

理工学研究科

2012年 3月

修士論文

第一原理計算による Mg 合金の長周期積層構造と
半導体材料における積層欠陥エネルギー

M0349 正木 佳宏
(情報科学専攻)

概要

本研究はマグネシウム (Mg) 合金の組織生成の解明を目的として、第一原理計算を行った。第一原理計算には汎用ソフトである VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) を使用した。さらに、この VASP のエネルギー計算精度を支配する重要なパラメータであるカットオフエネルギーの影響を、半導体材料を用いて調べた。

LPSO 相型 Mg 合金 ($\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$) は優れた耐熱性と高い降伏強度を兼ね備えているが、その強化機構は未解明であり、さらにはその組織生成機構も未だ解明されていない。本研究では、この組織生成機構を解明することを目的に第一原理計算を行った。計算手法として2つのアプローチを用いた。1つ目は LPSO 相は複雑な構造を有するため、始状態である単純な fcc 構造と hcp 構造について考え、それらに溶質原子を置換し、構造エネルギー差 ($\Delta E_{\text{c-h}}$) を計算した。この結果から溶質原子が c-site および h-site のどちらの層に濃化し易いかを調べた。2つ目は、終状態である LPSO 相の 18R 構造を計算対象とし、溶質原子の安定位置を探った。結論として、Y は Mg の中で孤立状態に位置する場合に c-site に濃化し易いことを示唆した。また溶質原子はそれぞれ第一近接に位置する場合に安定化したため、溶質原子同士の相互作用が働くことにより LPSO 相が安定化することがわかった。さらに、実験結果では溶質原子がともに LPSO 相中の積層欠陥部に濃化していることが報告されていたが、計算結果より Zn は積層欠陥部ではなく h-site に、Y は積層欠陥部である c-site に濃化することが示唆された。

VASP の計算精度を支配するパラメータの1つにカットオフエネルギーがあるが、本研究ではその値を高く設定すればするほど信頼性のある結果が得られると考えられてきた。ところが、先行研究においてカットオフエネルギーを高く設定しても実験値と整合しないという結果が得られた。そこで本研究では、VASP のエネルギー精度へのカットオフエネルギーの影響について調べた。計算対象として半導体材料を用いた。

2010 年に本研究室の大島が、化合物半導体を計算対象として実験的に求められるいる積層欠陥エネルギー (γ') と VASP で求めた ZincBlende と Wurtzite の構造エネルギー差 ($\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$) との相関を調べた。エネルギー差が精度よく再現されるようにカットオフエネルギーを 1000eV に設定した。その結果として γ' と $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$ は正の相関を示したが、それらの相関は期待したほど強くなかった。さらに、CdSe は安定構造を再現しなかった。また昨年、P がドーピングされた Si 中の積層欠陥において、P が欠陥部に集まることで安定化するという報告があった。そこで本研究室の戸賀瀬がそれを説明するために、第一原理計算を行った。ドーパントには P, B, As, Ga を用いた。カットオフエネルギーは同様に 1000eV に設定した。ところが戸賀瀬の計算結果では、Ga をドーピングした場合の計算結果が実験値と矛盾した。そこで本研究では、これらの矛盾を解消するために、1000eV に比べて低カットオフエネルギーで再計算し、エネルギー精度への影響について調べた。結論として、カットオフエネルギーを低く設定し、高速な計算を行った場合でも、高カットオフの計算の精度とほとんど相違ないという結果が得られた。

目次

第1章 序論	3
1.1 金属・半導体材料	3
1.1.1 マグネシウムの特徴	3
1.1.2 LPSO 相	4
1.1.3 化合物半導体	6
1.1.4 シリコン (Si:Silicon)	8
1.2 積層欠陥	9
第2章 第一原理計算	10
2.1 VASP	10
2.2 擬ポテンシャル法	10
2.3 波動関数	11
2.4 平面波基底法	11
2.5 平面波のカットオフ	11
2.6 PAW(Projector Augmented Wave) 法	11
第3章 Mg 合金の長周期積層構造の第一原理計算	12
3.1 緒言	12
3.2 fcc 構造と hcp 構造の完全結晶への溶質原子の置換	13
3.2.1 計算手法	13
3.2.2 計算結果と議論	15
3.3 18R 構造における溶質原子の安定位置	18
3.3.1 計算手法	18
3.3.2 計算結果と議論	22
第4章 VASP のエネルギー精度へのカットオフエネルギーの影響	32
4.1 積層欠陥エネルギーと構造エネルギー差	32
4.1.1 緒言	32
4.1.2 化合物半導体の安定構造とカットオフエネルギー	33
4.1.3 $E_{\text{cut}}=1000\text{eV}$ の場合	33
4.1.4 $E_{\text{cut}}=\text{default}$, 600, 1000eV のエネルギーの比較	34
4.1.5 低カットオフでの積層欠陥エネルギーと構造エネルギー差との相関	34
4.1.6 低カットオフでの構造エネルギー差と c/a 比との相関	35
4.1.7 relax 計算の注意事項	35
4.2 ドーパントを含んだ Si 結晶の積層欠陥エネルギー	37
4.2.1 緒言	37
4.2.2 計算手法	38
4.2.3 計算結果	40

4.2.4	エネルギー精度の比較と議論	44
4.2.5	誤りがちなエネルギーの算出方法	45
第 5 章	総括	46
5.1	Mg 合金の長周期積層構造の第一原理計算	46
5.2	VASP のエネルギー精度へのカットオフエネルギーの影響	46

第1章 序論

1.1 金属・半導体材料

1.1.1 マグネシウムの特性

物理的性質 表 1.1 に金属材料の特性比較を示す [1]. Mg は、比重が 1.74 と鉄の 1/4.5, アルミニウム (Al) の約 2/3 と構造用金属材料の中で最も軽量であり、融点は 649 °C と Al とほぼ同程度である.

機械的性質 純 Mg は引張強さ 98Mpa, 伸び 5%, 硬さ 30 程度であるが、実際には Al や亜鉛 (Zn), マンガン (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り、最近では各種希土類 (RE) を添加し大幅に性能の向上を図っている.

表 1.1: 金属材料の特性比較.

金属名	密度 (Mg/m ³)	融点 (°C)	引張り強さ (Mpa)	伸び (%)	硬さ (HB)
マグネシウム	1.74	649	98	5	30
アルミニウム	2.70	660	90	35	23
鉄	7.87	1536	265	45	67
亜鉛	7.13	419	157	45	35

化学的・電氣的性質 Mg は反応性に優れた金属のため、一般に、腐食し易い金属とみられているが、大気中では鉄より優れ、大部分のアルカリおよび多くの有機化合物に耐えることができる. しかし、塩素イオン、酸、塩類の存在する雰囲気では耐食性は良くない. このため、Mg 合金の高純度化により耐食性の向上を実現している.

マグネシウム合金

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されている. しかしながら、Mg 金属は、その結晶構造が hcp であること、電気化学的に卑な金属であることから、本質的に加工性および耐食性に劣るといった明確な課題も有している. 既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、使用環境が限定されるため用途の拡大が進んでいないのが現状である. そこで、既存の Mg 合金組成に捕われることなく新規な合金組成を進めることで、現状の打開を図ろうとする動きが活発になっている [2].

1.1.2 LPSO 相

LPSO 相型 Mg 合金は Mg-Zn-Y 合金で見出されたが、その後 Mg-TM-RE 系合金 (TM: Transition Metal, RE: Rare Earth) の系統的な調査によって、TM がコバルト (Co: Cobalt), ニッケル (Ni: Nickel), 銅 (Cu: Copper), 亜鉛 (Zn: Zinc) で、RE がイットリウム (Y: Yttrium), ガドリニウム (Gd: Gadolinium), テルビウム (Tb: Terbium), ジスプロシウム (Dy: dysprosium), ホルミウム (Ho: Holmium), エルビウム (Er: Erbium), ツリウム (Tm: thulium) である場合に、LPSO 相が形成されることがわかった。また、最近では、Mg-Al-Gd 合金でも LPSO 相の形成が報告されている。

組織的特徴

図 1.1 に示すように、LPSO 相は母相 hcp 構造の c 軸方向に比較的長い周期性を有する 18R 構造であることが報告されている [2]。さらに Abe や Nie らの high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM: 走査透過電子顕微鏡法) 観察により、18R 型 LPSO 相は、明るいコントラストで現れている最密原子面 6, 7 周期毎に Zn と RE が濃化した 2 原子層が存在する濃度変調由来の積層変調構造であることも明らかになっている。具体的には、Mg は ABABAB... と hexagonal 構造を有するが、18R 構造は局所的に ABABACBCB... と cubic 構造を取り、この fcc 構造に溶質原子が濃化している。現在では、図 1.2 に示すように、18R のみではなく、10H, 14H, 24R などの多形が存在することがわかってきた [7]。

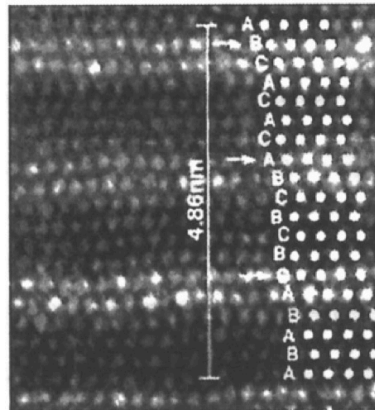


図 1.1: HAADF-STEM で観察された $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ 合金 casting 材中に観察される LPSO 相 [2]。

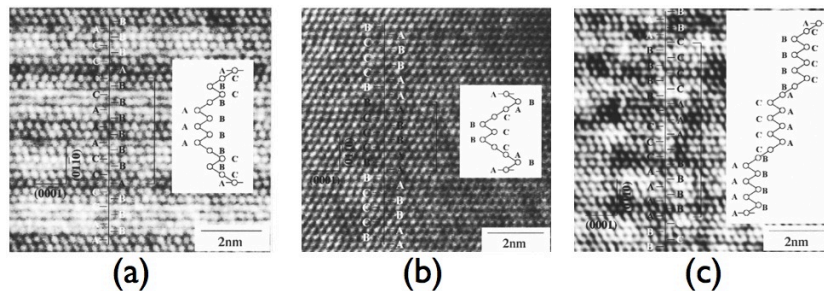


図 1.2: LPSO 相の多形. (a) 10H structure, (b) 14H structure, (c) 24R structure [7]。

機械的特徴

LPSO 型 Mg 合金は α -Mg 相と LPSO 相の二相合金であり、鑄造した状態では平凡な機械的特性しか示さないが、塑性加工することによって機械的特性が著しく向上する。図 1.3 に示すように、小さい加工率で降伏強度が大幅に向上し、押出比で 5~10 程度の加工率で十分な機械的強度が得られる [8]。この加工率は、4 以上のひずみを加える巨大ひずみ加工のみならず、一般的な展伸材を作製する際の加工率よりも小さい。また、LPSO 相の体積分率が增加するほど機械的強度は向上して伸びは減少する傾向を示すが、LPSO 相の体積分率が 60% 程度までなら引張伸びで 5% 以上の延性を得ることができる。次に図 1.4 に、種々の方法で作製した LPSO 相型 Mg 合金の比降伏強度を、既存の高強度 Mg 合金や Al 合金と比較して示す [9]。急速凝固法により作製した急速凝固法の押出固化形成によって、降伏強度 (0.2% 耐力) が 610 MPa で伸びが 5% の $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ 合金は、超ジュラルミンに比べて、比降伏強度のみならず降伏強度の絶対値においても同等以上の特性をもつ。

優れた機械的性質をもった LPSO 相の強化機構は未だ説明されておらず、さらには組織生成も説明されていない。そこで本研究では、LPSO 相の組織生成を説明するため、第一原理計算を行った。

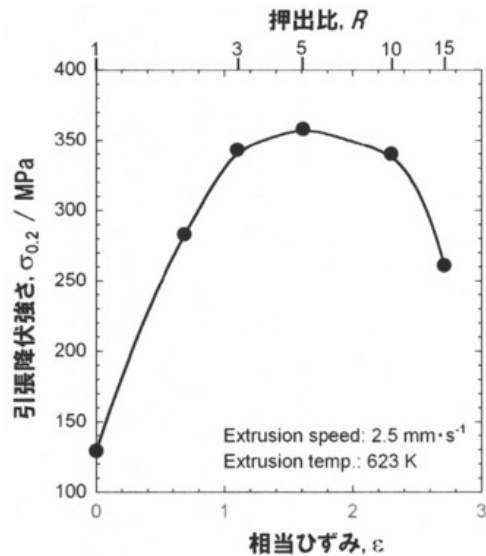


図 1.3: $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ 合金の引張降伏強さの相当ひずみ依存性。

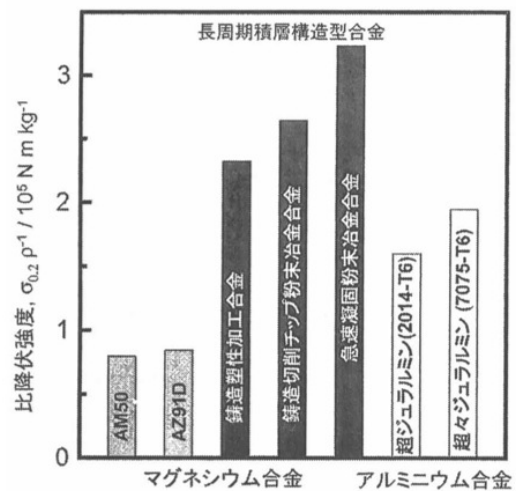


図 1.4: LPSO 相型 Mg 合金の比降伏強度。

1.1.3 化合物半導体

化合物半導体は2つ以上の原子がイオン結合により結合してできる半導体である。一般的に、イオン結合は陽イオンと陰イオンとの強い静電引力によって絶縁体となる。しかし、陽イオンと陰イオンの組み合わせによっては、静電引力が弱く、半導体となる。

結晶構造の特徴

図 1.5 に、閃亜鉛鉱構造 (ZincBlende(ZB)) とウルツ鉱構造 (Wurtzite(WZ)) を示す。この図から明らかなように、最近接原子対の積層順序に注目すると、ZB は (111) 方向にそって ABCA... のように 3 周期、一方 WZ においては ABABABA... のように 2 周期の積層構造として特徴づけられる。これらの結晶構造は共に配位数 4 をもち、第 2 近接原子までは全く同一であり、第 3 近接原子に至って初めて両者の違いが現れる。上方から見ると ZB において第 3 近接原子同士は 60° ずれた位置にあるのに対し、WZ においては完全に重なる位置にある。化合物半導体となる元素の組み合わせは代表的なものに III 族と V 族元素、II 族と VI 族元素があり、それぞれ III-V 族半導体、II-VI 族半導体と呼ばれている。

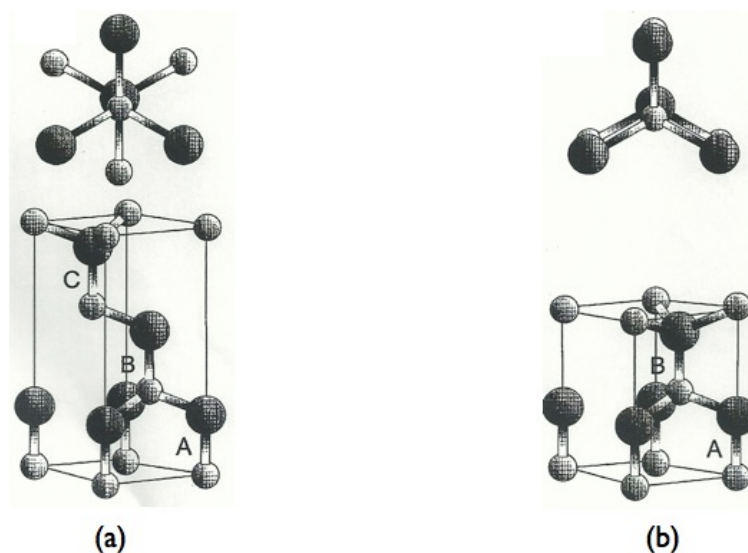


図 1.5: (a)ZincBlende 構造と (b)Wurtzite 構造の模式図.

積層欠陥エネルギーと構造エネルギー差

ZB と WZ の積層欠陥部にはそれぞれ WZ と ZB を有している。したがって、積層欠陥エネルギー (γ') は、ZB と WZ との構造エネルギー差 ($\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$) と高い相関がある [3]。S.TAKEUCHI と K.SUZUKI によって実験的に得られた γ' は有効電荷 e^* および WZ の c/a 比と強い相関をもつことが報告されている。

2010 年に本研究室の大島が、化合物半導体を計算対象として実験的に求められる積層欠陥エネルギー (γ') と VASP で求めた ZincBlende と Wurtzite の構造エネルギー差 ($\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$) との相関を調べた [4]。エネルギー差が精度よく再現されるようにカットオフエネルギーを 1000eV に設定した。その結果として γ' と $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$ は正の相関を示したが、それらの相関は期待したほど強くなかった。さらに、CdSe は安定構造を再現しなかった。そこで本研究では、これらの矛盾を解消するために、1000eV に比べて低カットオフエネルギーで再計算し、エネルギー精度への影響について調べた。

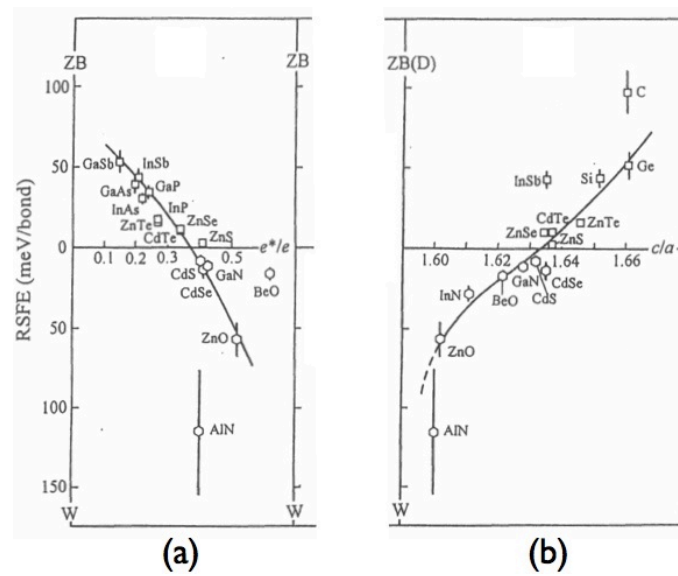


図 1.6: 積層欠陥エネルギー (γ') との相関. (a) 有効電荷 e^* , (b) WZ 構造の c/a 比 [3].

1.1.4 シリコン (Si:Silicon)

シリコン (Si) は、常温、常圧では、Diamond 構造で安定化となり、半導体デバイスとして広く普及している材料である。しかし、純度の高い Si 単結晶は、絶縁体に近く、Si のみではスイッチの役割を果たさない。そのためドーパントと呼ばれる不純物を入れる（ドーピング）。ドーパントには、ホウ素 (B) 等の III 族元素、リン (P) 等の V 族元素がある。絶縁体である Si に適度なドーパントを入れることで、電荷の移動を担うキャリアを生じさせ、Si 中に電流を流れるようにする。

実験による Si の生成方法とその課題

Si は主に Czochralski 法 (CZ 法), Floting Zone 法 (FZ 法) を用いて単結晶を生成する。この方法で生成された Si 単結晶はほとんど転位を含まず、商業化が可能であるが、デバイスの製造工程中に転位が頻繁に含まれる。そのため転位の制御は、未だ Si テクノロジーにおいて重要な課題の一つである。格子欠陥である転位は、半導体デバイス中に含まれるとリーク電流の原因となることが知られている。そのため半導体製造過程において発生する転位の抑制は重要な課題となっている。

ドーパントによる Si 中の積層欠陥の実験的安定性

最近、東北大金研の Y. Ohno らによって、P がドーピングされた Si 中の積層欠陥が、P が欠陥部に集まることで安定するという報告 [5] があった。図 1.7 に、実験的に生成された Si の転位の様子がわかる TEM 画像および、ドーパントとその濃度ごとに、Si 中の積層欠陥エネルギーを見積もった結果を示す。図 1.7 より、Si 中に P, As 等の n-type ドーパントがドーピングされると、濃度の増加に応じて、Si 中の積層欠陥エネルギーは減少する傾向をみせている。一方で Si 中に B, Ga 等の p-type ドーパントが、大量にドーピングされても、Si 中の積層欠陥エネルギーは変化しない。この結果は、n-type ドーパントは Si 中の積層欠陥エネルギーを低下させ、p-type ドーパントは積層欠陥に影響しないことを示唆する。

昨年、本研究室の戸賀瀬がこの現象を説明するために、第一原理計算を行った。しかし、この結果より、実験値と矛盾が生じたため、さらには VASP の計算精度を検証するため、精度を変えて再計算を行った。

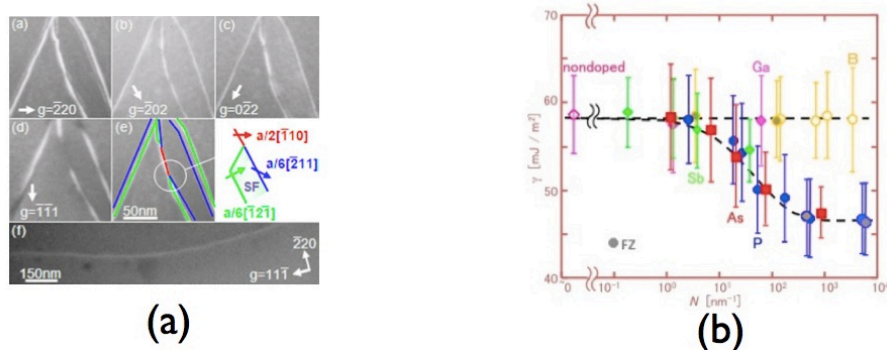


図 1.7: Si の (a) 転位の様子と、ドーピングされた Si の積層欠陥エネルギー、(b) ドーピングされた積層欠陥エネルギー。

1.2 積層欠陥

図 1.8 に積層欠陥が入った場合の模式図と拡張転位を示す。(a) の hcp 構造は ABABAB... のように 2 周期構造をとっているが、(b) のように ABABCACA... と積層順序が乱れることがある。このような面欠陥を積層欠陥という。積層欠陥は、結晶成長時に生じたり、また一本の転位が二つの部分転位に分離して図 1.8(c) に示すような拡張転位を作るときに生じる。この二つの部分転位で囲まれた領域が積層欠陥であり、拡張転位の幅は、積層欠陥エネルギーに依存する。積層欠陥エネルギーが小さいほど拡張転位の幅は大きく、すべりに対して大きな抵抗をもち、安定化する。つまり、積層欠陥エネルギーは半導体材料の欠陥生成の容易さを知る上で、重要なパラメータであり、転位の拡張幅を決定する要因の一つである。また、その拡張幅を決定する上で、積層欠陥エネルギーと部分転位の反発力が重要となる。

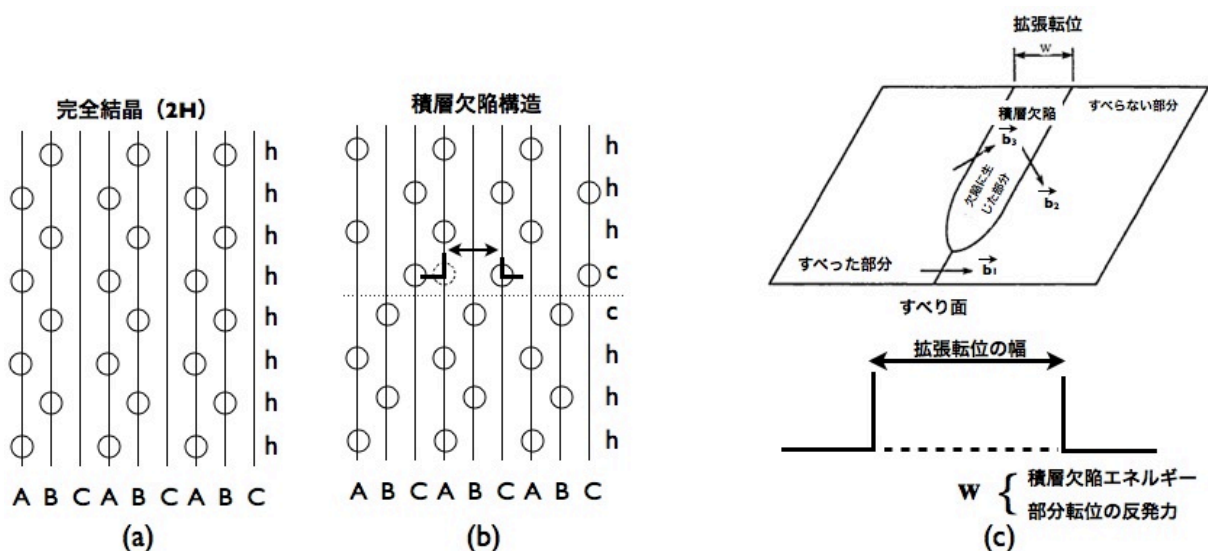


図 1.8: hcp 構造に積層欠陥入った場合の積層変化と拡張転位。(a)hcp 構造, (b) 積層欠陥構造, (c) 拡張転位。

第2章 第一原理計算

第一原理計算とは計算対象となる物質を構成する元素の原子番号と系の構造を入力パラメータとし、シュレディンガー方程式を数学的に解くことによって、理論的に電子状態を表すことである。電子間、原子核間、および電子-電子核間のクーロン相互作用から出発し、物質の性質を非経験的に計算する。

2.1 VASP

VASP は、密度汎関数法による平面波・擬ポテンシャル基底を用いた第一原理電子状態計算プログラムパッケージである。VASP の計算原理についての説明は、西谷研究室の VASP manual に詳しく記述されているため、本節では簡略化する。本計算では VASP の計算精度を検証したため、計算精度に関わる簡単な原理およびパラメータについて説明する。

2.2 擬ポテンシャル法

擬ポテンシャル法は全原子を計算するフルポテンシャル法とは異なり、原子における内殻電子部分を無視し、価電子部分だけで作られたポテンシャルを指し、その様子を図 2.1 に示す。普通の物性では、内殻電子の寄与はほとんど無いため、内殻を無視したポテンシャルでも十分な精度でのバンド計算が可能である。また、波動関数を記述するための基底関数に平面波を使うことができる。

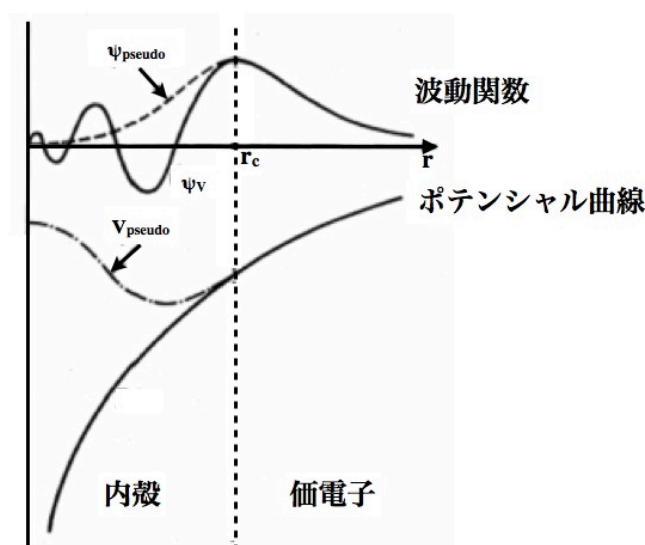


図 2.1: フルポテンシャルと擬ポテンシャルの違い。 ψ は波動関数， V はポテンシャルを表す。

2.3 波動関数

基底関数で展開した形で記述することができる。この時に用いられる基底の1つに平面波基底 (Plane wave basis) がある。バンド計算における表式化が比較的簡単で力やストレスの計算も他の基底（局在基底など）を使った場合より容易に実現が可能である。

2.4 平面波基底法

波動関数を平面波の重ねあわせとして表現し、固体のように周期性をもつ構造では計算を大幅に減らすことができる手法である。

2.5 平面波のカットオフ

波動関数を色々な平面波の足し合わせで考える際、なるべく短い波長の平面波を使うことによって、複雑な形の波動関数を表現することができる。つまり、カットオフエネルギーは、どこまで短い波長の平面波を使うかに関連するパラメーターである。

2.6 PAW(Projector Augmented Wave) 法

擬ポテンシャル法として PAW 法を用いた。擬ポテンシャル法には、フルポテンシャル・PAW ポテンシャル・(ウルトラソフト型) 擬ポテンシャルの3つに分類される。PAW ポテンシャルは Blochl が考案した全電子計算の方法で、フルポテンシャルの精度と擬ポテンシャルの高速性の両者を兼ね備えている。

第3章 Mg合金の長周期積層構造の第一原理計算

3.1 緒言

本小節では、Mg合金を計算対象として、溶質原子がMgに与える影響について調べた。1.1.2節で述べたように、LPSO相型Mg合金 ($\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$) が見出された。この合金の組織的特徴は、6, 7周期毎にZnとYが濃化した2原子層が存在する濃度変調由来の積層変調構造を有していることである。また、機械的特徴として、アルミニウム合金である超ジュラルミンや超々ジュラルミンよりも強度が高いことが報告されている。しかしながら、この強化機構は未解明であり、さらには、組織生成も解明されていないのが現状である。そこで、本計算では2つのアプローチを用いてLPSO相の組織生成を調べた。図3.1に2HからLPSO相が形成される様子を簡潔に示した。まずMgの母相である2Hが塑性変形を起こし、18Rが形成され、その後LPSO相が形成されると考えられる。なお、本計算を行うにあたり、100原子で形成されるLPSO相を計算対象にすると膨大な計算時間が必要であるため、以下に示すように、その特徴を保持したより小さなモデルを構築し計算を行った。

- (i) 溶質原子であるZnとYがc-siteおよびh-siteのどちらの層に濃化し易いかを調べた。そのために、計算対象として、LPSO相の始状態である2Hと18R構造の積層欠陥部に現れる3Cを採用した。
- (ii) LPSO相のunit cellである18Rを計算対象に、溶質原子が18R構造で安定化する位置を探索した。

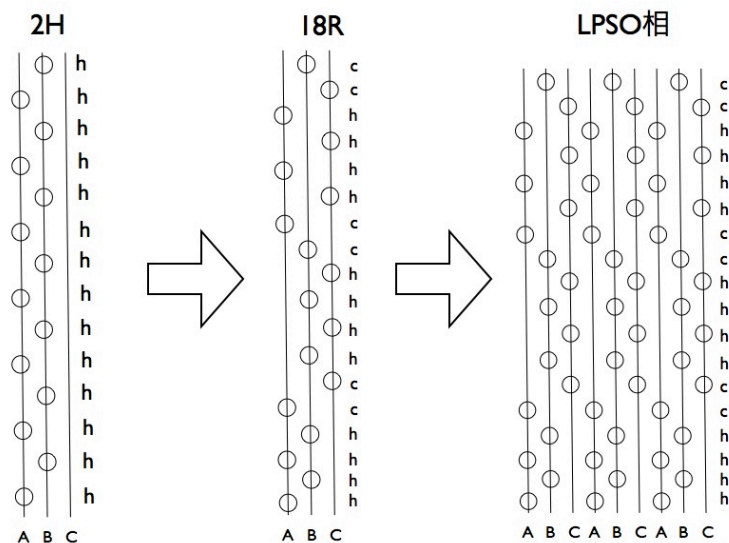


図 3.1: 2H から LPSO 相が形成する簡単な様子。

3.2 fcc 構造と hcp 構造の完全結晶への溶質原子の置換

1.1.2 節に示したように, LPSO 相の unit cell である 18R 構造は複雑な構造を有している. そのため, まず 18R 構造の始状態である単純な hcp 構造と fcc 構造について考え, それらのエネルギーを計算し, 構造エネルギー差 (ΔE_{c-h}) を算出した. なお, c は fcc 構造, h は hcp 構造を表す. それらの結果から溶質原子が c-site および h-site のどちらの層に濃化し易いかを調べた.

3.2.1 計算手法

積層周期比ごとのモデルの構築

安定化する要因が純粋な Mg の長周期構造にあるか否かについて調べるために, 原子モデル構築ソフト MedeA を用いて, 図 3.2 に示すように, 純粋な Mg の 2H, 18R, 4H, 6H, 8H, 3C の unit cell のモデルを構築した. なお, 各々のモデルの黒色の実線 (横) は周期を表し, H は Hexagonal, R は Rhombohedral, C は Cubic を表す.

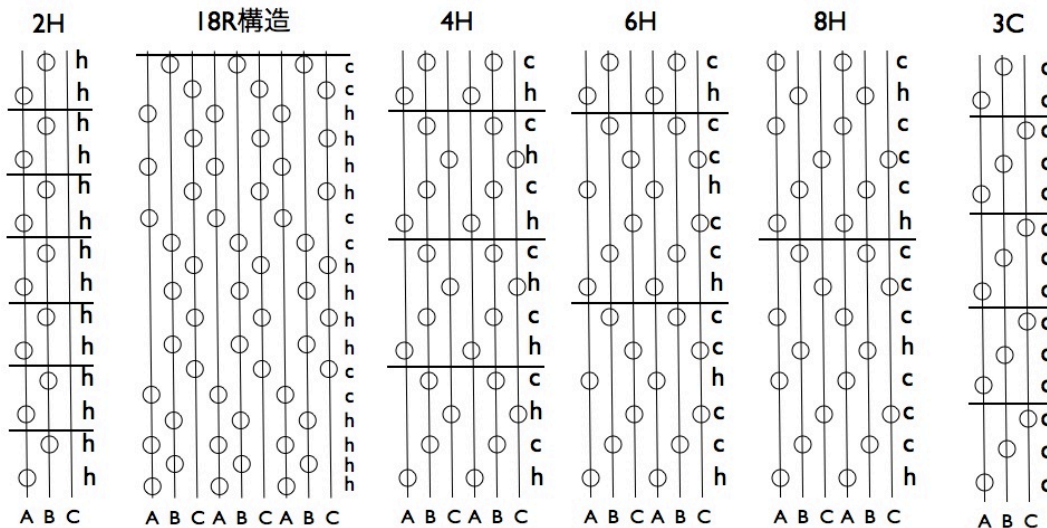


図 3.2: 2H~3C の構造モデル.

super cell の構築

様々な原子数で構成される hcp 構造と fcc 構造を構築し, これらに溶質原子である Zn と Y を置換したモデルを構築した. 1~18 原子で構成されるモデルに関しては, c 軸方向に拡張させた. 24 原子で構成されるモデルに関しては, a, b, c 軸を拡張させた. 具体的には, fcc 構造においては, a, b, c 軸をそれぞれ 2 倍 ($2 \times 2 \times 2$), hcp 構造においては, a, b 軸をそれぞれ 2 倍, c 軸を 3 倍 ($2 \times 2 \times 3$) させた super cell を構築し, エネルギーを計算した.

溶質原子を置換した一層の濃度の変化

24 原子で構成されるモデルに溶質原子を単一置換した場合または異なる層に同時置換した場合は、置換した一層の濃化率は図 3.3 に示すように 25% となり、溶質原子は孤立した状態になる。さらに、Zn と Y を同時置換させた場合の 4 つのモデルの模式図を図 3.4 に示す。

最後に Mg, Zn, Y の格子定数と原子半径を表 3.1 にまとめた。原子半径に関して、Mg を基準として考えると、Zn は Mg よりも小さく、Y は大きい。

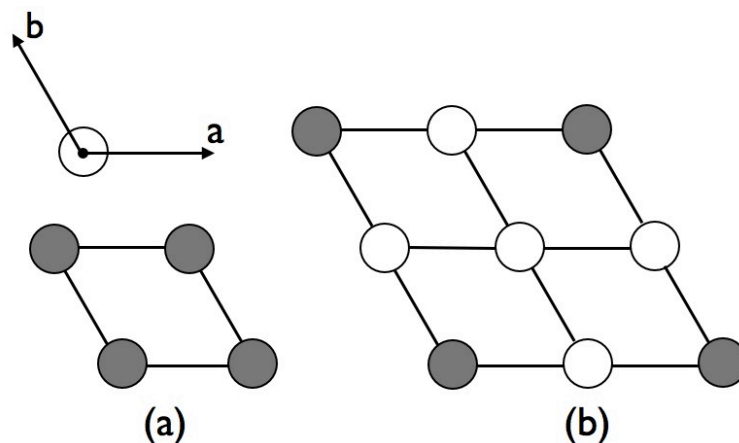


図 3.3: (0001) 面から見た模式図. a, b 軸が (a) unit cell のモデル ($1 \times 1 \times z$), (b) super cell のモデル ($2 \times 2 \times z$). $z: 0$ 以外の自然数.

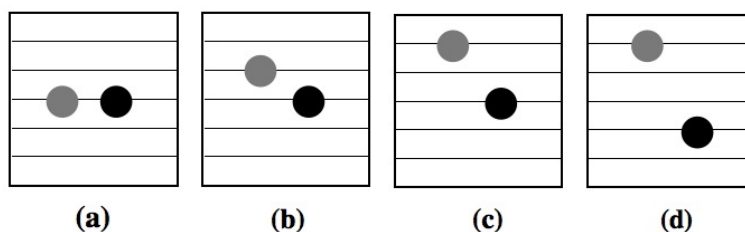


図 3.4: Mg_{24} に Zn と Y を同時置換したモデル. (灰色の原子: Y, 黒色の原子: Zn)

表 3.1: Mg, Zn, Y の格子定数と原子半径.

元素記号	a : b : c	$\alpha : \beta : \gamma$	原子半径 [\AA]
Mg(2H)	3.1884 : 3.1884 : 5.1846	90 : 90 : 120	1.6
Mg(3C)	3.1794 : 3.1794 : 7.8890	90 : 90 : 120	1.6
Zn(2H)	3.6565 : 3.6565 : 5.6728	90 : 90 : 120	1.39
Zn(3C)	3.5796 : 3.5796 : 3.5796	90 : 90 : 90	1.39
Y (2H)	2.6612 : 2.6612 : 4.9544	90 : 90 : 120	1.80
Y (3C)	2.7860 : 2.7860 : 2.7860	90 : 90 : 90	1.80

3.2.2 計算結果と議論

積層周期毎のエネルギー

純粋な Mg の 2H~3C の計算結果を図 3.5 に示す. また, 構造エネルギーを表 3.2 にまとめた. 図 3.5 より, 常温で 2H が 3C よりも安定となり, 実験結果と整合した. また, 3C に近づくにつれて, エネルギーが高くなることがわかる. さらに, 2H~3C の構造エネルギーと積層周期比との間には, 線形依存性があることがわかった. つまり, 18R 構造は複雑な構造を有するが, Mg の中だけでは安定化するとは限らないということが理解できる. そして, 18R 構造が 2H よりも安定化するためには溶質原子との相互作用によって安定化することが示唆される.

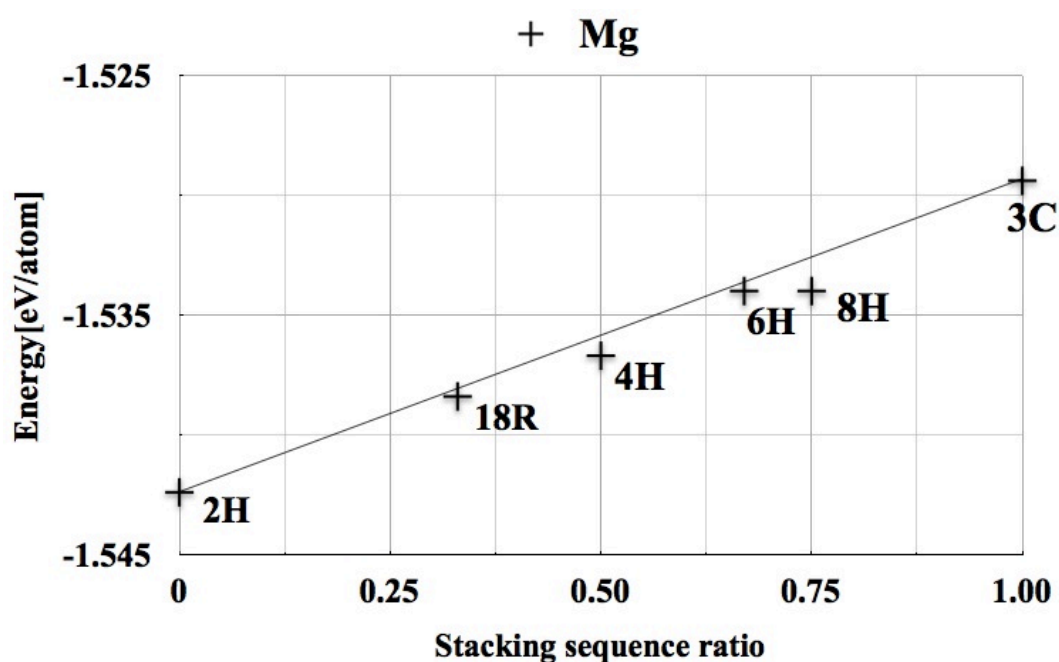


図 3.5: Mg の積層周期毎の構造エネルギー.

表 3.2: 2H~3C の構造エネルギー.

	2H	18R	4H	6H	8H	3C
Energy[eV/atom]	-1.5424	-1.5384	-1.5367	-1.534	-1.534	-1.5294

溶質原子を置換した super cell の fcc 構造と hcp 構造のエネルギー差

様々な原子数で構成される hcp 構造と fcc 構造を構築した。これらのモデルに溶質原子を Zn, Y および $Zn+Y$ のパターンで置換させた計算結果を図 3.6 に示し、それらの構造エネルギーを表 3.3 に示す。図 3.6 の結果より、hcp 構造が fcc 構造よりも安定になり、構造エネルギー差である ΔE は正の値をとった。報告されている実験結果では溶質原子が c-site に濃化しているため、fcc 構造の方が安定化することが期待されたが、この計算結果は実験結果と矛盾した。ところが、□と○で示す純粋な Mg と $Mg+Zn$ に関しては、 ΔE と原子数の間には線形依存性が確認された。これは、Zn を Mg に単一置換しただけでは、Mg に与える影響は極めて小さいと言える。一方、△で示す $Mg+Y$ に関しては、 $Mg_{23}Y_1$ のみ線形関係から大きく外れ、 ΔE を減少させることがわかった。つまり、Y は Mg の中で孤立したとき、c-site に濃化し易いことを示唆しており、実験結果とも整合している。

さらに、図 3.2 に示した各々のモデルの ΔE を図 3.6 の右端に (a), (b), (c), (d) で表した。この結果より、これらのモデルにおいても線形依存性から大きく外れることが観察された。また、(b) の場合に最も ΔE を減少させることがわかった。この要因のひとつに、原子半径が考えられる。表 3.1 に示すように、Zn は Mg に比べて原子半径が小さく、一方 Y は Mg に比べて大きく、極端に原子半径が異なる。そのため、隣り合った層に置換することで、歪みがキャンセルされ、安定化したと考えられる。つまり、溶質原子である Zn と Y はお互いが離れた層に濃化しているよりも、隣り合った層に濃化している方が LPSO 相を形成する可能性が高いことを示唆した。また、この計算結果は実験結果と一致した。

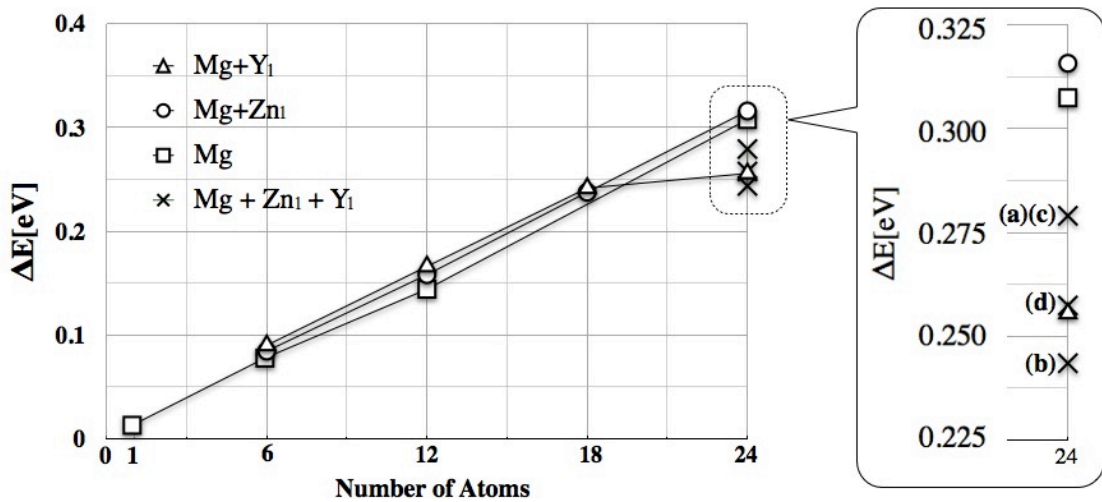


図 3.6: 原子数変化による fcc 構造と hcp 構造の構造エネルギー差。

表 3.3: Mg+Zn, Mg+Y, Mg+Zn+Y の構造エネルギーと ΔE_{c-h} . 本計算は, 計算条件として内部緩和, 外部緩和をともに考慮して構造最適化を行っている.

	Structure	Energy[eV]	ΔE_{c-h} [eV]
Mg ₅ Y ₁	fcc	-13.9826	0.091
	hcp	-14.0736	
Mg ₅ Zn ₁	fcc	-8.9161	0.0844
	hcp	-9.0005	
Mg ₁₁ Y ₁	fcc	-23.1270	0.1665
	hcp	-23.2935	
Mg ₁₁ Zn ₁	fcc	-18.0960	0.1576
	hcp	-18.2526	
Mg ₁₇ Y ₁	fcc	-32.2957	0.2414
	hcp	-32.5371	
Mg ₁₇ Zn ₁	fcc	-27.2699	0.2374
	hcp	-27.5073	
Mg ₂₃ Y ₁	fcc	-41.7515	0.2554
	hcp	-42.0069	
Mg ₂₃ Zn ₁	fcc	-36.4614	0.2374
	hcp	-36.7771	
(a)	fcc	-41.6452	0.2789
	hcp	-41.9241	
(b)	fcc	-41.4826	0.2435
	hcp	-41.7261	
(c)	fcc	-41.4713	0.2789
	hcp	-41.7502	
(d)	fcc	-41.5824	0.2574
	hcp	-41.8398	

3.3 18R 構造における溶質原子の安定位置

3.3.1 計算手法

本小節では終状態である 18R 構造を計算対象とし，溶質原子が安定化する位置を探索する．1.1.2 節で述べたように，実験的に溶質原子は 18R 構造の c-site に濃化していることが明らかである．そのため，本計算においても図 3.7 に，溶質原子を置換して計算を行った．以下に示すように，18R 構造を構築し，溶質原子を置換してエネルギーを計算した．前節と同様，unit cell ($1\times 1\times 1$) と super cell ($2\times 2\times 1$) を考慮した．

- (i) 18R 構造 unit cell への溶質原子の単一置換．
- (ii) 18R 構造 unit cell への溶質原子の同時置換．
- (iii) 18R 構造 super cell への溶質原子の単一置換．
- (iv) 18R 構造 super cell の異なった層への溶質原子の同時置換．
- (v) 18R 構造 super cell の同層への溶質原子の同時置換．

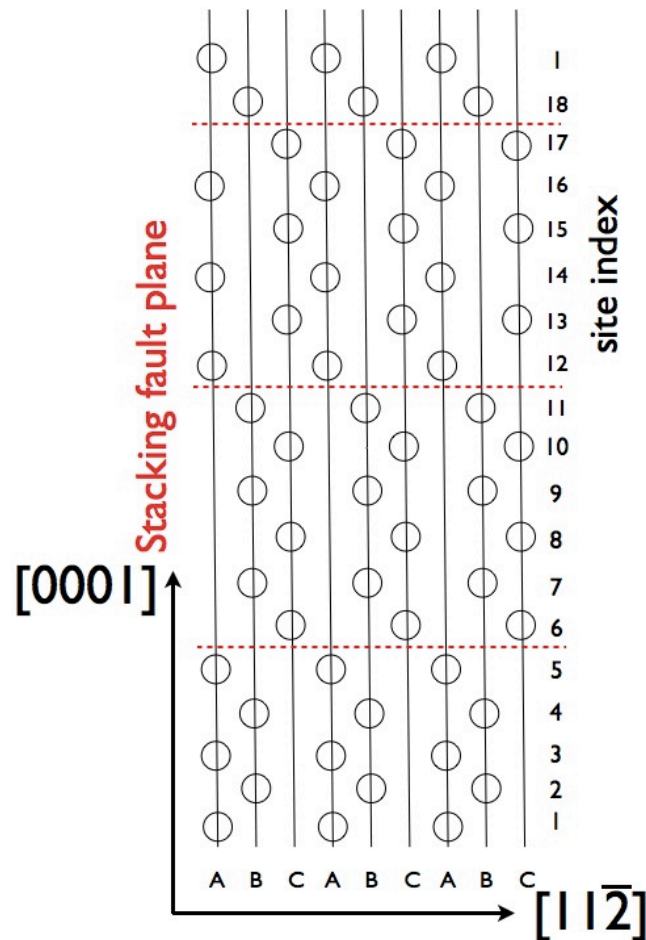


図 3.7: 18R 構造の模式図．赤色の破線は c-site にあたり，積層欠陥部を示す． $[0001]$ 方向に向かって，層に番号 (site index) を付けた．図の下から第 1 層，第 2 層 ... 第 18 層 (1-site~18-site) とする．

18R 構造 unit cell への溶質原子の単一置換

図 3.8 に示すように、それぞれの溶質原子において、3-site~8-site に単一置換し、エネルギーを計算した。

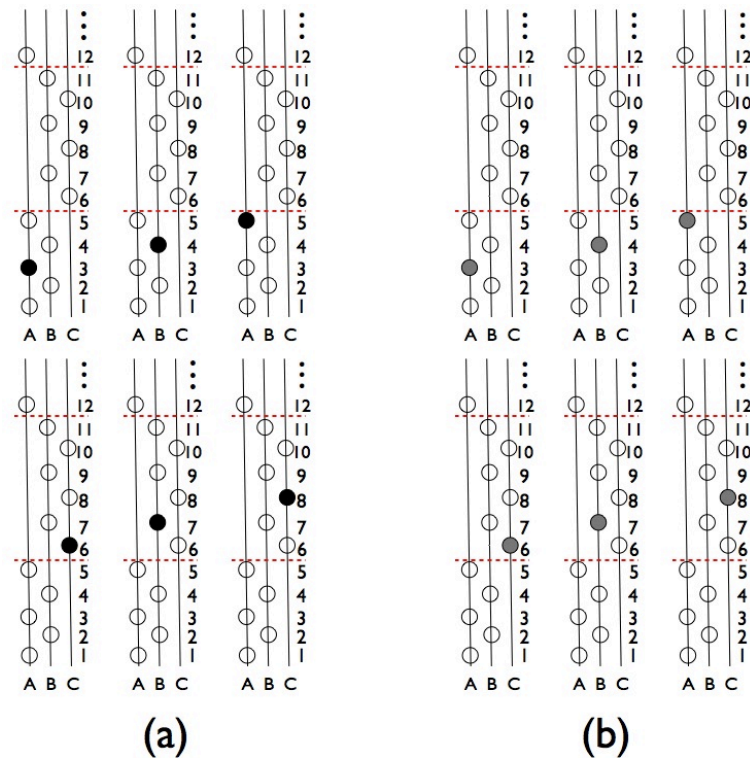


図 3.8: 溶質原子を単一置換した 18R 構造の模式図. (a)Zn, (b)Y.

18R 構造 unit cell への溶質原子の同時置換

図 3.9 に示すように、3-site~8-site に同時置換し、エネルギーを計算した。さらに、隣り合った層に置換することを条件として、全ての組み合わせを考えた。なお、5, 6-site においては両原子が同じ条件を満たすため、組み合わせは一通りである。

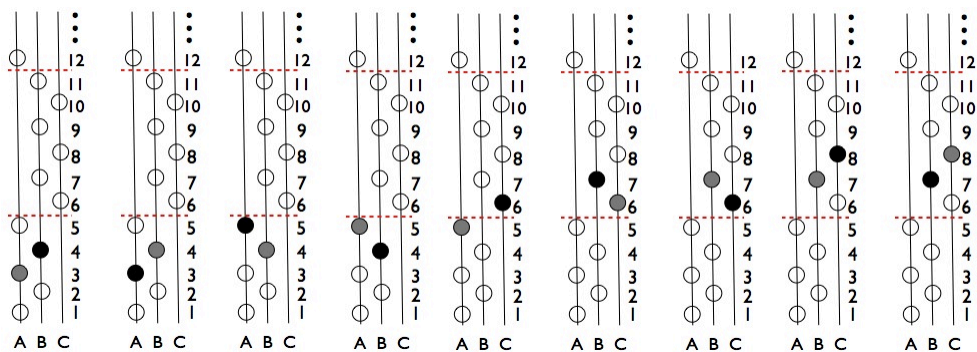


図 3.9: 溶質原子を同時置換した 18R 構造の模式図. (灰色の原子:Y, 黒色の原子:Zn)

18R 構造 super cell への溶質原子の単一置換

図 3.10 に示すように, 18R 構造 super cell を構築し, 溶質原子を同時置換させ, 相互作用を調べるためにエネルギーを計算した. なお, 図 3.10 の右図 (b) に示すように, super cell に単一置換した場合は, 溶質原子の一層濃度は 25% となる.

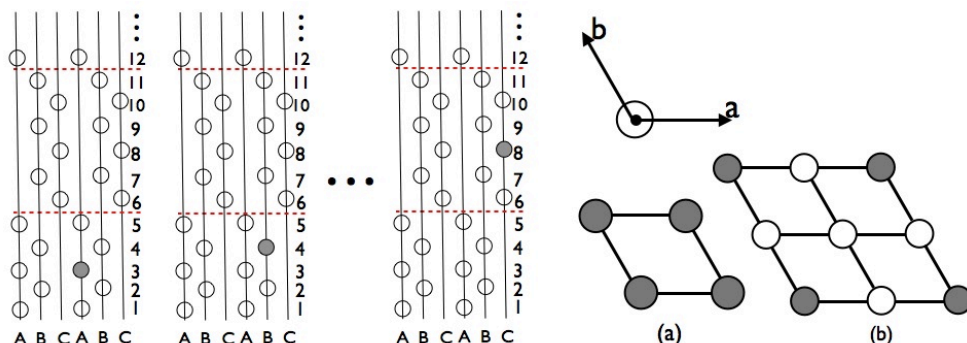


図 3.10: 溶質原子を同時置換した 18R 構造の模式図.

18R 構造 super cell の異なった層への溶質原子の同時置換

18R 構造に溶質原子が第一近接に, および第二近接に位置するモデルを説明するために, 図 3.11, 3.12 を示す. 図 3.11 は, unit cell の場合と同様に第一近接に置換した模式図である. 図 3.12(a) はそのときの模式図である. (b) は第二近接に位置するように置換した模式図である.

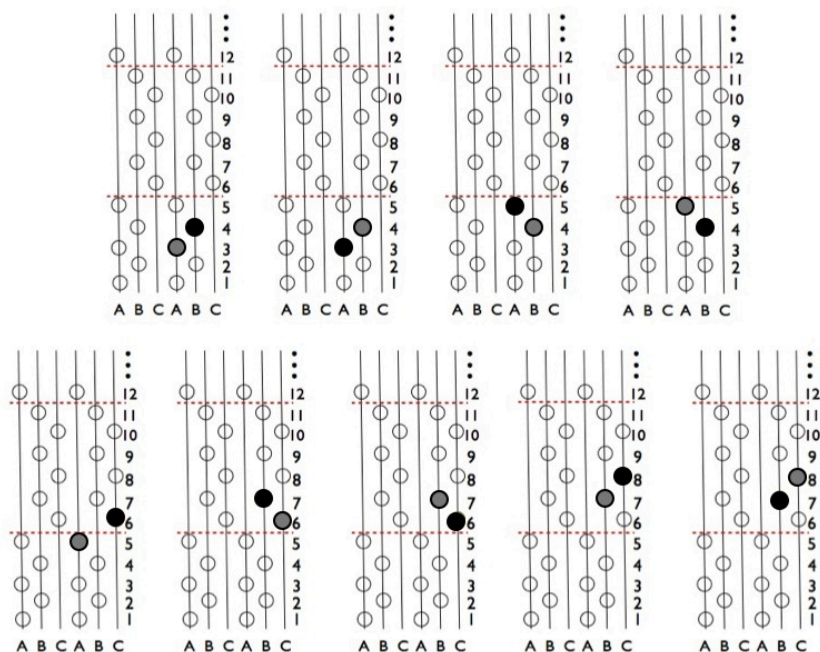


図 3.11: 溶質原子が第一近接に位置する場合の $Mg_{70}Zn_1Y_1$ の模式図. (赤い原子: Y, 黄色い原子: Zn)

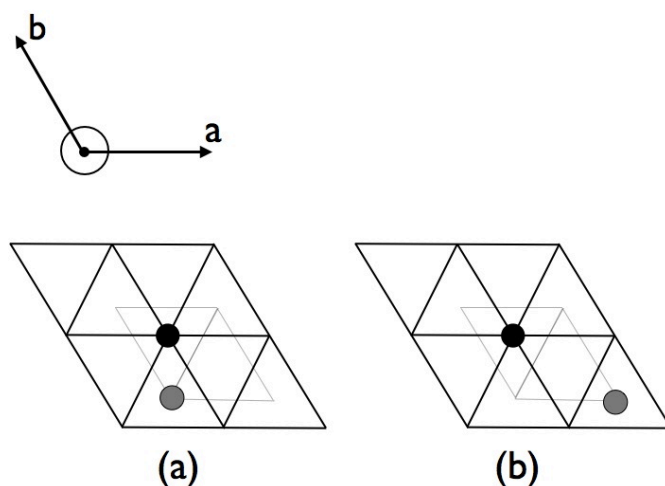


図 3.12: Mg18R の super cell に溶質原子を異なる層に同時置換した様子を (0001) 面から見た模式図. (a) 第一近接に位置したモデル. (b) 第二近接に位置したモデル.

18R 構造 super cell の同層への溶質原子の同時置換

溶質原子を同層に置換した模式図を図 3.13 に示す. 右図に示した模式図からわかるように, 溶質原子は孤立した状態に位置していない. 孤立状態にするためには, より大きな系が必要になり, 計算時間が膨大にかかるため, 本計算では super cell のみを計算対象とした.

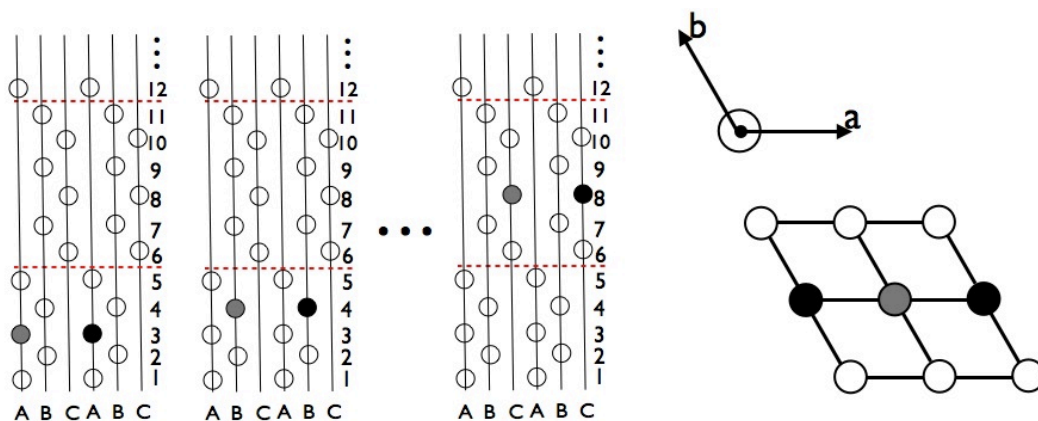


図 3.13: Mg18R の super cell に溶質原子を同層に同時置換したモデル. 左図はその模式図, 右図は [0001] 面から見た模式図.

3.3.2 計算結果と議論

18R 構造の unit cell の層間距離

まず, 18R 構造のもつ性質を知るために純粋な Mg の 18R 構造の計算し, 層間距離を求めた. それを図 3.14 に示す. この結果より, 18R 構造の層間距離は周期的であることがわかる. 積層欠陥部である 5, 6-site, 11, 12-site, および 17, 18-site では層間距離が大きくなった. Y の原子半径は Mg よりも大きく, 層間距離が大きくなる積層欠陥部に濃化し易くなることが予測できる.

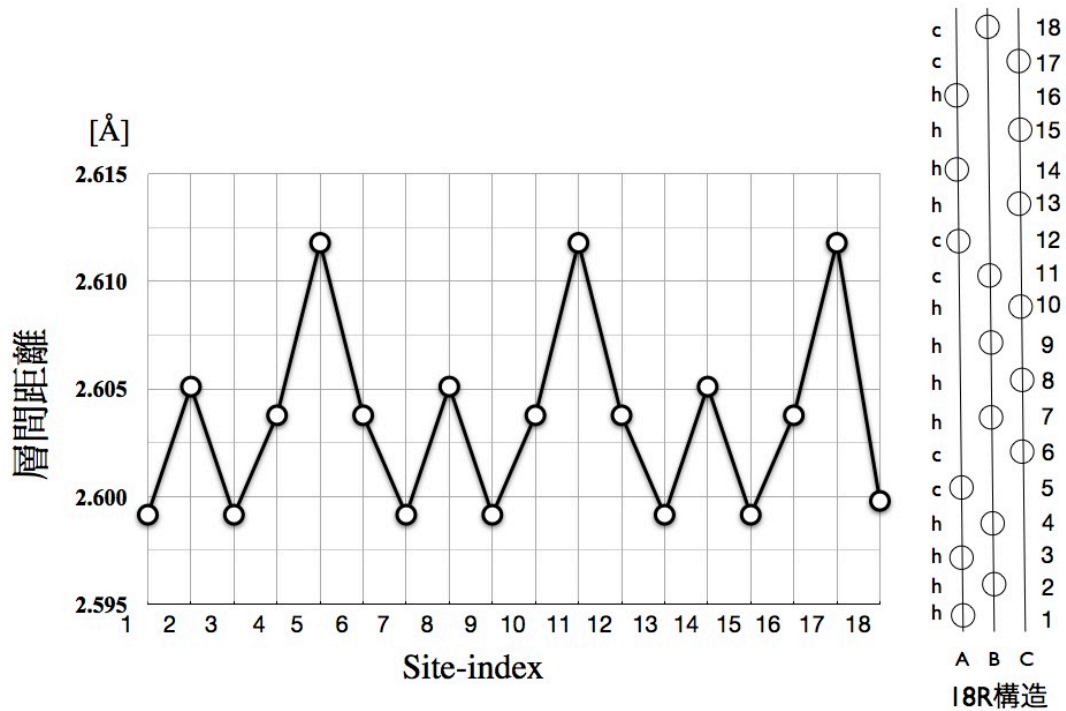


図 3.14: 純粋な Mg の 18R 構造の層間距離. 右図は 18 構造の模式図である.

18R 構造の unit cell への単一置換

18R 構造に Zn と Y の単一置換した計算結果を図 3.15 示し, これらの構造エネルギーとエネルギー差 ($\Delta E_{(\text{Mg17+dopant})-\text{Mg18R}}$) を表 3.4 にまとめた. この結果より, 左図の Zn を置換した場合は h-site で, 右図の Y を置換した場合は c-site で安定化することがわかった. ところが, 両溶質原子においても c-site と h-site とのエネルギー差が 0.01[eV] である. そのため, これらの結果だけでは溶質原子がどのサイトに濃化し易いかの議論は難しい.

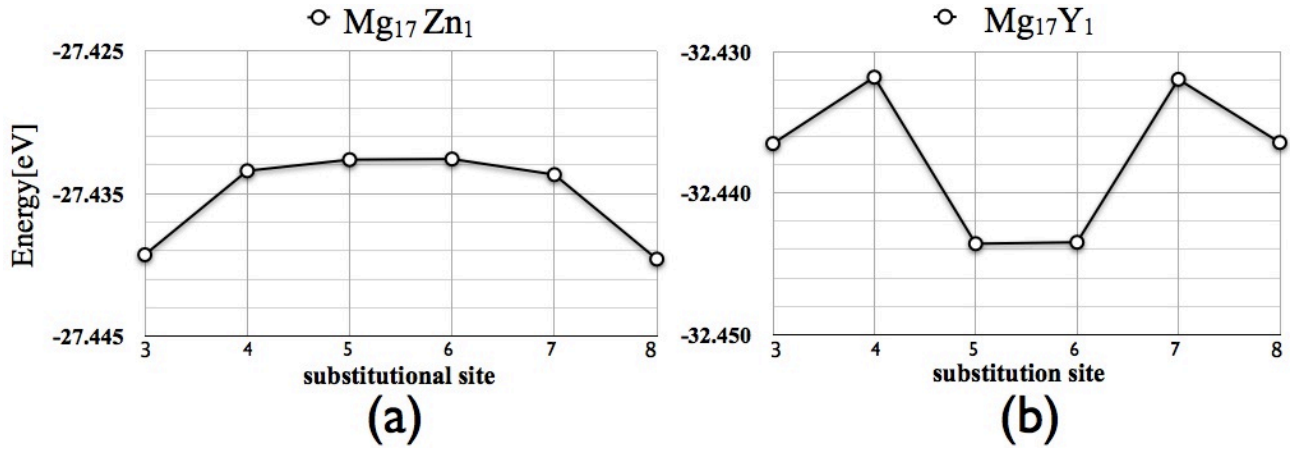


図 3.15: 18R 構造に Zn および Y を単一置換したサイト毎の構造エネルギー. (a) は $\text{Mg}_{17}\text{Zn}_1$ を, (b) は Mg_{17}Y_1 である.

表 3.4: $\text{Mg}_{17+\text{dopant}}$ のサイト毎の構造エネルギーとエネルギー差.

	Substitutional site	E_{total}	$\Delta E_{(\text{Mg}_{17+\text{dopant}})-\text{Mg}_{18\text{R}}}$
$\text{Mg}_{17}\text{Zn}_1$	3	-27.4393	0.2643
	4	-27.4334	0.2702
	5	-27.4326	0.2709
	6	-27.4326	0.2710
	7	-27.4337	0.2699
	8	-27.4396	0.2640
Mg_{17}Y_1	3	-32.4365	-4.7330
	4	-32.4318	-4.7283
	5	-32.4436	-4.7400
	6	-32.4435	-4.7399
	7	-32.4320	-4.7284
	8	-32.4364	-4.7329

単一置換した 18R 構造の unit cell の層間距離の変化

上述したように、3~8 に溶質原子を単一置換したが、そのときの層間距離の変化を図 3.16, 3.17 に示す。Y の場合は置換したサイト付近で、層間距離が $0.2[\text{\AA}]$ 程大きくなった。3~8-site 全てでこの傾向は観察された。Zn の場合は置換したサイト付近で $0.4[\text{\AA}]$ 程小さくなった。このように層間距離は Y が広がり、Zn は狭くなった。考えられる要因としては、Y は Mg よりも原子半径が大きく、Zn は小さくために、層間距離が変化したと考えられる。

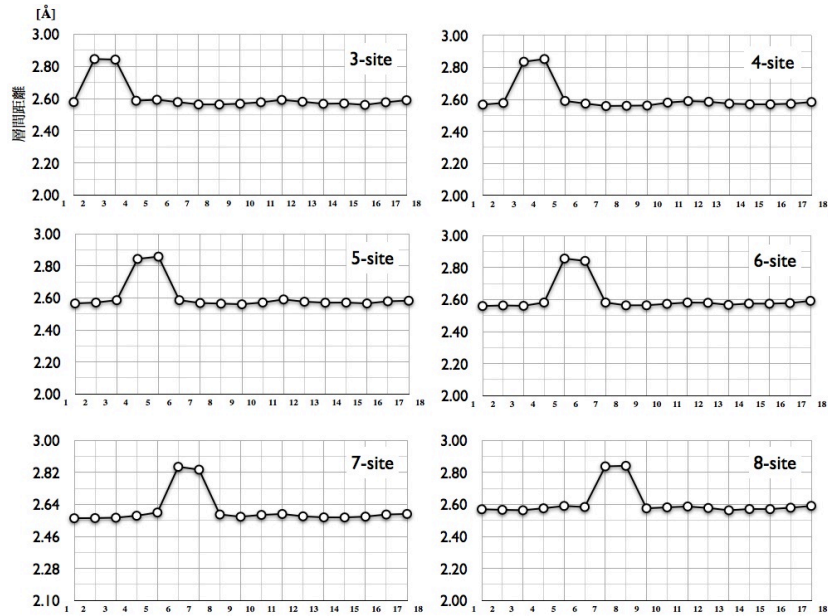


図 3.16: 18R 構造 unit cell に Y を置換した層間距離.

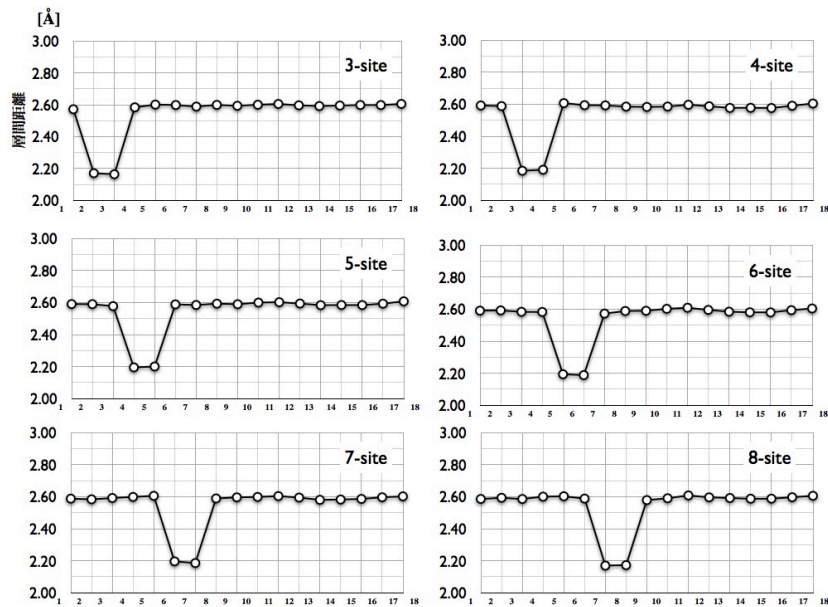


図 3.17: 18R 構造 unit cell に Zn を置換した層間距離.

18R 構造の unit cell への同時置換

溶質原子を同時置換したエネルギーを計算結果を図 3.18 に示し、構造エネルギーとエネルギー差を表 3.5 にまとめた。図 3.18 より、LPSO 相の unit cell である 18R 構造においては、h-site よりも c-site に集まり易いことがわかった。ただ、図 3.15 と同様、h-site と c-site に置換した構造エネルギー差が 0.01[eV] と小さいため、これらの結果だけでは溶質原子がどのサイトに濃化し易いかは議論し難い。

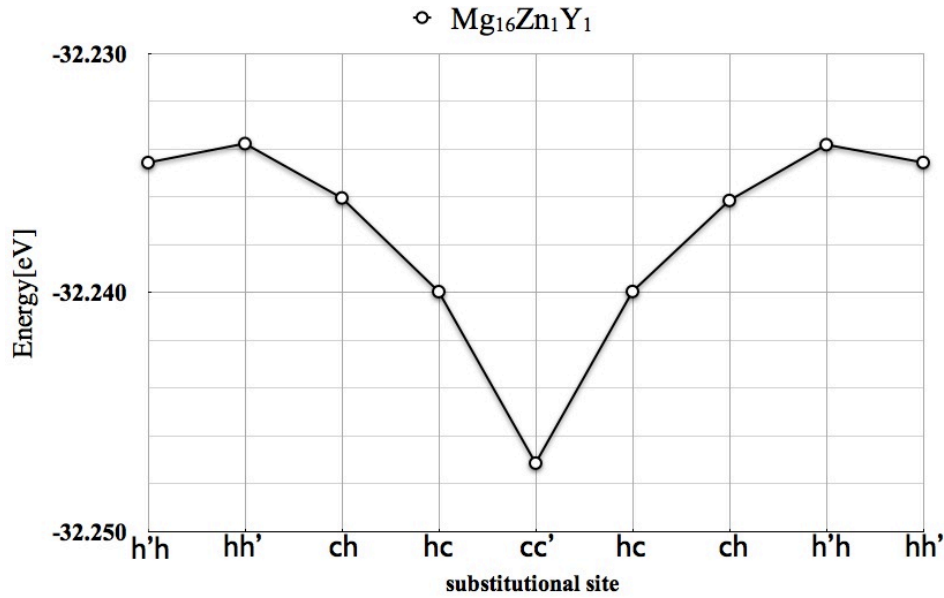


図 3.18: 18R 構造に Zn と Y を同時置換したサイト毎の構造エネルギー。h-site に置換した場合は h と h'，c-site に置換した場合は c と c'，h-site と c-site に置換した場合は ch で表す。

表 3.5: $\text{Mg}_{16}\text{Zn}_1\text{Y}_1$ のサイト毎の構造エネルギーとエネルギー差。

	Substitutional site	E_{total}	$\Delta E_{(\text{Mg17+dopant})-\text{Mg18R}}$
$\text{Mg}_{16}\text{Zn}_1\text{Y}_1$	h'h(3-Y 4-Zn)	-32.2346	-4.5310
	hh'(3-Zn 4-Y)	-32.2338	-4.5302
	ch(4-Zn 5-Y)	-32.2360	-4.5325
	hc(4-Y 5-Zn)	-32.2400	-4.5364
	cc'(5-Zn 6-Y)	-32.2471	-4.5436
	hc(6-Zn 7-Y)	-32.2400	-4.5364
	ch(6-Y 7-Zn)	-32.2362	-4.5326
	h'h(7-Y 8-Zn)	-32.2338	-4.5303
	hh'(7-Zn 8-Y)	-32.2346	-4.5310

同時置換した 18R 構造の unit cell の層間距離の変化

図 3.19 に同時置換したときの層間距離を示す。Y を置換したサイトでは 0.2\AA 程層間距離は大きくなり、Zn を置換したサイトでは 0.4\AA 程小さくなった。この結果は、溶質原子を単一置換した場合と同じ傾向が観察された。実験的に溶質原子は c-site に濃化していることが報告されているが、どの場合も同じ傾向をとり、unit cell では層間距離からそれを確認することは難しいことが示唆される。

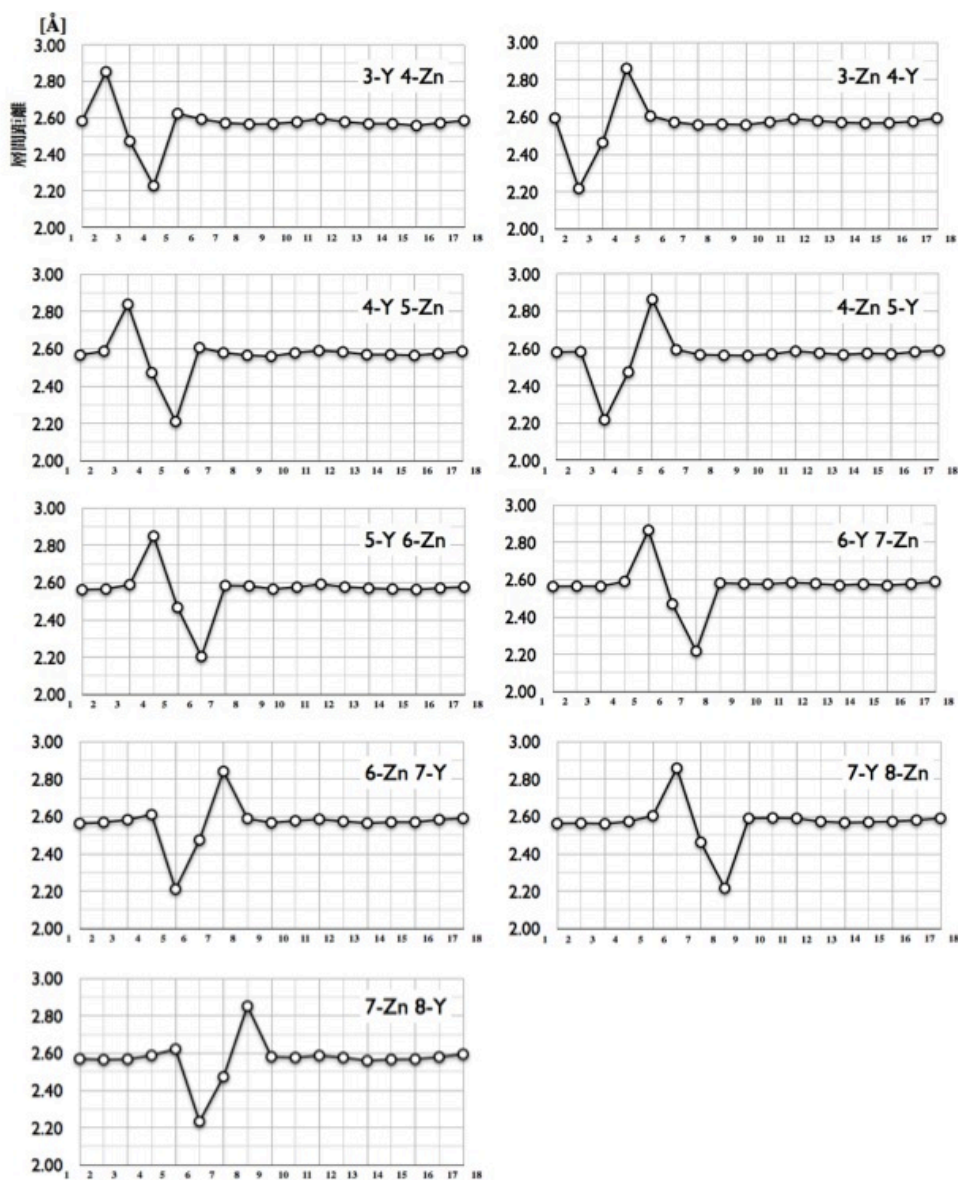


図 3.19: 18R 構造 unit cell に同時置換した層間距離。

unit cell への溶質原子の単一置換と同時置換のエネルギー比較

溶質原子の単一置換と同時置換のエネルギーを比較し、どちらが安定化するかを調べた。これらのエネルギーを E_I , E_{II} とし、算出方法を式 (3.1), (3.2) に記す。

$$E_I = E_{\text{Mg17+Zn1}} + E_{\text{Mg17+Y1}} - E_{\text{Mg18R}} \quad (3.1)$$

$$E_{II} = E_{\text{Mg16+Zn1+Y1}} \quad (3.2)$$

式 (3.1) はそれぞれの溶質原子を単一置換したエネルギーの和から、純粋な Mg18R 構造のエネルギーを引いた。続いて式 (3.2) は溶質原子を同時置換したエネルギーである。また、それらの結果を図 3.20 に示す。これらのエネルギーを比較すると、 E_I は -32.216 [eV], E_{II} は -32.274 [eV] となり、同時置換したエネルギーの方が安定化することがわかった。

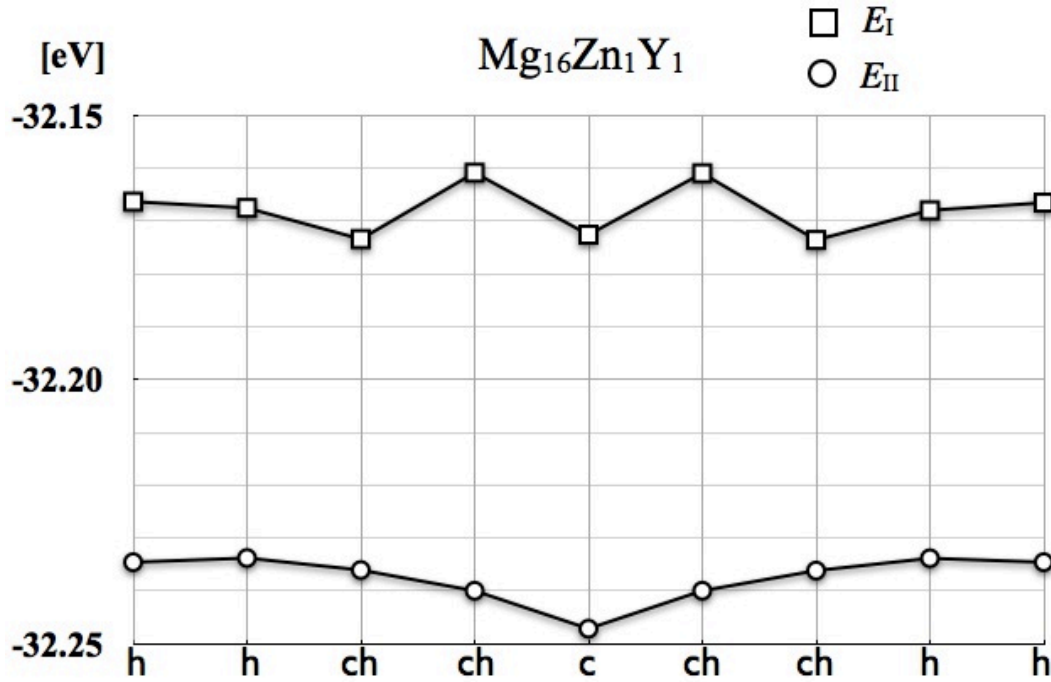


図 3.20: E_I と E_{II} のエネルギー比較.

18R 構造の super cell への溶質原子の単一置換

溶質原子の単一置換した結果を図 3.21 に、構造エネルギーとエネルギー差を表 3.6 にまとめた。この結果より、Zn と Y を比較すると Mg に与える影響に差異が生じた。左図の Zn を置換した場合は、c-site と h-site のエネルギー差が最大で 0.002[eV] と小さく、どのサイトにおいても著しいエネルギー変化は観察されなかった。一方、右図の Y を置換した場合は、c-site と h-site のエネルギー差が最大 0.08[eV] で Zn と比較すると大きく、c-site でエネルギーを減少させることがわかった。また、このエネルギー差は 3.3.2 の unit cell の 18R 構造に溶質原子を置換させた結果と比較しても大きく、Y は Mg に囲われてる状態で安定化することが予測される。この結果は、18R 構造の始状態である fcc 構造と hcp 構造で考えた結果と一致した。

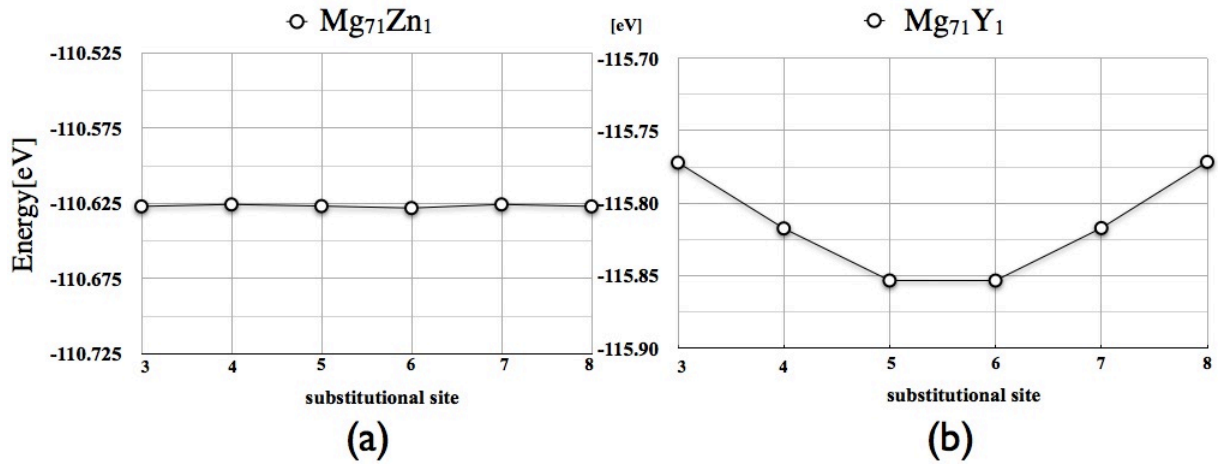


図 3.21: super cell の 18R 構造に溶質原子をサイト毎に同時置換した構造エネルギー。 (a) は Mg₇₁Zn₁ を、 (b) は Mg₇₁Y₁ である。

表 3.6: Mg_{71+dopant} のサイト毎の構造エネルギーとエネルギー差。

	Substitutional site	E_{total}	$\Delta E_{(\text{Mg}_{71+\text{dopant}}) - \text{Mg}_{18\text{R} \times 4}}$
Mg ₇₁ Zn ₁	3	-110.6269	0.1379
	4	-110.6256	0.1392
	5	-110.6267	0.1381
	6	-110.6280	0.1368
	7	-110.6256	0.1392
	8	-110.6269	0.1379
Mg ₇₁ Y ₁	3	-115.7721	-5.0073
	4	-115.8175	-5.0527
	5	-115.8534	-5.0886
	6	-115.8535	-5.0887
	7	-115.8172	-5.0524
	8	-115.7716	-5.0068

18R 構造 super cell の異なった層への溶質原子の同時置換

サイト毎に溶質原子を同時置換した計算結果を図 3.22 に、構造エネルギーとエネルギー差を表 3.7 にまとめた。これらの結果より、第一近接と第二近接で差異が現れたが、ともに Y が c-site で且つ Zn が h-site で最安定となった。さらに、図 3.22(a) の c-site と h-site のエネルギー差は 0.13[eV] であることがわかった。この大きさは、先に示した図 3.21 のそれよりも大きい。つまり、Y は c-site に、Zn は h-site に濃化し易いことを示唆している。続いて、図 3.23 に図 3.22(a), (b) および、 $\text{Mg}_{16}\text{Zn}_1\text{Y}_1$ を super cell の原子数 (72 atoms) に揃えて一度にプロットした。図 3.23 の E_{III} , E_{IV} , E_{V} は以下の式の通りである。

$$E_{\text{III}} = E_{\text{Mg}_{16}+\text{Zn}_1+\text{Y}_1} + E_{\text{Mg}_{18\text{R} \times 3}} \quad (3.3)$$

$$E_{\text{IV}}, E_{\text{V}} = E_{\text{Mg}_{70}+\text{Zn}_1+\text{Y}_1} \quad (3.4)$$

E_{III} は unit cell の $\text{Mg}_{16}\text{Zn}_1\text{Y}_1$ のエネルギーに純粋な $\text{Mg}_{18\text{R}}$ 構造のエネルギーを 3 倍したエネルギーを足した。 E_{IV}, V は $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_1\text{Y}_1$ の構造エネルギーを表し、 E_{IV} は溶質原子を第二近接に、 E_{V} は第一近接に置換したエネルギーである。図 3.23 より、 E_{IV}, V はともに E_{III} よりも安定化し、Zn と Y との間に相互作用があることが確認された。また、Zn と Y は第一近接に位置する方が安定化することがわかり、この結果は始状態で考えた場合と一致した。

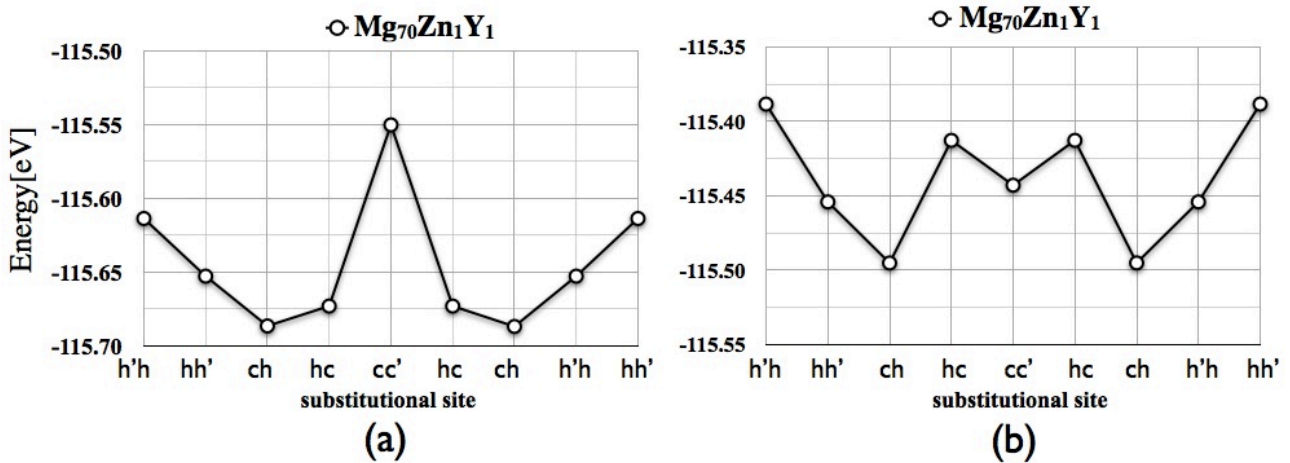


図 3.22: super cell の 18R 構造に溶質原子を同時置換した構造エネルギー. (a) 第一近接, (b) 第二近接. h-site に置換した場合は h と h', c-site に置換した場合は c と c', h-site と c-site に置換した場合は ch で表す。

表 3.7: $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_1\text{Y}_1$ のサイト毎の構造エネルギーとエネルギー差.

	Substitutional site	E_{total}	$\Delta E_{(\text{Mg}_{70}+\text{dopant})-\text{Mg}_{18}\text{R}\times 4}$
$\text{Mg}_{70}\text{Zn}_1\text{Y}_1$ (a) 第一近接	h'h(3-Y 4-Zn)	-115.6139	-4.8491
	hh'(3-Zn 4-Y)	-115.6529	-4.8881
	ch(4-Zn 5-Y)	-115.6867	-4.9219
	ch(4-Y 5-Zn)	-115.6732	-4.9084
	cc'(5-Zn 6-Y)	-115.5504	-4.7856
	ch(6-Zn 7-Y)	-115.6732	-4.9084
	ch(6-Y 7-Zn)	-115.6871	-4.9223
	h'h(7-Y 8-Zn)	-115.6529	-4.8881
	hh'(7-Zn 8-Y)	-115.6139	-4.8491
$\text{Mg}_{70}\text{Zn}_1\text{Y}_1$ (b) 第二近接	h'h(3-Y 4-Zn)	-115.3884	-4.6236
	hh'(3-Zn 4-Y)	-115.4541	-4.6893
	ch(4-Zn 5-Y)	-115.4952	-4.7304
	ch(4-Y 5-Zn)	-115.4128	-4.6480
	cc'(5-Zn 6-Y)	-115.4429	-4.6781
	ch(6-Zn 7-Y)	-115.4128	-4.6480
	ch(6-Y 7-Zn)	-115.4951	-4.7303
	h'h(7-Y 8-Zn)	-115.4541	-4.6893
	hh'(7-Zn 8-Y)	-115.3884	-4.6236

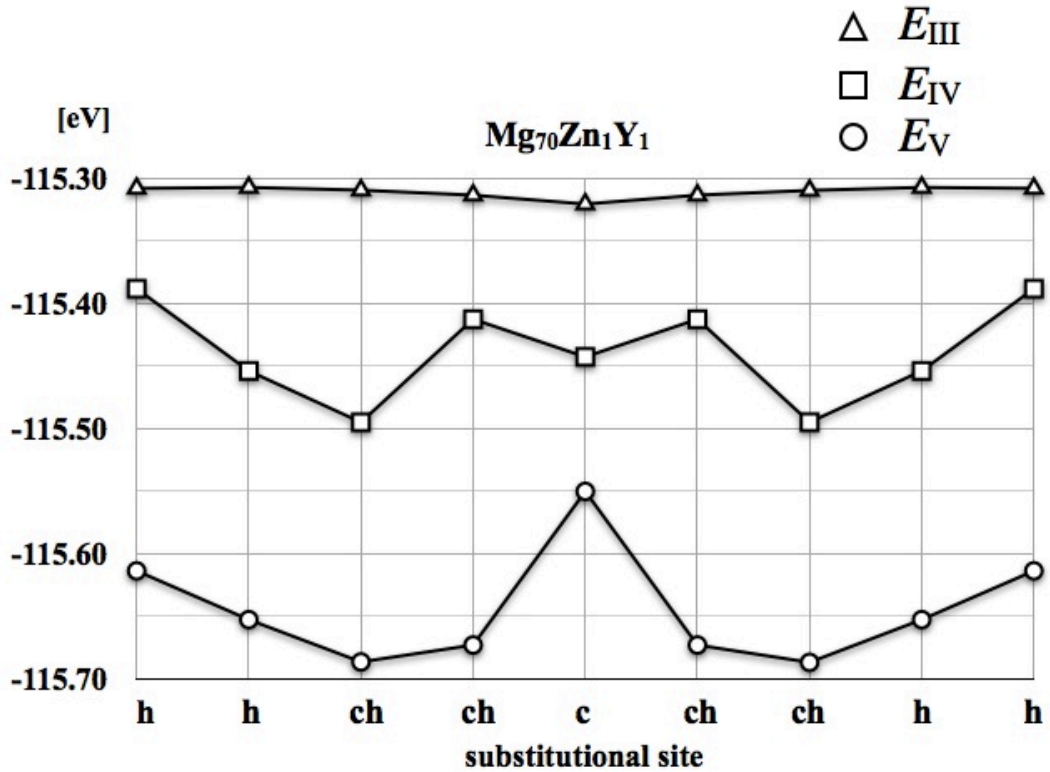


図 3.23: E_{III} と E_{IV} および E_{V} のエネルギー比較. E_{III} は, $\text{Mg}_{16}\text{Zn}_1\text{Y}_1$ に Mg_{18}R 構造のエネルギーを 3 倍したエネルギー. E_{IV}, V は, 第二近接と第一近接に置換したエネルギー.

18R 構造 super cell の同層への溶質原子の同時置換

溶質原子を同層に置換した計算結果を図 3.24 に、表 3.8 示す。この結果より、同層に置換した場合は 4~7-site に濃化し易いことがわかった。さらに、異なった層に溶質原子を置換したエネルギーと比較すると、同層へ置換した方が、0.05[eV] 程小さくなり、安定化した。つまり、溶質原子はお互いに同層に留まる可能性があることを示唆した。しかし、始状態の計算結果では、異なった層に置換した場合の構造エネルギー差が最も小さくなったため、矛盾が生じた。

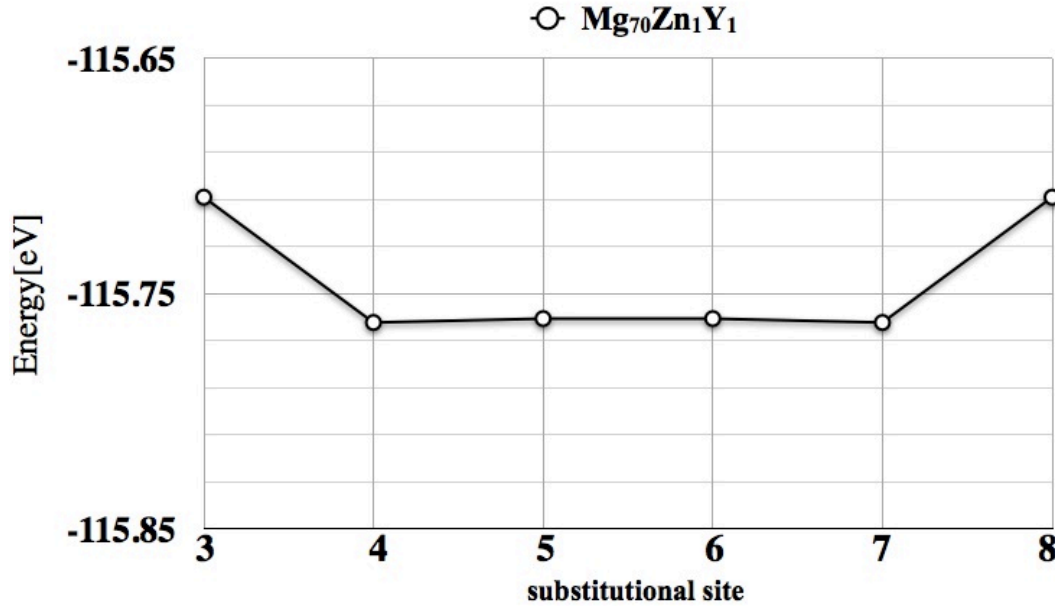


図 3.24: 溶質原子を同層に同時置換した場合のエネルギー変化.

表 3.8: $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_1\text{Y}_1$ のサイト毎の構造エネルギーとエネルギー差.

	Substitutional site	E_{total}	$\Delta E_{(\text{Mg70+dopant})-\text{Mg18R}\times 4}$
$\text{Mg}_{70}\text{Zn}_1\text{Y}_1$	3	-115.70921	-4.9444
	4	-115.76245	-4.9977
	5	-115.7608	-4.996
	6	-115.7608	-4.996
	7	-115.76245	-4.9977
	8	-115.70921	-4.9444

第4章 VASPのエネルギー精度へのカット オフエネルギーの影響

第2章で示したように，第一原理計算は理論的に電子状態を表すことができ，計算物性物理の優れた手法のひとつである．さらに，数々の元素に対して，汎用に計算精度が確保できるところが利点である．

VASPの計算精度のパラメータには，カットオフエネルギー，k-point mesh等が用意されている．その中でも特にカットオフエネルギーは本研究室において，高く設定すればするほど信頼性のある結果が得られると考えられてきた．ところが，先行研究において，カットオフエネルギーを高く設定しても実験と整合しないという結果が得られた．そこで本計算では，VASPのエネルギー精度へのカットオフエネルギーの影響を検証した．計算対象として半導体材料を用いた．

4.1 積層欠陥エネルギーと構造エネルギー差

4.1.1 緒言

閃亜鉛鉱構造（ZB）とウルツ鉱構造（WZ）の積層欠陥部は，それぞれWとZBを有している．したがって，積層欠陥エネルギー（ γ' ）は，ZBとWZとの構造エネルギー差（ ΔE_{WZ-ZB} ）と高い相関がある[3]．図4.1に示すように，S.TAKEUCHIとK.SUZUKIによって実験的に得られた γ' は有効電荷 e^* およびWZの c/a 比と強い相関をもつことが報告されている．そこで，先行研究によって，積層欠陥エネルギーと第一原理計算で求めた ΔE_{WZ-ZB} との相関が調べられた．ところが，それらの相関は高くなかった．また，CdSeに関しては安定構造を再現しなかった．なお，先行研究で用いたカットオフエネルギーは1000eVである．

本計算では，これらの矛盾を解消するために，カットオフエネルギーを変えて，エネルギー精度の検証を行った．

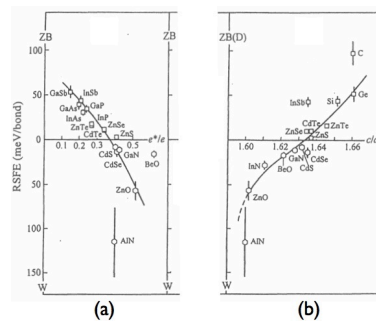


図 4.1: 積層欠陥エネルギー（ γ' ）との相関．(a) 有効電荷 e^* ，(b) WZ 構造の c/a 比 [3]．

4.1.2 化合物半導体の安定構造とカットオフエネルギー

III-V 族半導体, II-VI 族半導体から成る ZB と WZ の unit cell を作成し, VASP を用いてそれぞれを計算し, $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$ および WZ の c/a 比を求めた. また, これらの結果から ZB と WZ の安定性について調べた. 計算条件として, カットオフエネルギーを default と 600 で計算を行った. 表 4.1 に化合物半導体の安定構造と default のカットオフエネルギーをまとめた.

表 4.1: 化合物半導体の安定構造とカットオフエネルギー.

	stable structure	$E_{\text{cut}}[\text{eV}]$		stable structure	$E_{\text{cut}}[\text{eV}]$
C	D	400.000	ZnSe	ZB	276.7
Si	D	245.345	ZnTe	ZB	276.7
Ge	D	287.345	CdTe	ZB	274.3
GaP	ZB	282.7	AlN	WZ	400.000
GaAs	ZB	282.7	GaN	WZ	400.000
GaSb	ZB	282.7	InN	WZ	400.000
InP	ZB	270.0	ZnO	WZ	400.000
InAs	ZB	239.2	CdS	WZ	280.0
InSb	ZB	239.2	CdSe	WZ	280.0
ZnS	ZB	280.0	BeO	WZ	400.000

4.1.3 $E_{\text{cut}}=1000\text{eV}$ の場合

カットオフエネルギーを 1000eV で行ったときの γ' と $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$ との相関性を図 4.2 に示す. ZB と WZ の安定性に対する計算結果は CdSe を除いて実験結果を再現した. また, この構造エネルギー差と積層欠陥エネルギーは正の相関を示した. ところが, この相関は期待したほど高くなかった. つまり, 積層間の相互作用が単純な 2 層間の短距離の相互作用だけで決まるわけではないことを示唆している.

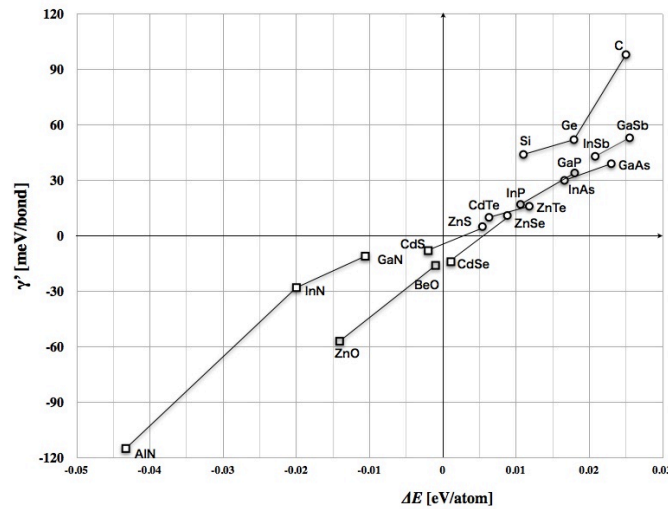


図 4.2: 積層欠陥エネルギー (γ') と構造エネルギー差 ($\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$).

4.1.4 $E_{\text{cut}}=\text{default}, 600, 1000\text{eV}$ のエネルギーの比較

カットオフエネルギーを default, 600eV および 1000eV で計算した $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$ を図 4.3 に示す。カットオフエネルギーが異なっても、構造エネルギー差はほぼ等しくなることが判明した。CdSe に関しては、どのカットオフエネルギーにおいても実験結果を再現しなかった。CdSe の $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$ は $0.1[\text{meV/atom}]$ であり、極めて小さいため VASP による計算の理論的境界であることも考えられる。実験結果を再現するためには、WIEN2k 等を用いたフルポテンシャル計算を行う必要がある。この結果よりカットオフエネルギーを変えてもエネルギー差には差異は生じず、信頼性のある結果が得られることを示唆している。

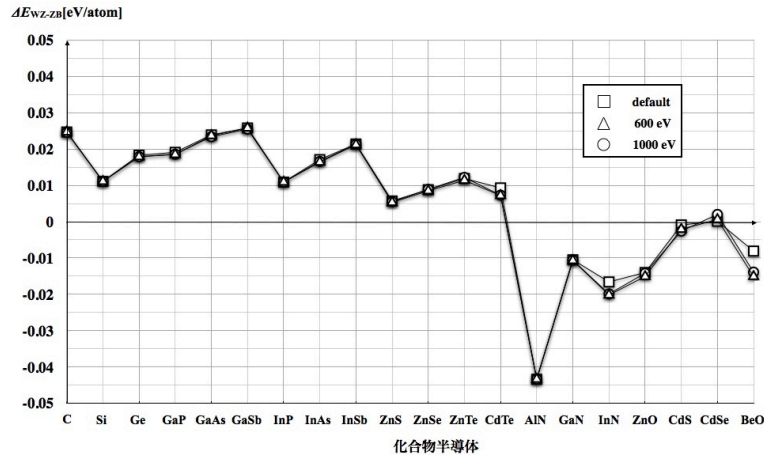


図 4.3: $E_{\text{cut}}=\text{default}, 600, 1000\text{eV}$ の場合の $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$ の比較。

4.1.5 低カットオフでの積層欠陥エネルギーと構造エネルギー差との相関

4.1.4 節で示したように、低カットオフに設定しても高カットオフの計算精度を保っていることから低カットオフを採用し、 γ' と $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$ との相関を図 4.4 を示す。低カットオフを採用した計算では、高カットオフとの違いはほとんど観察されなかった。

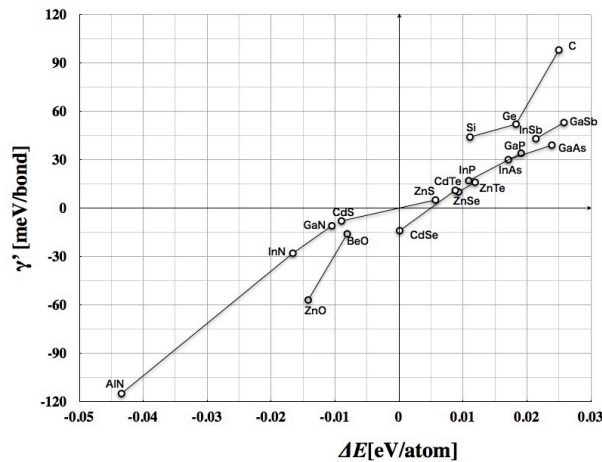


図 4.4: 積層欠陥エネルギー (γ') と構造エネルギー差 ($\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$) との相関関係。

4.1.6 低カットオフでの構造エネルギー差と c/a 比との相関

$\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$ と c/a 比との相関を図 4.5 に示す. この結果より, $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$ と c/a 比との間にも正の相関が観察された. これは, 図 4.1(b) に示した γ' と c/a 比との関係と, 図 4.4 に示した γ' と $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$ との関係から理解できる. また, 理想的な軸比 c/a 比=1.633 について, ZB はそれより大きく, WZ は小さくなったことから, 実験結果と整合した.

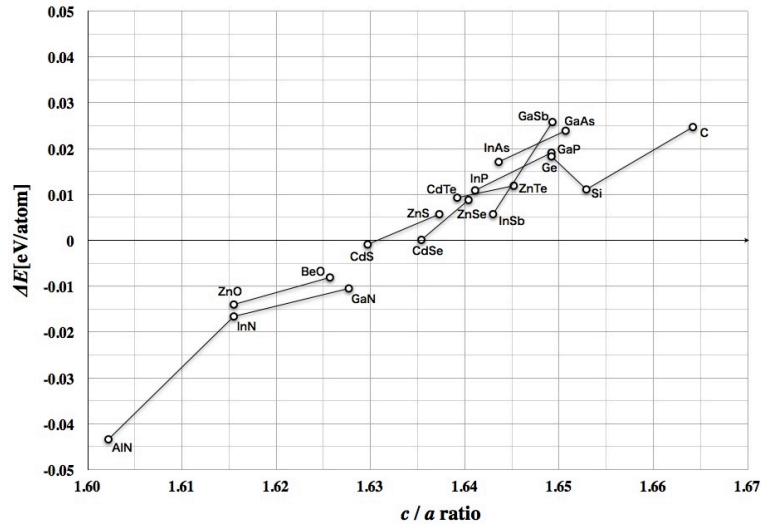


図 4.5: 構造エネルギー差 ($\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$) と c/a 比との相関.

4.1.7 relax 計算の注意事項

VASP の構造最適化には, 原子のみを緩和させる内部緩和と, 格子定数を変化させ構造自体を緩和させる外部緩和が用いられる. 本計算では, 内部緩和と外部緩和をともに行い (full relax), エネルギーを計算した. ところが, 一度の full relax の計算では構造最適化が行われず, 正確なエネルギーが計算されない場合があることが判明した. その解決方法に, 格子定数を細かく変化させる精密計算がある. そこで本節では, full relax で計算したエネルギーと, 精密計算で得られたエネルギーとを比較し, さらにその精密計算の具体的な計算方法について説明する.

精密計算と full relax の計算結果の比較

図 4.6 に full relax と精密計算で得られたエネルギーを比較した結果を示す. 複数の化合物半導体において, エネルギーに大きな違いが観察された. 特に, InAs においては, 安定構造を再現しなかった. これまで本研究室では, full relax での計算は最適な構造を再現するとされてきたが, full relax の計算で得られたエネルギーは高精度な結果を得られない場合があることが示唆される.

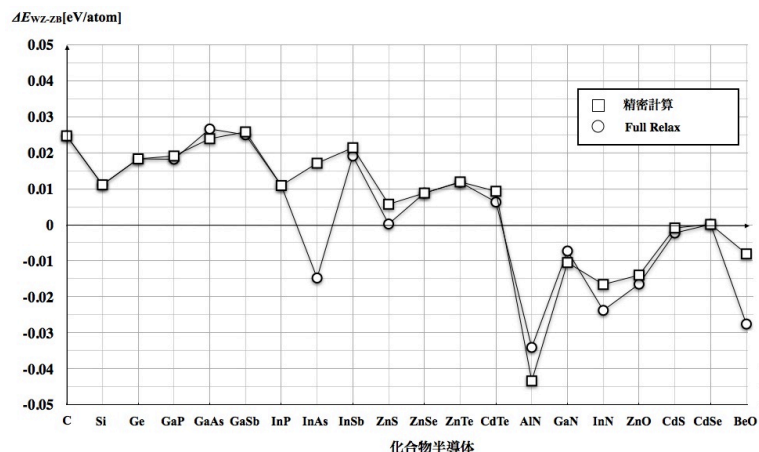


図 4.6: 構造エネルギー差 (ΔE_{WZ-ZB}) と c/a 比との相関. \bigcirc は full relax, \square は精密計算の結果.

格子定数の変化

上述したように, full relax で構造最適化が行われない場合は, 格子定数を細かく変化させてエネルギーを計算する必要がある. 以下に VASP の格子定数等の情報が明記されている POSCAR ファイルを示す. この POSCAR ファイルは GaAs の ZincBlende 構造を表し, 対称性は F-43m である. 3~5 行目は基本並進ベクトルを表し, 8~9 行目は原子位置の相対座標を表す. 2 行目の 1.0 は格子定数の倍率を表す. 精密計算を行う場合は, この倍率を変化させる. 例えば, 1.0 を基準に $\pm 20\%$ とし, 刻み幅を 10% 等の間隔で格子定数を細かく設定する. その結果から得られたエネルギーを参考に, さらに刻み幅を小さく取り, 厳密な計算を行う. なお, 本計算では最終的な刻み幅を 0.1% にして計算した. 格子定数は固定したいため, 構造緩和は行わない.

POSCAR

```
(Ga As)4 (F-43m)   ZincBlende
1.0
0.0000000000000000 2.8700000000000000 2.8700000000000000
2.8700000000000000 0.0000000000000000 2.8700000000000000
2.8700000000000000 2.8700000000000000 0.0000000000000000
1 1
Direct
0.0000000000000000 0.0000000000000000 0.0000000000000000
0.2500000000000000 0.2500000000000000 0.2500000000000000
```


4.2 ドーパントを含んだSi結晶の積層欠陥エネルギー

4.2.1 緒言

1.1.4節で述べたが、図4.7に示すように、近年、東北大金研のY.Ohnoらによって、PやAsがドーパされたSi中の積層欠陥において、ドーパントが欠陥部に集まることで安定化するという報告があった。昨年、西谷研究室に所属していた戸賀瀬がこの現象を説明するために、第一原理計算を行った[6]。その計算では、ドーパントとしてP、B、As、Gaを用い、カットオフエネルギーを1000[eV]に設定した。この計算結果より、PおよびAsは積層欠陥部に集まり易いことがわかり、実験結果と整合した。また、Bは積層欠陥部に集まりにくく、積層欠陥エネルギーに影響しないことを示唆し、実験結果と整合した。しかしながら、Gaは積層欠陥部で低いエネルギーをとったため、実験結果と矛盾した。そこで本計算では、この矛盾を解消するためにカットオフエネルギーをdefaultで再計算を行い、簡潔な考察と計算結果の比較および、計算精度の検証を行った。

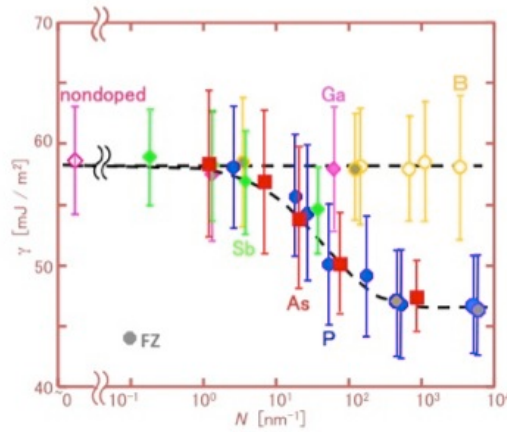


図 4.7: ドーパントごとのSi中の積層欠陥エネルギー。縦軸は積層欠陥エネルギー(γ)、横軸はドーパント濃度を示し、横軸については右側が高濃度を示す。またFZはFloating Zone法(FZ法)で生成されたSiを使用した結果を示す。

4.2.2 計算手法

本計算において、積層欠陥を含む Si バルクで、ドーパントが安定化する位置を探索する。1.1.4 節で述べたように、実験的に P や As のドーパントによっては積層欠陥部に集まることが報告されている。そのため、本計算においても図 4.8 に示すように、積層欠陥を含むモデルを計算対象として、以下に示すようにドーパントを置換しエネルギーを計算した。計算モデルにおいて、ダイヤモンド構造を有する Si は Shuffle-set 転位と glide-set 転位が存在する。Shuffle-set 転位は glide-set 転位に比べて安定な積層欠陥が導入され易いと言われるため、Shuffle-set 転位を用いた [6]。また、扱ったドーパントは、P, B, As, Ga である。なお、主な計算条件として、カットオフエネルギーは default, k-mesh は $25 \times 25 \times 3$ で行った。さらに内部・外部緩和を考慮した。

- (i) SF_Si のエネルギー ($E_{\text{SF_Si}}$) を計算。
- (ii) SF_Si モデルの内、1-site を全てドーパントに置換したモデル (SF_Si(dopant)) を作成、エネルギー ($E_{\text{SF_Si(dopant)}}$) を計算。
- (iii) SF_Si モデルの内、1-site を 25% の濃度でドーパントに置換したモデル (SF_Si(dopant)) を作成、エネルギー ($E_{\text{SF_Si(dopant)}}$) を計算。
- (iv) SF_Si(dopant) と SF_Si のエネルギー差を計算。 ($\Delta E = E_{\text{SF_Si(dopant)}} - E_{\text{SF_Si}}$) 。
- (v) (ii), (iii), (iv) の手順を 1-site ~ 16-site, 全てのパターンで行う。

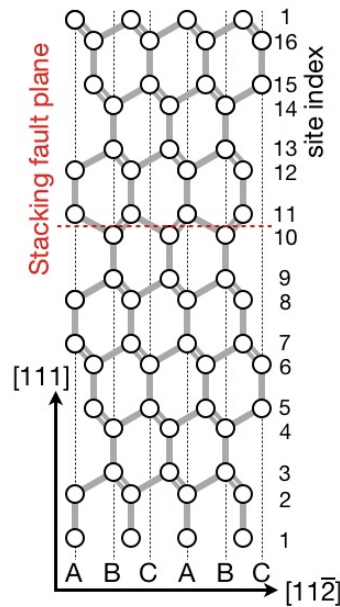


図 4.8: 積層欠陥を含む Si モデルの模式図。赤色の破線は積層欠陥部を示す。[111] 方向に向かって、層に番号 (site index) を付けた。図の下から第 1 層, 第 2 層 ... 第 16 層 (1-site ~ 16-site) とする。

unit cell の構築

図 4.9 に示すように、積層欠陥を含む Si にドーパントを 1-site~16-site まで置換した。

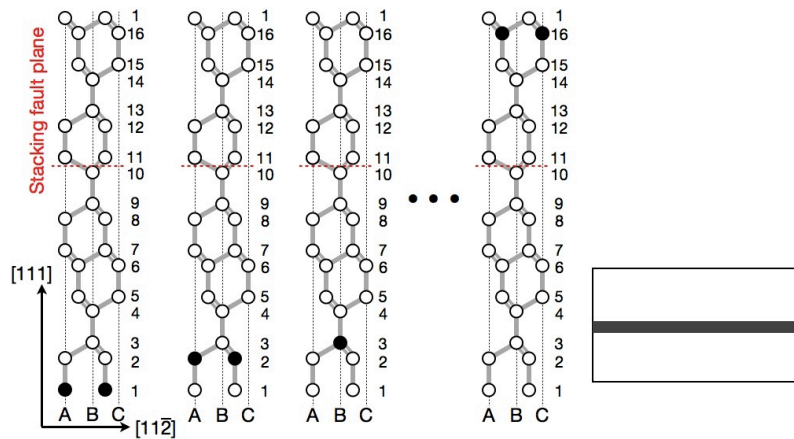


図 4.9: 積層欠陥を含む Si にドーパントしたモデルの模式図. 右図に示すように, unit cell の場合はドーパントの一層濃度が 100% になる.

super cell ($2 \times 2 \times 1$) の構築

unit cell の SF-Si を $2 \times 2 \times 1$ に拡張した super cell を作成した. 図 4.10 に, そのモデルを示す. (a), (b) で示すように, 拡張前の格子空間内において, $[0001]$ 方向に積まれている層の原子数が 1 原子であったが, 拡張することで, 図 4.10(b) に示すように, 一層が 4 原子で構成される. その 4 原子の内, 1 原子のみドーパントに置換, つまり層中のドーパント濃度を下げて同様の計算を行った. また, (c) はそれをより単純化したイメージ図である. なお, この計算では, ドーパントを置換する層の対象は, 1-site と 11-site のみである. また, この計算で扱ったドーパントは, P, B, As, Ga である.

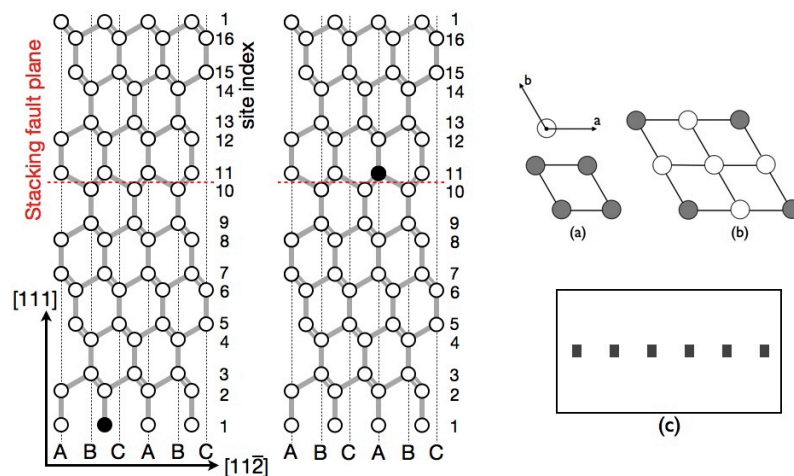


図 4.10: 積層欠陥を含む Si にドーパントした super cell のモデルの模式図. 右図 (a), (b) に示すように, super cell の場合はドーパントの一層濃度が 25% になる. (c) は単純化したイメージ図.

カットオフエネルギーの再定義

本計算では、カットオフエネルギーを default に設定し、計算を行った。Si, P, B, As, Ga それぞれのカットオフエネルギーを表 4.2 に示す。SF_Si(dopant) と SF_Si のエネルギー差 ($\Delta E = E_{\text{SF_Si(dopant)}} - E_{\text{SF_Si}}$) を算出するためには、お互いのカットオフエネルギーを同じにしなければならない。そのため SF_Si の計算は SiP, SiB, SiAs, SiGa で採用されるカットオフエネルギーで計算を行った。

表 4.2: Si, P, B, As, Ga のカットオフエネルギー.

	Si	SiP	SiB	SiAs	SiGa
$E_{\text{cut}}[\text{eV}]$	245.345	270.000	318.606	245.345	282.697

4.2.3 計算結果

SF_Si の構造エネルギー

SF_Si モデルのエネルギー ($E_{\text{SF_Si}}$) の計算結果を表 4.3 に、構造エネルギーのカットオフエネルギー依存性を図 4.11 示す。なお、上述したが、SF_Si を計算するにあたり、ドーブされる元素によって採用するカットオフエネルギーは異なる。図 4.11 に示すように、VASP のエネルギーの絶対値はカットオフエネルギーに依存して変化することが判明した。これは、カットオフエネルギーを上げることによって一様に収束していく場合もあればしない場合もある。PAW の計算精度はカットオフエネルギーに大きく依存していることが指摘されている [田中真悟:私信]。

表 4.3: SF_Si のエネルギー.

	$E_{\text{cut}}[\text{eV}]$	Energy[eV]
SF_Si	270.000	-86.664077
	318.606	-86.730289
	245.345	-86.591657
	282.697	-86.689286

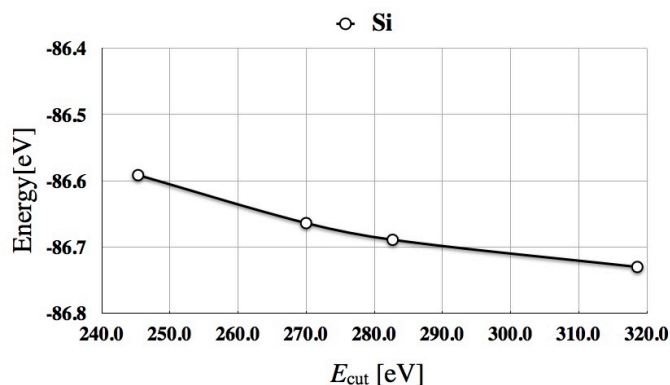


図 4.11: Si の構造エネルギーのカットオフエネルギー依存性.

SF_Si へのドーパントの置換

SF_Si(dopant) と SF_Si との構造エネルギー差 (ΔE_{dopant}) を図 4.12 に示す. なお, unit cell の場合と super cell の場合を同時プロットした. 縦軸は ΔE , 横軸は SF_Si(dopant) 中のドーパントの置換位置 (site index) を表す. また, SF_Si(dopant) のエネルギー ($E_{\text{SF_Si(dopant)}}$) 値は, 表 4.4, 4.6 にドーパントの元素, ドーパントが置換された層を示す site index 毎にまとめた. さらに SF_Si(dopant) と SF_Si との構造エネルギー差の値を表 4.5, 4.7 にまとめた.

結論として, カットオフエネルギーを 1000[eV] で計算した結果 [6] と同じ傾向が観察された. そのため, 本節では簡潔に考察を行い, 計算精度について述べる.

P-doped Si 層中の濃度が 100[%] の場合と 25[%] の場合ともに, 積層欠陥部 (11-site) でエネルギーを下げ, 同様な傾向を示した. この結果より, P は積層欠陥部に集まり易く, 積層欠陥エネルギーを低下させることが示唆された.

B-doped Si 完全結晶部と積層欠陥部とでほとんどエネルギー差がない. また黒色の実線より黒色の点の方が低いため, 結晶中では集まりにくく, バラバラに存在することが示唆される.

As-doped Si P と同様に, 濃度を下げても完全結晶部より積層欠陥部の方が低いエネルギーを示している. しかし, P の結果と異なり, 完全結晶部でも積層欠陥部でも As の濃度が低い方が安定化し, Si 中において一カ所に集まりにくいことを示唆している.

Ga-doped Si 濃度を下げると, 積層欠陥部に集まり易いという傾向はそのまま完全結晶部と積層欠陥部のエネルギー幅が大きくなった. また濃度が高い方が低いエネルギーを示すことから, 結晶中の一カ所に集まり易いことがわかった.

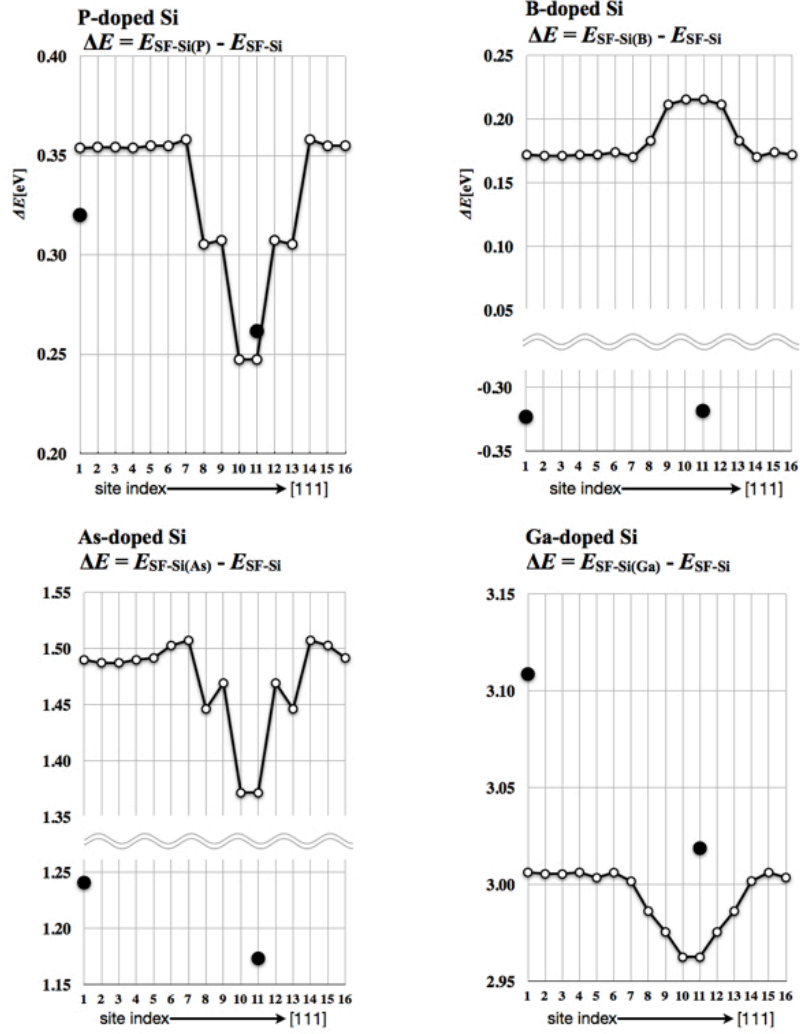


図 4.12: SF_Si(dopant) と SF_Si との構造エネルギー差. 黒色の実線は unit cell, 黒色の点は super cell を表す.

表 4.4: SF-Si(dopant) のエネルギー. 全てのモデルの原子数は 16 原子であり, SF-Si(dopant) モデルの原子数は, $n_{\text{Si}} : n_{\text{dopant}} = 15 : 1$ である.

site index	$E_{\text{SF-Si(P)}}[\text{eV}]$	$E_{\text{SF-Si(B)}}[\text{eV}]$	$E_{\text{SF-Si(As)}}[\text{eV}]$	$E_{\text{SF-Si(Ga)}}[\text{eV}]$
16	-86.309152	-86.558372	-85.100164	-83.685829
15	-86.309262	-86.556430	-85.089050	-83.683182
14	-86.306095	-86.560082	-85.084603	-83.687598
13	-86.358822	-86.547377	-85.145576	-83.703076
12	-86.356776	-86.518990	-85.122588	-83.713869
11	-86.416774	-86.514976	-85.220274	-83.726922
10	-86.416770	-86.514978	-85.220280	-83.726916
9	-86.356776	-86.518990	-85.122591	-83.713920
8	-86.358820	-86.547379	-85.145578	-83.703095
7	-86.306090	-86.560083	-85.084600	-83.687652
6	-86.309261	-86.556426	-85.089081	-83.683170
5	-86.309155	-86.558368	-85.100160	-83.685872
4	-86.310237	-86.558421	-85.101882	-83.683084
3	-86.309836	-86.559159	-85.104484	-83.683977
2	-86.309836	-86.559153	-85.104492	-83.683903
1	-86.310242	-86.558418	-85.101880	-83.683068

表 4.5: SF-Si(dopant) のエネルギーと SF-Si とのエネルギー差.

$\Delta E_{\text{dopant}} = E_{\text{SF-Si(dopant)}} - E_{\text{SF-Si}}$					
site index	$\Delta E_{\text{P}}[\text{eV}]$	$\Delta E_{\text{B}}[\text{eV}]$	$\Delta E_{\text{As}}[\text{eV}]$	$\Delta E_{\text{Ga}}[\text{eV}]$	
16	0.3549	0.1719	1.4915	3.0035	
15	0.3548	0.1739	1.5026	3.0061	
14	0.3580	0.1702	1.5071	3.0017	
13	0.3053	0.1829	1.4461	2.9862	
12	0.3073	0.2113	1.4691	2.9754	
11	0.2473	0.2153	1.3714	2.9624	
10	0.2473	0.2153	1.3714	2.9624	
9	0.3073	0.2113	1.4691	2.9754	
8	0.3053	0.1829	1.4461	2.9862	
7	0.3580	0.1702	1.5071	3.0016	
6	0.3548	0.1739	1.5026	3.0061	
5	0.3549	0.1719	1.4915	3.0034	
4	0.3538	0.1719	1.4898	3.0062	
3	0.3542	0.1711	1.4872	3.0053	
2	0.3542	0.1711	1.4872	3.0054	
1	0.3538	0.1719	1.4898	3.0062	

表 4.6: ドーパントの元素, 置換した層ごとの SF_Si(dopant) の構造エネルギー. 全てのモデルの原子数は 64 原子であり, SF_Si(dopant) モデルの原子数比は, $n_{\text{Si}} : n_{\text{dopant}} = 63 : 1$ である.

site index	$E_{\text{SF-Si(P)}}[\text{eV}]$	$E_{\text{SF-Si(B)}}[\text{eV}]$	$E_{\text{SF-Si(As)}}[\text{eV}]$	$E_{\text{SF-Si(Ga)}}[\text{eV}]$
11	-346.387007	-347.238004	-345.184466	-343.732866
1	-346.328655	-347.242702	-345.117008	-343.642993

表 4.7: SF-Si と SF-Si(dopant) のエネルギー差. 全てのモデルの原子数は 64 原子であり, SF_Si(dopant) モデルの原子数比は, $n_{\text{Si}} : n_{\text{dopant}} = 63 : 1$ である.

$\Delta E_{\text{dopant}} = E_{\text{SF-Si(dopant)}} - E_{\text{SF-Si}}$					
site index	$\Delta E_{\text{P}}[\text{eV}]$	$\Delta E_{\text{B}}[\text{eV}]$	$\Delta E_{\text{As}}[\text{eV}]$	$\Delta E_{\text{Ga}}[\text{eV}]$	
11	0.2616	-0.3185	1.1732	3.0187	
1	0.3200	-0.3232	1.2407	3.1086	

4.2.4 エネルギー精度の比較と議論

カットオフエネルギーを 1000[eV] と default で行った計算結果を同時にプロットした結果を図 4.13 に示す. default で行った計算は, 1000[eV] をほぼ再現した. 4.2.3 節の表 4.2 で示したように, 構造エネルギーの絶対値を比較すると差は生じる. しかし, 図 4.13 に示したように, エネルギー差を比較するとほぼ一致したため, カットオフエネルギーを低く設定しても信頼できる結果を得られることが判明した.

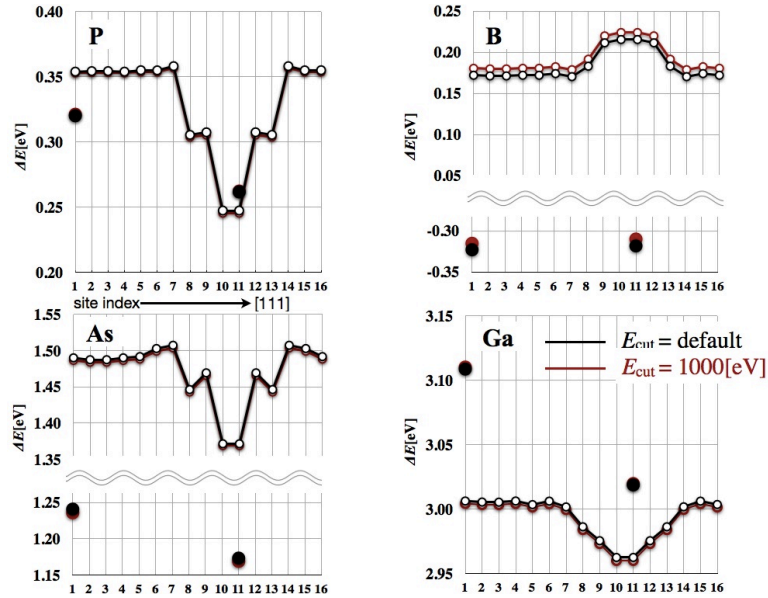


図 4.13: SF_Si(dopant) と SF_Si との構造エネルギー差の比較. 黒色はカットオフエネルギーを default, 赤色は 1000[eV] で行った計算結果.

4.2.5 誤りがちなエネルギーの算出方法

本計算では、カットオフエネルギーを低く設定し、高速な計算を行った場合でも、高いカットオフの計算と精度があまり変わらないという結果が得られた。この結論に加えて、基準値の取り方を誤ると、精確な結果を再現しないこともわかった。そこで、本小節では誤りがちなエネルギーの算出方法を紹介する。

化合物毎のカットオフエネルギー

本計算では、Si, P, B, As, Ga を計算対象として第一原理計算を行った。カットオフエネルギーは default に設定した。その default のカットオフエネルギーは表 4.8 のように化合物毎に異なる。また、そのときのカットオフエネルギーは、高精度のパラメータが採用される。

表 4.8: Si と、化合物のカットオフエネルギー。

	Si	SiP	SiB	SiAs	SiGa
$E_{\text{cut}}[\text{eV}]$	245.345	270.000	318.606	245.345	282.697

誤った基準値の取り方

本計算では、SF-Si と SF-Si(dopant) のエネルギー差を計算し、積層欠陥エネルギーを算出した。そのとき、表 4.8 のパラメータを用いて計算を行った結果を図 4.14 に示す。例えば SiP の場合、Si の E_{cut} は 245.345 であるのに対して、SiP は 270.000 のためにお互いのカットオフエネルギーが異なる。VASP のエネルギーの絶対値はカットオフエネルギーに依存して変化することから、低カットオフと高カットオフとの計算結果に差異が生まれた。つまり、低カットオフで計算を行う場合、高速で精確な計算を行えるメリットがある一方で、基準値の取り方に注意する必要がある。基準値の取り方を間違えると精確な結果を得ることができない。

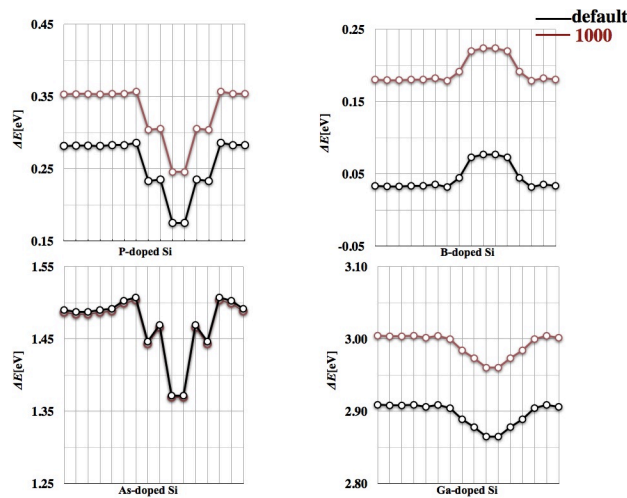


図 4.14: SF-Si(dopant) と SF-Si との構造エネルギー差の比較。黒色はカットオフエネルギーを default, 赤色は 101[eV] で行った計算結果。

第5章 総括

本研究はマグネシウム (Mg) 合金の組織生成の解明を目的として、第一原理計算を行った。第一原理計算には汎用ソフトである VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) を使用した。さらに、VASP のエネルギー精度へのカットオフエネルギーの影響を調べた。計算対象として半導体材料を用いた。

5.1 Mg 合金の長周期積層構造の第一原理計算

- (i) fcc, hcp 構造に溶質原子を置換して、これらの ΔE_{c-h} を算出すると、 ΔE_{c-h} は正の値をとった。溶質原子は LPSO 相中の c-site に濃化しているために、 ΔE_{c-h} は負の値をとることが期待されたが、この計算結果は実験結果と矛盾した。しかしながら、層中の Y の濃度 25[%] の場合は、 ΔE_{c-h} を減少させた。つまり、Y は Mg に囲まれている状態で安定化することが示唆された。
- (ii) 18R 構造の unit cell にドーパントを置換して構造エネルギーを計算し、安定位置を探索した。Zn と Y がともに c-site に置換した場合に安定化し、実験結果と整合した。また、単一置換よりも同時置換の方が安定化することがわかった。これは、溶質原子同士に相互作用が働いていることが示唆される。ところが、c-site に置換した場合のエネルギーと他のサイトに置換した場合のエネルギー差は 0.01[eV] と極めて小さく、この結果からは 18R 構造の安定性についての議論できない。
- (iii) 18R 構造の super cell にドーパントを置換して構造エネルギーを計算し、安定位置を探索した。単一置換した場合、Y が Zn に比べて、エネルギーを大きく下げる働きを示した。同時置換に関しては、Zn が積層欠陥部のとなりの h-site に、Y が積層欠陥部の c-site に置換した場合にエネルギーが最安定となった。第二近接に置換した場合よりも第一近接に置換した場合の方が安定化した。さらに、最安定のエネルギーと他のサイトとのエネルギー差は 0.15[eV] と unit cell と比較しても極めて大きくなった。つまり、Zn と Y はともに第一近接に位置し、かつ積層欠陥部の c-site に濃化するのではなく、それぞれ h,c-site に濃化する可能性が高いことを示唆した。

5.2 VASP のエネルギー精度へのカットオフエネルギーの影響

VASP の計算精度を支えるパラメータの 1 つにカットオフエネルギーがあるが、本研究室ではその値を高く設定すればするほど信頼性のある結果が得られると考えられてきた。ところが、先行研究においてカットオフエネルギーを高く設定しても実験値と整合しないという結果が得られた。そこで本研究では、VASP のエネルギー精度へのカットオフエネルギーの影響について調べた。計算対象として以下の半導体材料を用いた。

(i) 化合物半導体の積層欠陥エネルギーと構造エネルギー差.

低カットオフでエネルギーを計算したが, $E_{\text{cut}}=1000\text{eV}$ の結果をほぼ再現した. CdSe はどのカットオフエネルギーにおいても安定構造を再現しなかった. また, γ' と $\Delta E_{\text{WZ-ZB}}$ の相関も期待したほど強くなかった.

(ii) ドーパントを含んだ Si 結晶の積層欠陥エネルギー.

低カットオフでエネルギーを計算したが, $E_{\text{cut}}=1000\text{eV}$ の結果をほぼ再現した. また, Ga を置換した場合は実験値と矛盾した.

まとめ

VASP のエネルギーの絶対値はカットオフエネルギーに依存して変化することが判明した. これは, カットオフエネルギーを上げることによって一様に収束していくわけではないことを示唆している. カットオフエネルギーを低く設定し, 高速な計算を行った場合でも, 高いカットオフの計算と精度があまり変わらないという結果が得られた.

参考文献

- [1] 小原 久, マグネシウム合金の最近の動向 - マグネシウム合金の航空機器への利用 -, マグネシウム合金の成形加工技術の最前線, アルミニウムハンドブック第6版, 第639号, (2007).
- [2] 山崎倫昭, 泉尚吾, 河村能人, 長周期積層構造相を有するマグネシウム合金の機械的性質と腐食挙動.
- [3] S.Takeuchi, and K.Suzuki, Phys. Stat. Sol., (a)171(1999), 99-103.
- [4] 大島多恵, 化合物半導体の積層欠陥エネルギーの第一原理計算, (関西学院大学, 卒業論文, 2010) .
- [5] Y.Ohno, T.Taishi, Y.Tokumoto, J. Appl. Phys. 108(2010), 073514.
- [6] 戸賀瀬健介, 半導体材料の二次元欠陥の第一原理計算, (関西学院大学 修士論文 2011).
- [7] M.Matsuda, S.Ii, Y.Kawamura, Y.Ikuhara, M.Nishida, Materials Science and Engineering, A 393, (2005), 269-274.
- [8] 河村 能人, 新規な塑性加工強化メカニズムによる超高強度マグネシウム合金の開発, http://www.amada-f.or.jp/r_report/fttr/2010/14-kawamura.pdf.
- [9] 河村 能人, 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), 503-504.

謝辞

本研究を遂行するにあたり，終始多大なる有益なご指導およびご丁寧な助言を賜り，関西学院大学理工学部情報科学科 西谷滋人教授 に深く感謝するとともに心より御礼申し上げます。

また，常に有益なご助言を頂戴しました谷口僚氏，さらに関西学院大学理工学部情報科学科 西谷研究室に在籍しております皆様およびご卒業された先輩後輩の方々にも深く感謝の意を表します。心より御礼申し上げます。

最後になりましたが，6年間の大学生活，および研究活動を暖かく見守り，ご支援してくださった全ての皆様に心から深く感謝します。ありがとうございました。