

LPSO 型 Mg 合金の
クラスターと溶質原子の相互作用

関西学院大学 理工学部
情報科学科 西谷研究室

1540 久保里佳

2015 年 3 月

概 要

2001 年，熊本大学の河村教授が開発した LPSO (Long Period Stacking Order) 型 Mg 合金は，超高強度，難燃性，軽量材料として注目されている．LPSO 構造（長周期積層構造）とは，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，その積層欠陥部に溶質原子（不純物）である Zn，Y が濃化した構造である [1]．

しかし，この LPSO 型 Mg 合金は，その生成機構が現状では解明されていない．そこで本研究では，LPSO 型 Mg 合金の生成機構を，第一原理計算のエネルギー評価から解明することを目的とする．

西谷研究室の山本，坂本らは $L1_2$ クラスタを導入した Mg 合金に，Zn，Y をそれぞれ挿入し，クラスターからの層数を変えて，エネルギー計算を行った．その結果，「クラスターから溶質原子が遠ざかるほど大きく安定する」ことが分かった [2]．この結果から，坂本は LPSO 構造の生成機構として，次のような新たなシナリオを提案した．「Mg 合金中に集積した Zn，Y が，積層欠陥を発生させる．その積層欠陥部にクラスターが形成される．そのクラスターから Zn，Y が掃き出される．それらが拡散し，4 層ほど離れた層で新たな積層欠陥が発生する」このようなループをくりかえすというものである．

しかし，坂本らの研究では，Zn，Y を同時に挿入したモデルでの計算はおこなわれていない．そこで，Zn，Y を同時に挿入した際，どのようなエネルギー変化が起こるのかを，本研究で調査した．

すると，「クラスターから 1 層離れた層が最も低い値を示し，2 層離れた層が最も高い値を示した．そして，3 層離れた層から 5 層離れた層まで徐々に低下した」という結果が得られた．この結果からは，坂本の提案したシナリオと一致せず，また，新たな生成機構のシナリオも考えられない．これは，本研究をすべて緩和なしでおこなったことと，Zn と Y を入れ替えた場合の計算をおこなっていないことなどの要因が考えられる．よって今後は，本研究でおこなった計算を，安定しているものから緩和させて計算していくことが課題である．

目 次

第 1 章	序論	3
1.1	LPSO 型 Mg 合金	3
1.1.1	hcp 構造, fcc 構造	4
1.2	クラスターと溶質原子 (Zn , Y) の相互作用	6
1.3	目的	9
第 2 章	手法	10
2.1	VASP	10
2.1.1	fix, fullrelax	11
2.2	ミラー指数	11
2.3	周期的境界条件	12
第 3 章	結果及び考察	14
3.1	クラスターのためのモデルの計算	14
3.2	Zn , Y の配置パターン	14
3.3	Zn , Y を同時に挿入したモデルの計算	16
3.3.1	クラスターから 1 層離れた層 (C 層)	16
3.3.2	クラスターから 2 層離れた層 (A 層)	20
3.3.3	クラスターから 3 層離れた層 (C 層)	26
3.3.4	クラスターから 4 層離れた層 (A 層)	29
3.3.5	クラスターから 5 層離れた層 (C 層)	34
3.4	Zn , Y を同時に挿入した際のクラスターとの相互作用	37
3.5	Zn と Y を入れ替えた場合のエネルギー	37
3.6	緩和させて (fullrelax) 計算した結果	38

第1章 序論

1.1 LPSO 型 Mg 合金

Mg は、実用金属材料の中で最も軽く、海水中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ため、コンピュータや携帯電話、輸送機器などの適用が進められている。しかし、Mg は $550 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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 [1]。

しかし、2001 年、熊本大学の河村教授が長周期積層構造 (LPSO 構造) である Mg 合金を開発した。この合金は LPSO 型 Mg 合金と呼ばれており、これまでの既存 Mg 合金のみならず、高強度 Al 合金である超々ジュラルミンを上回る比降伏強度を持ち、さらにこれまで問題視されていた低い発火温度をも克服する難燃性も併せ持つ重要な構造材料として注目されている [2]。

図 1.1 は、LPSO 型 Mg 合金の 18R 構造の模式図である。その構造は、図 1.1 のように周期的に積層欠陥が導入され、その積層欠陥部に黄色の丸で示した、溶質原子である Zn, Y が濃化している。図 1.1 の A, B, C については、詳しくは 1.1.1 項で説明する。また、図 1.1 の SF (Stacking Fault) の部分が積層欠陥を指す。図 1.1 の原子は、下から A, B, A, B と積み重なっているが、積層欠陥部分から先は C, A, C, A となっている。このように、完全結晶を原子面が周期的に積み重なっているとき、この積み重ねの順序に狂いが生じることを積層欠陥という。図 1.1 では、18R 構造を例にしているが、18R 構造とは、18 層を 1 周期とした構造をいう。LPSO 構造には、18R 構造以外にも、10H, 18R, 14H, 24R などの構造がある。

以上のような構造をした、LPSO 型 Mg 合金であるが、その生成機構はまだ解明されていない。そこで、本研究の目的は、LPSO 型 Mg 合金の生成機構を解明することである。

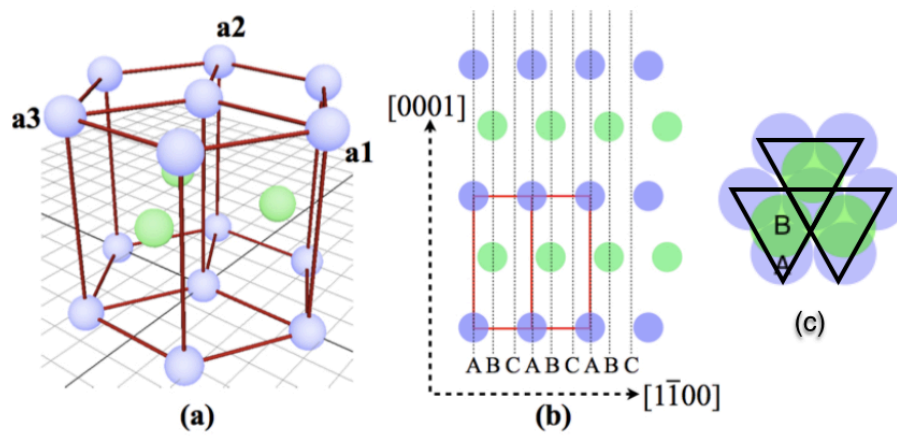


図 1.2: hcp 構造の積層順序 (a) hcp 構造のモデル (b) 積層面の断面図 (c) 最密面の積層 [1] .

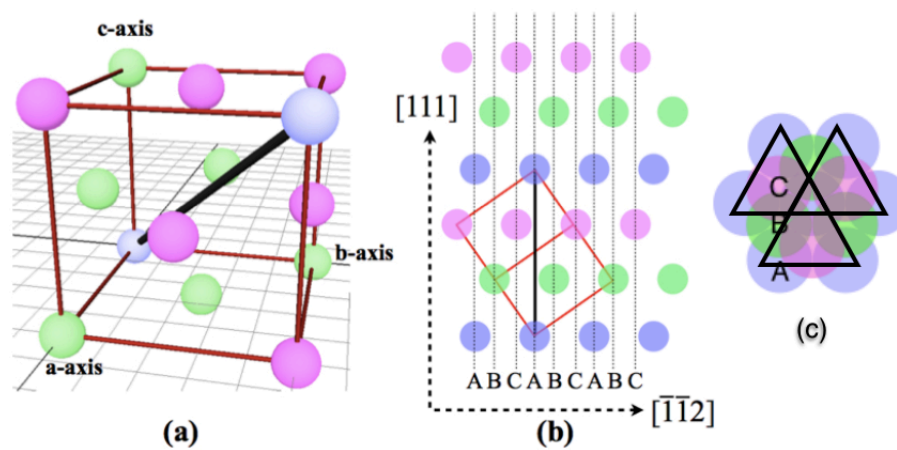


図 1.3: fcc 構造の積層順序 (a) fcc 構造のモデル (b) 積層面の断面図 (c) 最密面の積層 [1] .

1.2 クラスターと溶質原子 (Zn, Y) の相互作用

坂本らの研究でわかったクラスターと溶質原子の相互作用について説明する．坂本らの研究では， $L1_2$ クラスターを導入した Mg 合金の， $Mg_{202}Zn_6Y_8$ のモデルを使用した．ちなみに， $L1_2$ クラスターとは，Zn と Y が fcc 構造で塊状態となったもののことをいい， $Mg_{202}Zn_6Y_8$ とは Mg, Zn, Y の原子数がそれぞれ 202 個，6 個，8 個であることを意味している．そして，図 1.4 のように，クラスターから 1 層ずつ離していった層に，Zn を挿入した場合と，Y を挿入した場合のエネルギーをそれぞれ計算した．

図 1.6，図 1.7 がその計算結果である．縦軸がトータルエネルギー，横軸がクラスターからの層数を示している．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 1.5 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 [1]．

グラフを見てわかるように，Zn を挿入した際は，エネルギー差があまり見られず，Y を挿入した際には，クラスターから Y が離れれば離れるほどエネルギーが下がり，安定していくことが分かった．また，グラフのメモリをみてわかるように，Y のエネルギー差は最大 0.2eV であるのに対し，Zn のエネルギー差は最大 0.02eV ほどしかなかった．よって，Y に比べて，Zn はクラスターへの影響が小さいと考えられる．そこで，Zn と Y は近い距離で安定となることから，「クラスターから溶質原子が遠ざかるほど大きく安定する」ということが分かった．

この結果から，坂本が新たに提案した生成機構のシナリオは，

1. Mg 合金中に集積した Zn, Y が，積層欠陥を発生させる．
2. その積層欠陥部にクラスターが形成される．
3. そのクラスターから Zn, Y が掃き出される．
4. それらが拡散し，4 層ほど離れた層で新たな積層欠陥が発生する．

このようなループを繰り返すというものである．

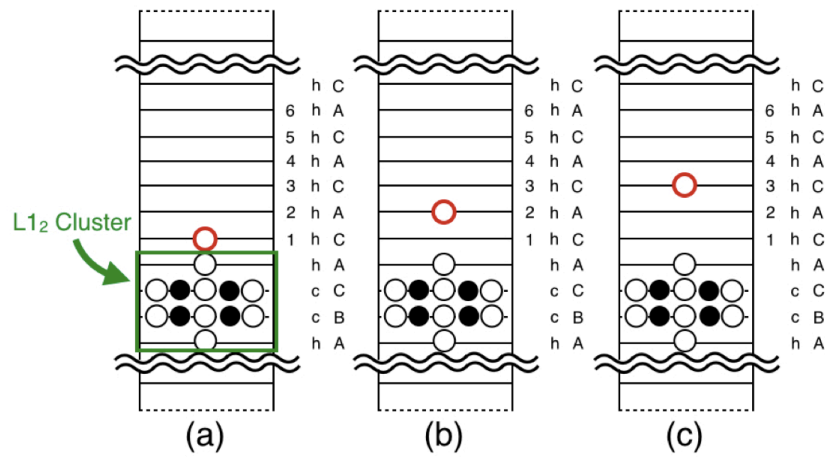


図 1.4: クラスターを導入したモデルに溶質原子を加えた模式図．白丸，黒丸はそれぞれ Zn ， Y を表しており，赤枠の丸は新たに追加した Zn ， Y である．緑の太線で囲まれた Zn ， Y が $L1_2$ クラスターを構成している．(a)～(c) はクラスターから追加した Zn ， Y がそれぞれ 1～3 層離れたモデルである [1]．

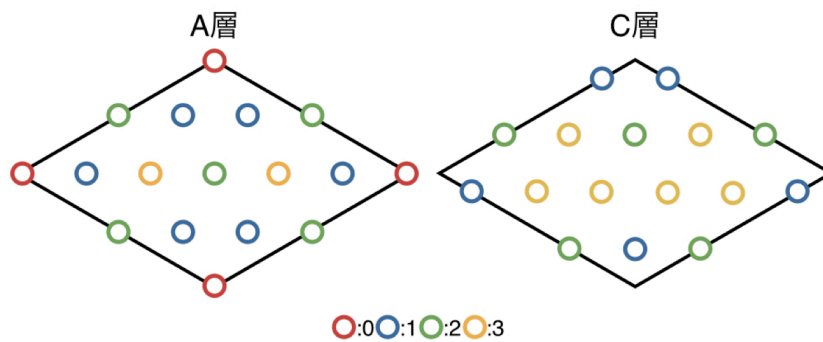


図 1.5: $Mg_{202}Zn_6Y_8$ の (0001) 面である A 層と C 層の模式図である．クラスターの中心は菱型の角であり，赤，青，緑，黄枠の丸はそれぞれクラスターからの第 0～3 近接の原子を表している [1]．

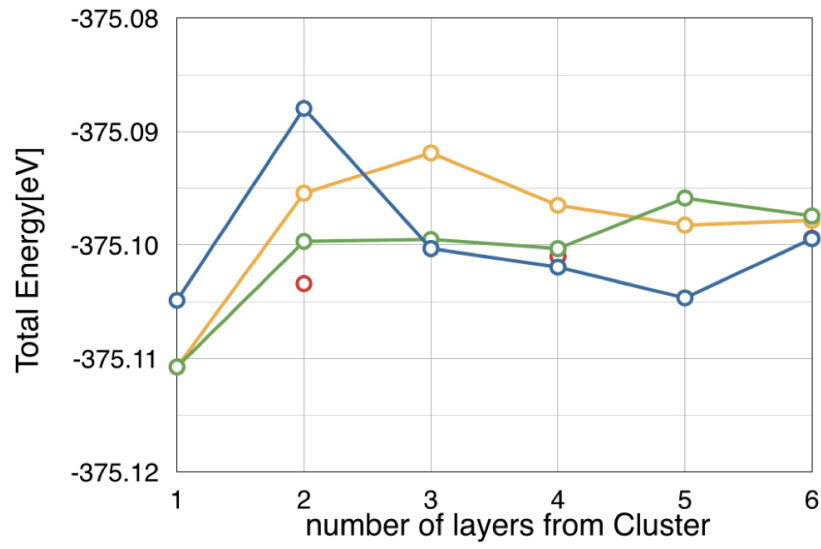


図 1.6: $\text{Mg}_{202}\text{Zn}_6\text{Y}_8$ のモデルに Zn を挿入したときのエネルギー [1] .

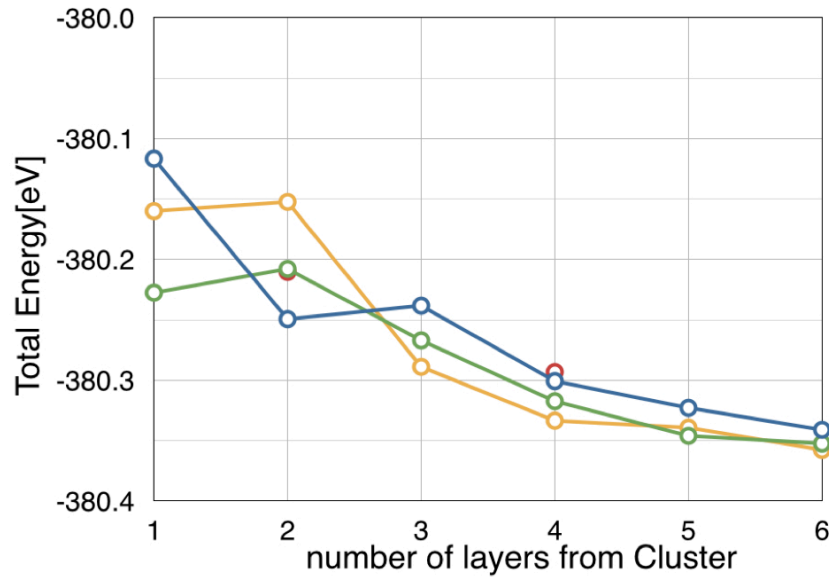


図 1.7: $\text{Mg}_{202}\text{Zn}_6\text{Y}_8$ のモデルに Y を挿入したときのエネルギー [1] .

1.3 目的

以上の坂本の研究では、Y を孤立した状態で挿入させたときに、エネルギーの低下が確認できた。また、Mg 中において、Zn と Y は同層にいる場合に安定化することが、同じく坂本によって確認されている [1]。しかし、後述するように同時添加の場合には、考慮すべきサイトの組み合わせが膨大となるため、計算が見送られていた。

そこで、本研究では、坂本が提案した生成機構が、より複雑な条件においても成立するかどうかを検証するため、Zn、Y を同時に挿入したモデルの計算をおこなった。

よって、坂本の研究で使用した $\text{Mg}_{202}\text{Zn}_6\text{Y}_8$ のモデルに、クラスターから 1 層～5 層離れた層に、Zn、Y を同時に挿入した。このモデルは、図 1.4 のように、クラスターから 1 層、2 層、3 層、4 層、5 層離れた層が、C 層、A 層、C 層、A 層、C 層となっている。

第2章 手法

本研究において、いくつか専門用語を理解する必要があるため、本章で説明する。

2.1 VASP

本研究では、原子モデル（結晶構造）を三次元で視覚化するソフトである VESTA（Visualization for Electronic and STructural Analysis）と、第一原理計算ソフトの VASP（Vienna Ab-initio Simulation Package）を用いる。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 [1]。

VESTA を使って作成した原子モデルの計算をおこなう際、VASP というソフトを使う。計算をおこなうには INCAR、POSCAR、POTCAR、KPOINTS という 4 つの入力ファイルが必要になる。INCAR が計算条件、POSCAR が原子の位置（座標）、POTCAR が原子のポテンシャル、KPOINTS がメッシュの細かさを意味する。INCAR で fix や fullrelax の指定をおこなう。fix、fullrelax については 2.1.1 項で説明している。POSCAR では、計算に使うセルの大きさと原子の種類、個数、位置を指定する。セルは 3 次元ベクトルで表し、原子の位置はセルのベクトルに対する相対位置で指定する。POTCAR は使用したい計算レベルを選択し、原子のポテンシャルをコピーして、ファイル名を POTCAR とする。KPOINTS では k 点のメッシュの切り方などを指定できる。一般的に k 点の数は格子定数に反比例する [3]。この 4 つの入力ファイルから計算して、原子モデルのエネルギーを出力する。

2.1.1 fix, fullrelax

VASP を使って原子モデルを計算する際、緩和をさせるかさせないかで、結果が違ってくる。図 2.1 は、クラスターを配置したモデルで (a) が緩和前の様子で (b) が緩和後の様子である。

まず、fix とは unrelax のことで、緩和させずにそのまま計算することである。そして、fullrelax とは構造最適化をおこない、安定な位置になるまで、緩和させて計算することを意味する。構造最適化とは、原子の安定な位置を求めることである。また、fullrelax には、内部緩和と外部緩和があり、内部緩和は原子の位置を変えることで、外部緩和は格子定数を変えることをいう。INCAR で fix か fullrelax かを指定して、計算をおこなう。図 2.1 を見てわかるように、緩和前に比べ、緩和後は収縮している。よって、緩和前 (fix) のエネルギーより、緩和後 (fullrelax) のエネルギーの方が、値が低くなる。

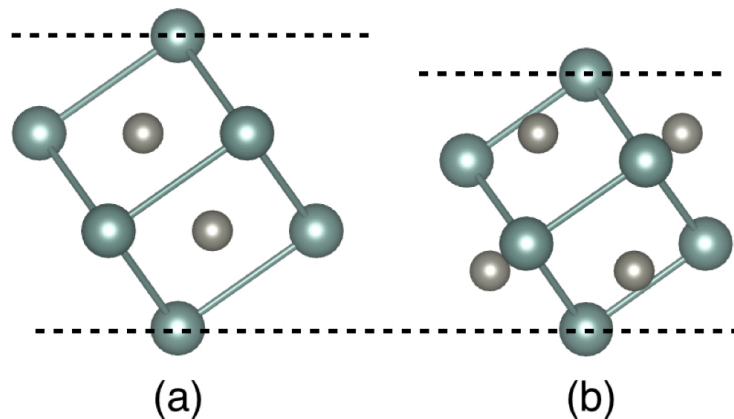


図 2.1: Mg 合金中における (a) 緩和前 (b) 緩和後の L_{12} クラスター [1] .

2.2 ミラー指数

本研究では、結晶をさまざまな角度から見た模式図や断面図を用いて説明するため、(111) 面や (0001) 面などの表現が出てくる。それらについて説明する。

まず、図 2.2 の (a), (b) のような立方体は、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。例えば (a) の (111) 面は、a, b, c にそれぞれ 1, 1, 1 を代入し $(1/1, 1/1, 1/1) = (111)$ となる。

また (b) の (100) 面は, $a = 1$ を代入し, b, c は無限に広がっていると考える. そのため $(x : y : z)$ は $(1 : \quad : \quad)$ であり $(1/1, 1/\quad, 1/\quad) = (100)$ となる.

次に, 図 2.2 の (c) のような六方晶は, 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.

さらに, 以上のミラー指数以外に, 図 2.3 の (d) のように, 軸を負の側で切る場合がある [4]. 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 [1].

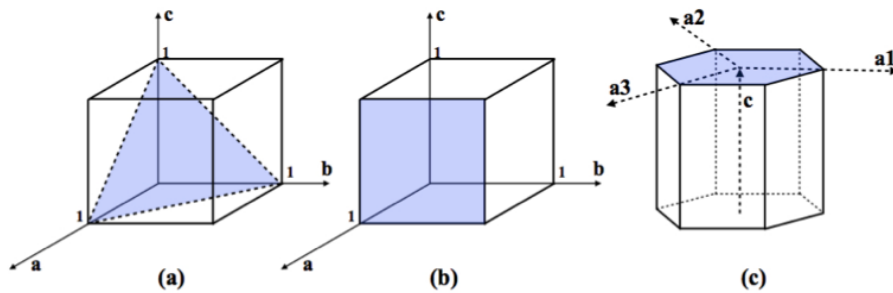


図 2.2: (a) (111) 面 (b) (100) 面 (c) (0001) 面 [1].

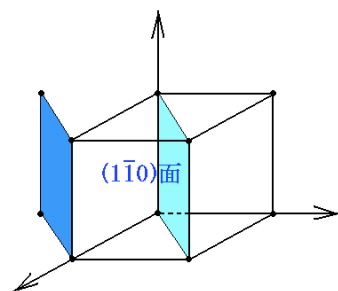


図 2.3: (d) $(1\bar{1}0)$ 面 [4].

2.3 周期的境界条件

本研究において, 周期的境界条件によるスラブモデルの同じ配置パターンをいくつも見つけた. その周期的境界条件とスラブモデルについて説明する.

VASP では平面波を用いた計算が行われる. 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. よって, 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 [1].

図 2.4 の (a) ように 1 つのモデルが無限周期で全方面に積み重なっているとき，そのひとつを (b) のように取り出したものをスラブモデルという。(a) で示した赤丸と青丸の位置は同じように上下左右に積み重なっている。(a) が周期的境界条件を考慮したモデルで (b) が周期的境界条件を考慮しないモデルである。

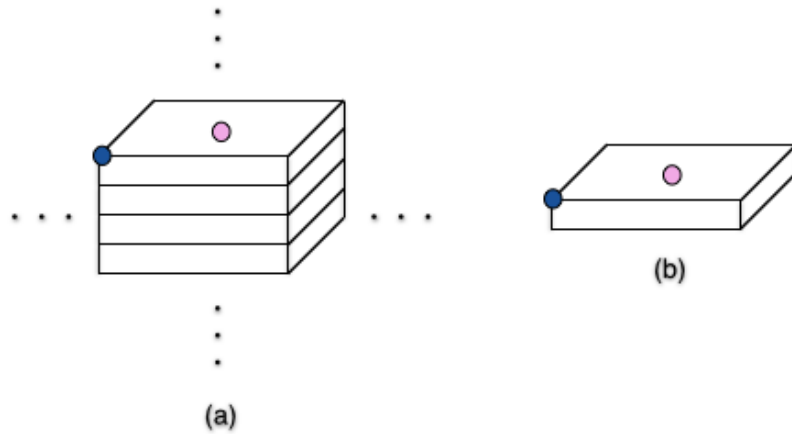


図 2.4: (a) 周期的境界条件を考慮したモデル (b) 周期的境界条件を考慮しないモデル。

第3章 結果及び考察

3.1 クラスタのみのモデルの計算

本研究では，坂本らによって作成されたスラブモデルを使用して計算をおこなっていくため，まず，Zn，Yを挿入する前の， $L1_2$ クラスタを導入した Mg 合金 ($Mg_{202}Zn_6Y_8$) のみのモデルの計算をおこなった．また，坂本の結果と比較するため，緩和させて (fullrelax) 計算をおこなった．よって結果が出るまで1ヶ月ほどの期間がかかった．結果は表 3.1 のようになっており，ほとんど一致していることが確認できたため，このモデルに Zn，Y を同時に挿入して計算をおこなう．

表 3.1: $Mg_{202}Zn_6Y_8$ の計算結果．

	坂本	久保
[eV]	-375.406287	-375.404838

3.2 Zn，Y の配置パターン

$L1_2$ クラスタを導入した Mg 合金に，Zn，Y を同時に挿入していくには，各層ごとに何十通りの配置パターンがある．そこで，配置パターンが分かりやすいように，図 3.1 のように A 層，C 層の各原子に a から順に番号をふりわけた．まず，クラスタから 1 層離れた C 層で，

- 1 と 2 (青と緑)
- 1 と 3 (青と黄)
- 2 と 3 (緑と黄)

に Zn , Y を同時に挿入したときの計算をおこなった．例えば, 1 と 2 (青と緑) に Zn , Y を挿入するときには 1 の青に Zn , 2 の緑に Y を置換して計算した．なお, Zn と Y を入れ替えたときの計算はおこなっておらず, すべて緩和させて (fullrelax) 計算すると, 相当な時間を必要とするため, 緩和無し (fix) で計算をおこなった．また, クラスタから 2 層離れた A 層でも,

- 0 と 1 (赤と青)
- 0 と 2 (赤と緑)
- 0 と 3 (赤と黄)
- 1 と 2 (青と緑)
- 1 と 3 (青と黄)
- 2 と 3 (緑と黄)

を同様に計算した．さらに, クラスタから 3 層離れた C 層, 4 層離れた A 層, 5 層離れた C 層でも同様の計算をおこなった．

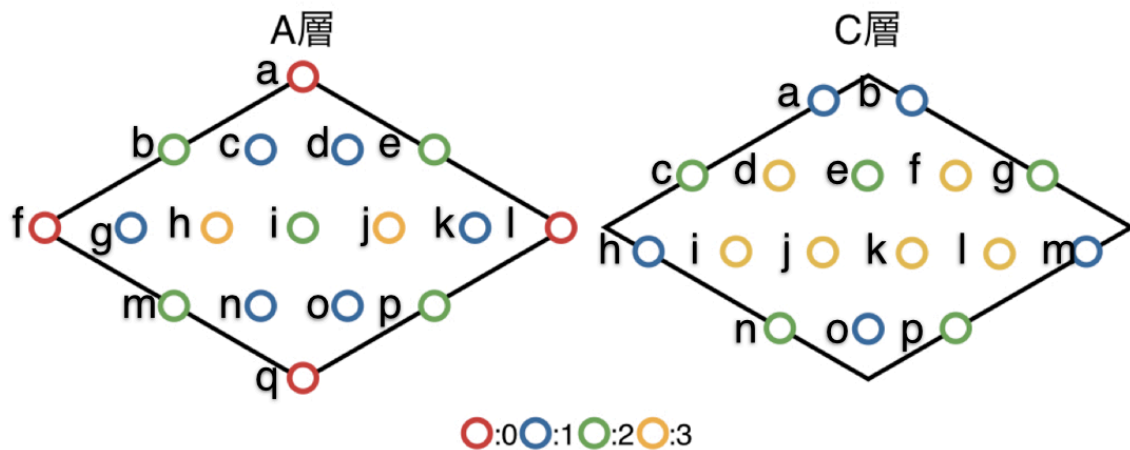


図 3.1: $Mg_{202}Zn_6Y_8$ のモデルの (0001) 面である A 層と C 層の模式図である．クラスタの中心は菱型の角であり, 赤, 青, 緑, 黄枠の丸はそれぞれクラスタからの第 0 ~ 3 近接の原子を表している．

3.3 Zn, Y を同時に挿入したモデルの計算

3.3.1 クラスタから 1 層離れた層 (C 層)

1 と 2 (青と緑) に Zn, Y を置換して計算

L1₂ クラスタから 1 層離れた C 層に Zn, Y を同時に挿入したモデルの計算をおこなった。1 に Zn, 2 に Y を置換した。1 と 2 (青と緑) に Zn, Y を置換して計算したパターンは、25 パターンである。表 3.2 に 25 パターンのエネルギー結果を示した。例えば、a c は図 3.1 の C 層の a に Zn, c に Y を置換したモデルのエネルギーである。以降も同様である。

表 3.2: 1 と 2 (青と緑) に Zn, Y を置換。

	a c	a e	a g	a n	a p
[eV]	-377.432833	-377.483863	-377.486127	-377.486127	-377.432833
	b c	b e	b g	b n	b p
[eV]	-377.486129	-377.486126	-377.432838	-377.432838	-377.486129
	h c	h e	h g	h n	h p
[eV]	-377.486129	-377.486126	-377.432838	-377.432838	-377.486129
	m c	m e	m g	m n	m p
[eV]	-377.432837	-377.486125	-377.486128	-377.486128	-377.432835
	o c	o e	o g	o n	o p
[eV]	-377.486129	-377.432769	-377.486127	-377.486127	-377.486129

また、1 と 2 (青と緑) の配置パターンの中で、POSCAR が同じもの以下に列挙した。POSCAR が同じであるということは、周期的境界条件により等価な位置にあるということである。a と m, p と c, b と h が周期的境界条件により、等価な位置にあるため、以下の POSCAR が一致する。

POSCAR が同じもの

$$a c = a p = m c = m p, a g = a n = m g = m n, a e = m e$$

$$b c = b p = h c = h p, b g = b n = h g = h n, b e = h e$$

さらに，1 と 2（青と緑）の配置パターンの中で，計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した．25 パターンのうち 2 種類の計算結果が一致した．これらは，POSCAR が同じで計算結果が一致するものもあれば，POSCAR が異なっても計算結果が一致するものもあった．このとき，計算をし直すと，結果が一致した場合もあったが，計算をし直しても変わらないときもあった．VASP による計算では，このようなことが起こりうる．

計算結果が同じもの —

$$a\ c = a\ p = m\ c = m\ p = b\ g = b\ n = h\ g = h\ n$$

$$a\ g = a\ n = b\ c = b\ p = b\ e = h\ e = h\ c = h\ p = m\ e = m\ g = m\ n = o\ c = o\ p =$$

$$o\ g = o\ n$$

1 と 3 (青と黄) に Zn , Y を置換して計算

1 と 3 (青と黄) に Zn , Y を置換して計算したパターンは , 30 パターンである . 表 3.3 に 30 パターンのエネルギー結果を示した .

表 3.3: 1 と 3 (青と黄) に Zn , Y を置換 .

	a d	a f	a i	a j	a k	a l
[eV]	-377.417239	-377.355389	-377.317585	-377.349958	-377.317587	-377.428611
	b d	b f	b i	b j	b k	b l
[eV]	-377.355391	-377.428612	-377.428609	-377.317587	-377.355389	-377.317586
	h d	h f	h i	h j	h k	h l
[eV]	-377.355391	-377.428612	-377.428609	-377.307125	-377.355389	-377.317586
	m d	m f	m i	m j	m k	m l
[eV]	-377.428614	-377.355389	-377.317585	-377.355389	-377.317587	-377.428611
	o d	o f	o i	o j	o k	o l
[eV]	-377.317590	-377.317588	-377.406247	-377.428614	-377.428617	-377.355388

また , 1 と 3 (青と黄) の配置パターンの中で , POSCAR が同じものを以下に列挙した .
a と m , b と h が周期的境界条件により , 等価な位置にあるため , 以下の POSCAR が一致する .

POSCAR が同じもの

$$a d = m d , a f = m f , a i = m i , a j = m j , a k = m k , a l = m l$$

$$b d = h d , b f = h f , b i = h i , b j = h j , b k = h k , b l = h l$$

さらに , 1 と 3 (青と黄) の配置パターンの中で , 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した . 30 パターンのうち 5 種類の計算結果が一致した .

計算結果が同じもの

$$a i = a k = b j = b l = h l = m i = m k = o f , a f = b k = h k = m f = m j = o l$$

$$a l = b f = h f = m l = m d = o j = o k , b i = h i , b d = h d$$

2 と 3 (緑と黄) に Zn , Y を置換して計算

2 と 3 (緑と黄) に Zn , Y を置換して計算したパターンは , 30 パターンである . 表 3.4 に 30 パターンのエネルギー結果を示した .

表 3.4: 2 と 3 (緑と黄) に Zn , Y を置換 .

	c d	c f	c i	c j	c k	c l
[eV]	-377.417239	-377.251700	-377.321053	-377.251700	-377.321054	-377.312214
	e d	e f	e i	e j	e k	e l
[eV]	-377.321055	-377.321054	-377.251718	-377.312217	-377.312220	-377.251700
	g d	g f	g i	g j	g k	g l
[eV]	-377.251702	-377.251702	-377.312216	-377.321055	-377.251700	-377.321053
	n d	n f	n i	n j	n k	n l
[eV]	-377.251702	-377.312215	-377.312216	-377.321065	-377.251700	-377.321053
	p d	p f	p i	p j	p k	p l
[eV]	-377.312218	-377.251700	-377.321053	-377.251700	-377.366923	-377.312214

また , 2 と 3 (緑と黄) の配置パターンの中で , POSCAR が同じものを以下に列挙した .
c と p , g と n が周期的境界条件により , 等価な位置にあるため , 以下の POSCAR が一致する .

POSCAR が同じもの —

$$c d = p d , c f = p f , c i = p i , c j = p j , c k = p k , c l = p l$$

$$g d = n d , g f = n f , g i = n i , g j = n j , g k = n k , g l = n l$$

さらに , 2 と 3 (緑と黄) の配置パターンの中で , 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した . 30 パターンのうち 3 種類の計算結果が一致した .

計算結果が同じもの —

$$c f = c j = e l = g d = g f = g k = n d = n k = p f = p j$$

$$c i = c k = e d = e f = g j = g l = n l = p i , c l = e j = g i = n f = n i = p d = p l$$

3.3.2 クラスタから2層離れた層 (A 層)

0 と 1 (赤と青) に Zn, Y を置換して計算

0 と 1 (赤と青) に Zn, Y を置換して計算したパターンは, 24 パターンである. 表 3.5 に 24 パターンのエネルギー結果を示した.

表 3.5: 0 と 1 (赤と青) に Zn, Y を置換.

	a c	a d	a g	a k	a n	a o
[eV]	-377.394888	-377.394883	-377.394884	-377.386336	-377.394886	-377.394887
	f c	f d	f g	f k	f n	f o
[eV]	-377.394888	-377.394883	-377.394884	-377.386336	-377.394886	-377.393131
	l c	l d	l g	l k	l n	l o
[eV]	-377.394888	-377.394883	-377.394884	-377.394883	-377.394886	-377.393131
	q c	q d	q g	q k	q n	q o
[eV]	-377.390721	-377.394883	-377.394883	-377.394883	-377.394886	-377.394887

また, 0 と 1 (赤と青) の配置パターンの中で, POSCAR が同じものを以下に列挙した. a と f と l と q が周期的境界条件により, 等価な位置にあるため, 以下の POSCAR が一致する.

POSCAR が同じもの

$$a c = f c = l c = q c, a d = f d = l d = q d, a g = f g = l g = q g$$

$$a k = f k = l k = q k, a n = f n = l n = q n, a o = f o = l o = q o$$

さらに, 0 と 1 (赤と青) の配置パターンの中で, 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した. 24 パターンのうち 3 種類の計算結果が一致した.

計算結果が同じもの

$$a c = a d = a g = a n = a o = f c = f d = f g = f n = l c = l d = l g = l n = l k = q$$

$$d = q g = q n = q o = q k$$

$$a k = f k, f o = l o$$

0 と 2 (赤と緑) に Zn, Y を置換して計算

0 と 2 (赤と緑) に Zn, Y を置換して計算したパターンは, 20 パターンである. 表 3.6 に 20 パターンのエネルギー結果を示した.

表 3.6: 0 と 2 (赤と緑) に Zn, Y を置換.

	a b	a e	a i	a m	a p
[eV]	-377.335590	-377.335673	-377.335672	-377.335673	-377.335590
	f b	f e	f i	f m	f p
[eV]	-377.335673	-377.335673	-377.335672	-377.335673	-377.335673
	l b	l e	l i	l m	l p
[eV]	-377.335673	-377.335678	-377.335672	-377.335673	-377.335673
	q b	q e	q i	q m	q p
[eV]	-377.335673	-377.335673	-377.335672	-377.335673	-377.335673

また, 0 と 2 (赤と緑) の配置パターンの中で, POSCAR が同じものを以下に列挙した. a と f と l と q, b と p, e と m が周期的境界条件により, 等価な位置にあるため, 以下の POSCAR が一致する.

POSCAR が同じもの

$$a b = a p = f b = f p = l b = l p = q b = q p$$

$$a e = a m = f e = f m = l e = l m = q e = q m$$

さらに, 0 と 2 (赤と緑) の配置パターンの中で, 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した. 20 パターンのうち 2 種類の計算結果が一致した.

計算結果が同じもの

$$a b = a p, a e = a m = a i = f b = f i = f m = f p = l b = l e = l i = l m = l p = q$$

$$d = q e = q i = q m = q p$$

0 と 3 (赤と黄) に Zn , Y を置換して計算

0 と 3 (赤と黄) に Zn , Y を置換して計算したパターンは , 8 パターンである . 表 3.7 に 8 パターンのエネルギー結果を示した .

表 3.7: 0 と 3 (赤と黄) に Zn , Y を置換 .

	a h	a j
[eV]	-377.092261	-377.092263
	f h	f j
[eV]	-377.092261	-377.092262
	l h	l j
[eV]	-377.092261	-377.092262
	q h	q j
[eV]	-377.092261	-377.092262

また , 0 と 3 (赤と黄) の配置パターンの中で , POSCAR が同じものを以下に列挙した .
a と f と l と q が周期的境界条件により , 等価な位置にあるため , 以下の POSCAR が一致する .

POSCAR が同じもの —

$$a\ h = f\ h = l\ h = q\ h ,\ a\ j = f\ j = l\ j = q\ j$$

さらに , 0 と 3 (赤と黄) の配置パターンの中で , 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した . 8 パターンのうちすべての計算結果が一致した .

計算結果が同じもの —

$$a\ h = a\ j = f\ h = f\ j = l\ h = l\ j = q\ h = q\ j$$

1 と 2 (青と緑) に Zn , Y を置換して計算

1 と 2 (青と緑) に Zn , Y を置換して計算したパターンは , 30 パターンである . 表 3.8 に 30 パターンのエネルギー結果を示した .

表 3.8: 1 と 2 (青と緑) に Zn , Y を置換 .

	c b	c e	c i	c m	c p
[eV]	-377.383658	-377.272980	-377.383571	-377.272980	-377.383658
	d b	d e	d i	d m	d p
[eV]	-377.272981	-377.383660	-377.383570	-377.383694	-377.263430
	g b	g e	g i	g m	g p
[eV]	-377.383569	-377.383662	-377.272980	-377.38081043	-377.383569
	k b	k e	k i	k m	k p
[eV]	-377.383663	-377.383570	-377.264153	-377.383570	-377.383663
	n b	n e	n i	n m	n p
[eV]	-377.272982	-377.383566	-377.383661	-377.383566	-377.270758
	o b	o e	o i	o m	o p
[eV]	-377.383567	-377.272980	-377.383661	-377.272980	-377.383621

また , 1 と 2 (青と緑) の配置パターンの中で , POSCAR が同じものを以下に列挙した .
b と p , e と m が周期的境界条件により , 等価な位置にあるため , 以下の POSCAR が一致する .

POSCAR が同じもの

$c b = c p , c e = c m , d b = d p , d e = d m , g b = g p , g e = g m$
 $k b = k p , k e = k m , n b = n p , n e = n m , o b = o p , o e = o m$

さらに , 1 と 2 (青と緑) の配置パターンの中で , 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した . 30 パターンのうち 5 種類の計算結果が一致した .

計算結果が同じもの

$c b = c p , c e = c m = d b = g i = n b = o e = o m , c i = d i = k e = k m$
 $d e = g e = k b = k p = n i = o i , g b = g p = n e = n m = o b$

1 と 3 (青と黄) に Zn , Y を置換して計算

1 と 3 (青と黄) に Zn , Y を置換して計算したパターンは , 12 パターンである . 表 3.9 に 12 パターンのエネルギー結果を示した .

表 3.9: 1 と 3 (青と黄) に Zn , Y を置換 .

	c h	c j
[eV]	-377.195299	-377.119166
	d h	d j
[eV]	-377.119163	-377.195303
	g h	g j
[eV]	-377.195301	-377.119166
	k h	k j
[eV]	-377.113481	-377.195303
	n h	n j
[eV]	-377.195303	-377.119166
	o h	o j
[eV]	-377.119162	-377.195303

また , 1 と 3 (青と黄) の配置パターンの中で , POSCAR が同じものはなかったが , 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した . 12 パターンのうち 2 種類の計算結果が一致した .

計算結果が同じもの —

$$c j = d h = g j = n j = o h , d j = g h = k j = n h = o j$$

2 と 3 (緑と黄) に Z_n , Y を置換して計算

2 と 3 (緑と黄) に Z_n , Y を置換して計算したパターンは , 10 パターンである . 表 3.10 に 10 パターンのエネルギー結果を示した .

表 3.10: 2 と 3 (緑と黄) に Z_n , Y を置換 .

	b h	b j
[eV]	-377.200762	-377.21100599
	e h	e j
[eV]	-377.200764	-377.200765
	i h	i j
[eV]	-377.200758	-377.193970
	m h	m j
[eV]	-377.200764	-377.200765
	p h	p j
[eV]	-377.200762	-377.200763

また , 2 と 3 (緑と黄) の配置パターンの中で , POSCAR が同じものを以下に列挙した .
b と p , e と m が周期的境界条件により , 等価な位置にあるため , 以下の POSCAR が一致する .

計算結果が同じもの —

$$b\ h = p\ h , b\ j = p\ j , e\ h = m\ h , e\ j = m\ j$$

さらに , 2 と 3 (緑と黄) の配置パターンの中で , 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した . 10 パターンのうち 1 種類の計算結果が一致した .

計算結果が同じもの —

$$b\ h = e\ h = e\ j = m\ h = m\ j = p\ h = p\ j$$

3.3.3 クラスタから3層離れた層（C層）

1と2（青と緑）にZn，Yを置換して計算

1と2（青と緑）にZn，Yを置換して計算したパターンは，25パターンである．表3.11に25パターンのエネルギー結果を示した．

表 3.11: 1と2（青と緑）にZn，Yを置換．

	a c	a e	a g	a n	a p
[eV]	-377.336841	-377.401839	-377.401846	-377.401846	-377.336841
	b c	b e	b g	b n	b p
[eV]	-377.401845	-377.389578	-377.335734	-377.336993	-377.401845
	h c	h e	h g	h n	h p
[eV]	-377.401845	-377.401840	-377.335734	-377.336993	-377.401845
	m c	m e	m g	m n	m p
[eV]	-377.336992	-377.401839	-377.391286	-377.401846	-377.336992
	o c	o e	o g	o n	o p
[eV]	-377.401843	-377.336930	-377.401844	-377.399343	-377.401844

3層目のC層の1と2（青と緑）の配置パターンと1層目のC層の1と2（青と緑）は同じである．よって，POSCARが一致する配置パターンも全く同じであるため，省略する．

また，1と2（青と緑）の配置パターンの中で，計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した．25パターンのうち5種類の計算結果が一致した．

計算結果が同じもの

$$a c = a p, a e = m e, b g = h g, b n = h n = m c = m p$$

$$a g = a n = b c = b p = h c = h p = h e = m n = o c = o p = o g$$

1 と 3 (青と黄) に Zn , Y を置換して計算

1 と 3 (青と黄) に Zn , Y を置換して計算したパターンは , 30 パターンである . 表 3.12 に 30 パターンのエネルギー結果を示した .

表 3.12: 1 と 3 (青と黄) に Zn , Y を置換 .

	a d	a f	a i	a j	a k	a l
[eV]	-377.387931	-377.322017	-377.271841	-377.322018	-377.276497	-377.387926
	b d	b f	b i	b j	b k	b l
[eV]	-377.322017	-377.376453	-377.387923	-377.276496	-377.322018	-377.276493
	h d	h f	h i	h j	h k	h l
[eV]	-377.322017	-377.387927	-377.387923	-377.268835	-377.322018	-377.276493
	m d	m f	m i	m j	m k	m l
[eV]	-377.387931	-377.322017	-377.276494	-377.322018	-377.276497	-377.387926
	o d	o f	o i	o j	o k	o l
[eV]	-377.266253	-377.276496	-377.322016	-377.387930	-377.387932	-377.322016

3 層目の C 層の 1 と 3 (青と黄) の配置パターンと 1 層目の C 層の 1 と 3 (青と黄) は同じである . よって , POSCAR が一致する配置パターンも全く同じであるため , 省略する .

また , 1 と 3 (青と黄) の配置パターンの中で , 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した . 30 パターンのうち 4 種類の計算結果が一致した .

計算結果が同じもの

$$a k = b j = b l = h l = m i = m k = o f , a d = m d = o k = o j$$

$$a f = a j = b k = b d = h k = h d = m f = m j = o i = o l , a l = b i = h i = h f = m l$$

2 と 3 (緑と黄) に Zn , Y を置換して計算

2 と 3 (緑と黄) に Zn , Y を置換して計算したパターンは , 30 パターンである . 表 3.13 に 30 パターンのエネルギー結果を示した .

表 3.13: 2 と 3 (緑と黄) に Zn , Y を置換 .

	c d	c f	c i	c j	c k	c l
[eV]	-377.391390	-377.325534	-377.388988	-377.325536	-377.388990	-376.686266
	e d	e f	e i	e j	e k	e l
[eV]	-377.388993	-377.388990	-377.325534	-377.391392	-377.378226	-377.325534
	g d	g f	g i	g j	g k	g l
[eV]	-377.325536	-377.391389	-377.391390	-377.388991	-377.325536	-377.388988
	n d	n f	n i	n j	n k	n l
[eV]	-377.325536	-377.391389	-377.378244	-377.388991	-377.316024	-377.388988
	p d	p f	p i	p j	p k	p l
[eV]	-377.391390	-377.325534	-377.388988	-377.325536	-377.388995	-377.391390

3 層目の C 層の 2 と 3 (緑と黄) の配置パターンと 1 層目の C 層の 2 と 3 (緑と黄) は同じである . よって , POSCAR が一致する配置パターンも全く同じであるため , 省略する .

また , 2 と 3 (緑と黄) の配置パターンの中で , 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した . 30 パターンのうち 5 種類の計算結果が一致した .

計算結果が同じもの

$$c h = c j = e i = e l = g k = g d = n d = p f = p j , c i = g l = n l = p i$$

$$c k = e f = e d = g j = n j = p k , c l = c d = e j = g i = p l = p d , g f = n f$$

3.3.4 クラスタから4層離れた層 (A 層)

4層目からは, 2層目とPOSCARが一致する配置パターンが同じであるため, POSCARが同じものの計算は省略した.

0と1(赤と青)にZn, Yを置換して計算

0と1(赤と青)にZn, Yを置換して計算したパターンは, 6パターンである. 表3.14に6パターンのエネルギー結果を示した.

表 3.14: 0と1(赤と青)にZn, Yを置換.

	a c	a d	a g	a k	a n	a o
[eV]	-377.391134	-377.391132	-377.391130	-377.391129	-377.391133	-377.391133

また, 0と1(赤と青)の配置パターンの中で, 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した. 6パターンのうち1種類の計算結果が一致した.

計算結果が同じもの

$$a c = a d = a g = a n = a o$$

0 と 2 (赤と緑) に Z_n , Y を置換して計算

0 と 2 (赤と緑) に Z_n , Y を置換して計算したパターンは, 3 パターンである. 表 3.15 に 3 パターンのエネルギー結果を示した.

表 3.15: 0 と 2 (赤と緑) に Z_n , Y を置換.

	a b	a e	a i
[eV]	-377.389741	-377.389741	-377.389741

また, 0 と 2 (赤と緑) の配置パターンの中で, 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した. 3 パターンすべての計算結果が一致した.

計算結果が同じもの —

$$a\ b = a\ e = a\ i$$

0 と 3 (赤と黄) に Z_n , Y を置換して計算

0 と 3 (赤と黄) に Z_n , Y を置換して計算したパターンは, 2 パターンである. 表 3.16 に 2 パターンのエネルギー結果を示した.

表 3.16: 0 と 3 (赤と黄) に Z_n , Y を置換.

	a h	a j
[eV]	-377.345295	-377.345297

また, 0 と 3 (赤と黄) の配置パターンの中で, 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した. 2 パターンすべての計算結果が一致した.

計算結果が同じもの —

$$a\ h = a\ j$$

1 と 2 (青と緑) に Zn , Y を置換して計算

1 と 2 (青と緑) に Zn , Y を置換して計算したパターンは , 18 パターンである . 表 3.17 に 18 パターンのエネルギー結果を示した .

表 3.17: 1 と 2 (青と緑) に Zn , Y を置換 .

	c b	c e	c i
[eV]	-377.464737	-377.354260	-377.464888
	d b	d e	d i
[eV]	-377.354263	-377.464736	-377.464892
	g b	g e	g i
[eV]	-377.464890	-377.464737	-377.354263
	k b	k e	k i
[eV]	-377.464741	-377.464887	-377.354264
	n b	n e	n i
[eV]	-377.354262	-377.464886	-377.464739
	o b	o e	o i
[eV]	-377.464884	-377.354261	-377.464739

また , 1 と 2 (青と緑) の配置パターンの中で , 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した . 18 パターンのうち 4 種類の計算結果が一致した .

計算結果が同じもの —

$$c b = d e = g e = n i = o i, d i = g b, c e = d b = g i = k i = n b = o e, c i = k e = n e = o b$$

1 と 3 (青と緑) に Zn , Y を置換して計算

1 と 3 (青と緑) に Zn , Y を置換して計算したパターンは , 12 パターンである . 表 3.18 に 12 パターンのエネルギー結果を示した .

表 3.18: 1 と 3 (青と緑) に Zn , Y を置換 .

	c h	c j
[eV]	-377.464581	-377.401790
	d h	d j
[eV]	-377.401789	-377.464586
	g h	g j
[eV]	-377.464583	-377.401788
	k h	k j
[eV]	-377.401790	-377.464584
	n h	n j
[eV]	-377.464582	-377.401790
	o h	o j
[eV]	-377.401789	-377.464584

また , 1 と 3 (青と緑) の配置パターンの中で , 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した . 12 パターンのうち 3 種類の計算結果が一致した .

計算結果が同じもの —

$$c h = d j = g h = k j = n h = o j , c j = k h = n j , d h = g j = o h$$

2 と 3 (緑と黄) に Z_n , Y を置換して計算

2 と 3 (緑と黄) に Z_n , Y を置換して計算したパターンは , 6 パターンである . 表 3.19 に 6 パターンのエネルギー結果を示した .

表 3.19: 2 と 3 (緑と黄) に Z_n , Y を置換 .

	b h	b j
[eV]	-377.461385	-377.461391
	e h	e j
[eV]	-377.461391	-377.461391
	i h	i j
[eV]	-377.461386	-377.461388

また , 2 と 3 (緑と黄) の配置パターンの中で , 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した . 6 パターンのうち 2 種類の計算結果が一致した .

計算結果が同じもの

$$b\ h = i\ h = i\ j ,\ b\ j = e\ h = e\ j$$

3.3.5 クラスタから5層離れた層(C層)

5層目は,1層目,3層目とPOSCARが一致する配置パターンが同じであるため,POSCARが同じものの計算は省略した.

1と2(青と緑)にZn,Yを置換して計算

1と2(青と緑)にZn,Yを置換して計算したパターンは,9パターンである.表3.20に9パターンのエネルギー結果を示した.

表 3.20: 1と2(青と緑)にZn,Yを置換.

	a c	a e	a g
[eV]	-377.404598	-377.467569	-377.467571
	b c	b e	b g
[eV]	-377.467571	-377.467569	-377.404599
	o c	o e	o g
[eV]	-377.467571	-377.404597	-377.467570

また,1と2(青と緑)の配置パターンの中で,計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した.9パターンのうち3種類の計算結果が一致した.

計算結果が同じもの

$$a c = b g = o e, a g = b c = o c = o g, a e = b e$$

1 と 3 (青と黄) に Zn , Y を置換して計算

1 と 3 (青と黄) に Zn , Y を置換して計算したパターンは , 18 パターンである . 表 3.21 に 18 パターンのエネルギー結果を示した .

表 3.21: 1 と 3 (青と黄) に Zn , Y を置換 .

	a d	a f	a i	a j	a k	a l
[eV]	-377.451918	-377.388605	-377.341201	-377.388605	-377.341204	-377.451914
	o d	o f	o i	o j	o k	o l
[eV]	-377.341206	-377.341203	-377.388605	-377.451917	-377.451918	-377.388604
	b d	b f	b i	b j	b k	b l
[eV]	-377.388606	-377.451914	-377.451911	-377.341202	-377.388605	-377.341200

また , 1 と 3 (青と黄) の配置パターンの中で , 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した . 18 パターンのうち 3 種類の計算結果が一致した .

計算結果が同じもの —

$a i = a k = o d = o f = b j = b l$, $a d = a l = o k = o j = b i = b f$, $a f = a j = o i$
 $= o l = b k = b d$

2 と 3 (緑と黄) に Zn , Y を置換して計算

2 と 3 (緑と黄) に Zn , Y を置換して計算したパターンは , 18 パターンである . 表 3.22 に 18 パターンのエネルギー結果を示した .

表 3.22: 2 と 3 (緑と黄) に Zn , Y を置換 .

	c d	c f	c i	c j	c k	c l
[eV]	-377.449118	-377.384111	-377.448467	-377.384112	-377.448470	-377.449114
	g d	g f	g i	g j	g k	g l
[eV]	-377.384114	-377.449115	-377.449116	-377.448470	-377.384112	-377.448468
	e d	e f	e i	e j	e k	e l
[eV]	-377.448470	-377.448469	-377.384111	-377.448469	-377.449120	-377.384111

また , 2 と 3 (緑と黄) の配置パターンの中で , 計算結果が 10^{-5} まで同じものを以下に列挙した . 18 パターンのうち 4 種類の計算結果が一致した .

計算結果が同じもの —

$$c f = c j = g k = g d = e i = e l , c i = g l = e f = e j , c k = g j = e d , c l = c d = g f = g l$$

3.4 Zn, Y を同時に挿入した際のクラスターとの相互作用

Zn, Y を同時に挿入した際のエネルギー結果からわかった, Zn, Y ペアとクラスターとの相互作用について述べる. 図 3.2 は, 本研究で計算した値と, 坂本がおこなった計算結果を比較したものである. グラフの縦軸がトータルエネルギーで, 横軸がクラスターからの総数である. 1 層目, 2 層目, 3 層目, 4 層目, 5 層目はそれぞれ C 層, A 層, C 層, A 層, C 層となっている. 図 3.2 の上方にある三角で示した点が, 本研究で Zn, Y を同時に挿入した際のエネルギーである. これは, 各層ごとの, 配置パターンのエネルギーをプロットしている. また, 下方にある折れ線グラフは, 坂本がおこなった, Zn を挿入したエネルギーと, Y を挿入したエネルギーを各層, 各色ごとに足して 2 で割った平均をプロットしたものである. グラフの黒丸が A, バツ印が B, 白四角が C, 黒四角が D を示している. A, B, C, D は, それぞれ図 1.3 の緑, 青, 黄, 赤を指している. また, 本研究の計算はすべて緩和なし (fix) でおこなったため, 坂本のグラフより上方に位置している.

ここで, 本研究でおこなった上方の値を見てみると, クラスターから 1 層離れた層が最も低い値を示し, 2 層離れた層が最も高い値を示している. そして, 3 層離れた層から 5 層離れた層まで徐々に低下している. また, 本研究では, すべてのモデルを緩和なし (fix) で計算したため, 安定した原子配置のエネルギーがわからない. さらに, 坂本の研究のように, 「クラスターから溶質原子が遠ざかるほどエネルギーが下がる」という結果が得られなかった.

3.5 Zn と Y を入れ替えた場合のエネルギー

Zn と Y を入れ替えた場合, エネルギー差があるかどうか調べた. 表 3.23 は, Zn, Y を同時に挿入した配置パターンの中で, 1 つだけ Zn と Y を入れ替えて計算した結果である. 左の a c は, 1 層目 (C 層) の 1 と 2 (青と緑) の a に Zn, c に Y を挿入した際のエネルギーである. また, 右の c a も, 1 層目 (C 層) の 1 と 2 (青と緑) の c に Zn, a に Y を挿入した際のエネルギーである. この配置パターンでは, 0.25eV ほどの差があった. よって, 本研究でおこなった, すべての配置パターンの Zn と Y を入れ替えて計算すると, 違う結果が得られる可能性がある.

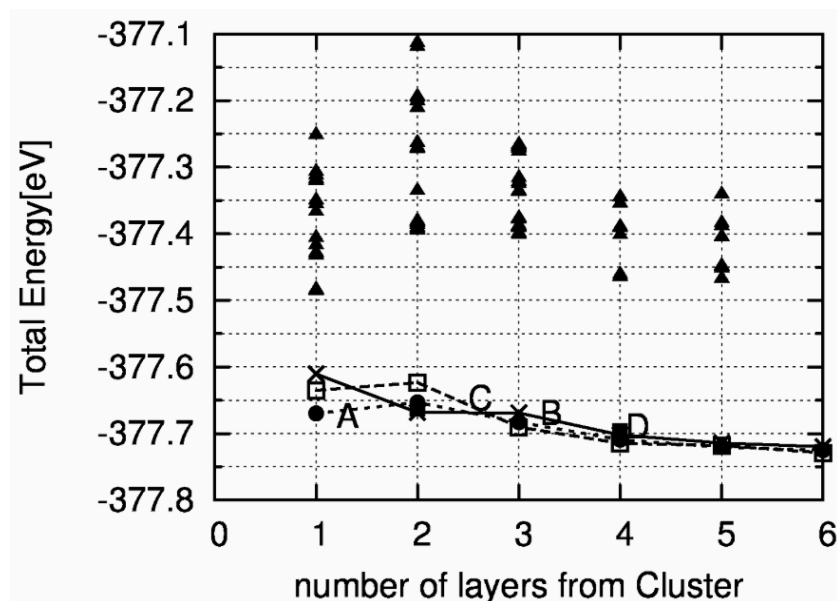


図 3.2: Zn, Y を同時に挿入した際のエネルギー（上方）と, Zn, Y をそれぞれ挿入した際の平均グラフ（下方）.

表 3.23: Zn と Y を入れ替えて計算した結果 .

	a c	c a
[eV]	-377.432833	-377.176971

3.6 緩和させて (fullrelax) 計算した結果

本研究でおこなった, Zn, Y を同時に挿入した配置パターンの中から, エネルギーが最も低いもの (より安定なもの) を, 緩和させて (fullrelax) 計算した. 1 層目から 5 層目の中からそれぞれひとつずつ選んだ.

しかし, 1 層目の計算のみ, 結果が収束せず, 2 層目から 5 層目の結果に比べて, エネルギーが大きく上がってしまった. VASP によるエネルギー計算では, このようなことが起こりうるため, 計算をし直せば, 適切な結果が出るかもしれない.

よって, 表 3.24 に 2 層目から 5 層目までの計算結果を示した. 2 層目は, 0 と 3 (赤と黄) の a h, 3 層目は, 1 と 3 (青と黄) の o d, 4 層目は, 0 と 3 (赤と黄) の a h, 5 層目は, 1 と 3 (青と黄) の b l に Zn, Y を同時に挿入した結果である. また, 緩和前後を比較できるように, 緩和なし (fix) の結果も示した.

結果をみてわかるように, 緩和させた方 (fullrelax) のエネルギーは, 2 層目から 5 層

目にかけて，徐々にエネルギーが低下している．これは，坂本の「クラスターから溶質原子が遠ざかるほどエネルギーが下がる」という結果と一致する．以上のことから，本研究でおこなった，Zn，Yを同時に挿入した，残りの配置パターンも緩和させて（fullrelax）計算していくことが，今後の課題である．

表 3.24: 緩和前後の結果．

	fix	fullrelax
2layer[eV]	-377.092261	-380.004447
3layer[eV]	-377.266253	-380.124168
4layer[eV]	-377.345295	-380.167749
5layer[eV]	-377.341200	-380.172513

第4章 総括

本研究では、LPSO 構造の生成機構を解明することを目的とした。そこで、坂本らがおこなった、Zn、Y を個々に挿入したエネルギー計算を、Zn、Y をペアで挿入して計算した。坂本らがおこなった研究では、L₁₂ クラスターを導入した Mg 合金に、Zn を挿入した場合と、Y を挿入した場合のエネルギーを計算した。その結果「クラスターから溶質原子が遠ざかるほどエネルギーが下がる」ことがわかった。そこで、坂本が提案した LPSO 構造のシナリオは、

1. Mg 合金中に集積した Zn、Y が、積層欠陥を発生させる。
2. その積層欠陥部にクラスターが形成される。
3. そのクラスターから Zn、Y が掃き出される。
4. それらが拡散し、4 層ほど離れた層で新たな積層欠陥が発生する。

これらを繰り返すというものである。

しかし、坂本らの研究では、Zn、Y を同時に挿入した際のエネルギー計算はおこなっていない。そこで、本研究では、L₁₂ クラスターを導入した Mg 合金に、Zn、Y を同時に挿入した際のエネルギーを計算した。すると、「クラスターから 1 層離れた層が最も低い値を示し、2 層離れた層が最も高い値を示した。そして、3 層離れた層から 5 層離れた層まで徐々に低下した」という結果が得られた。

しかし、すべてのモデルを緩和なし (fix) で計算したため、安定した原子配置のエネルギーがわからない。また、坂本の研究のように、「クラスターから溶質原子が遠ざかるほどエネルギーが下がる」という結果が得られなかった。よって、坂本の提案したシナリオと一致せず、また、新たな生成機構のシナリオも考えられない。

また、本研究で計算した配置パターンの中から、ひとつだけ Zn と Y を入れ替えて計算した結果、0.25eV ほどの差があったことから、すべての配置パターンの Zn と Y を入れ替

えて計算すると結果が変わってくるかもしれない。

さらに, Zn, Y の配置パターンの中から最もエネルギーの低いものを, 緩和させて (full-relax) 計算したところ, 2 層目から 5 層目までは「クラスターから溶質原子が遠ざかるほどエネルギーが下がる」という結果がえられたため, 残りの配置パターンも緩和させて計算することが望ましい。以上のことから, 本研究でおこなった計算を, 安定しているものから緩和させて計算していくことが, 今後の課題である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり，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，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，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．

参考文献

- [1] 坂本雄一「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」関西学院大学 理工学研究科 情報科学専攻 (2013) .
- [2] 山本洋佑「固体材料の積層欠陥と溶質原子の第一原理計算」関西学院大学 理工学研究科 情報科学専攻 博士課程後期課程 (2014) .
- [3] 高柳敏幸 「VASP MANUAL」 <http://www.chem.saitama-u.ac.jp/takayanagi-lab/VASP_manual/VASP_manual_index.html>(アクセス 2015/01/15) .
- [4] 「X線結晶解析におけるラウエの条件式とブラッグの条件式 - 結晶構造 - 格子面を定めるミラー指数」<http://fnorio.com/0139Laue_and_Bragg/Laue_and_Bragg.html>(アクセス 2015/01/15) .
- [5] 西谷滋人「クラスターと溶質原子の相互作用の第一原理計算」関西学院大学 理工学部 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革新的展開 平成 25 年度報告 .