

卒業論文

Mg 合金における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 西谷研究室
9515 白山 知穂里

2013年3月
指導教員 西谷 滋人 教授

概 要

Mg 合金は、その軽量性から電子情報機器の筐体や自動車部品への適用が進められており、そんな中 Long Period Stacking Order(LPSO 型) Mg 合金が発見された。また、実験的にその Mg 合金中の積層欠陥部に Zn, Y が濃化していると考えられる。

これまでの西谷研究室の研究グループの結果より、2H-Mg 中において、Zn, Y が同じ層の上に濃化した場合、そこへ積層欠陥が起こり、c サイトが形成され则认为られる。その際、活性化エネルギーも pure な Mg に比べて低いと认为られるが、計算を行っていなかった。そこで、本研究では Zn, Y が積層欠陥エネルギーに与える影響、また未解明である Zn, Y 間の相互作用、次に Zn, Y ペア同士の相互作用を調べた。

上記の3つの計算を行った結果、Zn, Y が濃化している層の方が pure な Mg の層に比べてすべりやすく、積層欠陥が起きやすいことが分かった。次に Mg 結晶中を拡散する Zn, Y ペアが、一旦 Zn, Y を含む積層欠陥部にトラップされると離脱しづらく、集中的に濃化することが分かった。

目次

第1章 序論	2
第2章 計算手法	6
第3章 計算結果及び議論	7
3.1 Zn, Y が積層欠陥エネルギーに与える影響	7
3.2 Mg 合金中における Zn, Y の安定位置	12
3.3 Mg 合金中における Zn, Y ペアの相互作用	14
第4章 総括	20
付録A	23
A.1 Mg の特性	23
A.2 LPSO 相	23
A.3 計算原理	26
A.3.1 第一原理計算	26
A.3.2 VASP	27
A.3.3 VESTA	28
A.4 計算データの所在	29

第1章 序論

Mg の特徴として、実用金属の中でも最も軽量であり、Si, Al, Fe に次いで 4 番目に豊富な金属である。特に海水中にも苦汁の主成分として多量に含まれており、日本国内においても十分に自給できる唯一の金属といえる。また生態適合性が高く、リサイクル性にも優れている。これらのことから Mg はグリーンイノベーションを引き起こす 21 世紀のキラーマテリアルと考えられており、世界各国が戦略材料に位置づけて研究開発を進めている [1]。

LPSO 相とは Mg 合金 ($\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$) で見出された。その後、Mg-Zn-Y 系に限らず、様々な合金系 (MgTMRE , $\text{TM}=\text{Zn}, \text{Cu}, \text{Ni}, \text{Co}$, $\text{RE}=\text{Y}, \text{Sm}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Gd}, \text{Tb}$) で LPSO 相が形成されることが徐々にわかってきた。また、Mg-Al-Gd 系の合金でも LPSO 相の形成が報告されている [2]。

図 1.1 では 2H-, 18R-Mg 合金 ($\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$) における (a) HAADF-STEM (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, 走査透過電子顕微鏡法) 像と、(b) 模式図をそれぞれ表している [3]。

図 1.1(a) で明るく映し出されている層は、図 1.1(b) の模式図に示されている c サイトに対応している。18R 構造では図 1.1(b) より、BABAB'C'ACACA'B'CBCBC'A' (A', B', C' はそれぞれ c サイトを表している) の 18 層が 1 周期となっており、h サイトと c サイトが規則的に積層されていることが確認出来る。この c サイトの層は積層欠陥部を表しており、6 層毎に積層欠陥が存在することが分かる。また、HAADF-STEM 像は重い原子を明るく映し出す特徴を持っており、各原子の原子量は Mg: 24.3, Zn: 65.4, Y: 88.9 である。このことから、図 1.1(a) では積層欠陥部に重い溶質原子である Zn, Y が濃化していると考えられる。

18R 構造形成の素過程として、(a) 積層欠陥の生成、および (b) Zn, Y ペアの規則化が考えられる。そこで、図 1.2 のような 2 つのシナリオが考えられる。

- (a) 2H-Mg があり、そこに積層欠陥が入る。その積層欠陥に不純物である Zn, Y が集まってくることにより、18R 構造が生成される。
- (b) 2H-Mg があり、そこに不純物である Zn, Y を入れる。すると、Zn, Y が一定のところに集まってきて、積層欠陥が出来て 18R 構造が生成される。

これまでに西谷研究室の山本、正木、坂本の研究では、基底状態において 2H 構造が再安定構造となった。その結果は、シナリオ (a) を棄却するものである。しかし有限温度効果を加味した飯久保らの計算によると、400K において 2H→18R への

相変態が見られ、アニーリング温度である 673K においては 18R が最安定構造となった。つまり実験環境の再現性の高い有限温度効果を加味した計算によると、先程とは一転してシナリオ (a) の妥当性を後押しするものとなっている。しかし、実験温度における両多形間のエネルギー差は 2.5 meV/atom と小さく、不純物間の相互作用エネルギーを無視出来る程とは考えにくい。

そこでこれまでの西谷研究室の研究グループではシナリオ (b) 検証の為、Zn, Y を 2H-Mg 中に置換して、Zn, Y の相互作用を観察した。その結果、Zn, Y は第一近接にくと安定であるということが分かり、その中でも特に Zn, Y が同一層上に配置するのが最も安定となった。次に Y を c サイトに置換し、その Y の第一近接に Zn を配置 (c 層に隣接する h 層) し、もう 1 ペアとの相互作用を調べた。しかし、この結果はシナリオ (b) の妥当性を説明するものではなかった。

そこで 1 つ目の計算で、Zn, Y が濃化した層を境に、2H-Mg 格子を $[1 \bar{1} 0 0]$ 方向にずらし、積層欠陥エネルギーを調べた。

また、未解明である Zn, Y の置換位置を探る為、積層欠陥を含む Mg 結晶中の格子位置に Zn, Y を各々 1 原子ずつ置換し、その安定位置を調べた。

次に置換する Zn, Y の個数を増やし、各々の相互作用を観察することで、シナリオ (b) の妥当性を検証した。

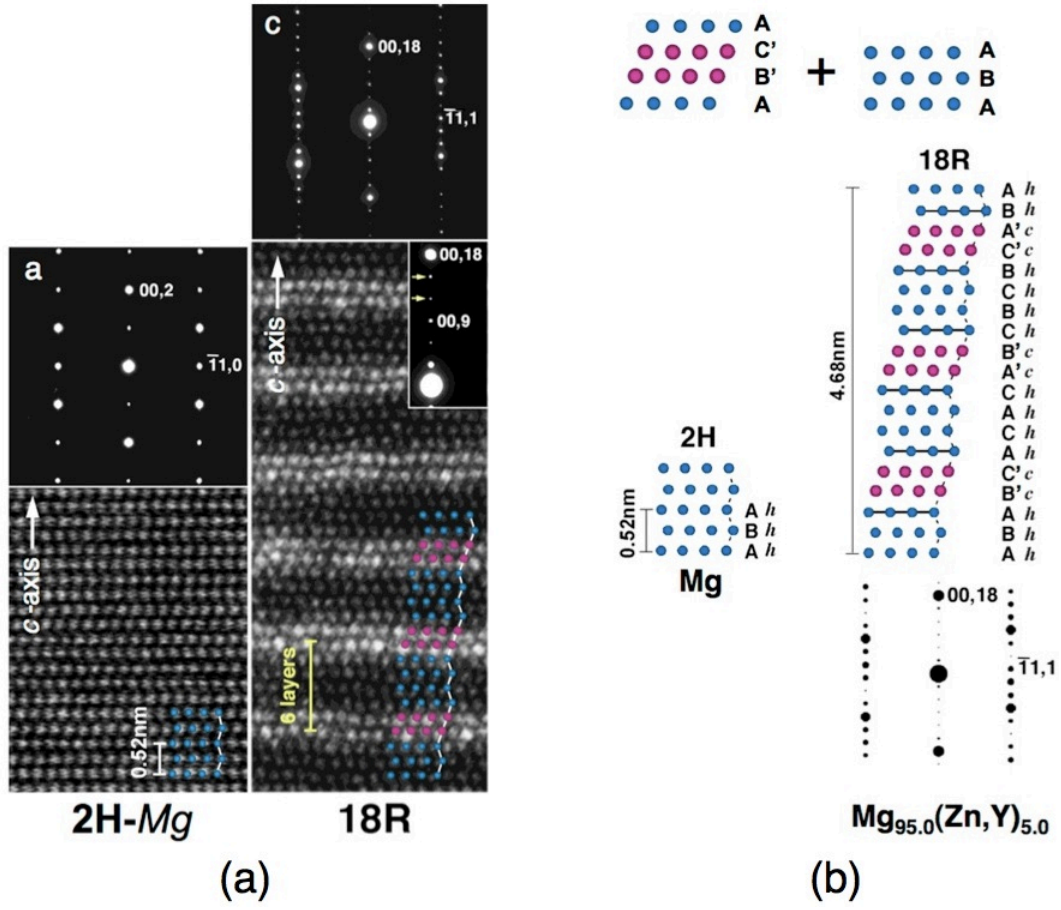


図 1.1: 2H- , 18R-Mg 合金 ($\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$) の (a) HAADF-STEM 像 , (b) (a) の模式図 [3] .

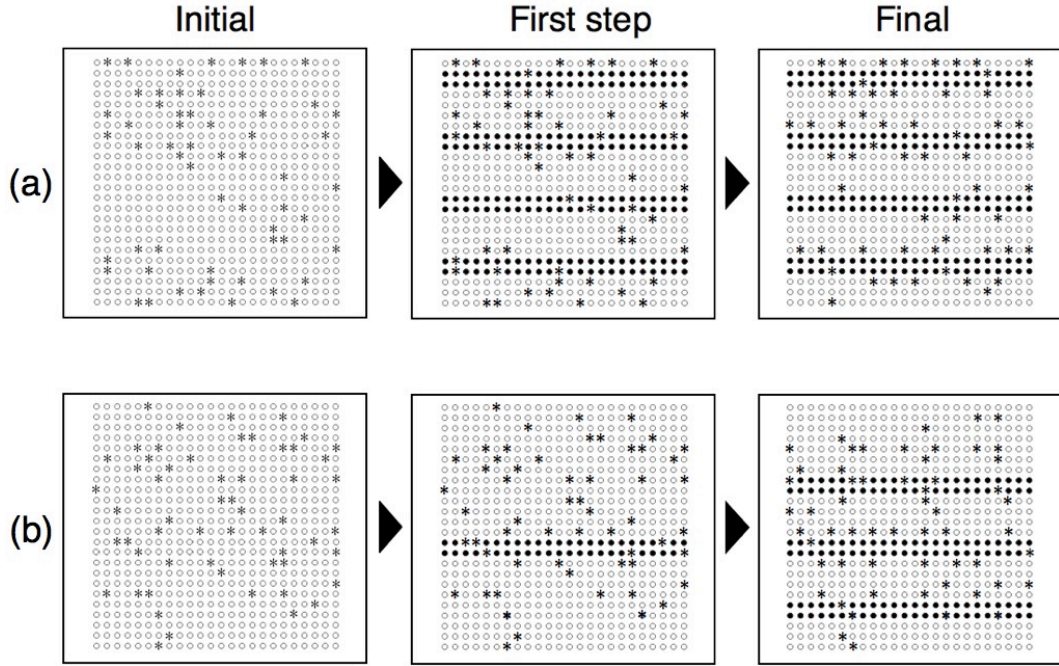


図 1.2: 18R 構造の生成機構として 2 つのシナリオ, (a) 積層欠陥が先行する, (b) 溶質原子の規則化が先行する, が考えられる [4] .

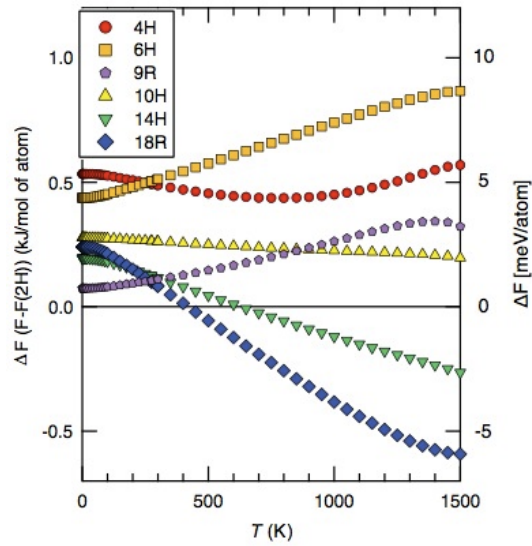


図 1.3: 2H 構造を基準とした LPSO 相におけるヘルムホルツの自由エネルギーの温度依存性 [5] .

第2章 計算手法

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 calculation) を用いて，シミュレーションで参考にするエネルギーの計算を行った．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・擬ポテンシャル法電子構造プログラムを使用する．また，計算に用いる原子モデルの構築には，原子モデル構築ソフト VESTA を使用する．

VASP とは，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 [6]．交換相関相互作用には，GGA PBE を用いた．擬ポテンシャル法には，PAW(Projector Augmented Wave) 法を用いた．

本研究では，全ての計算においてエネルギーの収束条件は 10^{-5} eV，フォースの収束条件は -0.02 eV/Å² を用いた．K 点は Monkhorst-Pack 法を用いてサンプリングを行い，実際の値は各々の計算により異なっているので各章で後述する．計算モデルにおいても上記と同様に後述する．

第3章 計算結果及び議論

本研究では Zn, Y が積層欠陥エネルギーに与える影響, また未解明である Zn, Y 間の相互作用, 次に Zn, Y ペア同士の相互作用を調べた.

3.1 Zn, Y が積層欠陥エネルギーに与える影響

研究を行い求めた結果が正しいかどうかを判断する為に, 以下の図の結果と見比べて結論を出す. 図 3.1(a) は 2H のユニットセルと $[0001]$ 方向に隣接する Mg 原子 1 個を表したモデルである. 図 3.1(b) は (a) の 1 番上の原子を動かした時の, Energy の等高線 (エネルギーの配置依存性) を示している. 通常, その原子は図 3.1(b) の A の位置に配置すると最も安定となる. 一方, 図 3.1(b) の B の位置に配置した場合, 最も安定となる A より 0.4 eV 程値が高くなり, 最も不安定になる.

図 3.2 は, 横軸が原子をスライドさせる距離, 縦軸は積層欠陥エネルギーを表しており, 原子をスライドさせた時の積層欠陥エネルギーの値の変化を示している. $s = 0.9 \sim 1.1$ はスケール係数 (格子定数の倍率) を表している. $s = 1.0$ の時, 基底状態における最安定構造を示す. これによると, 結晶が膨張する (スケール係数が大きくなる) 程, 積層欠陥エネルギーの活性化エネルギーが低くなる. したがって, 熱膨張や Mg より原子半径が大きい不純物原子の混入によって結晶が膨張した場合, 積層欠陥がおきやすくなると考えられる.

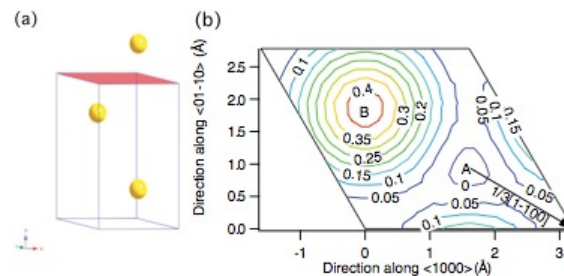


図 3.1: (a) 2H のユニットセルと $[0001]$ 方向に隣接する Mg 原子 1 個を表したモデル, (b) (a) における $[0001]$ 方向に隣接する Mg 原子 1 個の配置別によるエネルギーの等高線 [5].

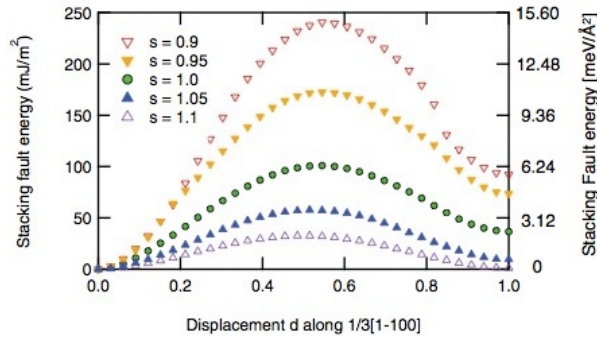


図 3.2: 積層欠陥エネルギーのベクトル d ($d = 1/3[1\bar{1}00]$ に沿って ABA から ABC に移動する変形経路) 依存性 [5] .

これまでの西谷研究室の研究グループの計算結果から, Zn, Y は 18R-Mg の積層欠陥部である c サイトに濃化しやすいことが知られている. したがって, 2H-Mg 中において, Zn, Y が同じ層の上に濃化した場合, そこへ積層欠陥が起こり, c サイトが形成されると考えられる. また, その際の活性化エネルギーも pure な Mg に比べて低いと考えられる.

そこで, Zn, Y が濃化した層を境に, 2H-Mg 格子を $[1\bar{1}00]$ 方向にずらし, 積層欠陥エネルギーを調べた.

図 3.3(a),(b) は, 本節で用いた計算モデルを模式的に表しており, 積層欠陥同士との相互作用を抑える為に 2H 構造を $2 \times 2 \times 9$ に拡張し, c 軸方向に 18 層のモデル (72 原子) を用いた. 図 3.3(a) は pure Mg の模式図を表しており, 図 3.3(b) は pure Mg に Zn, Y をそれぞれ 9 層目に置換した.

図 3.4 は図 3.3(b) における積層欠陥部の 9 層, 10 層を $[0001]$ 方向から見た模式図である. 点線は積層欠陥部を表しており, そこに隣接する層が c 層となる. 実線は Mg 100% の h 層を表している. また, 1 層あたりの原子数は 4 原子であり, 図 3.1(b) は Zn, Y を同一層上に入れているので, その層の不純物濃度は 50% となる. 計算を行う際は, $[1\bar{1}00]$ 方向にずらしていき, 原子を z 軸方向にのみ内部緩和させ, 加えて外部緩和も考慮して計算を行っている. この際, x 軸方向と y 軸方向にも x 軸方向と同様に内部緩和, 外部緩和を行ってしまうと, 原子が安定な位置に戻ろうとしてしまう. その為, 少しずつずらしていき値を求めたいが, 原子が元の位置に戻ってしまう為に値を求められない. それゆえに, z 軸方向にのみ内部緩和を行った. 図 3.3(a),(b) の積層欠陥エネルギーを求め, 比較した.

また, 図 3.3(a),(b) の第一原理計算の計算条件として, cut of Energy は 300 eV, KPOINTS は $9 \times 9 \times 1$ (Auto 50) を使用している.

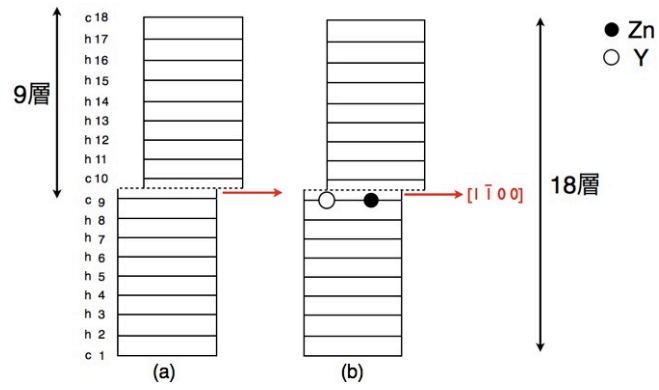


図 3.3: (a) pure Mg の模式図 , (b) pure Mg に Zn , Y を入れた模式図 .

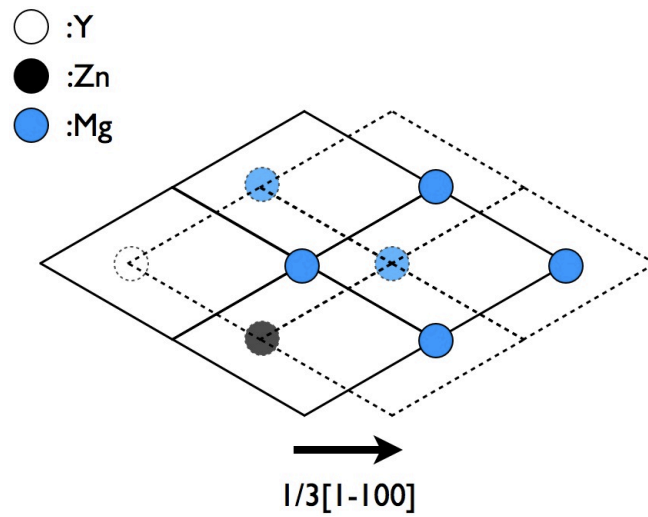


図 3.4: 図 3.3(b) を $[0001]$ 方向から見た模式図 .

計算を行った結果として、図 3.5 は積層欠陥エネルギーを表しており、(a) は $[1\bar{1}00]$ 方向にズラした場合、(b) は $[10\bar{1}0]$ 方向にズラした場合である。

積層欠陥エネルギーのピークは各々、図 3.5(a) では Mg_{72} が $5.83 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ 、 $Mg_{70}Zn_1Y_1$ が $2.09 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ 、図 3.5(b) では Mg_{72} が $28.32 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ 、 $Mg_{70}Zn_1Y_1$ が $16.0 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ である。図 3.5(a) を比べると $Mg_{70}Zn_1Y_1$ が $3.74 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ 、図 3.5(b) を比べると $Mg_{70}Zn_1Y_1$ が $12.32 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ 低くなった。図 3.5(a)、(b) の両方において、 $Mg_{70}Zn_1Y_1$ (図 3.3(b)) が全体的に低い値を取り、 Mg_{72} (図 3.3(a)) より安定になることが分かった。

図 3.6(a)、(b) を比較すると、図 3.6(b) の $[10\bar{1}0]$ 方向に動かす方が値が大きくなるので、図 3.6(a) の $[1\bar{1}00]$ 方向にズレやすいと考えられる。

上記の記述より、飯久保らの結果では層間距離が広くなったらずれやすくなることを示唆している。

飯久保らの結果と我々の計算結果を比べてみると、図 3.2 の $s = 1.0$ のピーク (1 番値が大きい) の値が約 $6.0 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ 、横軸が 1.0 の時の値が約 $3.0 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ となった。結論として、図 3.3(a) の Mg_{72} ではピークの値が約 $5.8 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ 、横軸 1.0 の時の値が約 $2.5 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ となり、各々が似通った値を取っている。以上の点より、飯久保らの結果と整合しているといえる。本研究の結果として、図 3.5(a) を比べると $Mg_{70}Zn_1Y_1$ が Mg_{72} より $3.74 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ 程、低い値を取った。図 3.6(a)、(b) より (a) の $[1\bar{1}00]$ 方向にずらしていく方が、 Mg_{72} 、 $Mg_{70}Zn_1Y_1$ 各々において小さい値となった。ということは、Zn、Y が濃化している層の方が pure な Mg の層に比べずべりやすく、積層欠陥が起きやすいことが分かった。

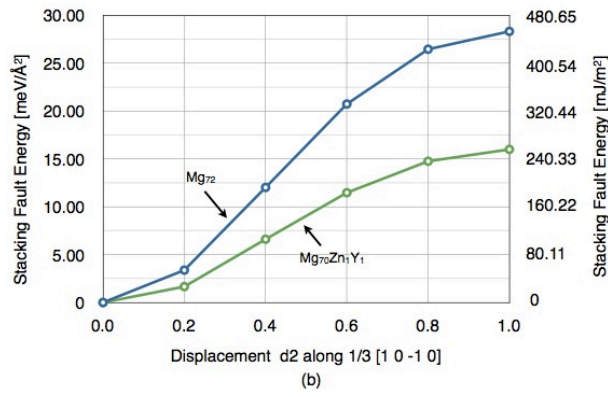
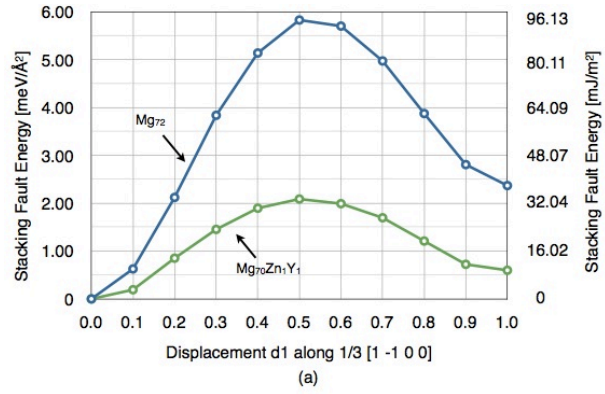


図 3.5: (a) Mg_{72} (図 3.3(a)) , $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_1\text{Y}_1$ (図 3.3(b)) におけるの積層欠陥エネルギーのベクトル d_1 ($d_1 = 1/3 [1 -1 0 0]$ に沿って ABA から ABC に移動する変形経路) 方向で比較し, (b) Mg_{72} (図 3.3(a)) , $\text{Mg}_{70}\text{Zn}_1\text{Y}_1$ (図 3.3(b)) におけるの積層欠陥エネルギーのベクトル d_2 ($d_2 = 1/3 [1 0 -1 0]$ に沿って ABA から ABC に移動する変形経路) 方向で比較した.

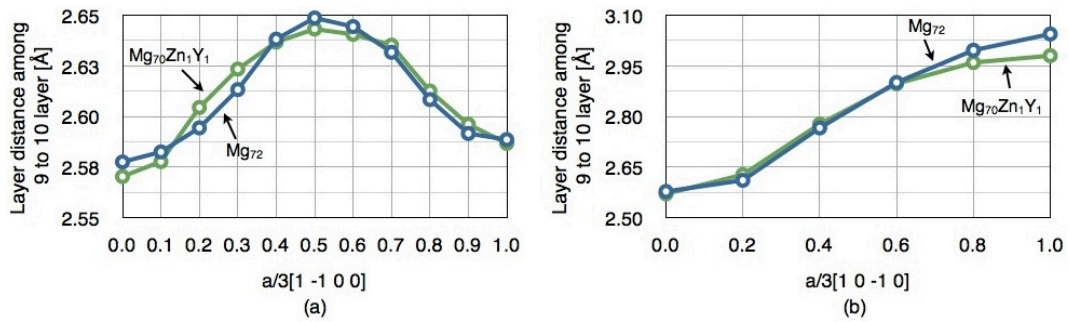


図 3.6: (a) 図 3.3 の (a) , (b) の層間距離を $[1 -1 0 0]$ 方向で比較し, (b) 図 3.3 の (a) , (b) の層間距離を $[1 -1 0 0]$ 方向で比較した.

3.2 Mg 合金中における Zn , Y の安定位置

これまでの計算から , Zn , Y は 18R-Mg の積層欠陥部である c サイトに濃化しやすいことが知られているが , 積層欠陥部での Zn , Y の置換位置は未解明である . そこで , 積層欠陥を含む Mg 結晶中の格子位置に Zn , Y を各々 1 原子ずつ置換し , その安定位置を調べる .

図 3.7 は 2H 構造を $2 \times 2 \times 9$ に拡張し , 積層欠陥を 2 枚導入した c 軸方向に 18 層取ったモデル (72 原子) を模式的に表している . 図 3.3(b) と同様に積層欠陥同士の相互作用を抑えるために , 互いの距離を 9 層という十分な距離を取っている . 点線は積層欠陥部に隣接する c 層を表しており , 実線は Mg 100% の h 層を表している . また , 1 層あたりの原子数は 4 原子であり , Zn , Y が同一層上に置換されているとき , その層の不純物濃度は 50% , また異層に置換した場合は , 各々の層の不純物濃度は 25% となる . 各々の計算において , 内部緩和と外部緩和を考慮して計算を行い , 系のエネルギーを求めた . 図 3.7 の第一原理計算の計算条件として , cut of Energy は 300 eV , KPOINTS は $9 \times 9 \times 1$ (Auto 50) を使用している . Zn , Y ペアの入れ方は表 3.1 に示した .

図 3.7 の各モデルにおける系のエネルギーを図 3.8 に示した . 横軸は Zn , Y の置換位置を表しており , 縦軸は系のエネルギーを表している . 全体的に同じ層に Zn , Y を入れたモデルのエネルギーの値が低くなった . Y が Zn より 1 層上にくるように入れた場合と , Zn が Y より 1 層上にくるように入れた場合を比較してみると , 値はほぼ変わらない . (e) Zn:9 層 , Y:10 層 , (i) Zn:10 層 , Y:9 層 は対称性を考慮すると同じモデルになるので同じ値を取った . (a) ~ (l) のモデルの中で (b) Zn:8 層 , Y:8 層が 最安定となり , 次いで (a) Zn:9 層 , Y:9 層が安定となった . しかし , 両モデルのエネルギー差は約 5 meV 程と , 微小である .

図 1.1 の HAADF-STEM 像 (重い原子を明るく映し出す特徴を持っている) から , 積層欠陥部に Zn , Y が濃化し , かつ c サイトの層は特に明るく映っている . このことから , c サイトには Y , c サイトに隣接する h サイトに Zn が濃化すると考えられる . しかし本計算結果では , Zn と Y は同一層状に濃化した方が安定となった . また c サイト ((a) Zn:9 層 , Y:9 層) よりもそれに隣接する h サイト ((b) Zn:8 層 , Y:8 層) の方が安定となった . しかし先述したとおり , それらのエネルギー差は約 5 meV 程と微小であり , 熱的なエネルギーのゆらぎ等によって , (a) Zn:9 層 , Y:9 層に拡散することもあると考えられる .

表 3.1: Zn, Y ペアの入れ方 .

同一層	異層 (Y が上にくる場合)	異層 (Zn が上にくる場合)
(a) Zn:9 層 , Y:9 層	(e) Zn:9 層 , Y:10 層	(i) Zn:10 層 , Y:9 層
(b) Zn:8 層 , Y:8 層	(f) Zn:8 層 , Y:9 層	(j) Zn:9 層 , Y:8 層
(c) Zn:7 層 , Y:7 層	(g) Zn:7 層 , Y:8 層	(k) Zn:8 層 , Y:7 層
(d) Zn:6 層 , Y:6 層	(h) Zn:6 層 , Y:7 層	(l) Zn:7 層 , Y:6 層

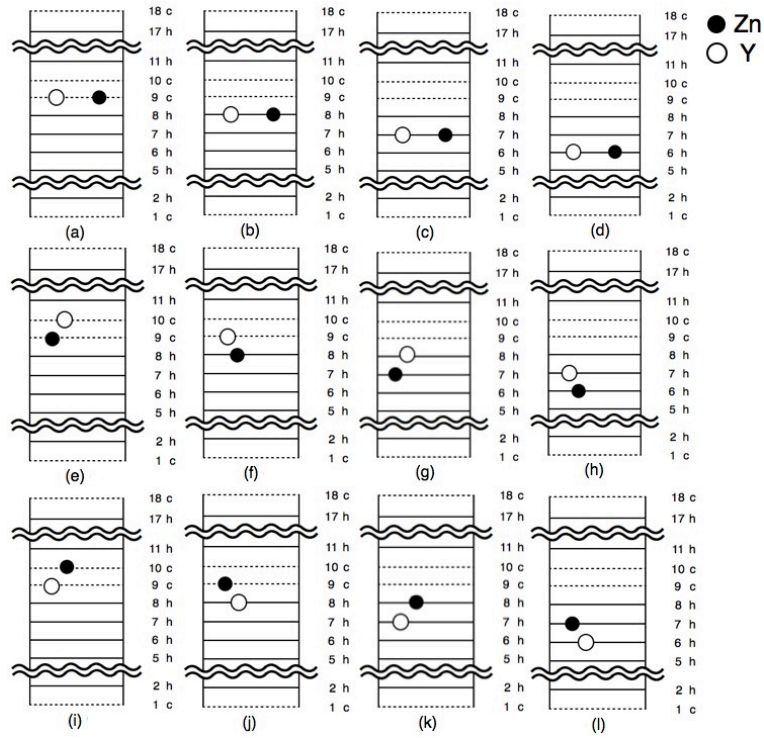


図 3.7: Zn, Y の置換位置を示した模式図 .

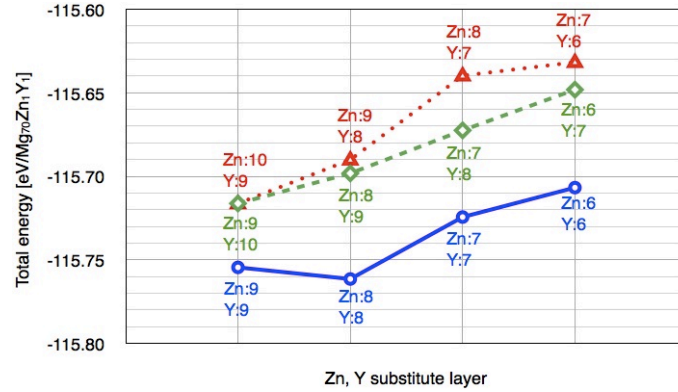


図 3.8: (a) ~ (l) のそれぞれの系のエネルギー。

3.3 Mg 合金中における Zn, Y ペアの相互作用

前節の計算結果より, 1 個の Zn, Y ペアの安定な置換位置が分かった. 今回の計算では, 2 個の Zn, Y ペアを置換する. 前節の結果をふまえて, 1 個目の Zn, Y ペアの置換位置は図 3.7 の (a), (b) とする. そして, 2 個目の Zn, Y ペアの置換位置を確認する為, Zn, Y ペアを 2 ペア置換しエネルギーの安定性を調べる.

図 3.9, 図 3.10 は積層欠陥を含む c 軸方向に 22 層取ったモデル (88 原子) を模式的に表している. 点線は積層欠陥部に隣接する c 層を表しており, 実線は Mg 100% の h 層を表している. 積層欠陥を 2 枚入れ, そこに Zn, Y ペアを 2 ペア置換し, 内部緩和と外部緩和を考慮して計算を行う.

Zn, Y の 2 個のペアのうち 1 個のペアは, 図 3.8 の結果で安定となった図 3.7(b) Zn:8 層, Y:8 層, (a) Zn:9 層, Y:9 層に各々置換する. その後, 残りの 1 ペアを 6 層 ~ 14 層の間で様々な位置に置換する. しかし, 図 3.7 では 18 層のモデルで計算を行っていたが, 図 3.9, 図 3.10 では Zn, Y ペアを 2 個入れる為, 積層欠陥同士の相互作用の影響を受けないように間に 9 層をとり, 計 22 層のモデルで計算を行う. その為, 図 3.7(b) Zn:8 層, Y:8 層の位置は Zn:10 層, Y:10 層, 図 3.7(a) Zn:9 層, Y:9 層の位置は Zn:11 層, Y:11 層となる. 図 3.9, 図 3.10 の各々の計算において系のエネルギーを求めた.

なお, 計算を行っていく中で, 図 3.10(a) のみ構造最適化の過程でモデルがくずれ, C 軸にあるはずの原子がすべて A 軸まで移動してしまった. その為, 積層欠陥である 11 層, 12 層の上下 2 層 (9 層 ~ 14 層) に位置する原子を先に緩和させ, 残りの原子を固定して計算を行った. そして, 計算結果が収束したところで, 先ほどとは逆の操作 (1 ~ 14 層: 固定, 1 ~ 8 層, 15 ~ 22 層: 緩和) を行い, 系のエネルギーを求めた. このような手順で構造最適化を行った.

また, 図 3.9(c) と図 3.10(c) において, KPOINTS を $9 \times 9 \times 1$ (Auto 50) で計

算を行い，3日を経過しても収束の目処が立たなかった．その為，短い計算時間で格子緩和を行う為に，K 点を少なくして計算を行った．この少ない K 点 ($3 \times 3 \times 1$) で計算を行い，エネルギーが収束したところで，他の計算と計算条件を揃える為に，元の K 点 ($9 \times 9 \times 1$ (Auto 50)) に戻して系のエネルギーを求めた．

最終的な第一原理計算の計算条件として，cut of Energy は 300 eV，KPOINTS は $9 \times 9 \times 1$ (Auto 50) を使用している．Zn，Y の 2 個のペアの入れ方は表 3.2 に示した．

図 3.9，図 3.10 の各モデルにおける系のエネルギーを図 3.11，図 3.12 にそれぞれ示した．横軸は Zn，Y の置換位置を表しており，縦軸は系のエネルギーを表している．

図 3.11，図 3.12 の各々において，Zn:10 層，Y:10 層 と Zn:11 層，Y:11 層に置換したモデル (図 3.10 (c)) が最安定となった．この結果は，図 3.11 の Zn:10 層，Y:11 層 と Zn:10 層，Y:12 層 の系のエネルギー差は，700 meV と熱ゆらぎによるエネルギーのゆらぎに比べて大きいと考えられる．

図 3.11 と 図 3.12 で 安定となった上位 3 番目までの組み合わせは，Zn:10 層，Y:10 層 と Zn:11 層，Y:11 層 (図 3.10 (c))，Zn:10 層，Y:10 層 と Zn:9 層，Y:9 層 (図 3.9 (e))，Zn:11 層，Y:11 層 と Zn:12 層，Y:12 層 (図 3.10 (a)) であった．この上位 3 番目までに共通しているのが，2 ペアの間には 1 層も (Mg の層) 挟まないということである．これより，Zn，Y ペアは固まって存在していると安定であるということが分かった．

次に安定なのは Zn:10 層，Y:10 層 と Zn:10 層，Y:10 層 (図 3.9 (d))，Zn:11 層，Y:11 層 と Zn:11 層，Y:11 層 (図 3.10 (b)) で同一層に置換したモデルが安定となった．

最も不安定となった 3 番目までの組み合わせが Zn:10 層，Y:10 層 と Zn:12 層，Y:12 層 (図 3.9 (c))，Zn:10 層，Y:10 層 と Zn:8 層，Y:8 層 (図 3.9 (f))，Zn:11 層，Y:11 層 と Zn:9 層，Y:9 層 (図 3.10 (d)) である．この 3 個の組み合わせに共通し

表 3.2: Zn，Y の 2 個のペアの入れ方．

1 個のペアを 10 層に配置 (図 3.9)	1 個のペアを 11 層に配置 (図 3.10)
(a) 10 層，14 層	(a) 11 層，12 層
(b) 10 層，13 層	(b) 11 層，11 層
(c) 10 層，12 層	(c) 11 層，10 層
(d) 10 層，10 層	(d) 11 層，9 層
(e) 10 層，9 層	(e) 11 層，8 層
(f) 10 層，8 層	(f) 11 層，7 層
(g) 10 層，7 層	
(h) 10 層，6 層	

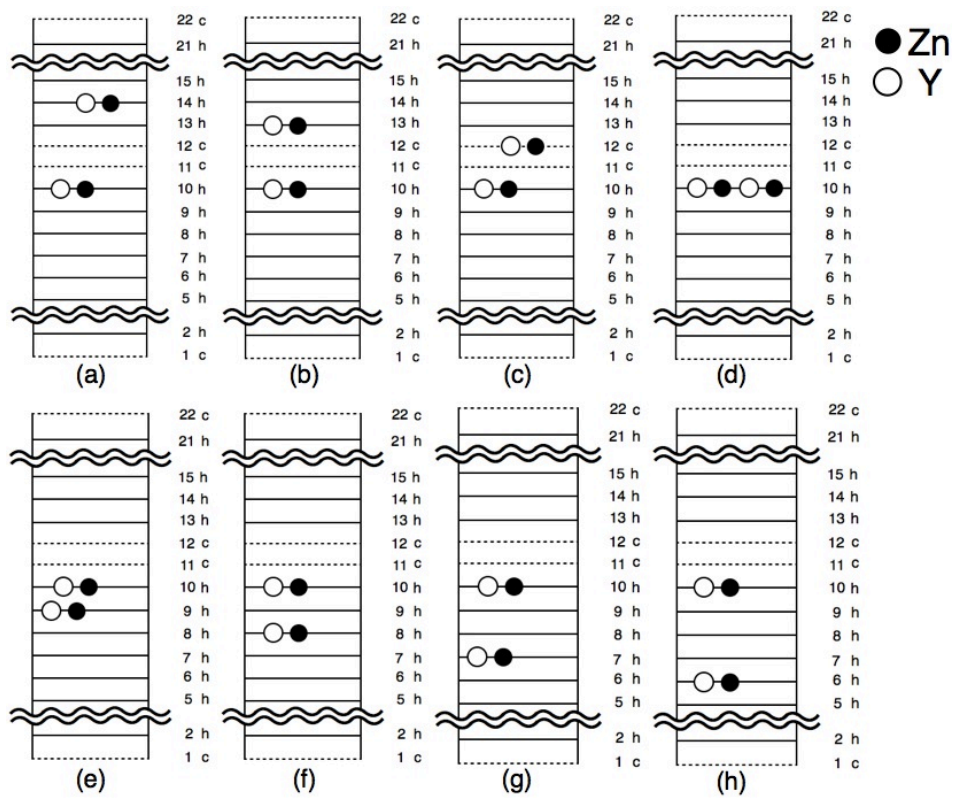


図 3.9: 2 個の Zn, Y ペアのうち 1 ペアを Zn:10 層, Y:10 層, もう 1 ペアを 6 ~ 14 層に置換した模式図 .

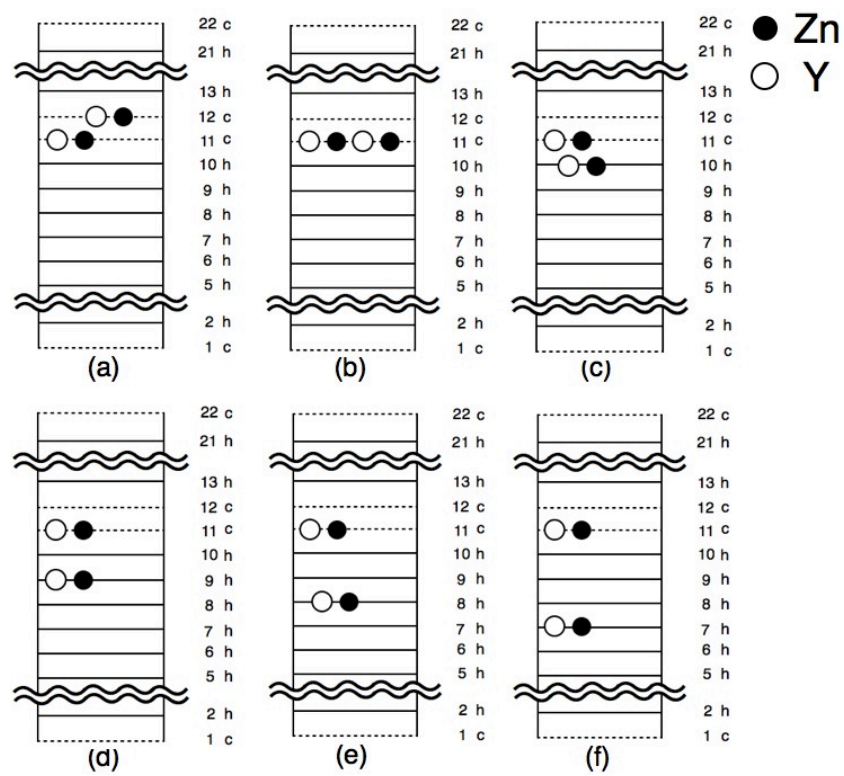


図 3.10: 2 個の Zn, Y ペアのうち 1 ペアを Zn:11 層, Y:11 層, もう 1 ペアを 7~12 層に置換した模式図.

ているのが，2 ペアの間 に 1 層挟んでいるということである．したがって，2 個のペアの間 に 1 層挟むのであれば，2 層や 3 層を挟む方が安定となった．

図 3.11，図 3.12 より，Zn:10 層，Y:10 層と Zn:11 層，Y:11 層に置換したモデル (図 3.10 (c)) が最安定となった．この結果は，前節の計算結果で安定となった 2 個の層に置換した場合が最安定になるといえる．

上記の結論より，2 ペアの間 に 1 層も挟まない組み合わせ，2 ペアの間 に 1 層挟む組み合わせ，2 ペアが同一層の組み合わせ，2 ペアの間 に 2 層以上挟む組み合わせという 4 個のグループに分類することが出来る．そうすると，最安定なのが 2 ペアの間 に 1 層も挟まない組み合わせで，次に安定となるのが，2 ペアが同一層の組み合わせである．1 番不安定になるのが，2 ペアの間 に 1 層挟む組み合わせである．もし 2 ペアの間 に 1 層挟むのであれば 2 ペアの間 に 2 層以上挟む組み合わせの方が安定となることが分かった．

以上より，安定となるのは Zn，Y ペアが固まって存在している場合であることが分かった．これは，図 3.11 の Zn:10 層，Y:11 層 と Zn:10 層，Y:12 層 の系のエネルギー差は 700 meV と大きく，熱的ゆらぎでも越えられない値である．つまり，Mg 結晶中を拡散する Zn，Y ペアが一旦，Zn，Y を含む積層欠陥部にトラップされると離脱しづらく，集中的に濃化することを示唆している．

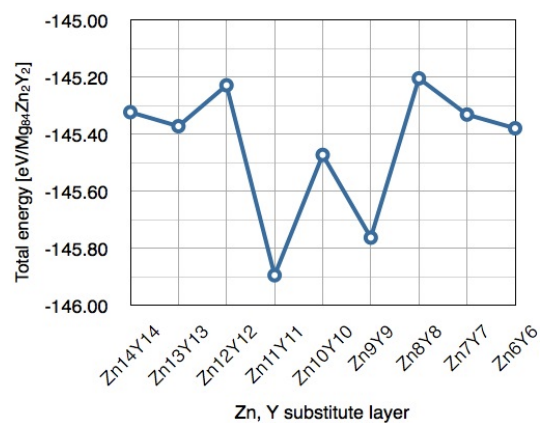


図 3.11: 図 3.9(a) ~ (h) のそれぞれの系のエネルギー (1 個のペアを Zn:10 層, Y:10 層に置換) .

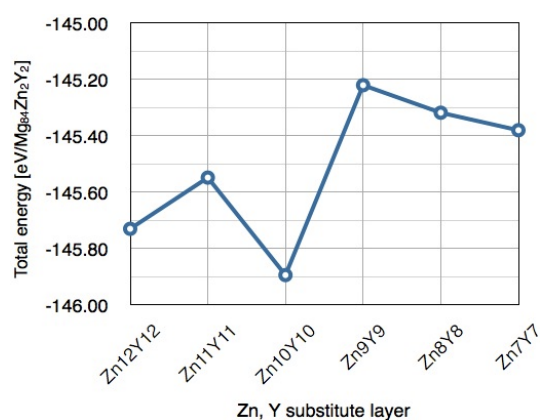


図 3.12: 図 3.10(a) ~ (f) のそれぞれの系のエネルギー (1 個のペアを Zn:11 層, Y:11 層に置換) .

第4章 総括

これまでの西谷研究室の研究グループの結果より，2H-Mg 中において，Zn，Y が同じ層の上に濃化した場合，そこへ積層欠陥が起こり，c サイトが形成されると考えられる．その際，活性化エネルギーも pure な Mg に比べて低いと考えられるが，計算を行っていなかった．そこで本研究では，1 つ目の計算として Zn，Y が濃化した層を境に，2H-Mg 格子を $[1\bar{1}00]$ 方向にずらし，積層欠陥エネルギーを調べた．その結果，Zn，Y が固溶している層は純粋な Mg の層より $3.74 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ 程，低い値を取った．つまり，Zn，Y が濃化している層の方が pure な Mg の層に比べすべりやすく，積層欠陥が起きやすいことが分かった．

また，未解明である Zn，Y の置換位置を探る為，積層欠陥を含む Mg 結晶中の格子位置に Zn，Y を各々1原子ずつ置換し，その安定性を調べた．HAADF-STEM 像から，積層欠陥部に Zn，Y が濃化し，かつ c サイトの層は特に明るく映っている．このことから，c サイトには Y，c サイトに隣接する h サイトに Zn が濃化すると考えられる．しかし，計算結果より Zn と Y は同一層状に濃化した方が安定となった．また c サイト (Zn:9 層，Y:9 層) よりもそれに隣接する h サイト (Zn:8 層，Y:8 層) の方が安定となった．しかし，それらのエネルギー差は約 5 meV 程と微小であり，熱的なエネルギーのゆらぎ等によって，Zn:9 層，Y:9 層に拡散することもあると考えられる．

次に，2 個の Zn，Y ペアを置換し各々の相互作用を観察しエネルギーの安定性を調べた．その際，2 ペアの間に 1 層も挟まない組み合わせ，2 ペアの間に 1 層挟む組み合わせ，2 ペアが同一層の組み合わせ，2 ペアの間に 2 層以上挟む組み合わせという 4 個のグループに分類することが出来る．結果として，2 ペアの間に 1 層も挟まない組み合わせ，2 ペアが同一層の組み合わせ，2 ペアの間に 2 層以上挟む組み合わせ，2 ペアの間に 1 層挟む組み合わせの順に安定となった．以上より，安定となるのは Zn，Y ペアが固まって存在している場合であることが分かった．これは，Zn:10 層，Y:11 層 と Zn:10 層，Y:12 層 の系のエネルギー差は 700 meV と大きく，熱的ゆらぎでも越えられない値である．つまり，Mg 結晶中を拡散する Zn，Y ペアが，一旦 Zn，Y を含む積層欠陥部にトラップされると離脱しづらく，集中的に濃化することを示唆している．

本研究では Zn，Y を 1 つのペアとして，Mg 中に 2 ペアを濃化させ，そのペア間の相互作用を検証した．しかし，考えられる構成を本論で全て網羅したわけではない．今後，さらに他の構成においてペア間の相互作用を調べ，両原子の拡散挙動を明らかにする必要がある．

参考文献

- [1] 河村能人,「新規な塑性加工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, (2013/2/15 アクセス) .
- [2] 正木佳宏,「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」, 関西学院大学, 修士論文 (2012) .
- [3] E.Abe , A.Ono , T.Itoi , M.Yamasaki and Y.Kawamura , "Polytypes of long-period stacking structures synchronized with chemical order in a dilute Mg-Zn-Y alloy , " Philosophical Magazine Letters 91 (2011): 10 .
- [4] Yosuke Yamamoto , Yuichi Sakamoto , Yoshihiro Masaki and Shigeto R. Nishitani , "First Principles Calculations of Solute Ordering in Mg-Zn-Y Alloys , " Materials Transactions, in press.
- [5] Satoshi Iikubo , Kensuke Matsuda and Hiroshi Ohtani , "Phase stability of long-period stacking structures in Mg-Y-Zn: A first-principles study , " PHYSICAL REVIEW B 86 (2012): 054105 .
- [6] 西谷滋人, 西谷研究室 2011 年度在籍生,「はじめての VASP 原理から使用方, 適用例まで」, (2011) .
- [7] 鈴木秀次,「転位論入門」, 株式会社アグネ (1967) .

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，情報科学科西谷滋人教授に深く感謝致します．また，日常の議論を通じて多くの知識や助言を頂いた西谷研究室の皆様にも，この場を借りて深く御礼申し上げます．

付 録 A

A.1 Mg の特性

次に、物理的特性、機械的特性、化学的・電気的特性の 3 種類の特性がある。1 つ目に物理的特性として、表 A.1 に金属材料の特性比較を示す。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 と Al とほぼ同程度である。

2 つ目に機械的特性として、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。

3 つ目に化学的・電気的的特性として、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。

表 A.1: 金属材料の特性比較 [2]。

金属名	密度 (Mg/m ³)	融点 ()	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

A.2 LPSO 相

結晶構造

結晶は多様な結晶構造を持つ。単体の Mg の場合、六方最密充填構造 (hexagonal close-packed structure, hcp 構造) の層が 2 つ重なることで 1 周期とする 2H の積

層欠陥構造でエネルギー的に安定となる．最密充填構造には六方最密充填構造の他に面心立方格子構造（face-centered-cubic, fcc 構造）がある．これらの構造は結晶構造のうちどれだけの割合を原子が占めているかを表す値である空間充填率が等しい．hcp 構造, fcc 構造の違いは最密面の積み方, つまり積層順序に違いがある．図 A.1 に hcp 構造, fcc 構造のモデルを示す．

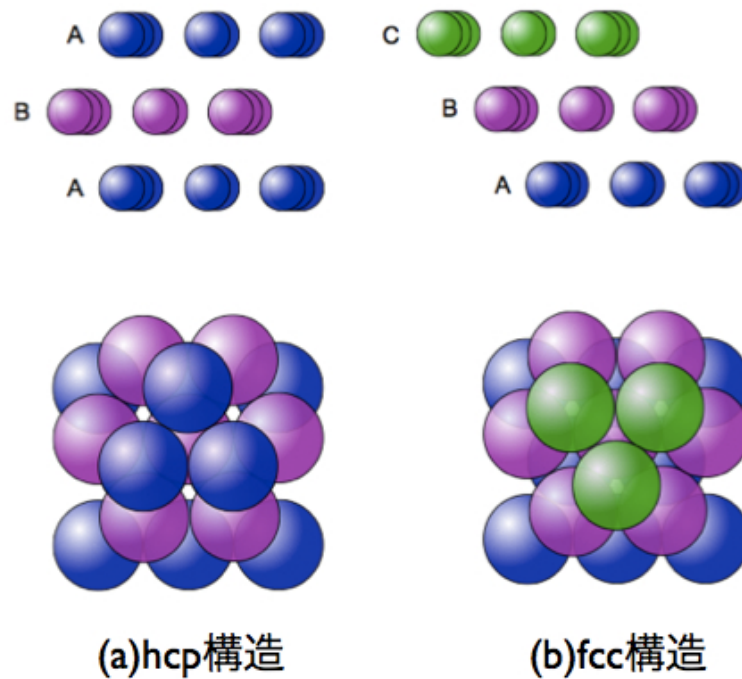


図 A.1: hcp 構造と fcc 構造．

結晶の塑性変形

結晶の塑性変形の多くは, ある結晶面において特定の方向に, とある量だけずべることで起こる．この原子がずべる面は, すべり面と呼ばれ, すべり面は最密面であることが多い．その理由として, 最密面は原子間の距離が短く, 互いに強く結合しているため, 変形しにくいことが挙げられる．結晶面の上下が一斉にずべるには, 非常に大きな応力が必要とされるため, 実際の塑性変形は, すべり面上を原子が局所的にずれることで起こる．このとき原子がずれた領域とまだずれていない領域の境界線が, 転位として存在する．転位の変位はバーガース・ベクトルで定義されており, バーガース・ベクトルがすべり面上において隣接原子間を結ぶベクトルと一致する転位を完全転位と呼ぶ．またバーガース・ベクトルが隣接原子間を結ぶベクトルと一致しない転位を部分転位 (partial dislocation) と呼ぶ [7] ．

図 A.2 に最密面とバーガス・ベクトルを示した．B から B となるベクトルは完全転位のバーガス・ベクトル，B から C，または C から B となるベクトルは部分転位のバーガス・ベクトルである．部分転位が起こった場合，その部分は局所的に積層順序が乱れる．例えば，完全結晶では積層順序が ABABAB... となる結晶系において，部分転位により塑性変形すると，積層順序が ABACAB... のようになる．このような局所的に積層順序が乱れた部分は，積層欠陥と呼ばれる．

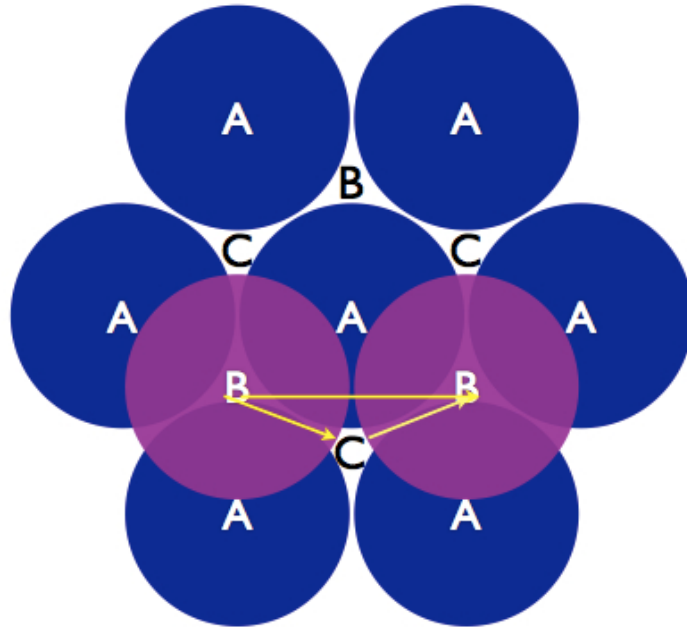


図 A.2: hcp 構造と fcc 構造．

積層欠陥

結晶はそれぞれ周期的な積層順序で構成されるが，周期的に積まれた層に何らかの原因によりずれが生じ，積層構造が変化することがある．このときのずれのことを積層欠陥（Stacking fault）と呼ぶ．金属結晶内部には多数の積層欠陥が存在し機械的性質を左右している．

Mg の場合は基本的に h (hexagonal) サイトで構成された 2H 構造で安定となるが，何らかの原因でその中に c (cubic) サイトが生じ，積層欠陥となる．図 A.3 では，(a) に 2H の完全結晶，(b) に積層欠陥を含む結晶のモデルを示す．(b) の積層欠陥部の上下にある黒い丸で表した原子は c サイトとなっている．本研究における LPSO 相型 Mg 合金については，本来 2H 構造で安定であるはずの Mg に c サイトが含まれて安定となっている．そのため，積層欠陥は LPSO 相型 Mg 合金の機械的性質に影響を与えていると考えられる．

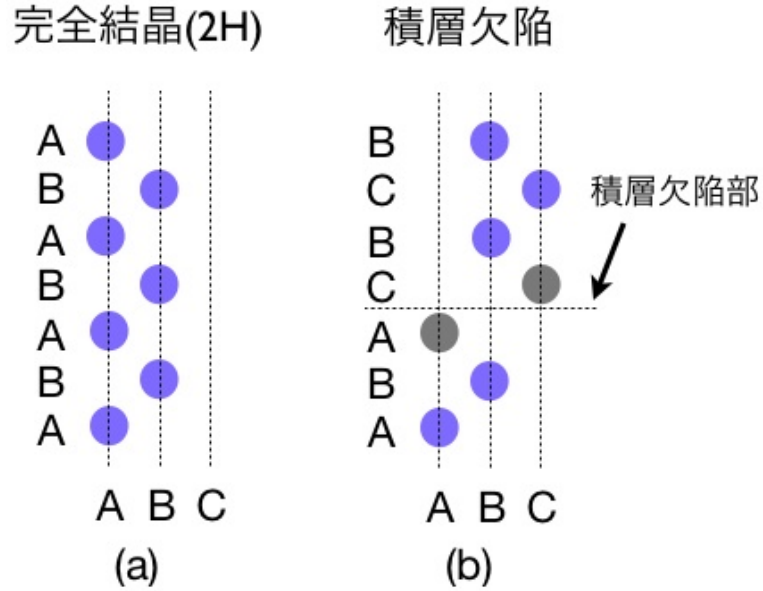


図 A.3: Mg の (a) 完全結晶 (2H) のモデル (b) 積層欠陥が含まれた結晶のモデル .

A.3 計算原理

A.3.1 第一原理計算

第一原理計算とは，系の原子位置を入力として，電子構造を Schrödinger 方程式にしたがって計算し，系のエネルギーポテンシャルを出力する手法である．電子形の応答は，原子形の動きより圧倒的に早いため，分離して計算することも可能である（断熱近似，adiabatic approximation）．

まず Schrödinger 方程式は，

$$\mathcal{H}\psi = \mathcal{E}\psi \quad (\text{A.1})$$

$$\left(\frac{d^2}{dx^2} + V\right)\psi = \mathcal{E}\psi \quad (\text{A.2})$$

と書かれる．それぞれハミルトニアン (Hamiltonian: \mathcal{H}) と波動関数 (wave function: ψ) ，エネルギー固有値 (energy Eigen value: \mathcal{E}) を表わす．ハミルトニアンは運動エネルギー

ギー (Kinetic Energy) を表わす微分作用素項 ($d^2\psi/dx^2$) と, ポテンシャルエネルギーを表わす項 ($V\psi$) とからなる. ポテンシャル (potential: V) には, 入力として入れた原子座標にある原子がもつ核ポテンシャル (nuclear potential) と, 周りの電子の相互作用 (交換相関相互作用, exchange-correlation interaction) が含まれている. したがって, このポテンシャルは繰り返し計算によって決定されなければならない. つまり, 左辺に入力として入れるポテンシャルは周りの電子の構造に依存するため, 式 (A.2) の出力である電子波動関数に依存する. 通常は, この入力と出力のループを, エネルギーあるいは波動関数が収束するまで繰り返す必要がある. このループを self consistent loop と呼ぶ. 第一原理計算手法につけられた沢山の名前は, この核ポテンシャル, 波動関数, 電子の相互作用の近似の組み合わせにつけられている [6].

A.3.2 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.

擬ポテンシャル法

擬ポテンシャル法と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 A.4 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.

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.

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.

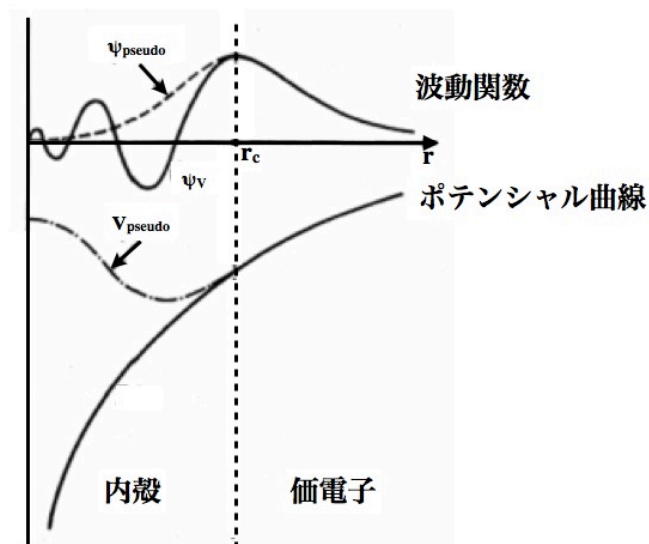


図 A.4: フルポテンシャルと擬ポテンシャルの違い． ψ は波動関数， V はポテンシャルを表す [2] ．

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．

A.3.3 VESTA

VESTA は結晶構造，電子・核密度等の三次元データ，及び結晶外形データなどを同一画面上で統一的に可視化プログラムである．VESTA を用いることで，VASP のインプットファイルである POSCAR をすぐ書き出すことが可能である．

A.4 計算データの所在

本研究で使⽤したディレクトリの所在を下記に示した．

表 A.2: 計算データの所在．

計算モデル	path
3.1 章 pure Mg	/home/chiiori/MgZnY/Mg72/Slidemodel
3.1 章 Zn , Y を濃化	/home/chiiori/MgZnY/Mg70Zn1Y1/SlideModel
3.2 章	/home/chiiori/MgZnY/Mg70Zn1Y1/ZnYreplace
3.3 章	/home/chiiori/MgZnY/Mg88/Zn2Y2replace