

MgへのZn,Y添加の第一原理計算

関西学院大学工学部
情報科学科 西谷研究室 7691 杉本麻衣

平成23年2月21日

概要

長周期積層構造型マグネシウム合金 (以下, LPSO 相 (Long Period Stacking Order : 長周期積層構造) 型 Mg 合金) を構成する基本構造となる fcc 構造と hcp 構造にそれぞれ添加元素を置換し, そのモデルにおいて第一原理計算を行い, エネルギーと最安定位置を調べた.

計算には平面波基底擬ポテンシャル法による第一原理バンド計算プログラムである VASP (Vienna ab-initio Simulation Package) を用いた. また VASP の入力ファイルを作成するために GUI を備えた原子モデル構築ソフト MedeA を使用した.

まず, 計算精度の検証を行った. 第一原理計算において, 計算精度を司る代表的なパラメータとして k-points mesh と cut-off energy がある. 計算精度は高い方が望ましいが, 高い精度の計算は時間がかかるため, 系において適切な計算精度を設定する必要がある. 本研究では, k-points mesh と cut-off energy での適切な値を設定するため, これら 2 つのパラメータを変化させてエネルギー計算を行った. この結果をもとに, 以下の 2 つの計算を行った.

1 つ目として, LPSO 相型 Mg 合金の純粋な構造となる fcc 構造と hcp 構造の Mg に, それぞれ添加元素を置換したモデルを作成した. 添加元素として, Zn と Y をそれぞれ 1 原子添加した場合と, Zn と Y を同時に添加した場合のエネルギーを計算した.

次に, Zn 1 原子と Y 2 原子を添加する第一原理計算を行った. 添加の仕方として, 1 層にすべて添加する場合と 2 層に分けて添加する場合を考えた. またこのとき, 長周期境界条件をふまえた上で考えられる原子の配置においてすべて第一原理計算を行った. また, 第一原理計算を行った 4 パターンのモデルの層間距離を計算した. 4 パターンとは, pure な Mg, Mg に Zn を 1 原子添加したもの, Mg に Y を 1 原子添加したものと, Mg(21)Zn(1)Y(2) で最も安定となった構造の層間距離である. これらそれぞれの fcc 構造と hcp 構造の層間距離を求めたうえで, 本研究で得た計算結果と実験結果を比較した. その結果, 実験結果とは異なった計算結果が出た.

目次

第1章	序論	2
1.1	物理的性質	2
1.2	機械的性質	2
1.3	背景と目的	2
第2章	計算原理	5
2.1	MedeA	5
2.2	VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)	5
2.2.1	密度汎関数法	5
2.2.2	PAW(Projector Augmented Wave) 法	6
2.2.3	INCAR File および各 parameter	6
2.2.4	POSCAR File	9
2.2.5	POTCAR File	9
2.2.6	OUTCAR File	10
2.2.7	KPOINTS	10
第3章	結果及び考察	11
3.1	計算精度の検証	11
3.1.1	k-points mesh の評価	12
3.1.2	cut-off energy の評価	14
3.2	各構造に添加元素を置換した計算	16
3.2.1	手法	16
3.2.2	計算結果	19
3.2.3	考察	21
3.3	各構造に Zn(1)Y(2) を添加した計算	24
3.3.1	手法	24
3.3.2	計算結果	26
3.3.3	考察	26
第4章	総括	29

第1章 序論

1.1 物理的性質

マグネシウムは，1930年頃にイタリア北部において航空機に使用されたのが最初の例とされている．これ以降マグネシウム合金は軽量材料として各種の航空機器に使用されてきたが，航空機開発の進歩と共にマグネシウム合金の使用は減少し，近年では，航空機やヘリコプターの限定部品に見られる程度となった．

マグネシウムは，比重が1.74と鉄の $1/4.5$ ．アルミニウムの約 $2/3$ と構造用金属材料の中で最も軽量であり，強度もアルミニウムとほぼ同程度である．また，アルミニウムや鉄に比べて，少ない熱量で溶解することができ，一方では凝固時に速く固まるという特徴がある．こういった特徴が見直され，近年ではマグネシウム合金が注目されている [1]．

1.2 機械的性質

上述したように Mg には様々な特性があるが，ここでは本研究と関係のある機械的性質について述べる．機械的性質とは，固体物質に接触した状態で静かに外力を与えると，その大きさや与え方（与える方向）に応じてその物質は変形，あるいは破壊するような力学的な性質を意味する物性の事をいう．そして外力のことを荷重 (load) といい，力の大きさを変化させないで静かに加えた荷重のことを静的荷重 (static load) という．マグネシウムは，亜鉛 (Zn) やアルミニウム (Al) やマンガン (Mn) などの元素の添加によりマグネシウム合金として機械的性質となる伸びや硬さを改善して使用する [1]．最近では希土類元素 (RE) を添加して大幅に性能の向上を図っている．

1.3 背景と目的

近年，金属系構造材料の分野において軽くて高強度な材料の開発が望まれている．Mg 合金はその軽量性，高比強度といった利点のため次世代の輸送機器用構造材料として注目を集めている．そこで，特に注目されているのが，優れた耐熱性と固くて丈夫といった優れた性質を持っている LPSO 相 (Long Period Stacking Order：長周期積層構造) 型 Mg 合金である．LPSO 相型 Mg 合金の構造として，単

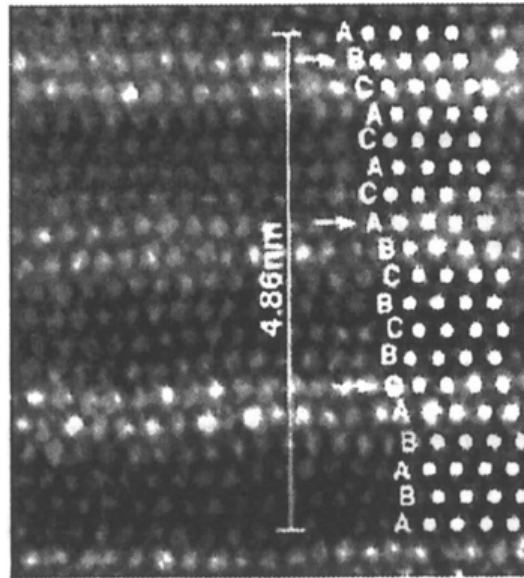


図 1.3: LPSO 相型 Mg 合金の高分解能電子顕微鏡像 [2].

図 1.3 に示した LPSO 相型 Mg 合金の高分解能電子顕微鏡像では、重い元素が明るくなるという特徴から、明るいサイトに重い元素である Zn あるいは Y が濃化している。つまり、18 周期の構造中の *c*-site に濃化していることを表している。山本が LPSO 相の終状態である 18R 構造の計算を行ったのに対し、本論では、純粋状態の fcc 構造あるいは hcp 構造の Mg に Zn, Y を添加した場合の影響を調べた。

第2章 計算原理

本研究では，電子の種類だけから電子構造を求め，様々な物性を予測することのできる第一原理計算 (First principles calculations) を用いて，原子モデル構築ソフト MedeA を使用し，構築したモデルに対しエネルギー計算を行った．第一原理計算には VASP と呼ばれる密度汎関数法を用いた平面波基底擬ポテンシャル法電子構造プログラムを使用する．

2.1 MedeA

MedeA は，データベースと第一原理計算の手法を1つのプラットフォームで統合した，新しい材料設定支援のための統合ソフトウェアである．

2.2 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)

VASP は平面波基底擬ポテンシャル法 (ならびに PAW 法) による第一原理バンド計算プログラムである．平面波基底の重ね合わせで波動関数を表現し，密度汎関数理論に基づいて電子状態の計算を行う．平面波を使用する利点として，その系の原子にかかる力の計算を正確かつ高速に行える点が挙げられる．このことから，VASP は構造最適化や第一原理分子動力学計算のツールとして幅広く用いられている．また，擬ポテンシャル法により内殻電子をポテンシャルに置き換えて取り扱うので，波動関数の表現に用いる平面波基底の数を大幅に減らし，計算量を軽減する．内殻電子の取り扱いについては，擬ポテンシャル法の他に，全電子計算 PAW 法を採用しており，擬ポテンシャル法と比べるとさほど計算量を増やすことなく，精度を上げることができる．バルク構造，表面，界面など広範に渡る問題に適用できる汎用的なソフトウェアである．

2.2.1 密度汎関数法

密度汎関数法は密度汎関数理論に基づいた方法で電子系のエネルギーを求める方法を言う．密度汎関数理論とは，与えられた系が縮退のない基底状態を持っている場合，その基底状態が波動関数を用いなくても電子密度を用いて表現できるとい

う理論である. この原理により, 基底状態における任意の物理量は電子密度の汎関数で表すことができる.

2.2.2 PAW(Projector Augmented Wave) 法

本研究では VASP を使用するにあたり, 擬ポテンシャルの方法として PAW 法を採用した. 擬ポテンシャルの方法には, PAW 型, ウルトラソフト型の 2 つに分類される. 擬ポテンシャル法以外には, 非常に精度が高いが計算量が膨大な, フルポテンシャル法がある. PAW 法は Blochl が考案した全電子計算の方法であり, フルポテンシャル法の精度とウルトラソフト型の高速度の両者を兼ね備えた方法である. なおそれぞれの特徴を表 2.1 に示す. また, その模式図を図 2.1 に示す. ポテンシャル V は無限に深いものであると考え. そのポテンシャルを計算する際, 擬ポテンシャル法では, 図 2.1(a) の赤線のようなポテンシャルを仮想して計算する. 反対にフルポテンシャル法では, 図 2.1(c) の青線に記した, 奥底までのポテンシャルを計算する. その結果, 表 2.1 に示した長所, 短所がある. そこで, 考え出された PAW 法では, 図 2.1(b) の緑線のように擬ポテンシャルとフルポテンシャルの中間のポテンシャルを計算する. よって, 計算精度を維持しつつ, 時間も短縮できる.

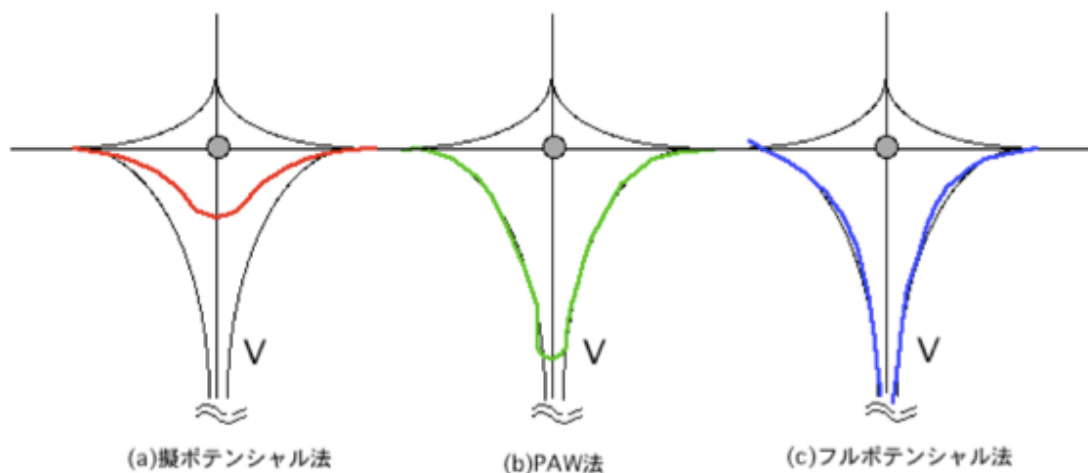


図 2.1: ポテンシャルの計算における各手法の模式図.

2.2.3 INCAR File および各 parameter

INCAR File は VASP におけるコアな input file である. この INCAR File のパラメータによって第一原理計算をどのような計算条件下で行うかを決定する. 実際に本研究で使用した INCAR File を図に示した. そこで代表的なパラメータについて説明していく.

表 2.1: 擬ポテンシャル法とフルポテンシャル法の比較.

フルポテンシャル	精度が高い 全元素対応 × 計算時間がかかるため，小さな系のみ × 原子半径等，パラメータ設定に熟練が必要
PAW ポテンシャル	フルポテンシャルの精度を維持しながら計算時間を軽減 全元素対応
(ウルトラソフト型) 擬ポテンシャル	計算時間を軽減 × アルカリ金属，アルカリ土類，希土類に難

```

NPAR = 1
PREC = Accurate
ENCUT = 600
IBRION = 2
NSW = 100
ISIF = 3
ALGO = Normal (blocked Davidson)
NELM = 60
NELMIN = 2
EDIFF = 1.0e-05
EDIFFG = -0.01
VOSKOWN = 1
NBLOCK = 1
ISPIN = 1
INIWAV = 1
ISTART = 0
ICHARG = 2
LWAVE = .FALSE.
LCHARG = .TRUE.
ADDGRID = .FALSE.
ISMEAR = 1
SIGMA = 0.2
LREAL = .FALSE.
RWIGS = 1.36 1.25
    
```

図 2.2: INCAR File.

PREC

計算の精度をあげたり, 下げたりすることができるパラメータ. 精度を上げればその分, 計算時間が長くなる. Low / Medium / High / Normal / Accurate がある (default = Medium).

ENCUT

cut-off energy の値であり, どこまで短い波長の平面波を扱うかを定めるパラメータ. また直接的に値を指定できるので自由に cut-off energy の値を操作できる. しかし cut-off energy を上げると, 使用する波動関数が増えるので PREC 同様, 計算時間に留意する必要がある. 詳しくは, 第3章1節で述べる.

default 267

IBRION

イオンのリラクゼーションの方法を決定するパラメータである.

0 で分子動力学 (MD:molecular dynamics), 1 で準ニュートン法 (quasi-Newton), 2 で共役勾配法 (conjugate-gradient), 3 で最急降下法を用いて計算する. (default=1(NSW=0or1), default=0(else))

NSW

イオンのステップ数を定めるパラメータ. 構造緩和において, 大変重要な項目であり, 少なすぎると計算精度が落ち, 収束せずに終わる場合があるので注意が必要.

default NSW = 0

ISIF

応力テンソルをどのように計算するかを決めるパラメータ. force や応力テンソル, イオンのリラックス, セルの形や体積の変化などを考慮するかを指定できる. 詳しくは表 2.3 に示す. default if IBRION = 0 ISIF = 0

else ISIF = 2

ISIF	calculate force	calculate stress tensor	relax ions	change cell shape	change cell volume
0	yes	no	yes	no	no
1	yes	trace only	yes	no	no
2	yes	yes	yes	no	no
3	yes	yes	yes	yes	yes
4	yes	yes	yes	yes	no
5	yes	yes	no	yes	no
6	yes	yes	no	yes	yes
7	yes	yes	no	no	yes

図 2.3: ISIF(0 ~ 7) による相違点

緩和のまとめ

緩和を制御するパラメータの値を表 2.2 にまとめた .

表 2.2: 緩和を制御するパラメータの値.

	フルリラックス	外部緩和のみ	内部緩和のみ	緩和させない
IBRION	0 ~ 3	0 ~ 3	0 ~ 3	-1
ISIF	3	6	2	入力しない
NSW	1 以上	1 以上	1 以上	0

2.2.4 POSCAR File

POSCAR file はモデルを構築する際に, ユニットセルの形状やその中にある原子位置を決定するファイルである. POSCAR の中にはユニットセルの x, y, z 軸のベクトルや原子配列, relaxation の考慮などを決定できる.

2.2.5 POTCAR File

各元素のポテンシャルを明記したファイルである. POSCAR で構築した原子配列に関してどの原子を用いるかを決定する. ひとつのモデルの中に 2 種類以上の元素を用いる場合は POSCAR で指定した原子配列と関連づけなければならない. また, カットオフエネルギーの値もこの POTCAR file の中に存在する. しかし, INCAR file で直接的にカットオフエネルギーの値を指定することも出来る.

2.2.6 OUTCAR File

OUTCAR file は計算終了後に作成されるファイルである。このファイルに有用なデータが出力されている。計算に必要なだった (計算した) バンドの数が載っている。また、原子にかかるフォースの大きさやかかった計算時間なども出力される。計算時間に関しては、"time" コマンドを使うことにより得られるが、これはバックグラウンドでの処理が出来ない難点がある。(小さい系で行う場合は問題ない。) よって、大きな系での計算精度や計算時間を考察する時には、大変有用である。

2.2.7 KPOINTS

k 点メッシュは 3 次元空間で表される。また、区切り数は整数なので普通のプログラムは a,b,c 軸にそって逆空間を分割するように要求してくる。このときメッシュ間隔が均等になるようにしたほうがよい。時々単に k 点の総数を聞いてくる場合があるが、おそらくプログラム内部で自動的にメッシュを区切っていると思われる。立方晶で 30 と k 点を指定しても立方根の整数をとるから $3 \times 3 \times 3 = 27$ のメッシュで実際には区切られることになる。次のメッシュは $4 \times 4 \times 4 = 64$ だから、30, 40, 50, 60 と k を変化させても収束を調べても、すべて 27 で計算している可能性がある。見た目は全く同じ値を返すことに注意しないとイケない。六方晶である hcp ではこれと異なる。また、k 点の値は、リラクゼーションさせる方向と関連性がある。これという一般的な値はないし、k 点の変化によって時間や精度が変化してくるので、できる限りその系での計算の都度検証していくことが望ましい。詳しくは、第 3 章 1 節で述べる。

第3章 結果及び考察

3.1 計算精度の検証

第一原理計算において、計算精度を司る代表的なパラメータとしてk-points meshとcut-off energyがある。計算精度は高い方が望ましいが、高い精度の計算は時間がかかるため、系において適切な計算精度を設定する必要がある。本研究では、k-points meshとcut-off energyでの適切な値を設定するため、これら2つのパラメータを変化させてエネルギー計算を行った。

k-points meshを図として表したものが下の図3.1である。

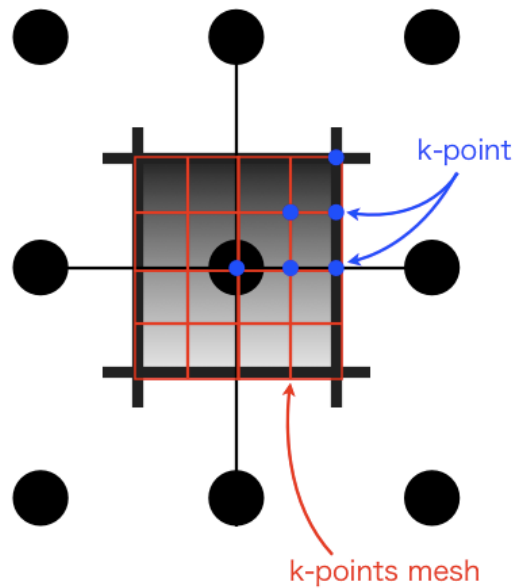


図 3.1: 正方格子における k-points mesh.

k-points mesh とは，実空間にある結晶の面間隔でどれくらい細かく区切るかを調節するものである．そのメッシュ上の交点が計算点にあたり，k-point と呼ぶ．したがって k-points mesh は，細かくすればするほど k-point が増加し，計算時間を必要とする．また，これは計算対象とする系の大きさに依存する．

次に，cut-off energy について説明する．cut-off energy とは，平面波でどこまで細かい波動関数を再現するかを制御する．本パラメータは k-points mesh と並んで，計算精度を司る重要な要素の一つであり，高く設定すればするほど，計算精度は向上し，より精密な計算が可能となる．しかし，計算精度の向上とともに計算時間も増加するため，これらのトレードオフを吟味し，計算を進めるのが望ましい．

3.1.1 k-points mesh の評価

適切な k-points mesh の検証を行う上で，cut-off energy を 600[eV] に設定し，k-points mesh の入力値を 0.10[1/Ang] から 0.05 きざみで 0.50[1/Ang] まで変更した 9 パターンの計算を行った．このときの計算モデルは，hcp のユニットセルの Mg を使用している．

表 3.1: 各 k-point[1/Ang] での 2H-Mg の構造エネルギー [eV].

	0.50	0.45	0.40	0.35	0.30	0.25	0.20	0.15	0.10
Mg	-3.1506	-3.0785	-3.0937	-3.0584	-3.0782	-3.0951	-3.0880	-3.0849	-3.0842

計算結果を表 3.1 に示し，図 3.2 に示すグラフにまとめた．

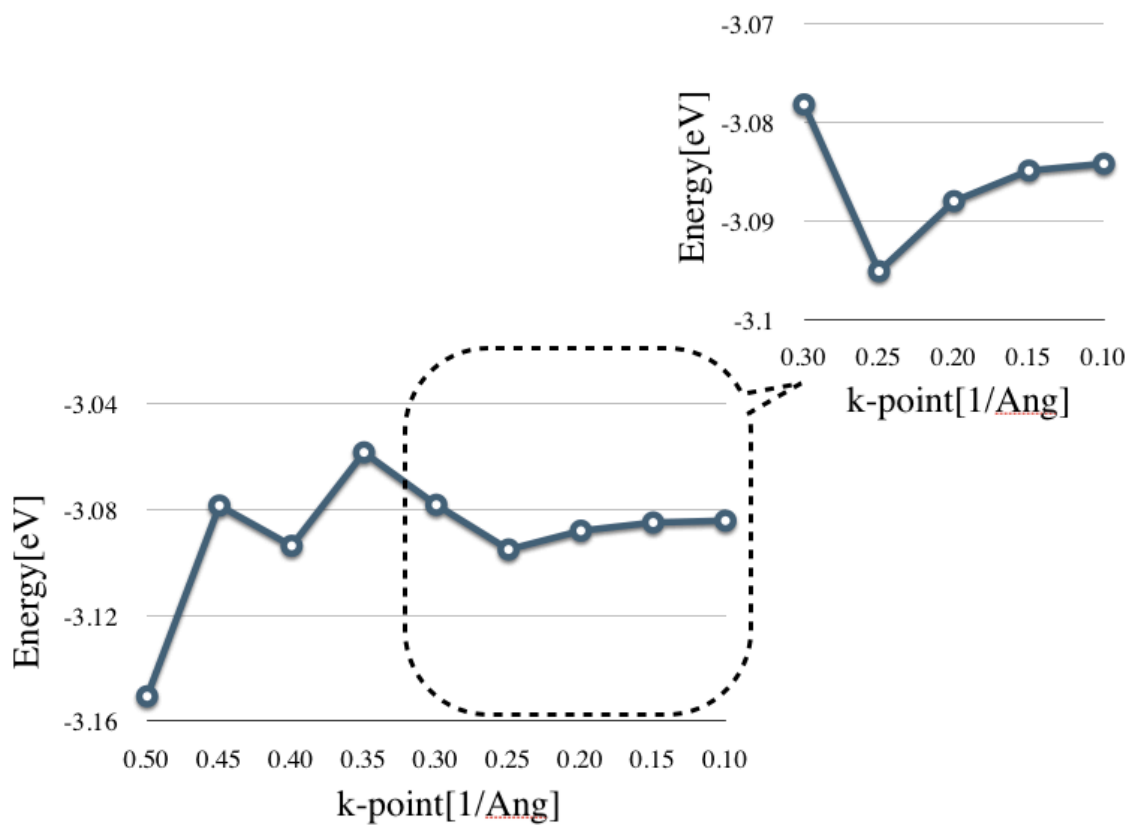


図 3.2: 各 k-point[1/Ang] での 2H-Mg の構造エネルギーの変化．横軸は k-point[1/Ang] を示し，右側が高精度であることを示す．縦軸はエネルギー [eV] を示す．破線枠内を拡大したものが，右上のグラフとなっている．

k-points mesh は数値を小さくする程 mesh は細くなり，計算精度が上がる．図 3.2 から明らかなように，k-point=0.15[1/Ång] より，エネルギーが約-3.08[eV] に収束している．これは，2H-Mg の計算において，kpoint=0.15[1/Ång] 以下に設定することが望ましいこと示唆している．

3.1.2 cut-off energy の評価

適切な cut-off energy の検証を行う上で，k-points mesh の入力値を 0.50[1/Ång] に設定し，cut-off energy を 200[eV] から 200 きざみで 1200[eV] まで変更した 6 パターンの計算を行った．このときの計算モデルは，hcp のユニットセルの Zn と Y を使用している．

表 3.2: 各 cut-off energy[eV] での構造エネルギー [eV].

	200	400	600	800	1000	1200
2H-Zn	-1.555036	-2.567753	-2.568561	-2.568434	-2.568175	-2.568058
2H-Y	-12.899737	-12.926590	-12.926870	-12.926839	-12.926656	-12.926581

計算結果を表 3.2 に示し，図 3.3 に示すグラフにまとめた．

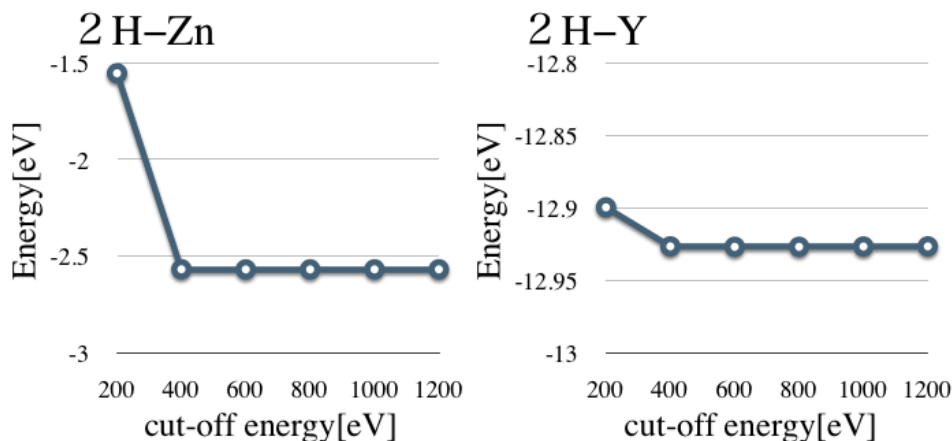


図 3.3: 各 cut-off energy[eV] における 2H-Zn,2H-Y の構造エネルギーの変化．横軸は cut-off energy[eV] を示し，右側が高精度であることを示す．縦軸はエネルギー [eV] を示す．

cut-off energy は数値を大きくするほど計算精度が上がる．図 3.3 から明らかなように，cut-off energy=400[eV] より，一定の値に収束している．具体的な値を表 3.2 の 400[eV] と 600[eV] を見ると，Zn,Y 共に 600[eV] から収束している．これは，

2H-Zn と 2H-Y において，cut-off energy=600[eV] 以上に設定することが望ましいことを示唆している．本研究では，cut-off energy=600[eV] で計算を行った．

3.2 各構造に添加元素を置換した計算

本章では，LPSO相の純粋な始状態である fcc 構造と hcp 構造に添加元素である Zn と Y を置換し，そのときの影響や最安定位置を探るために第一原理計算を行った．1章で述べたように fcc 構造は3周期構造，hcp 構造は2周期構造であるため，Build supercells を用いてそれぞれの a・b・c 軸を fcc 構造はユニットセルを $2*2*2$ ，hcp 構造はユニットセルを $2*2*3$ として原子の数を合わせた．

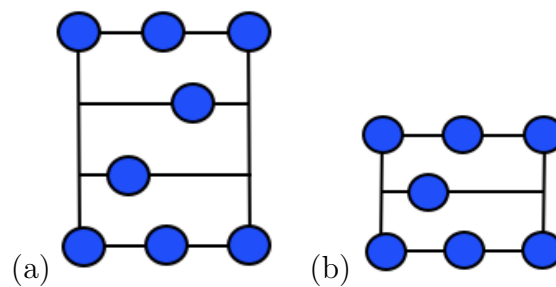


図 3.4: (a)fcc 構造のユニットセル,(b)hcp 構造のユニットセル.

各モデルに Zn,Y をそれぞれ 1 原子ずつ置換した．また，Zn と Y を同時に 1 原子ずつ各モデルに置換した計算も行った．このとき，Zn と Y の配置によっていくつかの構造が考えられる．それぞれのパターンにおいて第一原理計算を行い，最も安定となる構造を探した．またそれぞれの構造のエネルギーの基準値を手計算で出力し，この計算結果と比較して検証した．

3.2.1 手法

- ・原子モデル構築ソフト MedeA を利用し，Mg について fcc 構造と hcp 構造のモデルを作成．

- ・この Mg に添加元素である Zn,Y を 1 原子ずつ置換したモデルと，Zn,Y を同時に置換したモデルを作成．

- ・各構造において添加元素を 1 原子ずつ添加したモデルを図 3.5 に表した．また，添加元素の Zn,Y を同時に添加した時のモデルを図 3.6 に表した．







	Mg_{24}	$Mg_{23}Zn_1$	$Mg_{23}Y_1$
fcc			
hcp			

图 3.5: 添加方法 1

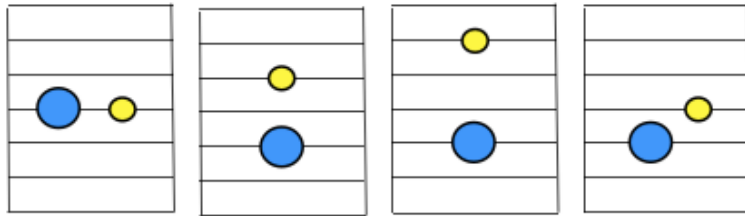


图 3.6: 添加方法 2

・作成したモデルについて VASP で第一原理計算を行う．なお内部緩和，外部緩和共に考慮している．詳しい計算条件は以下の図 3.7 を参照．

```
NPAP = 1
PREC = Accurate
ENCUT = 600
IBRION = 2
NSW = 100
ISIF = 3
ALGO = Normal (blocked Davidson)
NELM = 60
NELMIN = 2
EDIFF = 1.0e-05
EDIFFG = -0.01
VOSKOWN = 1
NBLOCK = 1
ISPIN = 1
INIWAV = 1
ISTART = 0
ICHARG = 2
LWAVE = .FALSE.
LCHARG = .TRUE.
ADDGRID = .FALSE.
ISMear = 1
SIGMA = 0.2
LREAL = .FALSE.
RWIGS = 1.36 1.25
```

図 3.7: INCAR File.

・また，これらのエネルギーと基準値を比較し検証した．

< 基準値の求め方 >

Mg₂₃Zn₁ の系を例に説明する．Mg と Zn と Y の 1 原子あたりのエネルギーを VASP を用いて求める．この値を用いて Mg₂₃ 個のエネルギーと Zn 1 個のエネルギーの総和を計算し，その系の基準値とする．

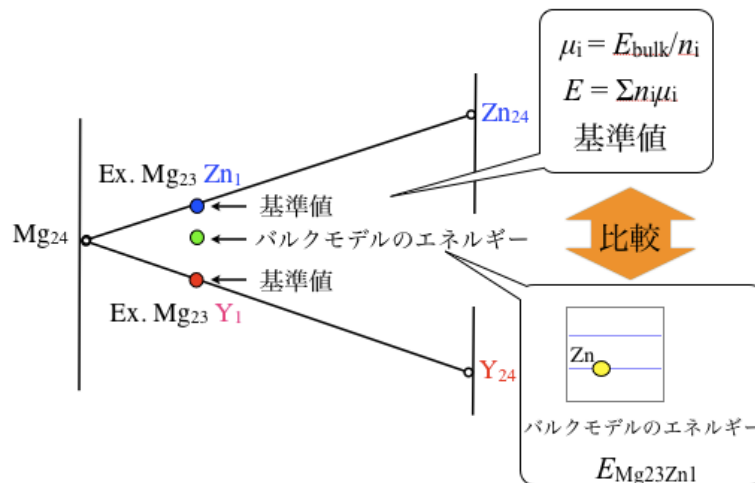


図 3.8: 例.Mg(23)Zn(1) の基準値

・この基準値と、系を VASP で直接計算したバルクモデルのエネルギー値を比較する。

・同様に Y や、Zn,Y を同時に添加させたときの基準値も計算した。

3.2.2 計算結果

まず、各構造において pure な Mg や、Zn,Y を 1 原子ずつ添加して求めたエネルギーを図 3.9 で示す。これを表に表したのが表 3.3 である。次に、各構造に Zn と Y を同時に添加して求めたエネルギーを表 3.4 で示す。

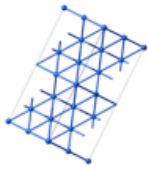
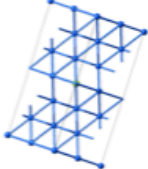
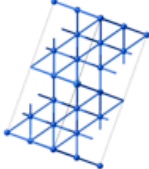
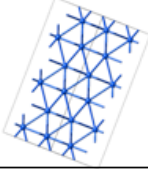
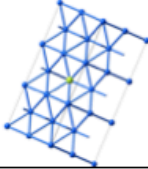
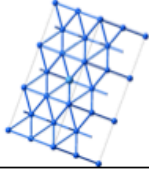
	Mg ₂₄	Mg ₂₃ Zn ₁	Mg ₂₃ Y ₁
fcc			
Energy[eV]	-36.7085	-36.4614	-41.7515
hcp			
Energy[eV]	-37.0159	-36.7771	-42.007

図 3.9: 各モデルでのエネルギー値

表 3.3: 各構造に Zn, Y を 1 原子ずつ添加したエネルギー

	fcc	hcp
Mg pure	-36.7085	-37.0159
Mg(23)Zn(1)	-36.4614	-36.7771
Mg(23)Y(1)	-41.7515	-42.0070
Mg(23)Zn(1)-Mg pure	0.24711	0.2388
Mg(23)Y(1)-Mg pure	-5.0431	-4.9910

表 3.4: Zn,Y を同時に添加したエネルギー

	a	b	c	d
fcc	-41.6452	-41.4713	-41.4826	-41.5824
hcp	-41.9241	-41.7502	-41.7261	-41.8398

表 3.4 において、添加元素の配置によっていくつかの構造が考えられる。a は Zn と Y が隣り合わせのとき、b は Zn と Y が 1 層離れているとき、c は Zn と Y が 2 層離れているとき、d は Zn と Y の間に層がないときである。

3.2.3 考察

各構造に添加元素を 1 原子ずつ置換したエネルギーの結果は、表 3.3 から、Zn,Y 共に hcp 構造において安定していることが分かった。また、pure な Mg のエネルギーを各構造のエネルギーから引くことで、添加元素がその構造に入る為に必要とされるエネルギーが分かる。この値は、小さい方がその構造に入りやすいことを示している。この結果から、Zn は fcc 構造よりも hcp 構造に入りやすく、反対に Y は fcc 構造に入りやすいことが分かった。また、Zn,Y を同時に置換した場合は、同じ層に Zn と Y を置換させた hcp 構造のエネルギーが 1 番安定していることが分かった。図 3.10 は、最も安定となった Zn と Y を同じ層に置換させた hcp 構造を基準にとり、各構造とのエネルギー差を表した。どのパターンにおいても hcp 構造で安定していることが分かる。

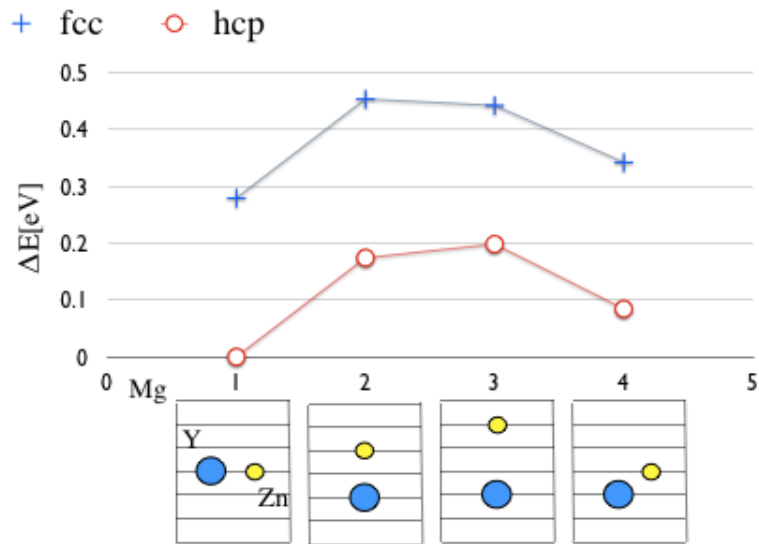


図 3.10: 各モデルとのエネルギー差

しかし，LPSO 相型 Mg 合金では遷移金属や希土類元素は fcc 構造に入りやすいことが分かっている．これは，今回の計算結果と矛盾している．ここで，各構造に添加元素を 1 原子ずつ置換したエネルギーや，Zn と Y を同時に添加したエネルギーを，それぞれの構造において求めた基準値と比較した．その結果をまとめたグラフは図 3.11 のようになった．

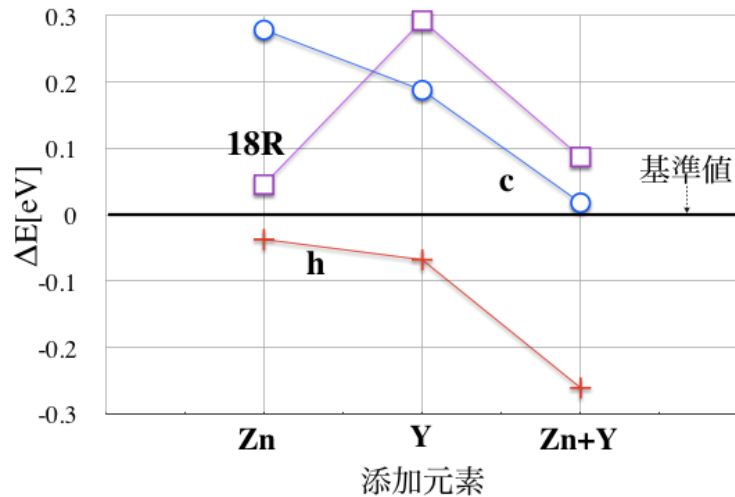


図 3.11: 基準値と各構造とのエネルギー差

図 3.11 において、x 軸は添加した元素を表している。左から、Zn を添加したとき、Y を添加したとき、Zn と Y を同時に添加した時である。y 軸はそれぞれにおいて求めた基準値を 0 にとり、直接 VASP で求めたエネルギーと基準値の差を表している。このとき、基準値と比較して負の値をとれば安定していることを示している。Zn を添加させたとき、hcp 構造では負の値をとり、fcc 構造よりも hcp 構造に入りやすいことを示している。Y を添加したとき、Zn と Y を同時に添加した時においても同じ結果になった。この結果は、LPSO 相型 Mg 合金において添加元素が fcc 構造で安定な構造をとる実験結果と矛盾している。また、18R 構造のエネルギーを計算している山本が計算したエネルギーと比較したが、18R 構造も基準値と比較して正の値をとる結果となった。終状態である 18R 構造よりも、基準値の方が安定になったという結果においても、実験結果に矛盾している。ただ単に、fcc 構造や hcp 構造が合わさっただけで LPSO 相型 Mg 合金ができたのではないことが分かった。他に何か違うものの影響があると考えられる。18R 構造が安定となる決定要因について考え、計算を進めていく。

3.3 各構造に Zn(1)Y(2) を添加した計算

本章では，LPSO 相型 Mg 合金に近づけるために，Zn 1 原子と Y 2 原子を同時に添加した第一原理計算を行った．モデルの大きさは 3 章と同様 $a \cdot b \cdot c$ 軸を fcc 構造は $2 \cdot 2 \cdot 2$, hcp 構造は $2 \cdot 2 \cdot 3$ の Mg としている．添加方法は，Zn(1)Y(2) を 1 層にすべて添加する方法と，2 層に分けて添加する方法の 2 パターンを行った．また，それぞれのパターンにおいて原子の配置がいくつか考えられるため，長周期境界条件を考えたうえでのすべての原子の配置で第一原理計算を行い，最も安定となる構造を探した．

3.3.1 手法

・原子モデル構築ソフト MedeA を利用し，Mg について fcc 構造と hcp 構造のモデルを作成．

・この Mg に添加元素である Zn を 1 原子，Y を 2 原子を 1 層にすべて添加したモデルを作成 (図 3.12)．このとき，長周期境界条件を考え，考えられるすべてのパターンについてモデルを作成した．1 層に 4 原子あるため，Y の配置を対角の場合と横の場合を考えた．

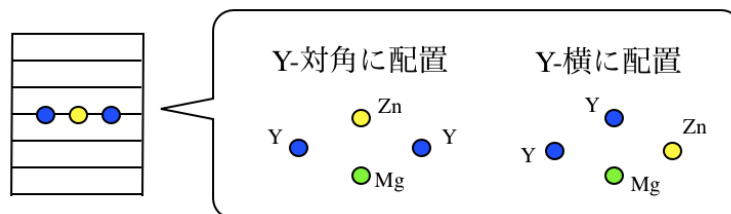


図 3.12: Zn(1)Y(2) を 1 層に添加

・また，もととなる Mg のモデルに Zn 1 原子と Y 2 原子を 2 層に分けて添加したモデルを作成 (図 3.13)．このとき，1 層に添加させたときの計算結果をふまえたうえで，必要なモデルだけ長周期境界条件を考えモデルを作成した．

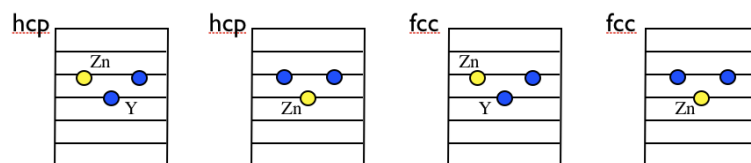


図 3.13: Zn(1)Y(2) を 2 層に添加

・作成したモデルについて VASP で第一原理計算を行う．なお今回の第一原理計算においては内部緩和だけ考慮している．詳しい計算条件は以下の図 3.14 を参照．

```

PREC = Accurate
ENCUT = 600
IBRION = 2
NSW = 100
ISIF = 2
ALGO = Normal (blocked Davidson)
NELM = 60
NELMIN = 2
EDIFF = 1.0e-05
EDIFFG = -0.02
VOSKOWN = 1
NBLOCK = 1
ISPIN = 1
INIWAV = 1
ISTART = 0
ICHARG = 2
LWAVE = .FALSE.
LCHARG = .FALSE.
ADDGRID = .FALSE.
ISMEAR = 1
SIGMA = 0.2
LREAL = .FALSE.
RWIGS = 1.36 1.25 1.62

```

図 3.14: INCAR File.

3.3.2 計算結果

まず, 1層に Zn 1 原子, Y 2 原子を添加して求めたエネルギーを表 3.5 で示す. 次に, 2層に Zn 1 原子, Y 2 原子を添加して求めたエネルギーを表 3.6 で示す.

表 3.5: 1層に Zn 1 原子, Y 2 原子を添加したエネルギー

	Y-対角に配置	Y-横に配置
fcc	-46.5103	-46.5103
hcp	-46.7937	-46.7937
fcc-hcp	0.2834	0.2834

表 3.6: 2層に Zn 1 原子, Y 2 原子を添加したエネルギー

	Zn-Y, Y	Y-Zn, Y
fcc	-46.2547	-46.9829
hcp	-46.5135	-47.3295
fcc-hcp	0.2588	0.3466

3.3.3 考察

表 3.5 から分かるように, 1層に Zn を 1 原子と Y を 2 原子を添加した場合は, Y を対角に配置した場合も横に配置した場合もエネルギーはほとんど変わらなかった. そのため, 2層に Zn 1 原子, Y 2 原子を添加した場合は対角に配置する場合だけを計算した. このとき求めたエネルギーを表 3.6 で示す. この結果から最も安定となったのは, 1層に Y, もう1層に Zn と Y を添加した hcp 構造であることが分かった. 1層に添加するよりも, 2層に分けて添加した時のほうが安定という結果になった. この結果からも hcp 構造において安定となることが分かった.

ここで, 第一原理計算を行ったモデルにおいてすべての層間距離を計算した. その結果をまとめたのが図 3.15 である.

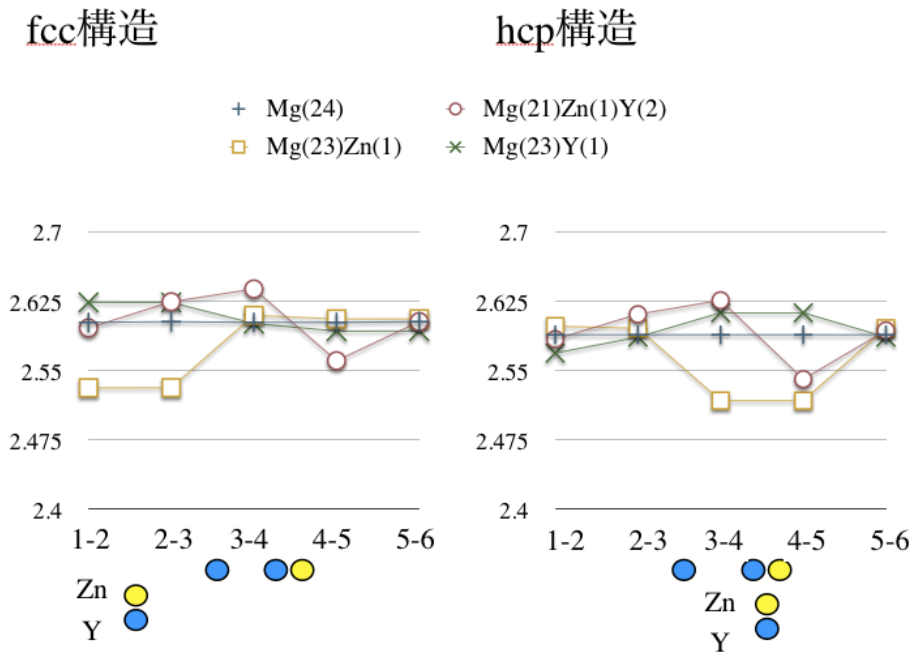


図 3.15: 層間距離のまとめ

これは、fcc 構造 $2*2*2$ と hcp 構造 $2*2*3$ のモデルにおいて 4 パターンのモデルの原子半径を計算してグラフに表したものである。4 パターンとは、pure な Mg、Mg に Zn を 1 原子添加したもの、Mg に Y を 1 原子添加したものと、Mg(21)Zn(1)Y(2) で最も安定となった構造の原子半径である。このモデルはすべて 6 層でできているため、図 3.15 で x 軸に表している数は層の数である (例.1-2 は第 1 層と第 2 層の間を表している)。y 軸は層間の距離の値をとっている。Zn や Y を 1 原子ずつ添加しているとき、fcc 構造は第 2 層、hcp 構造は第 4 層に添加している。Zn を 1 原子と Y を 2 原子添加しているときは fcc 構造・hcp 構造共に第 3 層と第 4 層に添加している。

図 3.15 から分かるように Zn を 1 原子添加させたとき、fcc 構造・hcp 構造共に pure な Mg に比べて添加している層の周辺の層間の距離が小さくなっている。また、Y を 1 原子添加させたとき、反対に層間の距離が少し大きくなっている。これは、原子半径に関係している。原子半径は Zn(1.39)、Mg(1.6)、Y(1.8) となっている。Mg より原子半径が小さい Zn は層間距離が小さくなり、反対に Mg より原子半径が大きい Y は層間距離が大きくなっている。Mg(21)Zn(1)Y(2) を見ると、Zn と Y が 1 原子ずつ添加されている第 4 層が大きく変化している。しかし、Zn を 1 原子添加しているよりも変化が小さいことが分かる。これは、元素の同時添加によって原子サイズをお互いがキャンセルしあう事により達成されているという可能性が示された。

本研究で計算して得たエネルギーの結果をグラフにまとめると、図 3.16 のよう

な結果になった。

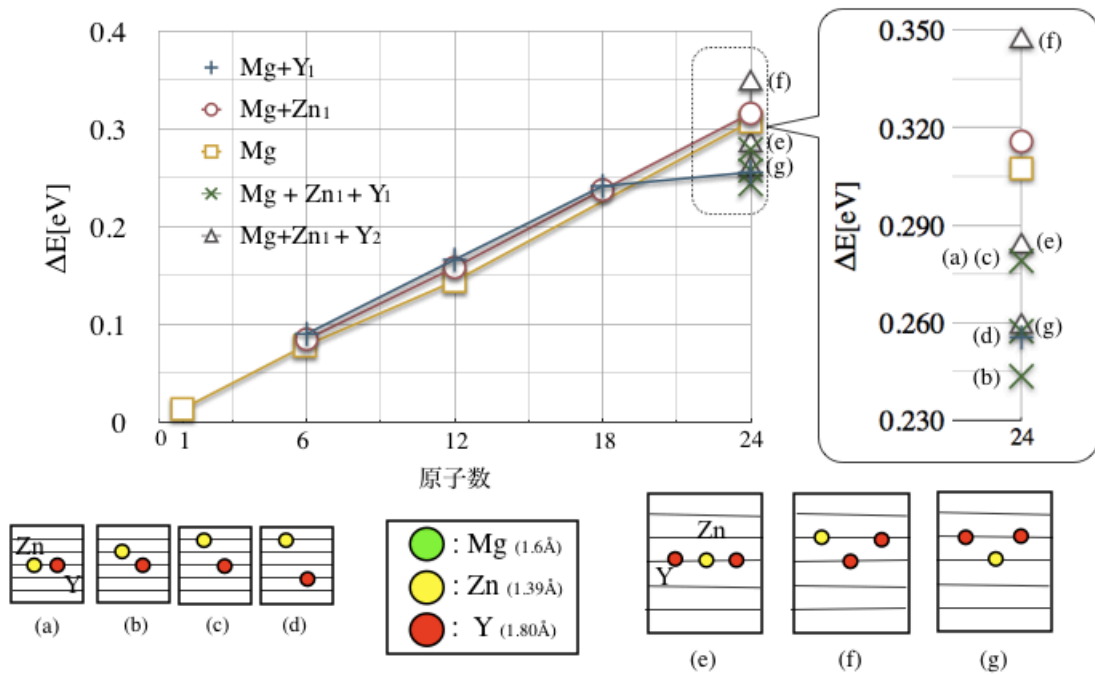


図 3.16: 原子数変化による構造エネルギー差

図 3.16 は、横軸に原子数を取り、縦軸に各構造における fcc 構造と hcp 構造のエネルギー値の差をとっている。このグラフをみると、Mg と、Mg に Zn を添加させたときは原子数に対して線形になっている。しかし、Mg に Y を添加させたときは、24 原子のときに約 2.5[eV] といった 18 原子のときとほとんど変わらない値をとっている。この結果から、Y は Mg に囲まれているとき安定化していることを示している。

次に、添加元素の Zn と Y を同時に添加した a・b・c・d のエネルギーの差を見ると、(b) のように添加元素の間に層がないときが最も安定するという結果になった。また、Zn を 1 原子と Y を 2 原子添加した場合においても図 3.16 の (g) の 2 層に分けて添加したときが最も安定するという結果になった。

以上より、今回の研究で fcc 構造よりも hcp 構造に入りやすいことを示した結果は実験結果と異なっている。しかし、Zn と Y を同時に 2 層に分けて添加することでエネルギーが安定化となること、また、Y は Mg に囲まれているとき安定になるということが分かった。

第4章 総括

本研究では、第一原理計算を用いて fcc 構造と hcp 構造の Mg への Zn および Y 添加についての計算を行った。得られた知見は以下の通りである。

・『計算精度の検証』では、第一原理計算において計算精度を司る代表的なパラメータの k-points mesh と cut-off energy の計算を行った。計算精度は高い方が望ましいが、高い精度の計算は時間がかかるため、系において適切な計算精度を設定する必要がある。そこで、k-points mesh と cut-off energy での適切な値を設定するため、これら 2 つのパラメータを変化させてエネルギー計算を行った。その結果 kpoint=0.15[1/Ang] 以下、cut-off energy=600[eV] 以上に設定するのが望ましいことが分かった。

・『各構造に添加元素を置換した計算』では、LPSO 相のもととなる純粋状態の fcc 構造あるいは hcp 構造の Mg に Zn, Y をそれぞれ添加したスラブモデル、バルクモデルを使用し、エネルギーを検証した。また、Zn, Y を同時に添加した場合のエネルギーも検証した。結果、Zn, Y 共に 1 原子ずつ添加したときは hcp 構造において安定となった。また、Zn, Y を同時に添加した場合は Zn と Y を同じ層に添加させた hcp 構造のエネルギーが 1 番安定していることが分かった。しかし、LPSO 相型 Mg 合金では遷移金属や希土類元素は fcc 構造に入りやすいことが分かっている。これは、実験結果と計算結果が矛盾していることが分かる。このことから、ただ単に fcc 構造や hcp 構造が合わさっただけで LPSO 相ができたのではないことが分かった。

・『各構造に Zn(1)Y(2) を添加した計算』では、Mg に添加元素である Zn を 1 原子、Y を 2 原子を 1 層にすべて添加したモデルと 2 層に分けて添加したモデルを使用し、エネルギーを検証した。1 層に添加した場合に考えられるすべての原子の配置においてエネルギーを計算したが、ほとんどエネルギーは変わらなかった。この結果をふまえて、2 層に添加する際に考えられる配置でエネルギーの計算を行った。その結果、1 層に Y、もう 1 層に Zn と Y を添加した hcp 構造で最も安定することが分かった。今回の結果からも 3 章と同様 hcp 構造において安定という結果になった。ここで、今まで計算したモデルの層間距離をすべて計算し、グラフに表した。その結果、Zn と Y を同時に添加することで Zn の性質が Y によって押さえられていることが分かった。また、各構造においての fcc 構造と hcp 構造の

エネルギー値の差をとることで、Y は Mg に囲まれるとき安定するということと、隣り合った 2 層に分けて添加元素を置換するのが最も安定な構造であるということが分かった。

引用文献

- [1] 小原 久 著, 『マグネシウム合金の最近の動向』, 工業会活動, 639号, (2007), p.11 .
- [2] 河村 能人 著, ”高強度かつ優れた耐熱性を有する KUMADAI マグネシウム合金の開発 ”, Development of LPSO-type Mg-Zn-RE alloys , 長周期積層構造型マグネシウム合金の開発, 熊本大学研究シーズ集, <http://www.kumamoto-u.ac.jp/seeds/seeds/25000240/index.html> .
- [3] 河村 能人 著, 『長周期積層構造型マグネシウム合金』, 軽金属, 第 54 巻, 第 11 号, (2004), p.503 - 504 .
- [4] 西川 篤史 著, 『Fe 及び Ti の希薄固溶体の第一原理計算』, 関西学院大学院 理工学研究科 情報科学専攻 修士論文 (2008) .
- [5] 山本 洋佑 著, 『調和振動子近似による有限温度の第一原理計算』, 関西学院大学院 理工学研究科 情報科学専攻 修士論文 (2010) .

謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始多大なるご指導および有益な助言を頂いた関西学院大学理工学部情報科学科，西谷滋人教授に深く感謝の意を表すとともに，厚く御礼申し上げます．また，本研究を進めるにつれて，西谷研究員の皆様にも様々な知識の供給，ご協力を頂き，本研究を大成することができました．最後になりましたが，この場を借りて心から深く御礼を申し上げます．