

金属中点欠陥間の相互作用

東工大・工 増 田 欣 一

(4 月 2 1 日 受 理)

金属中の原子空孔と不純物原子間の相互作用を求める formalism を Wolff - Clogston¹⁾ 流のモデルに立ち、Hartree - Fock 近似の範囲で求めた。数値計算は、最近接格子間に相互作用を持つ単純立方格子について、ferro 及び para 状態で行ない、不純物拡散の活性化エネルギーの実験値と比較した。原子空孔と不純物原子の結合エネルギーには、不純物原子による束縛状態の存在が重要な役割を演じていることが予想される。

§ 1. 序

希薄合金中での溶質原子間の相互作用については局在磁気モーメントとの関連で、これまで数多くの議論がなされてきている(例えば RKKY 相互作用²⁾ や Alexander-Anderson³⁾, Inoue-Moriya 理論⁴⁾)。しかし原子空孔まで含めると、相互作用の取り扱いは、nearly free で扱える simple metal を除くと全くなされていないと言えるのが現状である。そこでここでは tight-binding モデルに基く green function method により、原子空孔-不純物原子の結合エネルギーを、base に α -Fe (各スピン・バンド当りの electron の occupied state の数) を想定して行なった。実験値は Fe の self-diffusion の活性化エネルギーと溶質原子 (Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu) の diffusion の活性化エネルギーとの差から求めた。Cu の場合のみ負の結合エネルギーが得られるが、これと計算結果の一致は良いようである。更に無擾動系 lattice のグリーン関数のスピン依存を単に積分範囲の差のみと考え、結合エネルギーを ferro 及び para 状態で計算した結果、ferro 状態に関する結果の方が正側に出た。この傾向は majority spin band の occupied state 数の多い強磁性

体ほど大きくなるものと考えられるが, Hirano et al による Fe 中の Ni の拡散の実験結果⁵⁾もこの傾向にあると言える。

§ 2. Formulation

格子点 1 及び 2 に欠陥を有する結晶を考え, 点欠陥として原子空孔をも取り扱う意味で, 不純物ポテンシャルを欠陥格子点の最近接格子点にまで拡張すると, ハミルトニアンは,

$$\begin{aligned} H = & H_0 + E_{00}^{(1)} \sum_{\sigma} C_{1\sigma}^{\dagger} C_{1\sigma} + U^{(1)} C_{1\uparrow}^{\dagger} C_{1\uparrow} C_{1\downarrow}^{\dagger} C_{1\downarrow} \\ & + E_{11}^{(1)} \sum_{\sigma} \sum_{\rho_1} C_{1+\rho, \sigma}^{\dagger} C_{1+\rho, \sigma} + E_{00}^{(2)} \sum_{\sigma} C_{2\sigma}^{\dagger} C_{2\sigma} + U^{(2)} C_{2\uparrow}^{\dagger} C_{2\uparrow} C_{2\downarrow}^{\dagger} C_{2\downarrow} \\ & + E_{11}^{(2)} \sum_{\sigma} \sum_{\rho_2} C_{2+\rho, \sigma}^{\dagger} C_{2+\rho, \sigma} \end{aligned} \quad (2-1)$$

$$H_0 = \sum_{j\ell} \sum_{\sigma} T_{j\ell} C_{j\sigma}^{\dagger} C_{\ell\sigma} + U_0 \sum_j C_{j\uparrow}^{\dagger} C_{j\uparrow} C_{j\downarrow}^{\dagger} C_{j\downarrow}$$

と書ける。 ρ_1 及び ρ_2 はそれぞれ格子点 1, 2 の最近接格子点についての和であり, E, U_0 はそれぞれ, 不純物ポテンシャル, 原子内クーロン積分 ($U^{(1)}, U^{(2)}$ は additional Coulomb 積分), $T_{j\ell}$ は transfer 積分である。

一粒子グリーン関数を,

$$G^{\sigma}(\epsilon + is) = \frac{1}{\epsilon - H + is} = \frac{1}{\epsilon - H_0 + is} + \frac{1}{\epsilon - H_0 + is} V^{\sigma} \frac{1}{\epsilon - H + is} \quad (2-2)$$

で導入し, $j\ell$ 要素を計算すると,

$$\begin{aligned} G_{j\ell}^{\sigma} = & g_{j\ell} + \langle j | g | 1 \rangle \langle 1 | V^{\sigma} | 1 \rangle \langle 1 | G^{\sigma} | \ell \rangle + \langle j | g | 2 \rangle \langle 2 | V^{\sigma} | 2 \rangle \\ & \times \langle 2 | G^{\sigma} | \ell \rangle + \sum_{\rho_1} \langle j | g | 1+\rho \rangle \langle 1+\rho | V^{\sigma} | 1+\rho \rangle \langle 1+\rho | G^{\sigma} | \ell \rangle \\ & + \sum_{\rho_2} \langle j | g | 2+\rho \rangle \langle 2+\rho | V^{\sigma} | 2+\rho \rangle \langle 2+\rho | G^{\sigma} | \ell \rangle \end{aligned} \quad (2-3)$$

となるので, 更に Hartree - Fock 近似により,

$$\langle 1 | V^{\sigma} | 1 \rangle = E_{00}^{(1)} + (U_0 + U^{(1)}) \langle n_{1, -\sigma} \rangle \equiv V_{00}^{(1)\sigma}$$

$$\begin{aligned}
 \langle 2 | V^\sigma | 2 \rangle &= E_{00}^{(2)} + (U_0 + U^{(2)}) \langle n_{2,-\sigma} \rangle \equiv V_{00}^{(2)\sigma} \\
 \langle 1+\rho | V^\sigma | 1+\rho \rangle &= E_{11}^{(1)} + U_0 \langle n_{1+\rho,-\sigma} \rangle \equiv V_{11}^{(1)\sigma} \\
 \langle 2+\rho | V^\sigma | 2+\rho \rangle &= E_{11}^{(2)} + U_0 \langle n_{2+\rho,-\sigma} \rangle \equiv V_{11}^{(2)\sigma} \quad (2-4)
 \end{aligned}$$

と置けば (以後 $\langle n \rangle = N$ と記す),

$$\begin{aligned}
 G_{jl}^\sigma &= g_{jl} + g_{j1} V_{00}^{(1)\sigma} G_{1l}^\sigma + g_{j2} V_{00}^{(2)\sigma} G_{2l}^\sigma + \sum_{\rho_1} g_{j,1+\rho} V_{11}^{(1)\sigma} G_{1+\rho,j}^\sigma \\
 &+ \sum_{\rho_2} g_{j,2+\rho} V_{11}^{(2)\sigma} G_{2+\rho,l}^\sigma \quad (2-5)
 \end{aligned}$$

が得られる。

(1) Single vacancy の場合

single vacancy のみ存在する場合には, $V_{00}^{(2)\sigma} = V_{11}^{(2)\sigma} = 0$ であるので, (2-5) 式より各グリーン関数成分を求めることは容易になり S 型の対称性を持つ解として,

$$G_{1j}^\sigma = \frac{6g_{100} V_{11}^{(1)\sigma} g_{\rho j} - g_s g_{1j} V_{11}^{(1)\sigma} + g_{1j}}{1 - g_{000} V_{00}^{(1)\sigma} - g_s V_{11}^{(1)\sigma} (1 - g_{000} V_{00}^{(1)\sigma}) - 6g_{100}^2 V_{00}^{(1)\sigma} V_{11}^{(1)\sigma}} \quad (2-6)$$

$$G_{1+\rho,j}^\sigma = \frac{(1 - g_{000} V_{00}^{(1)\sigma}) (6g_{100} V_{11}^{(1)\sigma} g_{\rho j} - g_s g_{1j} V_{11}^{(1)\sigma} + g_{1j}) / 6g_{100} V_{11}^{(1)\sigma}}{1 - g_{000} V_{00}^{(1)\sigma} - g_s V_{11}^{(1)\sigma} (1 - g_{000} V_{00}^{(1)\sigma}) - 6g_{100}^2 V_{00}^{(1)\sigma} V_{11}^{(1)\sigma}} - \frac{g_{1j}}{6g_{100} V_{11}^{(1)\sigma}} \quad (2-7)$$

を得る。ただし格子点 1 を原点にとり,

$$g_s = g_{000} + g_{200} + 4g_{110}, \quad g_{js} = \sum_{\rho} g_{j,1+\rho} \quad \text{と置いた。したがって, 対角要素とし}$$

て,

$$\begin{aligned}
 G_{jj}^\sigma &= g_{jj} + \{ V_{00}^{(1)\sigma} g_{j0} g_{0j} + V_{11}^{(1)\sigma} g_{\rho,j} g_{js} - V_{00}^{(1)\sigma} V_{11}^{(1)\sigma} (g_s g_{0j} g_{j0} + g_{000} g_{\rho j} g_{js}) \\
 &+ 12g_{100} V_{00}^{(1)\sigma} V_{11}^{(1)\sigma} g_{j0} g_{\rho j} \} \{ 1 - g_{000}^{(1)\sigma} - g_s V_{11}^{(1)\sigma} + V_{00}^{(1)\sigma} V_{11}^{(1)\sigma} g_{000} g_s
 \end{aligned}$$

$$-6V_{00}^{(1)\sigma} V_{11}^{(1)\sigma} g_{100}^2 \}^{-1} \quad (2-8)$$

が得られる。更にここで、

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial \epsilon} \{ 1 - g_{000} V_{00}^{(1)\sigma} - g_s V_{11}^{(1)\sigma} + V_{00}^{(1)\sigma} V_{11}^{(1)\sigma} g_{000} g_s - 6 V_{00}^{(1)\sigma} V_{11}^{(1)\sigma} g_{100}^2 \} \\ &= \sum_j \{ V_{00}^{(1)\sigma} g_{j0} g_{0j} + V_{11}^{(1)\sigma} g_{\rho j} g_{js} - V_{00}^{(1)\sigma} V_{11}^{(1)\sigma} (g_s g_{0j} g_{j0} + g_{000} g_{\rho j} g_{js}) + 12 g_{100} V_{00}^{(1)\sigma} \\ & \quad \times V_{11}^{(1)\sigma} g_{j0} g_{\rho j} \} \end{aligned} \quad (2-9)$$

なる関係を用いると、single vacancyによるHartree - Fock エネルギー変化 $\Delta E(v)$ は、

$$\begin{aligned} \Delta E(v) &= \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \int^{\epsilon_F} d\epsilon \cdot \text{Im} \log [1 - g_{000} V_{00}^{(1)\sigma} - g_s V_{11}^{(1)\sigma} + V_{00}^{(1)\sigma} V_{11}^{(1)\sigma} g_{000} g_s \\ & \quad - 6 V_{00}^{(1)\sigma} V_{11}^{(1)\sigma} g_{100}^2] - \{ (U_0 + U^{(1)}) \tilde{N}_{1\uparrow} \tilde{N}_{1\downarrow} - U_0 N_{1\uparrow}^0 N_{1\downarrow}^0 \} \\ & \quad - \sum_{j \neq 1} U_0 (N_{j\uparrow}^0 \delta \tilde{N}_{j\downarrow} + N_{j\downarrow}^0 \delta \tilde{N}_{j\uparrow} + \delta \tilde{N}_{j\uparrow} \delta \tilde{N}_{j\downarrow}) \end{aligned} \quad (2-9)$$

で与えられる。この式の第一項はE. Mann⁶⁾が simple metal に対して求めたものと一致する。 $V_{00}^{(1)\sigma}$ 及び $V_{11}^{(1)\sigma}$ の決定ならびにスピン依存については、vacancy の形成エネルギー minimum の条件及び磁性原子 1 個を無限遠点 (表面) に出すという条件から求めることが出来る。

(2) vacancy と impurity を含む場合

ここでは、特にFe 中の同族不純物を考えているので、impurity potential は vacancy に比べて弱いと考えられるので、 $V_{11}^{(2)\sigma} = 0$ とすることが出来る。同時に vacancy の周囲に S 型の局在状態を仮定すると、各 site のグリーン関数は次式で与えられることになる。

$$G_{1j} = g_{1j} + g_{000} V_{00}^{(1)\sigma} G_{1j}^{\sigma} + g_{12} V_{00}^{(2)\sigma} G_{2j}^{\sigma} + 6 g_{100} V_{11}^{(1)\sigma} G_{1+\rho j}^{\sigma} \quad (2-10)$$

$$G_{2j} = g_{2j} + g_{21} V_{00}^{(1)\sigma} G_{1j}^{\sigma} + g_{000} V_{00}^{(2)\sigma} G_{2j}^{\sigma} + g_{2,1s} V_{11}^{(1)\sigma} G_{1+\rho j}^{\sigma} \quad (2-11)$$

$$G_{1+\rho j} = g_{1+\rho, j} + g_{100} V_{00}^{(1)\sigma} G_{1j}^{\sigma} + g_{1+\rho, 2} V_{00}^{(2)\sigma} G_{2j}^{\sigma} + g_s V_{11}^{(1)\sigma} G_{1+\rho, j} \quad (2-12)$$

ただし, $g_{2,1s} = \sum_{\rho 1} g_{2,1+\rho}$ である。(2-10)~(2-12)式に代入して, 対角和を計算すると最終結果として,

$$\sum_j G_{jj}^{\sigma} - g_{jj} = \left(\frac{\partial \Delta^{\sigma}}{\partial \epsilon} \right) / \Delta^{\sigma} \quad (2-13)$$

$$\Delta^{\sigma} = \det \begin{vmatrix} g_{000} V_{00}^{(1)\sigma} - 1 & g_{12} V_{00}^{(2)\sigma} & 6 g_{100} V_{11}^{(1)\sigma} \\ g_{21} V_{00}^{(1)\sigma} & g_{000} V_{00}^{(2)\sigma} - 1 & g_{2,1s} V_{11}^{(1)\sigma} \\ g_{100} V_{00}^{(1)\sigma} & \frac{1}{6} g_{2,1s} V_{00}^{(2)\sigma} & g_s V_{11}^{(1)\sigma} - 1 \end{vmatrix} \quad (2-14)$$

が得られる。これより, vacancy と impurity による Hartree - Fock エネルギー変化 $\Delta E(v, i)$ は,

$$\begin{aligned} \Delta E(v, i) &= \frac{1}{\pi} \sum_{\sigma} \int^{\epsilon_F} \arctan \frac{\text{Im} \Delta^{\sigma}(\epsilon)}{\text{Re} \Delta^{\sigma}(\epsilon)} d\epsilon \\ &- [(U_0 + U^{(1)}) N_{1\uparrow} N_{1\downarrow} - U_0 N_{1\uparrow}^0 N_{1\downarrow}^0] - [(U_0 + U^{(2)}) N_{2\uparrow} N_{2\downarrow} \\ &- U_0 N_{2\uparrow}^0 N_{2\downarrow}^0] - \sum_{j=1,2} U_0 (N_{j\uparrow}^0 \delta N_{j\downarrow} + N_{j\downarrow}^0 \delta N_{j\uparrow} + \delta N_{j\uparrow} \delta N_{j\downarrow}) \end{aligned} \quad (2-15)$$

で与えられるので, vacancy と impurity の相互作用エネルギー $E_{\text{int}}(v, i)$ として,

$$E_{\text{int}}(v, i) = \Delta E(v, i) - \Delta E(v) - \Delta E(i) \quad (2-16)$$

を得る。 $\Delta E(i)$ は (2-9) 式で $V_{11}^{(1)\sigma} = 0$ としたものと同様であり, 不純物ポテンシャルは, Friedel の総和公式と H. F. 近似式が自己無撞着になるように決定する⁷⁾。

§ 3. 数値計算と討論

vacancy と不純物原子の結合エネルギーは, 無擾動系の lattice のグリーン関数が求まっている場合は, (2-16) 式により計算することが出来る。不純物原子が

vacancy の最近接格子位置に存在する場合には, (2-14) 式で $g_{2,1s} = g_{000} + g_{200} + 4g_{110}$ とおけば良く第 2 近接格子位置に存在する場合には, $g_{2,1s} = g_{100} + g_{300} + 4g_{210}$ とおけば求まる。ここでは, 無擾動系の lattice のグリーン関数としては, 最近接格子位置間に相互作用を持つ単純立方格子の場合について行なう。この場合は, 最近になって, Morita, Horiguchi et al.⁸⁾ によりその解析性が研究され, 楕円形積分表示により次式で与えられているので, 例えば,

$1 \leq \epsilon \leq 3$ の範囲で

$$g_{00}^{\text{Re}}(\epsilon) = \frac{1}{\pi^2} \int_{\cos^{-1}(\epsilon-2)}^{\cos^{-1}(\epsilon-2)} \cos tx \cdot K(\epsilon - \cos x/2) dx + \frac{1}{\pi^2} \int_{\cos^{-1}(\epsilon-2)}^{\pi} \cos tx$$

$$\times (2/\epsilon - \cos x) K(2/\epsilon - \cos x) \cdot dx$$

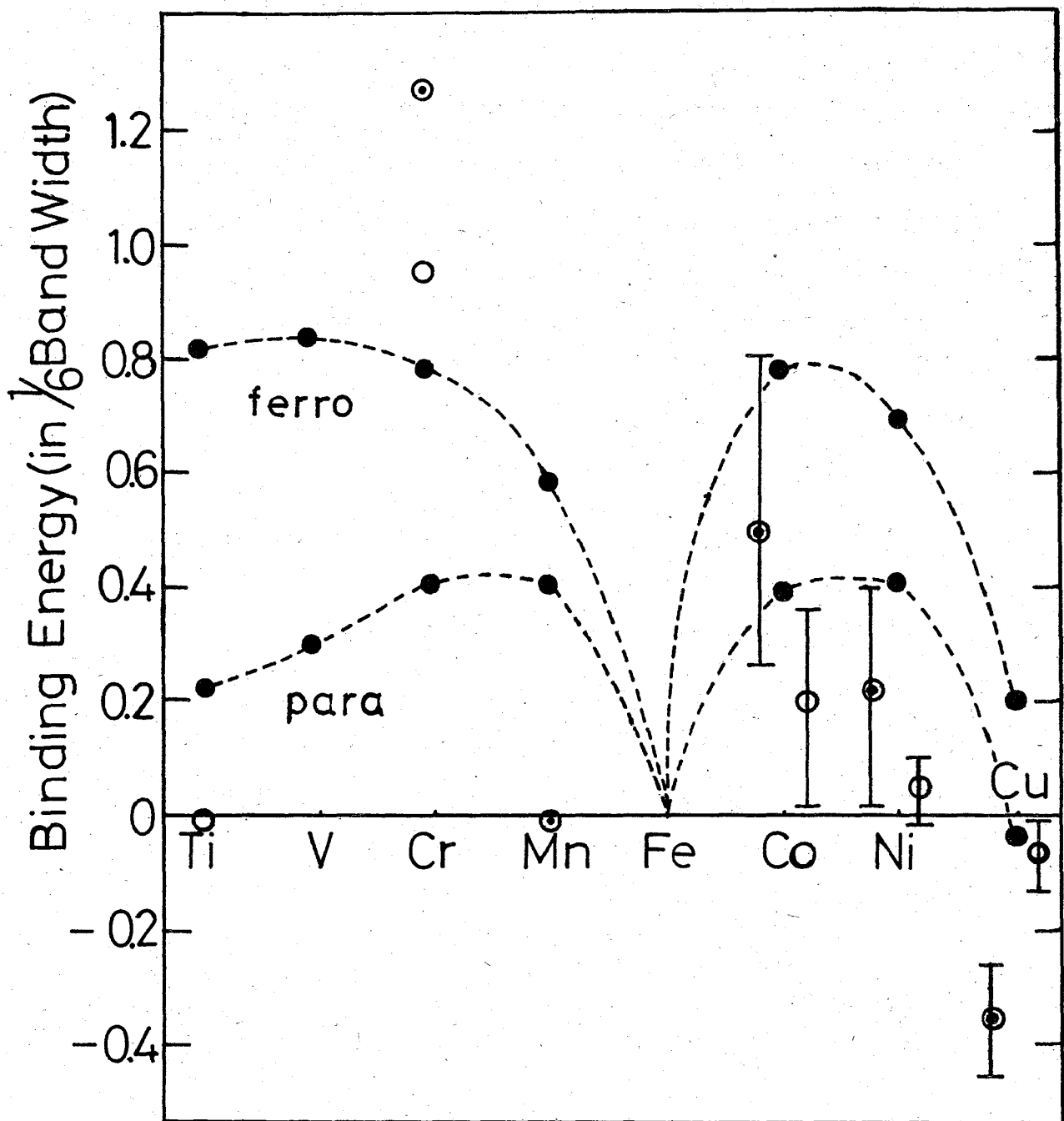
$$g_{00}^{\text{Im}}(\epsilon) = \frac{1}{\pi^2} \int_{\cos^{-1}(\epsilon-2)}^{\cos^{-1}(\epsilon-2)} \cos tx \cdot K\left(\sqrt{1 - \left(\frac{\epsilon - \cos x}{2}\right)^2}\right) dx,$$

$K(x)$ は第一種完全楕円積分, を用いることが出来る。実際の数値計算は煩雑であるが, 不純物原子が vacancy の最近接格子位置にきた場合にこれを計算機で行なった結果を - fig.1 - に示した。実験値は, 不純物拡散の活性化エネルギーと自己拡散の活性化エネルギーとの差を取っているため議論の余地はあるが, 定性的傾向と order は正しい。Cu の場合にだけ負の結合エネルギーが得られているが, これは束縛状態の形成により過剰電子が不純物原子の周囲によく局在しているためであると思われる。束縛状態が形成されるためには, 不純物ポテンシャル $V_{00}^{(2)}$ は, $1 - V_{00}^{(2)} g_{000}^{\text{Re}}(\epsilon_{\text{bot}}) < 0$ の条件を満たさなければならない。これは, para 状態に対して, $V_{00}^{(2)} \lesssim -2.0$ (band 巾の $1/6$ が unit) であるが, 事実 $V_{00}^{(2)}(\text{Co}) = -0.406$, $V_{00}^{(2)}(\text{Ni}) = -1.066$, $V_{00}^{(2)}(\text{Cu}) = -2.801$ である。又, 不純物格子点の局在電子数 N_2 も,

$$N_2 = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \frac{g_{000}^{\text{Im}}(\epsilon)}{\{1 - V_{00}^{(2)} g_{000}^{\text{Re}}(\epsilon)\}^2 + \{V_{00}^{(2)} g_{000}^{\text{Im}}(\epsilon)\}^2} d\epsilon$$

から計算すると, Cu の場合 0.99 (スピン当り) で, よく局在していることがわかる。

実際の遷移金属中での不純物原子と原子空孔の相互作用は, 例えば band の縮重や s



Vacancy Impurity Binding Energy

- Fig 1 -

----- Calculation ○● Experimental - Value

○ : αFe

● : γFe

- d混合の点等において、はるかに複雑になることが予想されるが、ここでの議論は将来の発展に対して基礎を与えることになろう。以上の取り扱いでは、摂動ポテンシャルの強い原子空孔が導入されたため、従来の不純物原子間の相互作用の取り扱いに比べて、二つの欠陥を含む格子の局在状態をその対称性等を考慮して厳密に議論（ここでは近似的な取り扱いをした。）するということで困難の度合が増加したが、これらの問題の重要性は、実用面からも大きいと思われる。

最後に、種々御討論いただいた本学森助助教、東大教養阿部教授に感謝します。

References

- 1) P.A.Wolff : Phys. Rev. 124 (1961) 1030.
A.M.Clogston : Phys. Rev. 125 (1962) 439.
- 2) T.Kasuya : Prog. Theor. Phys. 16 (1956) 45.
M.A.Ruderman and C. Kittel : Phys. Rev. 96(1954) 99.
- 3) S.Alexander and P. W. Anderson : Phys. Rev. 133A(1964) 1594.
- 4) M.Inoue and T. Moriya : Prog. Theor. Phys. 38(1967) 41.
- 5) K.Hirano, M.Cohen and B. L. Averbach : Acta Met. 9 (1961) 440.
- 6) E.Mann : Phys. stat. Sol. 11(1965) 767.
- 7) K.Masuda : 日本物理学会 1973年 年会 3pG3.
- 8) T.Horiguchi : J. Phys. Soc. Jap. 30 (1971) 1261.
T.Horiguchi, Y. Yamazaki and T.Morita : J. Math. Phys. 13(1972) 16.