

Fe-Pt 合金クラスターの四面体 4 体相互作用における 格子気体モデル^{*1}

政 辻 悟^{*2} 三角 祐 司^{*2} 石 井 聡 大野 かおる

横浜国立大学大学院工学府物理工学コース

J. Japan Inst. Metals, Vol. 73, No. 8 (2009), pp. 550-554
Special Issue on Frontiers of Computational Materials Science and Engineering (1)
© 2009 The Japan Institute of Metals

A Lattice Gas Model with Tetrahedral 4-Body Interaction of FePt Alloy Clusters

Satoru Masatsuji^{*2}, Yuji Misumi^{*2}, Soh Ishii and Kaoru Ohno

Department of Physics, Graduate School of Engineering, Yokohama National University, Yokohama 240-8501

A realistic lattice gas model with a tetrahedral 4-body interaction is derived for a system composed of Fe and Pt atoms and vacancies on the basis of first-principles calculations. Using this model, we carry out lattice Monte Carlo simulations of order-disorder phase transition in a bulk FePt alloy, aggregation into FePt clusters in vapor, and L₁₀ ordering in FePt clusters. The order-disorder phase transition temperature of a bulk FePt is estimated to be 1970 K, which is slightly higher than the experimental value of 1572 K because of the ignorance of the off-lattice effects. The present model shows inherent atomic cohesion that leads to aggregation into clusters in a simulation starting from a random configuration in vapor. Finally for FePt alloy clusters, we find that the L₁₀ ordered structure is maintained only for those clusters with a size (diameter) greater than 2.5 nm, in accordance with the recent experimental evidence reported by Miyazaki *et al.*

(Received November 25, 2008; Accepted January 27, 2009)

Keywords: iron-platinum, lattice Monte Carlo simulation, order-disorder phase transition, aggregation

近年、高密度磁気記録媒体¹⁾への応用としての観点から、Fe_xPt_{1-x}合金が注目されている。特に FePt 合金における L₁₀ 構造の規則層は、硬磁性材料(hard magnetic material)の候補として、幅広い研究がなされており、非常に高い結晶磁気異方性²⁾を示す事が知られている。更に、高い保磁力を有する事もエピタキシャル FePt(001)フィルム³⁾や FePt ナノ粒子⁴⁾において観察されている。軟磁性材料中に埋め込まれた規則化 FePt 合金クラスターで作られたナノコンポジット磁石は、非常に高い保磁力^{5,6)}を持つ事が予想され、その構造安定性に関する研究が望まれている^{7,8)}。近年、宮崎ら⁹⁾は実験的にナノ粒子における L₁₀ 規則層への規則化についてサイズ効果を調査し、粒子の直径が約 3 nm 以上のクラスターでははっきりと規則化し、直径が約 2 nm 以下のクラスターには規則化しにくいという興味深い臨界サイズ特性を明らかにした。

理論的には、原子の交換や置換による拡散の時間スケールは極度に長い為、標準的な分子動力学法では、この問題を扱うことは難しい。このようなケースでは、標準的な分子動力学法に代わって格子モンテカルロ(MC)法が有効であるが、現実的なシミュレーションにおいては、原子間相互作用をいかに選ぶかが決定的となる。これまで単純な対ポテンシャルで表わされる系に対して広く格子モンテカルロシミュレーション

が用いられてきており、特に、FePt 合金クラスターでは、最隣接原子だけではなく、第二、第三隣接原子の間にも働くような対ポテンシャルを仮定したモンテカルロシミュレーションが行われてきた^{10,11)}。しかしながら、それらの結果は、宮崎ら⁹⁾によって観察された臨界サイズ特性を再現できてはいない。ポテンシャルの長距離の裾が取り入れられているにも関わらず、対ポテンシャルの使用は、貴金属原子と遷移金属原子との間の相互作用においては、非常に粗い近似である。

本研究では、第一原理計算を用いて、より現実的な Fe 原子、Pt 原子、空孔間の 4 体相互作用を決定する。これは、Fcc 格子上的基本単純立方胞に含まれる 4 格子点の間の相互作用を考慮する 4 面体近似^{12,13)}を行う通常の手続きにおいて空孔を導入することと等価である。その結果として得られる格子気体モデルは、空孔を伴う FePt 合金に対する格子モンテカルロシミュレーションに用いることができる。空孔がない場合は、この格子気体モデルは、クラスター変分法(CVM)を使用して規則不規則相転移を調査¹³⁾した毛利と Chen による格子気体モデルと類似である。本研究において我々は、空孔が存在するモデルを用いて格子モンテカルロシミュレーションを行い、FePt 合金クラスターの安定構造を決定する。特に、次に列挙する項目について調査する。

- FePt 合金バルクにおいて、L₁₀ 構造からある規則層への規則不規則相転移温度を見積もる。
- 空間にランダムに配置された Fe 原子と Pt 原子が FePt 合

^{*1} Mater. Trans. 49(2008) 2424-2428 に掲載

^{*2} 横浜国立大学大学院生(Graduate Student, Yokohama National University)

金クラスターへと凝集する事を確かめる。

- クラスターサイズの変化による $L1_0$ 規則層を維持できる FePt 合金クラスターの臨界サイズを見積もる。
- 尚、本研究では、熱振動や局所歪み等によって格子位置から原子がずれる効果を取り入れていない¹⁴⁾。

まず、fcc 格子気体モデルにおける Fe 原子、Pt 原子、空孔間の現実的な 4 体相互作用を決定する為に、密度汎関数理論の局所スピン密度近似(local spin density approximation, LSDA)に基づく第一原理計算を行った。スピン依存計算は、本研究で考慮する系には必要である。計算には第一原理計算プログラムパッケージ Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP)を使用した^{15,16)}。これは平面波基底とウルトラソフト擬ポテンシャル法¹⁷⁾を組み合わせた方法である。波動関数を展開する平面波のカットオフ・エネルギーは 237.6 eV とした。ここで、格子の局所的な変形は無視している。

はじめに Fe 原子のみ、Pt 原子のみ、および FePt の $L1_0$ 規則相、 $FePt_3$ の $L1_2$ 規則相、 Fe_3Pt の $L1_2$ 規則相の計 5 つの規則相について、格子定数を変えながら第一原理全エネルギー計算を行った。 $L1_0$ 規則相では格子定数が 0.37 nm のときに最安定となることが分かった。また、空孔を含む原子配置についても全エネルギーを算出した。原子を格子点に固定

すると、四面体 1 個(つまり 4 原子)における単純立方単位胞内で取り得る原子配置は全て真空の場合(エネルギーが 0 に等しい)を除いて 14 通りある。その 14 パターン全てを Fig. 1 に示す。図中において、濃い丸が Fe 原子、薄い丸が Pt 原子、白抜き丸が空孔を表す。1 つの四面体内に配置可能な Fe 原子、Pt 原子、空孔の配置パターンはこの 14 パターンで全てである。その各パターンについて、四面体 1 個(つまり 4 原子)を含む単純立方単位胞(Fig. 1)を周期的に繰り返した規則構造を持つ結晶の全エネルギーを計算した。全ての計算において、格子定数をバルクでの $L1_0$ 層の最適値である 0.37 nm に固定してある。その計算結果である各パターンのそれぞれの全エネルギーについて Fig. 1 に示す。

次に、上記で求めた相互作用パラメーターを用いて格子モンテカルロシミュレーションを FePt 合金バルク、Fe 原子と Pt 原子の凝集過程のシミュレーション、FePt 合金クラスターの 3 ケースについて行った。その際には、メトロポリス・アルゴリズムに基づいて原子の交換を行った。その詳細について述べる。まず、ランダムに 2 個の原子(或いは空孔)を選び、その 2 個の原子(或いは空孔)を交換した際のエネルギーを考える。もし、交換によってエネルギーが下がるのであれば交換を行い、エネルギーが増えた場合でも、そのエネルギー変化量 ΔE から求めた $e^{-\beta\Delta E}$ の値が 1~0 の間で発生させた乱数よりも小さければ、交換を行う。それ以外の

no vacancy			one vacancy		
Fe ₄		-35.71eV	Fe ₃		-24.22eV
Fe ₃ Pt		-35.19eV	Fe ₂ Pt		-24.07eV
Fe ₂ Pt ₂		-33.97eV	FePt ₂		-23.00eV
FePt ₃		-31.49eV	Pt ₃		-21.35eV
Pt ₄		-27.95eV	two vacancies		
three vacancies			Fe ₂		-13.57eV
Fe		-4.46 eV	FePt		-13.24eV
Pt		-2.44 eV	Pt ₂		-11.44eV

Fig. 1 Various 14 tetrahedral clusters in the simple cubic unit cell and their total energy calculated by a first-principles method.

場合は、原子の交換を行わない。このアルゴリズムは、温度 T における熱平衡状態を実現させる考え方である。その交換の前後のエネルギーは、2つの格子点におけるオンサイト(格子点位置)エネルギーの和と与えられる。この交換アルゴリズムにおけるオンサイトエネルギーは、その交換対象となる原子の周囲に位置する8つの四面体のエネルギーの算術平均として単純に計算できる。この取り扱いはコノリー・ウィリアムズ近似¹⁸⁾に基づく参考文献¹³⁾の取り扱いと等価である。

空孔の無い FePt 合金バルクの計算においては、4個の原子を含む単純立方格子胞を fcc 格子に $20 \times 20 \times 20$ セル配置し、 x, y, z の3軸方向に対して周期的境界条件を課す。

初期配置として、完全にランダムな配置を準備し、様々な温度における熱平衡状態についてシミュレートした。Fig. 2では、(a)3600 K、(b)1950 K、(c)1000 Kのそれぞれの温度における1,000,000 MC ステップ後の系の断面図を示している。そこでのモザイクパターンは、Fe原子(solid square)とPt原子(open square)の占める位置を表している。solid square と open square が交互に配置している領域やどちらか一方の square のみが帯を占有している領域はそれぞれ向きの異なる $L1_0$ 規則相を表している。単一領域のサイズが系のサイズと同じくらい大きい場合は、そのパターンは $L1_0$ 規則相に対応しており、そうではないパターンは不規則相に対応している(Fig. 2(a)参照)。系を冷却していき、1970 K で初めて大きく規則化した相が観測され、その規則構造は Fig. 2(b)に示すように全領域の半分以上に成長している。系が規則化している程度を評価するパラメーターとして LRO(Long Range Order)¹⁴⁾を導入した。1970 Kにおいて LRO の値がピークを取るため、規則不規則転移温度は約 1970 K であると考えられる。LRO がこの温度でピークをとるのはすぐ後で説明するように、速い冷却により系が準安定高温相にとどまることが原因であると考えられる。LRO と温度を対比させたグラフを Fig. 3に示す。過去になされてきた他の研究結果と本結果を比較すると、毛利らによる CVM を用いた結果では、1900 K¹³⁾と報告されており、また、実験結果では、1572 K¹⁹⁾と報告されている。本結果と実験値との不一致の一部は、本計算に用いたモデルが格子振動等の効果を見逃したものである事に起因する。この問題は、本論文の範囲を超えており、他の論文¹⁴⁾を参照されたい。Fig. 2(c)は、更に温度を 1000 K まで引き下げていった際に系の構造を示している。秩序領域が小さい事は、1000 K まで除冷した際に原子が安定な配置から殆ど動かず、系が準安定状態に凍結してしまった事による。実際に実験^{20,21)}でも同様の現象が観察されており、完全に規則的な構造を生成するには、系を徐々に徐冷していく事が必要である。一度 1970 K 付近で規則構造を形成した後、十分に時間を掛けて徐冷すれば、低温域においても規則構造が安定に保持される事を確認した。

次に、低密度で Fe 原子と Pt 原子をランダムに配置した原子気体状態を初期配置とし、その状態から系を除冷していくモンテカルロシミュレーションを行った。セルのサイズはバルクでの計算時と同様とし、原子数は、Fe 原子と Pt 原子

各 100 個ずつ配置した。ここでは、系の温度を 1500 K に固定してシミュレーションを行った。その結果、原子は徐々に凝集し合い、Fig. 4のように最終的に4つのクラスターへと凝集した。Fig. 4において(a)は初期配置を示しており、(b)と(c)はそれぞれ開始から1,000モンテカルロステップ後の状態と3,000,000モンテカルロステップ後の状態を表してい

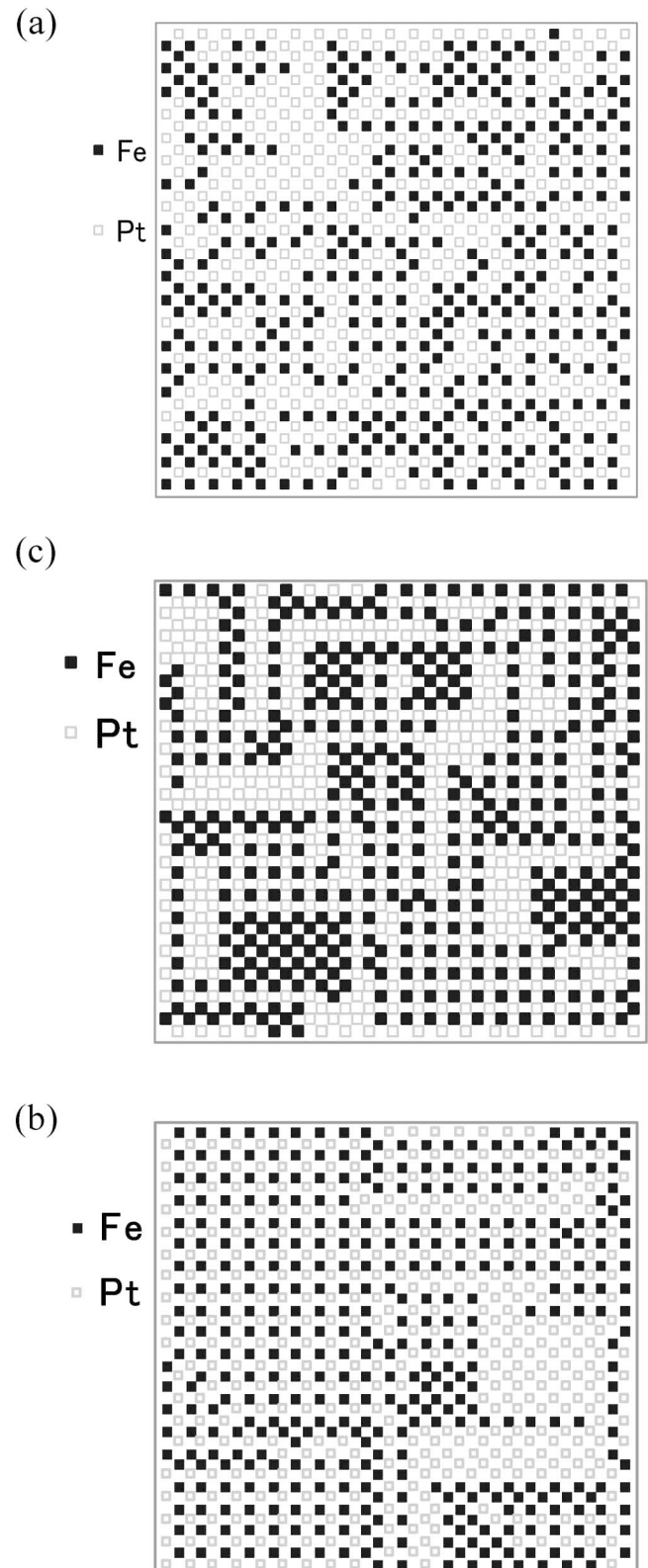


Fig. 2 Cross-section view of a bulk FePt alloy at 3600 K, 1950 K and 1000 K.

る。以後の図では、図中記号の“◇”と“+”はそれぞれ Fe 原子と Pt 原子を表すものとする。原子が一つのクラスターに凝集しなかった理由としては、本計算で用いた原子の交換アルゴリズムは異なる位置にある 2 つの原子(或いは空孔)について交換の可否を判断するものであり、個々のクラスターの剛体的なグローバルモーシオンについて考慮していない事による。いずれにせよ、少数の FePt 合金クラスターへと凝集していく本結果は、我々が提唱している気体格子モデルが Fe 原子と Pt 原子の凝集過程をうまく記述していることを物語る。

最後に、孤立した FePt 合金クラスターについてモンテカルロシミュレーションを実行した。ここで、 $L1_0$ 規則相を初期配置とし、系の温度を 1000 K に固定した。その後、クラスターに対し、最も安定な配置への最適化を図った。Fig. 5 にクラスター径がそれぞれ (a)1.9 nm, (b)3.0 nm, (c)9.1 nm, (d)16.5 nm の場合の透視図を示す。この図の表記では、“◇(Fe 原子)”と“+(Pt 原子)”が交互に 1 直線状に並んだ領域は $L1_0$ 規則相を表しており、それ以外の領域は不規則相を表している。クラスターサイズが小さい時、Fig. 5(a)に示すように不規則な構造となる。ここでは、示していないが、直径が 2.5 nm のクラスターにおいても、不規則な構造であった。クラスターサイズを大きくしていくと規則構造が突然現れ、その臨界サイズが 3.0 nm 付近である事を確認した。この臨界サイズ以上では、クラスターは完全に規則構造となるが、表面効果の影響で、そのクラスターの最上段と最下段付近の層は不規則な構造となる。この事は、 $d=2.5$ nm と同程度のクラスターでも完全な規則相が維持される事を示した最近のモンテカルロによる結果^{10,11)}と明らかに異なり、宮崎らが行った最近の実験結果⁹⁾と一致する。言うまでもなく、この差異は異なるポテンシャルの使用からくるもので、4 体相互作用の使用が実験結果を再現するためには避けられない。これらの詳細な結果については、他で報告予定である。

以上のように、我々は第一原理計算を用いて、FePt 合金バルクと FePt 合金クラスターについて格子気体モデルにおける現実的な 4 体相互作用を決定し、格子気体モデルを用いたモンテカルロシミュレーションを行った。その結果、バ

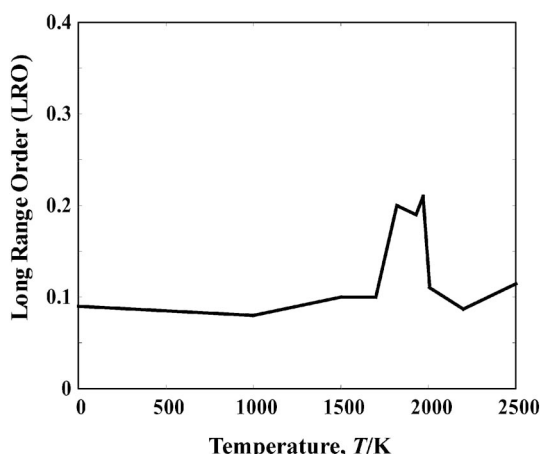


Fig. 3 LRO (long-range order) parameter of the FePt alloy at various temperatures quenched from very high temperatures.

ルシミュレーションにおける規則不規則相転移の温度は、実験の相転移温度である 1572 K より若干高い 1970 K である事を確認した。この事は単に使用したモデルが格子振動や

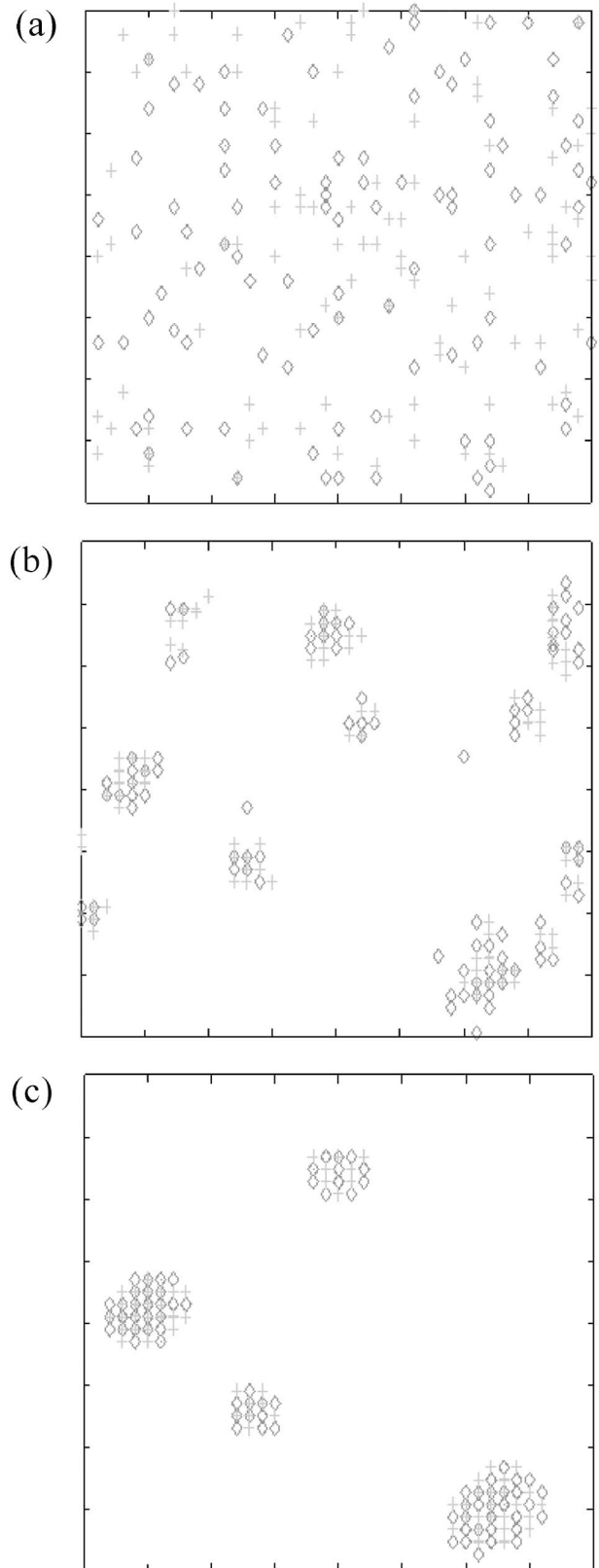


Fig. 4 Aggregation process starting from a random configuration in the vacuum. (a) initial configuration, (b) configuration after 1000 steps, and (c) configuration after 3,000,000 steps. The diamonds (◇) and the crosses (+) correspond iron and platinum atoms, respectively.

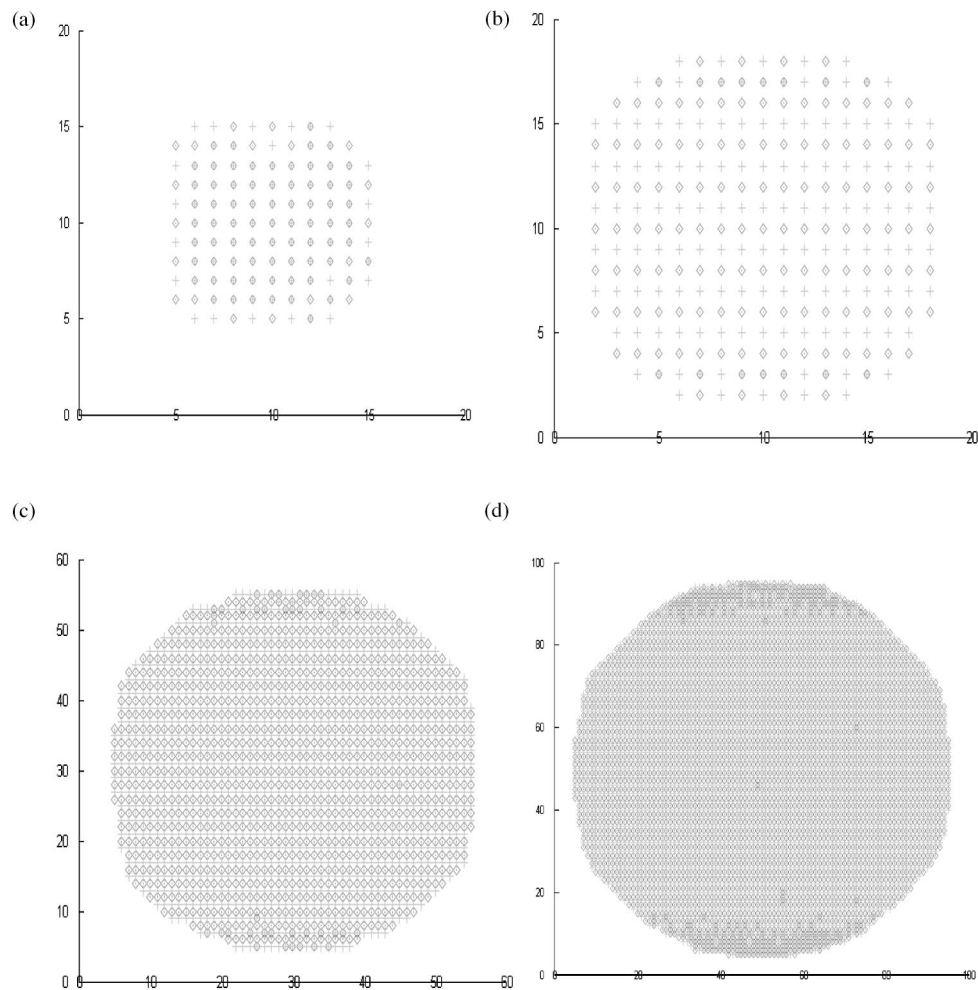


Fig. 5 Perspective view of the FePt clusters with diameter of 1.9 nm, 3.0 nm, 9.1 nm, and 16.5 nm at 1000 K. The diamonds (\diamond) and the crosses (+) correspond iron and platinum atoms, respectively.

原子欠陥等のような格子点上から原子が外れる(或いは格子が存在しない)効果を見逃している事に起因する。第一原理計算を組み合わせた格子モンテカルロシミュレーションにこの効果を取り入れた方法について他で報告している¹⁴⁾。一方、本モデルが、Fe原子とPt原子を真空中にランダムに配置した状態からシミュレーションを開始し、各原子が一つの大きなクラスターへと凝集していく過程を再現できることを確認した。最後に、異なるサイズのクラスターについてシミュレーションを行い、FePt合金クラスターにL1₀規則相が表れる臨界サイズ($d \sim 3.0$ nm)が存在する事を確認した。

本研究は、北海道大学情報基盤センターのスーパーコンピュータ HITACHI SR11000 を使用して行われたものである。また、日本学術振興会科学研究費補助金(基盤研究B, 課題番号 17310063)および、文部科学省科学研究費補助金(特定領域研究, 課題番号 18036005, 19019006)の支援を受けて行われたものである。

文 献

- 1) S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser: *Science* **287**(2000) 1989.
- 2) Z. G. Zhang, K. Kang and T. Suzuki: *Appl. Phys. Lett.* **83**(2003) 1785.
- 3) T. Shima, K. Takanashi, Y. K. Takahashi and K. Hono: *Appl. Phys. Lett.* **85**(2004) 2571.
- 4) C. Antoniak, J. Lindner, M. Spasova, D. Sudfeld, M. Acet and M. Farle: *Phys. Rev. Lett.* **97**(2006) 117201.
- 5) R. Skomski and J. M. D. Coey: *Phys. Rev. B* **48**(1993) 15812.
- 6) R. Fischer and H. Kronmüller: *J. Appl. Phys.* **83**(1998) 3271.
- 7) H. Fukunaga and H. Nakamura: *IEEE Trans. Magn.* **36**(2000) 3285.
- 8) S. Fukami and N. Tanaka: *Philos. Mag. Lett.* **84**(2004) 33.
- 9) T. Miyazaki, O. Kitakami, O. Okamoto, Y. Shimada, Z. Akase, Y. Murakami, D. Shindo, Y. K. Takahashi and K. Hono: *Phys. Rev. B* **72**(2005) 144419.
- 10) M. Müller and K. Albe: *Phys. Rev. B* **72**(2005) 094203.
- 11) R. V. Chepurskii and W. H. Butler: *Phys. Rev. B* **72**(2005) 134205.
- 12) K. Terakura, T. Oguchi, T. Mohri and K. Watanabe: *Phys. Rev. B* **35**(1987) 2169.
- 13) T. Mohri and Y. Chen: *Mater. Trans.* **43**(2002) 2104.
- 14) Y. Misumi, S. Matsunji, R. Sahara, S. Ishii and K. Ohno: *J. Chem. Phys.* **128**(2008) 234702.
- 15) G. Kresse and J. Hafner: *Phys. Rev. B* **49**(1994) 14251.
- 16) G. Kresse and J. Furthmüller: *Comput. Mat. Sci.* **6**(1996) 15.
- 17) D. Vanderbilt: *Phys. Rev. B* **41**(1990) 7892.
- 18) J. W. D. Connolly and A. R. Williams: *Phys. Rev. B* **27**(1983) 5169.
- 19) T. B. Massalski (Ed.): *Binary Alloy Phase Diagrams*, (American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1986) p. 1093.
- 20) S. H. Whang, Q. Feng and Y.-Q. Gao: *Acta Mater.* **46**(1998) 6485.
- 21) C. M. Kuo, P. C. Kuo, H. C. Wu, Y. D. Yao and C. H. Lin: *J. Appl. Phys.* **85**(1999) 4886.