

連携記事

Fe-PtのL₁₀相の相安定性、 相平衡の第一原理計算

First-Principles Calculations of Phase Stability and Phase Equilibria in Fe-Pt System

東北大学
金属材料研究所
教授

毛利哲夫
Tetsuo Mohri

東北大学
大学院工学系研究科
教授

陳 迎
Ying Chen

1 はじめに

Fe-Pt合金に出現するL₁₀規則相は、次世代のHDD記録媒体として注目を集めている。これはこの規則相が高い磁気異方性を有するからであるが、デバイスとしての熱安定性を考えたとき、高い規則—不規則変態温度を有することがこの相の一つの特長である。実際に記録媒体として用いるためには、ナノ粒子化を行い、配向制御した粒子を均一に分散させる必要があるが、このような課題の背後には界面エネルギーが相安定性や相平衡に及ぼす効果、内部組織の安定性等、材料科学的な諸問題が含まれている。本稿では、最も基本となるbulk状態のdisorder相とL₁₀相を対象にして、我々のグループで行ってきた相安定性と相平衡の第一原理計算について紹介する。但し、我々のグループの第一原理計算は、このようなデバイスへの応用を念頭に置いたものではなく、以下のような理論的な動機のもとで一連の計算を実行してきた。従って、本稿の記述は理論計算の側面にやや重きを置いたものになるが、異なった分野からのアプローチが新しい知見につながれば望むところである。

この動機とは、Fe-X (X=Ni, Pd, Pt) 系という3つの系における相安定性、相平衡の系統性である。Ni, Pd, Ptは周期律表で同じ族(列)に属しており、化学的な性質が近いと思われる。このことは、実験の状態図をみると、3つの系に出現する規則相が共通のL₁₀ (1:1) 相とL₁₂相 (1:3もしくは3:1) に限定されていることにも示唆されている¹⁾。しかし、その詳細を検討すると、Fe-Ni系ではFe:Niが1:3の近傍にL₁₂相が出現するのみであるが、Fe-Pd系ではこれに加えて2つ目の規則相として1:1にL₁₀相が、さらに、Fe-Pt系では3つ目の規則相として3:1にL₁₂相が出現する。本研究の動機は、これら3つの系の相安定性・相平衡の系統的な変化の起源を明らかにするということにあった。

一連の計算²⁻¹³⁾から、これらの3つのFe系に共通することとして、磁性の効果が極めて重要であり、spin polarizedの計算を行わないと、規則相の生成エネルギーが正となり安定化されないこと、規則—不規則変態は化学的な駆動力によってなされるが、同時に、これらの系ではmechanical stabilityの条件が破れることで相分離が生じ得ることなどの共通点が明らかとなった。また、各系に特徴的な新たな知見も得られた。例えば、Fe-Ni系^{6-9,11,13,16)}ではL₁₀相も安定化されるが、変態温度が低いために通常の実験手段ではこの相を同定したり検出することが困難であること、さらに、稿を変えて論じるが、Fe-Ni系のインバー特性には、この系の相安定性も関与している可能性のあること等を見出した。また、Fe-Pd系^{2,3,7,8,10,16)}のL₁₀相はフェライト鋼のクリープ強度の増大に対して大きな効果を持つことが示されているが、PdをNiで置換してもL₁₀相の安定性が損なわれることがなく、従って、高価なPdをNiで置換できる可能性のあることを明らかにした¹⁰⁾。

本稿は一連の計算の対象とした3つの系の中で、最も多くの規則相、即ち3つの規則相の出現するFe-Pt系^{8,9,13,16)}のL₁₀-disorder平衡の計算結果を要約したものである。bulk状態に対するエネルギー計算、エントロピー計算の詳細について紹介し、L₁₀相の安定性について論じた結果を要約する。

2 基底状態

まず最初に、図1に示す6つの相を対象にして、FLAPW (Full potential Linear Augmented Plane Wave)¹⁴⁾法を用いてGGA (Generalized Gradient Approximation)¹⁵⁾近似の下で全エネルギーの計算を行った。6つのうち、5つはfcc基の相であり、これらはFe (fcc) とPt (fcc) に加えて、L₁₂構造を有するFe₃PtとFePt₃、L₁₀構造を有するFePtである。さらにFeの基底状態は強磁性のbccであることを考慮して、bcc-Feに

関してもエネルギーの計算を行った。これらの全エネルギーを原子間距離（格子定数）の関数として求めた結果^{8,9,13,16}を図2⁸)に示している。図2のエネルギーの基準はbcc-Feとfcc-Ptの全エネルギーの組成平均であるが、これはsegregation limitと称されている。また、bcc-Feの格子定数は小さく、図のスケールから外れるので、ここでは比較し易いようにfcc-equivalentの格子定数を用いている。

Segregation limitを基準にした各相の全エネルギーは、生成エネルギー $\Delta E^{(m)}(r)$ に他ならない。ここで m は相を表すものとする。特に、3つの規則相の生成エネルギーが負であることはこれらの規則相が安定に存在することを示しており、実験結果と符合する。但し、注意すべきことは、spin polarizedとnon-polarizedの計算では、全く逆の結果となることである。図2に示したのはspin polarizedの計算結果であるが、non-polarizedの計算を行ったところ、3つの規則相のエネルギーは全て正となり、いずれの相も不安定になる。このことは、この系の相安定性に磁性の効果が極めて大であることを示唆している。Feの磁性の重要性はFe-Pt系のみならず、Fe-Ni系やFe-Pd系等、多くのFe系合金に共通である。

一般にL1₀相は完全なcubicではなくtetragonalityが付随する。我々の計算でも図3に示すように、 c/a の値が、0.97(実

験結果は0.96)のときにエネルギーが最小となった。しかし、次に述べるクラスター展開法や有限温度の計算に用いるクラスター変分法^{17,18)}では、tetragonalityの取り扱いが複雑であるため、本研究ではL1₀相はcubicと仮定した。

ところで、図2のFePt₃には2つの生成エネルギー曲線が示されている。これは強磁性(fm)と反強磁性(af)の両者に対して全エネルギーの計算を行った結果であるが、僅かであるが反強磁性の方がエネルギーが低く安定であることが分かる。実際、これは実験的にも確認されている¹⁹⁾。両者のエネルギー差は大きくないが、しかし後に示すように、このような僅かなエネルギー差は、有限温度の自由エネルギー計算を介して、変態温度に大きく反映される。

3 クラスター有効相互作用エネルギー

次にクラスター展開法²⁰⁾を用いてクラスター有効相互作用エネルギーの計算を行った。クラスター展開法では、

$$\Delta E^{(m)}(r) = \sum_i \xi_i^{(m)} \cdot v_i(r) \dots\dots\dots (1)$$

の式を通じて、生成エネルギー $\Delta E^{(m)}(r)$ が i で指定されるクラスターの有効相互作用エネルギー v_i に関係付けられ

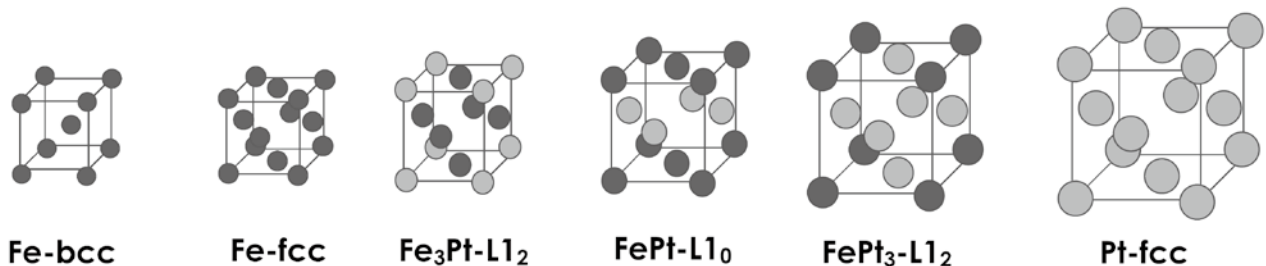


図1 Fe-Pt系に出現する安定平衡相。但し、純鉄の安定平衡相はfccではなくbccである

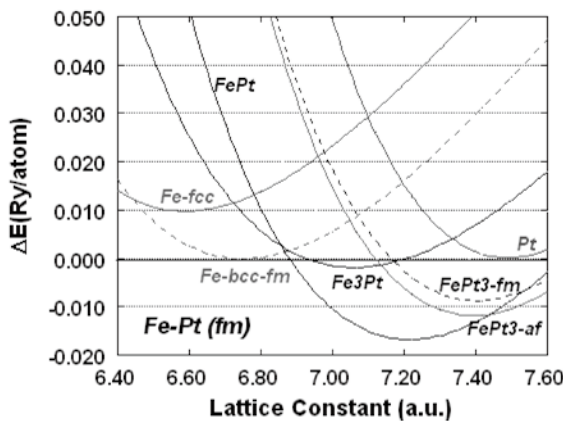


図2 図1の各相の全エネルギーを格子定数の関数として求めたもの。エネルギーの基準はsegregation limitであり、従って、規則相に対しては生成エネルギーを表す。FePt₃には強磁性状態(fm)と反強磁性状態(af)の異なった磁性状態に対する生成エネルギーを求めた⁸⁾

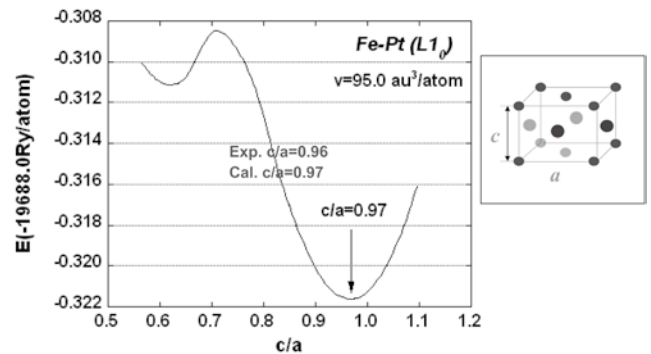


図3 Fe-Pt L1₀相の全エネルギーと c/a 。最も安定なのは $c/a=0.97$ のときである

る。 m は相を区別することを述べたが、 $\xi_i^{(m)}$ は相関関数 correlation function^{16,18,21)}と称されるもので、スピン演算子のアンサンブル平均として定義され、相 m に含まれるクラスター i 上の原子配列の情報を与えるものである。

図4にクラスター展開を模式的に示した。全エネルギーを、この結晶相を構成するクラスターのエネルギーの寄与の和として書き表すというのが物理的意味であり、式(1)の i は点、対、三角形などのクラスターを指定している。さらに、上述のようにfcc基の5つの規則相と純金属を全エネルギー計算の対象にしている為に、 m は0から4までの値をとる。 $m=0$ がFe、1がFe₃Pt、2がFePt、3がFe₃Ptそして4がPtである。これに対して $i=0\sim 4$ はnull、点(point)、対(nearest neighbor pair : n.n.pair)、三体(n.n.triangle)及び四面体(n.n.tetrahedron)クラスターを表す。また、式(1)が、5つの相に対して定式化されるということは、全体が以下のような行列式で書き表されることを意味している。

$$\begin{pmatrix} \Delta E_{Fe}(r) \\ \Delta E_{Fe_3Pt}(r) \\ \Delta E_{FePt}(r) \\ \Delta E_{FePt_3}(r) \\ \Delta E_{Pt}(r) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1/2 & 0 & -1/2 & -1 \\ 1 & 0 & -1/3 & 0 & 1 \\ 1 & -1/2 & 0 & 1/2 & -1 \\ 1 & 0 & 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_0(r) \\ v_1(r) \\ v_2(r) \\ v_3(r) \\ v_4(r) \end{pmatrix} \quad (2)$$

但し、この式(2)では相関関数 $\xi_i^{(m)}$ に具体的な数値を導入してある。上に、相関関数はスピン演算子のアンサンブル平均として与えられると書いたが、ある格子点をFe(Pt)が占有しているときにはスピン演算子に+1(-1)を与えるものと約束すると、これらの値を算出することができる。式(2)の左辺は図2に示したように既知の量であり、相関関数 $\xi_i^{(m)}$ の逆行列を計算すれば、未知のクラスター有効相互作用エネルギー $v_i(r)$ が求められる。

算出したクラスター有効相互作用エネルギーを図5^{8,9,13,16)}に示した。対の相互作用エネルギー(v_2)に比べて三体(v_3)や四体(v_4)の相互作用エネルギーが小さいことがわかる。これは、Fe-Pt系のように高い結晶対称性を有する立方晶系の合金に特徴的であり、凝集機構が中心力に担われていることを示唆している。逆に、結晶構造が複雑で対称性が低い系

では、多体力の効果が顕著になる。また、対の有効相互作用エネルギー(v_2)は、熱化学でいうところの相互作用パラメーターに等価であり、 v_2 が正のときには規則化が、負のときには相分離が促進されることが示唆される。

ちなみに、ここまでの解析は安定に存在する(平衡状態図に出現する安定平衡相)5つの相を対象に全エネルギー計算を行い、これにクラスター展開を施したものであるが、第一原理計算の意義は、現実には存在しない相をも解析の対象にし得る点である。つまり、現実には出現する相を対象にしたときには、これらの相が安定化される理由を介して、また、現実には存在しない相(準安定相、不安定相)をクラスター展開に導入したときには、これらが不安定化される理由を介して、凝集機構のenergeticsがクラスター有効相互作用エネルギーに反映される。従って、全エネルギー計算はできる限り多くの安定相と準(不)安定相を対象にするのが望ましい。このような観点から、より多くの相を全エネルギー計算の対象とすると、導出されるクラスター有効相互作用エネルギーの数も増える。特に、第二近接対の相互作用エネルギーは重要であり、これについては後の章で詳しく述べる。

4 クラスター変分法と平衡状態図

エントロピーの計算手法として頻繁に用いられているのは

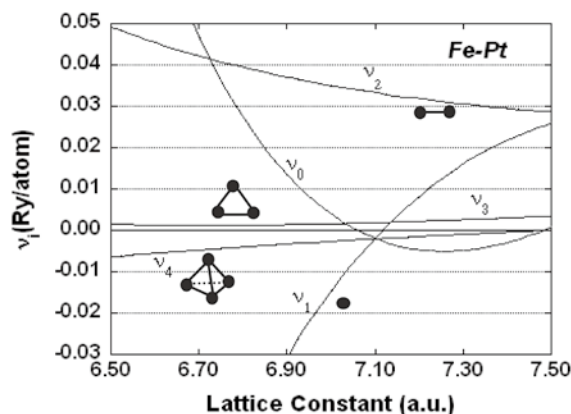


図5 5個の相を対象にした場合のクラスター展開の結果。クラスター有効相互作用エネルギーは格子定数の関数として求められている^{8,9,13,16)}

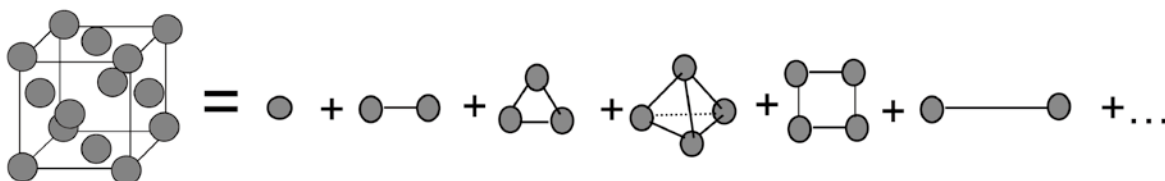


図4 クラスター展開の模式図

Bragg-Williams近似法²²⁾であり、熱化学における正則溶体近似法と等価である。Bragg-Williams近似のエントロピーは

$$S_{\text{point}} = k_B \cdot \ln \frac{N!}{\prod_i (N x_i)!} = -N \cdot k_B \sum_i x_i \cdot \ln x_i \dots\dots\dots (3)$$

と書き表される。これは格子点総数 N 個の系に対するエントロピーであり、本稿の以下に記すエントロピーも比較のため、上と同じく N 個の系に対するエントロピーである。また、 i は原子種を識別し、二元系合金であれば A 原子と B 原子を示している。ここで注意すべきは、 x_i は原子種 i の濃度であるが、濃度とはある格子点に原子種 i を見つける確率と等価である。従って、Bragg-Williams近似法によるエントロピーは、配列の自由度を格子点の情報（濃度、確率）のみで書き表したものであり、点近似とも呼ばれる。これが S の添字の $point$ の意味である。この手法は、基本的に一変数のみを扱うために数学的な取り扱いが極めて容易であり、多元系や複雑な結晶構造を有する系に対しても拡張がたやすいという利点がある。これまでに多くの熱力学計算がBragg-Williams近似法を用いてなされてきた。

しかし、濃度／点確率のみでは格子点の周囲の原子配列の自由度を考慮することができない。これは、相分離状態も、規則配列の状態も、濃度が同じであれば同じエントロピーを与えることを意味している。原子間に相互作用がない場合には全ての配列は等価な確率で出現するが、現実の合金には相互作用が働いており、与えられた原子間相互作用力の下で有利な配列に高い出現確率が期待される。配列の自由度の計算にこのような効果を取り入れるためには、点確率のみならず、隣接する格子点にどのような原子対が配列するかを陽に考慮したエントロピー式を導出する必要がある。対近似と呼ばれるエントロピーはこの効果を取り入れたものであり、

$$S_{\text{pair}} = k_B \cdot \ln \frac{\left(\prod_i (N \cdot x_i)! \right)^{2\omega-1}}{(N!)^{\omega-1} \cdot \left(\prod_{i,j} (N \cdot y_{ij})! \right)^{\omega}} \dots\dots\dots (4)$$

で与えられる。 S の添字の $pair$ は対近似であることを意味する。ここで ω は配位数の1/2であり、 y_{ij} が i - j 対の対濃度であるが、対濃度とは、別の見方をすれば、隣接する格子点に ij 対を見出す確率であり、従って、式(4)には格子点上の配列のみならず、 y_{ij} を介して局所的な配列の情報が含まれることになる。導出過程は最近の文献²³⁾に詳しい。

しかし、対近似のエントロピー式には、隣接する原子対の情報しか含まれておらず、それ以上の配列の情報を導入するためにはより大きなクラスターを考慮する必要がある。クラスター変分法は、これを系統的に定式化するものであり、fcc

格子の場合、四面体の情報（図6のabcd）^{16,18,24)}まで取り入れたエントロピーは

$$S_T = k_B \cdot \ln \frac{\left(\prod_{i,j} (N \cdot y_{ij})! \right)^6 \cdot N!}{\left(\prod_i (N \cdot x_i)! \right)^5 \cdot \left(\prod_{i,j,k,l} (N \cdot w_{ijkl})! \right)^2} \dots\dots\dots (5)$$

と定式化される^{16,18,24)}。ここで w_{ijkl} は、正四面体クラスター上に、下付き文字で指定された原子配列を見出す四面体クラスター確率である。式(5)は不規則相に対するエントロピー式であるが、L1₀規則相への拡張は副格子を導入し、各クラスター確率の縮重度を考慮することによって容易に行うことができる。興味ある読者は原著論文^{16,18,24)}を参照されたい。

こうして内部エネルギーの式(1)と上のエントロピー式(5)を組み合わせると、合金の自由エネルギー F が

$$F = \sum_i \xi_i \cdot v_i(r) - T \cdot k_B \cdot \ln \frac{\left(\prod_{i,j} (N \cdot y_{ij})! \right)^6 \cdot N!}{\left(\prod_i (N \cdot x_i)! \right)^5 \cdot \left(\prod_{i,j,k,l} (N \cdot w_{ijkl})! \right)^2} \dots\dots\dots (6)$$

と書き表わされる。但し、ここで2点について注意する。一つは、相関関数もクラスター濃度（確率）も共に原子配列を記述するものであり、等価なものということである。実際、クラスター濃度 x_i, y_{ij} 及び w_{ijkl} は、相関関数 $\{\xi_i\}$ と線型変換で関係付けられることが容易に証明される¹⁶⁾。クラスター濃度は直感的に分かりやすい量であるが、それぞれは規格化条件や、幾何学的条件の拘束を受けるために独立変数ではない。これに対して、相関関数は相互に独立な変数である。二つ目は、展開式(1)では相関関数 ξ_i は既知の量であるが、上の自由エネルギーの式(6)においては未知である。つまり、最適な相関関数（即ち、クラスター濃度）は自由エネルギーを最小化することによって得られる未知変数である。

自由エネルギー F は形式的に $F(T, r, \{\xi_i\})$ と書き表すこ

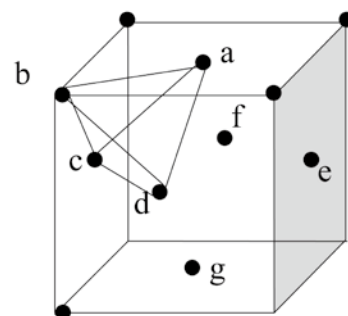


図6 四面体クラスター¹⁶⁾

とができ、平衡状態は、与えられた温度 T に対して、自由エネルギー F を相関関数、 $\{\xi_j\}$ 、と格子定数、 r 、で微分極小化することにより求めることができる。

$$\left. \frac{\partial F}{\partial \{\xi_j\}} \right|_{T, R, j \neq i} = 0 \quad \text{及び} \quad \left. \frac{\partial F}{\partial r} \right|_{T, \{\xi_j\}} = 0 \dots\dots\dots (7)$$

自由エネルギーの極小化はシンボリックには上のような数式で書き表すことができるが、一般にクラスター変分法で扱う変数（相関関数、クラスター濃度）は極めて多く、数値計算には多くの工夫が必要である。中でも Natural Iteration Method²⁴⁾ は初期値によらずに収束することが保証されており、最小化の極めて強力な手法として知られている。

算出した $L1_0$ -disorder の相境界線を図 7^{8,9,13,16)} に示した。ここには 3 つの相境界線が存在する。一番上のは、第二近接対の相互作用エネルギーを導入した場合であり、これについては後に詳述する。中央のものは、図 2 で述べた $FePt_3$ のエネルギーとして、磁氣的に最も安定な反強磁性 (anti-ferro; af) を採用した場合である。いずれの場合も実験の変態温度 1600K と比較すると過剰に変態温度が評価されることが分かる。もし、強磁性の $FePt_3$ を採用すると変態温度はさらに過剰評価される。これに対して、 $FePt_3$ の正しい磁性状態である反強磁性と、さらに熱膨張の効果を導入した場合が一番下の相境界線であるが、変態温度は 1610K と極めて実験をよく再現する。熱膨張に関しては本稿では詳しく述べないが、図 2 に示した各相の原子間距離の関数として求められた全エネルギー（生成エネルギー）は binding energy と呼ばれており、平衡格子定数における binding energy curve の曲率や非対称性から、熱膨張を記述するのに必要なデバイ温度やグリュンアイゼン定数、体積弾性率などを系統的に求めることができる²⁵⁾。このような Debye-Gruneisen モデルを用いた準調和近似の計算は、熱膨張を記述する効果的な手法として用いられてきた^{16,26,27)}。但し、大切なことは、熱膨張を導入すること

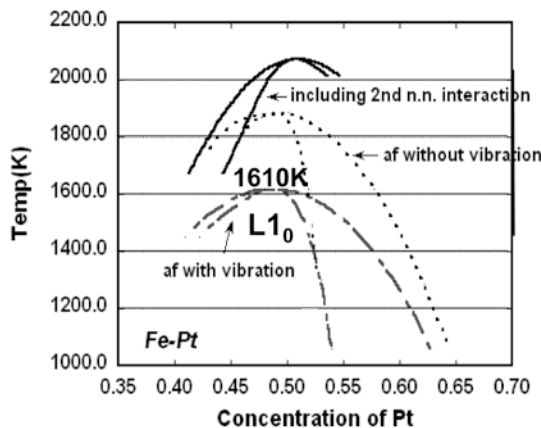


図7 disorder- $L1_0$ 相平衡の第一原理計算^{8,9,13,16)}

の意義は、熱膨張そのものを計算することではなく、温度の増大に伴う格子の軟化を考慮できることである。つまり、異なったサイズの原子を混合することに要するエネルギーが低くなり、これが異種原子の出会う機会の多い不規則相を相対的に安定化させることになる。このように、相平衡には磁気平衡や熱膨張など極めて多くの要因が関与する。

5 第二近接対有効相互作用エネルギー

これまでの議論は対相互作用に着目すると、最近接対の有効相互作用エネルギーのみを導入したものである。この章では、Fe-Pt 系の第二近接対の有効相互作用エネルギーが $L1_0$ -disorder の相安定性や相平衡に及ぼす効果について述べる。図 8 に示すのは、ground state diagram（基底状態の解析）²⁸⁾ と称されるもので、第二近接対有効相互作用エネルギー $v_{2,2}$ の、最近接対相互作用エネルギー $v_{2,1}$ に対する比、 $a = v_{2,2} / v_{2,1}$ （但し、 $v_{2,1}$ は常に正であることを仮定）の関数として、1:1 組成での安定規則相が示されている。この図に示されているように、Fe-Pt 系に出現する $L1_0$ 相を安定化するためには、 $v_{2,2}$ が負であることが必要である。但し、符号の定義は、対有効相互作用エネルギーが正（負）のときに、規則化（相分離）が駆動されるというものである。

このような第二近接対の相互作用エネルギーや、さらに、これまでの計算では導出できなかったクラスター有効相互作用エネルギーを求めるために、クラスター展開式 (1) の全エネルギー計算に、1:3 及び 3:1 組成の典型的な規則相である DO_{22} と、1:1 組成の $L1_1$ 相を追加し、これらからクラスター有効相互作用エネルギーを算出した。式 (1)、(2) で

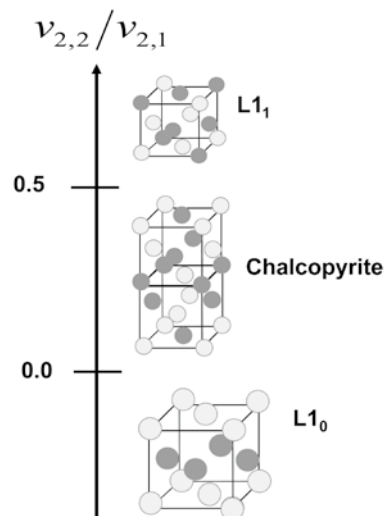


図8 面心立方晶の 1:1 組成における基底状態図。 $a = v_{2,2} / v_{2,1}$ の関数として最も安定な相を示す²⁸⁾

対象とした5つの規則相に加えて、L1₁相を考慮すると第二近接対の有効相互作用エネルギーを導出することが可能であり、この結果を図9²⁸⁾に示している。図をみると、L1₀相の安定平衡格子定数(破線で示している)において $v_{2,2}$ は僅かではあるが負の値をとっており、電子状態の計算とground state diagramが良く符合していることがわかる。但し、図9のground state diagramは、あくまでも対相互作用の範疇の解析であり、これに対して、電子状態の計算からクラスター展開法を用いる一連の第一原理計算では多体相互作用エネルギーも導出しているために、両者を直接比較することは厳密ではない。しかし、図5や図9で見てきたように、Fe-Pt系では多体相互作用エネルギーの寄与が小さいために、このような比較が可能である。また、DO₂₂相も考慮すると、さらに正三角形や正四面体とは異なった三体、四体の相互作用エネルギーを導出できるが、これらについては後に述べる。

次に、第二近接対有効相互作用エネルギーが相平衡に及ぼす効果について検討する。第二近接対有効相互作用エネルギーを自由エネルギーに導入するためには、エントロピー項においても第二近接対を陽に含む必要がある。これは、一般に、エントロピーで書き表される原子間相関、即ち、配列の自由度は、原子間相互作用エネルギーよりも広範囲に及ぶためである。このことは、自由エネルギーを

$$F = E(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{E_{\max}}) - T \cdot S(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_{S_{\max}}) \quad (8)$$

と書き表したとき、エネルギー項で考慮する最大クラスター $E_{\max}$ とエントロピー項で考慮する最大クラスター $S_{\max}$ は以下の関係を満たしている必要があることを示唆する¹⁶⁾。

$$E_{\max} \leq S_{\max} \quad (9)$$

このことは相平衡の統計力学において極めて重要なことであ

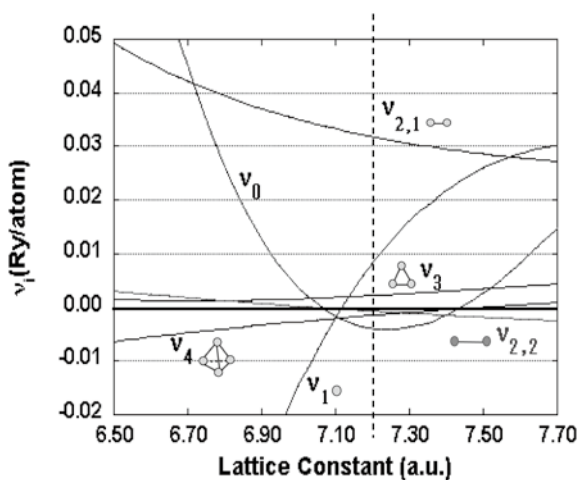


図9 第二近接対有効相互作用エネルギーまで考慮したクラスター展開¹⁶⁾

る。エネルギーの詳細な計算を行って遠隔対の相互作用エネルギーを導入しながら、エントロピー項でこれらを含む相関が考慮されていないケースにたびたび遭遇するが、これは自由エネルギーの定式化において大きな欠陥である。

このような議論に基づくと、第二近接対の相互作用エネルギーを導入した場合に、四面体近似式(5)では最近接対の相関しか含まれないために式(9)を満たすことができないことがわかる。従って、より大きなクラスターを導入してエントロピーを定式化する必要がある。具体的には、図10¹⁶⁾に示す四面体—八面体(abcd+acdefg)クラスター上の原子配列の情報まで取り入れたものが用いられており、エントロピーは

$$S_{TO} = k_B \cdot \ln \frac{\left(\prod_{i,j,k} (N \cdot z_{ijk})! \right)^8 \cdot \left(\prod_i (N \cdot x_i)! \right)}{\left(\prod_{i,j,k,l,m,n} (N \cdot v_{ijklmn})! \right) \cdot \left(\prod_{i,j,k,l} (N \cdot w_{ijkl})! \right)^2 \cdot \left(\prod_{i,j} (N \cdot y_{ij})! \right)^6} \quad (10)$$

と書き表される。ここで z_{ijk} 、 w_{ijkl} 、 v_{ijkl} は、それぞれ、正三角形、正四面体及び正八面体クラスター上に、下付き文字で指定された原子配列を見出す確率である。

式(5)及び(10)は、それぞれ、考慮する最大のクラスターの名称を用いて、四面体近似(Tetrahedron approximation)^{18,24)}、四面体—八面体近似(Tetrahedron-Octahedron approximation)^{16,18,21)}と称されているが、L1₀-disorderのような面心立方晶系では四面体近似が最低限必要な近似とされている。一方、四面体—八面体近似の重要性は、上述のように八面体クラスターの対角線(図10のagやce, df)を通じて第二近接対の相互作用を導入することができることである。クラスター展開で述べたように、5個の相からは最近接対を始めとして5つの有効クラスター相互作用エネルギーを導出可能である。これに対して付加的に新たな相を加えて展開をすると、導出される有効クラスターエネルギーの数が増大していく。我々は、図1の5個の相にL1₁相(FePt)を加えて上述の解析を行い、さらに、2つ

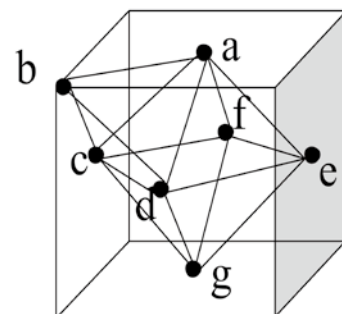


図10 四面体—八面体クラスター¹⁶⁾

表1 クラスター展開に用いる相の数と、導出されるクラスター有効相互作用エネルギー、及び、disorder-L1₀変態温度 Tt (K)

	5-phase	6-phase (+L1 ₁)	7-phase (+L1 ₁ +D0 ₂₂)	8-phase (+L1 ₁ +2D0 ₂₂)
v0	-0.0048	-0.0040	-0.0040	-0.0040
v1	0.0088	0.0088	0.0051	0.0060
v21	0.0318	0.0318	0.0318	0.0318
v31	0.0022	0.0022	0.0022	0.0022
v41	-0.0015	-0.0015	-0.0015	-0.0015
v22		-0.0007	-0.0007	-0.0007
v32			0.0031	0.0029
v42				-0.0002
Tt	1900	2030	2028	1980

のDO₂₂相 (3 : 1, 1 : 3, Fe₃Pt, FePt₃) を加えて計8個の相までを対象にクラスター展開を行って、有効クラスターエネルギーの数を順次増大させ、これをエントロピーの四面体一八面体近似式と組み合わせることでdisorder-L1₀変態の変態温度を系統的に見積もった。この結果を表1に示した。但し、ここでは熱膨張の効果を考慮していないので図7の結果とは異なる。注目すべきは、エネルギー項に導入する有効クラスター相互作用エネルギーの数を増やしていても、変態温度は必ずしも改善されるものではないということである。5個のクラスターを用いたときが最も実験に近い値となっている。そして、6, 7となるにつれて乖離していき、8個でようやく収束に向かっている。これはクラスター展開法では、展開を有限のクラスターで打ち切るために、この展開に含まれなかった大きなクラスターのエネルギーは、導出されたクラスターの有効相互作用エネルギーに繰りこまれる (renormalize) ためである。従って、クラスターサイズを増大させても、導出した各クラスター確率が変化をしないところまでE_{max}を増やしていく必要がある。これは、どのように繰りこみがなされるのかを含めて、クラスター展開法の収束性の問題として未解決の課題であり、今後の検討が待たれる。

参考文献

1) T.B.Massalski : Binary Phase Diagrams, ed. by ASM, Metals Park, Ohio, (1986)
2) Y.Chen, T.Atago and T.Mohri : J.Phys. : Condens. Matter, 14 (2002) , 1903.
3) T.Horiuchi, H.Uzawa, M.Igarashi, F.Abe and T.Mohri, Calphad, 26 (2002) , 3.
4) T.Mohri and Y.Chen : Materials. Trans., 43 (2002) , 2104.
5) Y.Chen, S.Iwata and T.Mohri : Calphad, 26 (2002) , 583.
6) T.Horiuchi, M.Igarashi, F.Abe and T.Mohri : Calphad, 26 (2002) , 591.

7) T.Mohri and Y.Chen : Materials Trans., 45 (2004) , 1478.
8) T.Mohri and Y.Chen : Journal of Alloys and Compounds, 383 (2004) , 23.
9) Y.Chen, S.Iwata and T.Mohri : Materials Science Forum, 475-479 (2005) , 3127.
10) T.Horiuchi, M.Igarashi, F.Abe, K.Ohkubo, S.Miura and T. Mohri : Metallurgical and Materials Transaction, A36 (2005) , 1999.
11) Y.Chen, S.Iwata and T.Mohri : RARE METALS, 25 (2006) , 437.
12) T.Mohri, Y.Chen and Y.Jufuku : CALPHAD, 33 (2009) , 244.
13) T.Mohri : Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 32 (2011) , 537.
14) H.J.F.Jansen and A.J.Freeman : Phys.Rev., B30 (1984) , 561.
15) J.P.Perdew, J.A.Chevary, S.H.Vosko, K.A.Jackson, M.R.Pederson, D.J.Singh and C.Fiolhais : Phys.Rev., B46 (1992) , 6671.
16) T.Mohri : Alloy Physics, Chapt. 10, ed. W. Pfeiler, WILEY-VCH, (2007) , 525.
17) R. Kikuchi : Phys. Rev. 81 (1951) , 998.
18) 菊池良一, 毛利哲雄: クラスター変分法, 森北出版, (1997)
19) G.E.Bacon and J.Crangle : Proc. Royal. Soc., London, 272 (1963) , 387.
20) J.W.Connolly and A.R.Williams : Phys.Rev., B27 (1983) , 5169.
21) T.Mohri, J.M.Sanchez and D. de Fontaine : Acta Metall., 33 (1985) , 1171.
22) W.L. Bragg and E.J. Williams : Proc. Roy. Soc., A145 (1934) , 69.
23) T.Mohri : The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society (TMS) , 65 (2013) , 1510.
24) R.Kikuchi : J.Chem. Phys., 60 (1974) , 1071.
25) V.Morruzi, J.F.Janak and K.Schwarz : Phys.Rev., B37 (1988) , 790.
26) T.Mohri : Progress of Theoretical Physics, Kyoto, Suppl., (1994) 115, 147.
27) T.Mohri, T.Morita, N.Kiyokane and H.Ishii : Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 30 (2009) , 553.
28) M.Richards and J. W.Cahn : Acta Metall., 19 (1971) , 1263.

(2013年12月16日受付)