

理工学研究科

2016年3月

修士論文

Mg-Zn-YLPSO 合金中のクラスターと添加元素の
相互作用の第一原理計算

M4306 清原 資之

(情報科学専攻)

概 要

2001 年に熊本大学・河村らによって Mg-Zn-Y 合金で発見された LPSO(Long Period Stacking Order) 構造は、積層欠陥と溶質原子が長周期に規則的に並んでおり、積層欠陥部には溶質原子である Zn, Y が $L1_2$ クラスタを形成している。この新奇な構造の生成機構について西谷研究室では、溶質原子あるいは積層欠陥のいずれが律速しているかを第一原理計算によって検証してきた。結果をまとめると、溶質原子の中距離規則は認められず、また、積層欠陥の周期的な導入は期待されるほど大きなエネルギーを示さない。一方で、Zn と Y が共存する層においては積層欠陥が非常に導入されやすいという結果が得られている。加えて $L1_2$ クラスタから Y が排斥されることが明らかとなった。これらの結果から、「積層欠陥部に $L1_2$ クラスタが形成され、そこから Zn, Y が排斥されていき新たに $L1_2$ クラスタを形成していく。」という新たなシナリオが提案された。本研究ではそのシナリオの妥当性を検証するために、 $L1_2$ クラスタと Zn-Y ペアとの相互作用についてエネルギー的な検証をおこなった。

第一原理計算には、VASP(Vienna ab initio simulation package) を使用した。18 周期積層させた Mg-Zn-Y 合金モデルの中に、阿部、大野らが報告しているクラスタを埋め込み、クラスタから離れた層に Zn-Y をペアで挿入しエネルギーを計算した。

Zn-Y ペアが $L1_2$ クラスタから遠ざかることで、系全体のエネルギーが安定化するか検証するために、 $L1_2$ クラスタより 1 層から 5 層離れた層に Zn, Y を挿入し、系全体のエネルギーを求めた。構造緩和前のモデルが持つエネルギーはクラスタから 1 層離れた層で最安定となり、2 層目でエネルギー値が上がった後、クラスタから離れるにつれて減少していった。緩和後の結果はペアがクラスタから離れるにつれてエネルギーは単調に減少している。この結果から Zn-Y ペアを挿入した場合も積層欠陥部に偏析したクラスタから排斥されていくことがわかった。Zn と Y の挿入位置を入れ替えた計算においては、構造緩和前では 1 層から 5 層にかけてエネルギーは単調な変化を示さなかったが、構造緩和後はエネルギーは単調に減少する傾向にあった。こちらの結果もクラスタから溶質原子ペアが遠ざかりながら安定化することを示唆しており、これらの結果は新たなシナリオを支持するものであった。

また同層に溶質原子を挿入しても配置位置によってエネルギーが異なる。そこで、溶質原子と $L1_2$ クラスタの距離や、 $L1_2$ クラスタのサイズ、溶質原子間の距離に着目し、エネルギーの相違の原因を調査した。溶質原子と $L1_2$ クラスタとの距離や、 $L1_2$ クラスタの収縮は、添加元素の位置によって違いは見られたがエネルギー変化の大きな要因としては考えにくい。一方挿入した溶質原子の距離に近いほど系全体のエネルギーは安定化した。加えてクラスタから近距離に溶質原子を配置したモデルが最も安定であると分かった。

目次

第 1 章 緒言	2
1.1 LPSO 構造型 Mg 合金	2
1.2 $L1_2$ クラスタと溶質原子の相互作用	6
1.2.1 $L1_2$ クラスタと Zn および Y 溶質原子の相互作用	6
第 2 章 手法	11
2.1 第一原理計算	11
2.1.1 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)	11
2.1.2 構造緩和	11
2.2 計算モデル	12
2.2.1 周期的境界条件	12
2.2.2 積層欠陥および $L1_2$ クラスタを含むモデルの作成	13
2.3 不純物原子の挿入位置	14
第 3 章 結果	16
3.1 Zn-Y 溶質原子ペアを挿入したモデルの計算	16
3.1.1 C 層に Zn-Y ペアを挿入したモデルが持つエネルギー	17
3.1.2 A 層に Zn-Y ペアを挿入したモデルが持つエネルギー	20
3.1.3 Zn-Y 同時挿入未緩和モデルのエネルギー変化	24
3.1.4 Zn-Y 同時挿入緩和モデルのエネルギー変化	25
第 4 章 考察	26
4.1 各層に Zn-Y 溶質原子ペアを挿入したモデルのエネルギー	26
4.2 Zn-Y 溶質原子ペア対称挿入モデルのエネルギー	27
4.3 Zn-Y 溶質原子ペアの配置パターンの規則性	28
4.4 近接距離の違いから生じるエネルギーおよび原子位置の変化	29
4.4.1 溶質原子の配置によるエネルギー変化	29
4.4.2 構造緩和による原子位置の変化	32
第 5 章 総括	40

第1章 緒言

マグネシウム (Mg) は実用金属材料の中で最も軽量であり、その振動吸収性を生かしてコンピュータや携帯電話の筐体として用途が広がった。また輸送機器等への適用も進められている。以上のような特性を持つ Mg は海水中のにがり成分を主成分として含まれており、日本国内に於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 から 600 で発火する燃焼性や、身近な物質である水・アルコールと反応しやすいという腐食性を持つ。この点から、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かった。

2001 年、長周期積層欠陥 (long period stacking order : 以下 LPSO と略する) 構造という新奇な原子配列をもつ Mg 合金が熊本大学の河村教授によって開発された [1]。この合金は LPSO 型 Mg 合金と呼ばれており、これまでの既存の 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、これまで問題視されていた低い発火温度も克服する難燃性も併せ持つ構造材料であり、飛行機や自動車の筐体等に用いる軽量構造材料として注目されている。このように次世代超高強度軽量材料として注目されている LPSO 型 Mg 合金であるが、未だその組織の生成過程は明らかになっておらず、生成機構を解明する試みが多くの研究グループによって急ピッチで進められている。また他の研究者らによる第一原理計算の結果が報告されており、西谷研究室の山本・坂本は、そこから明らかとなる生成過程の原子挙動を視覚化したシナリオを立て、第一原理計算によるエネルギー変化を詳しく検討し、シナリオの妥当性を検証した [2]。本研究では、LPSO 構造における他の研究者らによる実験の結果、西谷研究室の山本・坂本がおこなった第一原理計算の結果を踏まえて、新たに仮定された LPSO 構造形成のシナリオの妥当性を検証すると共に、新たな Mg 合金のモデルを作成し、第一原理計算を用いてエネルギー変化を調査した。

1.1 LPSO 構造型 Mg 合金

LPSO 構造は、周期的に積層欠陥が導入された六方最密構造 (以下 hcp 構造と記述) である。積層欠陥とは、結晶内で原子の積層順序が局所的に乱れた欠陥である。周期的に導入された積層欠陥が図 1.1 で示したような 18R 構造を形成している。この LPSO 構造は急速凝固粉末冶金法や鋳造材をゆっくりと凝固させることで形成されると、河村らは報告している [3]。

図 1.2 は大野・安倍らによって撮影された、 $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ 合金における LPSO 構造の高角度散乱暗視野 (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy : 以下 HAADF-STEM と略する) 像を示している。各図はそれぞれ (a) 2H (b) 10H (c) 18R (d) 14H (e) 24R 構造を示しており、

(b) は急凝固後の $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$ 合金を 573K で 1 時間 (c) と (d) は 673K で 48 時間のアニーリング処理の後に観察されている [4, 5] . この図で観察された原子をなぞって書かれている青と赤丸は , それぞれ一部分で形成されている hcp 構造と面心立方格子構造 (以下 fcc 構造と記述) を示している . この図から 10H , 18R , 14H , 24R 構造では積層欠陥が一定の周期で導入されていることが読み取れる . また電子顕微鏡像の 1 種である HAADF-STEM 像は , 原子の質量が大きいほど明るく映し出す . 図 1.2 では Y , Zn , Mg の順に明るく映し出されており , 原子量が大きいほど明るく映っている . またこの図で示した赤丸は積層欠陥部であり , 明るく映し出された部分とほぼ同層に位置している . つまり積層欠陥部に Mg よりも原子量の大きい Zn , Y が偏析していることがわかる .

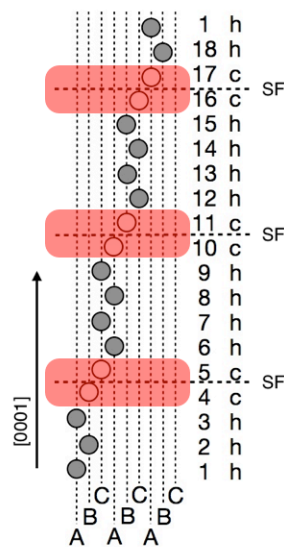


図 1.1: 18R 構造の模式図 . 赤色の部分は積層欠陥を示している .

図 1.3 に Mg-Al-Gd 合金の HAADF-STEM 像を示した [6] . (a),(b) はミラー指数で表された面であり , 結晶格子に面や方向を記述するための指数である (以下 , 結晶モデルの面・方向はミラー指数で表す) HAADF-STEM 像は質量の大きい原子ほど明るく映し出すので , Mg や Al に比べて質量の大きい Gd が明るく映し出されているとわかる . また図 1.4 は江草・阿部らが示した , L_{12} クラスターの構造の模式図である . この図は第一原理計算で構造最適化の前後での L_{12} クラスターの状態を示しており , (a) ~ (c) は L_{12} クラスターの初期状態を表しており , (d) ~ (f) は第一原理計算で構造最適化した後の状態を表している . 江草・阿部らの計算ではクラスターが純 Mg 結晶に比べて収縮すると報告されている [7] . L_{12} 構造は fcc 構造の単位胞と同じ形をしている . 図 1.3 と図 1.4 から , HAADF-STEM 像で観察された Gd が fcc 構造層に L_{12} クラスターを形成していることがわかる .

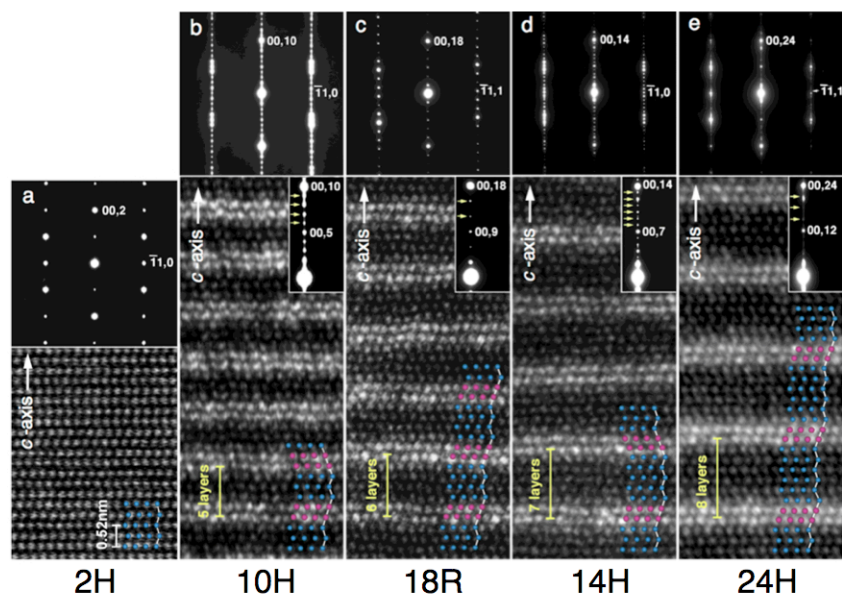


図 1.2: 2H 構造の Mg および LPSO 構造 Mg 合金の HAADF-STEM 像 [4, 5].

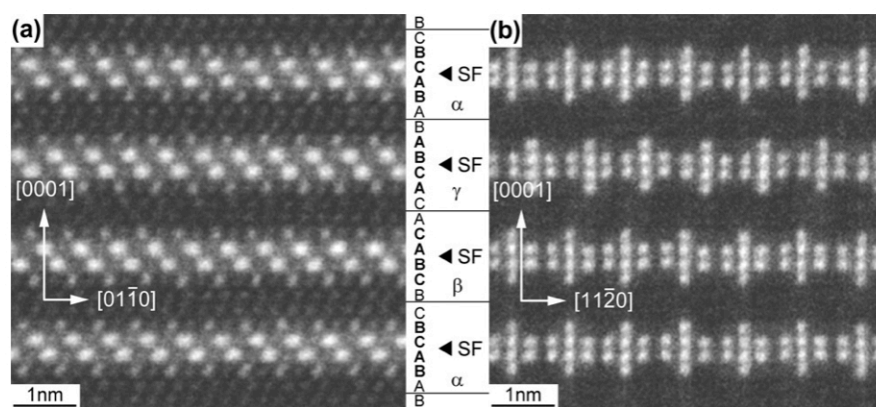


図 1.3: 横林らによって撮影された Mg-Al-Gd 系の LPSO 構造 Mg 合金の HAADF-STEM 像 [6] (a) $[2\bar{1}\bar{1}0]$ 面と (b) $[1\bar{1}00]$ 面の HAADF-STEM 像.

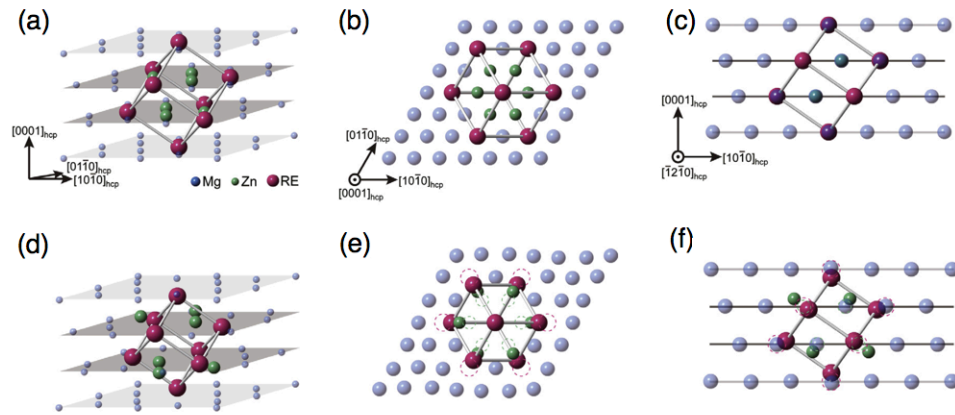


図 1.4: 江草・阿部らの第一原理計算から観察された $L1_2$ クラスターの配置 (a) ~ (c) は初期状態, (d) ~ (f) は構造最適化後の配置を示している [7].

これらの実験報告から，以下の 3 点が特徴として挙げられる．

- [0001] 方向に積層欠陥が周期的に導入されている．
- 積層欠陥部に Zn , Y が位置している．
- 集まった溶質原子が $L1_2$ クラスターを形成している．

1.2 $L1_2$ クラスターと溶質原子の相互作用

1.2.1 $L1_2$ クラスターと Zn および Y 溶質原子の相互作用

西谷研山本らは前節で述べた実験結果を元に LPSO 構造形成のシナリオを仮説し，第一原理計算によって検証した．本節では山本らの研究で明らかとなった $L1_2$ クラスターと Zn および Y 溶質原子の相互作用について説明する．

前節で述べた LPSO 構造の特徴は以下の 3 つである．

- [0001] 方向に積層欠陥が周期的に導入されている．
- 積層欠陥部に Zn , Y が位置している．
- 集まった溶質原子が $L1_2$ クラスターを形成している．

LPSO 構造の形成過程において，積層欠陥の導入と溶質原子の濃化のどちらが先行して形成されるかは確認されておらず，山本らはこれらの特徴から 2 つのシナリオを考えた．

積層欠陥先導型

Mg の hcp 構造において，中周期的に導入される．そして拡散した 溶質原子が積層欠陥部に捕まる事で LPSO 構造が生成される．

溶質原子先導型

ある一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り積層欠陥の導入を誘導する．

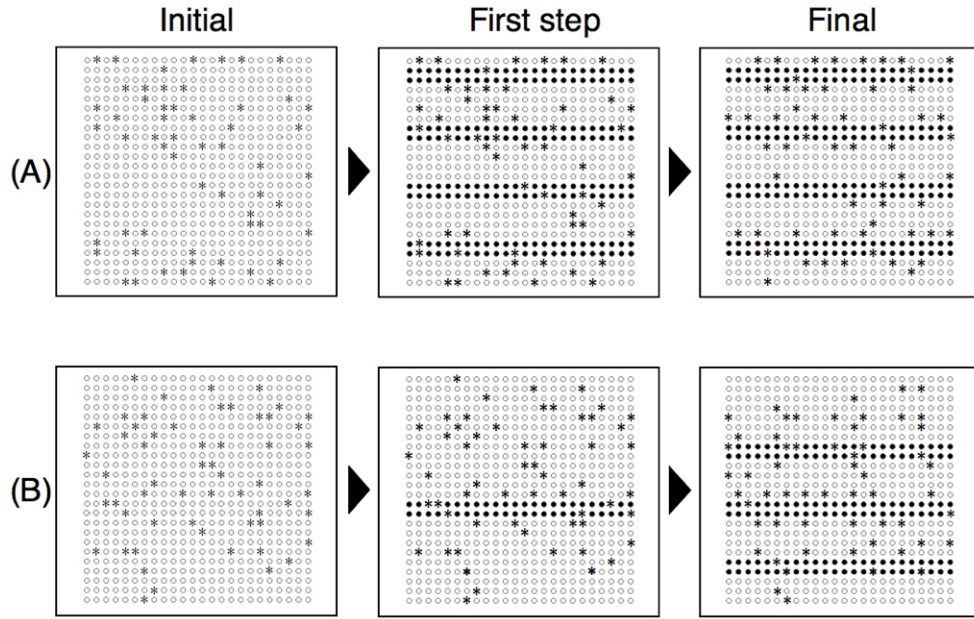


図 1.5: LPSO 構造形成の 2 つのシナリオを表す模式図 . (A) : 積層欠陥先導型 . (B) : 溶質原子先導型 .

山本らの研究では，上記のシナリオの素過程や LPSO 構造の特徴を表した原子モデル， L_{12} クラスターを導入した $Mg_{202}Zn_6Y_8$ モデルを作成し，第一原理計算を行い，各シナリオを検証した [2]．図 1.6 のように，Mg を 18 層積み重ねたモデルに溶質原子を挿入していく．クラスターから 1 層ずつ離していった位置に挿入していき，Zn および Y を個別に挿入した場合のエネルギーをそれぞれ計算した．図 1.7 は各層の原子配置を表す模式図である． L_{12} クラスターから 1, 3, 5 層離れた層は C 層，2, 4 層離れた層は A 層の配置となっている．

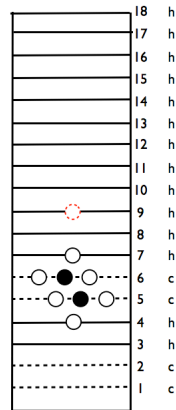


図 1.6: L_{12} クラスターと溶質原子の相互作用を調査するために用いた計算モデルの模式図. 白丸と黒丸はそれぞれ Zn, Y を表しており，赤の破線丸の位置をクラスターから 1 層ずつ遠ざけながらその位置に溶質原子を挿入する．緑の枠で囲まれた部分は L_{12} クラスターを表している．

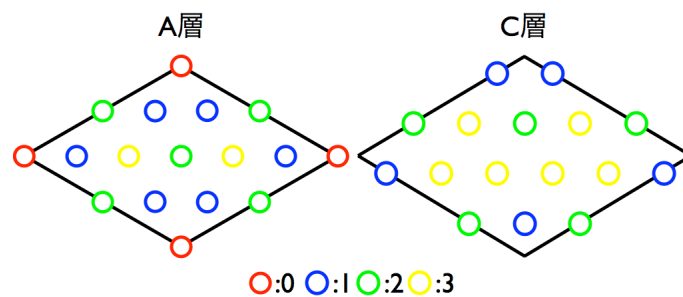


図 1.7: $Mg_{202}Zn_6Y_8$ の (0001) 面である A, C 層の模式図. クラスターの中心は菱形の角であり，赤，青，緑，黄丸はそれぞれクラスターからの第 0 ~ 3 近接原子を表している．

図 1.8, 図 1.9 に溶質原子を 1 原子挿入したモデルが持つエネルギー値を示した．縦軸に系全体のエネルギー，横軸にクラスターからの層数を示しており，図 1.8 は Zn を挿入した場合，図 1.9 は Y を挿入した場合のエネルギーを示している．この 2 つのグラフで示している赤，青，緑，黄の丸はそれぞれ図 1.7 と対応しており，クラスターの中心から 0～3 近接の位置に溶質原子を配置した際の系全体のエネルギーを示している．

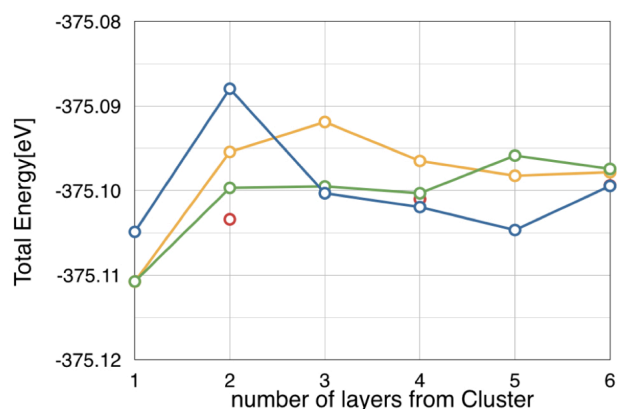


図 1.8: Zn を 1 原子を挿入した $\text{Mg}_{202}\text{Zn}_6\text{Y}_8$ モデルが持つエネルギーのクラスターからの距離依存性 [2]．

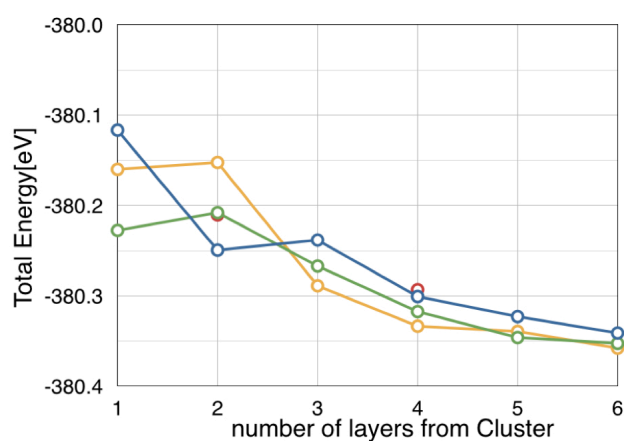


図 1.9: Y を 1 原子を挿入した $\text{Mg}_{202}\text{Zn}_6\text{Y}_8$ モデルが持つエネルギーのクラスターからの距離依存性 [2]．

このグラフから，Zn を 1 原子を挿入した場合，エネルギー差は最大 0.02eV ほどであり，第 1 層に挿入したときが最も安定であることがわかる．それに対して，Y を 1 原子を挿入した場合はクラスターから離れるにつれて系全体のエネルギーも減少していき，エネルギー差は最大 0.2eV ほどである．この点から Y がクラスターから離れるほど安定化することがわかる．

また山本らの研究結果から、 Zn と Y は同層に配置したときに安定化し、積層欠陥部に溶質原子ペアが集積することがわかっている [2]。以上の結果から、山本は以下のような LPSO 構造形成の新たなシナリオを提案した。

1. Mg 合金中の Zn , Y が安定化した層に積層欠陥が発生する。
2. 積層欠陥が発生した層に他の Zn , Y が集積する。
3. ある程度の Zn, Y が集まったところで、 $L1_2$ クラスタが形成される。
4. 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。
5. 1-4 の過程を繰り返す。

山本らの研究では、溶質原子を個々に挿入した場合のエネルギー変化が調査され、新たなシナリオが提唱されたが、 Zn , Y 両溶質原子を同時に挿入したエネルギー計算は行われていない。

本研究では、前節で述べた結果を元に山本らが仮説した新たなシナリオを検証するために、山本らが考案した $L1_2$ クラスタを導入した $Mg_{202}Zn_6Y_8$ モデルに、 Zn , Y 溶質原子を同時に挿入したモデルを新たに作成し、 $L1_2$ クラスタから溶質原子ペアを遠ざけたときに、安定化するか検証する。

第2章 手法

2.1 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、いろいろ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。

2.1.1 VASP(Vienna Ab-initio Simulation Package)

VASP は、密度汎関数法による平面波・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。本研究ではこのソフトを用いて第一原理計算をおこなった。擬ポテンシャル法は原子の内殻電子を除いた価電子だけを考慮する方法である。そのため、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、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、計算精度をあらわす 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。これらの入力ファイルを VASP に読み込ませ計算をおこない、計算モデル内における原子の安定位置や力、モデル全体のエネルギー等が記述された OUTCAR 等を出力する。

2.1.2 構造緩和

第一原理計算を行うためには、結晶の構造や原子配置を考える必要がある。しかし VASP のように基底状態で結晶モデルのエネルギーを計算しても、考案した結晶構造が最適な構造とは限らない。最適な構造とは結晶中の各原子に全く力がかからない状態である。原子配置の乱れがない完全結晶であっても、特に体積は文献値や実験値からずれているので、注意しなければならない。そこで、第一原理計算を行い、原子に働く力を計算する。後は得られた力の向きに沿って原子を移動させ、その構造に対して再度第一原理計算を行う。この過程を繰り返す事で、エネルギー的に一番安定な構造を見つけることができる。このように原子、または原子の集団を移動させて、最安定構造を見つける事を構造緩和という。

構造緩和は、結晶中の各原子を個々に移動させる内部緩和と、格子定数を変化させて結晶格子の構造自体を緩和させる外部緩和に分けられる。本研究で行う構造緩和は、この内部・外部緩和両方を用いて、最安定

構造を求め、エネルギー値を算出している。また構造緩和せずにエネルギーを計算した場合、原子を取り巻く電子の状態を最適化してエネルギーを求めている。

構造緩和の有無や方法は、VASP の入力ファイルである INCAR にて設定できる。

2.2 計算モデル

2.2.1 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つれ計算時間も増えるため、無限周期のモデルの計算を行うことはできない。現在研究室で扱っている VASP では 400 や 500 個もの原子で構成されるモデルの計算は前例がなく膨大な計算時間がかかってしまう。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、計算する。しかし、無限周期でない固体でなければ、VASP での計算を行う事ができない。また、図 0 のように少ない原子数モデルでは、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、原子の安定位置を正確に計算することもできない。そこで図 2.1 のように同じ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、無限周期の固体と見なせるため平面波を考慮することができる。さらに、赤丸の原子の周りにも満遍なく原子があると見なせるため、相互作用の問題もなくなり正確な計算を行うことができる。このような計算条件を周期的境界条件という。

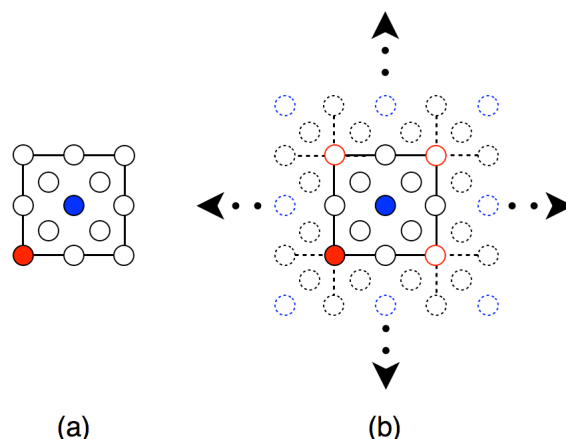


図 2.1: (a) 周期的境界条件を考慮しない結晶モデルの模式図。(b) 周期的境界条件を考慮した結晶モデルの模式図。実線で描かれた部分は計算モデル、破線で示した部分は隣接した計算モデルを表している。

2.2.2 積層欠陥および $L1_2$ クラスターを含むモデルの作成

積層欠陥と $L1_2$ クラスターの導入

本研究で扱うモデルは、積層欠陥と溶質原子の相互作用を検証するためのモデルである。LPSO 構造は中距離規則化した積層欠陥部に溶質原子が偏析することで、 $L1_2$ クラスターを形成している。また西谷研山本らの研究結果から、Zn と Y が同一層に配置された場合、そこに積層欠陥が導入されやすいことがわかっている [2]。そこで、純 Mg の安定構造である hcp 構造に積層欠陥を導入し、そこに $L1_2$ クラスターを形成したモデルを作成し、そのモデル中に Zn-Y をペアで添加し、 $L1_2$ クラスターと溶質原子ペアの相互作用を調べた。溶質原子を挿入する前に作成したモデルの原子数は、Mg₂₀₂ 原子、Zn₆ 原子、Y₈ 原子である。図 2.2 は本研究で Zn-Y ペアを挿入する Mg₂₀₂Zn₆Y₈ モデルの模式図である。このモデルは Mg 原子が 18 層積み重なって構成された 18R 構造である。1 層と 2 層、5 層と 6 層目の部分積層欠陥を導入する事で、18 周期が単位胞となるモデルとなっている。積層欠陥部は原子配置が立方晶と同じ並びになっており、2 から 4 層に $L1_2$ クラスターを導入し、そこから 1 層ずつ離れた層に Zn-Y ペアを挿入して系全体のエネルギーを求めた。

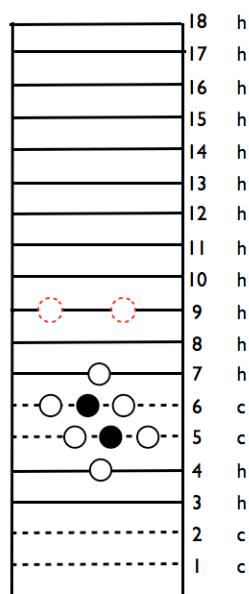


図 2.2: $L1_2$ クラスターと溶質原子ペアの相互作用を調査するために用いた計算モデルの模式図。白丸と黒丸はそれぞれ Zn, Y を表している。黒の破線は積層欠陥部である。赤の破線丸の位置をクラスターから 1 層ずつ遠ざけながらその位置に Zn と Y を挿入する。

2.3 不純物原子の挿入位置

$L1_2$ クラスタを導入した $Mg_{202}Zn_6Y_8$ のモデルに Zn-Y ペアを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を明確にするために昨年西谷研究室の久保が考案した，各配置場所に a から順に番号を振り分ける方法を用い，各層での配置パターンを決定した．図 2.3 で示した A 層と C 層では，振り分けたアルファベットの組み合わせを考えるとそれぞれ 85 通り，104 通りの配置パターンが考えられる．また図 1.7 と同様に，赤，青，緑，黄丸はそれぞれ $L1_2$ クラスタから第 0～3 近接原子を表している．各層の配置パターンを考えていく上で，A 層では

- 第 0，1 近接関係にある配置（赤，青丸）
- 第 0，2 近接関係にある配置（赤，緑丸）
- 第 0，3 近接関係にある配置（赤，黄丸）
- 第 1，2 近接関係にある配置（青，緑丸）
- 第 1，3 近接関係にある配置（青，黄丸）
- 第 2，3 近接関係にある配置（緑，黄丸）

C 層では，

- 第 1，2 近接関係にある配置（青，緑丸）
- 第 1，3 近接関係にある配置（青，黄丸）
- 第 2，3 近接関係にある配置（緑，黄丸）

これらの近接距離の組み合わせが考えられる．溶質原子ペアと挿入し，エネルギー計算する手順としてはまず近接距離の組み合わせに着目し，近接距離の組み合わせからそれぞれの配置パターンを洗い出し，計算モデルを作成した．その後 VASP によってエネルギーを計算した．これを第 1 層から順に，第 5 層まで溶質原子ペアを挿入したモデルのエネルギーを計算した．

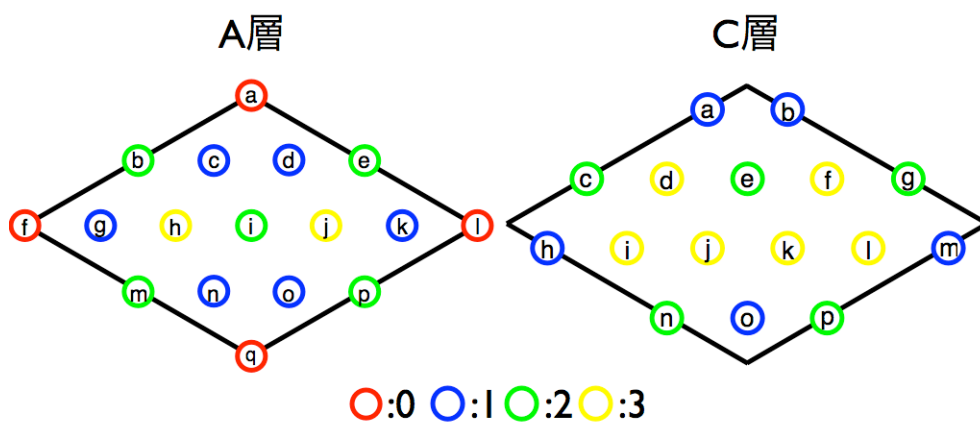


図 2.3: 図 1.7 で表した A , C 層に番号を振り分けた模式図

第3章 結果

3.1 Zn-Y 溶質原子ペアを挿入したモデルの計算

本研究は、 $L1_2$ クラスタを導入した $Mg_{202}Zn_6Y_8$ のモデルを作成し、昨年西谷研究室の久保が考案した原子配置パターンを用いて溶質原子を挿入して、エネルギー計算をおこなった。Zn-Y ペアを挿入する前に、 $L1_2$ クラスタを導入した $Mg_{202}Zn_6Y_8$ の原子モデルを十分に構造緩和させ、緩和後のモデルに Zn-Y ペアを挿入し再度計算を行った。なお本研究で行う第一原理計算は、構造緩和の過程で緩和によるエネルギーの差が $10^{-5}eV$ 以下であるときを収束条件としている。本章で取り扱う数値計算データは小数点以下第6桁までを記述しており、エネルギー差が $10^{-5}eV$ より小さければ等価なエネルギー値と見なす。

また本節では溶質原子の配置位置をアルファベットの組み合わせで記述している。ac という表記であれば、a の位置に Zn を、c の位置に Y を置換した計算モデルを表している。他のアルファベット表記も同様に、前のアルファベットの位置に Zn、後ろのアルファベットの位置に Y を置換していることを意味している。

3.1.1 C 層に Zn-Y ペアを挿入したモデルが持つエネルギー

クラスターから 1, 3, 5 層離れた層は C 層の原子配置であり, クラスターから等距離にある配置は 3 種類存在する. その近接位置の組み合わせで配置パターンを大別した後に, 各アルファベットの組み合わせで計算モデルを考案した.

第 1 近接, 第 2 近接距離に溶質原子を置換したモデルの計算

図 3.1 は C 層内で, クラスターから第 1, 2 近接位置にある原子配置を青, 緑丸で表した模式図である.

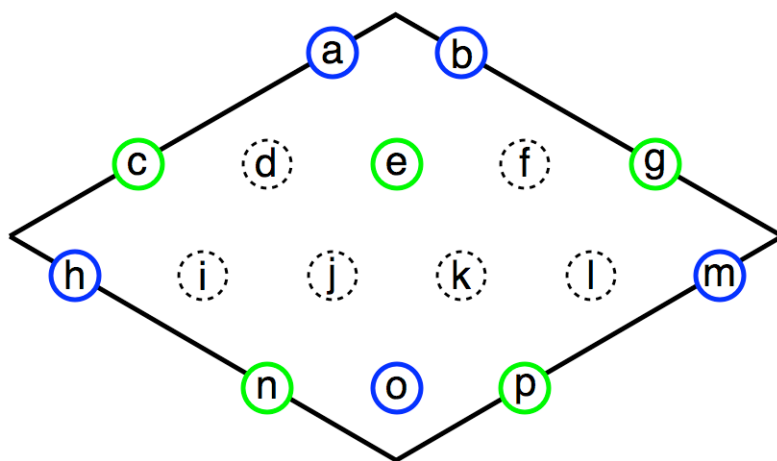


図 3.1: C 層の原子配置で, クラスターから第 1 近接, 第 2 近接距離にある原子位置. 青丸は第 1 近接, 緑丸は第 2 近接距離にある原子を表している.

配置位置の組み合わせから，C 層である第 1 層の第 1，2 近接位置に Zn，Y を挿入したモデルを 25 通り考案した．この 25 モデルが持つエネルギーを計算すると，2 種類のエネルギー値に分かれた．同じエネルギー値を持つモデルは以下のように分類される．

- ac , ap , bg , bn , hg , hn , mc , mp , oe
- ag , an , ae , bc , be , bp , hc , he , hp , me , mg , mn , oc , og , on , op

また，1 層と同じく C 層である 3，5 層でも同様に 3 種類のエネルギー値に分かれ，等価な配置位置も同じように分けられた．

上述の計算結果に加えて，Zn と Y の配置位置を入れ替えたモデルも作成し，エネルギーを計算した．例えば，第 1 近接位置に Zn，第 2 近接位置に Y を入れ替えたモデルは，第 1 近接位置に Y，第 2 近接距離に Zn を挿入したモデルとなる．配置位置を表すアルファベットの組み合わせは，ac であれば a に Y，c に Zn を挿入していることを意味する．他の近接距離や層においても同様に入れ替えの計算を行い，同様の表記で結果を示す．入れ替え前後のエネルギーは表 3.1, 表 3.2 で示した値となった．

表 3.1: C 層の第 1，2 近接距離に Zn，Y を挿入したモデルのエネルギー値．

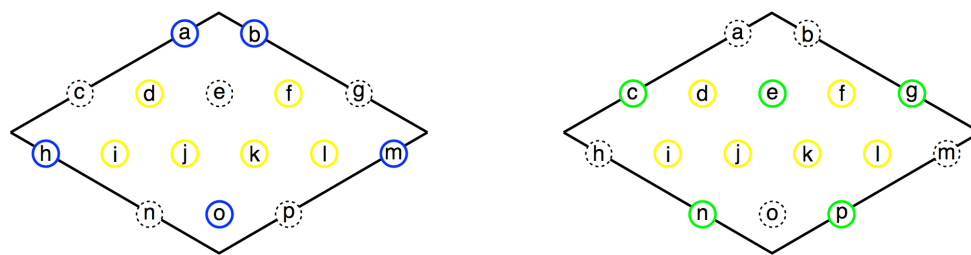
	第 1 層	第 3 層	第 5 層
ac 群	-377.432838	-377.404598	-377.336841
ag 群	-377.486127	-377.467569	-377.401846

表 3.2: Zn，Y の配置を入れ替えたモデルのエネルギー値．

	第 1 層	第 3 層	第 5 層
ac 群	-377.176973	-377.302425	-377.382690
ag 群	377.236964	-377.367947	377.447767

第 1，3 近接および第 2,3 近接距離に溶質原子を挿入したモデルの計算

図 3.2 に C 層の第 1，3 近接，第 2，3 近接にある原子配置を示した．第 1，2，3 近接位置はそれぞれ青，緑，黄丸で表されている．



(a)C 層の第 1，3 近接位置を青，黄丸で示した 模式図． (b)C 層の第 2，3 近接位置を緑，黄丸で示した 模式図．

図 3.2: C 層の第 1，3 近接位置，第 2，3 近接位置を表した模式図．

配置位置の組み合わせから，第 1，3 近接位置に溶質原子を挿入したモデルを 30 通り，第 2，3 近接

位置に溶質原子を挿入したモデルも 30 通り考案した．この 2 つの近接位置に Zn , Y を挿入したモデルは，どちらも 3 種類のエネルギー値に分かれた．

第 1, 3 近接位置に Zn , Y を挿入したモデルでは以下で示す配置のモデルが持つエネルギーが等しくなった．

- ad, al, bf, bi, hf, hi, md, ml, oj, ok
- ai, ak, bj, bl, hl, hj, mi, mk, od, of
- af, aj, bd, bk, hd, hk, mf, mj, ol, oi

この近接位置においても，第 1 層と同じく第 3, 5 層に溶質原子を挿入したモデルは，エネルギー値が 3 種類に分かれた．同じエネルギー値をとる配置位置も同様であった．

これらの配置のうち，配置 ad と同じエネルギーを持つモデルを ad 群，配置 af と同じエネルギーを持つモデルを af 群，配置 ai と同じエネルギーを持つモデルを ai 群とし，以下にそれぞれの計算値をまとめた．表 3.3 は第 1, 3 近接位置に Zn , Y を同時挿入したモデルが持つエネルギー値，表 3.4 は Zn , Y の挿入位置を入れ替えたモデルが持つエネルギー値を各層ごとにまとめている．

表 3.3: C 層の第 1, 3 近接距離に Zn , Y を挿入したモデルのエネルギー値．

	第 1 層	第 3 層	第 5 層
ad 群	-377.428614	-377.387931	-377.451918
af 群	-377.317586	-377.322017	-377.388605
ai 群	-377.355389	-377.271841	-377.341201

表 3.4: Zn , Y の配置位置を入れ替えたモデルのエネルギー値．

	第 1 層	第 3 層	第 5 層
ad 群	-377.255319	-377.360578	-377.448848
af 群	-377.202605	-377.291037	-377.386972
ai 群	-377.161230	-377.248360	-377.339813

表 3.5 は第 2, 3 近接位置に Zn , Y を同時挿入したモデルが持つエネルギー値，表 3.6 は Zn , Y の挿入位置を入れ替えたモデルが持つエネルギー値を各層ごとにまとめている．

- cd, cl, ej, ek, gi, gf, nf, ni, pd, pl = -377.391390eV
- cf, cj, ei, el, gd, gk, nd, nk, pf, pj = -377.325534eV
- ci, ck, ed, ef, gi, gl, nj, nl, pi, pk = -377.388988eV

第 2, 3 近接位置に溶質原子を配置した場合も，第 1 層と同じく第 3, 5 層に挿入したモデルがとるエネルギー値は 3 種類に分かれ，同じエネルギーを持つ配置位置も一致していた．これらの配置のうち，配置 cd と同じエネルギーをもつモデルを cd 群，配置 cf と同じエネルギーをもつモデルを cf 群，配置 ci と同じエネルギーをもつモデルを ci 群とし，以下にそれぞれの計算値をまとめた．

表 3.5: C 層の第 2, 3 近接距離に Zn , Y を置換したモデルのエネルギー値 . 表 3.6: Zn , Y の配置位置を入れ替えたモデルのエネルギー値 .

	第 1 層	第 3 層	第 5 層
cd 群	-377.312216	-377.391390	-377.449118
cf 群	-377.317586	-377.325534	-377.384111
ci 群	-377.321055	-377.388988	-377.448467

	第 1 層	第 3 層	第 5 層
cd 群	-377.430728	-377.396898	-377.449118
cf 群	-377.356850	-377.334070	-377.384111
ci 群	-377.431437	-377.397112	-377.448467

3.1.2 A 層に Zn - Y ペアを挿入したモデルが持つエネルギー

クラスターから 2, 4 層離れた層は A 層の原子配置であり, クラスターから等距離にある配置は 4 種類存在する. その近接位置の組み合わせで配置パターンを大別した後に, 各アルファベットの組み合わせで計算モデルを考案した.

第 1 近接, 第 2 近接距離に溶質原子を置換したモデルの計算

図 3.3 は A 層内で, クラスターから第 1, 2 近接位置にある原子配置を青, 緑丸で表した模式図である.

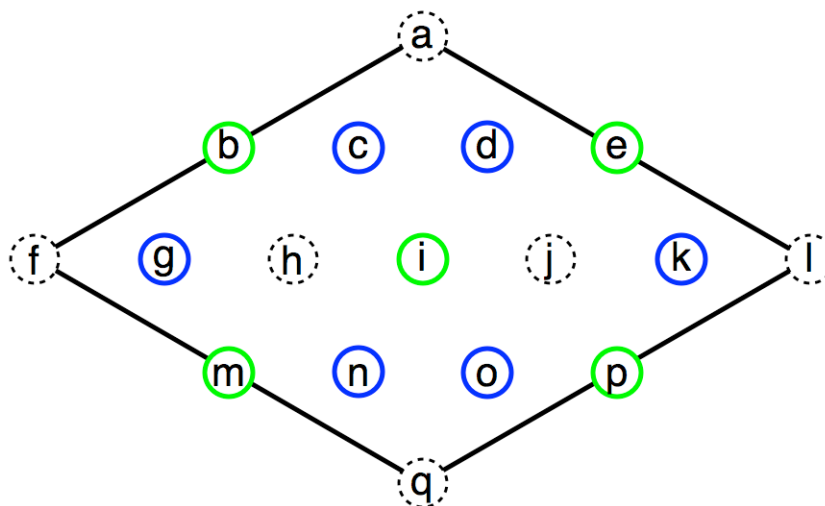


図 3.3: A 層の原子配置で, クラスターから第 1 近接, 第 2 近接距離にある原子位置. 青丸は第 1 近接, 緑丸は第 2 近接距離にある原子を表している.

第 2 層の第 1, 2 近接位置 Zn , Y を挿入したモデルは 30 通り考案した. この 30 通りのモデルが持つエネルギー値は, 3 種類に分かれた.

2 層の第 1, 2 近接距離に Z_n, Y を挿入したモデルで, エネルギー値が一致する配置位置は以下のように分けられる.

- cb, cp, de, dm, gm, ge, kb, kp, ni, oi
- ce, cm, db, dp, gi, ki, nb, np, oe, om
- ci, di, gb, gp, ke, km, ne, nm, ob, op

同様に 4 層の第 1, 2 近接距離に Z_n, Y を挿入したモデルも 30 通り中 3 種類のエネルギー値に分かれ, エネルギー値が同じ配置位置も同様に分けられた.

エネルギー値が配置 cb と同じになる者を cb 群, ce と同じものを ce 群, ci と同じものを ci 群とし, 各層ごとのエネルギー値を以下にまとめた. 表 3.7 は, A 層の第 1, 2 近接位置に Z_n, Y を挿入したモデルが持つエネルギーを各層ごとにまとめており, 表 3.8 は, Z_n, Y の配置位置を入れ替えたモデルが持つエネルギーを示している.

表 3.7: A 層の第 1, 2 近接距離に Z_n, Y を置換したモデルのエネルギー値. 表 3.8: Z_n, Y の配置位置を入れ替えたモデルのエネルギー値.

	第 2 層	第 4 層
cb 群	-377.383661	-377.464737
ce 群	-377.272980	-377.354260
ci 群 C	-377.383570	-377.464888

	第 2 層	第 4 層
cb 群	-377.380081	-377.396068
ce 群	-377.274061	-377.283475
ci 群	-377.380081	-377.396262

第 1 近接, 第 3 近接距離に溶質原子を置換したモデルの計算

図 3.4 は A 層内で, クラスターから第 1, 3 近接位置にある原子配置を青, 黄丸で表した模式図である.

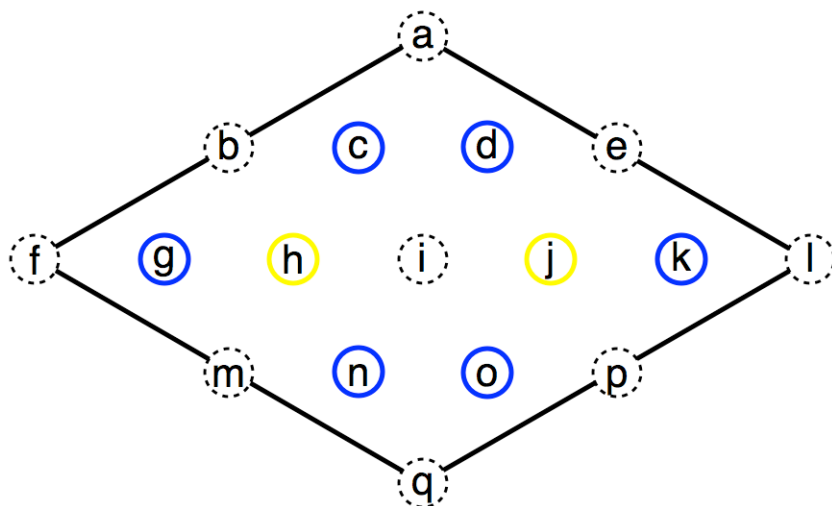


図 3.4: A 層の原子配置で, クラスターから第 1 近接, 第 3 近接距離にある原子位置. 青丸は第 1 近接, 黄丸は第 3 近接距離にある原子を表している.

A 層の第 1, 3 近接位置に Zn, Y を挿入したモデルを 12 通り考案した. この 12 通りのモデルが持つエネルギー値は, 2 種類に分かれた. 同じエネルギー値をとる配置位置を以下に示した.

- ch, dj, gh, kj, nh, oj = -377.195303eV
- cj, dh, gj, kh, nj, oh = -377.119166eV

同様に 4 層の第 1, 3 近接距離に Zn, Y を挿入したモデルも 12 通り中 2 種類のエネルギー値に分かれ, 配置パターンの分類も同様であった.

エネルギー値が配置 ch と同じになるものを ch 群, cj と同じものを cj 群とし, 各層ごとのエネルギー値を以下にまとめた. 表 3.9 は, A 層の第 1, 3 近接位置に Zn, Y を挿入したモデルが持つエネルギーを各層ごとにまとめており, 表 3.10 は, Zn, Y の配置位置を入れ替えたモデルが持つエネルギーを示している.

表 3.9: A 層の第 1, 3 近接距離に Zn, Y を置換したモデルのエネルギー値 . 表 3.10: Zn, Y の配置位置を入れ替えたモデルのエネルギー値 .

	第 2 層	第 4 層
ch 群	-377.195303	-377.464581
cj 群	-377.119166	-377.401790

	第 2 層	第 4 層
ch 群	-377.400211	-377.396068
cj 群	-377.395508	-377.330076

第 0 近接距離に溶質原子を挿入したモデル, 及び第 2, 3 近接距離に溶質原子を挿入したモデル

A 層では, 第 0 近接に Zn および Y を挿入したモデルと, 第 2, 3 近接に Zn, Y を挿入したモデルは, 全てのエネルギー値が等しくなる. 図 3.5 には第 0, 1 近接位置, 図 3.6 には第 0, 2 近接位置, 図 3.6 には第 0, 2 近接位置, 図 3.8 には第 2, 3 近接位置, の模式図をそれぞれ示した.

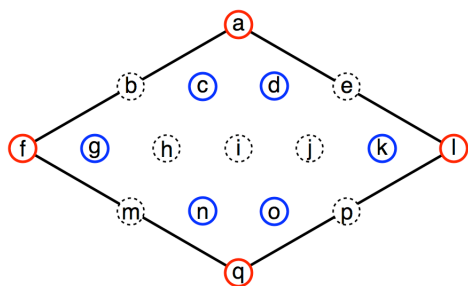


図 3.5: 第 0, 1 近接位置を示した模式図. 第 0, 1 近接位置はそれぞれ赤, 青丸で表している.

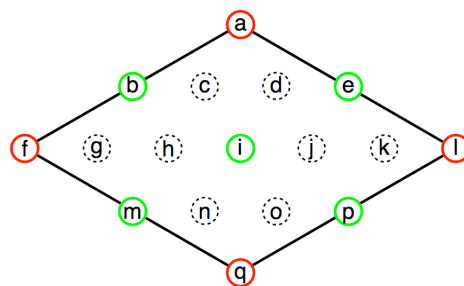


図 3.6: 第 0, 2 近接位置を示した模式図. 第 0, 2 近接位置はそれぞれ赤, 緑丸で表している.

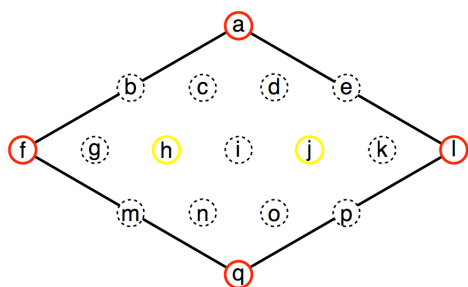


図 3.7: 第 0, 3 近接位置を示した模式図. 第 0, 3 近接位置はそれぞれ赤, 緑丸で表している.

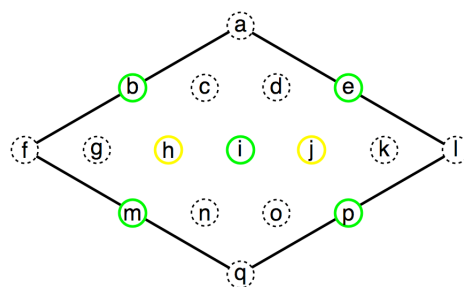


図 3.8: 第 2, 3 近接位置を示した模式図. 第 2, 3 近接位置はそれぞれ赤, 緑丸で表している.

溶質原子の配置位置を入れ替えたモデルにおいても, これらの配置の計算結果は全て同じであった. 以下の表に 2, 4 層の各近接距離でのエネルギー値をまとめた.

表 3.11: 第 2 層において, Zn, Y を同時挿入した際, 表 3.12: Zn, Y の挿入位置を入れ替えたモデルで, エネルギーが全て等しくなる配置がもつエネルギー値 . エネルギーが全て等しくなる配置がもつエネルギー値

	第 2 層	第 4 層
0-1	-377.394883	-377.391134
0-2	-377.335673	-377.389741
0-3	-377.092261	-377.345295
2-3	-377.200763	-377.461385

	第 2 層	第 4 層
0-1	-377.394883	-377.391134
0-2	-377.335673	-377.389741
0-3	-377.092261	-377.345295
2-3	-377.403979	-377.458544

3.1.3 Zn-Y 同時挿入未緩和モデルのエネルギー変化

図 3.9 に Zn-Y をペアで挿入したモデルが構造緩和前に持つエネルギーを示した . (a) は同時挿入したモデルのエネルギー値 , (b) は Zn, Y の挿入位置を入れ替えたモデルのエネルギー値を示しており , どちらの図も縦軸は系全体のエネルギー , 横軸はクラスターからの距離を表している .

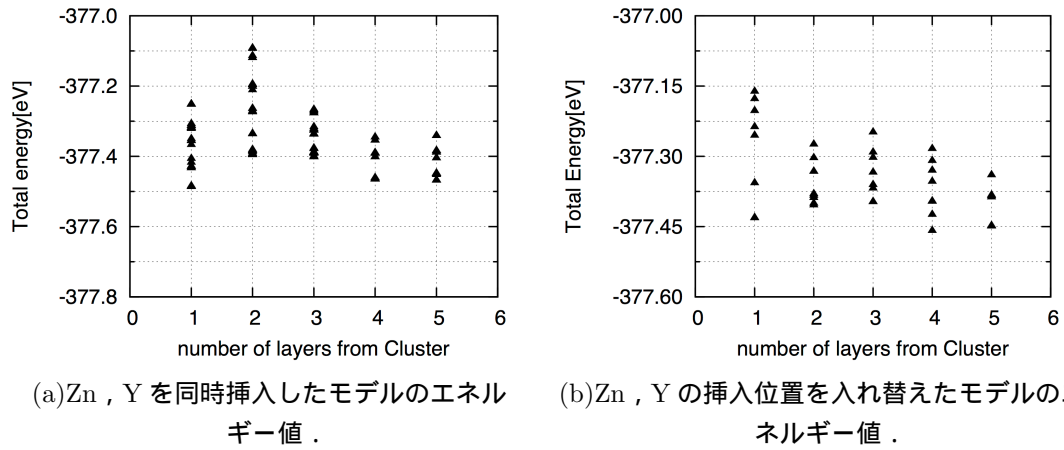
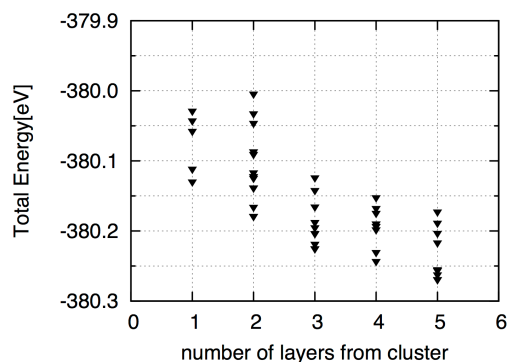


図 3.9: Zn, Y を同時に挿入したモデルが構造緩和前に持つエネルギー (a) は Zn-Y をペアで挿入したモデルのエネルギー値 , (b) は Zn と Y の挿入位置を入れ替えたモデルのエネルギー値を表している .

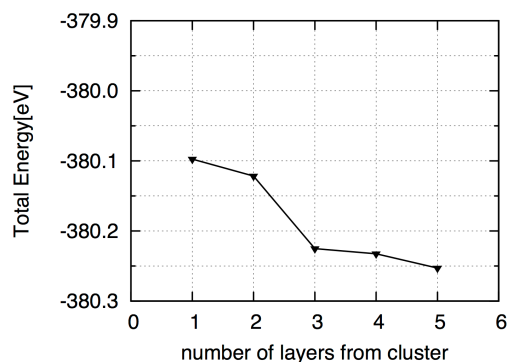
(a) の同時挿入モデルのエネルギーは , は第 1 層で最安定となる . そして 2, 3 層でエネルギーが上昇した後安定化していく . (b) の挿入位置を入れ替えたモデルは 1 から 5 層にかけて , エネルギー値の増減が見られる . どちらの計算結果も単調なエネルギー変化は見られなかった .

3.1.4 Zn-Y 同時挿入緩和モデルのエネルギー変化

図 3.10 に構造緩和後のモデルが持つエネルギーを示した。(a) は Zn, Y を同時に挿入したモデルのエネルギー値, (b) は Zn, Y の挿入位置を入れ替えたモデルのエネルギー値を示しており, 縦軸は系全体のエネルギー, 横軸はクラスターからの距離を表している。緩和後のエネルギー値は (a), (b) どちらのモデルも緩和前のエネルギーの増減とは異なり, 1 から 5 層にかけての単調な減少が見られる。



(a) Zn, Y を同時挿入したモデルのエネルギー値。



(b) Zn, Y の挿入位置を入れ替えたモデルのエネルギー値。

図 3.10: 緩和後の Zn, Y を同時に挿入したモデルが持つエネルギー (a) は Zn-Y をペアで挿入したモデルのエネルギー値, (b) は Zn と Y の挿入位置を入れ替えたモデルのエネルギー値を表している。

第4章 考察

4.1 各層に Zn-Y 溶質原子ペアを挿入したモデルのエネルギー

山本らがおこなった Zn, Y を個々に挿入したモデルでのエネルギー計算は, Y がクラスターから遠ざかるにつれて, 安定化することがわかっている. 図 4.1 に示した三角点は Zn, Y を同時に挿入したモデルを緩和なしで計算した場合のエネルギー値, 黒丸は構造緩和後のモデルが持つエネルギーを表している. 左の縦軸は構造緩和前のモデルが持つエネルギー, 右側は構造緩和後のエネルギーを表している, 横軸はクラスターからの距離を表している. 実線でつないでいる 5 点は各層での最安定エネルギーである.

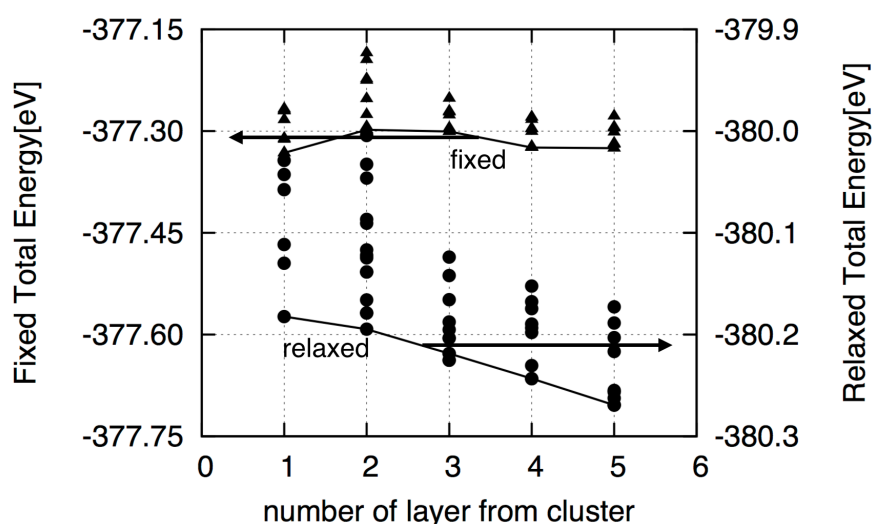


図 4.1: 溶質原子ペアを挿入したモデルのエネルギーのクラスターからの距離依存性. 三角点は構造緩和前のモデルが持つエネルギー, 黒点は構造緩和後のモデルが持つエネルギーを示している.

同時に挿入したモデルで, 構造緩和前のモデルが持つエネルギーは第 1 層が最安定であり, 第 2 層でエネルギー値のピークを越えて安定化していく傾向が見られた. これは山本らが提唱した溶質原子がペアとなり, クラスターから遠ざかりながら安定化するというシナリオの素過程を支持する結果ではなかった. しかし構造緩和後のモデルが持つエネルギーはクラスターから遠ざかるにつれて単調に減少している. 溶質原子をペアで挿入したモデルにおいても, 構造を最適化したモデルはクラスターから遠い層に溶質原子が位置する方が安定化する. つまり, 新たに提案されたシナリオにある「クラスターから掃き出された溶質原子が 4 層以上離れてペアで安定化する」という素過程を支持する結果である. また, 各層において構造緩和前に最安定であったモデルは, 構造緩和後も最安定であると分かった.

4.2 Zn-Y 溶質原子ペア対称挿入モデルのエネルギー

図 4.2 に溶質原子の挿入位置を入れ替えたモデルの計算結果を示した．三角点は構造緩和前，黒点は構造緩和後のエネルギーを示している．左の縦軸は構造緩和前のモデル全体のエネルギー，右の縦軸は構造緩和後のモデル全体のエネルギーを表しており，横軸はクラスターからの距離を表している．

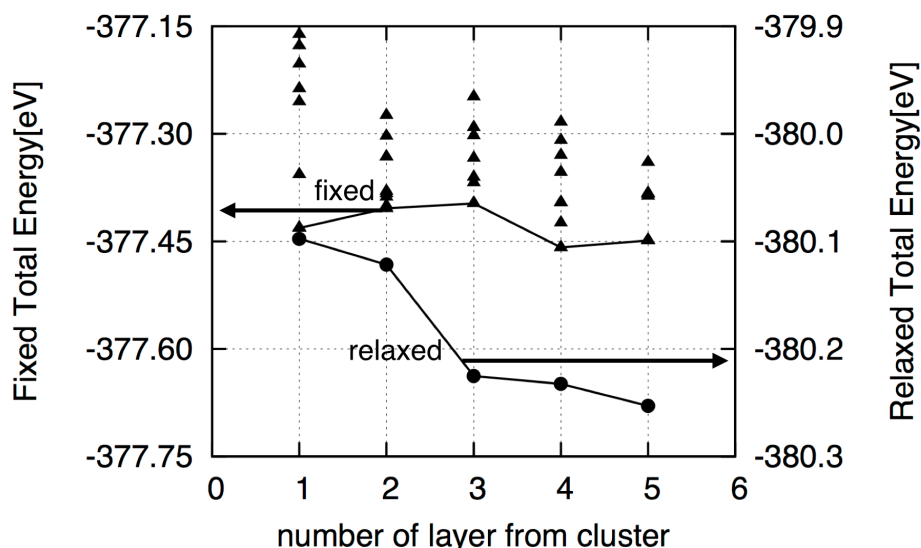


図 4.2: 溶質原子ペアの挿入位置を入れ替えたモデルが持つエネルギーのクラスターからの距離依存性．三角点は構造緩和前のモデルが持つエネルギー，黒点は構造緩和後のモデルが持つエネルギーを示している．

構造緩和前のモデルのエネルギーは，第 4 層に溶質原子を配置したモデルが最安定である．1 層から 3 層にかけてエネルギー値は上昇し，3，4 層ではエネルギーが減少している．そしてまた 4，5 層にかけて上昇する．Zn，Y を入れ替えたモデルでも構造緩和前は単調なエネルギー変化はみられなかった．しかし溶質原子の配置を入れ替える前のモデル同様，構造緩和後のモデルは溶質原子ペアがクラスターから遠ざかるほどエネルギー値が減少した．特に対称挿入したモデルでは，2 から 3 層にかけて，0.1eV と大きくエネルギーが減少している．挿入位置を入れ替えたモデルのエネルギー変化も，新たなシナリオの素過程を支持する結果となった．

4.3 Zn-Y 溶質原子ペアの配置パターンの規則性

溶質原子ペアを挿入したモデルのエネルギーは，異なる配置パターンでも一致するモデルが多く見られた．例えば第 2 層の第 0 近接距離と第 1 近接距離に Zn-Y ペアを挿入したモデルでは，溶質原子の配置パターンが 25 通り考えられたが，エネルギー値は小数点以下 5 桁まで一致していた．溶質原子の配置場所を変えてもエネルギー値がほぼ等しくなることは，周期的境界条件を考慮し，拡張したモデルを見ると明らかである．図 4.3 は A 層の配置場所を示した模式図を， $2 \times 2 \times 1$ に拡張したモデルの天頂図である．

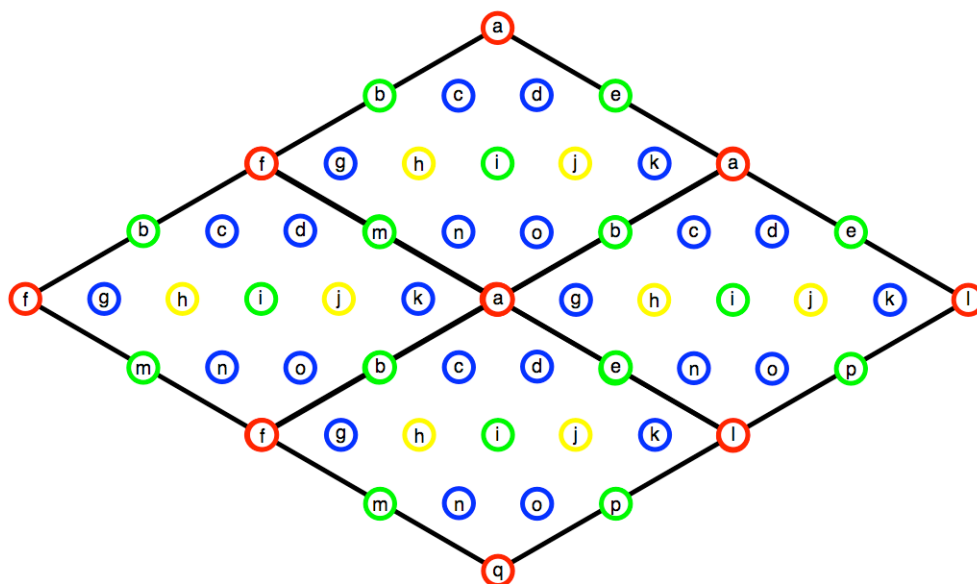


図 4.3: 図 2.3 で示した A 層を $2 \times 2 \times 1$ に拡張したモデルを $[000\bar{1}]$ 方向から見た上面の模式図．

例えば第 0 近接，第 1 近接距離に溶質原子を配置した場合，単位胞内において ac と ao では明らかに溶質原子同士の距離に差があり，エネルギーに差が出るように考えられるが，周期的境界条件を考慮して拡張した配置を可視化すると，配置場所 a と c および o は等価な位置にあると考えられる．実際に第 0, 1 近接距離に溶質原子ペアを挿入したモデルのエネルギーは全て同等であった．同様に第 0, 2 近接と第 0, 3 近接距離に溶質原子ペアを置換した場合もエネルギー値は同等であった．一方第 1, 2 近接距離に溶質原子ペアを置換した場合数種類のエネルギー値が見られた．この原因としては，前述のように周期的境界条件を考慮しても，対称性が成り立たない位置が存在するからと考えられる．例えば，第 2 近接距離にある c に Zn を，第 3 近接距離にある b, e または i に Y を置換するとする．cb, ce, ci に置換したモデルではエネルギー値が異なった．cb, ce に溶質原子ペアを置換した場合は，c と b に置換したとき，溶質原子が隣り合うような原子配置になるが，c と e に配置した場合 Zn, Y が Mg に隣り合う原子配置となる．このような配置の異なり方では，周期的境界条件を考慮しても等価なモデルにはならない．もう 1 つ考えられる理由は

は c_i , n_i に置換した場合から考えられる． c - i 間の距離と n - i 間の距離は等しく，周期的境界条件を考慮した対称性も成り立つ配置位置であるが， c_i と n_i に置換したモデルのエネルギーは異なっていた．これは A 層の上に存在する C 層の原子配置に起因するものと考えられる．図 4.4 は A 層と C 層の原子配置を表す模式図である．破線丸は A 層，黒丸は C 層の原子配置を表している．置換位置 c , i , n はそれぞれアルファベットで示している．この模式図から分かるように，A 層では対称性が成り立っているにもかかわらず，C 層では対称性が成り立っていない．本研究で用いた MgZnY モデルは 18 層積み重なっているので，このような 3 次元での対称性を考慮したときに，対称とならないモデルはエネルギーが一致しないと考えられる．

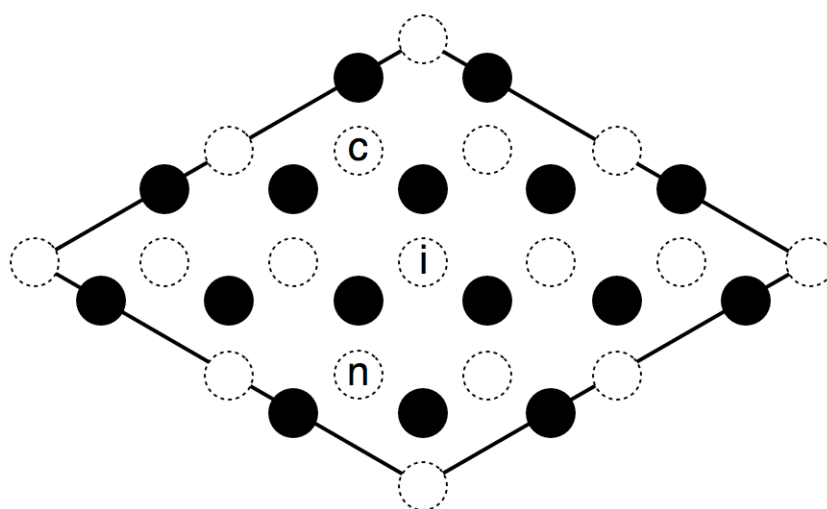


図 4.4: A 層の配置位置と C 層の配置位置を重ねた模式図. 破線丸は A 層の原子配置，黒丸は C 層の原子配置を示している．

4.4 近接距離の違いから生じるエネルギーおよび原子位置の変化

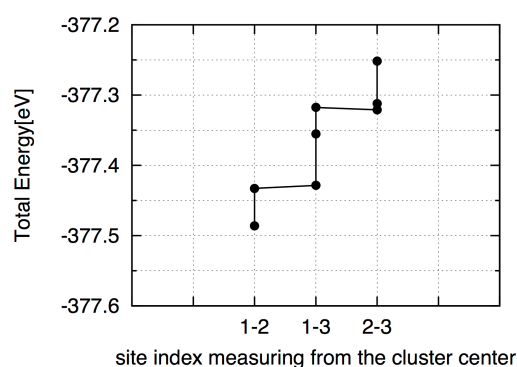
4.4.1 溶質原子の配置によるエネルギー変化

クラスターから離れた層に溶質原子ペアを挿入すると，エネルギーは安定化することが分かった．それに加えて，同層内でも溶質原子の配置位置の違いによって，エネルギーの変化が見られた．クラスターから 1 層離れた層（C 層）はクラスターからの近接距離が 3 種類ある．また 2 層（A 層）離れた層は近接距離が 4 種類存在する．クラスターと溶質原子の近接距離の違いがエネルギー変化にどのような影響を与えているかを考察する．

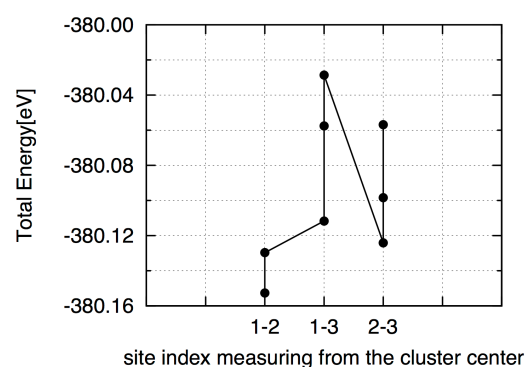
表 4.1 に、溶質原子をペアで第 1 層に置換した時のエネルギー値を近接距離ごとに分類し、緩和前後のエネルギー値とその差を示した。表における配置 1-2 とは第 1 近接位置に Zn を、第 2 近接位置に Y を挿入していることを表している。また図 4.5 は近接位置別のエネルギーを示した。縦軸は系全体のエネルギー、横軸は近接位置の組み合わせを表している。第 1 層 (C 層) において、緩和前後のエネルギーはどちらも第 1,2 近接距離に置換したモデルが最も安定で、次いで第 2, 3 近接距離に置換したモデルが安定であった。また構造緩和に伴うエネルギーの減少は、第 2, 3 近接距離に置換したモデルがもっとも大きかった。この結果から、C 層に溶質原子を配置したモデルが持つエネルギーは、クラスターから距離に影響されない事がわかる。また安定化する配置の近接距離の組み合わせから、挿入した溶質原子が近い距離にあることもわかる。

表 4.1: 第 1 層 (C 層) に溶質原子ペアを置換した時の構造緩和前後のエネルギー値とその差。

近接距離	配置	緩和前のエネルギー [eV]	緩和後のエネルギー	緩和前後のエネルギー差
1-2	ac	-377.432833	-380.129783	2.696950
	ag	-377.486127	-380.152647	2.666520
1-3	ad	-377.428614	-380.111672	2.683058
	ai	-377.317585	-380.028696	2.711111
	af	-377.355389	-380.057555	2.702166
2-3	ci	-377.321053	-380.098490	2.777437
	cf	-377.251700	-380.056809	2.805109
	cl	-377.312214	-380.124144	2.811930



(a) 構造緩和前のモデルが持つエネルギー。



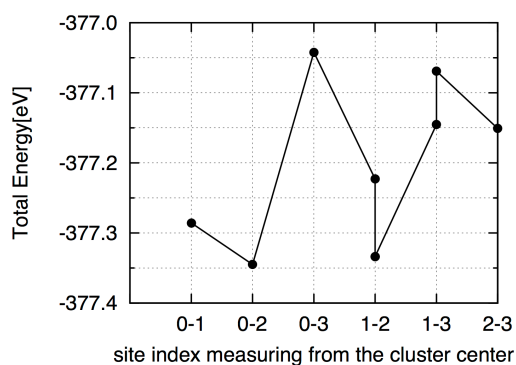
(b) 構造緩和後のモデルが持つエネルギー。

図 4.5: C 層に溶質原子を挿入したモデルの構造緩和前後のエネルギー。

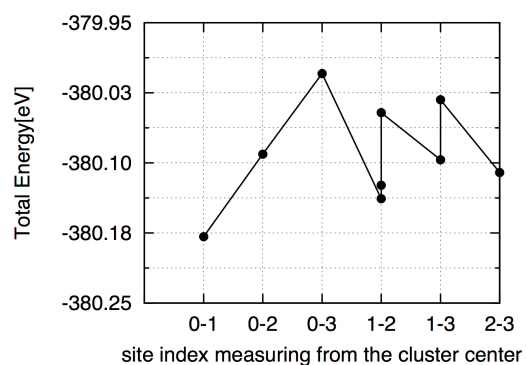
表 4.2 に、溶質原子をペアで第 2 層に置換した時のエネルギー値を近接距離で分類し、緩和前後のエネルギー値とその差を示した。また図 4.6 は A 層における近接位置別のエネルギーを示した。縦軸は系全体のエネルギー、横軸は近接位置の組み合わせを表している。第 2 層 (A 層) において、緩和前後のエネルギーはどちらも第 0, 1 近接距離に置換したモデルが最も安定であった。また構造緩和に伴うエネルギーの減少は、第 0, 3 近接距離に置換したモデルがもっとも大きく、次いで第 2, 3 近接距離、第 1, 3 近接距離に置換したモデルが大きい。

表 4.2: 第 2 層 (A 層) に溶質原子ペアを置換した時の構造緩和前後のエネルギー値とその差 .

近接距離	配置	緩和前のエネルギー [eV]	緩和後のエネルギー	緩和前後のエネルギー差
0-1	ac	-377.394888	-380.178889	2.784001
0-2	ab	-377.335673	-380.090584	2.754911
0-3	ah	-377.092261	-380.004344	2.912083
1-2	ce	-377.272980	-380.046255	2.773275
	gb	-377.383569	-380.138410	2.754841
	de	-377.383660	-380.123973	2.740313
1-3	dh	-377.119163	-380.032494	2.913331
	dj	-377.195303	-380.096725	2.901422
2-3	bh	-377.200762	-380.110163	2.909401



(a) 構造緩和前のモデルが持つエネルギー .



(b) 構造緩和後のモデルが持つエネルギー .

図 4.6: A 層に溶質原子を挿入したモデルの構造緩和前後のエネルギー .

4.4.2 構造緩和による原子位置の変化

構造緩和前のモデルは、どの計算モデルも、同じ格子定数のモデルに同じサイズのクラスターを導入しており、異なる点は溶質原子の挿入位置だけである。しかし構造緩和後のモデルで原子位置やクラスターの大きさに違いが見られた。そこでエネルギー変化を引き起こす要因として考えられる以下の5点を比較し、考察する。

- 挿入した Zn とクラスターとの原子間距離
- 挿入した Y とクラスターとの原子間距離
- クラスターを構成する Y 同士の平均原子間距離
- クラスターを構成する $Y1$ 原子と Zn との平均原子間距離
- 挿入した Zn と Y との原子間距離

比較する層はクラスターからの近接位置が4種類存在するA層を対象とし、第0,1近接, 第0,2近接, 第0,3近接, 第1,2近接, 第1,3近接, 第2,3近接位置に Zn - Y を挿入したモデルの計算結果を比較する。なお、構造緩和前のモデルでエネルギー値が等しいものは等価なモデルと見なし、比較するモデル数は独立したエネルギー値をとる9つに絞り込んで比較した。

挿入した Zn , Y とクラスターとの原子間距離

クラスターを構成する原子のうち、溶質原子を挿入する層と最も近距離にある Y 原子に注目し、その Y 原子と挿入した Zn , Y との原子間距離を調べた。構造緩和の前後の原子間距離とその差を表4.3, 表4.4にまとめた。

構造緩和後、エネルギー値が最小となる配置 ac と最大となる配置 ah では挿入した Zn と、クラスターを構成する原子で最も近距離にある Y との距離は構造緩和によって大きな変化はみられない。挿入した Y 原子は配置 ah のほうが ac よりも約 0.18\AA 離れているが、モデル全体のエネルギーは ac の方が低い。

また構造緩和によるエネルギー値の変化が最も小さい配置 de と最も大きい dh では、挿入した Zn , Y どちらも緩和によって原子間距離に大きな変化は見られなかった。

また第0近接位置に Zn を挿入した場合、第1近接に Zn を挿入したモデルよりもクラスターから遠ざかる事が分かる。

表 4.3: 挿入した Zn とクラスターを構成する原子で最も近距離にある Y との距離 .

近接距離	配置	緩和前の Zn-Y 間の距離 [Å]	緩和後の Zn-Y 間の距離 [Å]	前後の距離差 [Å]
0-1	ac	5.19600	5.70274	0.50674
0-3	ah	5.19600	5.74663	0.55063
1-2	de	6.10176	6.56304	0.46128
1-3	dh	6.10176	6.57732	0.47556

表 4.4: 挿入した Y とクラスターを構成する原子で最も近距離にある Y との距離 .

近接距離	配置	緩和前の Y-Y 間の距離 [Å]	緩和後の Y-Y 間の距離 [Å]	前後の距離差 [Å]
0-1	ac	6.10175	6.48092	0.37917
0-3	ah	8.24199	8.64544	0.40345
1-2	de	7.59588	8.01084	0.41496
1-3	dh	8.24199	8.66509	0.42310

この比較から、同層内では、クラスターと溶質原子の距離はモデル全体のエネルギー値に大きな影響を与えないが、Y 原子がクラスターから離れた位置に挿入すると、緩和によるエネルギー変化は大きくなる。挿入した Y と、クラスターを構成する Y との距離差は、配置 de と dh で約 0.05Å の差がある。一方、挿入した Zn と、クラスターを構成する Y との距離差は、約 0.18Å であった。また溶質原子を個々に挿入したモデルにおいて、Zn とクラスターとの相互作用は小さいことが山本らの報告で明らかになっており [2]、構造緩和によるエネルギーの変化の違いは、Zn がクラスターから遠ざかることであるとは考えにくい。

挿入した溶質原子間の距離

第 0～3 近接距離に Zn, Y を挿入したとき、近接位置の組み合わせによって溶質原子同士の距離が異なる。表 4.5 に各近接位置に溶質原子を配置したときの溶質原子間の距離をまとめた。

表 4.5: 挿入した溶質原子間の距離 .

近接距離	配置	挿入した Zn と Y 間の距離 [Å]
0-1	ac	3.09502
0-2	ab	5.54142
0-3	ah	6.40739
1-2	ce	6.42920
	gb	3.07708
	de	3.09131
1-3	dh	5.52941
	dj	3.07993
2-3	bh	3.07114

挿入した溶質原子同士の距離は、第 0, 1 近接、第 1, 2 近接、第 1, 3 近接、第 2, 3 近接に配置したモデルが小さいことがわかる。

クラスターサイズの変化

図 1.4 のようにクラスターは構造緩和によって収縮し安定化すると、東京大学の江草らが報告しており [7]，西谷研究室山本らも第一原理計算によって、図 4.7 で示したようにクラスターが収縮するという結果を報告している。

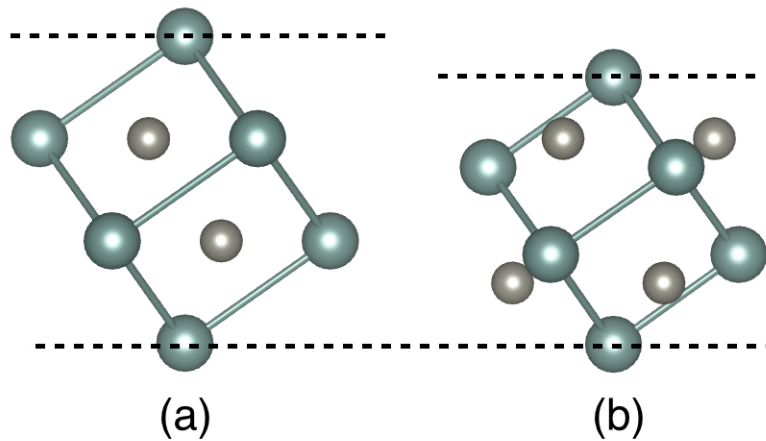


図 4.7: Mg 合金中における (a) 緩和前 (b) 緩和後の L1₂ クラスター.

表 4.6 は構造緩和後のモデルで、クラスターを構成する溶質原子間の距離を示している。クラスターは、積層欠陥部に形成され、立方晶の形をしている。クラスターが持つエネルギーを比較する方法として、バックボンド強化という理論を用いた [8]。バックボンド強化とは、結晶中において、原子間距離が小さくなったり、結合数が減る事で、電子が逆側の原子へ流れ、結合をより強くするという考え方である。クラスターを構成する Y は立方晶の頂点にある。挿入した溶質原子と近距離にある Y に注目し、その Y と近い頂点にある Y3 原子との原子間距離を求め、その平均値を計算した。表 4.6 において、この距離の平均値を Y-Y 間の距離と記述している) また同様に挿入した溶質原子と近距離にある Y に注目し、近接している Zn3 原子との原子間距離を求め、平均値を計算した。表 4.6 において、この距離の平均値を Y-Zn 間の距離と記述している) Y-Y 間や、Y-Zn 間の距離の増減を比較する事でクラスターのエネルギー変化がどれほどモデル全体のエネルギー変化に影響しているかを調べた。

これらの値から挿入した溶質原子同士の距離やクラスターサイズによるエネルギー値の変化を考察する。表 4.6 に各近接位置に Zn, Y を挿入したモデルに導入されているクラスターの Y-Y 間の距離と Zn-Y 間の距離をまとめた。

表 4.6: クラスターを構成する Y 同士の平均距離および Y と Zn の平均距離。

近接距離	配置	Y-Y 間の距離 [Å]	Zn-Y 間の距離 [Å]
0-1	ac	3.01179	3.94241
0-2	ab	3.01926	3.95253
0-3	ah	3.00686	3.90286
1-2	ce	3.01647	3.94761
	gb	3.01547	3.94586
	de	3.01556	3.94523
1-3	dh	3.00419	3.91084
	dj	2.99913	3.90370
2-3	bh	3.00419	3.91084

図 4.8(a) に、溶質原子の配置位置の違いによる Y-Y 間の原子間距離の変化を表した。縦軸に Y-Y 間の原子間距離、横軸に挿入した溶質原子のクラスターからの近接距離を示している。例えば横軸の 0-1 であれば、クラスターから第 0 近接位置に Zn を、第 1 近接位置に Y を挿入したモデルであることを表している。このグラフから Y-Y 間の距離の変化は Zn の挿入位置は大きな影響を与えておらず、Y の挿入位置がクラスターから遠ければクラスターを構成する Y 同士が収縮することが読み取れる。Y がクラスターから遠い位置にある事に加えて、挿入した Zn, Y 同士の距離が小さいほど、クラスターを構成する Y 同士は近づくことがわかる。

図 4.8(b) に、溶質原子の配置位置の違いによる Y-Zn 間の原子間距離の変化を表した。縦軸に Y-Y 間の原子間距離、横軸に挿入した溶質原子のクラスターからの近接距離を示している。Y-Zn 間の距離は第 1, 3 近接距離に Zn, Y を配置した時が最も小さい。Y-Y 間の距離と Y-Zn 間の距離は減少に差があるが、Y-Y 間の収縮が大きいモデルは Y-Zn 間の収縮も大きい。構造緩和に伴いクラスターは、全体的に密になるように収縮するとわかる。また挿入した Y がクラスターから遠い位置にあると、クラスターはより収縮する。

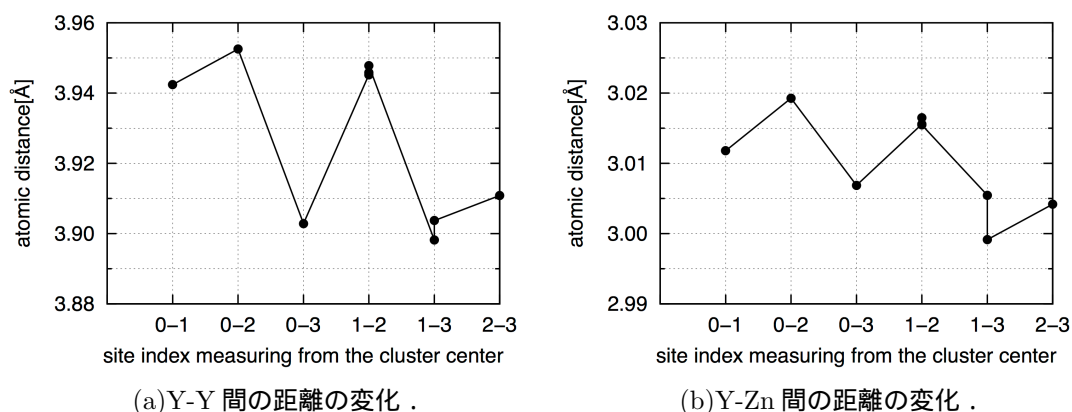


図 4.8: クラスタを構成する溶質原子間の距離の変化 .

構造緩和の前後のエネルギーや、クラスターサイズの変化は、溶質原子の近接位置によって以下のような大小関係になる .

- 緩和前のモデルが持つエネルギー : $0-2 < 1-2 < 0-1 < 2-3 < 1-3 < 0-3$
- 緩和後のモデルが持つエネルギー : $0-1 < 1-2 < 2-3 < 0-2 < 0-3 < 1-3$
- 緩和によるエネルギーの減少量 : $1-2 < 0-2 < 0-1 < 2-3 < 1-3 < 0-3$
- 挿入した Zn と Y 間の距離 : $2-3 < 1-2 < 0-1 < 0-2 < 1-3 < 0-3$
- Y-Y 間の平均距離 : $2-3 < 1-3 < 0-3 < 0-1 < 1-2 < 0-2$
- Zn-Y 間の平均距離 : $1-3 < 2-3 < 0-3 < 0-1 < 1-2 < 0-2$

この大小関係から、構造緩和後のモデルが持つエネルギーと、挿入した溶質原子間の距離は似たような変化がある事が分かる .

図 4.9 は構造緩和による挿入した Zn と Y 間の距離の変化と、緩和後の系全体のエネルギーを示している . 左の縦軸は系全体のエネルギー、右の縦軸は挿入した Zn と Y 間の距離を表しており、横軸は、挿入した溶質原子のクラスターからの近接距離を示している . 構造緩和後のエネルギーは第 0, 1 近接位置に Zn, Y を挿入したモデルが最安定であり、次いで、1, 2 近接位置, 2, 3 近接位置に挿入したモデルが安定化した . 一方、挿入した溶質原子同士の距離は、第 0, 1 近接、第 1, 2 近接、第 1, 3 近接、第 2, 3 近接に配置したモデルが小さいことがわかる .

この 2 点の比較から、挿入した溶質原子間の距離が小さいモデルのほうが、エネルギーが安定化することがわかる . また溶質原子間の距離が小さいモデルの中でも、クラスターから近い位置に溶質原子ペアを挿入したモデルが安定化すると分かる .

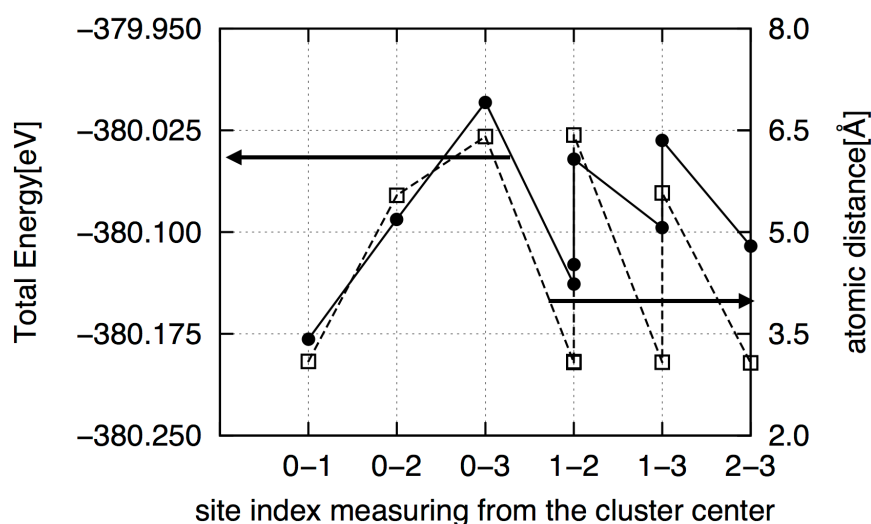


図 4.9: クラスタからの近接距離の違いによる，挿入した Zn と Y 間の距離の変化．

また構造緩和前のモデルが持つエネルギーと構造緩和の前後でのエネルギーの変化量に共通している点がみられた．図 4.10 に，構造緩和前のモデルが持つエネルギーの変化と，構造緩和によって減少するエネルギー値を示した．左の縦軸は構造緩和前のモデルが持つエネルギーを，右の縦軸には構造緩和によるエネルギーの減少量を示している．また横軸は，挿入した Zn，Y のクラスターからの近接距離を表している．

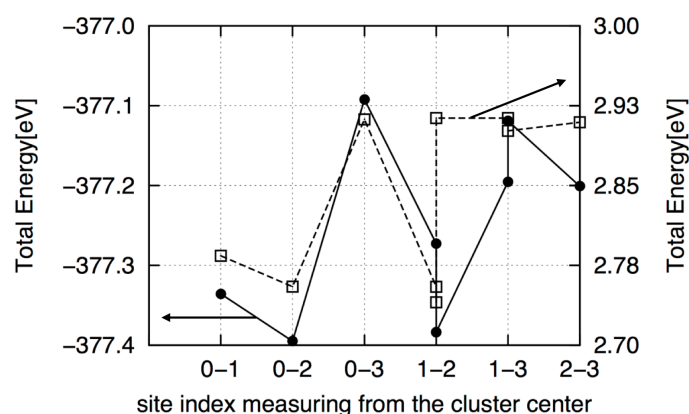


図 4.10: 溶質原子とクラスターの近接距離の違いによる，構造緩和前のエネルギーの変化．

構造緩和前のモデルが持つエネルギーは第 0，2 近接，第 1，2 近接距離に溶質原子を挿入すると安定化し，第 0，3 近接距離に挿入した場合，最も安定な第 0，2 近接に挿入したモデルより約 0.3eV エネルギーが大きくなった．

構造緩和によるエネルギーの減少量は第 0，3 近接や，1，2 近接，1，3 近接，2，3 近接位置に Zn，Y を挿入したモデルが大きい．他の配置場所に比べて，0.15eV ほどエネルギーが低下している．挿入した Zn，

Y が離れているほど構造緩和によってエネルギーはより減少しているとわかる。

加えて、クラスターの収縮もこの 2 点と同じ傾向が見られる。図 4.11 はクラスター中の溶質原子間の距離を示している。白四角を結んだ破線は、Y-Zn 間の距離の変化を、黒点を結んだ実線は Y-Y 間の距離の変化を示している。第 0, 3 近接, 1, 3 近接位置に Zn, Y を配置したモデルは、クラスターがより収縮する。

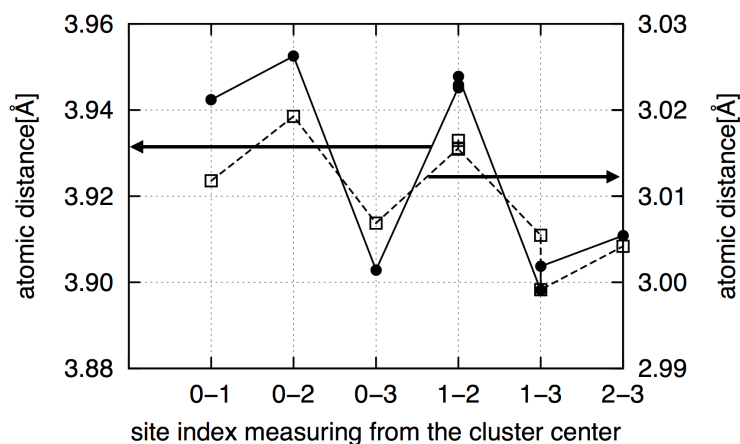


図 4.11: クラスターを構成する溶質原子間の距離の変化。破線は Y-Zn 間の距離、実線は Y-Y 間の距離を表している。

図 4.10, 図 4.11 から、構造緩和前のモデルが持つエネルギー、構造緩和によるエネルギーの減少量、クラスターの収縮の 3 点に共通してみられる傾向は、Y がクラスターから遠い位置に配置されているモデルは、構造緩和によってエネルギー値の低下が大きく、一方でクラスターが他のモデルよりも収縮していることがわかる。Y とクラスターの距離が大きく、挿入した溶質原子同士の距離も大きいモデルはクラスターがより収縮してエネルギーが低下すると考えられる。

以上の比較結果から、同層内においては、Zn と Y をクラスターから近接している、かつ Zn と Y が近距離に配置されたモデルが最安定となると考えられる。また、Y がクラスターから遠く、挿入した Zn から離れているとき、クラスターはより収縮するが、最安定となるほどエネルギーは低下しない。

クラスターの収縮よりも Zn, Y が近距離で配置されることがエネルギーの安定化につながる原因として、原子半径の影響が大きいと考えられる。Mg, Zn, Y の原子半径はそれぞれ 1.45, 1.42, 2.12Å である [9]。Mg と比べて Zn は原子半径がやや小さく Y は大きい。Zn, Y が Mg 合金で孤立して位置していると格子の歪みが大きいため、やや小さい Zn と Y が近づくことで原子の大きさによる歪みが小さくなると考えられる。またクラスター形成部と比べて、溶質原子を挿入する層内は Mg 原子がより多く存在しているため、格子の歪みの影響が大きくなると考えられる。これらの理由から、Zn, Y が近距離にあるモデルが安定化し、クラスターがより収縮する遠距離に Y を配置したモデルでも減少量は大きいが最安定のモデルにはならないと考えられる。

第5章 総括

現状では解明されていない LPSO 型 Mg 合金の形成機構は、様々なグループが研究を急速に進めている。LPSO 構造は $[0001]$ 方向に積層欠陥が周期的に導入されており、その積層欠陥部に Zn , Y が濃化していることが報告されている [4, 5]。これらの特徴から西谷研究室の山本らは LPSO 構造形成のシナリオを 2 つ提案した。

積層欠陥先導型

Mg の hcp 構造において、中周期的に導入される。そして拡散した溶質原子が積層欠陥部に捕まる事で LPSO 構造が生成される。

溶質原子先導型

ある一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り積層欠陥の導入を誘導する。

山本らの結果をまとめると、溶質原子先導型のシナリオを支持する結果は得られなかった。一方で Mg 中において、 Zn と Y は同層に位置する事で安定化し、溶質原子が共存する層においては積層欠陥が導入されやすいという結果が見られた [2]。また $L1_2$ クラスターと Zn および Y との相互作用を検証すると、クラスターから Y が遠ざかるほど安定化することがわかった。山本らはそれらの結果から、以下のような新たな LPSO 構造形成のシナリオを提案した。

1. Mg 合金中の Zn , Y が安定化した層に積層欠陥が発生する。
2. 積層欠陥が発生した層に他の Zn , Y が集積する。
3. ある程度の Zn, Y が集まったところで、 $L1_2$ クラスターが形成される。
4. 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。
5. 1-4 の過程を繰り返す。

積層欠陥部に濃化した Zn , Y が $L1_2$ クラスターを形成し、そこから溶質原子がペアとなって拡散して安定化することを検証するために、 Zn , Y で構成される $L1_2$ クラスターを導入した 18R 構造の Mg-Zn-Y 合金モデルを作成し、そのモデルでクラスターから 1 から 5 層離れた層でのエネルギーを計算した。溶質原子をペアで配置していくには、各層で何十もの配置パターンが存在する。その組み合わせを考案しモデルを作成し計算した。

Zn, Y を同時に挿入したモデルが持つエネルギー値は、構造緩和前は山本らの結果とは異なり第 1 層で再案でエネルギーをとり、第 2 層でエネルギー値が上昇し、その後減少していく結果となった。しかし、構造緩和後、第 1 層から第 5 層にかけて、エネルギー値は単調に減少した。また、Zn, Y の配置場所を入れ替えたモデルが持つエネルギー値は、構造緩和前はクラスターから遠ざかりながらエネルギーの増減が見られた。構造緩和前に各層で最安定エネルギーを持つモデルを構造緩和させた結果、エネルギー値は第 1 層から第 5 層にかけて単調に減少した。クラスターから離れた層に溶質原子を挿入するとエネルギーが安定化することが明らかとなり、山本らが新たに提案したシナリオの素過程 4 を支持する結果となった。

また同層内でも配置場所の違いによってエネルギーや、挿入した溶質原子とクラスターとの距離、クラスターのサイズが変化することが分かった。構造緩和によってクラスターの収縮や、溶質原子がクラスターから遠ざかっていくことがわかったが、モデル全体の持つエネルギーに大きな影響は与えないと考えられる。一方、挿入した溶質原子間の距離が小さいモデルはエネルギーが安定化することが明らかとなった。

今後の検証すべき課題として挙げられる事は、今回 Zn と Y の配置位置を入れ替えたモデルは構造緩和前に各層で最安定エネルギーをとるものしか構造緩和させていない。残りのモデルを構造緩和させて計算し、全てのモデルのエネルギー変化をみたときに単調減少するかを検証する事がまず挙げられる。

またモデルが持つエネルギーに大きく影響している点として、挿入した溶質原子ペア間の距離が小さい方が全体のエネルギーは安定化した。本研究では同層に Zn と Y を配置したモデルの計算をおこなったが、異層に溶質原子を配置したときに Zn と Y 間の距離が小さくなるモデルが考えられる。そのようなモデルが持つエネルギーが、同層に配置したモデルよりも安定化するか検証することで、クラスターから溶質原子が掃き出されていくメカニズムを解明することができると考える。

今回 934 モデルを考案し、エネルギーを計算したが、同じエネルギー値を持つモデルが多く存在した。同じエネルギー値を持つモデルは、周期的境界条件を考慮して対称性を考慮すると、同じ配置になることが、計算モデルを 3 次元で観察する事で明らかとなった。今後、Mg-Zn-Y 合金モデルを作成し、検証を進めていくにあたって、本研究でわかったモデルの対称性を用いることで、モデル数を削減でき、計算時間を大きく短縮できる。

謝辞

本研究の遂行にあたって、理工学部在籍時から終始多大なる有益な御指導、国際会議の参加や私生活の様々なご助言を頂いた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、本研究を進めるにつれて、西谷研究室に所属する同輩たち、並びに先輩方からの様々な知識の供給、ご協力をいただき、本研究を成就させることができました。特に昨年秋に卒業された山本洋佑氏には研究生生活において非常にサポートしていただき感謝の限りです。6年間の大学生活を支えてくれた、家族をはじめとする私を支えてくださった皆様に心から感謝します。西谷研究室の益々のご発展、ご多幸を心よりお祈り申し上げます。ありがとうございました。

参考文献

- [1] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue, and T. Masumoto, *Mater. Trans.*, **42** (2001), 1172.
- [2] Y. Yamamoto , Y. akamoto , Y. Masaki and S. R. Nishitani, *Mater. Trans.*, **54** (2013), 656.
- [3] 河村能人, 機械材料・材料加工技術講演会講演論文集, **15** (2007), 183.
- [4] E. Abe, A. Ono, T. Itoi, M. Yamasaki, and Y. Kawamura, *Phil. Mag. Lett.*, **91** (2011), 690.
- [5] A. Ono, E. Abe, T. Itoi, M. Hirohashi, M. Yamasaki, and Y. Kawamura, *Mater. Trans.*, **49** (2008), 990.
- [6] H. Yokobayashi, K. kishida, H. Inui, M. Yamasaki and, Y. Kawamura, *Acta Mater.*, **59** (2011), 7287.
- [7] D. Egusa and E. Abe, *Acta Mater.*, **60** (2012), 166.
- [8] 西谷滋人,「固体物理の基礎」, 森北出版株式会社, **1** (2006), 54.
- [9] E. Clementi, D. L. Raimodi, and W. P. Reinhardi, *J. Phys. Chem.*, **47**(4) (1967), 1300.