

# Mg合金の積層欠陥と溶質原子の 相互作用の第一原理計算

M2317 坂本 雄一  
(情報科学専攻)

平成 26 年 2 月 12 日

## 概要

長周期積層欠陥構造 (LPSO: Long Period Stacking Order) 型 Mg 合金は超ジュラルミンより軽量で、高比強度かつ高耐熱性を示す。LPSO 構造は、母相 hcp 構造の [0001] 方向に対して周期的に積層欠陥が導入されることで長周期性を有する構造である。LPSO 構造では6周期あるいは7周期ごとに現れる積層欠陥部に溶質原子が濃化することが確認されている。しかし、LPSO 構造の生成機構は現状では解明されていない。そこで本研究では、この新奇なミクロ組織の生成機構を解明することを目的とした。

LPSO 構造の生成機構として、「Mg の hcp 構造において、中周期的に積層欠陥が導入される。その後、拡散した溶質原子が積層欠陥部に捕まることで LPSO 構造が生成される。」というシナリオ A と、「まず、Mg 合金中にある1つの積層欠陥に拡散した溶質原子が捕まる。その後、捕まった溶質原子から4層ほど離れた層に溶質原子が集まる。そして、その集まった溶質原子が積層欠陥の導入を誘導する。」というシナリオ B を仮定した。これらのシナリオを第一原理計算により検証した。

まずは、シナリオ A の検証のために基底状態における Mg 多形の計算を行った。結果は積層欠陥を含む長周期構造に比べ hcp 構造がエネルギー的に安定であった。よって、純粋な Mg 中に積層欠陥が導入されることがないことから、シナリオ A のように LPSO 構造が形成される可能性は低い。次に、シナリオ B の検証のために溶質原子である Zn, Y ペアを Mg 合金中に2つ導入したモデルの計算を行った。結果は Zn, Y ペアが集まるほど安定となり、ペア同士が4層離れた場合は特に安定とならなかった。そのため、シナリオ B のように LPSO 構造が形成される可能性も低い。

上記の計算より仮定したシナリオが棄却されたため、他の計算を行うことで新たなシナリオを構成することにした。そこで、積層欠陥の発生について調べたところ、拡散した Zn, Y が原因であることがわかった。また、クラスターに対して Zn, Y を近づけると不安定となり、4層以上ほど離れた場合は安定となった。

以上の計算より、「拡散した Zn, Y が積層欠陥を発生させ、そこにクラスターが形成される。そのクラスターから4層ほど離れた層で新たな積層欠陥が発生し、さらにクラスターが形成される。」という新たなシナリオを構成した。第一原理計算によるモデル計算は、この過程を支持している。

# 目次

<b>第1章 序論</b>	<b>3</b>
1.1 Mg 合金	3
1.2 LPSO 構造	3
1.2.1 結晶構造と格子定数	4
1.2.2 ミラー指数	5
1.2.3 hcp 構造と fcc 構造における積層周期	6
1.2.4 積層欠陥	8
1.2.5 LPSO 構造	9
1.3 LPSO 構造の生成機構	10
<b>第2章 手法</b>	<b>11</b>
2.1 LPSO 構造の生成シナリオ	11
2.2 第一原理計算	11
2.3 VASP	13
2.4 計算モデル	13
2.4.1 周期的境界条件	13
2.4.2 積層欠陥を含むモデルの作成	14
2.4.3 クラスターを含むモデルの作成	15
<b>第3章 結果</b>	<b>18</b>
3.1 Mg 多形の相安定性	18
3.2 Mg 合金中における Zn, Y の安定位置	19
3.2.1 hcp-Mg 中における Zn, Y の安定位置	19
3.2.2 積層欠陥を含んだ hcp-Mg 中における Zn-Y ペアの安定位置	20
3.2.3 積層欠陥を含んだ hcp-Mg 中における Zn-Y ペア間の相互作用	21
3.3 積層欠陥と Zn, Y の相互作用	25
3.4 Mg 合金中のクラスターの計算	28

3.4.1	Mg 合金中の Cluster の安定性 . . . . .	29
3.4.2	同層における Cluster 同士の相互作用 . . . . .	29
3.4.3	Cluster の安定位置 . . . . .	31
3.5	クラスターと Zn, Y の相互作用 . . . . .	32
<b>第 4 章</b>	<b>議論</b>	<b>35</b>
4.1	Mg 合金中における積層欠陥導入の可能性 . . . . .	35
4.2	Mg 合金中における Zn, Y の濃化層の検証 . . . . .	36
4.3	積層欠陥発生原因の考察 . . . . .	38
4.4	Mg 合金内のクラスターの考察 . . . . .	39
4.5	クラスターと Zn, Y の相互作用の確認 . . . . .	42
4.6	LPSO 構造生成機構の考察 . . . . .	44
<b>第 5 章</b>	<b>総括</b>	<b>45</b>



# 第1章 序論

## 1.1 Mg合金

マグネシウム (Mg) は実用金属中において最も軽量であり，輸送機器等への適用が進められている．また，実用金属中において最大の振動吸収性を持ち，コンピュータの筐体への適用も進められている．以上のような特性を持つ Mg は海水中的のにがりの主成分として含まれており日本国内においても十分に自給可能な金属である．そのため近年注目を集め，様々な Mg 合金の研究開発が進められている．しかし，Mg は 550～600 °C で発火する燃焼性，身近な物質である水やアルコールとよく反応する腐食性をもつ．それゆえ，軽量金属であるアルミニウム (Al) 合金に比べて実用が進んでいないのが現状である．

近年，Mg 合金において，長周期積層構造 (LPSO) とい新規な原子配列構造を持つ合金が開発され，これまで到達不可能であると考えられていた機械的性質が室温と高温の両方で得られるようになった [1]．LPSO 型の鋳造 Mg 合金は高温で塑性加工することによって初めて優れた特性が発現する合金である．塑性加工条件を最適化することで達成された降伏強さは従来の高強度 Mg 合金は言うに及ばず，Al 合金の超ジュラルミンを超える特性であり，降伏強さを密度で割った値，すなわち比降伏強さは，超々ジュラルミンの 1.2 倍にも達する．また，高温強度も従来常識を覆すような特性が得られている．合金成分と塑性加工条件の最適化により，高温強度は従来耐熱 Mg 合金や耐熱 Al 合金を上回っており，Mg 合金では到達不可能であると考えられていた耐熱性が初めて達成された [2]．

## 1.2 LPSO 構造

LPSO 構造は後述するように積層欠陥が長い周期で規則的に入った新奇な組織から構成されている．そこで，それらを理解する上で必要となる，結晶構造，ミラー指数，積層欠陥に関する専門用語についてまずは記述する．

### 1.2.1 結晶構造と格子定数

図 1.1 に代表的な結晶格子を示す。図 1.1(a) には最も単純な規則配列を示した。ちょうど赤線で造られる立方格子の格子点に原子が配置されているので、この結晶構造を単純立方格子 (simple cubic lattice) という。また大きな結晶構造を造る際に、積み上げる単位ブロック (ここでは赤線で示したブロック) を単位胞 (unitcell) という。図 1.1(b) には立方格子の格子点と重心に原子が配置されている体心立方構造 (body centered cubic:bcc) を示した。鉄 (Fe) やタングステン (W) の結晶がこの構造をとる。図 1.1(c) には立方格子の格子点とすべての面の中心に原子が配置されている面心立方構造 (face centered cubic:fcc) を示した。この構造では、原子がすべて同じ大きさの真球である場合に最も密な原子配列をとるため、立方最密格子ともいう。金 (Au)、銀 (Ag)、銅 (Cu)、Al、イットリウム (Y) の結晶が構造をとる。図 1.1(d) には六方最密充填構造 (hexagonal closed package:hcp) を示した。この構造は fcc 構造と同様に最密構造であるが異なる構造である。本稿でメインに扱う Mg、亜鉛 (Zn) がこの結晶構造をとる。hcp 構造と fcc 構造は LPSO 構造を考える上で重要な構造であるため、小節 1.2.3 で詳しく解説する。

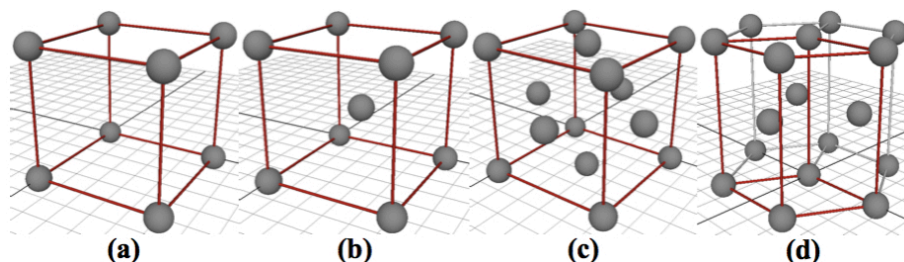


図 1.1: 代表的な結晶構造の格子の形と原子配置の様子。 (a) 単純立方格子 (simple)。 (b) 体心立方構造 (bcc)。 (c) 面心立方構造 (fcc)。 (d) 六方最密充填構造 (hcp)。

結晶は、格子に内包する原子に応じて特定の結晶軸の長さや軸間角度をとる。その単位胞の各軸間の角度  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  と軸の長さ  $a$ ,  $b$ ,  $c$  を表す 6 個の定数を格子定数という。また格子定数は、3次元空間におけるベクトル  $\mathbf{a}$ ,  $\mathbf{b}$ ,  $\mathbf{c}$  で表すこともできる。格子定数  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  が表す値を図 1.2(a) に示した。立方格子の場合、 $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  が成り立つため、格子定数  $a$  のみで表すことができる。六方晶における格子定数が表す値を図 1.2(b) に示した。hcp 構造の場合、 $a = b \neq c$ ,  $\alpha : \beta : \gamma = 90 : 90 : 120^\circ$  が成り立つ。hcp 構造を議論する際、 $a$  軸と  $c$  軸の長さの比を表す  $c/a$  を用いることが多い。補足だが、原子を真球であるとき  $c/a = 1.63$  が成り立ち、この比を  $c/a$  の理想軸比と呼ぶ。

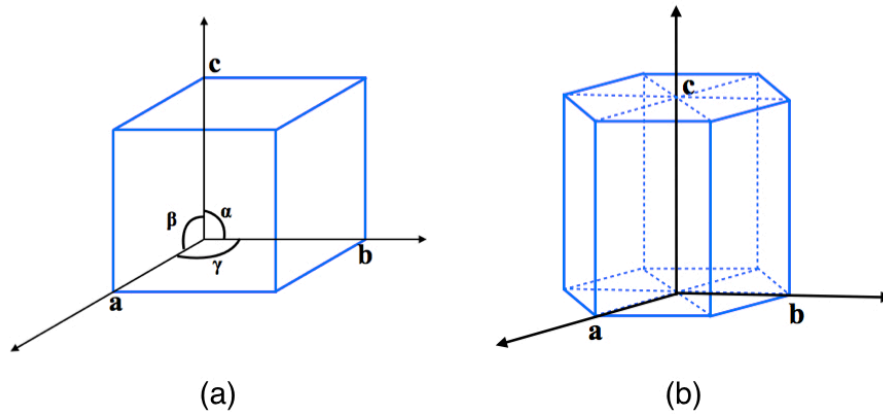


図 1.2: (a) 立方構造, (b)hcp 構造における格子定数.

### 1.2.2 ミラー指数

結晶内の方向や面における構造の異方性を考えるためにミラー指数が用いられる. 格子面が  $(a : b : c)$  軸上で切る点  $(x : y : z)$  に対し, ミラー指数は  $(1/x : 1/y : 1/z)$  で定まる. 図 1.3 にミラー指数で表される面を示した. 図 1.3(a) は  $(111)$  面を示した.  $(x : y : z)$  は  $(1 : 1 : 1)$  であり  $(1/1, 1/1, 1/1) = (111)$  となる. 図 1.3(b) は  $(100)$  面を示した.  $(100)$  面は  $a = 1$  は定めるが  $b, c$  は無限に広がっていると考える. そのため,  $(x : y : z)$  は  $(1 : \infty : \infty)$  であり  $(1/1, 1/\infty, 1/\infty) = (100)$  となる. 図 1.3(c) は六方晶における  $(0001)$  面を示した. 六方晶では格子面を  $(a_1 : a_2 : a_3 : c)$  で考え, ミラー指数は  $(1/a_1 : 1/a_2 : 1/a_3 : 1/c)$  で定める. 以上の示したミラー指数以外に, 軸を負の側で切る場合がある. その場合は指数の上にマイナス記号をつけ  $(\bar{h} : k : l)$  のように表示する. また, ミラー指数  $(hkl)$  で表される面に垂直な方向を  $[hkl]$  と表す.

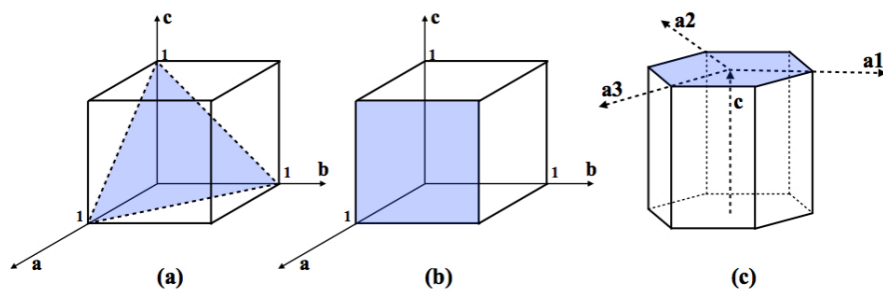


図 1.3: (a) 立方形の  $(111)$  面. (b) 立方形の  $(100)$  面. (c) 六方形の  $(0001)$  面.

### 1.2.3 hcp 構造と fcc 構造における積層周期

hcp 構造と fcc 構造は LPSO 構造を考えるにあたって重要な構造である。hcp 構造と fcc 構造はとも最密構造であり、それぞれ (111) 面, (0001) 面に最密面を有する。これらの構造の違いは最密面の積み方、つまり積層順序の違いである。

まずは、最密面の積み方について説明する。最密面上に採蜜面を積む方法を図 1.4 に示した。青丸で示した最密面上に最密面を積むパターンは、図 1.4(a) もしくは図 1.4(b) がある。それぞれ、図 1.4(c) に黒線で示した菱形内にある 2 つの正三角形上の、どちらかの重心に原子が積まれていることがわかる。よって青の最密面を A 面とすると、A 面の上に詰める面は緑の最密面である B 面、もしくは赤の最密面である C 面である。また、B 面に積める面は A 面と C 面であり、C 面に積める面は A 面と B 面である。このように積層順序は、細密面の相対的な位置で A,B,C 面を特定することができる。

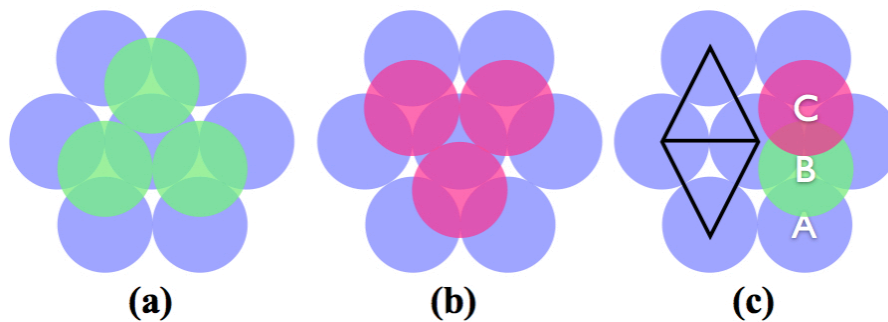


図 1.4: 最密面の積み方の様子。最密面上への積層は、(a), (b) のいずれかである。(c) に先の 2 通りの最密面の積層を示す。(a) は (c) に示す黒い菱形の逆三角形の重心にあたり、(b) は正三角形の重心にあたる。最密面の積層順序は相対的な位置で A,B,C を区別できる。

次に、hcp 構造と fcc 構造の積層順序の違いについて説明する。図 1.5(a) に hcp 構造、(b) にその (11 $\bar{2}$ 0) 面を示した。この図より、hcp では [0001] 方向に最密面である A 面、B 面の 2 種の層が交互に積層していることがわかる。また、図 1.6(a) に fcc 構造、(b) にその (1 $\bar{2}$ 0) 面を示した。この図の (a) と (b) における原子の色は対応しており、fcc 構造における立方格子は (1 $\bar{2}$ 0) 面に示したように位置している。この図より、fcc 構造の [111] 方向に最密面である A 面、B 面、C 面の 3 種の層が順に積層していることがわかる。以上のことから、hcp 構造は...|AB|AB|... の 2 層 1 周期の構造であるのに対し、fcc 構造は...|ABC|ABC|... の 3 層 1 周期の構造であるという違いがわかる。

この hcp 構造と fcc 構造の違いから、結晶格子において ABA のような積層順序の箇所を hexagonal 構造 (“hexagonal” closed package), ABC のような積層順序となる箇所

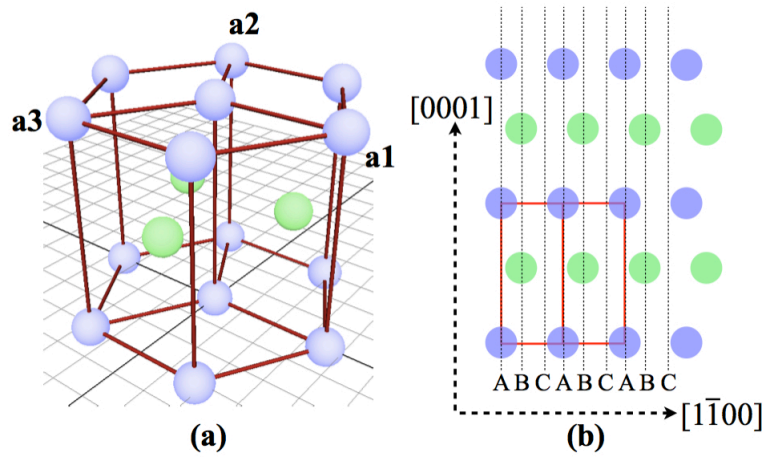


図 1.5: hcp 構造の積層順序. (a) は hcp 構造を示し, (b) は  $(11\bar{2}0)$  面から見た hcp 構造を示している.

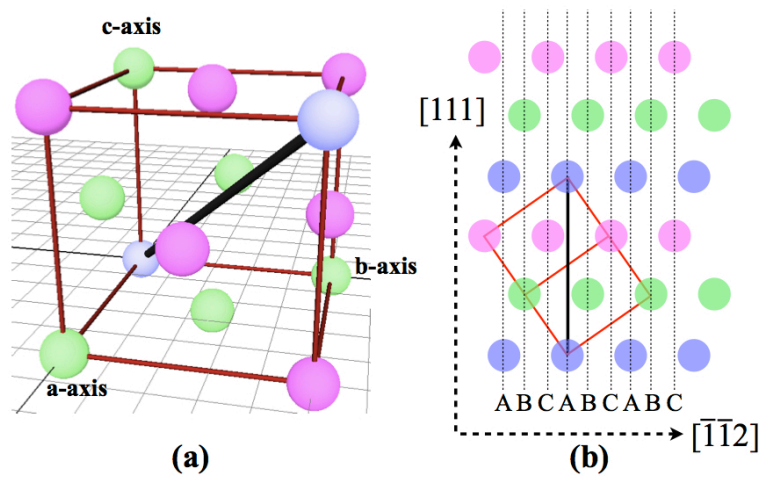


図 1.6: fcc 構造の積層順序. (a) は hcp 構造を示し, (b) は  $(1\bar{1}0)$  面から見た hcp 構造を示している.

を cubic 構造 (face centered “cubic”) とみなすことができる。また、最密構造は hcp 構造, fcc 構造の他にも存在しする。例えば, ...|ABCB|... のように 4 層 1 周期である 4H 構造, ...|ABCACB|... のように 6 層 1 周期である 6H 構造が存在する。他にも, 18 層 1 周期である 18R 構造も存在し, この構造は本稿で扱う LPSO 構造の 1 種である。このような結晶多形の表記法は「Ramsdell の表記法」と呼ばれ, 先の数字が 1 周期における層数, 後のアルファベットは結晶系の頭文字「C:立方晶 (cubic), H:六方晶 (hexagonal), R:菱面体 (rhombohedral)」を示す。

## 1.2.4 積層欠陥

積層欠陥とは, 積層順序の連続性が局所的に乱れた欠陥である。hcp 構造における積層欠陥の様子を表した模式図を図 1.7 に示した。hcp 構造ではこの図で示すように  $[0001]$  方向に最密面が ABAB と積層している。この時, 赤枠で囲った原子を赤矢印の方向にずらすと, 積層順序が ABCA となる。その際に赤の破線で示した部分が積層欠陥面となる。そして hcp 構造上に発生した積層欠陥面の上下の白丸で示した層を中心とした積層順序を考えると, それぞれ ABC, BCA となっていることがわかる。このことから hcp 構造において積層欠陥が発生すると cubic 構造である fcc 構造が導入されることがわかる。

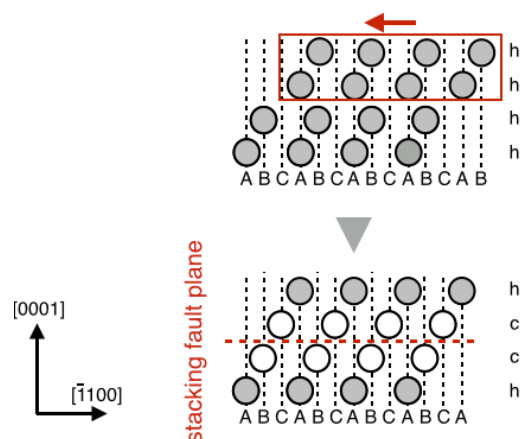


図 1.7: hcp 構造における積層欠陥の様子を表した模式図。グレーの丸は hexagonal 構造, 白丸は cubic 構造を示している。また赤の破線部は積層欠陥部である。



### 1.2.5 LPSO 構造

LPSO 構造は、単体 Mg の安定構造である hcp 構造において周期的に積層欠陥が導入された構造である。図 1.8 では  $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$  合金における LPSO 構造を HAADF-STEM 像を示した。この図において、映しだされた原子をなぞって書かれている青の丸と赤の丸はそれぞれ hexagonal 構造, cubic 構造を示している。それぞれ 10H, 18R, 14H, 24R において, cubic 構造が 5, 6, 7, 8 周期ごとに配置されていることがわかる。つまり, それぞれ一定周期ごとに積層欠陥が導入されていることがわかる。また, 電子顕微鏡像の 1 種である HAADF-STEM 像は重い原子ほど明るく映し出す特徴を持っている。この図において赤丸の部分と明るく写っている部分を比べると, ほぼ同層になっている。よって, 積層欠陥付近に合金内における重い原子が配置されていることになる。そして, Zn, Y は Mg に比べ重い原子であるため, 積層欠陥部には Zn, Y が配置されていることがわかる。

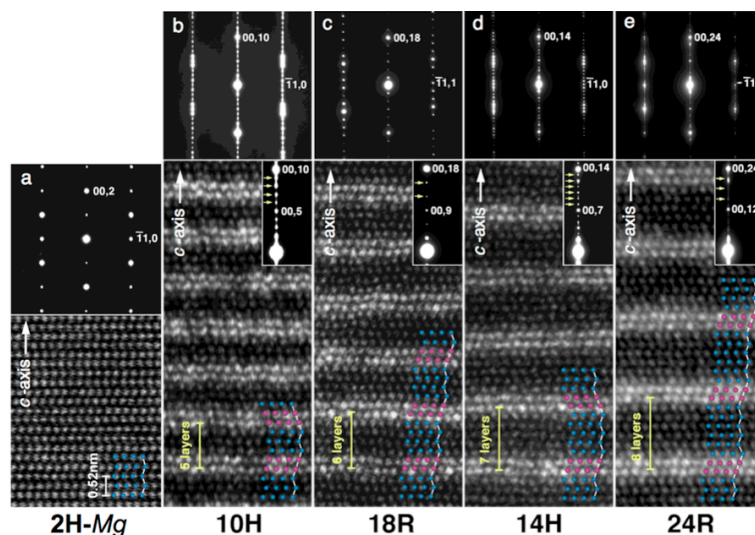


図 1.8: 2H 構造の Mg と LPSO 型 Mg 合金の HAADF-STEM 像 [3].

図 1.9 は Mg-Al-Gd 系合金の HAADF-STEM 像である。上述したように HAADF-STEM 像は重い原子ほど明るく映し出す特徴を持つ。そのため, Mg や Al に比べはるかに重いガドリニウム (Gd) がこの図における明るい原子に相当すると考えられる。また, 図 1.10 には  $L_{12}$  の構造を示した。この  $L_{12}$  構造は fcc の unitcell と同じ形をしている。図 1.9 と図 1.10 を比較すると, HAADF-STEM 像に映しだされた Gd が  $L_{12}$  構造を形成していることがわかる。

以上のことをより LPSO 構造の特徴を下記にまとめた。

- (a)  $[0001]$  方向において中周期的に積層欠陥が導入されている。

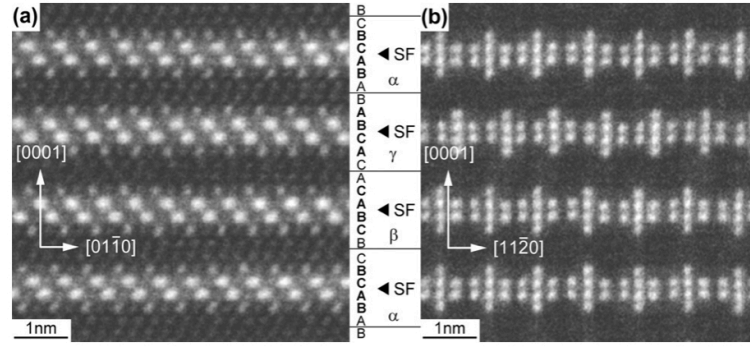


図 1.9: Mg-Al-Gd 系合金における LPSO 構造の HAADF-STEM 像. (a)[ $2\bar{1}\bar{1}0$ ] 面, (a)[ $1\bar{1}00$ ] 面 [4].

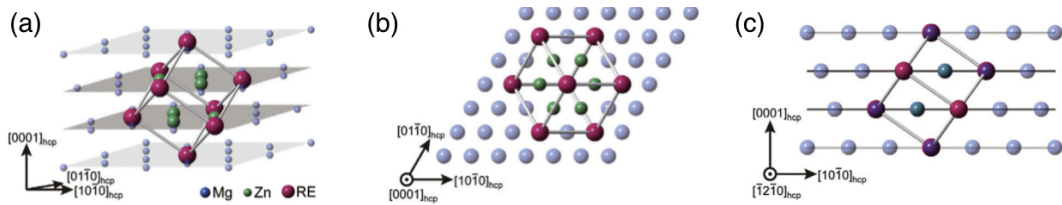


図 1.10:  $L1_2$  構造の模式図. fcc 構造の unitcell におけるそれぞれの頂点に大きめの原子, 面の中心に小さめの原子が配置されている [5].

(b) 積層欠陥部には溶質原子である Zn, Y が集まっている.

(c) 集まった溶質原子が積層欠陥部において  $L1_2$  型クラスターを形成している.

### 1.3 LPSO 構造の生成機構

LPSO 構造は急速凝固粉末冶金法や鋳造材をゆっくり凝固させることで形成されることがわかっている [2]. しかし, LPSO 型 Mg 合金のミクロレベルでの生成機構は解明されていない. そこで本研究では, 原子レベルでの生成機構の解明を目的とした.



## 第2章 手法

### 2.1 LPSO 構造の生成シナリオ

節で述べたように、LPSO 構造には以下の様な特徴が挙げられる。

- (a) [0001] 方向において中周期的に積層欠陥が導入されている。
- (b) 積層欠陥部には溶質原子である Zn, Y が集まっている。
- (c) 集まった溶質原子が積層欠陥部において  $L1_2$  型クラスターを形成している。

しかし、LPSO 構造生成の過程において特徴 (a), (b) のどちらが先行して形成されるかは現状確認されていない。そこで、図 2.1 に示したように、以上の特徴から 2 つのシナリオ A, B を考えた。

- A. Mg の hcp 構造において、中周期的に積層欠陥が導入される。その後、拡散した溶質原子が積層欠陥部に捕まることで LPSO 構造が生成される。
- B. まず、Mg 合金中にある 1 つの積層欠陥に拡散した溶質原子が捕まる。その後、捕まった溶質原子から 4 層ほど離れた層に溶質原子が集まる。そして、その集まった溶質原子が積層欠陥の導入を誘導する。

本研究では各シナリオの素過程や LPSO 構造の特徴を表す原子モデルを作成した。そして、それぞれのモデル第一原理計算を行うことで各シナリオの検証を行った。

### 2.2 第一原理計算

第一原理計算とは、量子力学を支配するシュレディンガー方程式を正確に解いて、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計算である。しかし、第一原理計算は非常に高い精度が要求される複雑なものである。そこで、本研究では第一原理計算ソフト VASP (Viena ab-initio Simulation Package) を用いることで、高精度の計算を実現した。

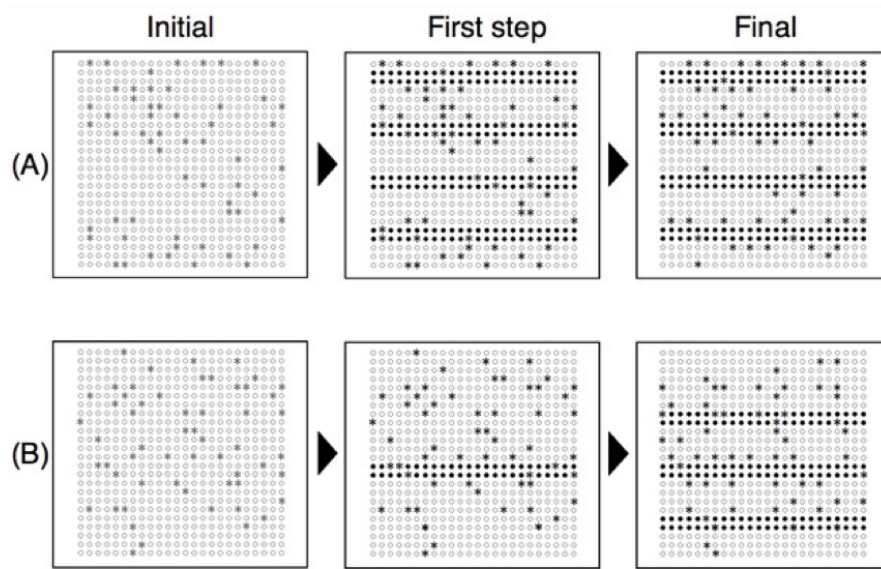


図 2.1: (a) シナリオ A, (b) シナリオ B の流れを示した図. 白丸は hcp の Mg, 黒丸は積層欠陥である fcc の Mg, アスタリスクは溶質原子を表している [6].

## 2.3 VASP

VASP は、密度汎関数理論による平面波・擬ポテンシャル法を用いた第一原理計算プログラムパッケージである。密度汎関数理論とは電子系等のエネルギーなどの物性は電子密度から計算できるという理論である。擬ポテンシャル法とは原子の内殻電子を除いた価電子だけを考慮する手法であり、全電子を計算するフルポテンシャル法に比べ比較的高速な計算が可能となる。また、内殻電子は化学結合や物性に影響を与えることが少ないのため、擬ポテンシャル法であっても十分な精度で計算ができる。

VASP の計算には、計算条件が記述された INCAR、系すなわち計算モデルの構造が記述された POSCAR、原子情報が記述された POTCAR、計算精度を司る  $k$ -mesh が記述された KPOINTS の 4 種類の入力ファイルを使用する。上記の入力ファイルから計算を行い、計算モデル内における原子の安定位置やフォース、系の全体エネルギー等が記述された OUTCAR 等を入力する。

## 2.4 計算モデル

本研究では、積層欠陥やクラスターを含む計算モデルを扱うが、それらを作成するには周期的境界条件を考慮する必要がある。そこで、本節では周期的境界条件について簡単に説明し、本研究室で計算するモデル作成において考慮する点を記述する。

### 2.4.1 周期的境界条件

VASP では平面波を用いた第一原理計算が行われる。平面波を考えるためには無限周期の固体を考えなければならないという条件があるが、計算モデル内の原子が増えるにしたがって計算時間が伸びるため、無限周期のモデルの計算を行うことはできない。本研究室では、数個から最大でも 200 個ほどの原子で構成されるモデルの計算が限界である。そのため、無限周期の固体ではなく対象物質の構造的特徴を表す一部を取り出し、その部分を計算モデルとして計算を行う。しかし、無限周期でない固体でなければ VASP での計算を行うことが出来ない。また、図 2.2(a) のように少ない原子数のモデルでは、青丸の原子のように周りの原子が満遍なく存在する場合と、赤丸の原子のように周りの原子が一方向に偏って存在する場合がある。赤丸の原子のように周りの原子が偏って存在すると相互作用の力も偏ってしまい、原子の安定位置を精確に計算することも出来ない。そこで、図

2.2(b) のように同じ計算モデルが全方向に無限に隣接したようなモデルを考える。このモデルであれば、無限周期の固体とみなせるため平面波を考慮する事ができる。さらに、赤丸の原子の周りにも満遍なく原子があるとみなせるため、相互作用の問題もなくなり精確な計算を行うことができる。このような計算条件のことを周期的境界条件という。

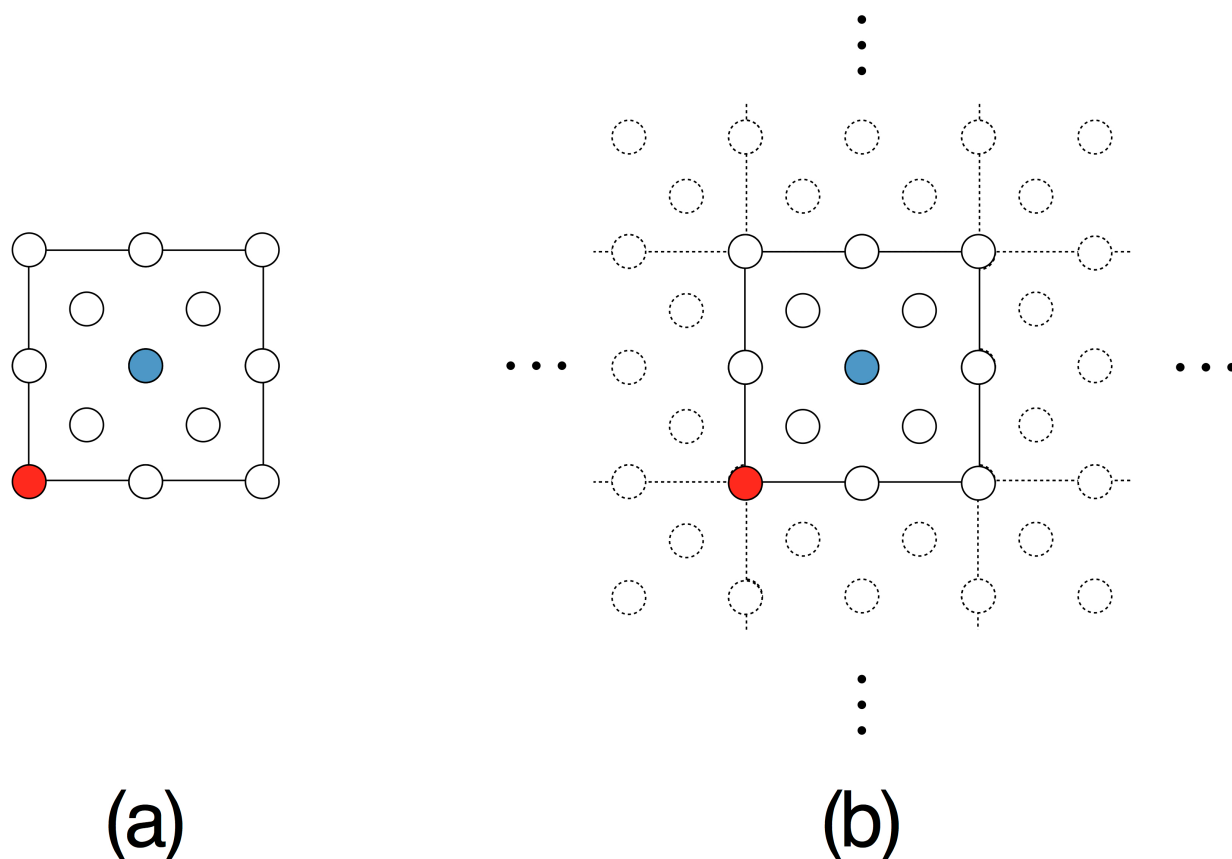


図 2.2: (a) 周期的境界条件を考慮しない, (b) 周期的境界条件を考慮したモデル. 実線は計算モデル, 破線は仮想的に隣接した計算モデルを表している.

## 2.4.2 積層欠陥を含むモデルの作成

周期的境界条件を考慮して積層欠陥を含む純 Mg や Mg 合金の計算モデルを作成すると、必ず 2 つ以上の積層欠陥が導入される。その様子を図 2.3 に示した。この図の (a) ではモデル内には 1 つの積層欠陥のみが存在する。しかし、VASP での計算では周期的境界条件を考慮するため、(b) に表した半透明のモデルが全方位に隣接することになる。その隣接したモデルと元のモデルにおける接面部を確認すると、積層欠陥が導入されていることがわかる。このように、積層欠陥を 1 つだけ入れたモデルを作成した場合においても 2 つの

積層欠陥が導入されることになる．そのため積層欠陥を含むモデルを作成する場合はこの事を考慮する必要がある．

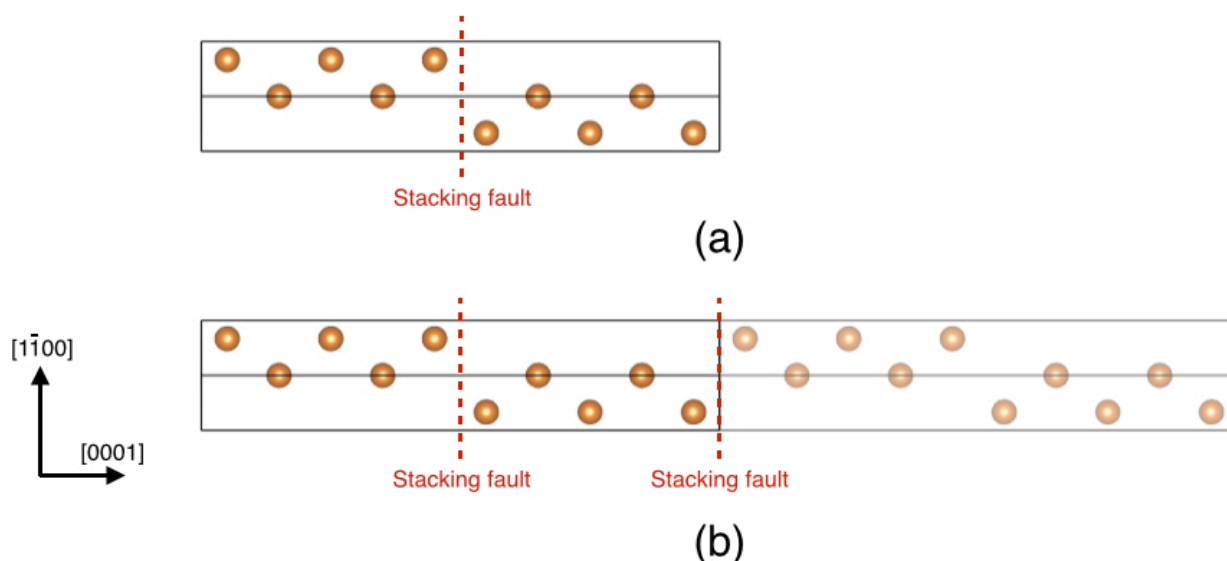


図 2.3: (a) 積層欠陥を含む Mg モデル．(b)(a) のモデルを 2 つ隣接させたモデル．赤の破線は積層欠陥部を表している．

### 2.4.3 クラスターを含むモデルの作成

$L1_2$  クラスターを含むモデルを作成すると原子数が多くなる問題が発生する．図 2.4 には Mg 合金の様々な計算モデルを示した．Mg 合金の計算モデルを作成する場合は (a) に示したような Mg の unitcell を基本としている．クラスターを Mg 合金内に作成する場合は (b) のモデルに示した赤枠に囲まれた原子が必要なため，unitcell を  $3 \times 3 \times 1$  以上に拡張する必要がある．しかし，周期的境界条件を考慮すると 2 つのモデルを隣接させた際にクラスター同士が近づきすぎるため，相互作用が発生し正確なエネルギー計算が出来ない恐れがある．そのため，unitcell を基本としてモデルを作成する場合は，最低でも  $4 \times 4 \times 1$  以上に拡張する必要がある． $4 \times 4 \times 1$  に拡張した場合の  $[0001]$  方向 1 層あたりの原子数は 16 である．また， $[0001]$  方向に 4 層あればクラスターを作成できるが，周期的境界条件を考えると隣接したモデルのクラスターと相互作用が発生する．その相互作用を防ぐために必要な純 Mg 層を  $[0001]$  方向の上下に追加すると合計 6 層となる．よって，unitcell を基本としてクラスターを導入したモデルを作成する場合は，最低でも 96 の原子が必要となる．

一方, Mg の unitcell を基本とせず, 方位を 30 度回転させて作成したモデルを図 2.4(c) に示した. この図においてオレンジの球以外の色の球は Zn, Y を表しており, これらがクラスターを形成している. このモデルは, 図 2.5 を参考に作成した. 図 2.5 はクラスターを含む Mg 合金を  $[0001]$  方向の 6 層に分解した模式図である. グレーの丸, 黒の丸はそれぞれ Zn, Y を表しており, 実線で表された格子の角に存在している. 周期的境界条件を考えるとこれらの角が 1 箇所に集まり,  $L1_2$  クラスターが形成される. そのため, 図 2.4(c) と図 2.5 ではクラスターが違う位置に存在しているが同じモデルとみなすことができる. これらのモデルにおける  $[0001]$  方向 1 層あたりの原子数は 12 である. よって, クラスターを導入する際に最低限必要な層数である 6 層を考慮すると, 合計 72 の原子で作成することができる.

以上のことからクラスターを含む Mg 合金モデルを考慮する場合, より原子数の少なくするために図 2.4(c) を参考にしてモデルを作成する必要がある.

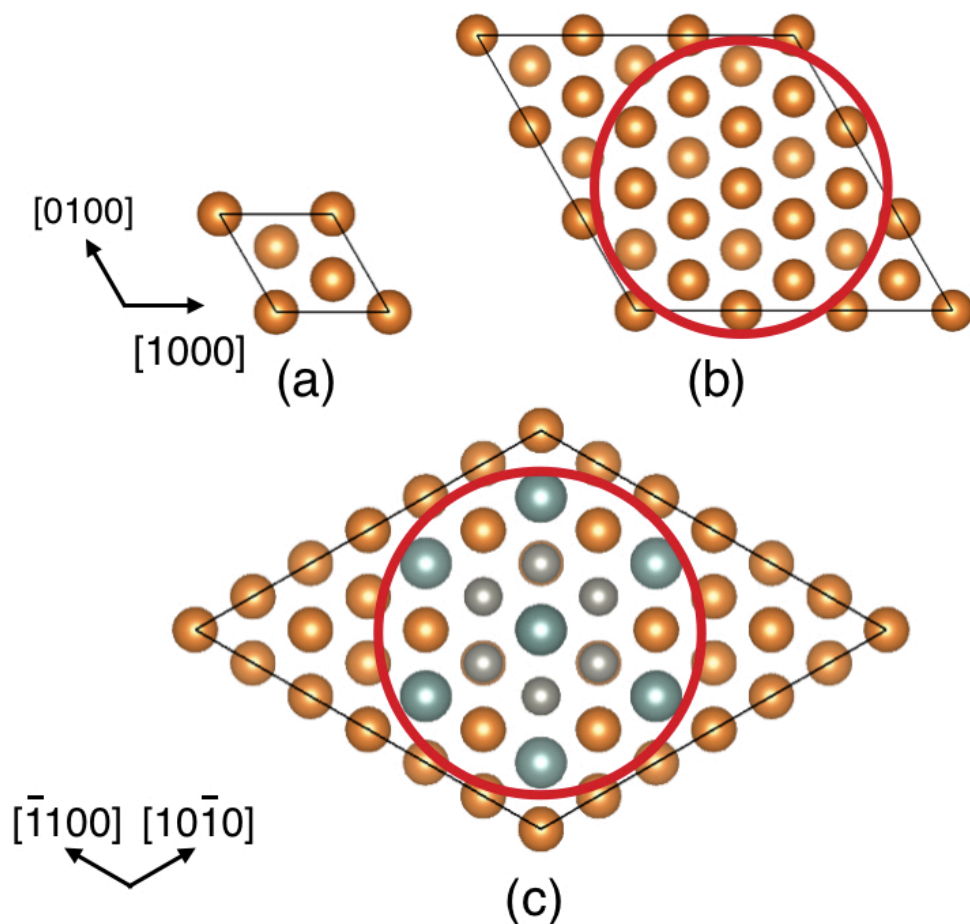


図 2.4: (a) 積層欠陥の含まれた Mg の unitcell, (b)(a) を  $3 \times 3 \times 1$  に拡張したモデル, (c) クラスターを含む Mg 合金モデルをそれぞれ  $[000\bar{1}]$  方向から見た模式図.

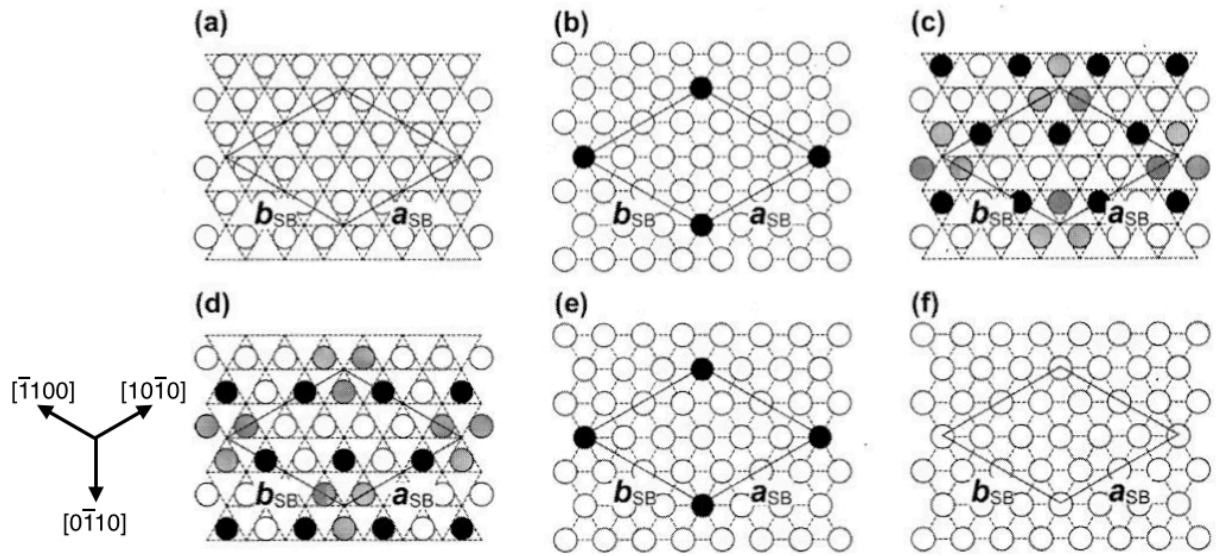


図 2.5: クラスタ付近の6層を切り取った面の模式図. (a)~(f) はそれぞれ CACBAB の順に原子が配置されている. 白の丸, グレーの丸, 黒の丸はそれぞれ Mg, Zn, Y を表している [4].

## 第3章 結果

### 3.1 Mg 多形の相安定性

Mg 結晶多形の相安定性を調べるため，図 3.1 に示したようなモデルの POSCAR を作成した．それぞれのモデルにおいて白の丸は fcc 構造層，グレーの丸は hcp 構造層を表している．この図における Hexgonality は六方性の違いを表しており，Hexgonality=0%においては fcc 構造，Hexgonality=100%においては hcp 構造を表している．この図のモデルにおける Hexgonality=60%，66%，71%，75%はそれぞれ 10H，18R，14H，24R 構造と対応している．

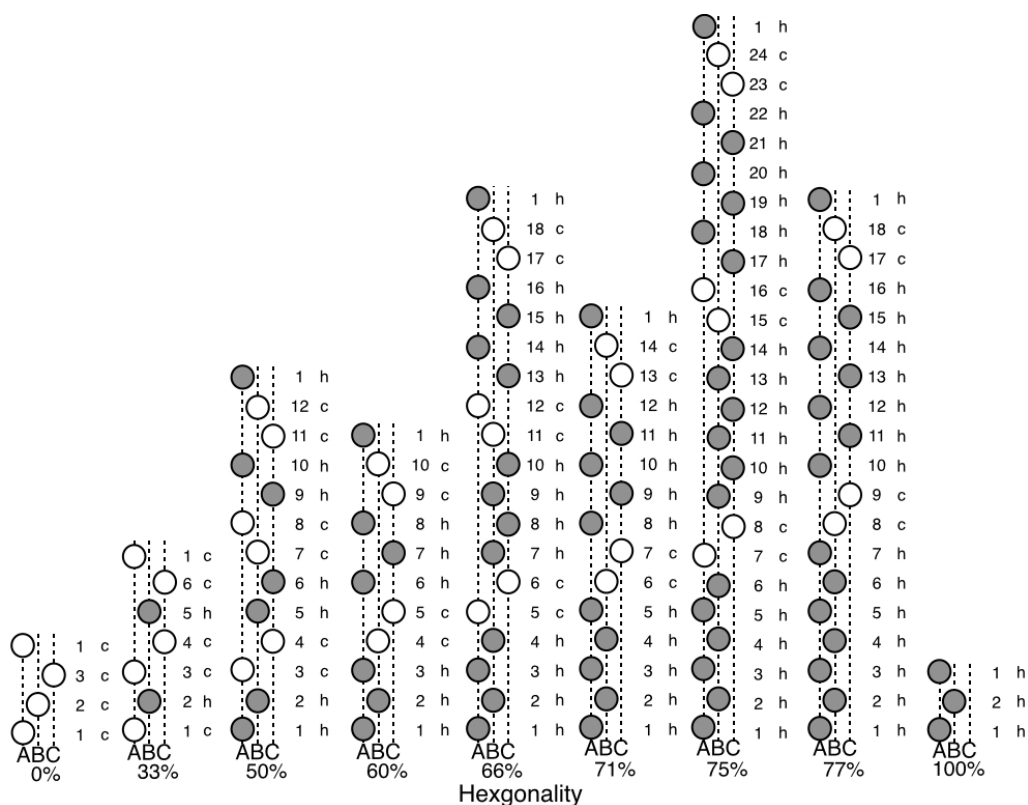


図 3.1:  $(11\bar{2}0)$  面における Mg 多形を示した模式図．それぞれのモデルにおいて白の丸は fcc 構造層，グレーの丸は hcp 構造を表している [6]．



図 3.1 で示したモデルの計算結果を図 3.2 に示した。それぞれのモデルごとに原子数が違うため、1 原子あたりのエネルギーを算出している。また、中間の hexagonality を示す構造は、hcp と fcc を結んだ直線のごく近傍のエネルギー値を示している。この計算における全モデルの中で Hexgonality=100% の hcp 構造の方がエネルギーが最も低くなり、安定となった。

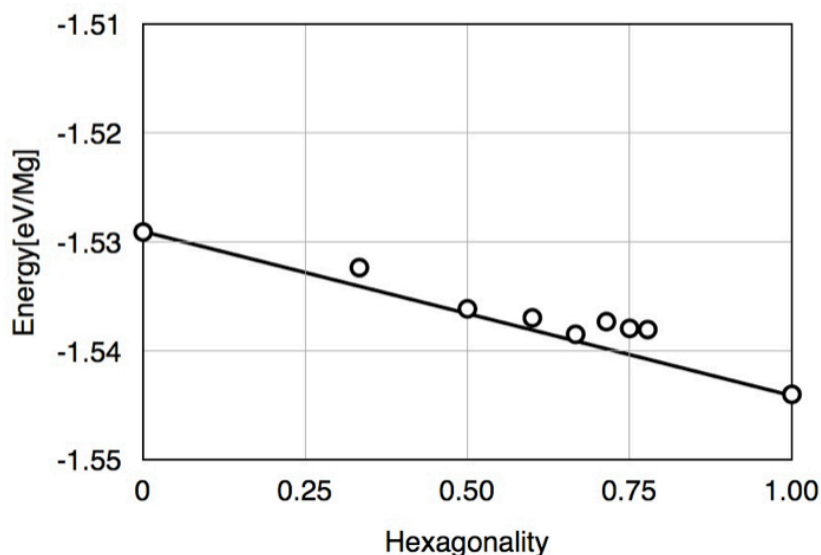


図 3.2: 図 3.1 の示したモデルにおけるエネルギーの計算結果 [6].

## 3.2 Mg 合金中における Zn, Y の安定位置

LPSO 構造において積層欠陥部に Zn, Y で形成される  $L1_2$  クラスターが導入されることがわかってる。しかし、クラスター形成過程で Zn, Y がどのように集まってくるかはわかっていない。そこで、積層欠陥付近に様々なパターンで Zn, Y を導入した際にそれぞれの位置で安定となるのかを調べるため、以下に示す計算を行った。

### 3.2.1 hcp-Mg 中における Zn, Y の安定位置

hcp 構造の Mg 中に導入した Zn, Y がどのような配置で安定となるかを調べるため、 $Mg_{22}Zn_1Y_1$  のモデルの計算を行った。この計算では、Mg の hcp 構造の unitcell を  $2 \times 2 \times 3$  に拡張した supercell を基本とし、そこに Zn, Y を導入したモデルを用いた。このモデルにおける Zn, Y の配置を図 3.3 に示した。1 列目は hcp 構造の  $[0001]$  方向から見た平面図

である．実線で示した丸がその面上の原子を表しており，が先で示した丸が隣接する層上にある第一近接原子を示している．それぞれ，実線がA層，破線がB層である．また，黒丸，白丸にはそれぞれZn，Yを示している．2列目以降は $[11\bar{2}0]$ 方向から見た模式図を示しており，ヘッダーはZnを置換した層とYを置換した層の距離を表している．same layerはZnとYが同層上に置換したモデルとなる．AとBは同じhcp unitcell上に，A'，B'はA，Bとは異なるhcp unitcell上に配置されている．

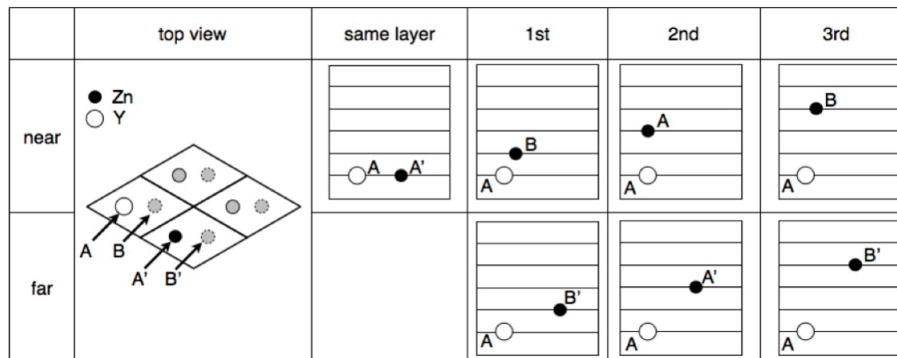


図 3.3: 2H-Mg 中における Zn, Y の置換位置の模式図 [6].

各モデルの計算結果を図 3.4 に示した．この結果，1st far の配置を除くと hcp-Mg 中において Zn, Y は近づくほどエネルギーが低く安定であるとわかる．また，異層に離れた配置に比べて，Zn, Y が同層上に来た場合，エネルギー的に約 0.2eV 落ち込む．よって，Zn, Y はそれぞれ hcp-Mg において孤立状態にはおらず，ペアとなって存在すると思われる．

### 3.2.2 積層欠陥を含んだ hcp-Mg 中における Zn-Y ペアの安定位置

前節の結果より，Mg 結晶中において Zn, Y はペアで拡散すると考えられる．その Zn-Y ペアが LPSO 構造のような積層欠陥の含まれた Mg 中ではどのような位置で安定となるのかを調べた．本計算では，積層欠陥を含む hcp-Mg に Zn, Y それぞれを 1 原子ずつ第一近接の関係になるように置換したモデルを作成した．そして，その置換した Zn-Y ペアを積層欠陥部から 1 層ずつ hcp 構造の結晶部にシフトさせモデルを用意した．周期的境界条件を考慮した際に，積層欠陥と積層欠陥の相互作用をキャンセルさせるため  $[0001]$  方向に 18 層積んだ．このモデルにおいて積層欠陥の間 8 層は完全結晶層であり，1, 9, 10, 18 層が積層欠陥部となる．図 3.5 に上記で説明したモデルの模式図を示した．この図の

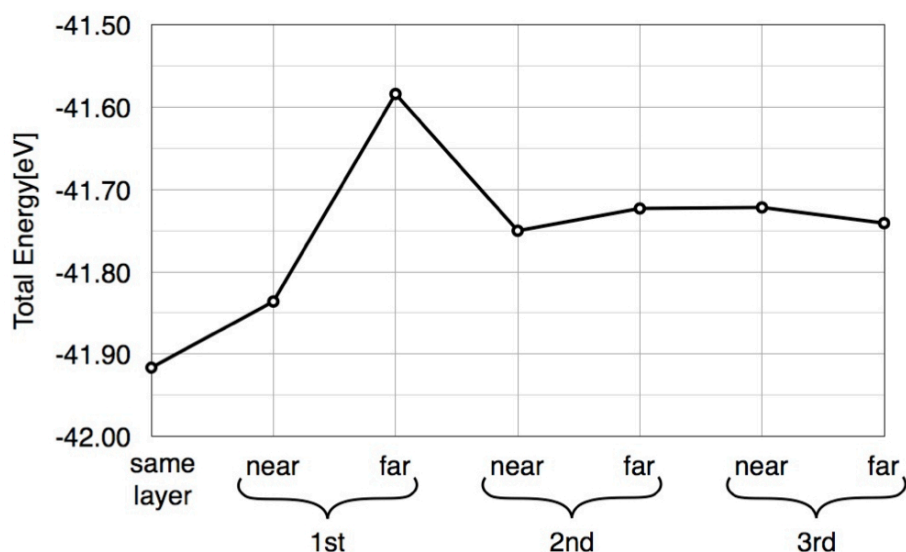


図 3.4: 図 3.3 に示したモデルの計算結果 [6].

(a)~(d) は Zn, Y を同層に置換したモデル, (e)~(l) は Zn, Y が第一近接関係となる隣接した層に置換したモデルである. また, (e)~(h) は [0001] 方向に Zn-Y の並び, (i)~(l) は Y-Zn の並びの構成となっている.

図 3.6 に各構成ごとのエネルギーをまとめた. 青が Zn, Y を同層に置換したモデルのエネルギーを表しており, 緑, 赤は第一近接の関係にある Zn と Y を [0001] 方向に Zn-Y, Y-Zn の並びそれぞれ置換したモデルのエネルギーである. 赤と緑のモデルにおいては, Zn, Y が積層欠陥部である 9, 10 層にそれぞれ置換したモデルが最も安定となり, 積層欠陥から離れるにしたがってエネルギー的に不安定となる. したがって, Zn-Y ペアは積層欠陥部に濃化しやすいことが示唆される. また, 青で示した同層上に置換したモデルに関して, 赤, 緑のモデルに比べエネルギーが低くなった. そのため, Zn, Y の両原子が積層欠陥付近の同層上に配置されることで安定となることが示唆される.

### 3.2.3 積層欠陥を含んだ hcp-Mg 中における Zn-Y ペア間の相互作用

#### Zn と Y が異層かつ第一近接関係となる構成

Zn-Y ペアと積層欠陥の相互作用を考えた場合, そのペアは積層欠陥付近に濃化することが分かった. そこで 1 つの Zn-Y ペアを積層欠陥部に固定した場合のもう一方のペアの挙動を調べた. 図 1.9 で示した HAADF-STEM 像を確認すると, 積層欠陥部が一番明る

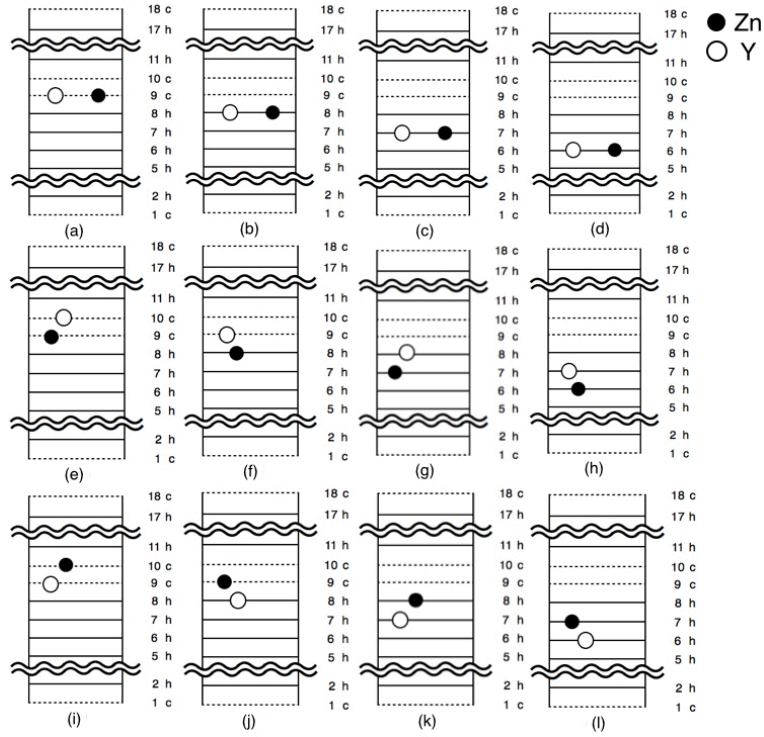


図 3.5: 積層欠陥を含む hcp-Mg 中における Zn-Y ペアの構成を示す模式図。黒丸、白丸はそれぞれ Zn, Y を表しており、破線は積層欠陥部を示している。

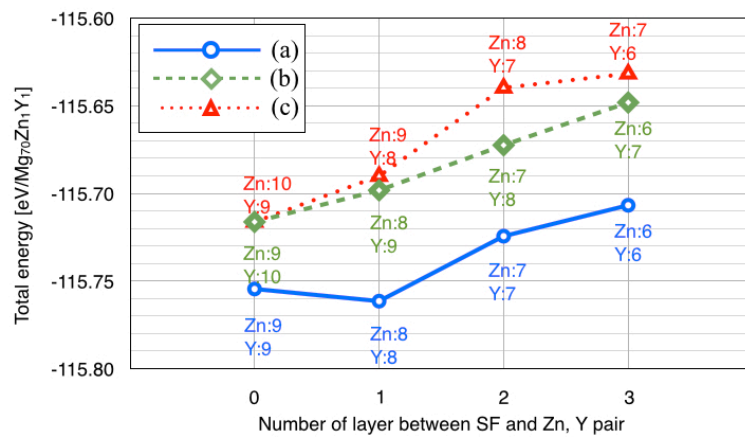


図 3.6: 図 3.5 に示したモデルの計算結果。青が (a)~(d)、緑が (e)~(h)、赤が (i)~(l) のモデルにおける系のエネルギーである。

くなっていることから, Mg, Zn, Y の中で一番比重の大きい Y が濃化していると考えられる. そこで片方 Zn-Y ペアにおける Y を積層欠陥部である 16 層に置換し, Zn を Y と第一近接となる 17 層に置換した. そしてもう一方を 16, 17 層に置換したペアから  $[0001]$  方向にシフトしていくような形で配置した. これらのモデルの 1 部を図 3.7 に示した. 上段に示した (a)~(c) のモデルは  $[0001]$  方向に向かって YZn-YZn の並びになっており, 下段に示した (d)~(f) のモデルは YZn-ZnY の並びになっている. (a) と (d) のモデルは 2 つのペア間に純 Mg 層を挟まないモデルとなっており, (b) と (e), (c) と (f) はそれぞれ 1 層, 2 層の純 Mg 層をペア間に挟む構成となっている. この図で示したモデル以外にもペア間の純 Mg 層を 3~7 層挟む構成のモデルを用いた. また, 前小節同様に周期的境界条件を考えるため, モデル内に 2 つ積層欠陥を導入する必要がある. そしてその 2 つの積層欠陥の相互作用をキャンセルする必要がある. さらに, 積層欠陥部にトラップされていない Zn-Y ペアと周期的境界条件を考慮するために導入した積層欠陥との相互作用もキャンセルする必要がある. そのため, それらの相互作用を十分にキャンセルするために  $[0001]$  方向に 30 層の hcp-Mg モデルを使用した.

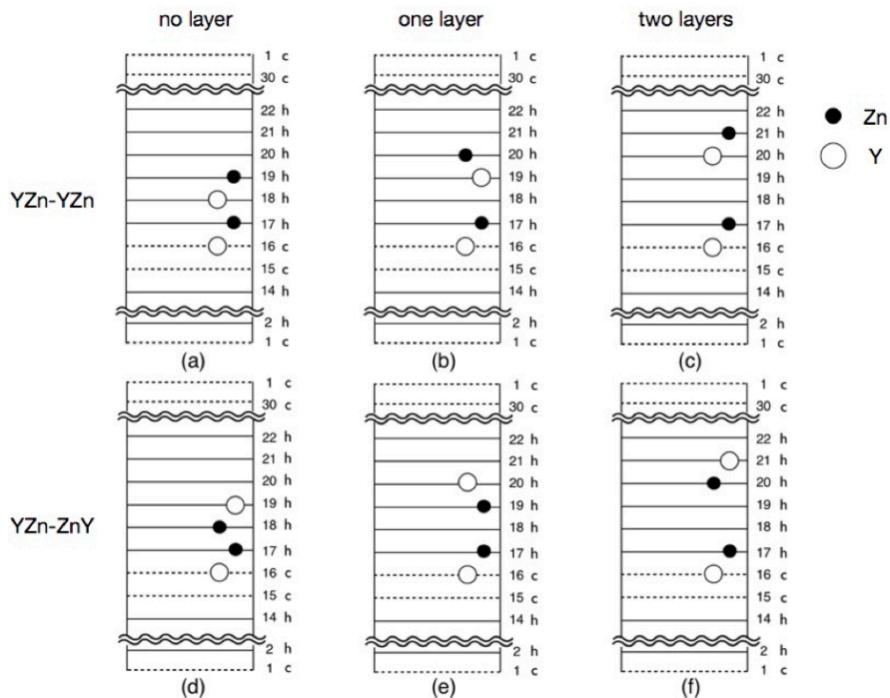


図 3.7: 積層欠陥を含む hcp-Mg 中における 2 つの Zn-Y ペアの構成を示す模式図. 黒丸, 白丸はそれぞれ Zn, Y を表しており, 破線は積層欠陥を示している [6].

図 3.8 に各モデルの系のエネルギーを示した. 縦軸には系の Total Energy, 横軸には

Zn-Y ペア感の純 Mg 層の層数を表している。YZn-YZn の並びで Zn-Y ペア間の層数が 1 のモデルが最安定、YZn-ZnY の並びでペア間の層数が 2 のモデルが準安定（2 番目に安定）、YZn-YZn の並びで Zn-Y ペア間の層数が 3 のモデルが 3 番目に安定となり、ペア間の距離が遠くなるほど不安定となる傾向を示した。よって、一方の Zn-Y ペアが積層欠陥部にトラップされている場合、もう一方の Zn-Y ペアを引き寄せと考えられる。そのため、積層欠陥付近の不純物濃度が高くなる可能性が示唆された。

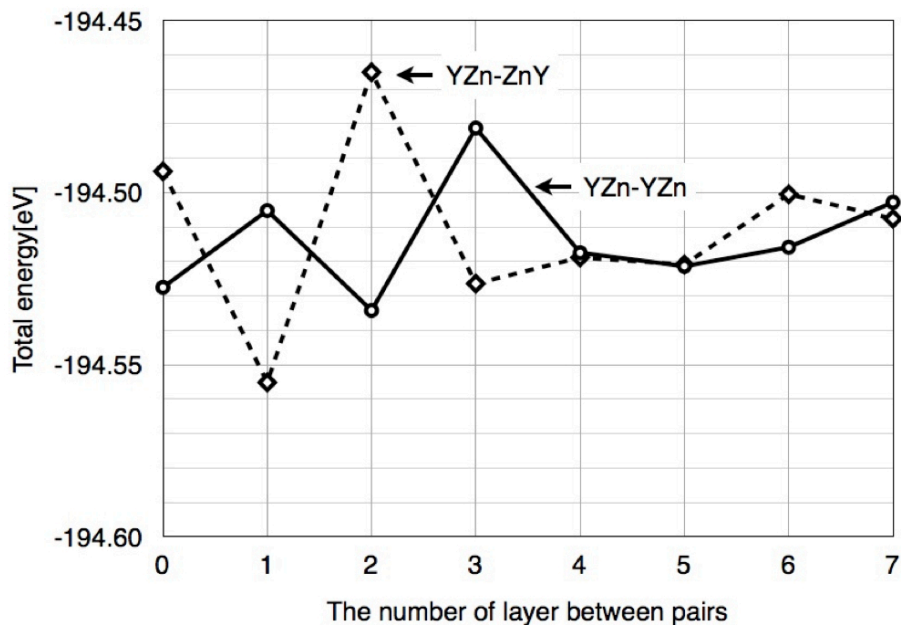


図 3.8: 図 3.7 に示したモデルの計算結果 [6].

### Zn と Y が同層となる構成

小節 3.2.2 では Zn, Y が同層上に配置する構成が最も安定となった。そこで本計算において、Zn, Y が同層上に存在するペアを 2 つ用意し、それぞれの相互作用エネルギーを調べた。本計算に用いた計算モデルの一部を図 3.9 に示した。2 × 2 × 11 に拡張した hcp-Mg を基本とし、Zn-Y ペアを 2 つ置換した。一方の Zn-Y ペアを小節 3.2.2 で最安定となった積層欠陥部に隣接した hcp 層に置換し固定した。もう一方のペアを固定したペアから [0001] 方向に -4 ~ 4 層動かし層に置換した。この図において、固定したペアは緑の枠線で囲まれた丸で表された原子である。この図の (a) ~ (d) はそれぞれ固定した Zn-Y ペアから -1 ~ 2 ままで動かしたモデルである。(b) のモデルにおいては Zn-Y ペアが同層に 2 つはっており、Mg の含まれない 100% 不純物層となっている。



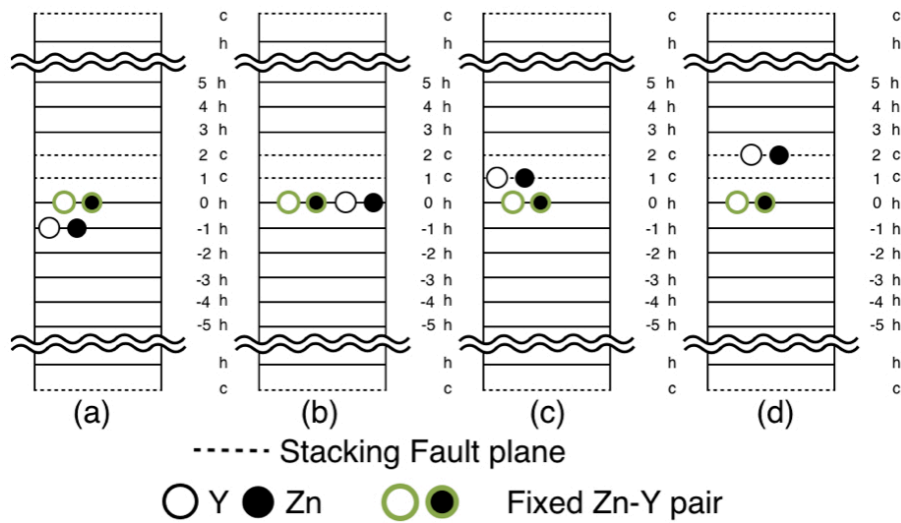


図 3.9:  $2 \times 2 \times 11$  に拡張した hcp-Mg の unitcell を基本とし、Zn, Y ペアを 2 つ置換した  $\text{Mg}_{84}\text{Zn}_2\text{Y}_2$  の模式図.

結果を図 3.10 に示した. 縦軸には系の TotalEnergy を, 横軸には固定したペアの層からもう一方のペアが配置される層までの  $[0001]$  方向の層数である. また, それぞれ (a)~(d) で示した点はそれぞれ 3.2.2 で示したモデルの系のエネルギーである. 本計算の結果, 2 つの Zn-Y ペア両方が積層欠陥付近に存在する (c) のモデルが最安定となった. この結果からも, Zn, Y は積層欠陥部に濃化することが示唆される. 一方, (b) のモデルのように Zn, Y が同じ層に集中して濃化するとエネルギーが高くなる. このモデルは Zn, Y が同じ層に含まれることで  $[0001]$  方向に不純物濃度 100% の層が存在する. よって, Zn, Y が 1 層だけに集中して濃化することはないと示唆される.

### 3.3 積層欠陥と Zn, Y の相互作用

これまでの結果から hcp-Mg 結晶中において, 積層欠陥部に Zn, Y が濃化しやすいことが分かった. そこで, Zn, Y を引き寄せる積層欠陥の発生メカニズムを明らかにするため, hcp-Mg 結晶を基本としたモデルから積層欠陥の入りやすさを調べた. 本計算では hcp-Mg 結晶を 2 つに分割し, 一方の結晶を  $[1\bar{1}00]$  方向に移動させることで積層欠陥が発生する過程のモデルを作成した. この分割した結晶の間の面をすべり面とよぶ. また, 分割した 2 つの結晶の接面に Zn, Y を置換したモデルも用意して, それぞれの積層欠陥エネルギーとそのエネルギーバリアを比較した. 実際に用いた計算モデルの  $[11\bar{2}0]$  方向から見た模式図を図 3.11 に示した. それぞれ (a) は Zn, Y を含まないモデル, (b) はすべり面

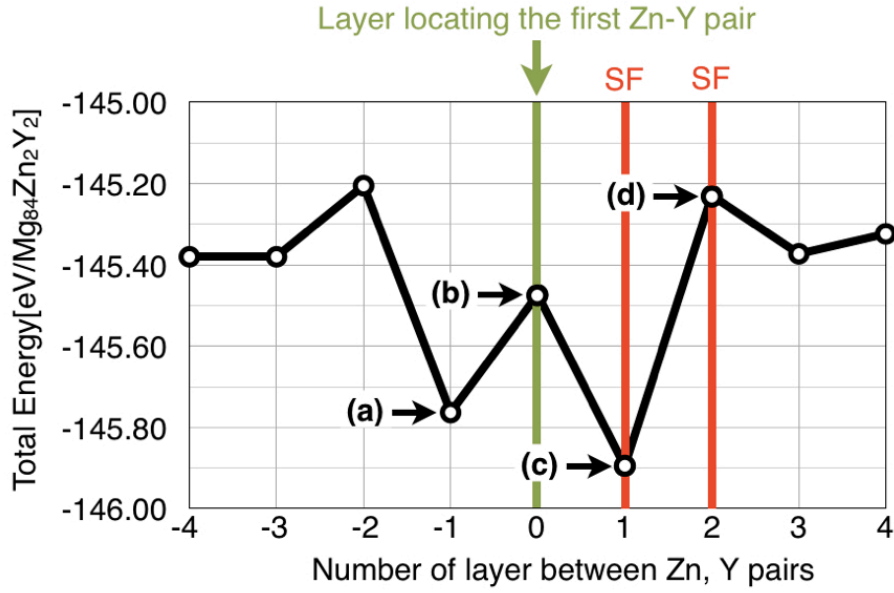


図 3.10: 図 3.9 に示したモデルの計算結果. 横軸には固定したペアからのもう一方の距離までの層数である.

に Zn, Y を置換したモデルである. また, 図 3.12 は図 3.11(b) のすべり面を [0001] 方向から見たモデルである. 積層欠陥のない hcp 構造からすべり面がすべりきって fcc 構造になるまでの [1 $\bar{1}$ 00] 方向のすべり距離を 10 等分し, それぞれのすべり距離における積層欠陥エネルギーを求めた. また, 本計算ではすべり過程のモデルで構造緩和を行うと安定構造である hcp 構造に収束してしまうため, [0001] 方向の緩和のみを考慮して計算を行った.

計算結果を図 3.13 を示した. 縦軸は積層欠陥エネルギー, 横軸はすべり距離を表している. (a) のモデルの積層欠陥エネルギーは

$$E_{\text{Mg}_{72}\text{SF}} = \frac{E_{\text{Total}} - E_{\text{hcpMg}_{72}}}{2} \quad (3.1)$$

の式で導出し, その単位面積当たりのエネルギーを実線で図示した.  $E_{\text{Mg}_{72}\text{SF}}$  は (a) における積層欠陥エネルギー,  $E_{\text{Total}}$  は系の TotalEnergy,  $E_{\text{hcpMg}}$  は hcpMg の完全結晶のエネルギーをそれぞれ表している. VASP での計算は周期的境界条件を考慮しているので, モデルの 1, 18 層の間にもすべり面が発生する. そのため, 1 つのすべり面当たりの積層欠陥エネルギーを求めるために右边を 2 で割っている. また, (b) のモデルの積層欠陥エネルギーは

$$E_{\text{Mg}_{70}\text{Zn}_1\text{Y}_1\text{SF}} = E_{\text{Total}} - E_{\text{hcpMg}_{70}\text{Zn}_1\text{Y}_1} - E_{\text{Mg}_{72}\text{SF}} \quad (3.2)$$



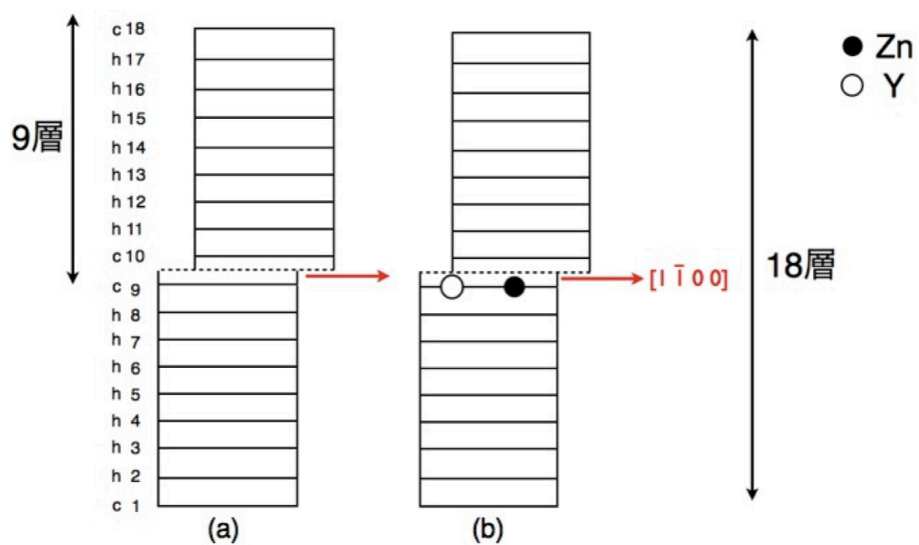


図 3.11: 積層欠陥形成過程を示した hcp-Mg 結晶の模式図. 9 層と 10 層の間が滑り面である. (a) 純 Mg 結晶, (b) すべり面に Zn-Y ペアの含むモデルである.

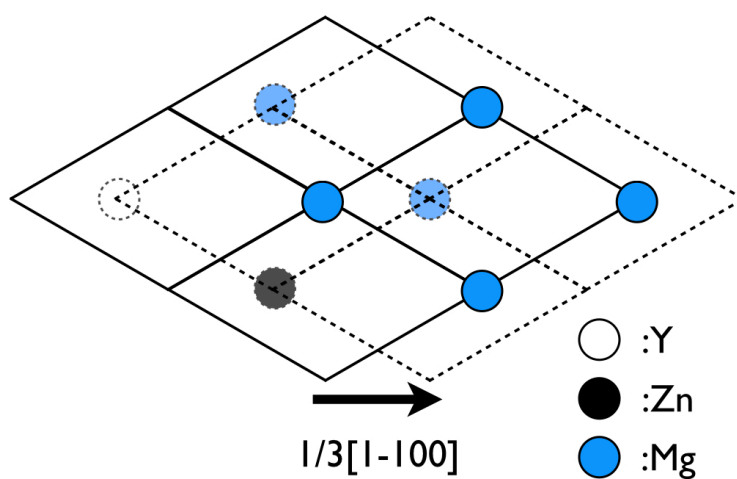


図 3.12: 図 3.11(b) のすべり面における模式図.

の式で導出し、その単位面積当たりのエネルギーを破線で図示した。  $E_{\text{Mg}_{70}\text{Zn}_1\text{Y}_1\text{SF}}$  は (b) における積層欠陥エネルギー、  $E_{\text{hcpMg}_{70}\text{Zn}_1\text{Y}_1}$  は hcpMg の 1 層に Zn, Y を 1 つずつ置換したモデルのエネルギーをそれぞれ表している。 (b) のモデルも (a) と同様に 2 つのすべり面が存在するが、一方のすべり面は (a) モデルのように Zn, Y を含まない面である。そのため、  $E_{\text{Mg}_{72}\text{SF}}$  の値を引くことで Zn, Y の含まれた面の積層欠陥エネルギーを算出した。

すべり面が hcp 構造から fcc 構造になるように結晶がすべる際、エネルギーの山を超える必要がある。そのエネルギーの山となる積層欠陥エネルギーのピークは、純 Mg の結晶の場合が  $5.83\text{meV}/\text{\AA}^2$ 、すべり面に Zn, Y を置換した場合は  $2.09\text{meV}/\text{\AA}^2$  となった。Zn, Y がすべり面に存在するモデルの積層欠陥エネルギーのピークが低いことから、Zn, Y のような不純物が積層欠陥を発生させる要因であると分かった。

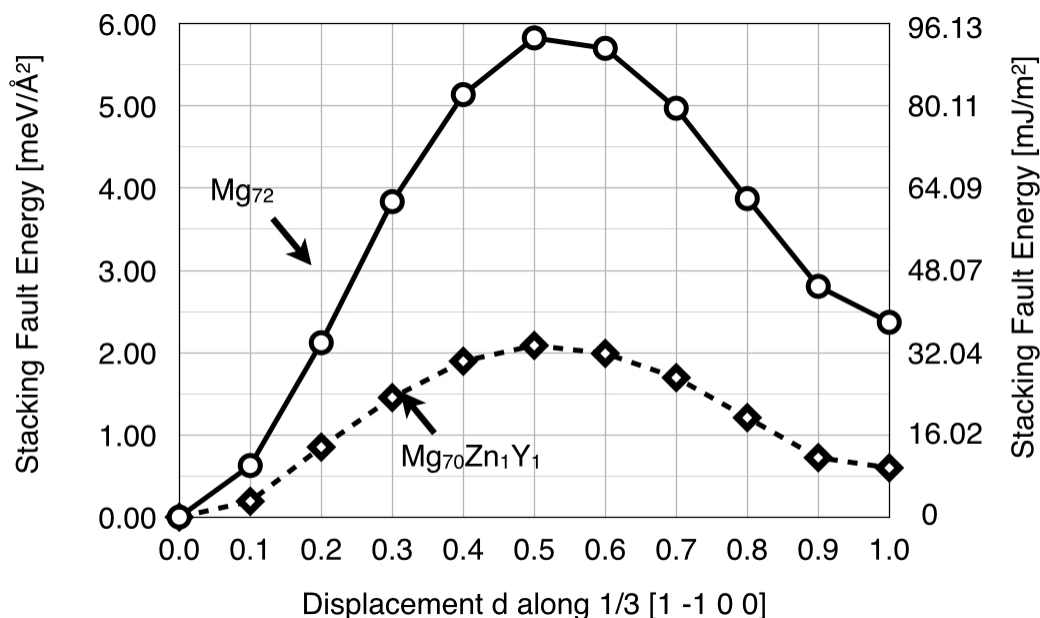


図 3.13: 図 3.11 で示したモデルの計算結果.

### 3.4 Mg 合金中のクラスターの計算

図 1.9 において、LPSO 型 Mg 合金中の積層欠陥部に  $\text{L}_{12}$  クラスターが構成されている様子が観察されている。そこで以下の計算から、クラスターの安定性や形成されたクラスターと Zn, Y の相互作用を調べた。

### 3.4.1 Mg 合金中の Cluster の安定性

Zn, Y で構成される  $L1_2$  クラスタがエネルギー的にどのくらい安定であるかを調べた。計算モデルは図 2.5 を参考に、クラスタを含むモデル作成において最低限必要な 6 層で構成された  $Mg_{58}Zn_6Y_8$  のモデルと、クラスタ同士の相互作用をほとんど無くすため 14 層積み重ねた  $Mg_{202}Zn_6Y_8$  のモデルを用いた計算を行った。

表 3.1 に計算結果を示した。この表の  $E_{\text{Cluster}}$  は

$$\begin{aligned}
 E_{\text{Cluster}} &= E_{\text{Total}} - E_{\text{sum}} \\
 E_{\text{sum}} &= E_{\text{hcp-Mg}} \cdot N_{\text{hcp-Mg}} + E_{\text{fcc-Mg}} \cdot N_{\text{fcc-Mg}} \\
 &\quad + E_{\text{hcp-Zn}} \cdot N_{\text{hcp-Zn}} + E_{\text{fcc-Zn}} \cdot N_{\text{fcc-Zn}} \\
 &\quad + E_{\text{hcp-Y}} \cdot N_{\text{hcp-Y}} + E_{\text{fcc-Y}} \cdot N_{\text{fcc-Y}}
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

の式を用いて計算した。 $E_{\text{hcp-Mg}}$  は hcpMg1 原子あたりのエネルギー、 $N_{\text{hcp-Mg}}$  はモデル内に存在する hcp-Mg の個数であり、 $E_{\text{hcp-Mg}}$ ,  $N_{\text{hcp-Mg}}$  も同様である。また、 $E_{\text{hcp-Mg}}$  は hcpMg 内の孤立状態の Zn のエネルギー、 $N_{\text{hcp-Zn}}$  はモデル内に存在する hcp-Zn の個数であり、 $E_{\text{fcc-Zn}}$ ,  $N_{\text{fcc-Zn}}$ ,  $E_{\text{hcp-Y}}$ ,  $N_{\text{hcp-Y}}$ ,  $E_{\text{fcc-Y}}$ ,  $N_{\text{fcc-Y}}$  も同様である。この結果、 $Mg_{58}Zn_6Y_8$ ,  $Mg_{202}Zn_6Y_8$  の両方のモデルにおけるクラスタエネルギーは大きなマイナスの値となった。よって、Mg 結晶内を拡散する Zn, Y はクラスタ形成することで孤立状態に比べてきわめて安定であることがわかった。また、 $Mg_{58}Zn_6Y_8$ ,  $Mg_{202}Zn_6Y_8$  のクラスタエネルギーにほとんど差がないことから、[0001] 方向においてクラスタ同士の相互作用はほとんどないと考えられる。

表 3.1: 図 2.5 を参考に作成したモデルの計算結果。

	$Mg_{58}Zn_6Y_8$	$Mg_{202}Zn_6Y_8$
$E_{\text{Total}}[\text{eV}]$	-153.441	-375.406
$E_{\text{Cluster}}[\text{eV}]$	-4.043	-4.046

### 3.4.2 同層における Cluster 同士の相互作用

同層内に複数のクラスタが生成された際、クラスタ間に相互作用が発生するかを調べた。本計算では図 2.5 を参考に Mg のモデルを作成し、そのモデルを  $2 \times 2 \times 2$  に拡張

した．そして，拡張したモデル内にクラスターを1~4つ導入し，それぞれのモデルのクラスターエネルギーを計算した．クラスターの配置方法は，図 3.14 に示し場所にクラスターの導入数ごとに表 3.2 のように配置した．

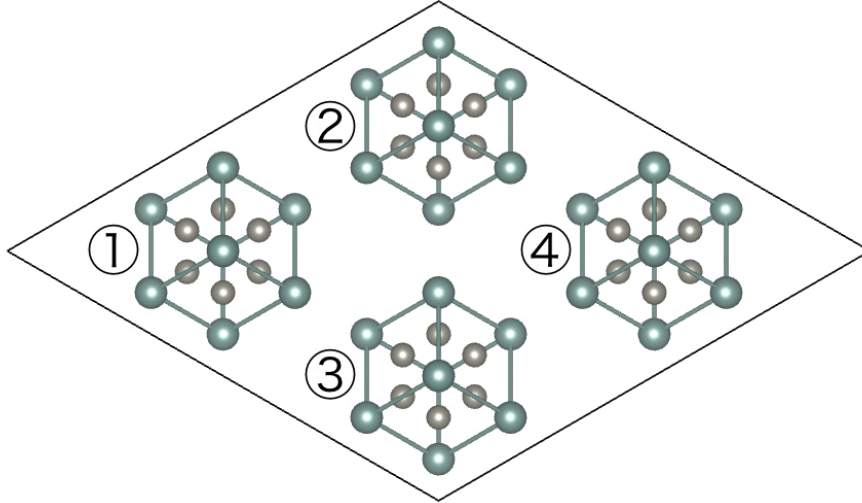


図 3.14: 図 2.5 のモデルを  $2 \times 2 \times 2$  に拡張したモデル内のクラスターの配置.

表 3.2: クラスターを1~4つ導入する際の配置方法.

クラスターの数	1	2	3	4
クラスターの配置場所	①	①, ②	①, ②, ③	①, ②, ③, ④

結果を表 3.3 に示した． $E_{\text{Cluster}}$  は式 (3.3) を計算し，その結果をクラスターの個数で割ることで求めた．それぞれのクラスターエネルギーを比較すると，エネルギー差が最大でも  $0.034\text{eV}$  と小さな値となっている．よって，同層内にクラスターが近づいて存在する場合でも，クラスター通しの相互作用はほとんどないと考えられる．

表 3.3: 同層内のクラスターを複数導入した際の TotalEnergy とクラスターエネルギー.

クラスターの数	1	2	3	4
$E_{\text{Total}}[\text{eV}]$	-484.567	-527.695	-570.764	-613.773
$E_{\text{Cluster}}[\text{eV}]$	-4.059	-4.080	-4.067	-4.046

### 3.4.3 Cluster の安定位置

LPSO 構造中には積層欠陥の含まれた層，そうでない層が存在する．そこでクラスターが LPSO 構造中のどの位置で安定となるのかを調べた．本計算では，hcp 構造，fcc 構造，6H 構造，14H 構造のモデルを用意し，それぞれのモデルに Zn，Y で構成された  $L_{12}$  クラスターを導入した．しかし hcp 構造中には cubic 構造の層がないため，立方構造である  $L_{12}$  クラスターをそのまま導入することができない．そこで，図 3.15 で示したように  $L_{12}$  クラスターにおける赤枠の原子をそれぞれ hcp-Cluster(a)，(b) のように動かすことで強引に，hcp 構造内にクラスターを作成した．

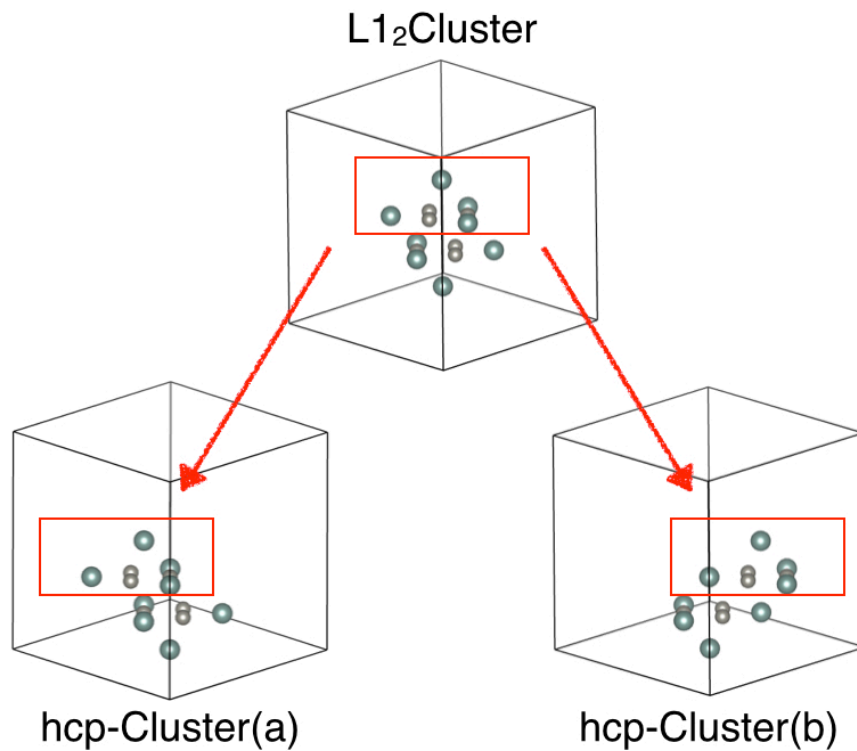


図 3.15: hcp 構造の Mg 合金内における Cluster 構造を示した図．上の図は  $L_{12}$  クラスターである．赤枠内の原子を下の hcp-Cluster(a)，(b) のように動かすことで hcp 構造内にクラスターを配置した．

結果を表 3.4 に示した． $E_{\text{Cluster}}$  は式 (3.3) を用いて求めた．この結果，図 3.15 における hcp-Cluster(b) で示したクラスターを hcp 構造に導入したモデルが最もエネルギーが低く，安定となった．また，LPSO 構造である 14H 構造にクラスターを導入した場合は準安定となった．

表 3.4: hcp 構造, fcc 構造, 6H 構造, 14H 構造のモデルに Zn-Y クラスタを導入した際のエネルギー.

	hcp(a)	hcp(b)	fcc	6H	14H
$E_{\text{Total}}[\text{eV}]$	-152.543	-153.920	-153.057	-153.441	-375.406
$E_{\text{Cluster}}[\text{eV}]$	-3.040	-4.418	-3.796	-4.043	-4.046

### 3.5 クラスタと Zn, Y の相互作用

Mg 結晶中に構成されたクラスタに Zn, Y が近づいた場合の相互作用を調べた. 本計算では, 小節 3.4.1 において作成したクラスタ, 積層欠陥を含む [0001] 方向 14 層のモデルを用意した. そして, 図 3.16 の赤枠の丸で示したように, クラスタから 1~6 層離れた層に Zn, Y を新たに配置した. また, 同層内においても Zn, Y を配置する場所を考える必要がある. クラスタの含まれた層より [0001] 方向の 1~6 層離れた層には A 層と C 層の 2 種類の層がある. それぞれの層において 3 もしくは 4 種類の配置場所がありその様子を図 3.17 に示した. 以上より, このモデルではクラスタから 1, 3, 5 層離れた層は C 層, 2, 4, 6 層離れた層は A 層となっており, それぞれに 3 もしくは 4 種類の配置場所がある. そのため, Zn, Y ごとに合計 21 モデルの計算を行った.

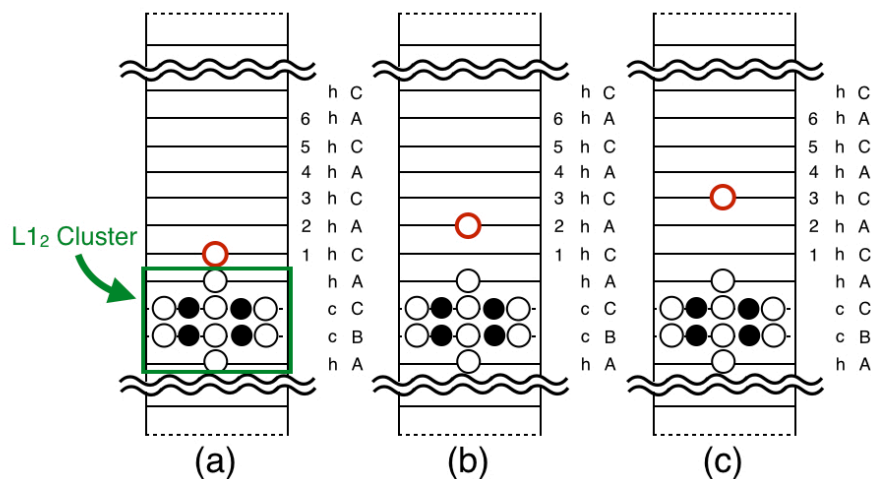


図 3.16: クラスタを導入したモデルに不純物を加えた模式図. 白丸, 黒丸はそれぞれ Zn, Y を表しており, 赤枠の丸は本計算で新たに追加した Zn, Y である. 緑の太線で囲まれた Zn, Y が Cluster を構成している. (a)~(c) はクラスタから追加した Zn, Y がそれぞれ 1~3 層離れたモデルである.

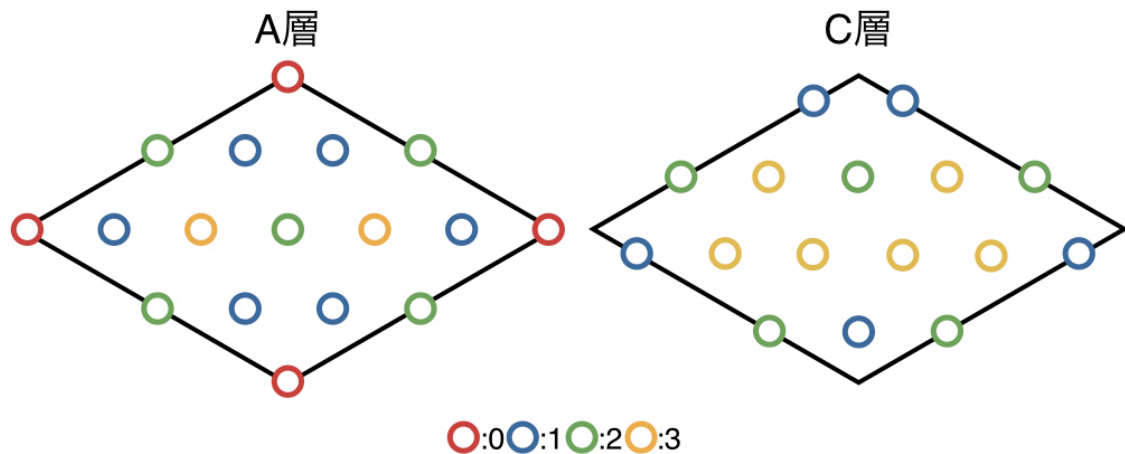


図 3.17: 図 3.16 で示したモデルの (0001) 面である A 層と C 層の模式図. クラスターの中心は菱型の角であり, 赤, 青, 緑, 黄枠の丸はそれぞれクラスターからの第 0~3 近接の原子を表している.

Zn, Y を追加したモデルの計算結果をそれぞれ図 3.18, 図 3.19 に示した. これらの図における赤, 青, 緑, 黄の線もしくは丸はそれぞれ図 3.17 と対応しており, クラスターの中心から第 0~3 近接に Y を配置した際の系全体のエネルギーを表している. まず, 図 3.18 の Zn を追加したモデルの計算結果を確認すると, 系全体のエネルギーの差が最大約 0.02eV ほどである. よって, Zn はクラスターから見てどの位置に配置してもあまり影響がないと考えられる. 一方, 図 3.19 の Y を追加したモデルの計算結果を確認すると, TotalEnergy の差が最大約 0.2eV ほどある. Zn を追加した場合に比べ約 10 倍という大きなエネルギー差であり, Y はクラスターに大きく影響を与えていると示唆される. また, Y を追加したモデルの結果を確認すると, クラスターから Y が遠ざかるほどエネルギー的に安定となっている. くわえて, Zn は Y と近い位置関係を取ることによってエネルギー的に安定となることから, Zn, Y はクラスターからある程度距離をおいた位置に配置されてると考えられる.

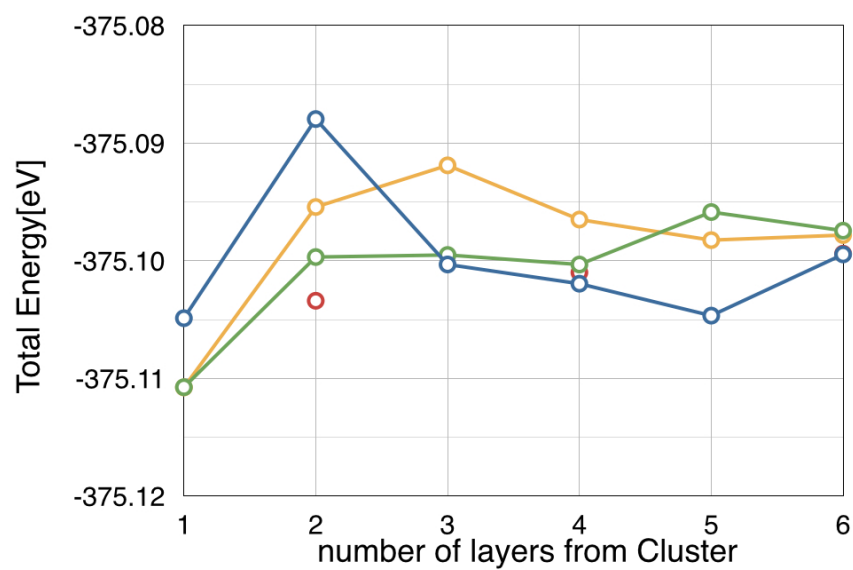


図 3.18: 図 3.16, 図 3.17 で示したモデルにおいて, Zn を追加配置した場合の計算結果.

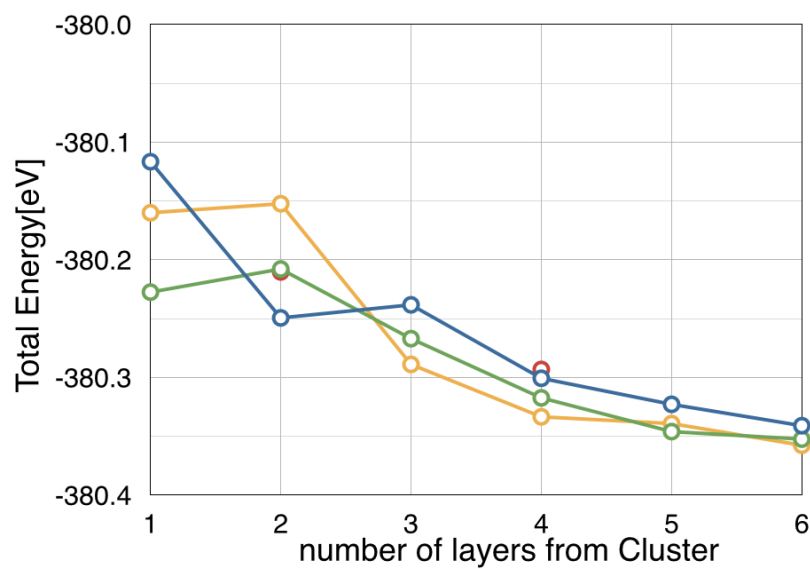


図 3.19: 図 3.16, 図 3.17 で示したモデルにおいて, Y を追加配置した場合の計算結果.



## 第4章 議論

### 4.1 Mg 合金中における積層欠陥導入の可能性

2.1 節で示したシナリオ A では、「Mg 合金内において最初に周期的に積層欠陥が発生する」と仮定した。つまり、Zn, Y が拡散した純 Mg に近い状態での Mg 合金において、周期的に積層欠陥が含まれた構造がある程度エネルギー的に安定となる必要がある。そこで、積層欠陥を含んだ Mg 結晶多形のエネルギー安定性を調べるため、3.1 節で示した多形の安定性を計算した。この結果、積層欠陥を含まない hcp 構造が最も安定となり、unitcell 内の積層欠陥の割合が多くなるほど不安定になった。

しかし、上記の計算結果は基底状態、つまり絶対零度における系のエネルギーである。そのため、Mg を加熱した際にどの構造が安定となるかは上記計算からは判断できない。九州工業大学の飯久保らは上記計算とは異なり、熱振動効果を考慮した第一原理計算を行った [7]。その結果を図 4.1 に示した。ここで 2H(hcp) 構造を基準とした他のモデルの 1 原子あたりのエネルギーの依存性を示している。この結果では高い温度において、LPSO 構造である 18R, 14H 構造のエネルギーが基準である 2H(hcp) 構造のものよりも低く安定構造となっている。

ただし東京大学の小野らによると、18R 構造はアニーリング温度 573K, 673K で形成され、14H 構造は 773K で形成されるという実験結果を示している [8]。それぞれのアニーリング温度のエネルギーを図 4.1 で 2H(hcp) 構造と比較するとほとんど差がない。

以上より、Mg は純粋状態では積層欠陥を含む構造に変態しないと示唆される。このことから、シナリオ A におけるはじめのステップである「Mg 合金内において最初に周期的に積層欠陥が発生する」という素過程が成り立たないため、このシナリオ通りに LPSO 構造が形成される可能性は小さい。

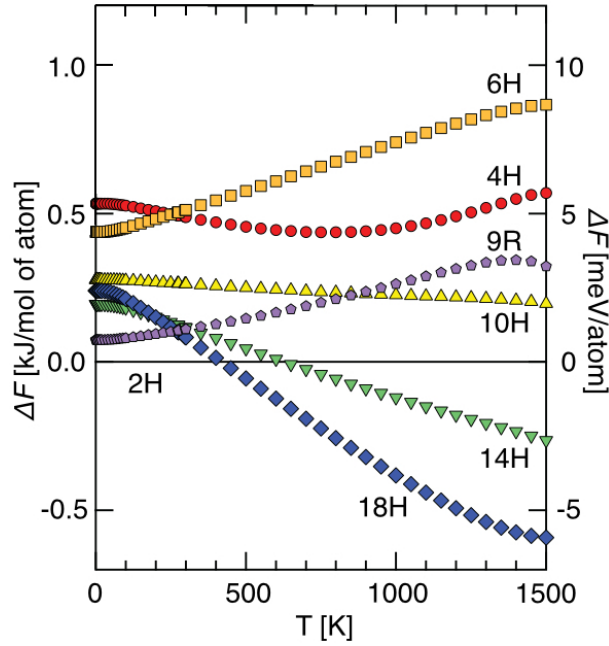


図 4.1: Mg 多形における熱振動効果を考慮した第一原理計算の結果 [7].

## 4.2 Mg 合金中における Zn, Y の濃化層の検証

2.1 節で示したシナリオ A では、「拡散した溶質原子が積層欠陥に集まる」という素過程を仮定した。また、シナリオ B ではまず「Mg 合金内においてまずはある 1 つの積層欠陥に溶質原子である Zn, Y が捕まる」とし、次に「溶質原子が捕まった積層欠陥から 4 層ほど離れた層に溶質原子が濃化する」と仮定した。そこで、Mg 合金中の積層欠陥付近における Zn, Y の安定性、積層欠陥から離れた Zn, Y の安定位置を確認するため 3.2 節の計算を行った。

### hcp-Mg 中における Zn, Y の関係性の確認

まずは 3.2.1 小節において、積層欠陥の無い Mg 合金中に導入した Zn, Y がどのような位置で安定となるかを調べた。本計算では、周期的境界条件を考慮した際に同じ層上の Zn, Y を隣接させないため、hcp unitcell が  $2 \times 2 \times 3$  となるモデルを用意した。上記モデルに対して Zn, Y を 1 つずつ図 3.4 に示したパターンで配置した。

そのモデルを計算した結果、Mg 合金に置換した Zn, Y はお互いが近づくほど安定となり、両原子が同層に配置することで最安定となる。このように Zn, Y が近づいて安定となる原因として原子半径が考えられる。Mg, Zn, Y の原子半径はそれぞれ、1.45, 1.42,

2.12Åである[9]。Znの原子半径はMgよりやや小さくYは大きいいため、それぞれがMg合金中において独立していると格子の歪みが大きい。しかし、Mgより大きいZnと小さいYが近づくことで原子の大きさによる歪みがキャンセリングすると考えられる。したがって、Zn、Y同士が近づきペアのような形で配置されることが示唆される。

### Zn、Y ペアが積層欠陥に捕まる可能性の確認

次に3.2.2小節において、ペアになったZn、Yが積層欠陥付近でどのような安定位置をとるのかを調べた。本計算では、Zn、Yのペアと積層欠陥、積層欠陥同士の相互作用を考慮するため、周期的境界条件をふまえ $2 \times 2 \times 9$ のモデルを用意した。そのモデルにおいて積層欠陥同士が最大限遠くなるように積層欠陥を導入した。そして、図3.5のようにZn、Yを同層もしくは1層違いに配置されるように配置した。

そのモデルを計算した結果、図3.4のモデルにおける計算と同様にZn、Yは同層に存在して安定となった。そして、Zn、Yが積層欠陥に近づくことで最安定となった。図1.8のHAADF-STEM像においても、積層欠陥から離れた層において不純物が配置している様子を確認できないことから、この結果は実験結果とも整合している。よって、シナリオBのはじめのステップである「Mg合金内においてまずはある1つの積層欠陥に溶質原子であるZn、Yが捕まる」という素過程は正しいといえる。

### 2つのZn、Y ペアの安定距離の確認

シナリオBにおける第2ステップは「溶質原子が捕まった積層欠陥から4層ほど離れた層に溶質原子が濃化する」素過程である。そこで、小節3.2.3では積層欠陥付近で安定しているZn、Yのペアに対してもう一つのペアが4層ほど離れた層で安定となるかを調べるため、図3.7、3.9のモデルの計算を行った。これらの図でも今までの計算と同様に、積層欠陥同士やZn、Yペア同士等の相互作用を避けるため $2 \times 2 \times 15$ 、 $2 \times 2 \times 11$ のモデルを用意した。

これらのモデルを計算した結果、一方のZn、Yペアと同様にもう一方のペアも積層欠陥に近づくほど安定となり、シナリオBにおける第2ステップで仮定したような結果は得られなかった。また、図1.9で示したようにLPSO構造は積層欠陥部にクラスターを形成すると考えられる。そのためクラスターが形成されるまでの間、Zn、Yはどんどん積層欠陥付近に集まり続けることが示唆される。

本節の議論から以下のことが分かった.

- Zn, Y ペアが積層欠陥付近で最安定となるため, 「Mg 合金内においてまずはある 1 つの積層欠陥に溶質原子である Zn, Y が捕まる」素過程は再現された.
- 2 つの Zn, Y ペアが 4 層ほどの層間距離で安定することはなかったため, 「溶質原子が捕まった積層欠陥から 4 層ほど離れた層に溶質原子が濃化する」素過程は再現されなかった..

以上のことより, シナリオ B の一部の素過程も再現されなかったため, このシナリオ通りに LPSO 構造が形成される可能性は小さい.

### 4.3 積層欠陥発生原因の考察

これまでの議論では, シナリオ B の「集まった溶質原子が積層欠陥の導入を誘導する」という素過程の検証は行われていない. そこで, 拡散した Zn, Y が積層欠陥の発生を促すかを調べるため 3.3 節の計算を行った. その結果, Mg 合金中の Zn, Y が導入された [0001] 面において積層欠陥を発生させた際の積層欠陥エネルギーのピークが Zn, Y を導入しない場合に比べ低くなった. よって, Mg 合金内に導入された Zn, Y が積層欠陥を発生させると考えられる.

一方, 九州工業大学の飯久保は熱膨張からの積層欠陥の発生メカニズムを調査した [7]. hcp-Mg 結晶の格子 1 辺の長さを 0.9~1.1 倍した系における積層欠陥エネルギーを図 4.2 に示した. この図で示した積層欠陥エネルギーを見てみると, 系の辺の長さが大きいモデルほど積層欠陥エネルギーのピークが低くなっている. よって, 熱膨張するほど積層欠陥が発生しやすいと考えられる.

しかし, 以上の 2 つの計算から異なる原因が示唆されている. そこで, これらの結果を比較することで, Zn, Y の導入なのか熱膨張かのどちらが積層欠陥を発生させる主な原因であるかを確認した. なお, 図 4.2 の緑の丸で示した積層欠陥エネルギーをもつモデルは基底状態における最安定な体積を持つ. よって, 緑の丸の積層欠陥エネルギーは図 3.11(a) と同様の積層欠陥エネルギーであると考えられるため, 絶対値での比較が可能である.

まず, 3.3 節の計算結果について考える. すべり面上の Zn と Y が置換されている場合の積層欠陥エネルギーのピークは  $2.09\text{meV}/\text{\AA}^2$  である. 次に, 飯久保の計算結果について考

える。18R 構造が生成される際のアニーリング温度である 583K である。そこで、ある程度似た値である 600K の際の格子長を調べると、0K の際の約 1.02 倍であることがわかった。そのため、図 4.2 の緑の丸と青の三角で示した積層欠陥エネルギーの間の値を取ると考えられる。緑の丸と青の丸の積層欠陥エネルギーはそれぞれ約  $6.0\text{meV}/\text{\AA}^2$ 、約  $3.0\text{meV}/\text{\AA}^2$  である。したがって、600K の際の熱膨張モデルの積層欠陥エネルギーは  $2.09\text{meV}/\text{\AA}^2$  を下回らない。つまり、Zn, Y が Mg 合金内に導入された場合の方が滑りやすいということになる。

以上のことから、シナリオ B における「集まった溶質原子が積層欠陥の導入を誘導する」という素過程に関しては、LPSO 構造生成における素過程である可能性が高い。

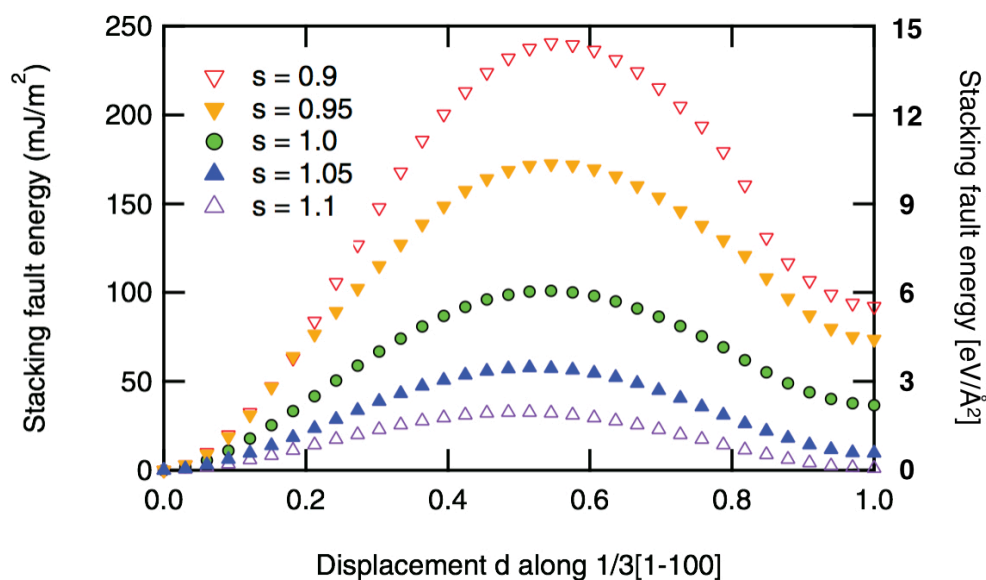


図 4.2: hcp-Mg 結晶の格子 1 辺の長さを 0.9~1.1 倍した系における積層欠陥エネルギー [7].

## 4.4 Mg 合金内のクラスターの考察

前節までに議論した計算において、シナリオ A, B それぞれの素過程を満たさない結果が得られた。そのため、LPSO 構造の特徴の 1 つである「クラスターの形成」に関する計算を行うことで、新たなシナリオ構成しようと考えた。そこで、クラスターの Mg 合金中における安定性や、クラスター同士の相互作用を調べるため 3.4 節の計算を行った。

## クラスターの安定性の確認

まずは  $Zn$ ,  $Y$  がクラスターを構成することで安定となるかを確認するため 3.4.1 小節の計算を行った。計算モデルは図 2.5 を参考にして作成した。

このモデルの系全体のエネルギーを第一原理計算により求め、式 (3.3) を用いてクラスターエネルギーを算出したところ、約  $-4.0\text{eV}$  という大きな負の値が得られた。図 4.3 の (a) に緩和前、(b) に緩和後におけるそれぞれのクラスター部分を示した。破線がそれぞれのクラスターにおける  $[0001]$  方向の最低点と最高点となっているが、(a) に比べ (b) のクラスターが縮んでいる。図 4.4 のように、東大の江草らが行った第一原理計算においても同様にクラスターが縮んでいることが確認されているため、計算の信憑性は高いと考えられる。

以上のことから、 $Zn$ ,  $Y$  はクラスターになることで孤立状態に比べ大きく安定化すると言える。また、本計算と 3.4.2 節の計算において、 $[0001]$  方向もしくはその直交方向におけるクラスター同士の相互作用を調べた。その結果、クラスター同士の相互作用がほとんど無いことも確認された。

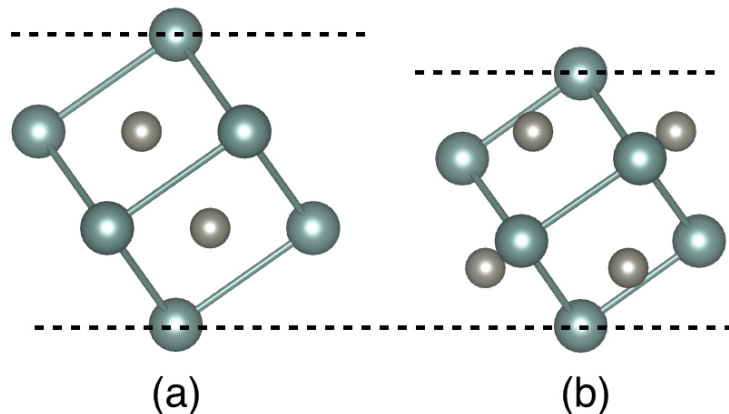


図 4.3: Mg 合金中における (a) 緩和前、(b) 緩和後の  $ZnY$  クラスター。

## Mg 合金中におけるクラスターの安定位置の確認

次にクラスターの安定位置を調べるため、3.4.3 小節の計算を行った。本計算では、hcp 構造、fcc 構造、6H 構造、14H 構造の Mg モデルを用意した。fcc 構造、6H 構造、14H 構造はモデル内に cubic 構造である積層欠陥部が存在するため、その部分に fcc 構造である

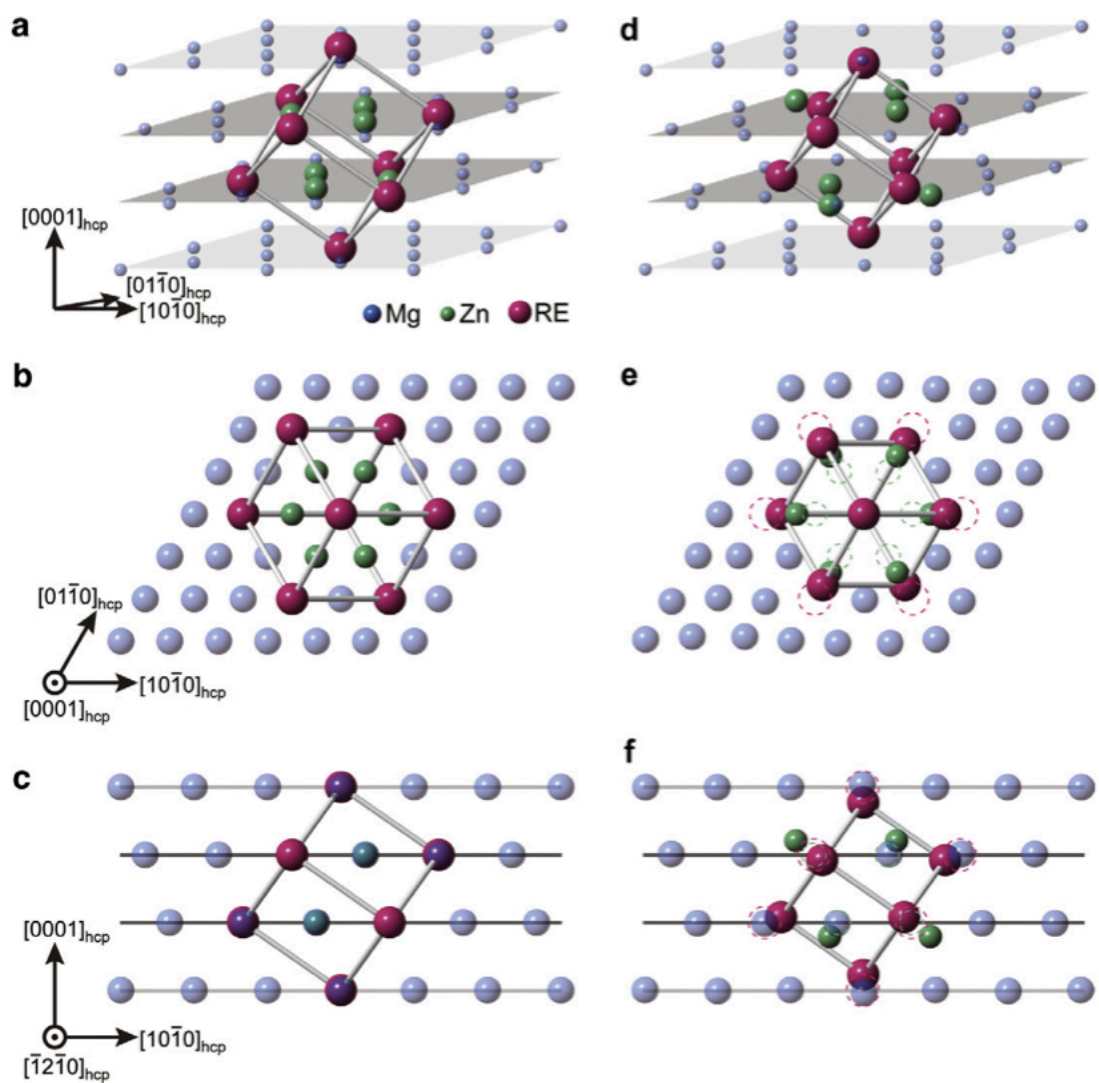


図 4.4: 東大の江草らによる Mg 合金の第一原理計算に用いた計算モデル. (a)(b)(c) 計算前, (d)(e)(f) 計算後のクラスター [5].



L1<sub>2</sub> クラスターを導入した。hcp 構造は cubic 構造部が存在しないため、図 3.15 に示した 2つのパターンで強引にクラスターを導入した。

これらのモデルにおける計算の結果、hcp 構造において図 3.15(b) のクラスターを導入したモデルが最も安定となった。また、最も安定となった hcp 構造内における緩和前と緩和後のクラスターを図 4.5 に示した。緩和前モデルの (a) では、緑の破線に囲まれた原子がある程度固まってクラスターを形成しているように見える。一方、緩和後の (b) では青と赤の破線に囲まれた原子がそれぞれでクラスターを形成しているように見える。よって、本計算の結果からは LPSO 構造では L1<sub>2</sub> クラスターではなく、図 4.5(b) の赤枠内で示したような少し小さめのクラスターが hcp 層に形成されることが考えられる。

ここで、今回の計算から得られた結果と図 1.8 や図 1.9 の HAADF-STEM 像から得られた情報を表 4.1 にまとめた。本計算において、クラスターは hcp 構造上に存在する場合、fcc 構造上に存在する場合に比べ約 0.4eV 以上エネルギー的に安定となった。しかし、図 1.8 や図 1.9 の HAADF-STEM 像では、Zn、Y クラスターが積層欠陥部である fcc 構造層においては確認できるが hcp 層では確認できない。ただし、東北大木口らが観察した図 4.6 では、hcp 構造層に Zn、Y が濃化している様子が確認されている [10]。そのため、クラスターの安定について今後さらなる検証が必要であると考えられる。

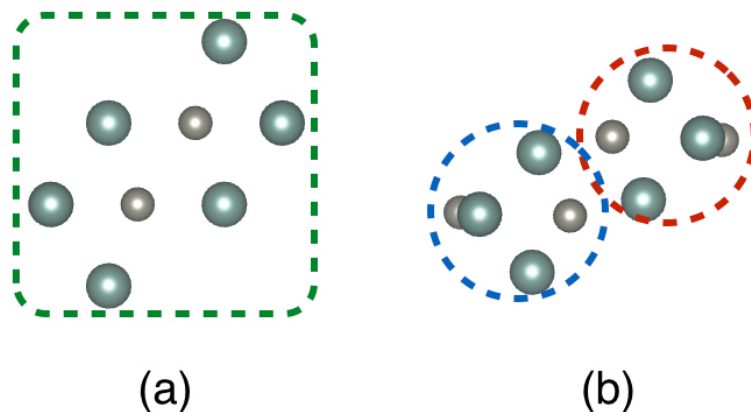


図 4.5: 図 3.15(b) におけるクラスターの (a) 計算前, (b) 計算後のモデル。

## 4.5 クラスターと Zn、Y の相互作用の確認

これまでの計算から、Mg 合金中にクラスターが形成されることがわかった。そこでクラスターを考慮した上で、シナリオ B における「溶質原子が捕まった積層欠陥から 4 層ほ



表 4.1: 第一原理計算によるクラスターの安定性と HAADF-STEM 像でのクラスターの存在位置.

	hcp	fcc
第一原理計算	-4.418[eV]	-4.043[eV]
HAADF-STEM	△	○

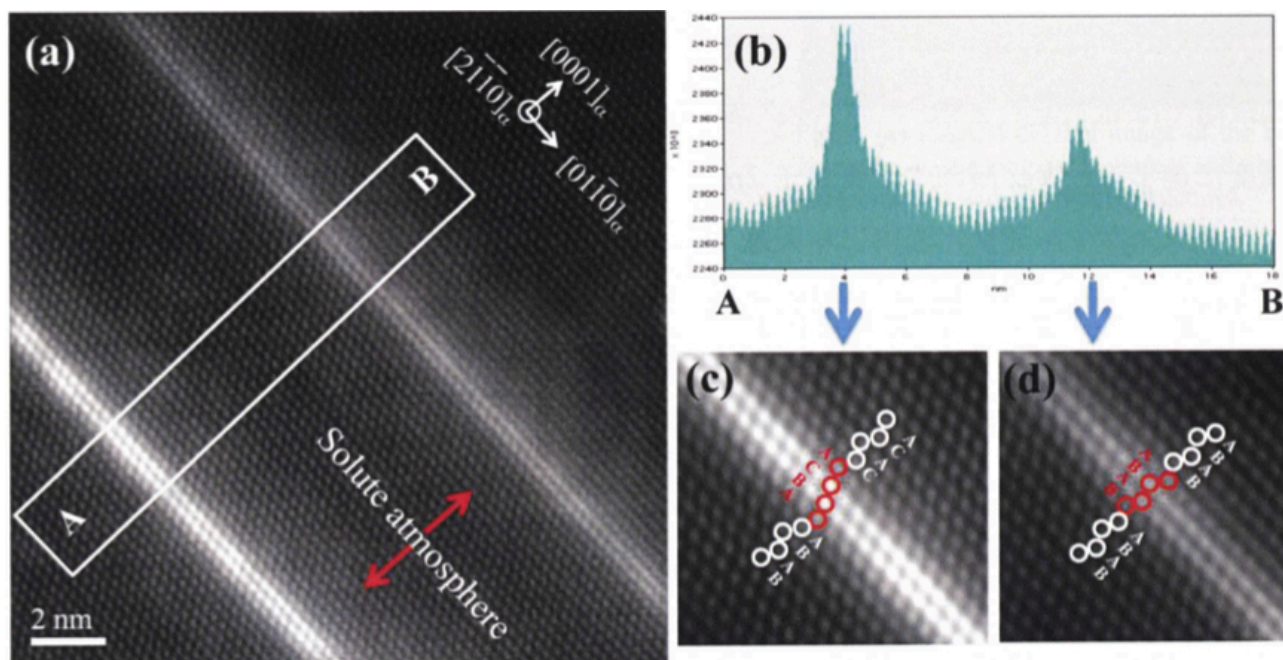


図 4.6: Mg 合金における HAADF-STEM 像. (a) を拡大した図が (c)(d) である. (b) は (a) の A から B の範囲の強度を表している [10].

ど離れた層に溶質原子が濃化する」という素過程を検証するため、小節 3.5 の計算を行った。本計算モデルは図 3.16 と図 3.17 で説明したようにクラスターと Zn, Y を配置した。

このモデルにおける計算の結果、Y がクラスターから離れるほど安定となることがわかった。Zn はクラスターとの相互作用はほとんど無いが、Y とペアとなり安定となることがわかっている。そのため、Y と共にクラスターから離れた位置で安定となると考えられる。また、図 3.19 のグラフにおいて、クラスターからの距離が 4 層目あたりからエネルギーの下がり方が緩やかになっている。4 層という層数は 18R における積層欠陥間の層数に相当する。そのため、クラスターと Zn, Y の相互作用が LPSO の周期的な構造の構成に影響を与えてると示唆される。

## 4.6 LPSO 構造生成機構の考察

2.1 節で示したシナリオは以下のとおりである.

- A. Mg の hcp 構造において, 中周期的に積層欠陥が導入される. その後, 拡散した溶質原子が積層欠陥部に捕まることで LPSO 構造が生成される.
- B. まず, Mg 合金中にある 1 つの積層欠陥に拡散した溶質原子が捕まる. その後, 捕まった溶質原子から 4 層ほど離れた層に溶質原子が集まる. そして, その集まった溶質原子が積層欠陥の導入を誘導する.

本研究ではこれらのシナリオの検証するために第一原理計算を行なった. その結果, シナリオを再現できるような計算結果が得られなかった. そこで, 前節までに行った議論から新たなシナリオを構成した. そのシナリオの流れを以下に示した.

1. 拡散した Zn, Y がペアとなり, 両原子が同層になるような配置である層に安定化する.
2. Zn, Y が安定化するした層に積層欠陥が発生する.
3. 積層欠陥が発生した層に他の Zn, Y が集まる.
4. ある程度の Zn, Y が集まったところで, クラスタが構成される.
5. クラスタが存在する層から 4 層以上離れた層で拡散中の Zn, Y ペアが安定化する.
6. 2~5 を繰り返す.

しかし前節までの議論において, クラスタは積層欠陥部よりも hcp 層で安定化する可能性が示唆された. そのため, 積層欠陥部にクラスタが発生した後に, その積層欠陥部が消滅する可能性が考えられる. また東大の小野らによると一度, 18R 構造の LPSO 型 Mg 合金に対してアニーリング処理を行うと 14H 構造が再構成されることが報告されている. 以上のことより今後の考慮すべき問題として以下が挙げられる.

- i. クラスタが存在する層から積層欠陥が消滅する際のエネルギー障壁の確認.
- ii. 一度構成された 18R 構造が 14H 構造に変態するメカニズムの解明.

今後, 上記の問題 i を解決するために, クラスタを導入したモデルにおいて 3.3 節のような計算を行う必要がある. また, 上記の問題 ii を解決するために, 積層欠陥等の視覚化を行うことで積層欠陥や発生・消滅の詳しいメカニズムを調査する必要がある.

## 第5章 総括

本研究では、LPSO 構造の生成機構の解明を目的とした。そこで LPSO 構造の生成機構として、「Mg の hcp 構造において、中周期的に積層欠陥が導入される。その後、拡散した溶質原子が積層欠陥部に捕まることで LPSO 構造が生成される。」というシナリオ A と、「まず、Mg 合金中にある 1 つの積層欠陥に拡散した溶質原子が捕まる。その後、捕まった溶質原子から 4 層ほど離れた層に溶質原子が集まる。そして、その集まった溶質原子が積層欠陥の導入を誘導する。」というシナリオ B を仮定した。これらのシナリオにおける素過程を第一原理計算により検証した。

シナリオ A, B の素過程を以下に示した。

- シナリオ A

A1 Mg 合金内において最初に周期的に積層欠陥が発生する。

A2 拡散した溶質原子が積層欠陥に集まる。

- シナリオ B

B1 Mg 合金内においてまずはある 1 つの積層欠陥に溶質原子である Zn, Y が捕まる。

B2 溶質原子が捕まった積層欠陥から 4 層ほど離れた層に溶質原子が濃化する。

B3 集まった溶質原子が積層欠陥の導入を誘導する。

素過程 A1 の検証のため、積層欠陥を含む長周期構造と hcp 構造の純粋な Mg モデルの計算を行った。その結果、hcp 構造が最も安定となったことから、素過程 A1 は現実には起こりにくいことが示唆された。

素過程 A2, B1 の検証のため、積層欠陥を含む Mg 結晶に Zn, Y ペアを 1 つ導入したモデルの計算を行った。その結果、ペアが積層欠陥付近に配置されることで安定となったことから、素過程 A2, B1 は現実には起こり得ることが示唆された。

素過程 B2 の検証のため、積層欠陥を含む Mg 結晶に Zn, Y ペアを 2 つ導入したモデルの計算を行った。その結果、2 つのペアが積層欠陥付近に位置することで最安定となり、2 つのペア間が 4 層ほど離れた場合は不安定となった。そのため、素過程 B2 は現実には起こりにくいが示唆された。

素過程 B3 の検証のため、hcp 構造から積層欠陥を含む構造に至るまでの Mg 結晶モデルにおける積層欠陥エネルギーの計算を行った。そして、そのモデルのすべり面に Zn, Y を配置したモデルの計算も行った。それぞれの計算結果を比較したところ、Zn, Y を導入したモデルの積層欠陥エネルギーが低くなった。そのため、素過程 B3 は現実には起こりにくいが示唆される。

これらの計算から、シナリオ A, B とともに素過程の一部が再現されないため、それぞれのシナリオを棄却した。そこで、LPSO 構造で新しい実験的に確認された溶質原子クラスターが関与する、新たなシナリオを構築することにした。

まず、Zn, Y が孤立状態の場合とクラスターを構成する場合における安定性を調べる計算を行った。その結果、クラスターを構成することで大幅に安定化することがわかった。次に、クラスターを含む Mg 合金結晶に Zn もしくは Y を 1 つ導入したモデルの計算を行った。その結果、クラスターと Y の間が近づくほど不安定になった。一方、クラスターから Y が 4 層以上離れた場合は安定となった。

以上のシナリオにおける素過程の計算、クラスターに関する計算から以下のシナリオを構成した。

1. 拡散した Zn, Y がペアとなり、両原子が同層になるような配置である層に安定化する。
2. Zn, Y が安定化した層に積層欠陥が発生する。
3. 積層欠陥が発生した層に他の Zn, Y が集まる。
4. ある程度の Zn, Y が集まったところで、クラスターが構成される。
5. クラスターが存在する層から 4 層以上離れた層で拡散中の Zn, Y ペアが安定化する。
6. 2~5 を繰り返す。

第一原理計算は以上のシナリオを支持する結果となった。

ただし、本研究の計算ではクラスターが hcp 構造で安定となった。この結果をふまえ上記シナリオを考えると、4. の素過程の後に積層欠陥が消滅する可能性がある。また、実験

結果として 18R 構造から 14H 構造への変態も観察されている。よって今後、クラスターに関する詳細な計算と、LPSO 構造の積層周期変態メカニズムを調査する必要がある。

## 参考文献

- [1] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., **42**, 1172(2001).
- [2] 河村能人: 機械材料・材料加工技術講演会講演論文集, **15**, 183(2007).
- [3] E. Abe, A. Ono, T. Itoi, M. Yamasaki and Y. Kawamura: Mag. Lett., **91**, 690(2011).
- [4] H. Yokobayashi, K. Kishida, H. Inui, M. Yamasaki and, Y. Kawamura: Acta Mater., **59**, 7287(2011).
- [5] D. Egusa and E. Abe: Acta Mater., **60**, 166(2012).
- [6] Y. Yamamoto, Y. Sakamoto, Y. Masaki and S. R. Nishitani: Mater. Trans., **54**, 656 (2013).
- [7] S. Iikubo, K. Matsuda and H. Ohtani: Phys. Rev. B, **86**, 054105(2012).
- [8] A. Ono, E. Abe, T. Itoi, M. Hirohashi, M. Yamasaki and Y. Kawamura: Mater. Trans., **49**, 990(2008).
- [9] E. Clementi, D. L. Raimondi, and W. P. Reinhardt: The Journal of Physical Chemistry, **47**(4), 1300(1967).
- [10] 木口賢紀: 科学研究費補助金・新学術領域研究 シンクロ型 LPSO 構造の材料科学—次世代軽量構造材料への変革的展開— 平成 24 年度研究成果報告書, pp.82-88(2013).

# 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山本洋佑氏，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すべ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。