

Mg-18R構造へ添加した元素の第一原理計算

関西学院大学理工学部
情報科学科 西谷研究室 7660 山本裕嘉子

指導教員 西谷 滋人 教授

平成 23 年 2 月 21 日

概 要

近年、優れた耐熱性と高い降伏強度を兼ね備える長周期積層構造型 Mg 合金 (以下, LPSO 相型 Mg 合金) の生成機構を解明するために必要な構造エネルギーを, 第一原理計算を用いて計算した.

まず構造エネルギーを求める計算手法の妥当性を検証するために, hcp 構造である Mg の c/a を計算した. その結果, 計算値は 1.623 であった. 理想軸比が 1.633 であるのに対して小さい値であるが, 実験的に観測されている 1.624 とほぼ一致しており, 計算結果が信頼できる事を表している.

積層の構造は, その順序から cubic 構造と hexagonal 構造の特徴を有することが知られている. LPSO 相型 Mg 合金は, cubic 構造と hexagonal 構造を 1:3 の比率で内包している. 本研究では, Mg において構造中の cubic, hexagonal 構造の比率による構造エネルギーの変化を調べるため, 積層順序の異なった Mg モデルを作成し, 各構造エネルギーを計算した. そこから求めたエネルギーは cubic 構造と hexagonal 構造を線形に繋いだ値となった.

LPSO 相型 Mg 合金の一つに 18R 構造の $Mg_{97}Zn_1Y_2$ がある. 本研究では, 亜鉛 (Zn), イットリウム (Y) が 18R 構造 Mg に与える影響を調べるため, 18R 構造の Mg モデルにおいて, 一層に Zn, Y を置換させたモデルと, cubic 構造の特徴を持つ隣接した 2 層にそれぞれ Zn, Y を同時に置換させたモデルの構造エネルギーを計算した. 最後に, Zn や Y が層中に含まれる濃度を下げたモデルのエネルギーを計算した. ユニットセルで計算を行った場合は実験結果と整合するが, 濃度を変えるためにスーパーセルを用いて計算した場合は実験結果と整合しない結果が見受けられた.

目次

第1章 序論	3
1.1 LPSO 相型 Mg 合金	3
1.2 機械的性質	5
1.3 目的	6
第2章 計算原理	7
2.1 MedeA	7
2.2 VASP	7
2.2.1 密度汎関数	8
2.2.2 PAW(Projector Augmented Wave)	8
2.2.3 VASP 入力ファイル	9
第3章 hcp-Mg の c/a の計算	14
3.1 手法	14
3.2 計算結果と考察	14
3.2.1 フィッティングの注意点	16
第4章 積層周期ごとによる構造エネルギー	18
4.1 手法	18
4.2 計算結果	19
4.3 考察	20
第5章 18R に Zn, Y を置換した構造エネルギー, 層間距離	21
5.1 手法	22
5.2 計算結果	24
5.3 考察	28
第6章 2*2*1 の 18R に Zn, Y を置換した構造エネルギー	29
6.1 手法	29
6.2 計算結果	30
6.3 考察	31
第7章 総括	32

第1章 序論

1.1 LPSO相型Mg合金

金属系構造材料の分野においても、軽くて高強度な材料が望まれている。Mgは、比重が1.78と実用金属中で最も軽く、アルミニウムの2/3、チタンの1/3、鉄の1/4にあたる。また、耐久限度以下の振動を受けたときに、そのエネルギーを熱として吸収または消散させる能力を減衰能と言い、Mgは特にその能力に優れています [1]。

そして、マグネシウム合金は、強度/比重で示される比強度が最大の金属である。また、振動吸水性が良く、加工硬化率が高い様々な利点があるため、次世代の輸送機器用構造材料や自動車の材料などとして注目を集めている。しかし、Mg金属はその結晶構造がhcpであることや、水や酸に容易に侵される金属であることから、加工性や耐食性に劣るといった明確な課題がある。さらに、実用化されているMg合金も数多く存在するが、耐熱性が低く、使用環境に限られているため使用の拡大がなかなか進んでいないのが現状である。

そこで、Mg合金組成にとらわれることなく新しい合金組成の開発活動が進められている。その活動の成果として、近年優れた耐熱性と塑性変形を起こさず最大応力を兼ね備えた長周期積層構造型マグネシウム合金(以下、LPSO相型Mg合金)が発見された。現在では、急速凝固法に限らず鋳造法で作成された多くのMg-Zn-RE(RE; 希土類元素)合金においても展伸材として優れた機械的特性を有することが明らかになっている。

また、LPSO層型Mg合金は、cubic構造とhexagonal構造が長周期で積層した特殊な構造である。そのcubic構造とhexagonal構造について以下で説明する。

図1.1の左で示すように最密面の安定な積層位置としてA-site, B-site, C-siteがある。fcc構造(図1.1の中央図)では、最密面がABCABC...の順で積まれている。一方、hcp構造(図1.1の右図)では、最密面がABAB...の順で積まれている。このことから、ABCの順の構造をcubic構造(c)、ABAの順の構造をhexagonal構造(h)として捉えることが出来る。

また、fcc構造は3層で1周期であることから3Cと表され、hcp構造は2層で1周期であることから2Hで表せる。さらに、図1.2で表すように、(a)は1周期が4層であるので4H、(b)は1周期が6層であるので6H、(c)は1周期が8層であるので8Hと表すことができる。

図 1.1 は、LPSO 相型 Mg 合金の高分解能電子顕微鏡写真であり、その右の図は写真に対応させ、18 原子並ぶ 1 周期を模式図にした図である。模式図の赤文字は h-site を示し、青文字は c-site を示し、ABC は、それぞれ A-site, B-site, C-site を示す。高分子電子顕微鏡写真では、質量が重い原子は明るく写るようになっている。すなわち、c-site と h-site を含む LPSO 相型 Mg 合金は、c-site に Mg より質量が重い Zn や Y という原子が濃化されていることが分かる。

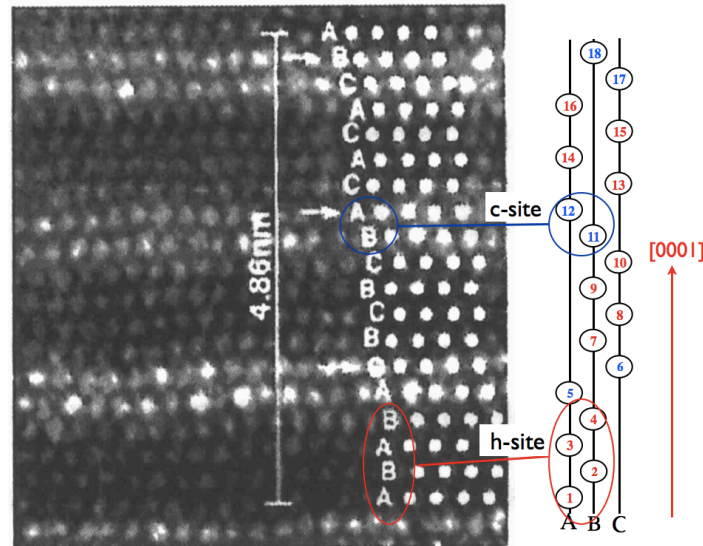


図 1.3: LPSO 相型 Mg 合金の高分解能電子顕微鏡写真 [2].

1.2 機械的性質

上述したように Mg には様々な性質があるが、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。Mg の機械的性質は、純 Mg では引張強さ 98MPa、伸び 5 %、硬さ 30 程度であるが、実際にはアルミニウム (Al) や亜鉛 (Zn)、マンガ (Mn)、その他の元素などの添加により Mg 合金として機械的性質を改善して使用することが普通である [3]。最近では、上述した LPSO 相型 Mg 合金のような、希土類元素 (RE) を添加し大幅に性能の向上を図っている。

1.3 目的

耐熱性や強度に優れるといった機械的特性を有する LPSO 相型 Mg 合金が検出された。しかし、未だ長周期積層構造による強化機構は未解明である。

そこで、宮本、杉本、山本が協力して LPSO 層の生成メカニズムを解明し動的シミュレーションを作成する (図 1.4)。杉本は、始状態として pure な fcc 構造や hcp 構造に Zn や Y を置換してエネルギー変化を観測する。本研究では、終状態として Mg-18R 構造において Zn,Y を置換してエネルギー変化を観測する。宮本は、杉本、山本の結果をもとに LPSO 層型 Mg 合金の動的シミュレーションを作成する。本研究の目的は、動的シミュレーションに必要となる様々な Mg-18R 構造のエネルギーを第一原理計算によって精密に求めることである。

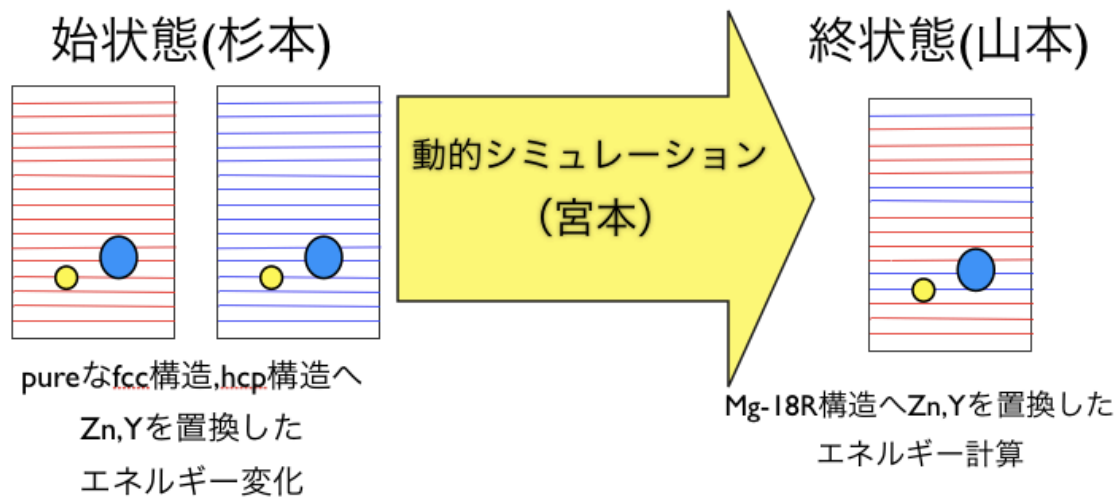


図 1.4: 全体図

第2章 計算原理

本研究では、原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) を用いた、原子モデル構築ソフト MedeA を使用し、原子、及び格子定数の入力から構築した様々なモデルに対しエネルギー計算を行った。なお、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用いている [4]。以下には、MedeA や VASP、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パラメータを説明していく。

2.1 MedeA

MedeA は、データベースと第一原理計算の手法を一つのプラットフォームで統合した、新しい材料設計のための統合ソフトウェアである。ここでデータベースとして、対称性の設定や格子定数の設定、原子の入力などを与え図 4.2 のようなモデルを作成する [5]。

2.2 VASP

VASP は平面波基底擬ポテンシャル法電子構造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、密度汎関数法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、本研究では擬ポテンシャルの方法として、全電子計算を行える PAW 法を採用しており、ウルトラソフト擬ポテンシャル法と比べ、さほど計算量を増やす事なく、精度を上げることができる。またバルク構造、表面、界面などに渡り広範囲に適用できる汎用的なソフトウェアである。

以下には、密度汎関数法や PAW 法について説明していく。

2.2.1 密度汎関数

密度汎関数理論は電子系のエネルギーなどの物性を電子密度から計算することが可能であるとするのが真意である。DFT(Density Functional Theory) と略される。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。計算物理の分野の中で、もっとも使われていて汎用性の高い手法である。

2.2.2 PAW(Projector Augmented Wave)

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性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 にまとめた。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る。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) の赤線の様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 の青線の様に、奥底までのポテンシャルを計算する。その結果、表 2.1 の様な長所、短所がある。そこで、考え出された PAW 法では、図 2.1 の緑線の様に擬ポテンシャルとフルポテンシャルを考慮した平均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 [6]。

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、小さい系のみ ×原子半径等、パラメータの設定に熟練が必要
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
(ウルトラポテンシャル型) 擬ポテンシャル	○計算時間の軽減 ×アルカリ金属、アルカリ土類、希土類に難

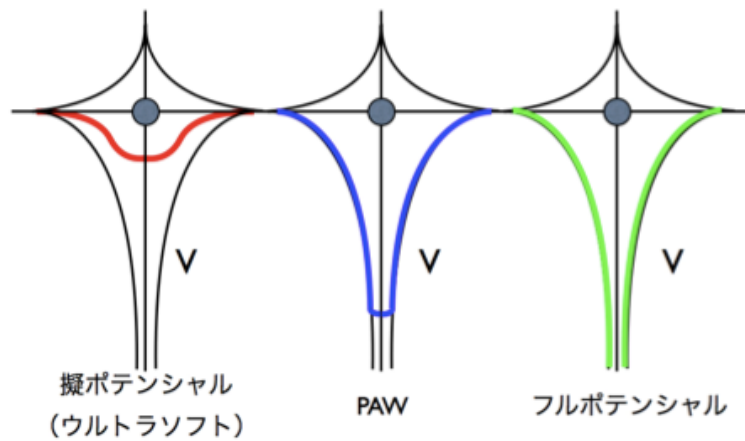


図 2.1: ポテンシャルの計算における各手法の模式図 [6].

2.2.3 VASP 入力ファイル

INCAR File

INCAR File は VASP における input file である。この INCAR File のパラメータの設定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。実際に本研究で使った INCAR File を図 2.2 に示した。そこで各パラメータについて計算に大きな影響を及ぼす可能性が高いものをいくつか取り上げて説明していく。

```

PREC = Normal
ENCUT = 400.000
NBANDS = 400
IBRION = 2
ISIF = 2
NSW = 60
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 = 1.11 0.77

```

図 2.2: INCAR File.

PREC

計算精度をあげたり, 下げたりすることができるパラメータである. 精度を上げればその分, 計算時間が増えるので注意しなければならない. 両方を考慮した上で選択すべきである. 構造最適化を目的とした計算ならば, 精度の良い Accurate で計算するのが望ましい.

default PREC = Normal

Low/Normal/Accurate

ENCUT

どれだけ短波長の平面波を使うかに関連するパラメーターであり, 一般的にカットオフエネルギーと呼ばれる値を入力する. 入力した値が大きければ大きい程, 短い波長の平面波も計算に考慮し, より精密な計算を行うことができる. しかしカットオフエネルギーを上げると, 使用する波動関数が増えるので PREC 同様計算時間が増えるので注意が必要である.

NBAND

バンドの数を決定するパラメータである。一般的には、記述しなくても適当な値をとってくれる。しかし、大きな系で計算する時に、この値でよくエラーが生じる。単純にこのエラーを解決するには数値を大きくするだけで解決できるのであるが、その反面計算時間が長くなる。よって、最適なバンドの数を指定する必要がある。エラーが出ていようと出ていなくても、計算を行うと OUTCAR というファイルが出来ている。

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。NSW = 0 or 1 , IBRION = - 1 else , IBRION = 0

-1 イオンをリラックスさせない。

0 分子動力学法 (molecular dynamics).

1 準ニュートン法 (quasi-Newton).

2 共役勾配法 (conJugate-grandient).

3 最急降下法 (Steepest descent).

NSW

イオンのステップ数を決めるパラメータである。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。その反面大きくすると計算時間が長くなるが、収束した場合にはその時点で計算は打ち切られる。

default NSW = 0

full-relax NSW = 100

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である。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考慮するかしないかを決定できる。詳しくは、図 2.3 で表す。表 2.2 では、VASP でに計算において、計算モデルの構造最適化のために行う緩和の手法に関するパラメータの数値を示した。内部緩和は、構造内部の原子位置を動かすことによる最適化である。外部緩和は、構造自体の体積やボンド角を変化させることでの最適化である。なお、内部緩和、外部緩和どちらも考慮したとき計算量が膨大となり時間が多くかかるため。また、内部緩和、外部緩和両方考慮した場合をフルリラックスと言う。

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.

表 2.2: 系の緩和に関する INCAR の記述.

緩和	IBRION	ISIF
内部緩和	2	0
外部緩和	0	6
内部緩和+外部緩和	2	3

NELM

電子のステップ数の最大数を指定するパラメータである.NSW と同様に計算が収束すると, 最大に達せずとも計算は終了する.

default NELM = 60

NELMIN

電子のステップ数の最小数を指定するパラメータである.

default NELMIN = 2

EDIFF

電子計算の際, どの程度の差で計算を終了するかを決めるパラメータである. イタレーションごとに前の結果とのエネルギー差を算出し, その値が指定した値以下になれば, 計算が終了する. よって, より細かいデータが必要な時にはこの値

を小さくすればよい.

default EDIFF = 1.0e-05 = 10^{-5}

ISMEAR

smearing の方法を決定するパラメータである. このパラメータはそれぞれの波動関数をどのように部分的に占有された関数に表示するかを決定する.

default ISMEAR = 1

-1 フェルミモデルから

0 ガウスモデルから

1 以上 Methfessel-Paxton 法から金属のリラクゼーションを考慮する場合は 1 or 2 を使用する (2 つに大差はない). より正確に全エネルギーを計算する場合, Tetrahedron with Blochl correction(-5) を推奨する. しかし, この手法は力に対する評価が正しく行えないことがある.

第3章 hcp-Mgの c/a の計算

本研究では、Mgの構造最適化を行いhcp構造の c/a を求めた。VASPでは2章で述べたように、内部、外部緩和を考慮することで、最適な構造を計算できる。しかし、内部、外部緩和計算が精密であるか検証すべきである。その手法について、以下のように2通りの方法で行った。1つ目の手法として、Mgバルクにおいて、実験で求められたMgの格子定数と、VASPで内部外部緩和を考慮して計算した格子定数を比較した。2つ目の手法として、VASPで計算した格子定数から、さらに c/a を変更して計算し、Mgにおける最適な構造を探った。

3.1 手法

1. MedeAで2H-Mgのモデルを作成する。計算モデルを図4.2(a)に示す。
2. 内部、外部緩和を考慮して計算する。(VASPを利用した構造最適化計算)
3. c/a を変更するにあたって、2で計算した格子定数を基にa軸、b軸、c軸の長さを0.8 1.2倍まで0.05刻みで変更した。そして内部緩和のみ考慮して計算する。
4. 3より、最も低いエネルギーを示したモデルのa, b, c軸の値が、最適な格子定数であることを示唆する。

3.2 計算結果と考察

2 H-Mgにおいて、構造最適化を行った計算結果を表3.1で示す。表3.1は、c軸とa軸の軸比である c/a が1.623であることを示す。c/aの理想軸比が1.633であるのに対して、計算した c/a は小さい値であるが、実験的に観測されている $c/a=1.624$ とほぼ一致しており、計算結果がほぼ信頼できる事を示唆している。

次に、VASPの構造最適化の妥当性も検証した。格子定数a, b, cの長さを0.8 1.2倍まで0.05刻みで変更したモデルのエネルギー結果より、フィッティング関数を作成した。その関数とデータ点を図3.1に示す。図のx軸はa軸の、y軸はc軸の倍数を示し、z軸は構造エネルギーを示す。図の見方として、 $x=0.8, y=0.9$ の時の黒点は、a軸を0.8倍、c軸を0.9倍したモデルのエネルギーを示す。赤く丸印が最も

低いエネルギーを示し、赤点では $x=1, y=1$ の点であった。最安定な c/a は変わらなかったため、VASP で内部・外部緩和を考慮する計算は信頼できること示唆している。

表 3.1: 2H の a 軸と c 軸の軸比.

計算結果	理想値	実験結果
1.623	1.633	1.624

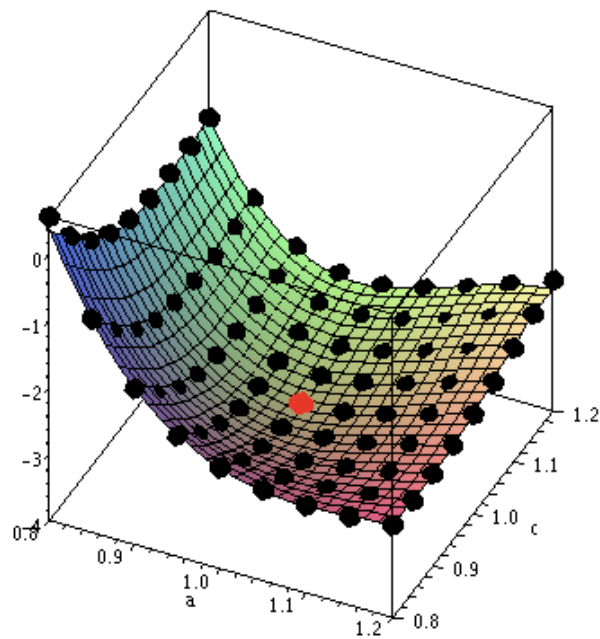


図 3.1: a 軸, c 軸を 0.8~1.2 倍した時のエネルギー. フィッティング 2

3.2.1 フィッティングの注意点

図 3.1 は、数値計算ソフト Maple を用いてデータを処理することで作成した。その際、Maple 上でフィッティングを行ったが、ここでフィッティングの注意点について、Maple コードを並べて説明する。

Maple コード 1 において、VASP で計算したデータが入っているテキストファイルから座標データを抽出した。その座標データは付録 A に示す。

Maple コード 1

```
path1:="/Users/yamamotoyukako/Desktop/x0.8-1.2/dir1.txt":  
dir1:=readdata(path1,4):  
path2:="/Users/yamamotoyukako/Desktop/x0.8-1.2/dir2.txt":  
dir2:=readdata(path2,4):  
path3:="/Users/yamamotoyukako/Desktop/x0.8-1.2/dir3.txt":  
dir3:=readdata(path3,4):  
path4:="/Users/yamamotoyukako/Desktop/x0.8-1.2/dir4.txt":  
dir4:=readdata(path4,4):  
path5:="/Users/yamamotoyukako/Desktop/x0.8-1.2/dir5.txt":  
dir5:=readdata(path5,4):  
path6:="/Users/yamamotoyukako/Desktop/x0.8-1.2/dir6.txt":  
dir6:=readdata(path6,4):  
path7:="/Users/yamamotoyukako/Desktop/x0.8-1.2/dir7.txt":  
dir7:=readdata(path7,4):  
path8:="/Users/yamamotoyukako/Desktop/x0.8-1.2/dir8.txt":  
dir8:=readdata(path8,4):  
path9:="/Users/yamamotoyukako/Desktop/x0.8-1.2/dir9.txt":  
dir9:=readdata(path9,4):
```

Maple コード 2 において、座標を 3 次元のグラフに表した。(図 3.2)

Maple コード 2

```
pp1:= pointplot3d(data,symbol=solidcircle,symbolsize=30,color=black):  
minip:=pointplot3d(mini,symbol=solidcircle,symbolsize=35,color=red):  
display(pp1,minip,axes=box);
```

Maple コード 3 おいて、

$$u = a + bt^3 + cs + dts + et^2 + fs^2 + gs^2t + hst^2$$

を用いてフィッティングされた surface 曲線を 3 次元のグラフで表す (図 3.3)。図 3.3 を見て分かるように、3 次関数では点と面が上手くフィットしていない。その理由として、3 次関数では表せない位置に点が存在しているからだと考えられる。そのため次数を増やし

$$u = t + s + t^2 + 2ts + s^2 + t^3 + 3st^2 + 3s^2t + s^3 + t^4 + 4st^3 + 6s^2t^2 + 4ts + s^4$$

のように 4 次関数を用いた。そうすることによって、図 3.1 のように上手くにフィッティングされた。このように、次数を上げていくと、関数の凹凸が増えるのでフィッティングが上手くいきやすい。しかし、あまり次数を上げると不自然な凸凹が現

れる。常にグラフで視覚化しながら、フィッティングの成否を判断すべきである。

Maple コード 3

```
fit1:=fit[leastsquare]([t,s,u],u=a*b*t^3+c*s*d*t*s*e*t^2+f*s^2+g*s^2*t+h*s*t^2)(Transpose(data)):
f1:=unapply(rhs(fit1),(t,s)):
pf1:=plot3d(f1(a,c),a=0.8..1.2,c=0.8..1.2):
display(pf1,pp1,minip,axes=box,view=[0.8..1.2,0.8..1.2,-4.0..maxE]);
```

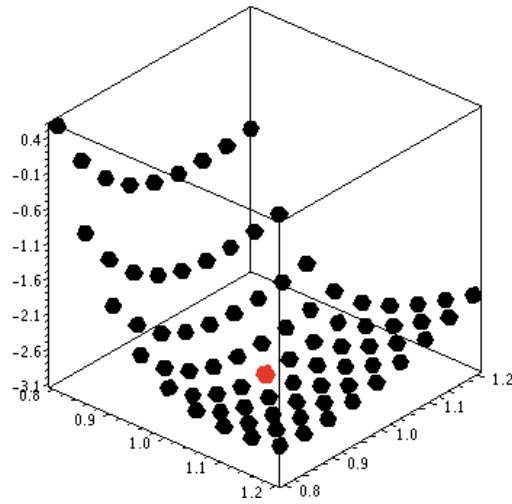


図 3.2: エネルギー点を 3 次元で表した

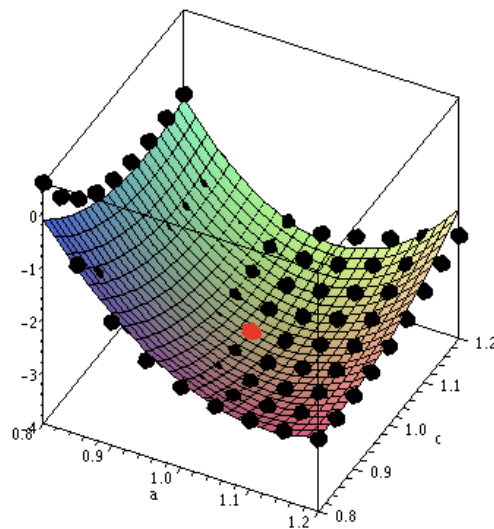


図 3.3: a 軸, c 軸を 0.8~1.2 倍した時のエネルギー. フィッティング 1

第4章 積層周期ごとによる構造エネルギー

LPSO 相型 Mg 合金は, cubic 構造と hexagonal 構造を 1:3 の比率で内包している. 本章では, Mg の構造中の cubic, hexagonal 構造の比率を変化させることによって生じる構造エネルギーの変化を調べた. そのため, 積層順序の異なった 2H, 4H, 6H, 8H, 3C の Mg モデルを作成し, 各構造エネルギーを計算した.

4.1 手法

- 前章で妥当性が検証できたので, 原子モデル構築ソフト MedeA を利用し, Mg について 2H, 4H, 6H, 8H, 3C, 18R の各モデルを作成以下の図 4.2
- 作成したモデルについて第一原理計算を VASP を利用して行う. なお内部緩和, 外部緩和を共に考慮している. 詳しい計算条件は以下の図 4.1 を参照

```
PREC = Accurate
ENCUT = 600
IBRION = 2
NSW = 100
ISIF = 3
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
```

図 4.1: 計算条件.

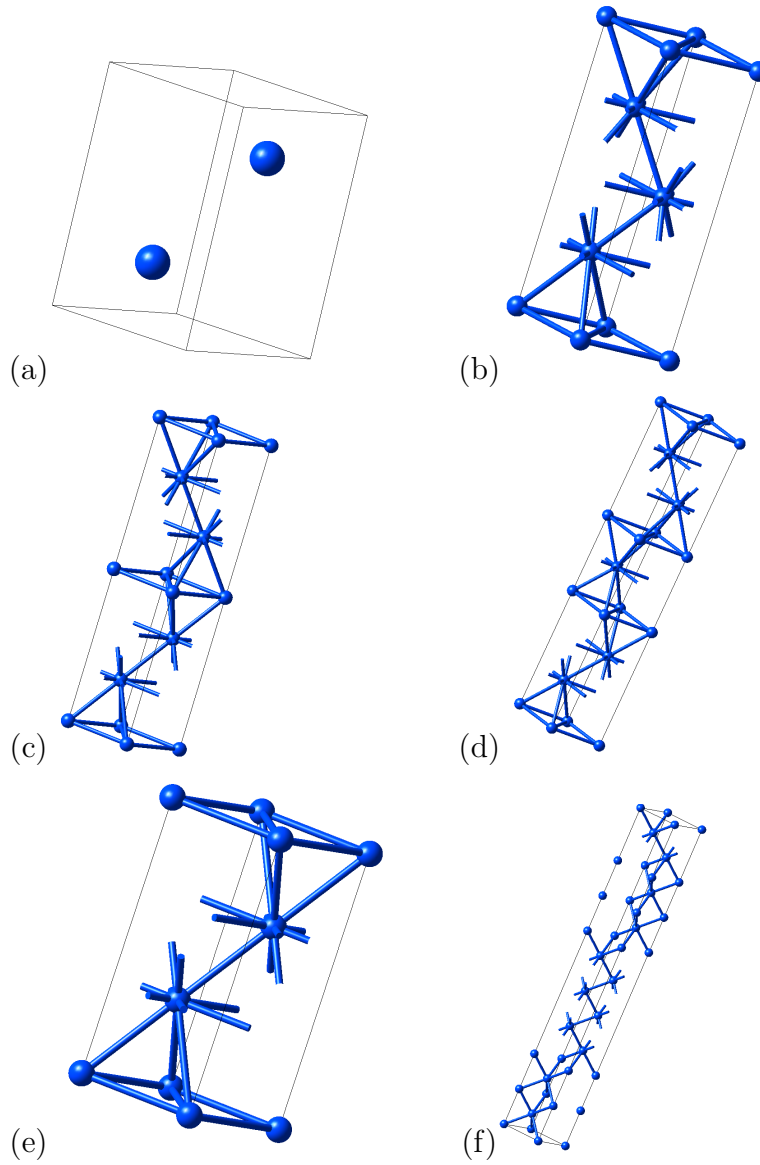


図 4.2: (a)2H, (b)4H, (c)6H, (d)8H, (e)3C, (f)18R の各構造モデル.

4.2 計算結果

図 4.1 は, 2H, 4H, 6H, 8H, 3C, 18R 構造のトータルエネルギーと 1 原子あたりのエネルギーである. 3C の 1 原子あたりのエネルギーから 2H の 1 原子あたりのエネルギーを引くと 0.013eV である. これは, hexagonal 構造から cubic 構造になるのに必要なエネルギーであることを示す.

表 4.1: 積層周期比ごとのエネルギー

	2H	4H	6H	8H	3C	18R
$E_{total}[eV]$	-3.0848	-6.1468	-9.2038	-12.2718	-6.1177	-27.6928
$E[eV/atom]$	-1.5424	-1.5367	-1.5340	-1.5340	-1.5294	-1.5384

4.3 考察

それぞれの構造エネルギーは，hcp 構造である 2H から fcc 構造である 3C に近づくにつれて不安定になることが分かった．これは，cubic 構造と hexagonal 構造の比率に関係があると考えられる．

図 4.3 の横軸は，c-site の存在率を表している．例えば，100 % h-site となる 2H は 0 になり，100 % c-site となる 3C は 100 となる．縦軸は，1 原子あたりのエネルギーを表す．そして，2H と 3C を直線で結ぶと，4H，6H，8H，18R はほぼ直線上に位置することが分かる．すなわち，積層周期比ごとにエネルギーが線形近似となることが言えた．

それでは，なぜ LPSO 層型 Mg 合金が hcp 構造といった安定な構造の Mg より安定するのだろうか？ それは，添加元素である，Zn や Y に関係があると考えられる．そこで次章では，18R 構造に Zn や Y を置換していく．

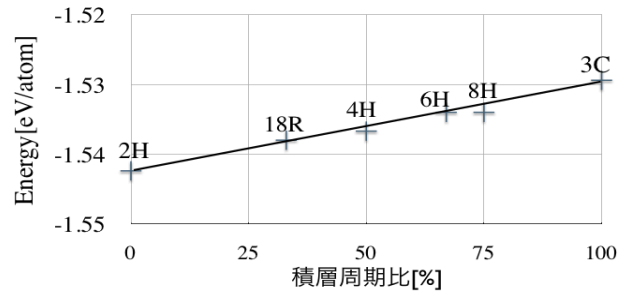


図 4.3: 積層周期ごとの構造エネルギー．

第5章 18RにZn, Yを置換した構造 エネルギー, 層間距離

前章で, Mg 構造は, c-site の比率とエネルギーが比例関係であることが分かった. なので c-site を含む Mg-18R 構造だけでは h-site のみで構成する 2H より安定しないのは当然である. そこで本章では, LPSO 相型 Mg 合金は Mg-Zn-RE(RE: 希土類元素) 合金で構成されていることから, Mg-18R 構造に Zn と Y を置換して LPSO 相型 Mg 合金に近づけていき, その際 Zn を 1 箇所だけ置換したもの, Y を 1 箇所だけ置換したもの, Zn と Y を同時に置換したものの 3 つのケースを作成し, エネルギーや層間距離の変化を見ていく.

まず前章で作成した 18R のモデルを図 5.1 で示す. 続いて Zn や Y の置換位置であるが, ⑤ と ⑥ の間および ⑧ と ⑨ の間に点対称の関係が成立するので, ⑥⑦⑧ に着目し, 1 原子ずつ置換した 3 パターンを考えた. 次に, Zn と Y の相互関係を知るために, 同時に Zn と Y を置換させた. 杉本の研究結果と実験結果から, Zn と Y の置換位置は層が隣接している並び, 及び c-site 付近に濃化しやすいことが分かっている. よって, Zn と Y の置換位置は ⑤ に Y, ⑥ に Zn を置換, ⑥ に Zn, ⑦ に Y を置換, ⑥ に Y, ⑦ に Zn を置換, ④ に Zn, ⑤ に Y を置換, ④ に Y, ⑤ に Zn を置換しエネルギーを計算した.

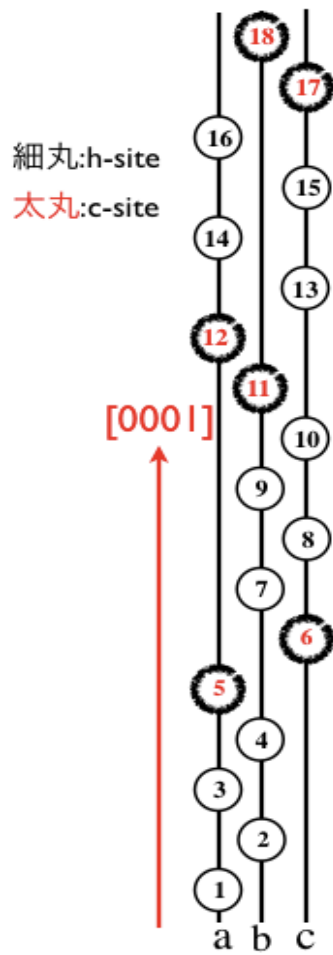


図 5.1: 18R のモデル図.

5.1 手法

- 18R のモデル図 5.1 で表すように ⑥⑦⑧ に Zn, Y をそれぞれ置換したモデルを MedeA で作成 (図 5.2)
- Zn と Y の相互関係をするために, Zn と Y を同時に, 置換する, 置換場所は MedeA で作成. (図 5.3)
- 作成したモデルについて第一原理計算を VASP を利用して行う. なお内部緩和, 外部緩和を共に考慮している. 詳しい計算条件は以下の図 5.4 を参照
- エネルギーを算出して, どの site に入りやすいか検証する. また, 層間距離の変化も検証する.

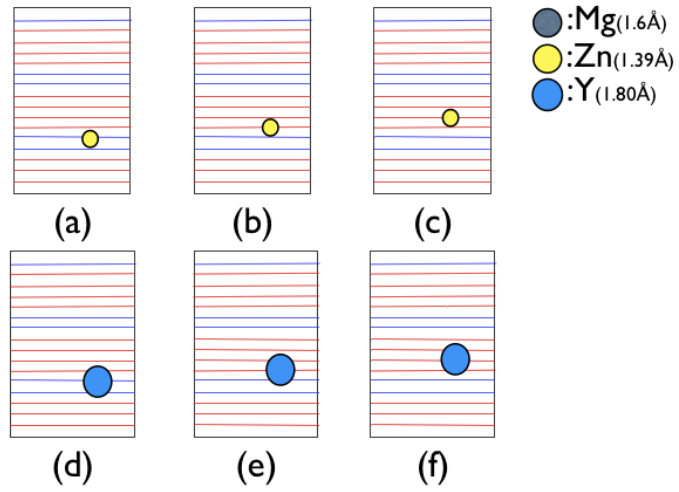


図 5.2: (a)6 に Zn 置換, (b)7 に Zn を置換, (c)8 に Zn を置換, (d)6 に Y を置換, (e)7 に Y を置換, (f) 8 に Y を置換.

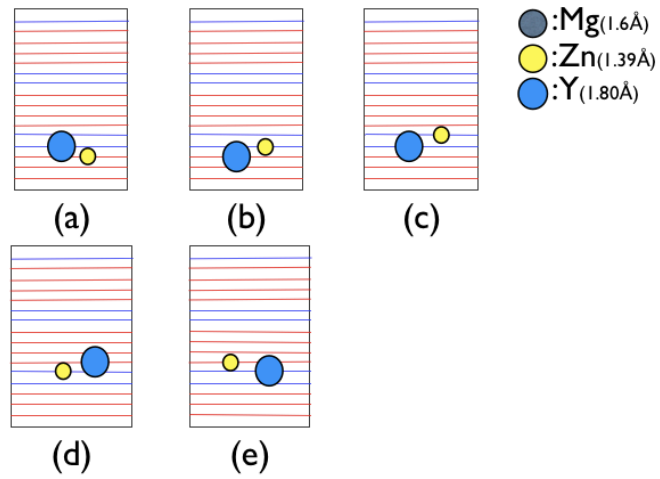


図 5.3: (a)6 に Zn 置換, (b)7 に Zn を置換, (c)8 に Zn を置換, (d)6 に Y を置換, (e)7 に Y を置換, (f) 8 に Y を置換.

```
PREC = Accurate
ENCUT = 600
IBRION = 2
NSW = 100
ISIF = 3
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 1.62
```

図 5.4: 計算条件.

5.2 計算結果

図 5.1 の ⑥⑦⑧ に Zn をそれぞれ置換したエネルギーの結果を図 5.5 で示す. このグラフから, Zn は c-site に濃化しやすいことが分かった. また, c-site と h-site のエネルギー差は, 約 0.03eV である. 次に, Zn と同様 Y を同じ位置に置換したエネルギーの結果を図 5.6 で示す. このグラフから, Y は c-site に濃化しやすいことが分かった. また, c-site と h-site のエネルギー差は, 約 0.0125eV である. Zn と Y を同時に置換したエネルギーの結果を図 5.7 で示す. Zn と Y を同時に置換しても, c-site に濃化しやすいことがわかる. 山と谷のエネルギー差は, 0.009eV である.

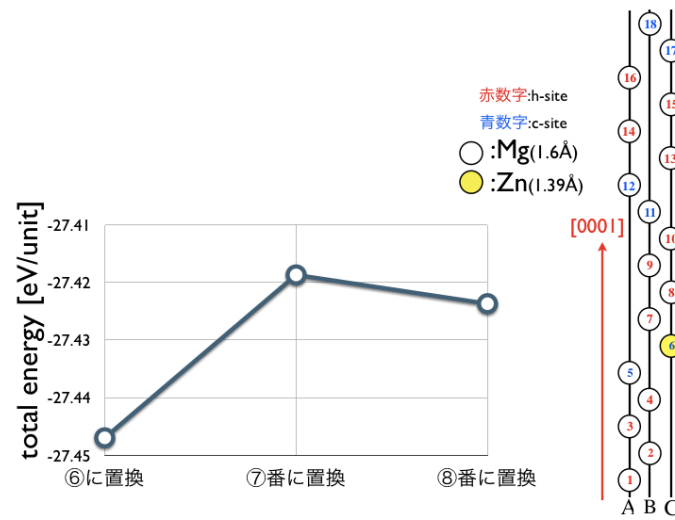


図 5.5: 18R-Mg₁₇(Zn) の構造エネルギー.

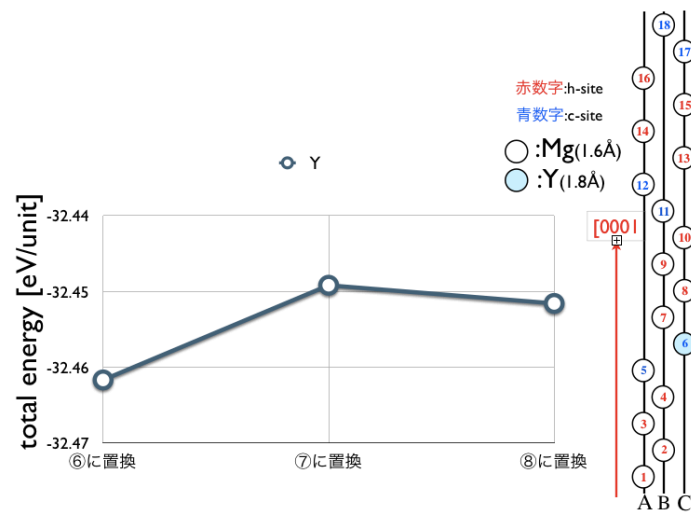


図 5.6: 18R-Mg₁₇(Y) の構造エネルギー.

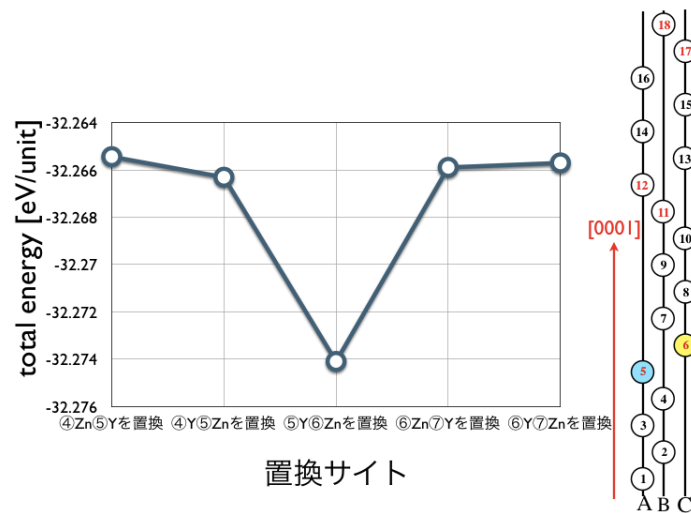


図 5.7: 18R-Mg16(Zn)(Y) の構造エネルギー.

また、図 5.8 は、18R 構造に Zn を ⑥ に置換した時の層間距離と Mg-18R 構造の層間距離を比較したグラフである。置換付近の層間距離は大幅に変化し、谷の深さは、 0.38 \AA である。図 5.9 は、18R 構造に Y を ⑥ に置換した時の層間距離を示す。こちらも置換付近の層間距離は大幅に変化し、山の高さは、 0.26 \AA である。図 5.10 は、18R 構造に Y を ⑤ に、Zn を ⑥ に置換した時の 1 層ごとの距離を示す。ここでも、置換付近の層間距離に大幅な変化が見られ、山と谷の深さは、 0.64 \AA である。

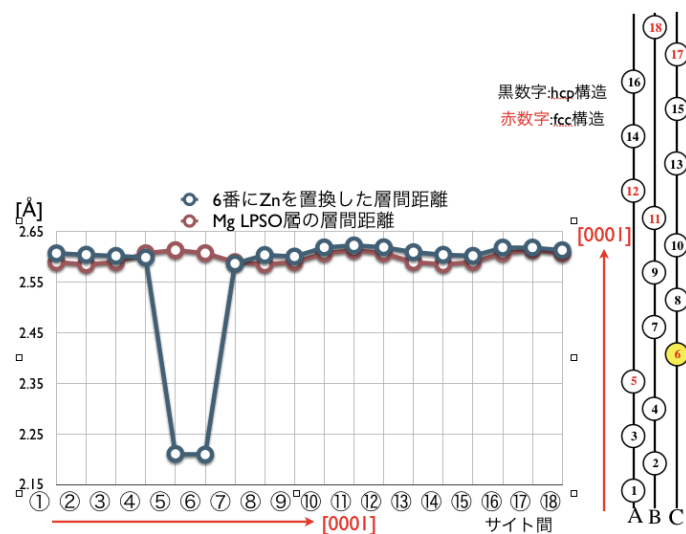


図 5.8: 18R-Mg17(Zn) の層間距離.

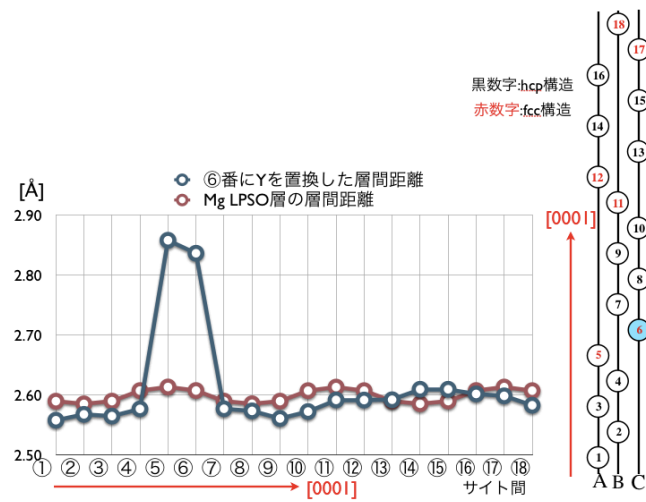


図 5.9: 18R-Mg17(Y) の層間距離.

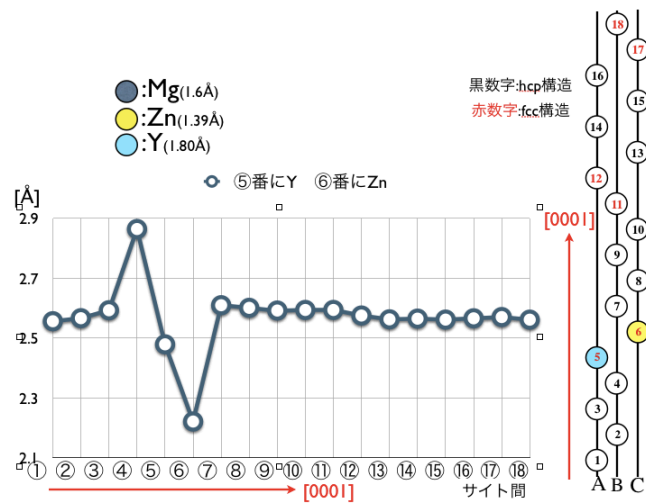


図 5.10: 18R-Mg17(Zn)(Y) の層間距離.

5.3 考察

今回の研究結果から Zn や Y が c-site に濃化しやすいことは、LPSO 層型 Mg 合金の実験結果と整合するといえる。次に Zn と Y を同時に置換した場合、図 5.7 で示すように、c-site である ⑤ に Y、c-site である ⑥ に Zn を置換した場合が一番安定する結果となった。これも、実験結果と整合する。

Zn と Y の相互関係があると立証するため次のような比較を行った。図 5.11 のように手計算で原子数と site の条件を合わせ計算したエネルギーと、同時に Zn と Y を置換させ VASP で計算してエネルギーを比較した。その結果、Zn と Y を別々で置換するより隣接した層で同時に置換した方が安定する事が分かった。これは、Mg の原子半径が 1.6 \AA であるのに対し、それより小さい Zn (1.39 \AA) とそれより大きい Y (1.80 \AA) との原子半径がキャンセルしたためだと考えられる。

また層間距離からも、図 5.8 での谷の深さ (0.38 \AA) と図 5.9 の山の高さ (0.26 \AA) を足すと、図 5.10 の山と谷の差 (0.64 \AA) となることから、Zn と Y がキャンセルしたことが分かる。

よって、エネルギー変化と層間距離から、Zn と Y を同時かつ隣り合った層に置換するほうが安定することが言える。今回の計算は、周期的境界条件から Zn や Y を置換する層には、100 % 置換元素になった計算である。次章では、Mg-18R 構造モデルを a 軸に 2 倍、b 軸に 2 倍し、Zn, Y を置換して計算しエネルギー変化を見た。

	⑥にZnを置換 Mg(17)Zn(1)	⑥にYを置換 Mg(17)Y(1)	18R-Mg Mg(18)	Mg(16)Zn(1)Y(1)	VASP ⑤にYを置換 ⑥にZnを置換 Mg(16)Zn(1)Y(1)
$E_{\text{total}}[\text{eV}]$ (atoms)	-27.447 (18)	-32.4617 (18)	-27.6928 (18)	-32.2159 (18)	-32.2741 (18)

図 5.11: 手計算と VASP との計算比較.

第6章 $2 \times 2 \times 1$ の18RにZn, Yを置換した構造エネルギー

Mg-18R 構造を a 軸に 2 倍, b 軸に 2 倍, c 軸に 1 倍にすることによって, 一層に 4 原子ありそれが 18 層積んでいることになる. この 4 原子中 1 原子置換すると 1 層には 25 % の置換原子と 75 % の Mg が並ぶ. 図 1.1 で分かるように c-site でも, 明るく写る所と暗く写る所が伺えることより, Mg が含まれる可能性が高い. ここで, LPSO 型 Mg 合金により一層近づけるために, $2 \times 2 \times 1$ のモデルを MedeA で作成し, 置換位置は前章と変えずエネルギー変化を見ていく.

6.1 手法

- Mg-18R のモデル図 5.1 をユニットセルとする. このユニットセルの a 軸を 2 倍, b 軸を 2 倍, c 軸はそのままの 18 層に置換原子を添加して計算を行う.
- 置換原子の場所は前章と同じで ⑥⑦⑧ に Zn, Y をそれぞれ置換する. モデルは MedeA で作成
- 作成したモデルについて第一原理計算を VASP を利用して行う. なお系が大きいため, 内部緩和だけを考慮している. 詳しい計算条件は以下の図 6.1 を参照
- エネルギーを算出して, どの site に入りやすいか検証する.

```
PREC = Accurate
ENCUT = 600
IBRION = -1
NSW = 0
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 1.62
```

図 6.1: 計算条件.

6.2 計算結果

図 6.2 は, Zn を ⑥ に置換したモデル, ⑦ に置換したモデル, ⑧ に置換したモデルのエネルギー変化である. その結果 ⑧ に濃化しやすいことが分かった. また, 最大と最小のエネルギー差は, 0.07eV である.

図 6.3 は, Y を ⑥⑦⑧ に置換したエネルギー変化である. その結果, ⑥ に濃化しやすいことが分かる. また最大と最小のエネルギー差は, 0.07eV である.

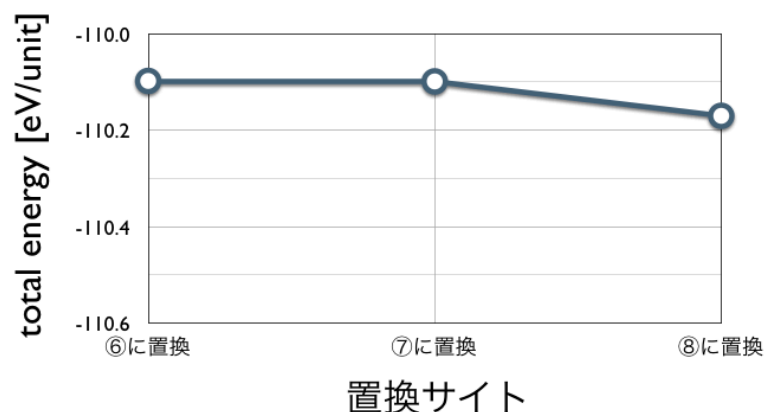


図 6.2: Mg71Zn の構造エネルギー.

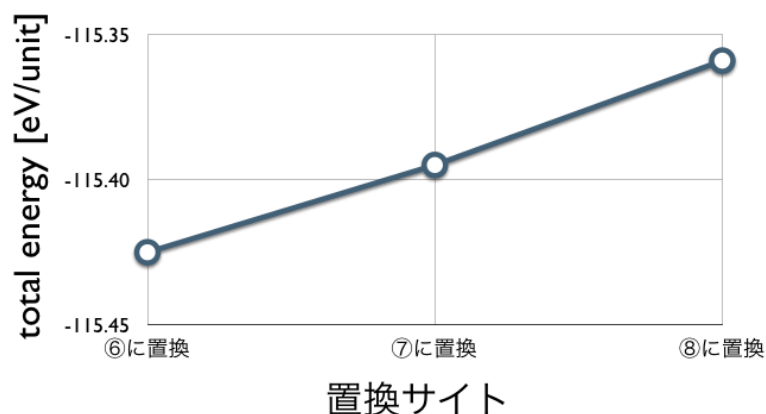


図 6.3: Mg71Y の構造エネルギー.

6.3 考察

図 6.3 から分かるように、Y は c-site である ⑥ に濃化しやすいことが分かる。しかし、図 6.2 から分かるように Zn は、h-site である ⑧ に濃化しやすいといった、実験結果とは整合しない結果が見受けられた。これは常温常圧での結晶構造が hexagonal 構造である Zn は、Zn や Y の作用がなく Mg に囲まれると h-site に濃化しやすいことが考えられる。一方で、Y は Mg に囲まれると c-site に濃化しやすいことが考えられる。

今回の Zn を置換した計算結果は、実験結果とは整合しないが、杉本の計算結果とは整合した。Y を置換した計算結果は、実験結果と整合したが、杉本の計算結果とは整合しなかった。そこで、Zn と Y の比率や置換位置、有限温度に関係があると考えた。

第7章 総括

本研究では、第一原理計算を用いて必要となる様々な 18R-Mg に Zn や Y を置換した構造のエネルギーについて計算を行った、得られた知見は以下の通りである。

- 『hcp-Mg の c/a の計算』では、2 H-Mg において、VASP の内部緩和・外部緩和の妥当性を検証した。2H の c/a の理想軸比が 1.633 であるのに対して、計算した c/a は 1.623 と小さい値であるが、実験的に観測されている c/a は 1.624 とほぼ一致しており、VASP で内部・外部緩和を考慮する計算は信頼できることが示唆される。
- 『積層周期ごとのエネルギー』では Mg は、hcp 構造である 2H から fcc 構造である 3C に近づくにつれて不安定になることが分かった。これは、cubic 構造と hexagonal 構造の比率に関係があると考えられ、横軸は c-site の存在率を表し、縦軸は 1 原子あたりのエネルギーをとるグラフにした。そして、2H と 3C を直線で結ぶと、4H, 6H, 8H, 18R はほぼ直線上に位置することが分かる。すなわち、積層周期比ごとにエネルギーが線形近似となることが言えた。
- 『18R 構造に Zn, Y 置換したエネルギー変化』では、Zn と Y は c-site に濃化することが分かった。これは、LPSO 相型 Mg 合金は、置換元素は c-site に濃化しやすいという実験結果と整合した。また、Zn と Y の相互関係を知るために、杉本の研究から Zn と Y は隣り合った層に置換すると安定するという結果及び、実験結果から、c-site 付近に Zn と Y を 1 原子ずつ置換したモデルを 5 パターン考えた。その結果、Zn も Y も c-site に濃化しやすいことが分かった。これは、Mg より原子半径が大きい Y と、それより小さい Zn の原子半径はキャンセルしたと考えられる。すなわち、Zn と Y は寄り合って濃化しやすいことが考えられた。ユニットセルで考えたため、Zn や Y の置換した層には、Zn の隣には Zn が存在し、Y の隣には Y が存在する構造となっている。しかし、LPSO 相型 Mg 合金の高分解能電子顕微鏡写真では、均等な明るさを保っていない。よって、c-site には、100 % Zn や Y が存在するとは限らないと考えられる。
- 『 $2 \times 2 \times 1$ の 18R に Zn, Y を置換した構造エネルギー』では、Zn は h-site, Y は c-site に置換しやすいことが分かった。これは、1 層に存在する置換原子

の濃度に関係があると考えられる。常温常圧の結晶構造が hexagonal 構造である Zn は、Zn や Y の相互関係がない限り h-site に置換しやすいことが分かる。この結果は、杉本の研究とは整合したが、実験結果とは矛盾することになる。一方、Y は Mg に囲まれると比較的 c-site に濃化しやすいことが分かる、この結果は、杉本の研究とは矛盾したが、実験結果とは整合することになる。本研究と杉本の研究と実験結果が整合するには、Zn, Y の比率や置換位置、有限温度に関係があると考えられる。

引用文献

- [1] Osaka Fuji Corporation, 大阪富士工業株式会社, マグネシウム合金の特性, LM 事業部, <http://www.ofic.co.jp/mg/magne.htm>.
- [2] 次世代マグネシウム合金材料設計開発, 次世代耐熱性マグネシウム合金基盤技術開発, kumamoto-create.net, <http://www.kumamoto-create.net/naiyou/theme1.html>
- [3] 小原久, 工業会活動, 639 号, (2007)
- [4] 山下裕二郎 著, 『Fe,Cu,Al の積層欠陥エネルギーの第一原理計算』, (関西学院大学 理工学部 情報科学科 2010).
- [5] Medea, 富士通九州システム, <http://jp.fujitsu.com/group/kyushu/services/lifescience/medea/>.
- [6] 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 理工学部 情報科学科 修士論文 2010).

謝辞

本研究の遂行するにあたり，修始手厚いご指導および有益な助言をいただいた関西学院理工学部情報科学科，西谷滋人教授に感謝に意を表すとともに，厚く御礼申し上げます。また，本研究を進めるにつれ，マスターやドクターの皆様にも様々な知識や助言を頂き LPSO 相の生成課程の解明まではいきませんでした，研究を進めることができました。最後になりましたが，この場を借りて深く御礼申し上げます。

付 録 A Maple で計算したデータ点

座標

a 軸, c 軸を変更して計算したエネルギー

基本格子定数を $a_0:b_0:c_0$ とした時, $a=a_0*x$, $c=c_0*y$ の構造のエネルギーを計算.

x	y	energy[eV]:	x	y	energy[eV]:	x	y	energy[eV]:
0.80,	0.80,	-0.5424 :	0.80,	0.85,	-0.1399 :	0.80,	0.90,	-0.5920 :
0.80,	0.95,	-0.8762 :	0.80,	1.00,	-1.0399 :	0.80,	1.05,	-1.1131 :
0.80,	1.10,	-1.1295 :	0.80,	1.15,	-1.1078 :	0.80,	1.20,	-1.0627 :
0.85,	0.80,	-0.8062 :	0.85,	0.85,	-1.3777 :	0.85,	0.90,	-1.7595 :
0.85,	0.95,	-1.9939 :	0.85,	1.00,	-2.1232 :	0.85,	1.05,	-2.1816 :
0.85,	1.10,	-2.1834 :	0.85,	1.15,	-2.1529 :	0.85,	1.20,	-2.1015 :
0.90,	0.80,	-1.6655 :	0.90,	0.85,	-2.1349 :	0.90,	0.90,	-2.4440 :
0.90,	0.95,	-2.6308 :	0.90,	1.00,	-2.7247 :	0.90,	1.05,	-2.7546 :
0.90,	1.10,	-2.7449 :	0.90,	1.15,	-2.7029 :	0.90,	1.20,	-2.6430 :
0.95,	0.80,	-2.1867 :	0.95,	0.85,	-2.5716 :	0.95,	0.90,	-2.8114 :
0.95,	0.95,	-2.9483 :	0.95,	1.00,	-3.0082 :	0.95,	1.05,	-3.0116 :
0.95,	1.10,	-2.9780 :	0.95,	1.15,	-2.9245 :	0.95,	1.20,	-2.8558 :
1.00,	0.80,	-2.4840 :	1.00,	0.85,	-2.7867 :	1.00,	0.90,	-2.9716 :
1.00,	0.95,	-3.0597 :	1.00,	1.00,	-3.0844 :	1.00,	1.05,	-3.0622 :
1.00,	1.10,	-3.0083 :	1.00,	1.15,	-2.9353 :	1.00,	1.20,	-2.8544 :
1.05,	0.80,	-2.6372 :	1.05,	0.85,	-2.8561 :	1.05,	0.90,	-2.9895 :
1.05,	0.95,	-3.0406 :	1.05,	1.00,	-3.0304 :	1.05,	1.05,	-2.9836 :
1.05,	1.10,	-2.9103 :	1.05,	1.15,	-2.8217 :	1.05,	1.20,	-2.7259 :
1.10,	0.80,	-2.6921 :	1.10,	0.85,	-2.8364 :	1.10,	0.90,	-2.9156 :
1.10,	0.95,	-2.9341 :	1.10,	1.00,	-2.8986 :	1.10,	1.05,	-2.8272 :
1.10,	1.10,	-2.7374 :	1.10,	1.15,	-2.6348 :	1.10,	1.20,	-2.5279 :
1.15,	0.80,	-2.6810 :	1.15,	0.85,	-2.7601 :	1.15,	0.90,	-2.7896 :
1.15,	0.95,	-2.7749 :	1.15,	1.00,	-2.7185 :	1.15,	1.05,	-2.6302 :
1.15,	1.10,	-2.5240 :	1.15,	1.15,	-2.4113 :	1.15,	1.20,	-2.2955 :
1.20,	0.80,	-2.6235 :	1.20,	0.85,	-2.6491 :	1.20,	0.90,	-2.6351 :
1.20,	0.95,	-2.5892 :	1.20,	1.00,	-2.5140 :	1.20,	1.05,	-2.4130 :
1.20,	1.10,	-2.2967 :	1.20,	1.15,	-2.1748 :	1.20,	1.20,	-2.0543 :