *c*軸に対応)とY方向( *b*軸に対応)の磁化曲線の差が小さいことを考えれば、説明がつく。また、計算値においては僅かに逆転しつつも、*b*軸と*c*軸に磁気モーメントが平行な場合において全エネルギーがほとんど同じ値であったこととも符合する。この点については、そもそも差の小さい物性値を再現することについて、計算精度に課題が残るものと考える。もう一点、結晶磁気異方性エネルギーについては、実験値よりも計算値の方が大きい。この要因の一部としては、測定した擬単結晶セメンタイト試料の配向性が完全ではなく、特に、容易軸の配向方向に角度分布が存在したことが考えられる。したがって、真値は今回の試料の測定値よりも大きくなり、計算値に近づくはずである。しかし、この要因のみでは説明がつかないため、さらなる検討が必要である。

## 2.4　結言

本章では、セメンタイト（$Fe_3C$）の磁気構造安定性、具体的には磁化容易軸と困難軸を決定して結晶磁気異方性エネルギーを評価した。実験的な評価においては、間欠回転磁場を用いて、擬単結晶状態のセメンタイト試料を作製することに成功し、磁化容易軸、第2磁化容易軸と困難軸が、それぞれ、空間群が*Pnma*の斜方晶における *c*軸、*b*軸および *a*軸であると決定した。そして、第一原理計算による評価によって、*a*軸が困難軸であることが実験結果をよく再現した。磁化容易軸と第2磁化容易軸については、実験と計算結果が僅かに逆転したが、その原因は両軸の結晶磁気異方性エネルギーが小さいことによると推定され、計算精度に課題が残ることを示した。また、容易軸(*c*軸)と困難軸(*a*軸)の結晶磁気異方性エネルギーは、5 Kで 334（＋20）kJ/m$^3$ と測定され、計算値よりも小さい値であった。これについては、実験に用いたセメンタイトの擬単結晶試料の結晶配向性の不完全さも一因であるが、計算精度の限界があることも課題として示した。

## 参考文献


[1] J. D. Embury, and R. M. Fisher: Acta Metallur., **14** (1966) 147.

[2] T. B. Massalski, Editor-in-Chief; H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, Editors: Binary Alloy Phase Diagrams–Second edition. ASM International, Materials Park, Ohio, USA. December 1990. xxii p843, p846.

[3] 例えば、K. H. J Buschow,　P. G. Van Engen, R. Jongebreur: J. Mag. Mag. Mater. **38** (1983) 1.　（図2-1中の格子定数の数値は、Choeらによる文献[7]の値を表示）

[4]　谷野満：日本金属学会会報、**11** (1972) 203.

[5] G. Le Caer, J. M. Dubois, and J. P. Senateur: J. Solid State Chemistry, **19** (1976) 19.

[6] H.-J. Choe, T. Terai, I. Miyazaki, S. Yamamoto, M. Yonemura, T. Fukuda, T. Kakeshita: ISIJ International, **56** (2016) 1652.

[7] H.-J. Choe, T. Terai, T. Fukuda, T. Kakeshita, S. Yamamoto, and M. Yonemura: J. Magn. and Magn. Mater., **417** (2016) 1.

[8] T. Kimura, F. Kimura, and M. Yoshino: Langmuir, **22** (2006) 3464.

[9] G. Kresse, and J. Furthmuller. Phys. Rev. B, **54** (1996) 11169.

[10] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof: Phys. Rev. B, **77** (1996) 3865.

# 第3章　Fe-PtおよびFe-Pd形状記憶合金の正方晶歪と第一原理計算による評価

## 3.1　緒言

Fe-Pt と Fe-Pd 系合金は強磁性形状記憶合金として注目されており、外部磁場に応答して巨大歪が誘起される性質を持つことから、高速応答性が要求される磁気アクチュエーターやセンサーなどへの応用が期待されている。その巨大歪は、磁場誘起マルテンサイトのバリアント界面の移動に由来する双晶磁歪によるものであり、磁場中で双晶バリアントが再配列する挙動について、詳細に研究されている[1]-[8]。この再配列は、結晶磁気異方性と外部磁場によるゼーマンエネルギーの利得を駆動力として、磁化容易軸が磁場方向に平行なバリアントが優先的に成長することに起因する。そのためには、外部磁場によって双晶バリアント内で回転磁化が起こらないようにするために十分に大きな結晶磁気異方性エネルギーが必要とされ、また、バリアント境界面の易動度が十分に大きいことも重要な要素とされる。こうした双晶磁歪に関わる現象は、合金の規則度 S によってその発現挙動が変化することも詳細に報告されている[9]。

このような工学的関心が高まる以前から、Fe-Pt のマルテンサイト変態挙動は、結晶学的な観点から関心を集め続け、研究対象とされてきた。唯木と清水は、規則化処理した $Fe_3Pt$ の透過電子顕微鏡観察による電子回折図形から、マルテンサイト相が母相の $L1_2$ 型規則格子から Bain 変形により生じた規則構造を持つことを明らかにした[10]。 Dunne と Wayman は、Fe-24.5 at%Pt 合金の M 変態が、不規則合金の場合には非熱弾性型であるのに対して、規則化処理によって熱弾性型に変化すると報告した[11]。さらに、Tadaki と Shimizu は、Fe-24 at%Pt 合金の M 変態に伴う体積変化について X 線回折により調査し、不規則構造である fcc 構造から bcc 構造への非熱弾性型 M 変態時の体積変化は 1.4%の膨張であるのに対して、規則合金の M 相は bct 構造であり体積収縮率が 0.5 % 以内と小さく、熱弾性型 M 変態の要件を満たすとした[12]。

Muto らは、Fe-Pt 合金の組成と規則度を変化させて、fcc→bct(bcc)と fcc→fct の２つの M 変態挙動を X 線回折と透過電子顕微鏡により調べた。Fe-Pt 合金は、**図 3-1** の平衡状態図に示すように、$Fe_3Pt$ を中心組成として、Fe-15 at% ～32 at% の組成域において、約 800 ℃ 以下に $L1_2$ 型規則格子の $\gamma_1$ 相が生成するが、高温からの急冷処理によって不規則状態を室温に準安定に持ちきたすことが可能である。Muto らは、この完全不規則 Fe-Pt 合金(22.6-26.5 at%Pt )について、fcc→bcc　fcc→bct 変態の Ms 点を相図に表示し、２つの変態は独立であって競合するものと結論付けた[13]。そのマルテンサイト変態についての相図（**図 3-2**）によれば、完全不規則合金では、25-25.5 at%Pt を境に、低 Pt 側では bcc が安定であり、高 Pt 側では bct の M 変態が起きる。また、fct 構造の M 変態が狭い組成範囲で起こるが液体窒素温度に近い低温なので正確に検出できず、破線で推定線が記されている。この報告の中では、fct マルテンサイトは、電子顕微鏡の薄膜試料にのみ見出されている。Muto らは、一方で、規則化処理した $Fe_3Pt$(25 at%Pt )の fct マルテンサイトについては、電気抵抗曲線から測定した fct の Ms 点(101 K )と bct の Ms 点(47 K )の間の 78K における低温 X 線回折により観測に成功している[14]。

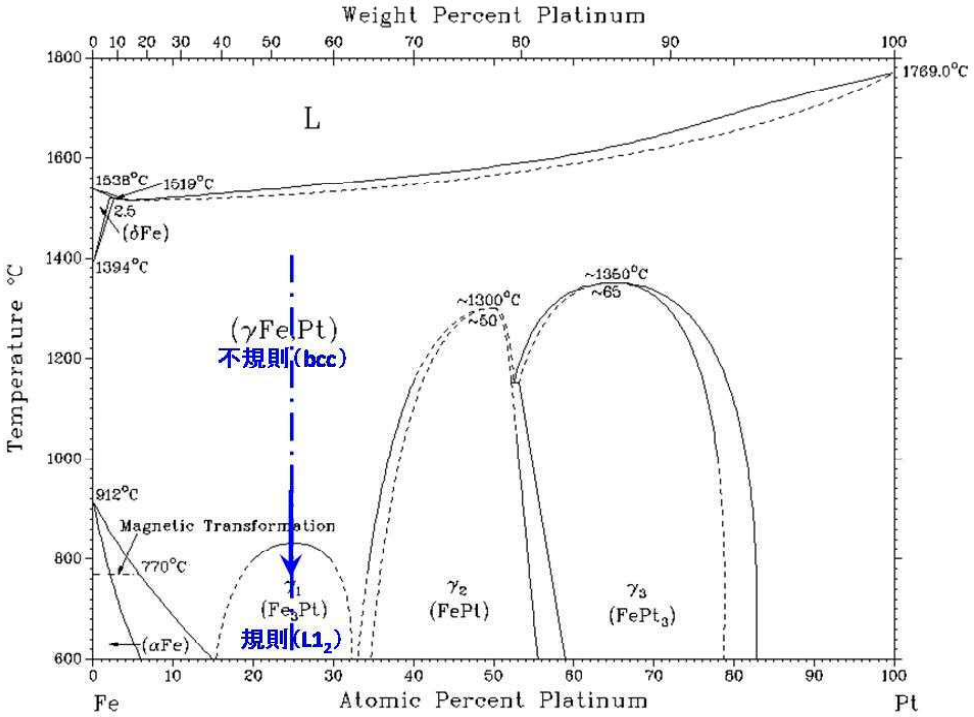


図 3-1：Fe-Pt ２元系平衡状態図　[15]　(Massalski 編)

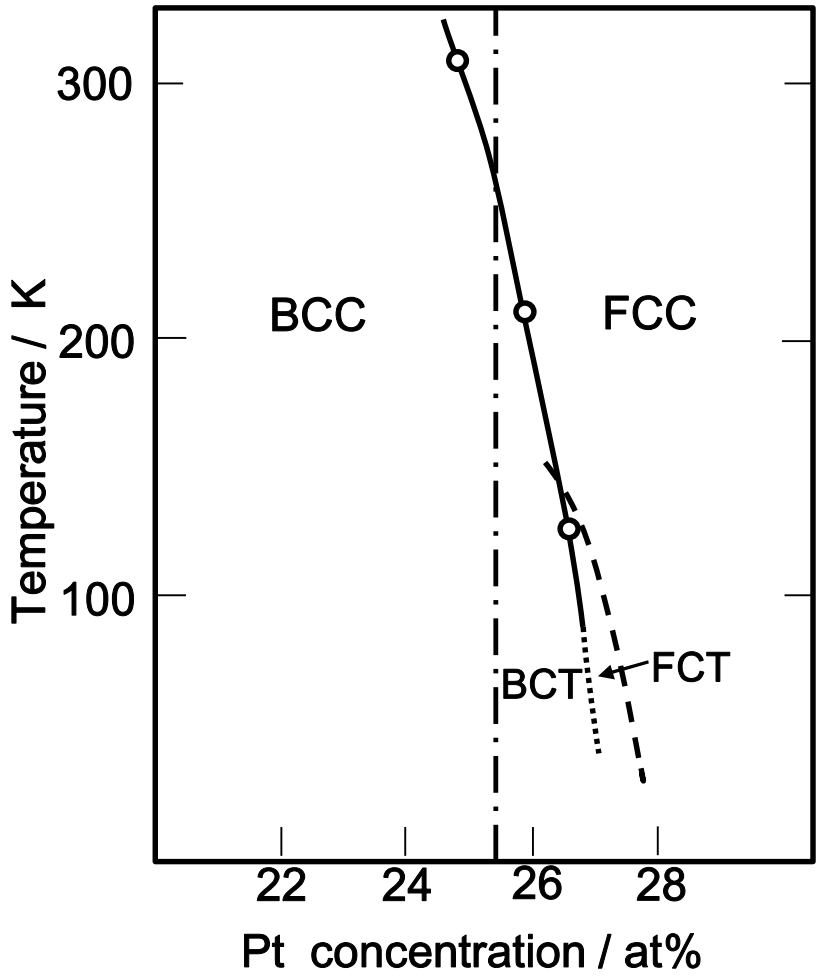


図 3-2：不規則型 Fe-Pt２元系合金におけるマルテンサイト変態の相図［13］（Muto ら）

ここで、$Fe_3Pt$ の fcc から fct へのマルテンサイト変態は規則合金の場合、Structur-Bericht 記号では、立方晶の $L1_2$ 型から正方晶の $L6_0$ 型への構造変化である。この M 変態の際には、正方晶への構造変化の際に格子定数が連続的に変化することが Sakamoto ら[1]や M. Yamamoto ら[16][17]により報告されており、二次的な構造相変態の特徴が現れる。T. Yamamoto らは、その起源を明らかにするために、完全規則構造の $Fe_3Pt$ の全エネルギーを電子状態計算で求め、*c/a* と単位胞体積の関数として解析した[18]。計算には、full potential linearized augmented plane wave plus local orbitals (L/APW+lo)法による計算コード WIEN2K が用いられ、一般密度勾配近似（GGA; PBE）による交換相関ポテンシャルが使用された。全電子法のフルポテンシャルではなく、マフィンティン近似がなされている。この計算の結果、特定の単位胞体積の $c/a = 0.85$ 近傍にエネルギーの極小を見出し、正方晶が安定に存在し得ることを示した(**図 3-3**)。その原因について、規則度の低下とバンド・ヤーン・テラー効果の観点から次のように考察している。つまり、規則度の低下に伴って最近接原子の組合せが Fe-Pt から Fe-Fe と Pt-Pt に置換されると、$L1_2$ 型構造のバンド構造におけるフェルミエネルギー直下の電子状態が分裂し、これが正方晶歪の原因となっていると説明した（**図 3-4**）。Muto らが報告した $Fe_3Pt$ の fcc から fct への M 変態の内、規則型の場合[13]については、第一原理計算による検証が進展したといえる。一方で、不規則型の $Fe_3Pt$ についての検証は未だ十分になされておらず、$Fe_3Pt$ のマルテンサイト変態と正方晶歪の起源について、より詳細に明らかにするためには、不規則化した構造の電子状態計算が必要である。

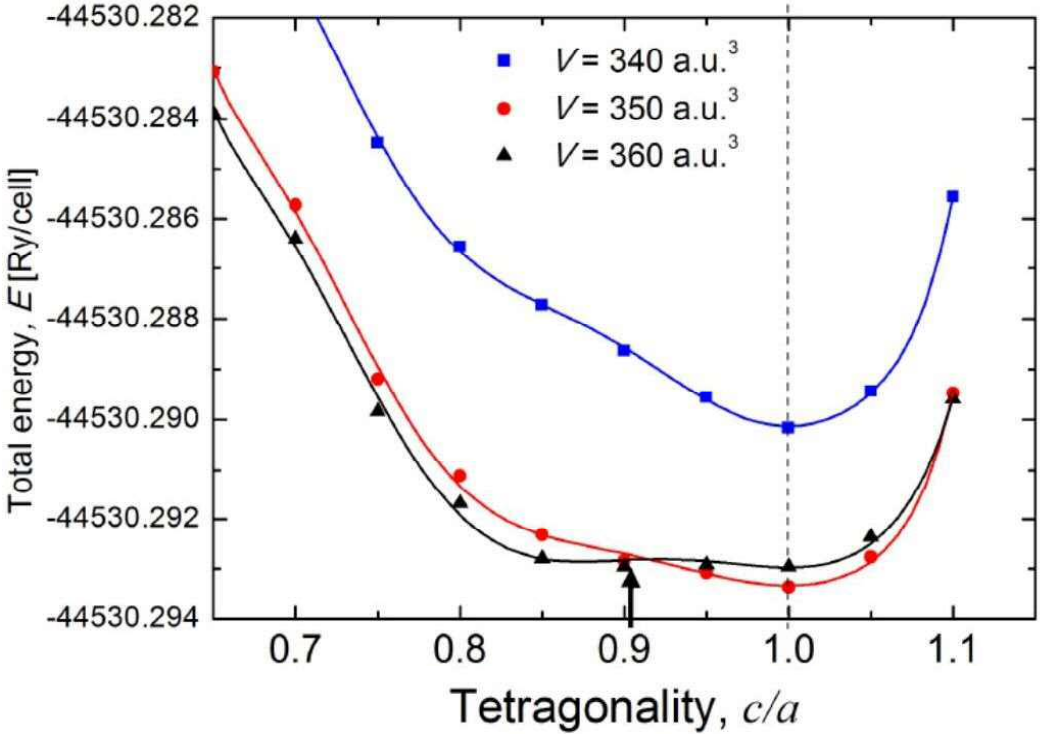


図 3-3：$Fe_3Pt$ 規則合金の全エネルギーの *c/a* 依存性 [18] （T. Yamamoto ら）

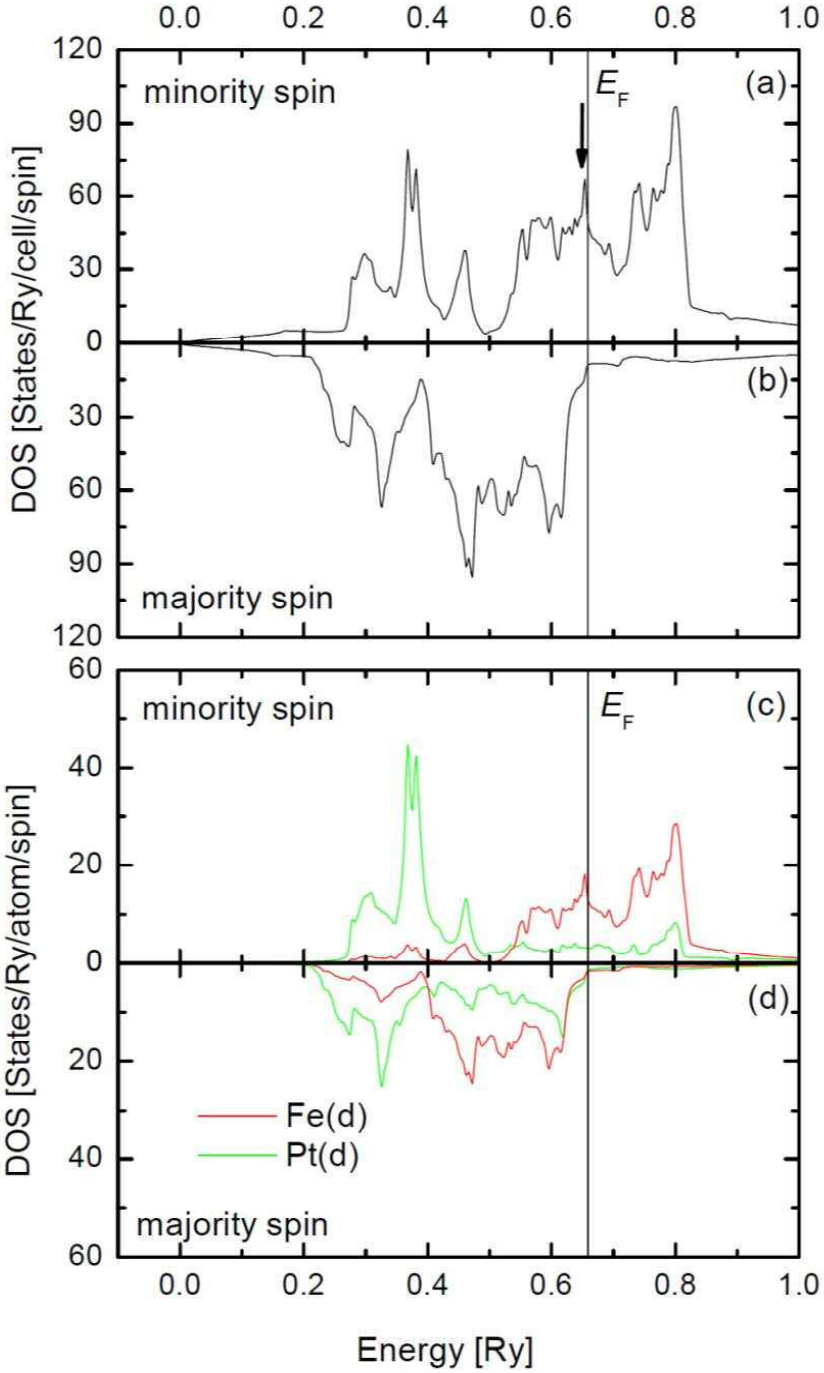


図 3-4：$Fe_3Pt$ 規則合金の状態密度 [18] (T. Yamamoto ら)

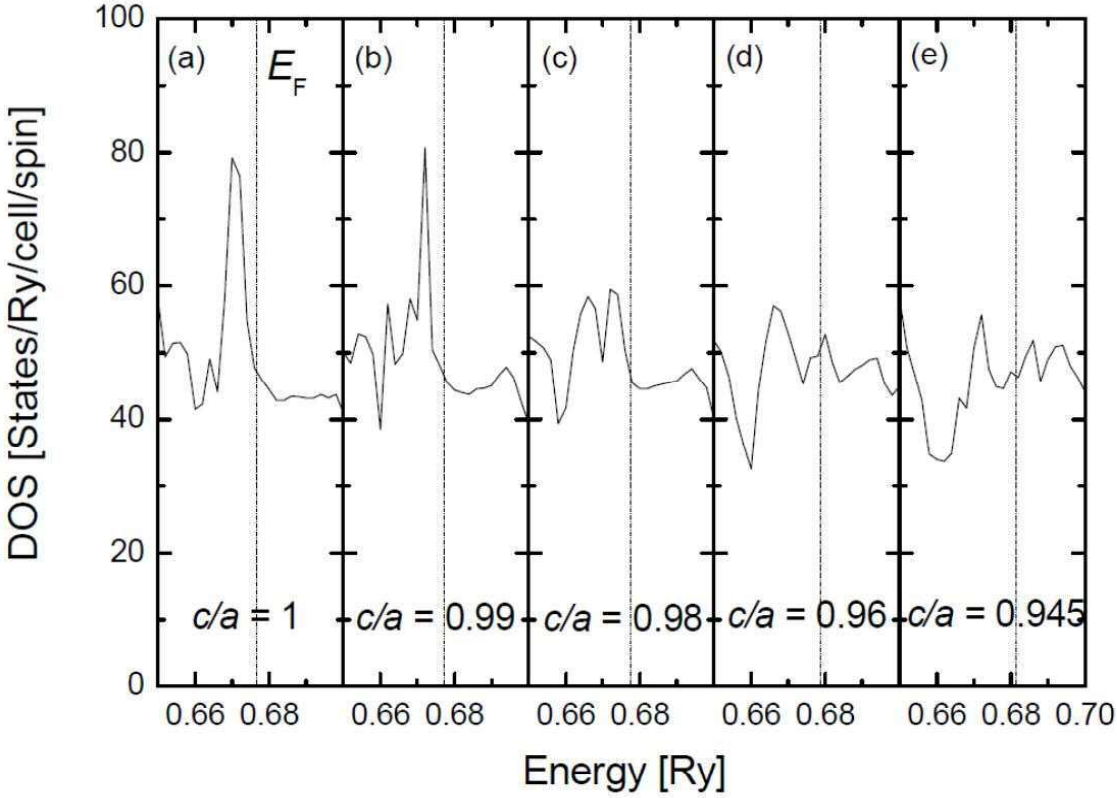


図 3-5：$Fe_3Pt$ 規則合金の状態密度の *c/a* 依存性 [18] （T. Yamamoto ら）

これまでに述べた Fe-Pt 合金と同様に、Fe-Pd 合金についても、そのマルテンサイト変態挙動について、多くの先行研究がある。**図 3-6** の平衡状態図に示すように、Fe-Pd 合金には、$Fe_3Pt$ に対応する相は存在しない。Oshima[19]は、Fe-23.6～30.6 at%Pd 合金のマルテンサイト変態挙動について光学顕微鏡、電子顕微鏡や X 線回折を用いて調査し、Ms 点以下では、fct マルテンサイト変態の正方晶歪が増大し、*c/a* = 0.92 の極小値からは、さらに fct マルテンサイト相は bct マルテンサイト相に、非熱弾性型マルテンサイト変態を起こすと報告した。しかしながら、これに先行する Matsui ら[20]による研究では、Fe-29～33 at%Pd 合金のマルテンサイト変態挙動をX線回折によって調べたものの、fct-bct マルテン

サイト変態は見いだされていない。Foos ら[21]は、fct-bct マルテンサイト変態の存在を報告したが、fct 相を bct マルテンサイト相の遷移的相あるいは前駆現象と捉え、独立したマルテンサイト相であるとは解釈しなかった。こうした多様なマルテンサイト変態挙動が報告されたことから、Sugiyama ら[22]は系統的な研究が必要と考え、Fe-23.6～31.8 at%Pd 合金におけるマルテンサイト変態挙動について光学顕微鏡、電子顕微鏡や X 線回折を用いて詳細に調査した。その結果、マルテンサイト変態点の組成依存性を明らかにした（**図 3-7**）。*Ms* 点は、Pd 濃度に非常に敏感であり、Fe-30～31 at%Pd 近傍の狭い組成範囲において、fct→bct から fcc→fct マルテンサイト変態に変化することが光学顕微鏡による結果から、実験的に示された。

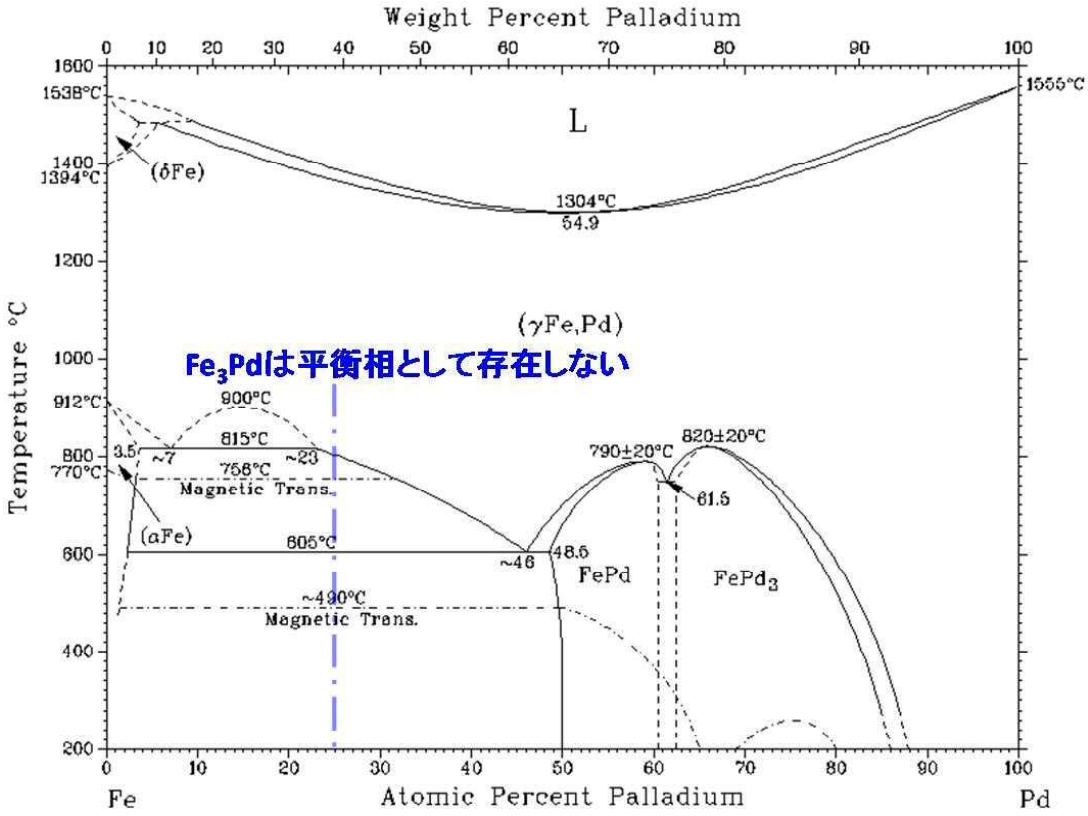


図 3-6：Fe-Pd 2 元系平衡状態図　[23]　(Massalski 編)

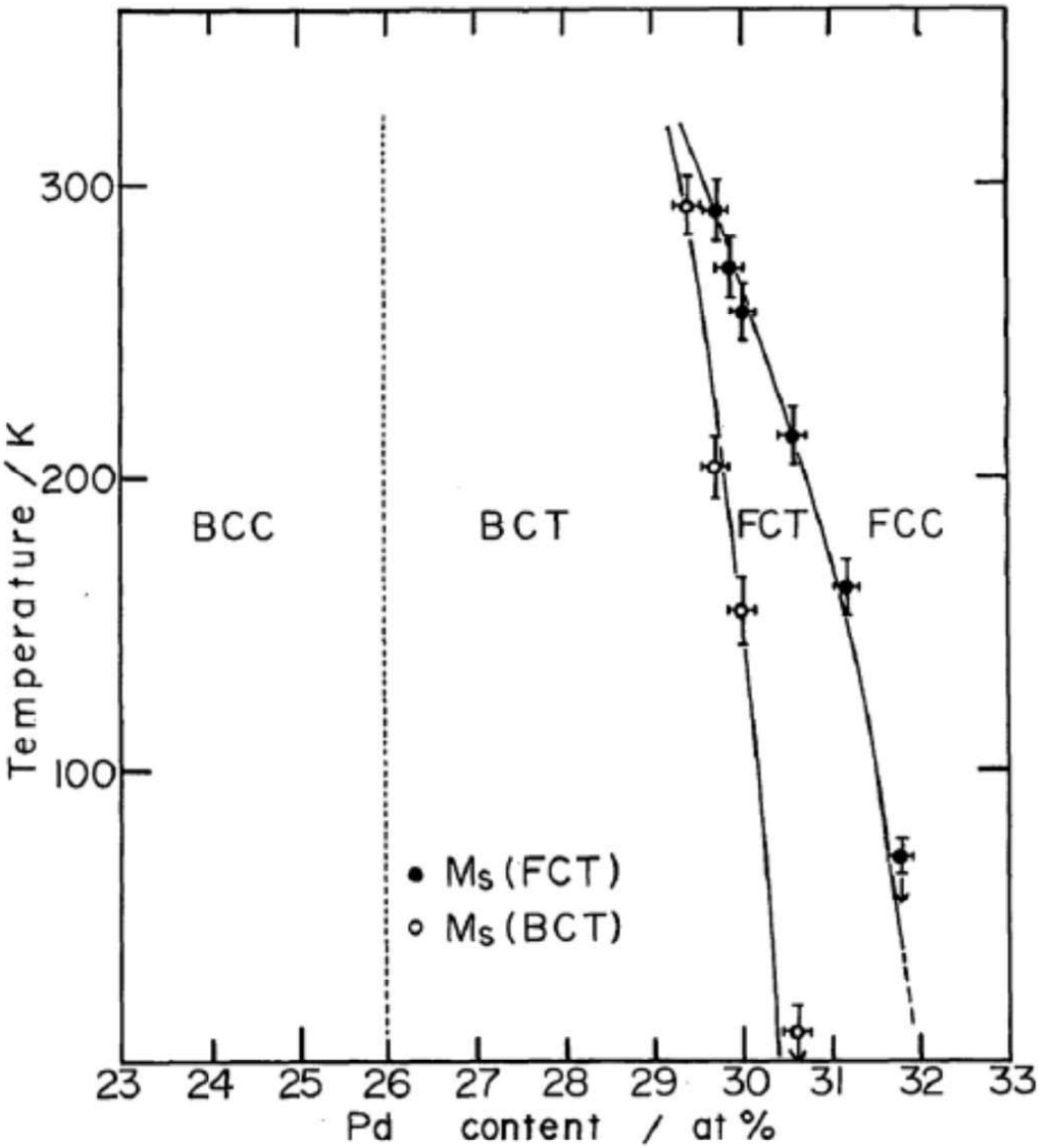


図 3-7：不規則型 Fe-Pd２元系合金におけるマルテンサイト変態の相図 [22] (Sugiyama ら)

Fe-Pd 合金のマルテンサイト変態についても、特に格子歪や構造安定性に着目した第一原理計算による研究事例が、いくつか報告されている。

Stern ら[24]は、強磁性形状記憶合金としての $Fe_3Pd$ 合金の磁歪を最大化するためには、規則構造の fct マルテンサイト相を得ることが重要であるにもかかわらず、実験的に得られる安定相は bct 相であり、fct 相を得るためには急冷が必要とされるものの規則度が低下するために磁歪の性能が小さくなるという困難に対して、規則化 fct 相を得るための知見を示した。具体的には、$Fe_3Pd$ 合金の電子構造と規則化エネルギーの関係性の観点から、第一原理計算により fct 構造のマルテンサイト相の $c/a$ の変化挙動について明らかにした。彼らは、Layered-Koringa-Kohn-Rostoker (LKKR) 法[25]により、規則相と不規則相のエネルギー差を評価した結果、$c/a$ = 0.936 を境としてその値が小さい領域で不規則構造が安定化し、逆に $c/a$ が大きい領域では規則構造が安定化することを示した (**図 3-8**)。また、$c/a$ = 1.0（規則相に対応）と $c/a$ = 0.92（不規則相に対応）の場合について状態密度（DOS）を比較して、後者ではフェルミエネルギー（$E_F$）近傍でマイノリティバンドのピークが分裂する計算結果を示し、この挙動が Fe の 3d バンドによってもたらされるヤーン・テラー効果によって立方晶構造の回転軸方向の対称性が破れるためであることを指摘した（**図 3-9**）。

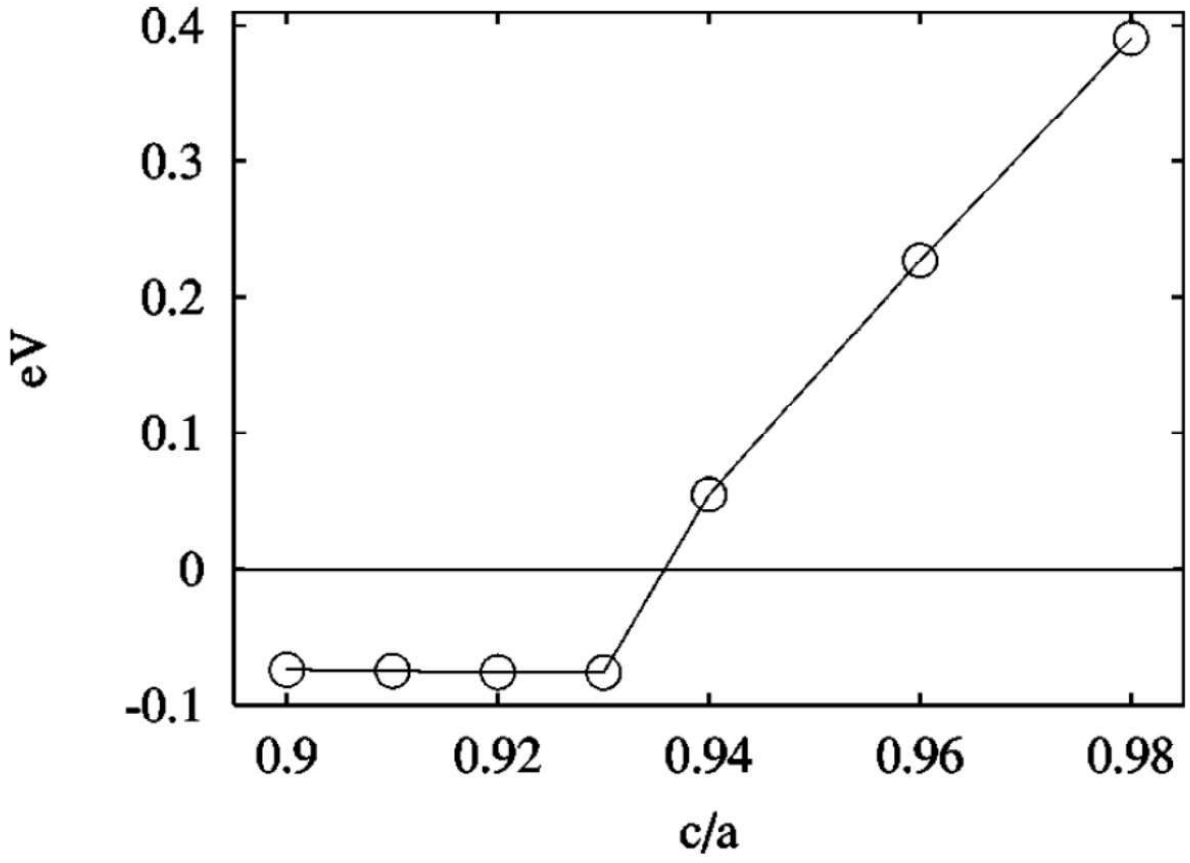


図 3-8：$Fe_3Pd$ 合金の規則／不規則状態のエネルギー差の *c/a* 依存性 [24] (Stern ら)

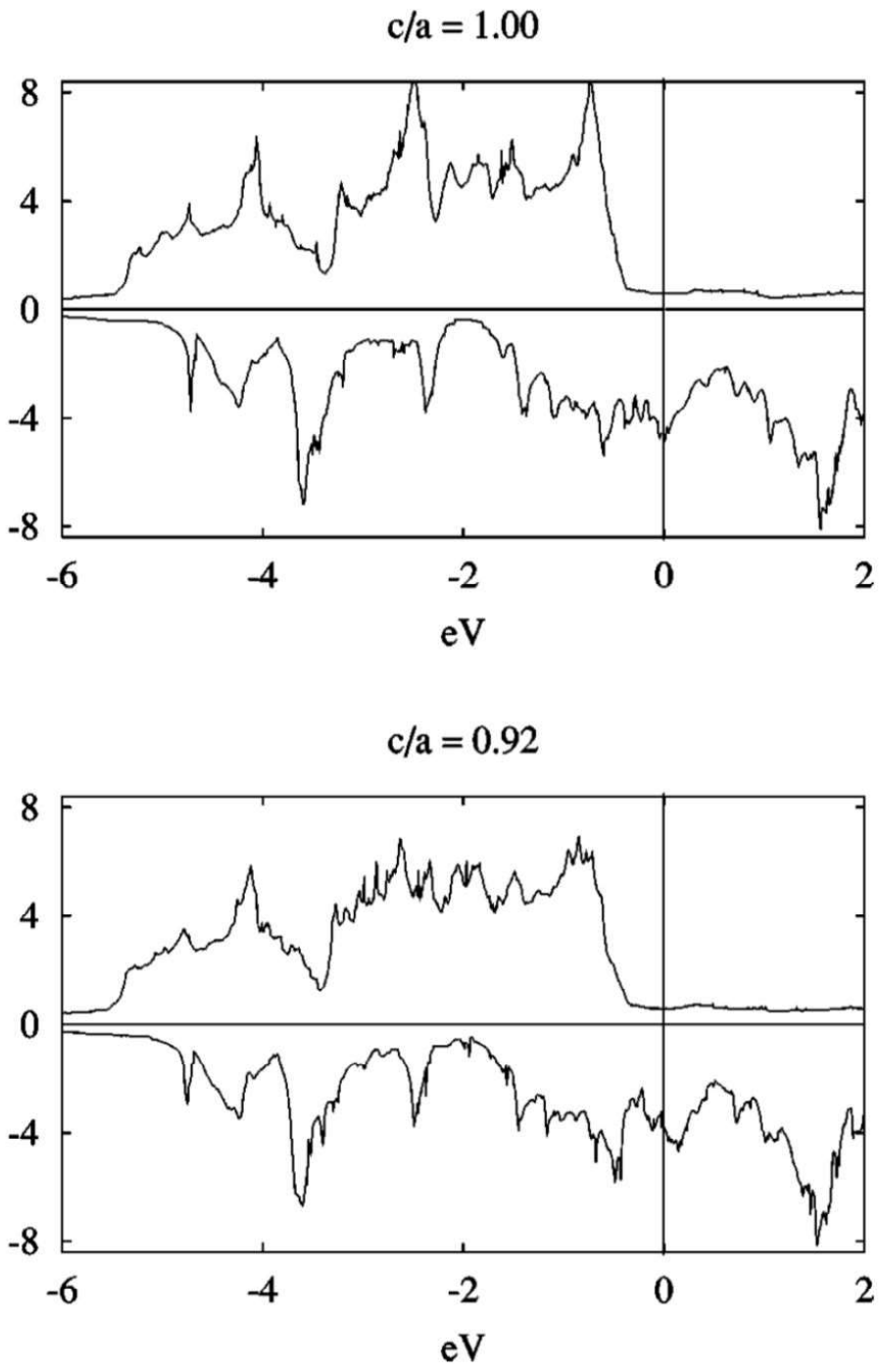


図 3-9：$Fe_3Pd$ 合金の状態密度　上：$c/a$ = 1.0,　下：$c/a$ = 0.92　[24]（Stern ら）

Opahre ら[26]は、Fe-Pd 合金に発生する正方晶歪の起源について、ヤーン・テラー効果の観点から研究した。彼らは、Fe-Pd 合金の fct マルテンサイト相の *c/a* が磁気形状記憶効果を支配する要因として、次の 2 つの要素を挙げた。

(1) 双晶バリアントが完全に配列した場合に、最大歪が、$\varepsilon = \Delta \ell / \ell = |1 - c/a|$ で与えられること。

(2) ブロッキング応力を支配する結晶磁気異方性エネルギーが、*c/a* に著しく依存すること。

このため、正方晶歪の背後に潜むメカニズムを理解することが、磁気形状記憶効果を改善するための合金開発に重要であると指摘している。彼らは、$Fe_xPd_{100-x}$(50<x<85)不規則合金の電子構造を、フルポテンシャル（full potential local orbital; FPLO[27]）の局所スピン密度近似（local spin density approximation; LSDA, PW[28]）による密度汎関数（DFT）に基づき、不規則構造のモデル化には CPA[29][30]を組み入れて計算した。その結果、$Fe_{80}Pd_{20}$ 合金のベインパスにおいて、全エネルギー曲線が *c/a* = 0.875 に局所的な極小値を持つことから、準安定 fct 相の存在を示唆した（**図 3-10**）。実際に fcc-bcc の相変態が観測される $Fe_{70}Pd_{30}$ 合金の体積の実験値に近い条件のもとでは、彼らの計算では Fe の濃度が実験値よりも高い $Fe_{80}Pd_{20}$ 合金で fcc-bcc 相変態が見出されている。fct マルテンサイト相の起源については、状態密度（DOS）計算から検討された（**図 3-11**）。図中には個別には示されていないが、フェルミエネルギー近傍の状態密度は、Pd の 4d 軌道よりも Fe の 3d 軌道の状態密度の寄与が大きい。fcc 構造のオーステナイト相では、Fe の 3d 軌道のマジョリティスピンの状態はフルに満たされているが、マイノリティースピンの状態は、部分的に占有されている。一方。fct マルテンサイトにおいては、このマイノリティースピンの状態密度のピークが分裂しており、フェルミエネルギーの前後に位置しており、ヤーン・テラー効果の発現が示唆されるとしている。

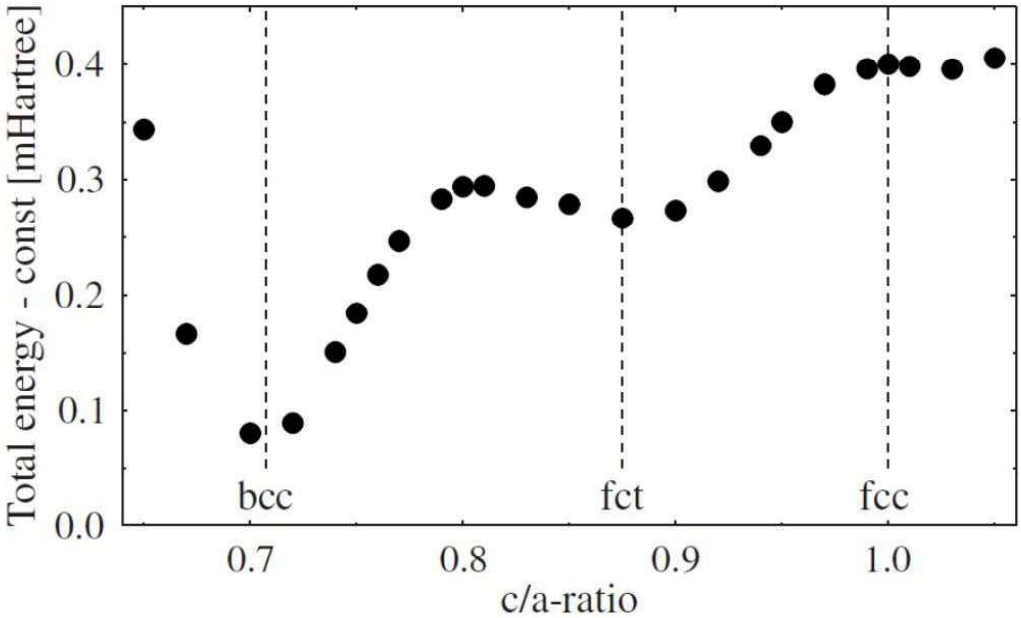


図 3-10：$Fe_{80}Pd_{20}$ 合金のトータルエネルギーの *c/a* 依存性　[26] Opahre ら

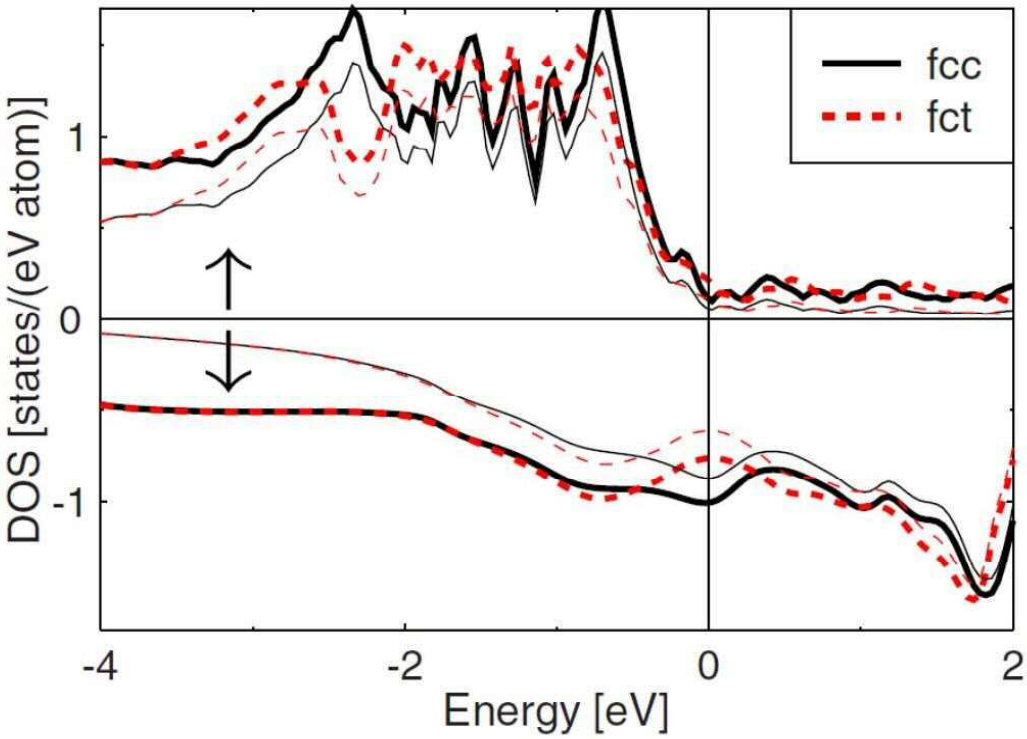


図 3-11：$Fe_{80}Pd_{20}$ 合金の fcc および fct 構造における状態密度　[26] Opahre ら

Gruner らは、$Fe_3Ni$、$Fe_3Pd$ および $Fe_3Pt$ の規則合金の格子動力学と構造安定性について密度汎関数理論によって研究した[31]。具体的には、projector augmented wave (PAW) 法と一般化密度勾配近似（generalized gradient approximation; GGA, PW91 および PBE）を組み入れて、第一原理計算プログラムの VASP により、電子構造を計算した。その結果、基底状態の構造として実験的に合致したのは、$Fe_3Pt$ の fcc 構造（$L1_2$ 規則相）のみであった。Gruner らは、さらに、不規則構造の Fe-Pd 合金の構造安定性について局所的な格子歪の観点から、第一原理計算により調べた。彼らは、不規則構造を設定するモデルとして、最低で 108 個の巨大なスーパーセル中に構成原子（Fe と Pd）をランダムに配置し、密度汎関数計算には PAW と GGA を組み入れた VASP を用いて電子構造を計算した。特に、磁気歪特性に優れるとされる $Fe_{70}Pd_{30}$ の組成に近い $Fe_{68}Pd_{32}$ 合金の計算結果に注目する。彼らの解析によれば、格子歪場を介して伝わる長範囲の弾性相互作用をあらわにするためには 108 個の超格子モデルではサイズとして不十分なため、$L1_2$ 構造の中の単純立方格子の 5×5×5 倍に相当する、500 個の原子（Fe が 360 個と Pd が 140 個）のスーパーセルを設定して、$Fe_{68}Pd_{32}$ 合金における、Fe-Fe、Fe-Pd および Pd-Pd についての二体分布関数を求めた（**図 3-12**）。図中には、全体の 2 体分布関数と、それを構成する Fe-Fe、Fe-Pd および Pd-Pd 原子対の 2 体分布関数が示されている。この中で、Fe-Fe 原子対の最近接原子間距離の分布に注目すると、ブロードなピークが 3 つにスプリットしている。彼らはその要因として、規則構造中に 8 面体構造の Fe クラスターが存在し、その 8 面体構造中の 3 種類の最近原子対間の距離が異なるものが存在すると考え、斜方晶歪が現れていると解釈した。そして、この不規則構造中の Fe クラスターによる緩和が正方晶歪の要因として働いている可能性を示唆した。同じ $Fe_{68}Pd_{32}$ 不規則合金の 108 個のスーパーセルモデルによる状態密度の計算結果（**図 3-13**）からは、fcc 構造の原子位置を緩和することによって、フェルミレベル近傍に存在するマイノリティスピンの状態密度が低エネルギー側にシフトし、その変化のほとんどが Fe の寄与によるものであるとしている。しかしながら、この変化挙動も含めて基底状態の計算結果からは、ベインパスに沿った磁気構造の顕著な変化は予測できなかったと結論付けており、有限温度における磁気励起を考慮に入れる必要があると指摘している。

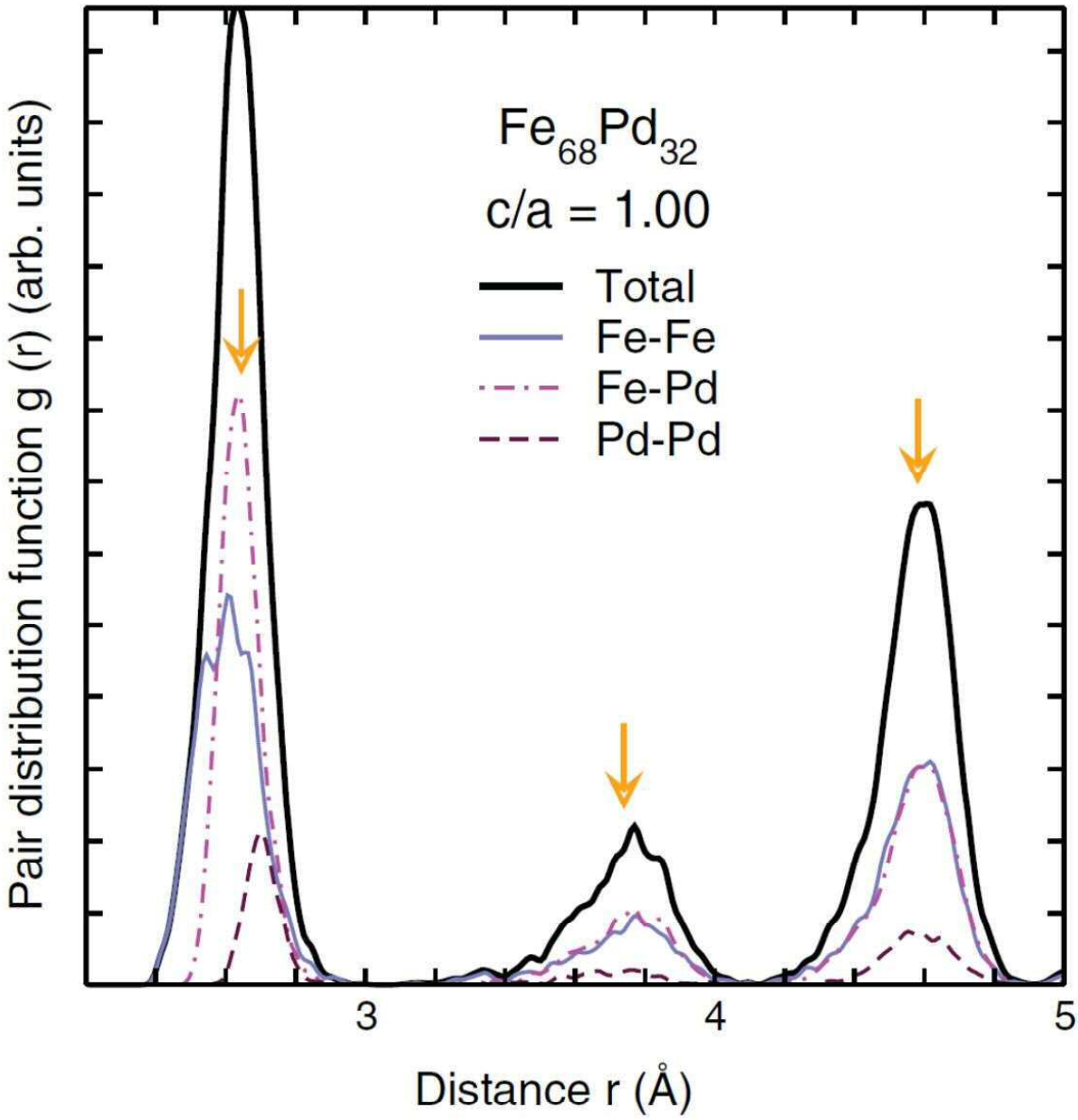


図 3-12：$Fe_{68}Pd_{32}$ 合金の各原子対の 2 体分布関数　[31] Gruner ら

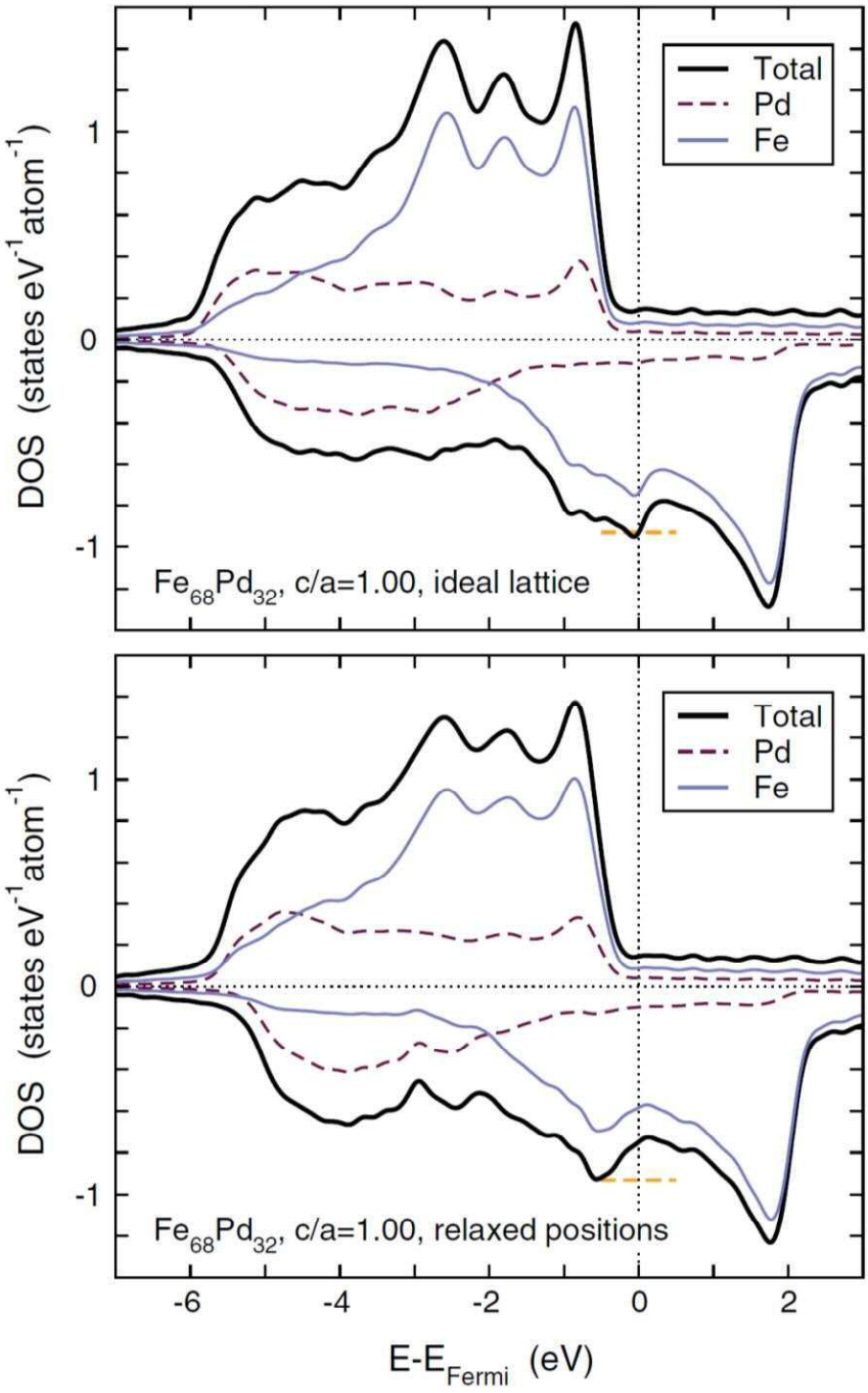


図 3-13：$Fe_{68}Pd_{32}$ 合金の状態密度　上：格子緩和前　下：格子緩和後　　[31] Gruner ら

以上に述べたように、先行研究では、Fe-Pt と Fe-Pd 強磁性形状記憶合金について、それぞれ、特に正方晶歪の要因に関する構造安定性の観点から、様々なアプローチにより実験と第一原理計算による解析がなされている。しかしながら、正方晶歪の電子構造的な解釈について統一的な見方が確立したとは言い難い。特に、第一原理計算によるアプローチについては、計算に用いる手法の違いや構造モデル設定の考え方、また交換相関相互作用に基づくポテンシャルの近似法の選択等によって、その結果に影響が現れると考えられ、精度を高めるための検討が依然として必要な状況にあると考える。先行研究の中でも、不規則構造の Fe-Pt と Fe-Pd 合金については特に、マルテンサイト変態の電子構造的な観点からの理解が十分なレベルに達したとは言い難い。

こうした認識のもと、本研究では、置換型の不規則構造をシミュレートするために、不規則合金の計算が可能な Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation (KKR-CPA) 法 [32] を用いて Fe-Pt および Fe-Pd 合金の電子状態を計算した。また、マルテンサイト変態にともなう正方晶歪に及ぼす僅かな全エネルギーの変化を捉えて精密に議論するためには、精度の高い結晶場ポテンシャルを使う必要がある。このため、フルポテンシャルの KKR 法（FP-KKR）[33]が実装された、MACHIKANEYAMA2002[34]の計算パッケージを使用した。本研究では、強磁性状態の不規則構造の $Fe_{1-x}Pt_x$ と $Fe_{1-x}Pd_x$ モデルを用いて組成を変化させ、設定したそれぞれの組成について fcc 構造の格子定数を最適化した。その上で、fcc 構造のユニットセルの体積を固定して、ベインパスに沿って、全エネルギーを計算した。

本研究は、これらのアプローチによって、Fe-Pt および Fe-Pd 合金の基底状態がどのように変化するかを明らかにすることによって、電子構造の観点から正方晶歪の起源について知見を得ることを目的とする。

## 3.2　方法

### 3.2.1　第一原理計算コード：KKR-コヒーレントポテンシャル近似法 (Korringa-Kohn-Rostoker Coherent Potential Approximation; KKR-CPA)

KKR法は、J. Korringa, W. Kohn, N. Rostokerらにより考案された全電子計算法であり、密度汎関数法の局所密度近似(LDA)あるいは一般化密度勾配近似(GGA)を交換相関相互作用ポテンシャルの記述に取り入れた第一原理電子状態計算により、金属や半導体、化合物などの電子状態を計算することが可能である。KKR法では計算手法の基礎にグリーン関数が用いられ、高速、高精度、コンパクト性などの特徴を持つ全電子計算手法として活用性が高い。さらに、コヒーレントポテンシャル近似(Coherent Potential Approximation; CPA)を組み込んでいるため、通常の規則結晶だけでなく、不純物系や不規則置換合金、混晶といった不規則系を取り扱うことができる。加えて、本研究ではマルテンサイト変態にともなう僅かな全エネルギーの変化を捉えて精密に議論するために、さらに精度の高い結晶場ポテンシャルを必要とする。このため、フルポテンシャルのKKR法（FP-KKR）[33]が実装された、MACHIKANEYAMA2002[34]の計算パッケージを使用した。このFP-KKRは、Oguraらによって開発された方法であり、電子密度の異方性に影響を受けるような計算に効果を発揮することが期待される。Oguraらは、固体における局所的な電子の挙動を取り扱う上で、電子密度の異方性を織り込んだ信頼性の高い方法が必要とされることを背景に、電子構造を計算するための理論的方法の改善に取り組んだ。その結果、ポテンシャルの非球形部分を正確に波動関数に織り込むこと等によって、より信頼性の高い電子密度の異方性の記述を実現し、フルポテンシャル法をKKR法に実装することに成功した[33]。

既に述べたように、交換相関相互作用のポテンシャルを記述するための近似法には、代表的な方法として、局所密度近似法(local density approximation; LDA)と一般化密度勾配近似法（general gradient approximation; GGA)があるが、本研究では3d遷移金属であるFeを多く含有する合金を取り扱うため、GGA法を用いた。LDA法の問題点としては、3d遷移金属の凝集エネルギーを10%程度大きく見積もってしまうこと、さらに深刻な問題点とし

て、Feの基底状態としてのbcc強磁性相が正しく再現できず、hcp非磁性相が基底状態として現れることが指摘されている[35]。特にFe単体の問題については、GGAを採用することによって、(1)LDAよりも原子間距離が大きくなること、(2)磁気エネルギーの利得が顕著に大きくなることが、Asadaらによって検証されている[35]。このため、特にFeの含有率の高い合金を取り扱う場合には、LDAではなくGGAを採用することが必須要件とされている。

### 3.2.2　Fe-Pt合金およびFe-Pd合金のモデル

Fe-Pt合金については、平衡状態図上、準安定相として存在する$Fe_3Pt$の組成を中心に、$Fe_{1-x}Pt_x$（x = 0.24, 0.25 および 0.26）の各組成を計算対象とし、規則度 S = 0 として、トータルエネルギーを*c/a*の関数として求めた。ただし、$Fe_{75}Pt_{25}$ (x = 0.25; $Fe_3Pt$) については、規則度Sの影響を知るために、S = 0, 0.5 および 1.0 の場合について、同様にトータルエネルギーを計算するとともに、3d-Feと5d-Pt軌道の状態密度を計算した。

Fe-Pd合金については、磁歪特性に優れる$Fe_{70}Pd_{30}$合金の組成に注目し、$Fe_{1-x}Pd_x$（x = 0.25, 0.27, 0.29, 0.31 および 0.33）の各組成を計算対象とし、規則度 S = 0 の場合についてトータルエネルギーを求めた。ただし、$Fe_{75}Pdt_{25}$ (x = 0.25; $Fe_3Pd$) については$Fe_3Pt$の場合と同様に、S = 0,　0.5 および 1.0 について、トータルエネルギーと、3d-Feと4d-Pd軌道の状態密度を計算した。

### 3.2.3　計算条件

フルポテンシャル-KKR-CPA法（FP-KKR-CPA）法における計算条件は以下のとおりである。

(1) lmax = 6：（ℓ：方位量子数）×（m：磁気量子数）
（ただし、比較のために実施したマフィンティン近似を組み込んだKKR法による計算では、lmax = 4とした）

(2) energy mesh = 65

(3) number of k-points = 550 (in 1st-Brillouin zone)

(4) 置換型の不規則格子の取り扱いは、coherent potential approximation(CPA)に基づく[33]。　シングルサイト近似であり、局所環境効果は考慮しない。

(5) 強磁性状態を考慮

計算手順は以下のとおりである。

ｉ）　$Fe_{1-x}Pt_x$（x = 0.24, 0.25 および 0.26）と、$Fe_{1-x}Pd_x$（x = 0.25, 0.27, 0.29, 0.31 および 0.33）の各組成について、格子定数を、fcc構造で最適化。

ⅱ）fcc構造のユニットセルの体積を固定し、ベインパスに沿って全エネルギーを計算する。

## 3.3　結果および考察

### 3.3.1　Fe-Pt合金の構造安定性評価

$Fe_{1-x}Pt_x$（x = 0.25）についてトータルエネルギー差を計算した結果を、図3-14に示す。規則度は S = 0 に設定し、*c/a* は0.6～1.1まで0.025刻みで変化させた。*c/a* =1と、*c/a* =$1/\sqrt{2}$が、それぞれ、fcc構造とbcc構造に対応する。x = 0.25では、*c/a* に対するエネルギー曲線から、fcc構造（*c/a* = 1）の他に、bcc構造（*c/a* = $1/\sqrt{2}$）と、fct構造（*c/a* ～0.93）にもエネルギー極小が現れており、$Fe_3Pt$では、不規則構造の正方晶が準安定に存在し得る。この結果は、前節に示したMutoらのマルテンサイト変態の組成依存性（図3-2）のFe-25 at%Pt 近傍に、fcc→bcc変態の存在が示されることと整合する。また、fcc構造のオーステナイト相からベインパスに沿って、fct構造を経由してbcc構造のマルテンサイト相に変態することが、第一原理計算の結果からも支持されるものである。FP-KKR法による計算によって、この合金系のベインパスに沿った複雑なエネルギー変化が明らかとなった。比較のために、交換相関相互作用の近似法にマフィンティンポテンシャルを用いたKKR法による計算では、*c/a* ～ 0.93 近傍のfct構造のエネルギー極小は現れなかった（図3-15）。両計算結果のエネルギー曲線の間には、*c/a* ～ 0.71 近傍で最大で50meV程度の差が認められることから、第一原理計算の精度としては、十分に有意差が認められる。これらの結果から、フルポテンシャル法を採用して交換相関相互作用の近似精度を向上させたことによって、実験で観測された変態挙動を再現することに成功したと考えられる。

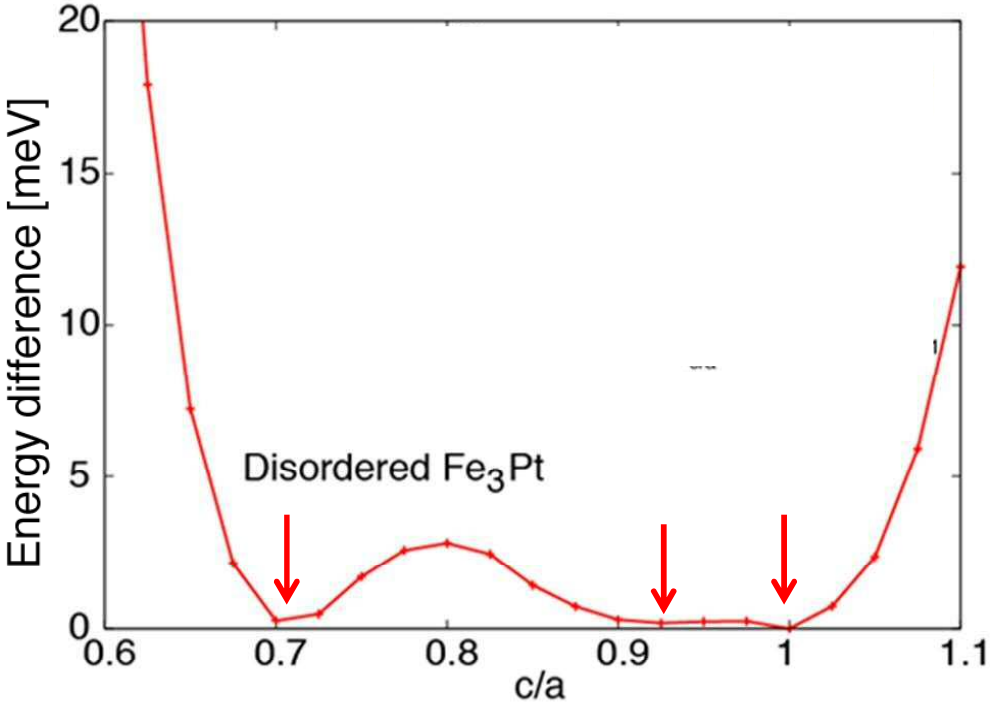


図 3-14：$Fe_3Pt$ 不規則合金のトータルエネルギー差の *c/a* 依存性（FP-KKR-CPA）
（矢印は、エネルギー極小値を示す）

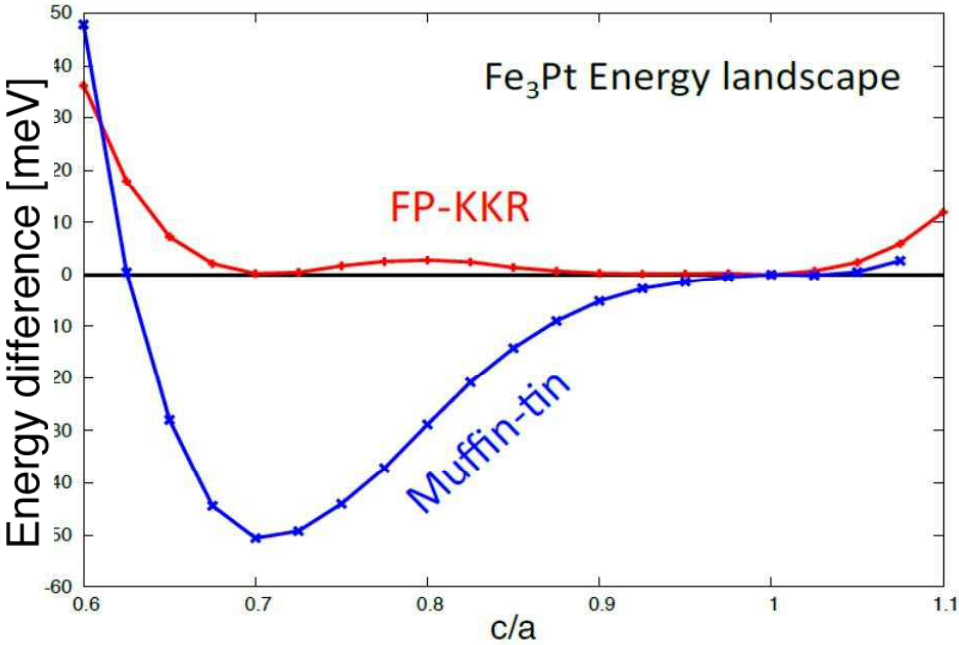


図 3-15：$Fe_3Pt$ 不規則合金のトータルエネルギー差の *c/a* 依存性
（FP-KKR-CPA 全電子法と muffin-tin 近似の比較）

図3-16に、不規則構造(S = 0)の$Fe_{1-x}Pt_x$ (x = 0.24 および 0.26) について、FP-KKR-CPA法を用いて計算した全エネルギー差の*c/a*依存性を、先の x = 0.25 の結果と合わせて示す。最も安定な構造はfcc(bcc)であり、それぞれ x = 0.26 (x = 0.25)であった。既に述べたとおり、x = 0.25では、*c/a* ～ 0.93 近傍も含めて３つのエネルギー極小値が現れ、bccとfccの２つのエネルギー極小値に加えて、準安定なfct構造が存在する。図に示すように、*c/a* ＝1 と 0.8 の間に見られるエネルギー変化は小さく、この系が正方晶歪の変形モードに対して軟化しやすい傾向を示唆するものである。

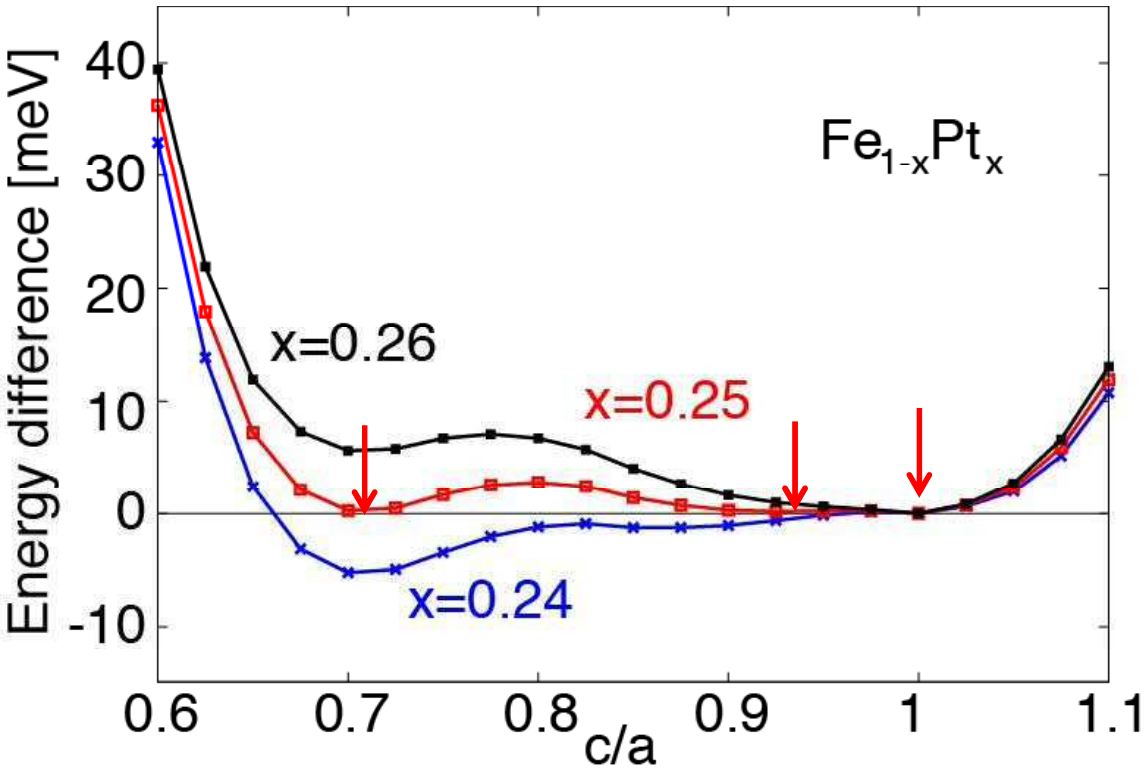


図 3-16：Fe-Pt 不規則合金 $Fe_{1-x}Pt_x$（S = 0, x = 0.24, 0.25, 0.26）の
トータルエネルギー差の *c/a* 依存性

**図3-17**に、$Fe_3Pt$（$Fe_{1-x}Pt_x$：x = 0.25）の規則度Sを、S = 0, 0.5 および 1.0 に変化させたときの全エネルギー差の*c/a*依存性を示す。規則度が高いほど、fcc相がより安定化することが分かる。特に、完全規則化した（S = 1：$L1_2$規則構造）状態では、bcc相が不安定な一方で、*c/a* = 0.85 ～ 1.0 の間でエネルギー曲線が平坦化しており、この点は、T.Yamamotoらが行ったマフィンティン近似を用いたL/APW-lo法(コード：WIEN2K)による計算結果（**図3-3**：[18]）とも整合する。

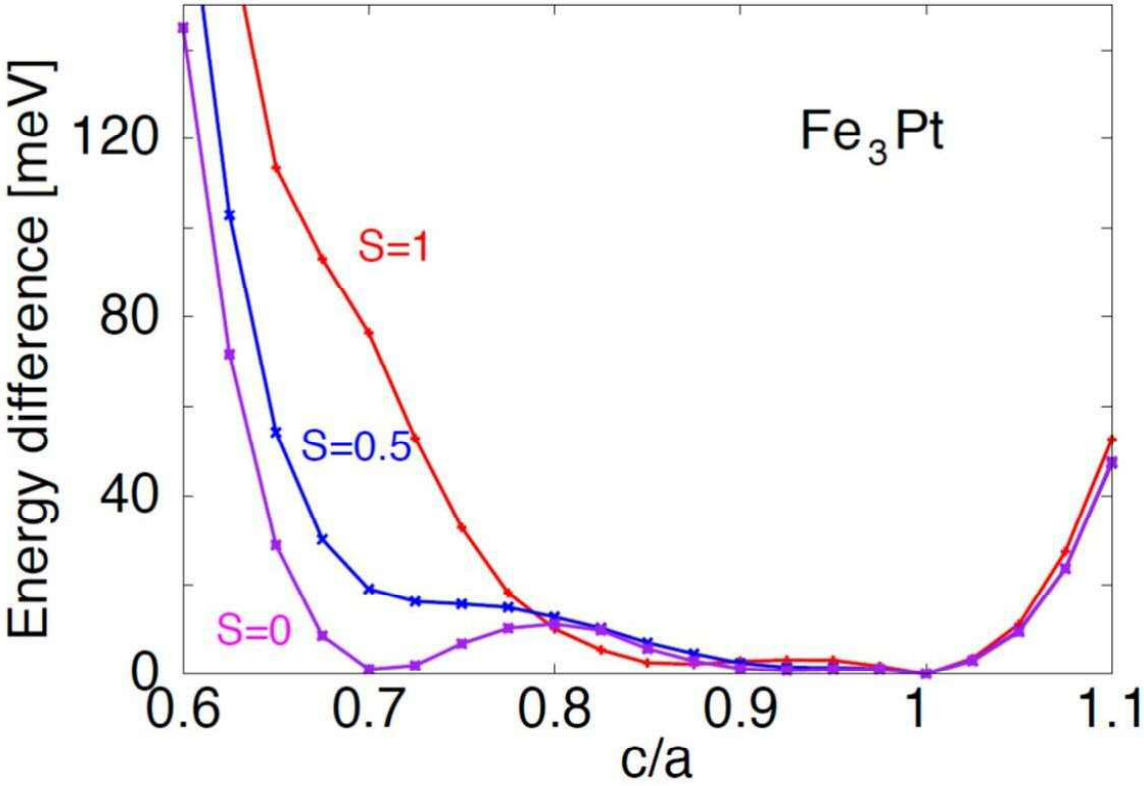


図 3-17：$Fe_3Pt$ 合金（規則度 S = 0, 0.5, 1.0）のトータルエネルギー差の *c/a* 依存性

**図3−18**に、fcc構造の$Fe_3Pt$合金（$Fe_{1-x}Pt_x$ : x = 0.25）の規則度Sを、S = 0, 0.5 および 1.0 に変化させたときの、3d-Feと5d-Ptの状態密度曲線を示す。

その計算結果から、3d-Feのマイノリティスピンの状態密度曲線にはフェルミレベル近傍に小さなピークが現れ、このピークは、不規則相(S = 0)に比較して、完全規則化（S = 1 : $L1_2$規則相）したときの方が明瞭に識別される。それ故、規則相においても、T.Yamamotoらが指摘したように、正方晶歪の起源がバンド・ヤーン・テラー効果にあると考えられる[18]。

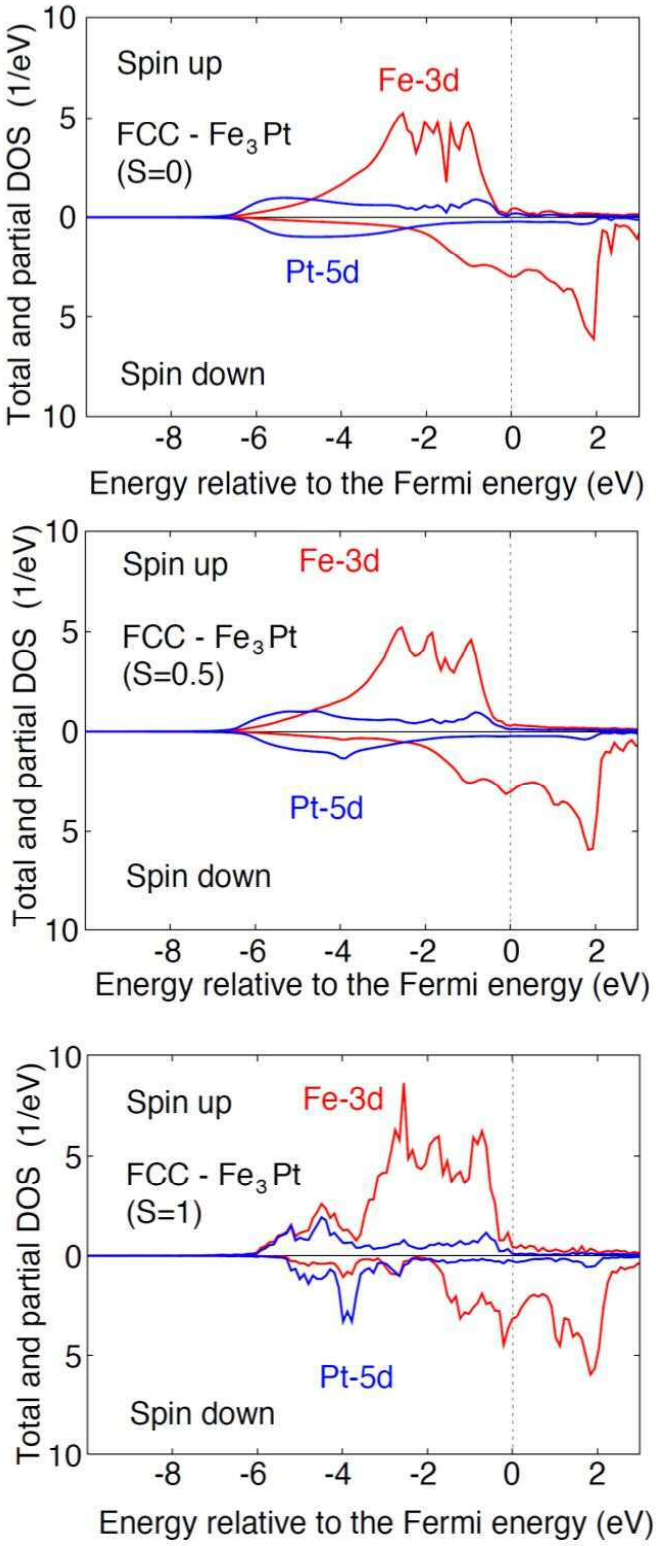


図 3-18：fcc 構造の $Fe_3Pt$ 合金（$Fe_{1-x}Pt_x$：x = 0.25）の状態密度
（規則度 S = 0, 0.5, 1.0、3d-Fe と 5d-Pt）

### 3.3.2　Fe-Pd合金の構造安定性評価

Fe-Pd系についても、前節のFe-Ptの場合と同じスキームによって、正方晶歪に関わる構造安定性について評価した。**図3-19**に、不規則構造(S = 0)の$Fe_{1-x}Pd_x$（x = 0.25, 0.27, 0.29, 0.31 および 0.33）について計算した全エネルギー差の*c/a* 依存性を示す。計算結果からは、x = 0.25 の組成で、*c/a* = 0.71 近傍のbcc構造が最も安定な結晶構造であることが示唆され、このことは、Sugiyamaら[22]が実験的に検証したM変態の相図（**図3-7**）とよく一致する。また、x = 0.27の計算結果でもbcc構造が安定なことが示唆された。一方で、Sugiyamaらが実験的に示したM変態の相図によれば、x = 0.277の組成ではbct構造(*c/a* = 1.019)がX線回折によって観察されており、この点については、計算では再現されなかった。さらに、x = 0.29 の計算結果においては、*c/a* = 1.0 のfcc構造が最も安定であるとともに、*c/a* = 0.71近傍のbcc構造も同等程度に安定であることが示された。x = 0.31および x = 0.33 の計算結果においては、*c/a* = 1.0 のfcc構造が最も安定であることが示された。この組成における計算結果では、*c/a* = 1.0 ～ 0.71 に至るまでのエネルギー曲線がの平坦度が x = 0.27 の場合と比較して低下していく。このことを考慮すると、Sugiyamaらによって実験的に観測されたfct相は、本研究の理論の範疇では、再現できなかった。最後に、x = 0.33 の計算結果においては、*c/a* = 1.0 のfcc構造が最も安定であることが示された。Sugiyamaら[22]が実験によって明らかにしたFe-Pd系合金のマルテンサイト変態温度の組成依存性（**図3-7**）によれば、33 at%Pd の組成では、fccが最も安定であり、実験結果に整合する。このように、検討対象とした組成の一部では、本計算によりSugiyamaらの実験結果を再現することに成功したが、注目するbct相やfct相の正方晶マルテンサイト相は再現できなかった。現時点におけるシングルサイトCPA計算においては、局所環境効果が平均化されているため、局所的な格子変形効果を計算の枠組みに取り入れることによって、理論予測と実験の一致性を改善できる可能性があると考えられる。

**図3-20**に、規則度(S = 0, 0.5, 1.0)を変化させたときの$Fe_3Pd$(X = 0.25)について計算した全エネルギー差の*c/a*依存性を示す。計算結果から、S = 0 と 0.5 のときにはbcc相が安定であるが、規則度の増大とともにその安定性は小さくなる。また、S = 1.0 の完全規則相の場

合には、*c/a* = 0.78近傍に極小値が現れる。この合金の完全規則相は平衡状態図にも存在しないため、実際に作製することは極めて難しいと思われる。したがって、この仮想的な正方晶がバンド・ヤーン・テラー効果によって出現するかどうかを、実験によって検証することは困難である。

**図3-21**に、fcc構造の$Fe_3Pd$合金（$Fe_{1-x}Pd_x$ : x=0.25）の規則度Sを、S = 0, 0.5 および 1.0に変化させたときの、3d-Feと4d-Pdの状態密度曲線を示す。この計算結果からは、先述の$Fe_3Pt$の場合と同様に、フェルミレベル近傍に小さなピークが現れ、不規則相(S = 0)よりも完全規則化（S = 1 : $L1_2$規則相）としたときの方が鋭く変化し、またスプリットしている。この点からは、バンド・ヤーン・テラー効果が働く要素があると考えられるものの、先に述べたように注目するfct相が計算によって再現できなかったことを考えると、これ以上の議論は困難である。

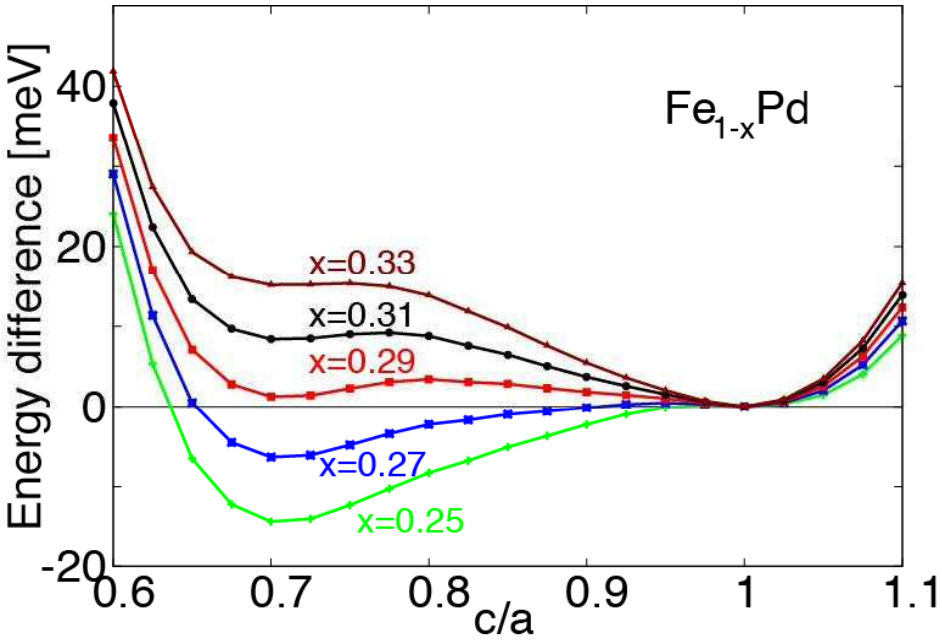


図 3-19：$Fe_{1-x}Pd_x$ 不規則合金（S = 0, x = 0.25, 0.27, 0.29, 0.31）の
トータルエネルギー差の *c/a* 依存性

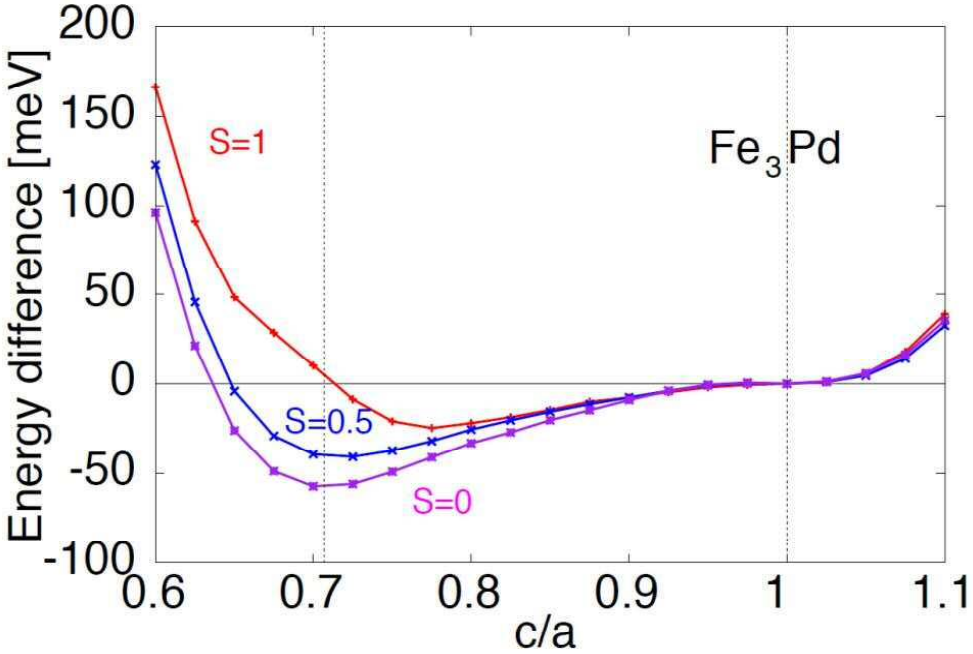


図 3-20：$Fe_3Pd$ 合金（規則度 S = 0, 0.5, 1.0）のトータルエネルギー差の *c/a* 依存性

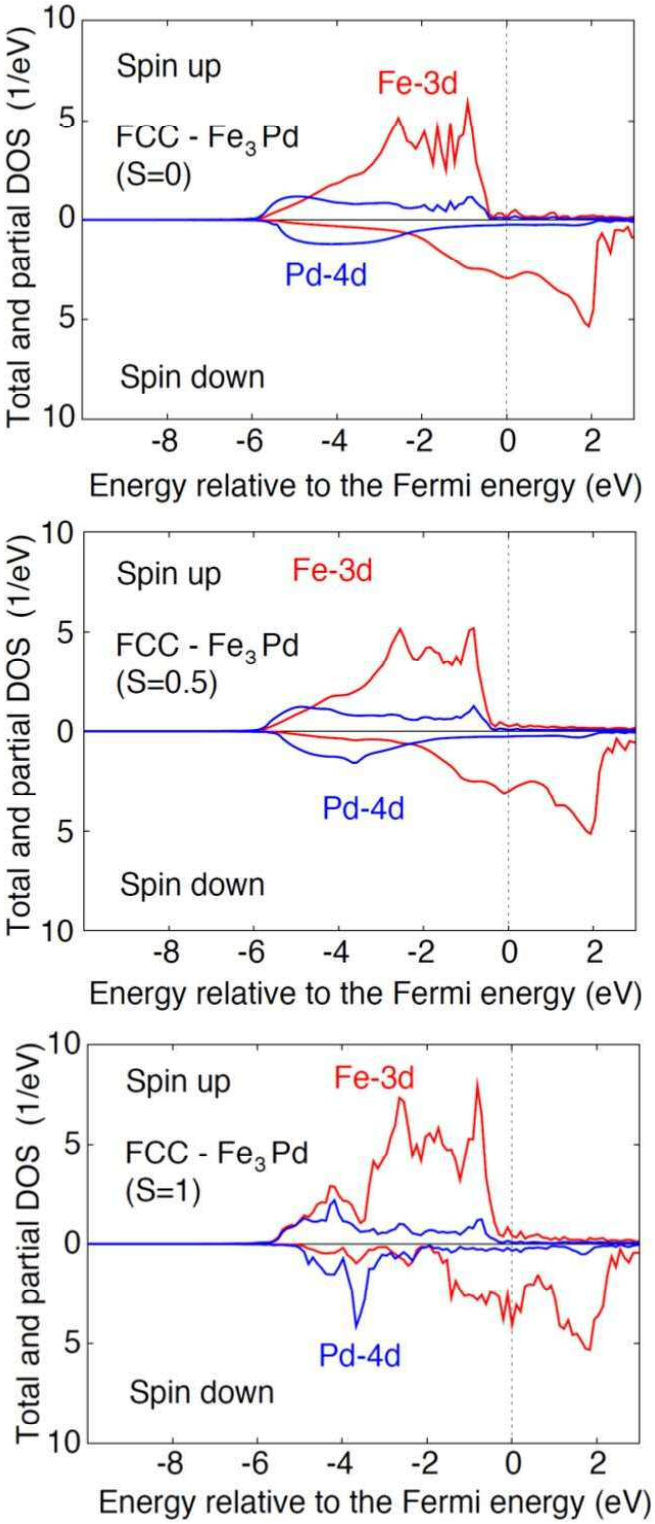


図 3-21：fcc 構造の $Fe_3Pd$ 合金（$Fe_{1-x}Pd_x$：x = 0.25）の状態密度
（規則度 S = 0, 0.5, 1.0、3d-Fe と 4d-Pd）

## 3.4　結言

本章では、Fe-Pt系およびFe-Pd系の磁気形状記憶合金について、そのマルテンサイト変態にともなう正方晶歪の起源についての知見を得るために、フルポテンシャルKKR-CPA法による電子構造計算を行い、ベインパスにおける構造安定性について議論した。

その結果、Fe-Pt系不規則合金については、$Fe_3Pt$の組成において $c/a$ ～ 0.93 近傍にエネルギー極小が現れることから、bct構造が準安定化することが示唆され、Mutoらの実験によるM変態の相図にほぼ整合する結果を得た。また、状態密度計算の結果からは、特に完全規則化した時にフェルミレベル近傍のマイノリティスピンにピークが明瞭化することから、ヤーン・テラー効果が正方晶歪の起源となっていることが示唆され、T. Yamamotoらの報告と整合する結果を得た。

また、Fe-Pd系合金についても、磁歪が大きい$Fe_{70}Pd_{30}$組成を中心に組成を変化させて、Fe-Pt系と同様のスキームで評価した。その結果、x = 0.25 の組成ではbcc構造が最安定であり、Sugiyamaらの実験によるM変態の相図とよく一致する。また、x = 0.33 の計算結果においては、$c/a$ = 1.0 のfcc構造が最も安定であることが示された。Sugiyamaらが実験によって明らかにしたFe−Pd系合金のM変態温度の相図と整合する。しかしながら、x = 0.27, 0.31, の計算結果では、$c/a$ = 1.0 のfcc構造が最も安定であり、Sugiyamaらによって実験的に観測されたbct相やfct相は、本研究の理論の範疇では再現できなかった。この点については、局所的な格子変形効果を計算の枠組みに取り入れることにより、理論予測と実験の一致性を改善できる可能性がある。

## 参考文献


[1] T. Skakamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita, T. Takeuchi, and K. Kishino: Sci. Tech. Adv. Mater., **5** (2004) 35.

[2] N. Ueshima, M. Yoshida, H. Yasuda, T. Fukuda, and T. Kakeshita: App. Phys., **115** (2014) 73501.

[3] N. Ueshima and M. Yoshida: AMTC Lett., **3** (2012) 112.

[4] N. Ueshima, M. Yoshida, and H. Yasuda: ISIJ Int., **50** (2010) 1908.

[5] N. Ueshima, M. Yoahida, and H. Yasuda: AMTC Lett., **2** (2010) 182.

[6] N. Ueshima: Doctoral Dissertation, (2014).

[7] H. Choe, T. Fukuda, S. Farjami, T. Terai, and T. Kakeshita: Act. Mater., **66** (2014) 63.

[8] H. Choe: Doctoral Dissertation, (2014).

[9] 山本将貴：博士学位論文,（2011）

[10] T. Tadaki and K. Shimizu: Mater. Trans. JIM, **11** (1970) 44.

[11] D. P. Dunne and C. M. Wayman: Metall. Trans., **4** (1973) 147.

[12] T. Tadaki and K. Shimizu: Scr. Metall., **9** (1975) 771.

[13] S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita: Metall Trans., **19A** (1988) 2723.

[14] S. Muto, R. Oshima and F. E. Fujita: Metall Trans., **19A** (1988) 2931.

[15] T. B. Massalski, Editor-in-Chief; H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, Editors: Binary Alloy Phase Diagrams–Second edition. ASM International, Materials Park, Ohio, USA. December 1990. xxii p1755.

[16] M. Yamamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita, K. Koyama and H. Nojiri: Phys. Procedia, **10** (2010) 117.

[17] M. Yamamoto, S. Sekida, T. Fukuda, T. Kakeshita, K. Takahashi, K. Koyama and H. Nojiri: J. Alloy Comp., **509** (2011) 8530.

[18] T. Yamamoto, M. Yamamoto, T. Fukuda, T. Kakeshita and H. Akai: Mat. Trans. JIM., **51** (2010) 896.

[19] R. Oshima: Scripta Met., **15** (1981), 829.

[20] M. Matsui, T. Shimizu, H. Yamada, and K. Adachi: J. Magn. Magn. Mat., **15-18** (1980) 1201.

[21] M. Foos, C. Frantz, and M. Gantois: Proc. of Int. Conf. on Martensitic Transformation ICOMAT 82, Leuven (Belgium) **3** (1982) 89.

[22] M. Sugiyama, and R. Oshima: Mater.Trans. JIM, **25** (1984), 585.

[23] T. B. Massalski, Editor-in-Chief; H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak, Editors: Binary Alloy Phase Diagrams–Second edition. ASM International, Materials Park, Ohio, USA. December 1990. xxii p1751

[24] R. A. Stern, S. D. Willoughby, J. M. MacLaren, J. Cui. Q. Pan, and R. D. James: App. Phys., **93** (2003) 8644.

[25] J. MacLaren, S. Crampin, D. Vvendensky, R. Albers, and J. Pendry: Comput. phys. Commun., **60** (1990) 365.

[26] I. Opahre, K. Koepernik, U. Nitzsche, and M. Richter: Appl. Phys. Lett., **94** (2009) 72508.

[27] K. Koepernik, and H. Eschrig: Phys. Rev. B, **59** (1999) 1743.

[28] J. P. Perdew, and Y. Wang: Pys. Rev. B, **45** (1992) 13244.

[29] K. Koepernik, B. Veliky, R. Hayn, and H. Eschrig: Phys. Rev. B, **55** (1997) 5717.

[30] G. M. Stocks, W. M. Temmerman, and B. L. Gyorffy: Phys. Rev. Lett. **41** (1978) 339.

[31] E. Gruner, and P. Entel: Phys. Rev. B, **83** (2011) 214415.

[32] H. Akai and P. H. Dederichs: Phys. Rev. B, **47** (1993) 8739.

[33] M. Ogura, and H. Akai: J. Phys.: Cond. Matter, **17** (2005) 5741.

[34] MACHIKANEYAMA2002 homepage (http://kkr.phys.sci.osaka-u.ac.jp)

[35] T. Asada, K. Terakura: Phys. Rev. B, **46** (1992) 13599.

# 第4章　TiNi形状記憶合金の第3元素置換挙動の第一原理計算による評価

## 4.1　緒言

TiNi形状記憶合金（shape memory alloy; SMA）は、その優れた形状記憶特性や擬弾性効果を利用した作動用デバイスとして、例えば、自動水栓、アクチュエーターやダンパーなどに実用化されており[1][2]、私たちの暮らす現代社会の生活に広く実装され、普及している。こうした優れた特性は、形状記憶合金の熱弾性型マルテンサイト変態によってもたらされるものであり、工学的には、合金設計や熱処理によってその変態温度（マルテンサイト変態点；*Ms*）を制御することが、最も重要な技術要素のひとつである。TiNi基形状記憶合金の高温相である母相の結晶構造は、B2型であり、一方、マルテンサイト相の構造は、組成や熱処理条件に依存しており、B19'型、B19型や菱面体構造（R相）である[2]。TiNi基合金の形状記憶特性や擬弾性効果はマルテンサイト相の結晶構造に顕著に依存する。マルテンサイト相の結晶構造や*Ms*点は第3元素の添加によって著しく影響を受けることが経験的に知られているために、変態挙動に及ぼす第3添加元素の効果についての実験的な先行研究は数多い[3][4]。第3添加元素の効果について包括的に理解するためには、TiNiのB2型結晶構造における第3元素のサイト占有挙動を知る必要がある。つまり、第3元素が、NiとTiのどちらのサイトを優先的に占有し易いか、である。こうした情報をその支配的要因とともに理解することは、TiNi基形状記憶合金の変態挙動を模擬するためのモデル的な結晶構造を構築するための手がかりとなる。TiNi基形状記憶合金の第3元素置換挙動を対象とした、実験的な研究や理論的な研究がこれまでに複数報告されているので、以下に時系列的に整理する。

Nakataらの研究グループは、TiNi基合金への第3原子置換挙動を明らかにするために、透過型電子顕微鏡を用いたALCHEMI法（atomic location by channeling enhanced microanalysis technique; ALCMEMI）[10]によって、系統的な実験を行った[5][6][7][8][9]。ALCHEMI法では、電子線を結晶中に入射する際に起きるチャンネリング効果を利用する。

たとえば、B2構造のTiNiの場合、立方晶の<100>から電子線を入射すると、透過波と{111}面の回折波の干渉によって定在波が発生する。このとき正確な回折条件、つまりジャスト・ブラッグからの僅かなずれによって、TiあるいはNiのどちらかの原子面に由来する回折強度が強くなり、特性X線強度もそれに対応して変化する。このチャンネリング効果を利用すると、第３元素Xの特性X線強度も、Xが置換しているサイト（TiあるいはNi）の特性X線強度の変化挙動と同期して変化するため、EDSスペクトルを解析すればXのサイト置換性を識別することが可能となる。Nakataらは、様々な組成のTi-Ni-X形状記憶合金（X = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co ,Ni, Cu, Pd およびAu）について、X元素のTiとNiサイトに対する占有挙動を定量的に評価した[5][6][7][8][9]。その結果、第3元素の占有挙動について、次の3種類のケースに分類・整理できるとの結論を得た。

(1) Fe, Co と Pdは、TiNi合金の組成に依存せずに、Niサイトを優先的に占有する。

(2) Sc は、合金組成に依存せずに、Tiサイトを優先的に占有する。

(3) Cr, Mn, Cu, Au および V は、合金組成に依存して、TiとNiサイトの両方を占有する。

Nakataらは、また、Bragg-Williams近似に基づいて、サイト占有の傾向について考察した。その結果、TiNi合金のモデルにおける内部エネルギーとして、最近接原子間のペアポテンシャルのみを考慮した結果、実験結果の多くを定性的に説明することに成功している。しかしながら、TiとNiサイトへの置換挙動について、X元素のいくつかについては、モデルの説明と一致しなかった。具体的には、近似モデルでは、上に述べた(3)のタイプの元素については、Ti-poorとNi-poorの場合において、それぞれ、TiサイトとNiサイトを優先的に占有するが、ALCHEMIによる実験結果では、一部の元素は逆のサイトを占有する傾向が確認されている。また、近似モデルではCrはTiサイトよりもNiサイトを占有する傾向が示唆されたが、実験によれば上述の(3)に分類されており、合金組成に依存して、TiとNiサイトの両方を占有する結果となっている。

Hosodaらは、擬基底状態解析による熱力学的アプローチによってTiNi基形状記憶合金中の第3元素のサイト占有率を予測し、以下のような結果を得た[12]。

(1) Au, Pd および Coは、Niサイトを置換する。

(2) Sc と V は、Tiサイトを置換する。

(3) Fe, Cr, Mn および Cuは、 TiとNiの欠損した方のサイトを置換する。

これらの内、V、Au および Feについては、NakataらのALCHEMI法による実験結果[7][8]とは符合しない。

Bozzoloらは、TiNi合金中のPdの置換挙動[13]について、1024個の原子で構成されるモデルを用いて、Bozzolo-Ferrante-Smith (BFS)法[14]というモンテカルロシミュレーションにより、予測した。彼らは、PdはTiとNiの欠損した方のサイトを置換すると結論付けたが、NakataらのALCHEMI法による実験結果[6]では、Pdは合金組成によらずにNiサイトを置換するとされており、Bozzoloらの計算結果とは合致しない。Bozzoloらは、さらに、BFS法を、Fe, Pt, Au, Cu, Zr および Hf を第3元素として適用した[15]。その結果、AuとCuはALCHEMI法の結果[7][8]と良い一致を得たが、他の元素では一致しないケースが残った。

Shengらは、TiNi中の合金元素の置換挙動を、discrete viriational (DV) -$X_\alpha$クラスター法によって予測した[16]。具体的には、TiあるいはNiと、様々な第3置換元素の間の、結合次数について、Mulliken population解析[17]によって評価した結果、その内、Nakataらが研究対象とした元素群の内、Fe, Co, Sc, Cr, Mn, Cu および V については実験解析の結果と一致した。しかしながら、Auのみが一致せず、その原因については不明であった。

Sunらは、TiNi合金中のCoのサイト置換挙動について、擬化学結合近似を組込んで一般化した原子サイト占有モデル（generalized atomic site occupation model with quasi chemical bond approximation）を用いて予測した[18]。具体的には、TiNi合金中にCoを添加することによる自由エネルギー変化を評価した。モデルは、Ni-poorな、$Ni_7Ti_8Co$の超格子である。第一原理計算は商用計算プログラムのCASTEPを用いて全エネルギーを計算した。その結果によれば、CoはNiサイトを置換するので、NakataらのALCHEMI法の結果[7][8]と一致する。しかしながら、Coのサイト置換を議論するためには、Ti-poorな$Ni_8Ti_7Co$のモデルについても同様の計算をして比較する必要がある。

Singhらは、第一原理計算の商用ソフトであるVienna Ab initio Simulation package (VASP) を用いて、B2型のTiNi中における多くの第3元素のサイト置換挙動について予測した[19]。彼らの超格子モデルは、$Ni_{15}Ti_{16}X$ と $Ni_{16}Ti_{15}X$ （X= Mg, Al, Si, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt および Au）で、結果は以下の通りであった。

(1) Mg, Sc, Y, Ag, Cd, In, Sn, と Hf は Ti サイトを置換する。
(2) Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Ge, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, W, Re, Os, Ir と Pt は、 Ni サイトを置換する。
(3) V, Zn,Nb, Pd, Ta と Au は、Ti か Niの欠損するサイトを置換する
(4) Zr は、Ti か Niの過剰なサイトを置換する。

これらの結果の内、Sc, Fe, Co と V はNakataらのALCHEMI法による結果[7] [8]と一致するが、Cr, Mn, Cu と Pd は一致しなかった。

以上、B2構造のTiNi合金への第3元素置換挙動については、先行研究について概観したように、ALCHEMI法を用いた実験法と理論計算を用いたいくつかの検討がなされてきた。しかしながら、実験と計算の結果は十分に一致したとは言い難い状況にある。本研究では、Nakataらの実験結果、特に3d遷移元素置換のケースについて焦点を当てて、イオンコア近傍の価電子波動関数を近似する方法として、射影演算子補強波法 projector augmented wave method (PAW)[20][21]を実装した第一原理計算を用いて検証する。また、TiやNiとX元素の結合エネルギーを評価するために、crystal orbital Hamiltonian population (COHP) を計算した。最後に、B2型Ti-Ni-Xにおける第3元素X (X = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni および Cu)のサイト置換挙動について得られた本研究の計算結果を、第一原理計算を用いた他の先行研究と比較して議論する。

## 4.2　方法

B2構造のTiNi中への第3元素Xの位置を予測するために、Tiサイトに位置するX（$X_{Ti}$）とNiサイトに位置するX（$X_{Ni}$）の形成エネルギー（$E_f$）を、X = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni および Cu について計算した。具体的には、それぞれ、**(4-1)式**と**(4-2)式**の通りである。

$$E_f(X_{Ti}) = [E(Ti_{1-x}X_xNi) + xE(Ti) - E(TiNi) - xE(X)]/x \qquad \cdots\cdot(4\text{-}1)$$

$$E_f(X_{Ni}) = [E(TiNi_{1-x}X_x) + xE(Ni) - E(TiNi) - xE(X)]/x \qquad \cdots\cdot(4\text{-}2)$$

ここで、 $x$ は、 X の濃度であり、 $E(A)$ は 合金組成 $A$ の全エネルギーである。本研究では、第一原理計算プログラムのパッケージである Vienna *Ab initio* Simulation package (VASP) [20][21]に PAW 法を実装して、全エネルギーを計算した。交換相関関数には、Perdew, Burke, と Ernzerhof (PBE) [22]によってパラメトライズされた generalized gradient approximation (GGA)を用いた。計算に用いた k 点は、Monkhorst-Pack 法[23]によって生成させた。カットオフエネルギーは 520 eV とした。

第3元素を添加したTiNiの全エネルギーを計算するために、B2（CsCl構造）のユニットセルをx, y, z方向にそれぞれ2倍に拡張した超格子（8個のユニットセルで構成される）を用いた。その超格子の中の一つのTiあるいはNi原子サイトをX原子で置換した。したがって、この超格子におけるXの濃度は、6.25 at% である。原子位置は、原子間力の絶対値が、

0.01 eV/Å（$1.60\times10^{-11}$ N)未満になるまで、最適化計算を行った。構造最適化は、原子位置のみとし、格子定数は純粋なTiNiの値に固定した。$E_f$を見積もるために必要とされる、構成元素の純物質の全エネルギーも、VASPを用いてk点メッシュを除く他は同じ条件で計算した（**表4-1**）。$E_f$の計算に加えて、Dronskowski[24]らによって提案されたCOHPを計算して、結合エネルギーを解析した。それぞれの原子対のCOHPのエネルギー曲線の傾向から、どの状態密度が化学結合に寄与しているかを識別することによって、形成エネルギーの傾向を理解する助けとなる。

表 4-1：元素単体と TiNi の最適化した格子定数と計算に用いた k 点メッシュ

| System | Structure | *a* (Å) | *c* (Å) | *k*-point mesh |
|---|---|---|---|---|
| Sc | hcp | 3.301 | 5.124 | 24×24×12 |
| Ti | hcp | 2.924 | 4.625 | 24×24×12 |
| V | bcc | 2.979 | | 24×24×24 |
| Cr | bcc | 2.836 | | 24×24×24 |
| Mn | bct (anti-ferromagnetic) | 2.574 | 3.442 | 24×24×24 |
| Fe | bcc (ferromagnetic) | 2.832 | | 24×24×24 |
| Co | hcp (ferromagnetic) | 2.492 | 4.024 | 24×24×12 |
| Ni | fcc (ferromagnetic) | 3.518 | | 12×12×12 |
| Cu | fcc | 3.635 | | 12×12×12 |
| TiNi | sc | 3.033 | | 24×24×24 |

## 4.3　結果および考察

### 4.3.1　B2型Ti-Ni-X合金の形成エネルギーとXのサイト置換性

**表4-2**および**図4-1**に、計算の結果得られたTi-Ni-Xの形成エネルギーの値をまとめて示す。図表から分かるように、ScはTiサイトを占有する。一方で、Cr, Mn, Fe と Co は、Niを占有する。VとCuは中間的な位置づけであり、これらの原子位置はTiとNiの組成に依存すると考えられる。これらの計算結果は、Nakataらが報告したALCHEMIの実験結果[5][6]とほぼ一致したが、CrとMnは実験結果と異なっていた。その一因として、温度効果があると推論し、これについては、後述する。Nakataらは、ALCHEMIによる実験結果を説明するために、原子対の相互作用エネルギー$V_{ij}$を用いて$D$値と呼ばれる指標を定義し、サイト置換性を説明する因子として解析に用いた[5][6]。TiとNi、TiとX、およびNiとXの結合エネルギーを、それぞれ$V_{TiNi}$、$V_{TiX}$、および$V_{NiX}$とすると、これらの結合の組合せが引力的か、斥力的かによって、サイト置換挙動が説明しようとするものである。これを指標化するために、例えばXがTiサイトからNiサイトに移るときのエネルギー変化を考え、$V_{TiX}-V_{NiX}-V_{TiNi}$ が正値であれば結合エネルギーが増加し、逆の場合も同様に考えて、$D$値を以下のように定式化した。

$$D = \frac{V_{TiX} - V_{NiX}}{V_{TiNi}} \qquad \cdots\cdots(4\text{-}3)$$

先に述べたとおり、$V_{TiX}$, $V_{NiX}$および $V_{TiNi}$は、それぞれTi-X、Ni-XおよびTi-Niの原子対間の結合エネルギーである。Nakataらは、0Kでのサイト置換性をこの指標で定量化するために、$V_{ij}$として、各組み合わせの形成エンタルピー$\Delta H$についての多くの実験報告値を平均して採用し、また実験値のないものについては計算値として報告されている数値を採用して解析した。Nakataらによれば、$D$値からサイト置換性を判断する基準は以下の通りである[5][6][7]。

$D > 1$　：　合金組成に依らず、XはTiサイトを優先的に置換する。

$D < 1$　：　合金組成に依らず、XはNiサイトを優先的に置換する。

$-1 < D < 1$　：　Xのサイト置換性は組成に依存し、TiまたはNiサイトの欠乏する方に優先的に置換する。

Nakataら[5][6][7][8]とTadakiら[9]の、$D$値による判定結果によれば、Sc, Cr, Mn, Fe, Co, Cuについて、ALCHEMI法による結果とほぼ一致したが、FeとCrは実験ではNiサイトを優先的に置換するのに対して、$D$値による解析では、TiまたはNiサイトの欠乏する方に優先的に置換する結果となった。Nakataらはその要因について考察し、エンタルピーをもとに計算した$D$値が0Kの性質を表すのに対して、ALCHEMI法は有限温度における置換性を実測したものであり、自由エネルギーのエントロピー項が無視できない温度効果によるものと推定した[7]。

本研究においても、Nakataらと同様の考え方により、エンタルピーの代わりに第一原理計算によって得られた形成エネルギーから、$D$値を以下のように見積もった。X元素のTiサイトおよびNiサイト置換に対応する$D$値は、それぞれ、**(4-4)式**、**(4-5)式**である。

$$D = \frac{E_f(X_{Ti}) - E_f(X_{Ni})}{E_f(Ti_{Ni}) - E_f(Ni_{Ni})} \quad \cdots\cdots(4\text{-}4)$$

$$D = \frac{E_f(X_{Ti}) - E_f(X_{Ni})}{E_f(Ni_{Ti}) - E_f(Ti_{Ti})} \quad \cdots\cdots(4\text{-}5)$$

$D$値の物理的意味は、Nakataらの定義と同様である。$D > 1$ の場合にはTiが優先的に、$D < -1$ の場合にはNiが優先的に置換される。また、$-1 < D < 1$ の場合にはX元素はTiとNiの両方のサイトを置換する。実際の$D$値の計算においては、簡単のために、**(4-4)式**および**(4-5)式**の分母には、$E_f(Ti_{Ni})$ と $E_f(Ni_{Ti})$ の平均値として、$(E_f(Ti_{Ni}) + E_f(Ni_{Ti}))/2$　を用いた。$D$値から予想される構造安定性の傾向について、Nakataらの実験から得られた結果とともに、**表4-2**にまとめて示す。計算と実験から得られる置換サイトの傾向は、CrとMnを除いて、良い一致を示す。CrとMnについては、実験ではTiとNiの両方のサイトを置換し得るが、計

算の結果ではNiサイトを優先的に置換する。この相違点は、MnあるはNi原子のそれぞれの近接原子間における化学的相互作用が強く起因しているものと推定される。この点について明らかにするためには、さらに、TiNi中のX原子間の相互作用を考慮してサイト占有率を計算する必要があると考えたので、次節に具体的に論じる。

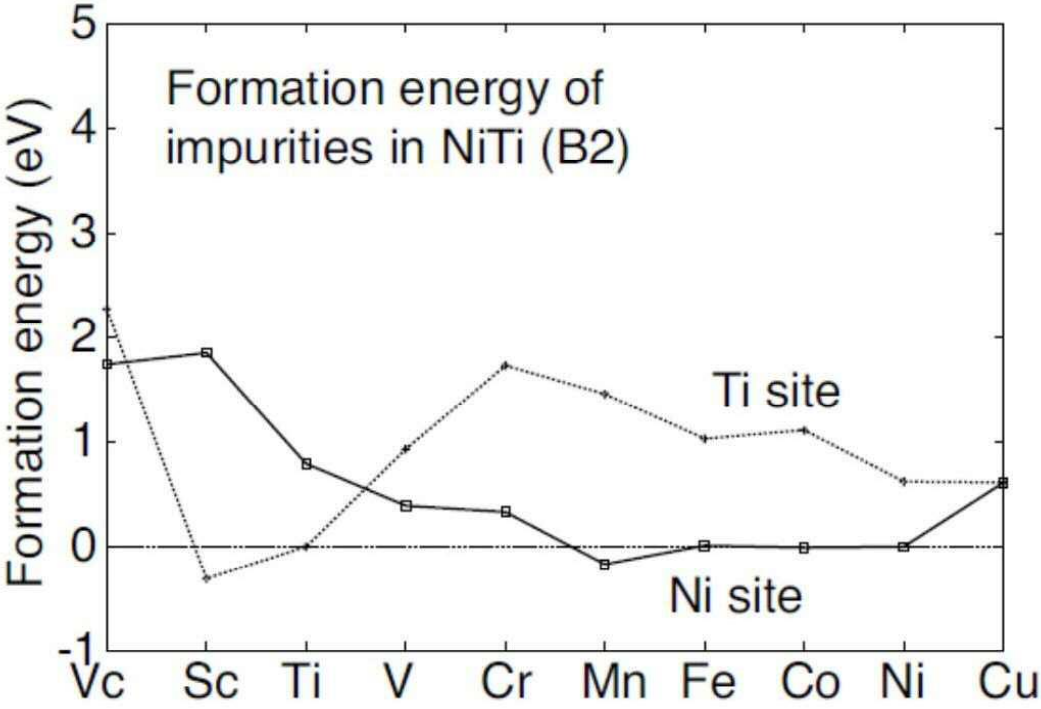


図 4-1： TiNi 中の $X_{Ti}$ と $X_{Ni}$ の形成エネルギー計算値（$V_C$ は空孔）

表 4-2： TiNi 中の $X_{Ti}$ と $X_{Ni}$ の形成エネルギー計算値（$V_C$ は空孔）
*D* 値（Exp.）の出典は[9]

| X | $E_f(X_{Ti})$ (eV) | $E_f(X_{Ni})$ (eV) | *D* value Calc. | Stable site Calc. | *D* value Exp. | Stable site Exp. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Vc | 2.27, 1.74* | 1.74, 1.09* | - | Ni | - | - |
| Sc | -0.31 | 1.85 | -3.1 | Ti | -2.0 | Ti |
| Ti | 0 | 0.79, 0.64* | -1.1 | Ti | - | - |
| V | 0.93 | 0.39 | 0.8 | Ti, Ni | -0.76 | Ti, Ni |
| Cr | 1.73 | 0.33 | 2.0 | Ni | 0.5 | Ti, Ni |
| Mn | 1.60 | -0.04 | 2.3 | Ni | -0.03 | Ti, Ni |
| Fe | 1.03 | 0.01 | 1.4 | Ni | 0.68 | Ti, Ni |
| Co | 1.11 | -0.02 | 1.6 | Ni | 1.3 | Ni |
| Ni | 0.62, 0.65* | 0 | 0.9 | Ti, Ni | - | - |
| Cu | 0.61 | 0.61 | 0 | Ti, Ni | 0.69 | Ti, Ni |

*：参考文献[25]（Lu *et al.*）より引用

### 4.3.2 TiXとNiXのB2構造の安定性

TiNi中に$X_{Ti}$と$X_{Ni}$をサイト置換させるときの形成エネルギーの傾向について、その化学結合の起源を考えるために、本節ではこの描像をよりシンプルな形にして議論する。

TiNi中のX原子のサイト占有挙動については、TiXとNiXの形成エンタルピー（$\Delta H$）が関係していると指摘されており、Nakataらは、$\Delta H$の実験値を用いて、第3元素のサイト置換の化学的な傾向について理解を深めたことはすでに述べたとおりである[5][6]。このことは、TiNi中に合金化されたXの原子間相互作用が、単範囲の最近接原子間の相互作用に支配され

ていることを意味する。実験値に基づくこの解析結果は、第3元素のサイト置換を化学的に理解する上で重要な知見であり、この問題を次のような形に単純化して議論するための動機づけとなった。

まず、TiXとNiXについて、B2構造の安定性について計算し、評価した。これはこれまでの置換モデルの延長線上において見れば、NiあるいはTiをXで完全に置換した場合に対応する。TiXとNiXのB2構造としての安定性を、それぞれ、**(4-6)式**および**(4-7)式**に示すエネルギー差として計算した。

$$\Delta E(\mathrm{TiX}) = E(\mathrm{TiX\ in\ B2}) - E(\mathrm{Ti}) - E(\mathrm{X}) \quad \cdots\cdots(4\text{-}6)$$

$$\Delta E(\mathrm{NiX}) = E(\mathrm{NiX\ in\ B2}) - E(\mathrm{Ni}) - E(\mathrm{X}) \quad \cdots\cdots(4\text{-}7)$$

B2構造のTiXとNiXについて、**(4-6)式**と**(4-7)式**により計算したエネルギー差（$\Delta E$）の値と、構造最適化計算後の格子定数を**表4-3**にまとめて示す。また、その化学的な傾向について、**図4-2**に示す。これらの計算においては、それぞれのケースについて非磁性状態を想定した。図表から分かるように、TiMn, TiFe, TiCo, TiNi, TiCu および NiSc がB2構造として安定に存在しうることが示唆される。事実、TiFe[26]、TiCo[26]、TiNi[26]およびNiSc[27]については、室温でB2構造が安定に存在することが、それぞれ報告されている。

B2構造のTiXとTiXについての$\Delta E$の計算結果は、先のTiNi中のX元素置換の形成エネルギーについての計算結果（**図4-1**および**表4-2**）と良く一致する。例えば、B2構造のScTi, MnTi, FeNi, CoNiおよびCuNiの形成エネルギーは他のケースに比べて小さい。$\Delta E$から見積もった$D$値（**表4-3**）についても、$Ef$から見積もった$D$値（**表4-2**）と同様の傾向を示す。以上の結果から、ScはTiサイトを、Mn, Fe, Coは、Niサイトを安定的に置換すると判断できる。表2と図1に示した結果からも同様に、NiサイトはMnによって安定的に置換されると予想され、ALCHEMI法による実験結果に合致しない点の一つである。次節では、状態密度（DOS）の計算結果をもとに、いくつかの典型的なTiXとNiXについて、その結晶構造の安定性をCOHP解析に基づいて評価し、議論する。

表 4-3.　B2 構造の TiX と NiX のエネルギー差ΔE、最適化後の格子定数と *D* 値

| X | *a* (TiX) (Å) | Δ*E*(TiX) (eV) | *a* (NiX) (Å) | Δ*E*(NiX) (eV) | *D* value | Stable site |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Sc | 3.438 | 0.52 | 3.161 | -1.03 | -1.74 | Ti |
| Ti | 3.237 | 0.20 | 3.003 | -0.68 | -0.99 | Ti |
| V | 3.106 | 0.25 | 2.900 | 0.09 | -0.18 | Ti, Ni |
| Cr | 3.025 | 0.20 | 2.835 | 0.76 | 0.63 | Ti, Ni |
| Mn | 2.968 | -0.51 | 2.795 | 0.71 | 1.37 | Ni |
| Fe | 2.947 | -0.83 | 2.775 | 0.76 | 1.79 | Ni |
| Co | 2.964 | -0.73 | 2.775 | 0.61 | 1.50 | Ni |
| Ni | 3.003 | -0.68 | 2.792 | 0.22 | 1.01 | Ni |
| Cu | 3.073 | -0.02 | 2.837 | 0.17 | 0.21 | Ti, Ni |

### 4.3.3　TiXとNiX化合物の状態密度およびCOHP解析

Yamashitaらの研究[28]によれば、B2構造は特にユニットセルあたりの価電子数が12のときに安定であると報告されている。これは、特徴的な電子構造によるものであるとされる。つまり、bcc構造の状態密度において、dバンドの結合・反結合スプリットに由来する「谷」の領域が、フェルミエネルギー近傍に存在しているためである。このことから、総価電子数が12となるような原子対は化学的に強く結合することが予想される。典型的な

例としては、TiFe（総価電子数：12）およびTiSc（総価電子数：13）が挙げられる。事実、これらの組合せのB2構造は、**図4-2**と**表4-3**に示したように、極めて安定である。

このシンプルな描像の妥当性を確認するために、本研究では、Dronskowskiiらが提唱した Crystal Orbital Hamiltonian Populations (COHP)法[24]を用いてB2構造のTiXとNiXの構造安定性について評価した。COHPは、密度汎関数理論（DFT）計算に基づいて物質の化学結合を、可視化する解析方法であり、状態密度計算の結果を原子対の結合軌道が寄与するエネルギーを総和する形に記述し直すものである[24]。この解析によって得られるCOHPダイアグラムから、特定のエネルギー領域における結合・非結合・反結合性をエネルギー曲線から読み取ることができ、エネルギー分布曲線における原子対の化学結合の寄与の形を可視化することができる[24]。

ここでは、TiFe, TiNi, NiSc と NiCr を典型的な例として取り上げ、それぞれについて、DOSとCOHPを計算した。**図4-3**のそれぞれの上半分のグラフに示すように、DOSの曲線はエネルギー軸の中間領域に、特徴的な深い「谷」が存在する。この「谷」よりも低エネルギー側のピークは、主に原子番号の大きい方の元素のd状態密度の比率が高い。一方で、高エネルギー側のピークは、主に軽元素のそれに由来する。前者は結合軌道、後者は反結合軌道である。このことは、**図4-3**のそれぞれの下半分に示すように、最近接原子対のCOHPについて計算した曲線によってより鮮明に理解される。

DOSが存在する場合にはCOHPは有限の振幅を持ち、DOSのピークはCOHPのそれに対応する。COHPが負の値の場合には、その原子対では状態密度が結合性に寄与することを示唆する。**図4-3(a)**のTiFeのケースに示すように、低エネルギー側のDOSは完全に満たされておりそれらすべてが結合性に寄与することが分かる。**図4-3(b)**のTiNiでは、TiFeよりも価電子数が2個多く、また高エネルギー側のピークの左側のテールの一部が占有されている。このテール部分に対応するCOHPを見ると（**図4-3(b)**の下側）、その値は負であり結合に寄与するが、絶対値が小さいために、ほとんど非結合に近い状態である。TiNiのB2構造としての安定性は、このような理由により説明できる。NiScの価電子数は13個でありTiNiよりも1個少ないが、描像はTiNiのケースに類似している(**図4-3(c)**)。NiCrはNiScよりも価電子数が2個多い。**図4-3(d)**に示すように、反結合性に寄与する高エネルギー側のDOSのピーク

の左側の一部がフェルミエネルギーよりも下側に存在しており、COHP曲線においてはその部分が無視できないレベルで占有されていることが分かる。このことは、NiCr系では、B2構造が不安定である理由を説明し得る。

ここで、TiNi[29] [30] [31] とTiFe [31]のDOSについては、計算事例が報告されているので、本研究の結果と比較して考察する。Kulkovaら[29]は、TiNiのマルテンサイト変態にともなう電子構造の変化を明らかにするために、相関交換相互作用の近似にHedin-Lundqwistのポテンシャルを用いて、原子球近似の線形マフィンテイン軌道（linear method of muffin-tin orbitals; LMTO-ASA)による第一原理計算を行い、この中で、TiNiのB2構造については、**図4-4**に示すトータルDOSの計算結果を得ている。また、Fukudaら[30]は、TiNiのB2構造の母相と全てのマルテンサイト相（R相、B19’相およびB19相）に加えて、Ti-Ni系の準安定析出物（$Ti_2Ni$相、$Ti_3Ni_4$相、$TiNi_2$相および$Ti_3Ni4$相）について、原子球近似のもと、交換エネルギーのポテンシャルには厳密なコーンシャム密度汎関数（ecact Kohn - Sham density functional exchange potential; EXX）を用いて、強結合近似線形マフィンティン軌道法（tight - binding linear muffin - tin orbital;TB - LMTO）によるバンド構造計算を行い、この中で、B2構造については、**図4-5**に示すように、トータルおよび部分のDOSの計算結果を得ている。さらに、Caiらも、Ti基合金のB2構造の安定性について調べるために、TB-LMTOを用いて、TiNiやTiFeの状態密度計算を行った（**図4-6**）[31]。TB-LMTO法は、価電子波動関数を近似する方法としては、精度の高い射影演算子補強波法 projector augmented wave method (PAW)[20][21]が考案される以前の手法である。これらの先行研究と本研究の結果との比較においては、特に、TiFeの3-d軌道の状態密度曲線において、フェルミエネルギー近傍で結合性軌道の状態が占有されている点と、TiNiでは、Niの状態密度曲線における非結合性軌道の状態が低エネルギー側で一部占有されている２つの重要な点において一致している。

また、TiFeとTiNiのDOSについては、価電子帯のスペクトルを光電子分光法（X-ray photonelectron spectroscopy; XPS）と、紫外光電子分光法（ultraviolet photonelectron spectroscopy; UPS）によって測定した実験データ[32]が報告されている。Shabalovskayaらは、XPSとUPSによって、TiFeとTiNiの価電子帯のスペクトルを測定した[32]。それぞれの実験結果を、それぞれ、**図4-7**と**図4-8**に引用する[32]。彼女らは、XPSでは光イオン化断面積の要因によって、Tiのd軌道からの光電子の寄与が重遷移金属元素よりも小さいことから、UPSの方が測定の目的に叶う方法であると考えた。**図4-8**に示すUPSスペクトルにおいても、上記の2点はほぼ同様に測定されているが、TiNiの強度曲線は非結合軌道のピークがフェルミエネルギーよりも低い位置にある点が異なる。本研究の結果との対比においては、むしろXPSによる実験結果との一致性が高い。

本節においては、これまでに述べたように、TiXとNiXのB2構造の安定性と電子構造の関係についてDOSとCOHPに基づいて解析した。これらの合金系の原子間相互作用には、最近接原子間の相互作用が大きく寄与しており、近似できる。したがって、同様の描像がTiNiにおけるX元素の安定置換サイトにも適用できる。つまり、原子対の価電子数とCOHPの観点からは、以下のように整理される。

(1) Scは、Sc-Niの結合性が強いことにより、Tiサイトに優先的に置換する。

(2) Mn, Fe と Coは、Ti-Mn, Ti-Fe および Ti-Co の結合性が強いことから、Niサイトを優先的に置換する。

(3) V, Cr と Cuは、(1)と(2)の中間的な位置づけにあるために、組成等の実験条件によって、TiとNiの両方のいずれのサイトも置換し得る。

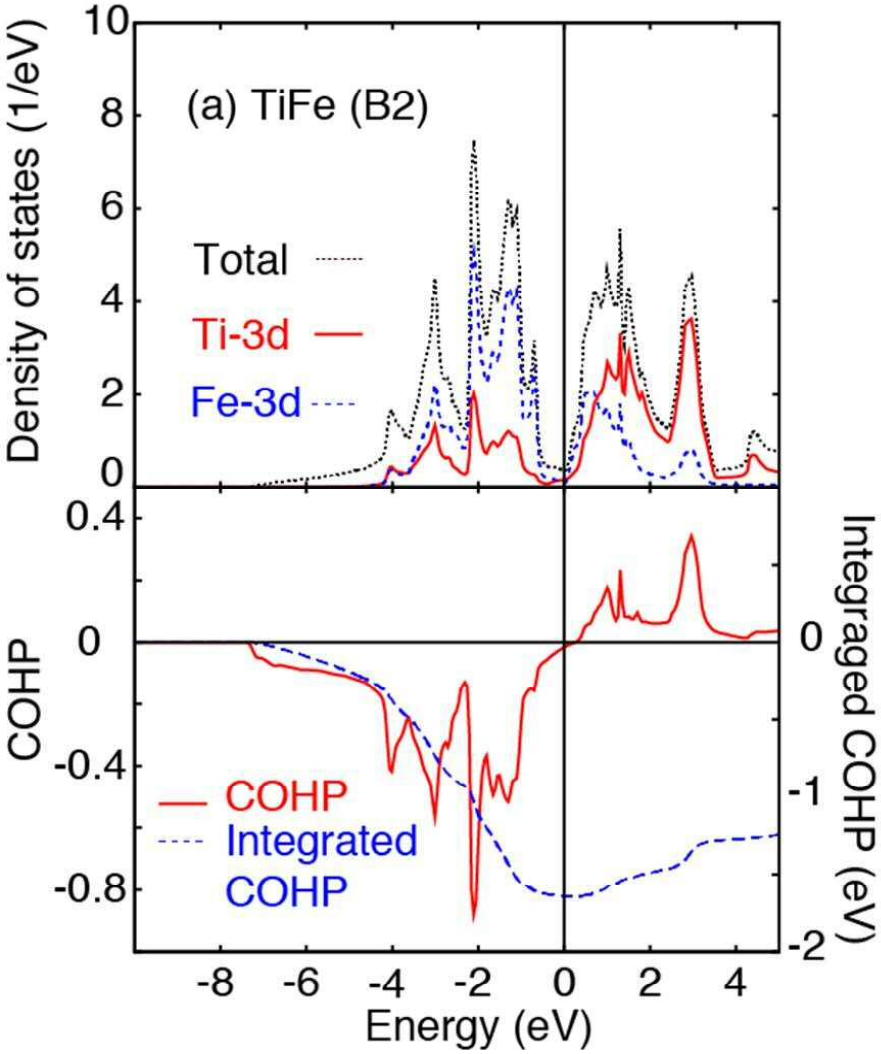


図 4-3(a)：B2 構造の TiFe の状態密度（トータルと部分：Ti-3d／Fe-3d）：上半分
および最近接原子間の COHP とその積分値：下半分

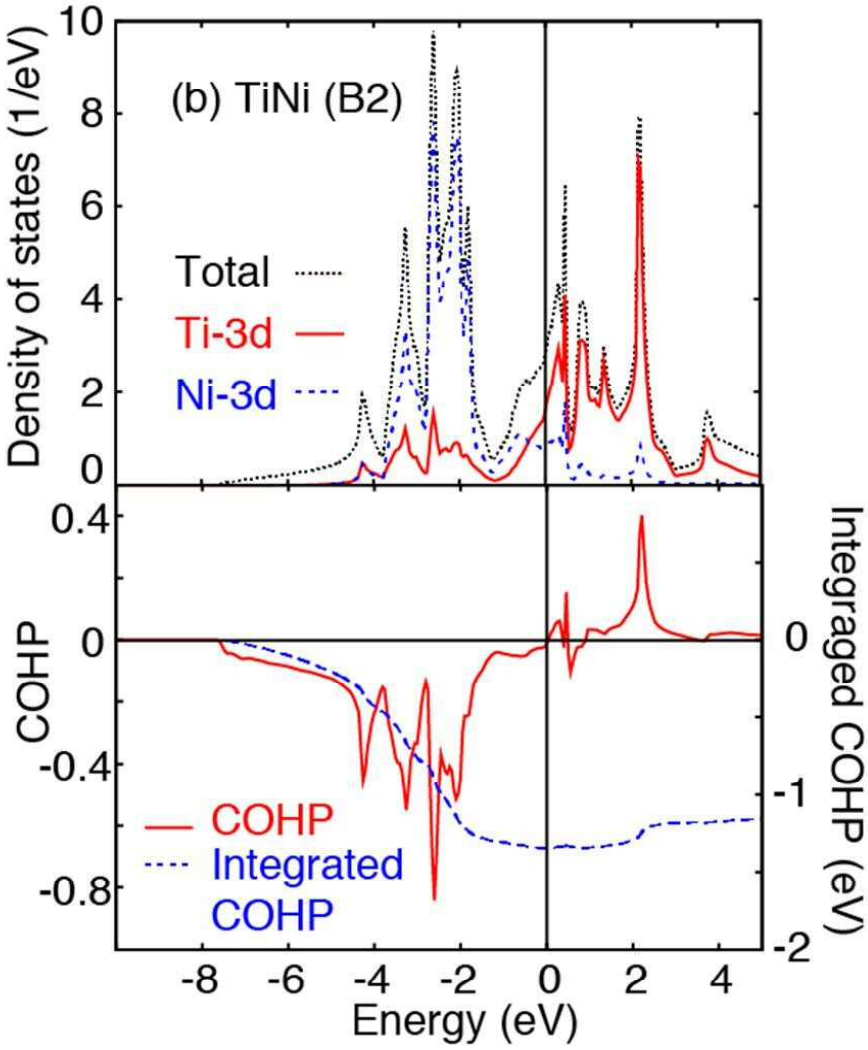


図 4-3(b)：B2 構造の TiNi の状態密度（トータルと部分：Ti-3d／Ni-3d）：上半分
および最近接原子間の COHP とその積分値：下半分

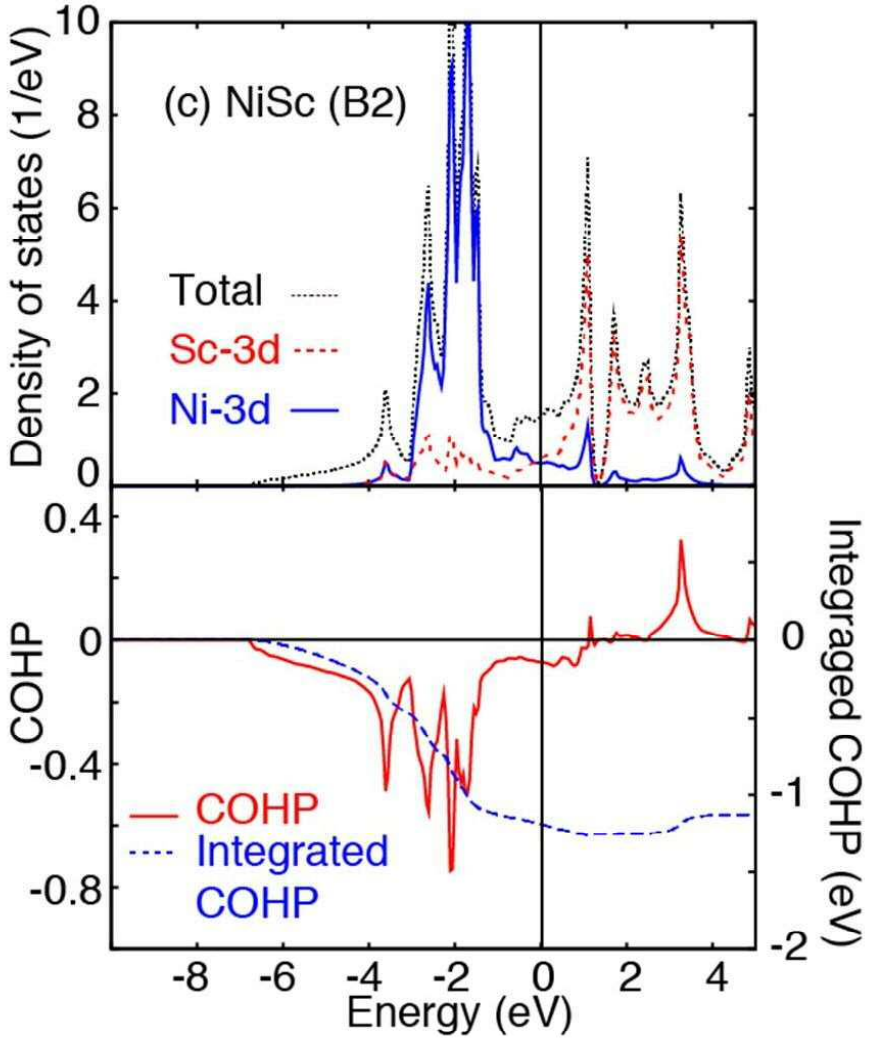


図 4-3(c)：B2 構造の NiSc の状態密度（トータルと部分：Sc-3d／Ni-3d）：上半分
および最近接原子間の COHP とその積分値：下半分

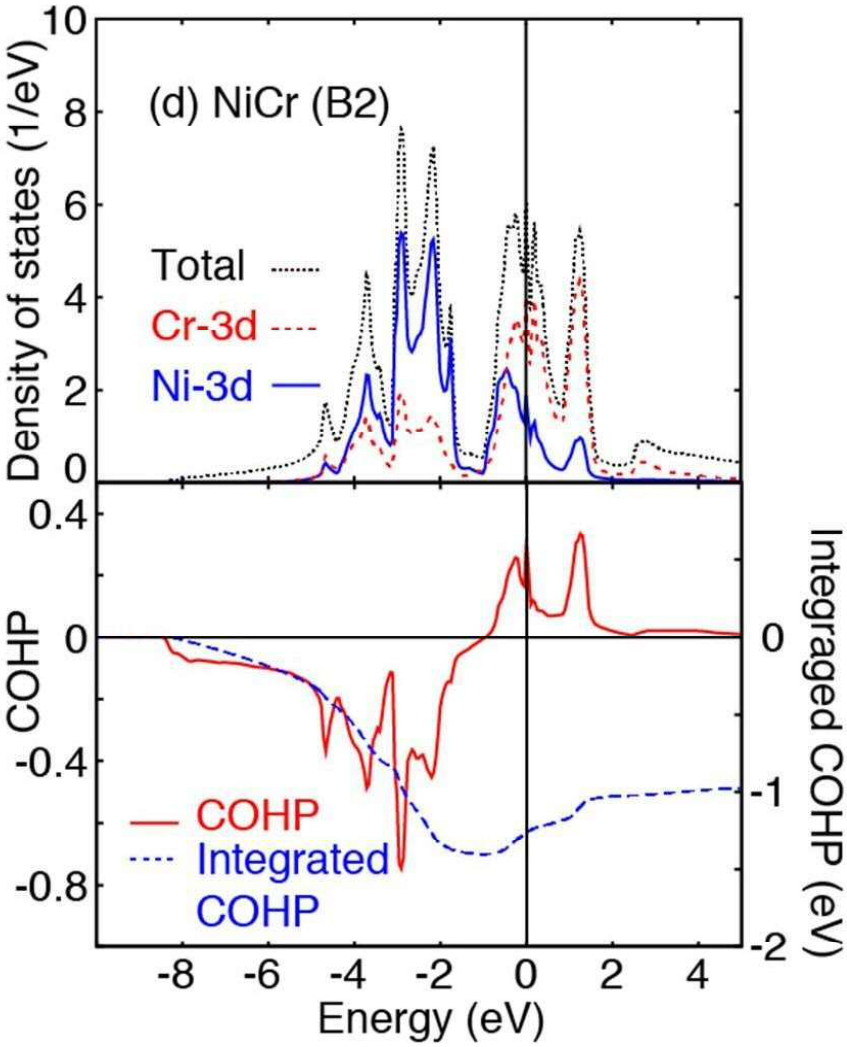


図 4-3(d)：B2 構造の NiCr の状態密度（トータルと部分：Cr-3d／Ni-3d）：上半分
および最近接原子間の COHP とその積分値：下半分

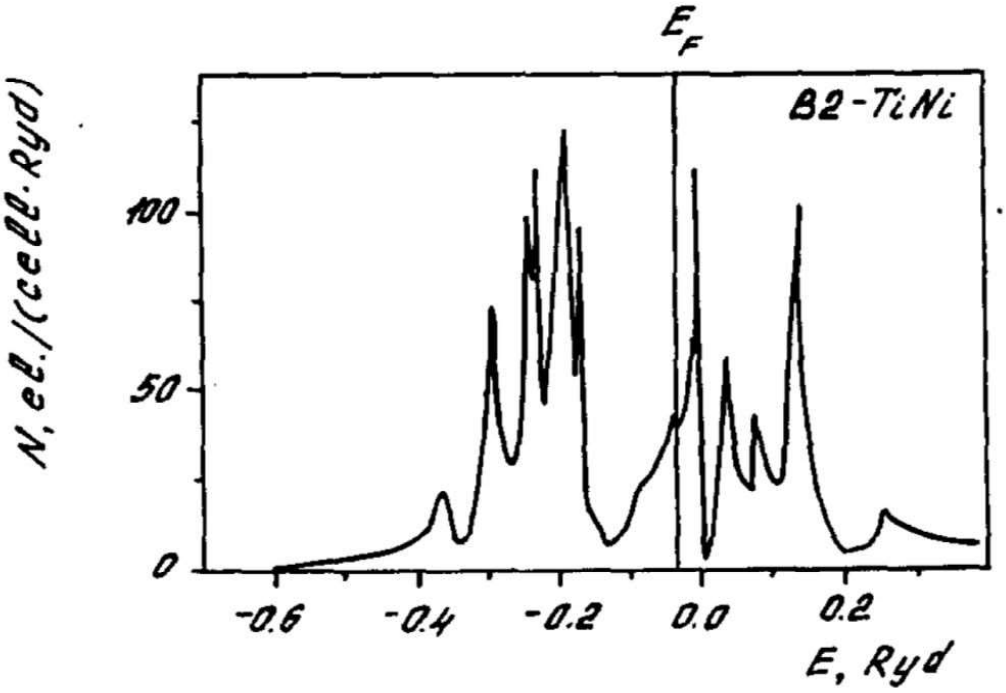


図 4-4：B2 構造の TiNi の計算による状態密度（トータル）　[29]　Kulkova ら

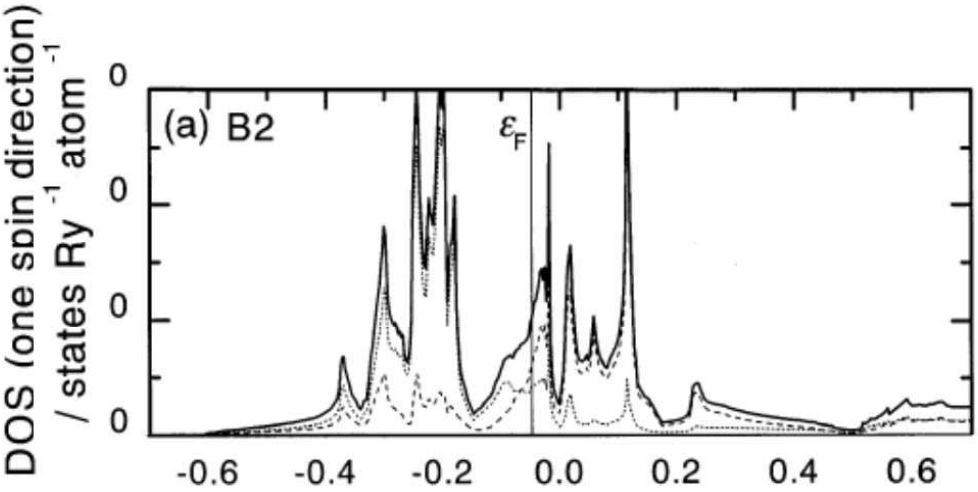


図 4-5：B2 構造の TiNi の計算による状態密度（トータルと部分）　[30] Fukuda ら

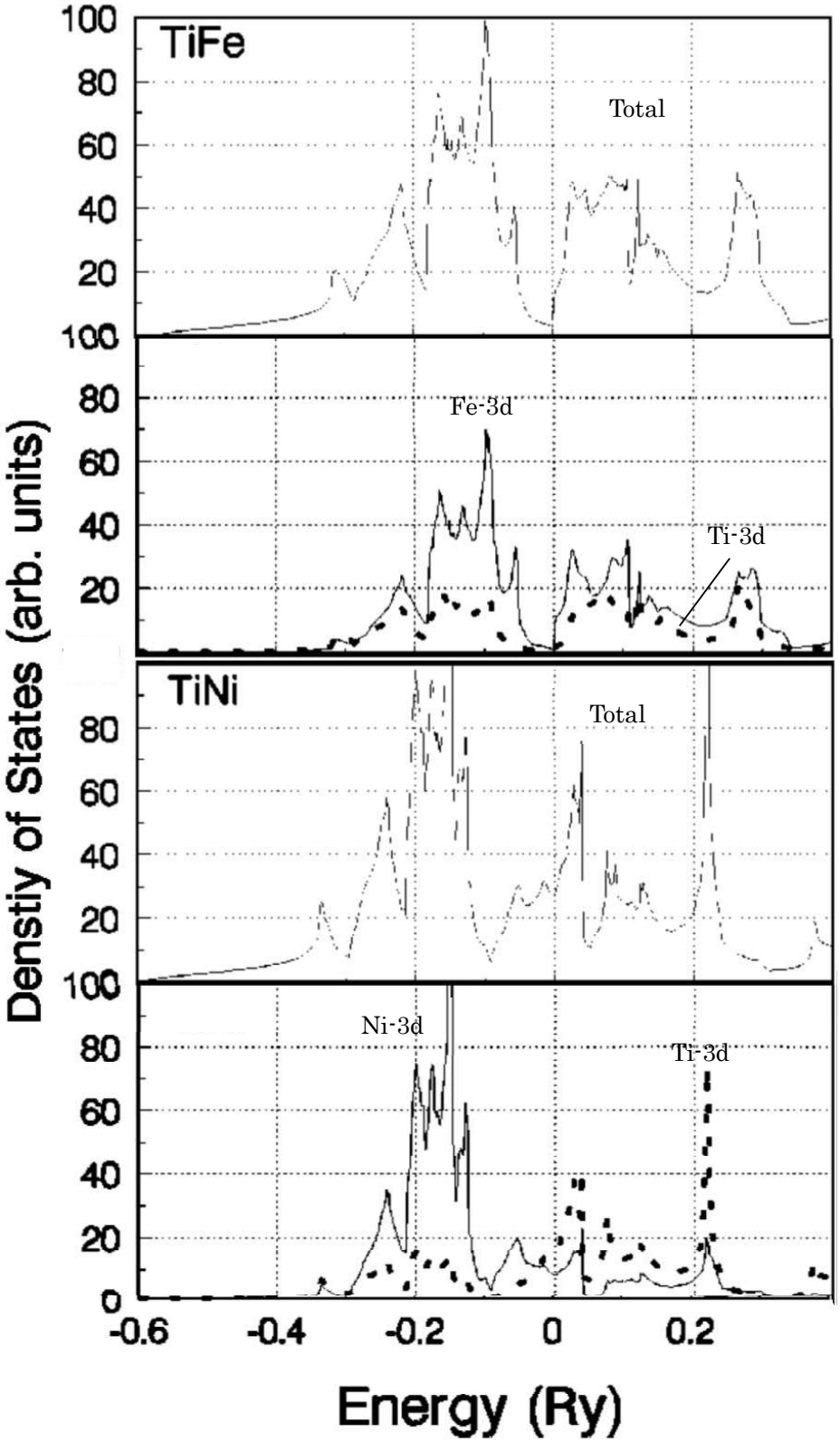


図 4-6：B2 構造の TiFe と TiNi の計算による状態密度（トータルと部分）　[31]　Cai ら

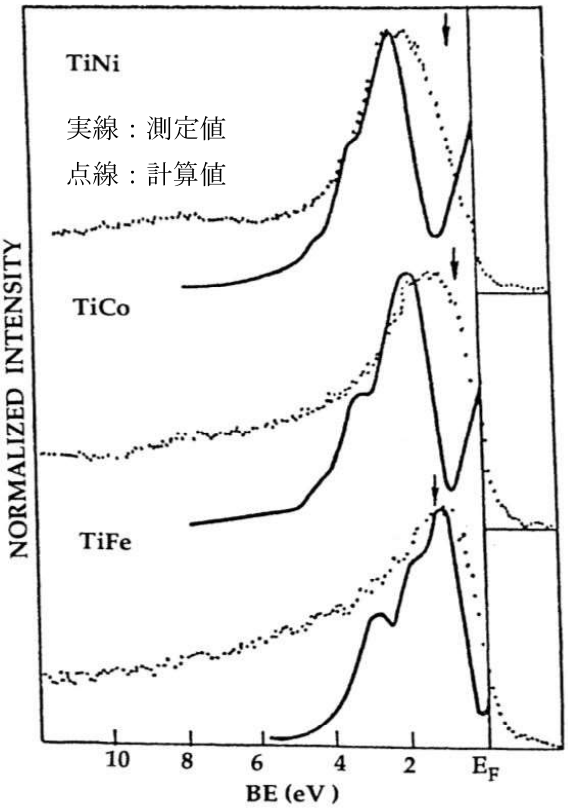


図 4-7：TiNi、TiCo と TiFe の価電子帯の XPS スペクトル　[32]　Shabalovskaya ら

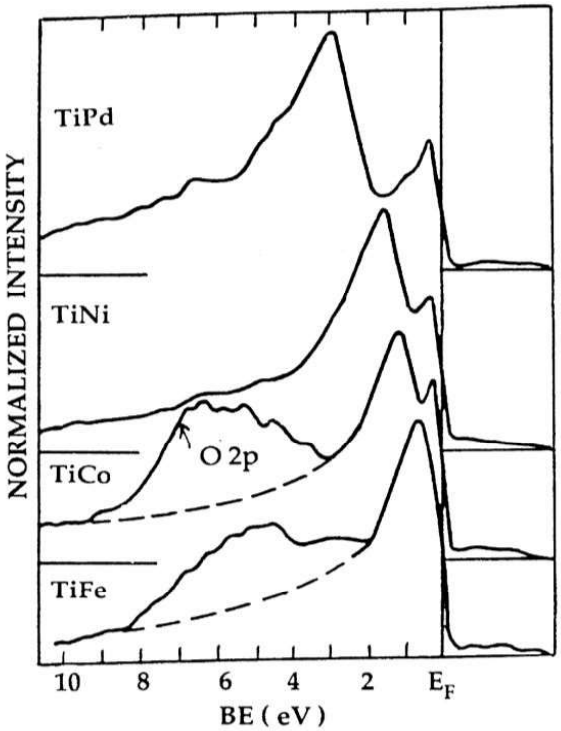


図 4-8：TiPd、TiNi、TiCo と TiFe の価電子帯の UPS スペクトル　[32]　Shabalovskaya ら

### 4.3.4　先行研究との比較

本節では、前節までに得られた本研究の計算結果について、第一原理計算に基づいて先行して研究されたShengら[15]と、Singhら[18]による結果との比較において議論する。

B2構造のTiNi合金におけるXのサイト置換挙動について、電子構造計算に基づいて研究された先行事例は、Shengら[15]によるものが最も初期のものと思われる。Shengらは、TiNi中の第3元素置換挙動について、DV-$X_\alpha$クラスター法を用いて、結合次数をMulliken population解析[16]によって評価し、解析した。クラスターモデルは15個の原子で構成され、B2構造の中心に置換元素Xを配置した $Ti_8Ni_6X$ あるいは $Ti_6Ni_8X$ (X = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni および Cu)である。彼らの結果は、これらの3d遷移金属元素のサイト置換挙動については、全てNakataらによるALCHEMI法の実験結果[5][6]と一致した。この結果は、VASPによる本研究の結果とほぼ一致するが、前節までに述べたように、CrとMnについては一致しない。その原因のひとつとしては、原子座標の構造最適化によるものと推定される。Shengらのクラスター法では、構成原子の座標は固定されていたが、本研究における超格子モデルでは緩和したために、結果に相違が生じた可能性がある。

現時点で、TiNi中の第3元素の置換挙動についてVASPを用いて解析された先行研究は、Singhら[18]の報告が最新と思われる。3d遷移金属元素の置換挙動に関する彼らの結果は以下の通りである。

(1) Sc はTiサイトを置換する。

(2) Cr, Mn, Fe, Co と Cuは、Niサイトを置換する。

(3) V は、TiあるいはNiの欠損した方のサイトに置換する。

これらの結果の内、Sc, Fe, Cu と VについてはNakataらによるALCHEMI法の結果[5][6]と一致した。しかしながら、Cr, Mn と Cuについては一致しなかった。本研究においても、CrとMnについては、ALCHEMI法による結果と一致しなかった点において、Shinghらと同様の結果が得られていると言える。この原因は温度効果によると考えられる。つま

り、自由エネルギーにおけるエントロピー項が存在しない絶対零度では、Niサイトを置換するが、有限温度においては、エントロピー項の影響が無視できないために、TiとNiサイトいずれのサイトも置換する可能性がある。一方で、Cuのサイト置換挙動については、本研究の結果はALCHEMI法の結果と一致したが、Shinghらの結果は一致しなかった。この原因は、両者の超格子モデルの違いが一因と考えられる。本研究の超格子モデルでは、第3元素Xの濃度は、6.25 at%であるのに対して、Shighらのモデルでは3.125 at% であり稀薄である。しかしながら、現時点ではCuの置換挙動における計算結果の相違については、詳細は明らかではない。Shighらは、TiNiホスト格子における第3元素の置換挙動の主要因は、原子サイズ効果によると指摘している。一方において、本研究のCOHP法による結果では、ホスト格子の構成原子であるTiあるいはNiと第3置換元素Xの原子間相互作用による化学的影響がサイト置換挙動を支配することが、電子構造の観点から明らかになったと言える。

## 4.4　結言

本章では、B2構造のTi-Ni-X形状記憶合金における第3元素Xの置換挙動について、第一原理計算により評価した。TiあるいはNiをXで置換する際に必要とされる形成エネルギーを、X = Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni および Cuについて、密度汎関数理論に基づくVASPコードを用いて計算した。X原子置換をともなう局所的な原子座標の緩和に際しては、原子間力の最小化を考慮して構造を最適化した。

その結果、ScはTiサイトを置換し、Cr, Mn, FeとCoはNiを置換し、VとCuは、両サイトを置換し得ることが分かった。計算によって得られたこれらの結果は、ALCHEMI法による実験結果と良い一致を見たが、CrとMnについては、実験では両サイトを置換し得るため、異なる結果となった。この不一致の要因を明らかにするためには、温度効果を考慮した上でXの原子間力を考慮して、自由エネルギーを計算する必要があり、現在実施中である。

また、状態密度（DOS）とCOHPを計算することにより、X元素のサイト置換性の原因について解析した。その結果、電子の状態密度-エネルギー曲線の特徴的な形状とDOSの占有状態がホスト格子中のTiあるいはNiと、Xの間の原子間相互作用を支配することを明らかにした。具体的には、本研究で調べた系においては、B2構造が最も安定するのはTiFeであること、それよりも1つd電子が多いTiNiあるいは1つ少ないNiScの結合性は、B2構造を崩すまでには至らないことを示した。bcc構造のDOSの低エネルギー側のピークに対応する結合状態がユニットセル当た来12個の価電子で完全に占有されている場合に原子対の化学結合が強くなる。このシンプルな描像によって、軽元素はTiを置換する一方で、重元素はNiを置換すると解釈できる。

今後の課題として、TiNiの実用組成を考慮したモデルについても検討が必要と考えている。つまり、実用合金では化学量論組成のTiNi合金が用いられておらず、例えばNiリッチ組成の合金に第３元素を置換することを想定する必要がある。そのような場合の計算アプローチにおいては、超格子モデルを用いるとユニットセルが巨大になるため、計算時間とサイズのバランスの観点から、細かい合金組成についての検討が難しい。そのため、実用

組成を対象とする場合には、それぞれのサイトの占有率を自由に設定できるKKR-CPA法によるアプローチが適していると考えられる。

## 参考文献


[1] K. Otsuka, and X. Ren: Intermetallics, **7** (1999) 511.

[2] J. M. Jani, M. Leary, A. Subic, and M. A. Gibson: Materials & Design **56** (2014) 1078.

[3]K.H. Eckelmeyer: Scripta Metallurgica, **10** (1976) 667.

[4] H. Hosoda, S. Hanada, K. Inoue, T. Fukui, Y. Mishima, and T. Suzuki: Intermetallics **6** (1998) 291.

[5] Y. Nakata, T. Tadaki, and K. Shimizu: Mater. Trans. JIM, **32** (1991) 580.

[6] Y. Nakata, T. Tadaki, and K. Shimizu: Mater. Trans. JIM, **32** (1991) 1120.

[7] 中田芳幸:学位論文（1991）

[8] Y. Nakata: 日本金属学会報, **32** (1993) 858.

[9] T. Tadaki, Y. Nakata, and K. Shimizu: J. Phys. Colloq., **5** (1995) C8-81.

[10] J. C. H. Spence and J.TaftØ: J Microscopy, **130** (1983) 147.

[11] H. Hosoda, T. Shinoda, T. Suzuki, and Y. Mishima: 日本金属学会誌, **58** (1994) 483.

[12] H. Hosoda, A. Kamio, T. Suzuki, and Y. Mishima: 日本金属学会誌., **60** (1996) 793.

[13] G. Bozzolo, R. D. Noebe, and Hugo O Mosca; J. Alloys Comp., **386** (2005) 125.

[14] G. Bozzolo, J. Ferrante, and J. R. Smith: Phys. Rev. B, **45** (1992) 493.

[15] G. Bozzolo, R. D. Noebe, and Hugo O Mosca; J. Alloys Comp., 389 (2005) 80.

[16] X. D. Sheng, S. Yan, L. Dong, and H. Z. Qi: Phil. Mag. A, **75** (1997) 1185.

[17] R. S. Mulliken: J. Chem. Phys., **23** (1955) 1833, 1841, 2338, 2343.

[18] X. Sun, X. Ni, J. Shen, and N. Chen: J. Alloys Comp. **509** (2011) 8323.

[19] N. Singh, A. Talapatra, A. Junkaew, T. Duong, S. Gibbons, S. Li, H. Thawabi, E. Olivos, and R. Arróyave: Comp. Mater. Sci., **112A** (2016) 347.

[20] G. Kresse and D. Joubert: Phys. Rev. B, 59 (1999) 1758.

[21] G. Kresse and J. Furthmuller: Phys. Rev. B, **54** (1996) 11169.

[22] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof: Phys. Rev. B, **77** (1996) 3865.

[23] H. J. Monkhorst and J. D. Pack: Phys. Rev. B, **13** (1976) 5188.

[24] R. Dronskowski and P. E. Bloechl: J. Phys. Chem., **97** (1993) 8617.

[25] J. M. Lu, Q. M. Hu, L. Wang, Y. J. Li, D. S. Xu, and R. Yang: Phys. Rev. B, **75** (2007) 094108.

[26] P. Duwez and J. L. Taylor: Trans. Amer. Inst. Mining, Metallur. Petrol. Eng., **188** (1950) 1173.

[27] A. T. Aldred: Trans. Metallur. Soc. AIME., **224** (1962) 1082.

[28] J. Yamashita and S. Asano: Prog. Theor. Phys., **48** (1972) 2119.

[29] S. E.Kulkova, V. E. Egorushkin, and V. V. Kalchikhin: Solid State Commun., **77** (1991)667.

[30] T. Fukuda, T. Kakeshita, H. Houjoh, S. Shiraishi, and T. Sabri: Mater. Sci. Eng. A, 273 (1999) 166.

[31] J. Cai, D. S. Wang, S. J. Liu, S. Q. Duan, and B. K. Ma: Phys. Rev. B, **60** (1999) 15691.

[32] S. Shabalovskaya, and A. Narmonev: Phys. Rev. B, **48** (1993) 13296.

# 第5章　総括

本研究では、物質の構造安定性、具体的には磁気構造や結晶構造の安定性に焦点を当て、実験的に観測される現象や挙動を対象に、第一原理計算を用いて検証した。本研究において、研究対象として具体的に選定したのは、以下の3つである。

（1）セメンタイト（$Fe_3C$）の結晶磁気異方性
（2）Fe-PtおよびFe-Pd形状記憶合金に生成するマルテンサイト相の結晶構造
（3）TiNi形状記憶合金に対する第3添加元素の置換サイトの特定

こうした重要な物性測定の難しさがある中で、実験的に観測される現象が第一原理計算による予測によりどの程度再現され得るのかを検証することが本研究の目的であり、以下にそれぞれの研究成果について整理する。

第１章では、上述した本研究の目的に鑑みて選択した３つの研究対象の重要性や選定理由について述べた。

第2章では、セメンタイト($Fe_3C$)の磁気構造安定性を第一原理計算によって評価することを目的として、まず確定していない磁化困難軸を実験的に測定するとともに、結晶磁気異方性エネルギーも測定した。そして、第一原理計算によってその結果が再現されるかどうかについて、評価した。具体的には、斜方晶セメンタイトの各基本結晶軸に磁気モーメントを平行にした場合の系のエネルギーを計算し磁気構造安定性を評価することによって、磁化容易軸と困難軸を特定し、また結晶磁気異方性エネルギーを見積もり、実験値と対比した。実験的な評価においては、間欠回転磁場を用いて、擬単結晶状態のセメンタイト試料を作製することに成功し、磁化容易軸、第2磁化容易軸と困難軸が、それぞれ、空間群が*Pnma*の斜方晶における*c*軸、*b*軸および*a*軸であると決定した。しかしながら、計算結果にお

いては、磁化容易軸と第2磁化容易軸が僅かに逆転しており、その原因は両軸の結晶磁気異方性エネルギーが小さいことによると推定した。また、容易軸(*c*軸)と困難軸(*a*軸)の結晶磁気異方性エネルギーは、5 K で334 (+20) kJ/m$^3$と測定され、計算値よりも小さい値であった。磁化容易軸と第２磁化容易軸のように、数値的に差が小さい物性を計算による比較対象とした場合においては、計算結果が実験値と一致しない場合があることを課題として提示した。

第3章では、$Fe_3Pt$およびFe-Pd形状記憶合金の結晶構造安定性、具体的には正方晶歪の起源を探るために、マルテンサイト変態のベインパスにおけるエネルギー変化について、第一原理計算によって評価した。計算手法は、不規則合金が取り扱える精度の高い第一原理計算法（FP-KKR-CPA）を用いて電子構造計算を行った。その結果、Fe-Pt系不規則合金については、$Fe_3Pt$の組成において*c/a*～0.93近傍にエネルギー極小が現れることから、bct構造が準安定化することが示唆され、先行研究のMutoらの実験によるマルテンサイト変態の相図にほぼ整合する結果を得た。また、状態密度計算の結果からは、特に完全規則化した時にフェルミレベル近傍のマイノリティスピンにピークが明瞭化することから、ヤーン・テラー効果が正方晶歪の起源となっていることが示唆され、T. Yamamotoらの先行研究と整合する結果を得た。一方で、Fe-Pd系合金については、磁歪が大きい$Fe_{70}Pd_{30}$組成を中心に組成を変化させて、Fe-Pt系と同様のスキームで評価した。その結果、x = 0.25 と 0.33の組成では、それぞれbcc構造とfcc構造が最も安定であることが示され、Sugiyamaらの実験によるM変態の相図とよく一致した。しかしながら、x = 0.27, 0.31の計算結果では、*c/a* = 1.0のfcc構造が最も安定であり、Sugiyamaらによって実験的に観測されたbct相やfct相は、本研究の理論の範疇では再現できなかった。この点については、局所的な格子変形効果を計算の枠組みに取り入れることにより、理論予測と実験の一致性を改善できる可能性がある。

第4章では、B2構造のTiNi形状記憶合金の第3元素置換挙動について第一原理計算によって評価した。TiNiの元素置換挙動の実験的解明に関する研究は、ALCHEMI法による極め

て高度な電子顕微鏡解析技術を駆使して、1990年代に研究成果が報告された以外には例が見当たらないため、多くの計算科学者によって様々なアプローチや計算コードでこの実験結果との対比において先行研究がなされてきた。本章では、これらの主要な報告事例を、ALHEMI法による実験結果との対比において整理した上で、第一原理計算（VASP）を用いて第3元素置換後の構造安定性を評価し、さらに、COHP解析によって最近接原子の結合性の観点からも、サイト置換の優先性について検討した。具体的には、TiあるいはNiをXで置換する際に必要とされる形成エネルギーを、X=Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni および Cuについて、密度汎関数理論に基づくVASPコードを用いて計算した。X原子置換をともなう局所的な原子座標の緩和に際しては、原子間力の最小化を考慮して構造を最適化した。その結果、ScはTiサイトを置換し、Cr, Mn, FeとCoはNiを置換し、VとCuは、両サイトを置換し得ることが分かった。計算によって得られたこれらの結果は、ALCHEMI法による実験結果と良い一致を見たが、CrとMnについては、実験では両サイトを置換し得るため、異なる結果となった。この不一致の要因を明らかにするためには、温度効果を考慮した上でXの原子間力を考慮して自由エネルギーを計算する必要があると考える。また、DOSとCOHPを計算することにより、X元素のサイト置換性の原因について解析した。本研究で調べた系においては、B2構造が最も安定するのはTiFeであること、それよりも1つd電子が多いTiNiあるいは1つ少ないNiScの結合性は、B2構造を崩すまでには至らないことを示した。また、電子の状態密度-エネルギー曲線の特徴的な形状とその占有状態がホスト格子中のTiあるいはNiと、Xの間の原子間相互作用を支配することを明らかにした。bcc構造の状態密度曲線の低エネルギー側のピークに対応する結合状態がユニットセル当たり12個の価電子で完全に占有されている場合に原子対の化学結合が強くなる。このシンプルな描像によって、軽元素はTiを置換する一方で、重元素はNiを置換すると解釈できることを示した。

以上の３つの研究対象は、それぞれ工学的に重要な物性に関心が集まる興味深い材料であるが、それらの性質は全く異なるため、それぞれに適した第一原理計算のアプローチやモデルを選択して、実験値の再現性を検証した。その結果、セメンタイトの磁気異方性については、磁化困難軸の決定においては実験結果と計算の良い一致を得た一方で、磁化容

易軸と第2磁化容易軸については実験結果と計算が逆転しており、その要因として物性値の差が小さい計算対象では、そもそも計算の精度の限界があるために検証が難しいケースがあることを指摘した。また、Fe-Ptの正方晶歪の要因がバンド・ヤーン・テラー効果にあることについては、先行研究と本研究で結論が一致した一方で、Fe-Pd系合金では明確に示すことができなかったように、計算手法の利用形態にまだ改良の余地が見つかるケースもあることを指摘した。Ti-Ni-X系形状記憶合金における第3元素Xのサイト置換挙動においては、電子の状態密度の占有率の観点からそのメカニズムを考察し、実験結果の妥当性について検討した。

このように、様々な研究対象に対して実験値と計算結果を比較し、測定の限界と計算の精度の観点から両者の妥当性を客観的に比較・考察する実績を積むことによって、現在の計算科学の水準でできることと困難なことを見極める感覚を養う必要があると考える。また、そこから得られる知見に基づいて、実験の精度を高めるとともに、計算科学が貢献できる領域を広げていくことが、材料工学の両輪としての実験と計算科学の実用性を高める上で重要であると考える。

## 本研究に関する研究発表

### 【論文】

[1] Sukeyoshi Yamamoto, Tomoyuki Terai, Takashi Fukuda, Kazunori Sato, Tomoyuki Kakeshita, Shigeru Horii, Mikio Ito, and Mitsuharu Yonemura "Magnetocrystalline anisotropy of cementite pseudo single crystal fabricated under a rotating magnetic field" Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **458** (2018) 1.

[2] Sukeyoshi Yamamoto, Tomohito Yokomine, Kazunori Sato, Masako Ogura, Takashi Fukuda, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, and Hisazumi Akai "Electronic structure and tetragonal distortion in disorderd Fe-Pt and Fe-Pd magnetic shape memory alloys"　PTM 2015 - Proceedings of the International Conference on Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials (2015) 949.　(査読あり)

[3] Sukeyoshi Yamamoto, Tomohito Yokomine, Kazunori Sato, Tomoyuki Terai, Takashi Fukuda, and Tomoyuki Kakeshita " *Ab-initio* prediction of atomic location of third elements in B2-type TiNi" Material Transaction JIM, **59** (2018) (2017.12.13 accepted, in press)

## 【口頭発表】

[1] ○寺井智之，山本祐義，福田隆，掛下知行，米村光治，堀井滋:
"回転磁場を用いて3軸配向した擬単結晶$Fe_3C$の磁気異方性"
日本鉄鋼協会第173春季講演大会　2015年3月18日～20日　東京大学

[2] Tomoyuki Terai, ○Sukeyoshi Yamamoto, Hui-Jin Choe, Tomoyuki Kakeshita, and Shigeru Horii: "Determination of Easy and Hard Axes of Cementite"
The international Conference on Magneto-Science 2015 (ICMS 2015)
2015年10月27日～31日　長野県松本市

[3] Sukeyoshi Yamamoto, Tomohito Yokomine, ○Kazunori Sato, Masako Ogura, Takashi Fukuda, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita, and Hisazumi Akai: "Electronic structure and tetragonal distortion in disorderd Fe-Pt and Fe-Pd magnetic shape memory alloys"
Solid-Solid Phase Transformations in Inorganic Materials (PTM2015)
2015年6月28日～7月3日　Canada Whistler

[4] ○横峯智二，山本祐義，佐藤和則，福田隆，寺井智之，掛下知行，小倉昌子，赤井久純:　"強磁性形状記憶合金Fe-PtおよびFe-Pdの正方晶変形と電子構造"
日本金属学会春期（第160回）講演大会　2017年3月15日～17日　首都大学東京

## その他の論文、受賞、口頭発表、特許

### 【論文】

[1] Hui-jin Choe, Tomoyuki Terai, Sukeyoshi Yamamoto, Mitsuharu Yonemura, Takashi Fukuda, and Tomoyuki Kakeshita: "Selection of cementite variants precipitated under magnetic field in ferrite matrix of an Fe-C alloy" ISIJ International, **56** (2016) 1652.

[2] Hui-jin Choe, Tomoyuki Terai, Sukeyoshi Yamamoto, Mitsuharu Yonemura, Takashi Fukuda, and Tomoyuki Kakeshita: "Easy axis of magnetization of $Fe_3C$ prepared by an electrolytic extraction method" Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **417** (2016) 1.

[3] Hui-jin Choe, Tomoyuki Terai, Izuru Miyazaki, Sukeyoshi Yamamoto, Mitsuharu Yonemura, and Tomoyuki Kakeshita: "Preferential precipitation of cementite in ferrite under a high magentic field" Proceedings of the 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing(PRICM-8), (2013) 687. (査読あり)

[4] Sukeyoshi Yamamoto, Mitsuharu Yonemura, Takanori Wakita, Keiki Fukumoto, Tetsuya Nakamura, Toyohiko Kinoshita, Yoshio Watanabe, Fang Zhun Guo, Masugu Sato, Tomoyuki Terai, and Tomoyuki Kakeshita: "Magnetic-Domain Structure Analysis of Nd-Fe-B Sintered Magnets Using XMCD-PEEM Technique" Materials Transaction JIM, **49** (2008) 2354.

[5] Sukeyoshi Yamamoto, Mitsuharu Yonemura, Takanori Wakita, Keiki Fukumoto, Tetsuya Nakamura, Toyohiko Kinoshita, Yoshio Watanabe, Fang Zhun Guo, Masugu Sato, Tomoyuki Terai, and Tomoyuki Kakeshita: "Application of XMCD-PEEM to the Magnetic-domain Structural Analysis of Nd-Fe-B Sintered Magnets" SPring-8 Research Frontiers, (2007) 150.

[6] Sukeyoshi Yamamoto, Mitsuharu Yonemura, Takanori Wakita, Keiki Fukumoto, Tetsuya Nakamura, Toyohiko Kinoshita, Yoshio Watanabe, Fang Zhun Guo, Masugu Sato, Tomoyuki Terai, and Tomoyuki Kakeshita: "Appication of XMCD-PEEM to the Magnetic Domain Structural Analysis of Neodymium-Iron-Boron Sintered Magnets" Abstracts of 4th International Workshop on Nanoscale Spectroscopy and Nanotechnology, (2006)

[7] Sukeyoshi Yamamoto, Kazutaka Asabe, Masaru Nishiguchi, and Yasuhiro Maehara: "Rycrystallization Texture and Young's Modulus of Ceramic particle Dispersed Ferrite Steel Bars" Proceedings of International Conference on Microstructures and Funtions of Materials, (1996) 17.

[8] 山本祐義、阿佐部和孝、西口勝、前原泰裕: "セラミックス粒子を微細分散させたフェライト棒鋼の再結晶集合組織とヤング率" 鉄と鋼, **82** (1996) 771.

[9] Tsugio Tadaki, Sukeyoshi Yamamoto, and Ken'ich Shimizu: "A martensite peculiar to thin foils of a $Ti_{50}Ni_{49}Fe$ shape memory alloys" Materials Reserch Society Symposium Procedings, **246** (1992) 219.

[10] 山根寿巳，平尾桂一，山本祐義，加藤敏弘，福田健児，風間敬三，平谷稔，田村詔男: "快削黄銅中の球状鉛粒子の分布" 伸銅技術研究会誌, **31** (1992) 97.

## 【受賞】

俵論文賞（日本鉄鋼協会）1997年3月：　"セラミックス粒子を微細分散させたフェライト棒鋼の再結晶集合組織とヤング率"（前項の論文[8]）

## 【口頭発表】

[1]「$Ti_{50}Ni_{49}Fe$形状記憶合金薄膜に生成する特異なマルテンサイトの結晶構造解析」

唯木次男、○山本祐義、清水謙一:

日本金属学会春期（第108回）講演大会　1991年4月2日～4日　東京

[2]「高剛性材料の開発1」

○山本祐義、阿佐部和孝、西口勝:

日本鉄鋼協会第127回春季講演大会　1994年3月　東京

[3] "Rycrystallization Texture and Young's Modulus of Ceramic particle Dispersed Ferrite Steel Bars"

○Sukeyoshi Yamamoto, Kazutaka Asabe, Masaru Nishiguchi, Yasuhiro Maehara:

ICMFM 96 International Conference on Microstructures and Funtions of Materials

1996年9月9日～11日　東京大学

[4]「セラミックス粒子を微細分散させたフェライト棒鋼の再結晶集合組織とヤング率」

○山本祐義、阿佐部和孝、西口勝:

日本鉄鋼協会「材料の組織と特性部会討論会　複相構造化による高機能化と高強度化へのチャレンジ」1997年9月24日 東北大学（依頼講演）

[5]「XMCD-PEEMを用いたﾈｵｼﾞﾑ磁石合金の磁区構造解析方法の構築」

○山本祐義, 米村光治, 脇田高徳, 福本恵紀, 中村哲也, 木下豊彦, 渡辺義夫, 郭方准, 佐藤眞直, 寺井智之, 掛下知行:

LEEM/PEEM研究会 －顕微ナノ材料科学の発展－ 2006年8月2日 SPring-8普及棟

[6]「XMCD-PEEMによるネオジム磁石合金の磁区観察と高保磁力化のための組織制御に関する研究」

○山本祐義, 米村光治, 脇田高徳, 福本恵紀, 中村哲也, 木下豊彦, 渡辺義夫, 郭方准, 佐藤眞直, 寺井智之, 掛下知行:

第3回SPring-8 産業利用報告会 2006年9月5日～6日 SPring-8（依頼講演）

[7] "APPLICATION OF XMCD-PEEM TO THE MAGNETIC DOMAIN STRUCTURAL ANALYSIS OF NEODYMIUM-IRON-BORON SINTERED MAGNETS"

○Sukeyoshi Yamamoto, Mitsuharu Yonemura, Takanori Wakita, Keiki Fukumoto, Tetsuya Nakamura, Toyohiko Kinoshita, Yoshio Watanabe, Fang Zhun Guo, Masugu Sato, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita:

4th International Workshop on Nanoscale Spectroscopy and Nanotechnology

2006年9月17日～21日 Germany Rathen

[8] "APPLICATION OF XMCD-PEEM TO THE MAGNETIC DOMAIN STRUCTURAL ANALYSIS OF NEODYMIUM-IRON-BORON SINTERED MAGNETS"

○Sukeyoshi Yamamoto, Mitsuharu Yonemura, Takanori Wakita, Keiki Fukumoto, Tetsuya Nakamura, Toyohiko Kinoshita, Yoshio Watanabe, Fang Zhun Guo, Masugu Sato, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita:

IFW Dresden ; Leibniz Institute for Solid State and Materials Research Dresden (Germany) Seminar arr. by Dr. Rudolf Schäfer 2006年9月

[9] "APPLICATION OF XMCD-PEEM TO THE MAGNETIC DOMAIN STRUCTURAL ANALYSIS OF NEODYMIUM-IRON-BORON SINTERED MAGNETS"

○Sukeyoshi Yamamoto, Mitsuharu Yonemura, Takanori Wakita, Keiki Fukumoto, Tetsuya Nakamura, Toyohiko Kinoshita, Yoshio Watanabe, Fang Zhun Guo, Masugu Sato, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita:

Luis Neel Laboratory CNRS Grenoble (France) Seminar arr. by Dr. Dominique Givord 2006年9月

[10] "Magnetic domain structural study on Nd magnets using XMCD-PEEM method"

○Sukeyoshi Yamamoto, Mitsuharu Yonemura, Takanori Wakita, Keiki Fukumoto, Tetsuya Nakamura, Toyohiko Kinoshita, Yoshio Watanabe, Fang Zhun Guo, Masugu Sato, Tomoyuki Terai, Tomoyuki Kakeshita:

5th International Conference on LEEM-PEEM 2006年10月15日～19日 姫路

[11]「XMCD-PEEMを活用したネオジム磁石合金の磁区構造解析」

○山本祐義, 米村光治, 脇田高徳, 福本恵紀, 中村哲也, 木下豊彦, 渡辺義夫, 郭方准, 佐藤眞直, 寺井智之, 掛下知行:

日本電気学会　ﾏｸﾞﾈﾃｨｸｽ技術委員会　永久磁石の高性能化と応用研究調査専門委員会

2007年10月23日　東京（依頼講演）

[12]「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」

○山本祐義:

NEDO研究評価委員会「水素貯蔵材料先端基盤研究事業」（中間評価）分科会

2009年7月23日～24日　水戸（NEDO職員として講演）

[13]「水素貯蔵材料に関わるNEDO 事業の推進について」

○山本祐義:

大阪科学技術センター(OSTEC) エネルギー技術対策委員会　FCH 基盤技術懇談会

第46回定例懇談会　2009年7月30日　大阪科学技術センター（NEDO職員として講演）

[14] "National Projects of Hydorgen Storage Materials in Japan"

○Sukeyoshi Yamamoto:

Losalamos National Laboratory (LANL),

New energy and Industrial TEchnology Development Organization (NEDO)

4th LANL-NEDO-AIST Workshop on Fuel Cell Performance Improvement &

Hydrogen Storage Materials 2009年12月4日　Boston（NEDO職員として講演）

[15]「XMCD - PEEM法を活用したネオジム磁石合金の磁区構造観察」

○山本祐義, 米村光治, 脇田高徳, 福本恵紀, 中村哲也, 木下豊彦, 渡辺義夫, 郭方准, 佐藤眞直, 寺井智之, 掛下知行:

SPring-8金属材料評価研究会（第４回）「光電子顕微鏡法」

2011年2月25日　東京（依頼講演）

【特許】（筆頭発明）

[1] 特開平07-034179号，高剛性材料の製造方法：山本祐義、阿佐部和孝

[2] 特開平07-070711号，高剛性複合材料およびその製造方法：山本祐義、阿佐部和孝

[3] 特開平07-070712号，高剛性複合材料およびその製造方法：山本祐義、阿佐部和孝

[4] 特開平07-070707号，高剛性複合材料およびその製造方法：山本祐義、阿佐部和孝

[5] 特開平07-090470号，高剛性複合材料の製造方法：山本祐義、阿佐部和孝

[6] 特開平07-090303号，高剛性材料の製造方法：山本祐義、阿佐部和孝

[7] 特開平07-118824号，高剛性複合部材およびその製造方法：山本祐義、阿佐部和孝

[8] 特開平08-218118号，粒子微細分散型高ヤング率鋼材の製造方法：山本祐義、阿佐部和孝

[9] 特開平08-246092号，粒子微細分散型高ヤング率鋼材の製造方法：山本祐義、福田匡、阿佐部和孝

[10] 特開平09-202917号，鍛流線方向にヤング率の高い型鍛造部材の製造方法：山本祐義、阿佐部和孝

[11] 特許第3771710号，希土類系磁石用原料合金とその製造方法：山本祐義、前田尚志

[12] 特開2001-291514号，非水電解質二次電池用負極材料とその製造方法に該材料の製造装置 ：山本祐義、竹下幸輝、禰宜教之、米村光治、小比賀基治

[13] 特許第5729520号，負極活物質材料：山本祐義、禰宜教之、永田辰夫、森口晃治、米村光治、掛下知行、寺井智之、福田隆

[14] カナダ特許第2881801号，負極活物質材料：山本祐義、禰宜教之、永田辰夫、森口晃治、米村光治、掛下知行、寺井智之、福田隆

[15] 韓国特許第10-1729868号，負極活物質材料：山本祐義、禰宜教之、永田辰夫、森口晃治、米村光治、掛下知行、寺井智之、福田隆

[16] 特開2015-159081号，負極活物質材料：山本祐義、永田辰夫

[17] 国際公開番号WO2015/129264号，負極活物質材料、負極及び電池：山本祐義、永田辰夫

[18] 国際公開番号WO2015/129265号，負極活物質材料、負極及び電池：山本祐義、禰宜教之、永田辰夫

[19] 国際公開番号WO2015/129267号，負極活物質材料、負極及び電池：山本祐義、禰宜教之、永田辰夫

[20] 国際公開番号WO2015/129270号，負極活物質材料、負極及び電池：山本祐義、永田辰夫、禰宜教之

[21] 特開2017-091662号，負極活物質材料、負極及び電池、並びに、負極活物質材料の製造方法：山本祐義、永田辰夫

**【特許】（筆頭発明以外）**

[22] 特開平05-239504号，高剛性材料およびその製造方法：阿佐部和孝、西口勝、山本祐義

[23] 特開平06-025804号，高剛性複合材料およびその製造方法：阿佐部和孝、西口勝、山本祐義

[24] 特開平07-034177号，高剛性材料の製造方法：阿佐部和孝、山本祐義

[25] 特開平07-034180号，高剛性材料の製造方法：阿佐部和孝、山本祐義

[26] 特開平07-034178号，高剛性材料の製造方法：阿佐部和孝、山本祐義

[27] 特開平07-090467号，高剛性材料の製造方法：阿佐部和孝、池田浩之、山本祐義

[28] 特開平07-090468号，高剛性材料の製造方法：阿佐部和孝、山本祐義

[29] 特開平08-120395号，高剛性材料の製造方法：阿佐部和孝、池田浩之、山本祐義

[30] 特開平08-120394号，高剛性材料の製造方法：阿佐部和孝、山本祐義

[31] 特許第3127759号，再結晶組織を有する酸化物分散強化型フェライト鋼とその製造方法：阿佐部和孝、山本祐義

[32] 米国特許第5462808号，高剛性複合材料およびその製造方法：阿佐部和孝、西口勝、山本祐義

[33] 特開平10-060527号，高ヤング率鋼材の製造方法：久山純司、山本祐義

[34] 特開2001-297757号，非水電解質二次電池用負極材料およびその製造方法：竹下幸輝、山本祐義、禰宜教之、米村光治、小比賀基治

[35] 特許第3622629号，非水電解質二次電池用負極材料の製造方法：小比賀基治、阿佐部和孝、竹下幸輝、山本祐義、禰宜教之

[36] 特許第3622631号，非水電解質二次電池とその負極材料および該材料の製法：小比賀基治、阿佐部和孝、竹下幸輝、山本祐義、禰宜教之

[37] 特許第3882447号，非水電解質二次電池：禰宜教之、竹下幸輝、山本祐義、米村光治

[38] 特開2002-093411号，非水電解質二次電池用負極材料：米村光治、竹下幸輝、山本祐義、禰宜教之、小比賀基治

[39] 特開2003-211258号，ストリップキャスティング用冷却ロールとその製造方法：前田尚志、山本祐義、西村隆一

[40] 特開2003-220448号，急冷ロール注湯用ダンディッシュ及び急冷凝固金属の製造法：西村隆一、前田尚志、山本祐義

[41] 特許第5218700号，非水電解質二次電池の負極材料およびその製造方法：禰宜教之、永田辰夫、山本祐義

[42] 韓国特許第1505257号，非水電解質二次電池の負極材料およびその製造方法：禰宜教之、永田辰夫、山本祐義

[43] 米国特許第9028711号，非水電解質二次電池の負極材料およびその製造方法：禰宜教之、永田辰夫、山本祐義

[44] 特許第6003996号，電極活物質材料およびその製造方法ならびに電極、電池、クラスレート化合物の使用方法：禰宜教之、永田辰夫、山本祐義、宗藤伸治

[45] 国際公開番号WO2015/129266号，複合粒子、負極及び電池：臼井雅史、山本祐義、禰宜教之

[46] 国際公開番号WO2017/094741号, 金属薄帯の製造装置及びそれを用いた金属薄帯の製造方法：永田辰夫、山本祐義

## 謝辞

本研究の立案、遂行、研究成果に係る論文の作成の全てに渡って、懇切丁寧にご指導を賜りました大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻教授　掛下知行先生に、心より感謝の意を表します。

本研究の内容について幾多の討議の機会をいただき、また投稿論文ならびに学位論文執筆の細部に渡り、懇切丁寧にご指導を賜りました大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻准教授　福田隆先生に、心より御礼申し上げます。

本研究の計算科学的アプローチの詳細について懇切丁寧にご指導いただきますとともに、多くの計算事例と論文の執筆についてご指導くださいました大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻准教授　佐藤和則先生に、厚く御礼申し上げます。

本研究の実験的アプローチの詳細について懇切丁寧にご指導いただき、論文投稿にあたってご指導くださいました、大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻講師　寺井智之先生に、厚く御礼申し上げます。

本学位論文の執筆にあたって、討議の機会と有益なご助言をいただきました大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻教授　保田英洋先生ならびに荒木秀樹先生に、厚く御礼申し上げます。

3 軸磁場配向実験の機会を与えてくださり、実験方法について懇切丁寧にご指導いただきました、京都大学エネルギー応用科学専攻教授　堀井滋先生に、厚く御礼申し上げます。

学位論文の研究内容に関して、有益なご助言をいただきました大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻特任教授　杉山昌章先生に、厚く御礼申し上げます。

AKAI-KKR 等による計算実行に尽力していただきました、掛下研究室の横峯智二様に、厚く御礼申し上げます。

本研究の遂行に当たってご協力を賜りました大阪大学工学研究科マテリアル生産科学専攻の先生方ならびに掛下研究室の皆様方に、厚く御礼申し上げます。

学位論文の取り組みの機会を与えていただいた、新日鐵住金株式会社の幹部の皆様方ならびに上司の皆様方に感謝いたしますとともに、その遂行にあたって、暖かく見守って下さいました同僚の皆様方に感謝いたします。

最後に、学位の取得を常日頃から暖かく応援してくださいました両親、そして家族に感謝します。