

卒業論文

Mg-Zn-Y 系の LPSO 構造における
L₁₂cluster と溶質原子の
長距離相互作用の第一原理計算

関西学院大学理工学部

情報科学科 西谷研究室

27012519 栃木琢冶

2018 年 3 月

概 要

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規則的に長周期的に並んでいる構造のことである。

西谷研究室では、「積層欠陥部に $L1_2$ cluster が形成され、そこから排斥された Zn, Y が、濃化して新たな積層欠陥を誘発する」というシナリオを立てた。過去、西谷研究室では溶質原子の単原子構造について第 6 層までを第一原理計算によって検証を行っていた。計算の結果、系全体のエネルギーは、 $L1_2$ cluster と溶質原子の距離が離れれば離れるほど単調に減少し、安定に向かっていくという結果となった。しかしこれは中周期的に溶質原子が濃化し、安定するという予想を反する結果となった。

また、2016 年に森下がおこなった研究により、「排斥された溶質原子が small cluster を形成し中距離で安定する」という仮説が提唱された。これにより、Mg-LPSO 合金が安定するためには「溶質原子が長距離の位置にあるべきか」、「排斥された溶質原子が形成するのは small cluster であるか」という二つの疑問が発生した。

本研究では、「 $L1_2$ cluster と溶質原子の相互作用と距離の依存性」に関して、第一原理計算を行った。過去西谷研究室では第 1 層～第 6 層までを第一原理計算でおこなっていた。しかし、7 層以降の長距離において計算がおこなわれておらず、溶質原子だけでは本当に中距離で安定にならないかは不明であった。そこで今回、第 7 層～第 10 層の計算を含め、再度計算をおこなう事にした。計算の結果、第 7 層の位置で単調減少は落ち着くものの、最安定値を検出するまでには至らなかった。この結果は、溶質原子が長距離で安定するという仮説を否定する結果となった。これにより、森下が提唱した、「排斥された溶質原子が small cluster を形成し中距離で安定する」という仮説を支持するものとなった。

目 次

第 1 章	目的	4
第 2 章	研究背景と手法	6
2.1	LPSO 構造と重要性	6
2.2	計算手法	7
2.3	Slab モデル	8
2.4	溶質原子を Y に限定した理由.	9
第 3 章	結果	10
3.1	奇数層に溶質原子を挿入した時のエネルギー.	10
3.2	偶数層に溶質原子を挿入した時のエネルギー	12
3.3	真上方向と 3 近接位置での計算結果の比較	13
第 4 章	考察	15
第 5 章	総括	17

表 目 次

3.1 奇数層における第 1 近接と第 3 近接の計算結果.	12
3.2 偶数層における第 0 近接と第 3 近接の計算結果.	13

図 目 次

1.1	small_cluster の各層のエネルギーをまとめたグラフ [3].	5
2.1	積層欠陥	6
2.2	Slab モデルの模式図.	9
3.1	奇数層における溶質原子の近接位置.	10
3.2	本研究で使⽤した第 3 近接位置の溶質原子の配置図.	11
3.3	偶数層における溶質原子の近接位置.	12
3.4	今回の研究で使⽤した第 3 近接位置の溶質原子の配置図.	13
3.5	第 0 近接位置と第 3 近接位置のグラフ結果の比較.	14
4.1	L1 ₂ cluster と単原子の相互距離による総エネルギーの変化.	15
4.2	small_cluster と単原子による計算結果.	16

第1章 目的

Mg は実用金属の中で最も軽量な金属である。しかしながら，耐腐食性が低く，室温域での変形能が低い為非常に加工がしにくい金属でもある。LPSO(Long Period Stacking Order) 構造をもつ Mg は比降伏強度で超々ジュラルミン (アルミニウム合金) を上回る特性を持つため次世代の航空機の構造材料として注目を集めている。しかし，LPSO 構造の生成機構は未だ解明されていない。

そこで西谷研究室では，「積層欠陥部に $L1_2$ cluster が形成されそこから排斥された Zn, Y が濃化して新たな積層欠陥を誘発する」というシナリオを立てた。しかしながら溶質原子の単原子構造において，最安定値を検出するまでには至っていなかった [1]。 $L1_2$ cluster と溶質原子との相互作用を求めた清原の計算では，18 層の slab モデルを用いており，積層欠陥と排斥された溶質原子の距離を 6 層までしか想定しておらず，より長距離での相互作用の計算が欠けていた。そのため，6 層までエネルギーの値が単調に減少する結果となっていた [2]。本研究では完全結晶領域を増やし，slab モデルを 24 層まで伸ばしたモデルを使い，計算をおこなった。

また，森下が発表した論文により small cluster を使用して計算をおこなった所，中距離で安定する結果が示された [3]。図 1.1 からわかるように第 4 層から第 5 層で最安定値を示し，そこから系全体のエネルギーが上昇していることがグラフからもわかる。

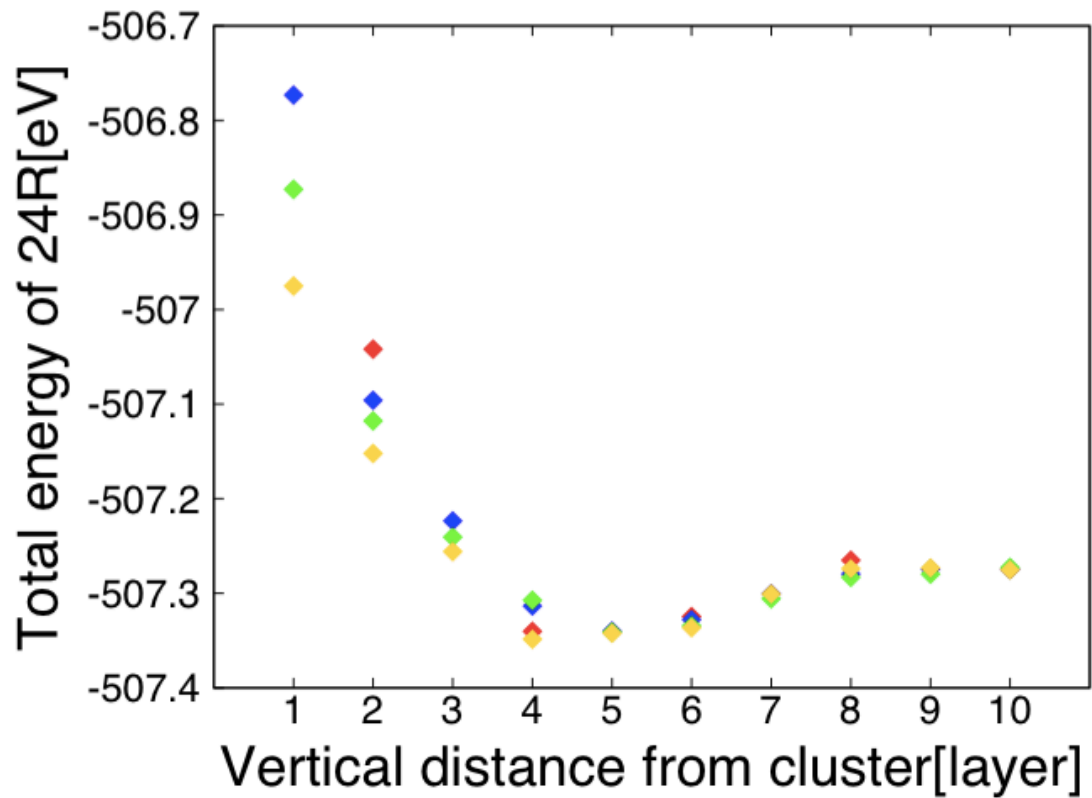


図 1.1: small_cluster の各層のエネルギーをまとめたグラフ [3].

この結果は small cluster によるものなのか，それとも長距離まで拡張することによって単原子でも最安定値が得られる結果となるのかという二つの論点が生まれた．溶質原子と $L1_2$ cluster とが最大 10 層まで離れた位置で極小エネルギーをとるかを検証する．

第2章 研究背景と手法

2.1 LPSO 構造と重要性

LPSO 構造は，積層欠陥と溶質原子が長距離の周期 (long period) の積層 (stacking) で規則化 (ordering) していることから名付けられた構造である．積層欠陥 (stacking fault) とは，積層順序の連続性が局所的に乱れた欠陥である．hcp 構造では $[0001]$ 方向に最密面が ABAB と積層しており，指定した原子をずらすと，積層順序が ABCA となる．そして hcp 構造上に発生した積層欠陥面の上下の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．下記の図 2.1 では積層欠陥を示す．

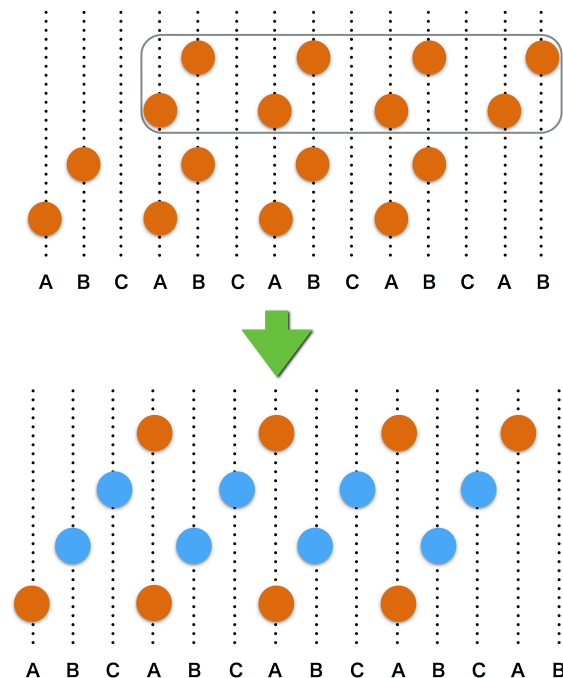


図 2.1: 積層欠陥

溶質原子 (solute atom) とは合金を構成する原子で、成分の多くを占める母層金属 (hcp Mg) に対して、少ない原子で、ここでは Zn(亜鉛) と Y(イットリウム) を指す。溶質原子は LPSO 構造の発見当初から、積層欠陥部に濃化することがわかっていた。その後、濃化した溶質原子は後述する $L1_2$ 型の構造を持った cluster を生成していることが解明された。

LPSO ではこれらの長距離の積層によって通常の変形とは違う機構での変形が起こっている、それにより、塑性変形を起こさずに材料に生じさせることのできる最大応用力である降伏強度が高くなることが示されている。特に比重により規格化した強度である比強度が実用材料において最高性能を示す超々ジュラルミンを超えた性能が報告されている。これは、ジュラルミンの主成分である Al の比重が 2.7 であるのに対し、LPSO の主成分である Mg が 1.8 であるために達成された数値である。

長周期構造は、その積層によって 14H あるいは 18R などと呼ばれる。これは、周期が 7 周期の場合、周期的境界条件を満たすために 2 倍周期で hexagonal 構造となる。一方 8 周期では 3 倍で Rhombohedral 構造になる。

しかし、このような 7 層あるいは 8 層もの長い周期で規則性を持った構造はいままで全く発見発見されたことがなく、世界的に注目を集めた。さらに、今後、実用材料として利用するためには、材料設計、開発においてはその生成機構の解明は喫緊の課題であり、多くの実験、理論研究者によって精力的にその研究が進められている。

2.2 計算手法

本研究は第一原理計算を用いてシミュレーションをおこなった。第一原理計算とは、シュレディンガー方程式を精確に解いて、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。第一原理計算をおこなうために VASP という計算パッケージを用いた。

VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) 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し計算をおこなう。その後、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。

以上の機能を持った VASP で計算をおこなうためには、周期的境界条件を考慮しなければならない。なぜなら、VASP で計算をおこなう際には、平面波を用いた第一原理計算がおこなわれる。平面波で計算をおこなうためには、無限周期の個体を考えなければならないが、現実問題的に計算モデル内の原子が増えるに連れて計算時間も増加する為、無限周期のモデルを計算をおこなうことができない。そこで、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。このモデルならば、無限周期個体と見なす事ができ、平面波を考慮する事が出来る。このような条件を周期的境界条件という。

2.3 Slab モデル

第一原理計算では周期的境界条件を考えて計算をおこなうため、下記で示す Slab モデルが無限に隣接したモデルを考えなければならない。モデルでは単原子を L1₂cluster から順次離していくようにモデルを作成する。また、L1₂cluster から離していく先にも別の L1₂cluster が存在する。つまり、先にある L1₂cluster との相互作用の影響が及ばない距離で計算する必要がある。slab とは「厚板、平板」という意味を持っており、そこから由来している。

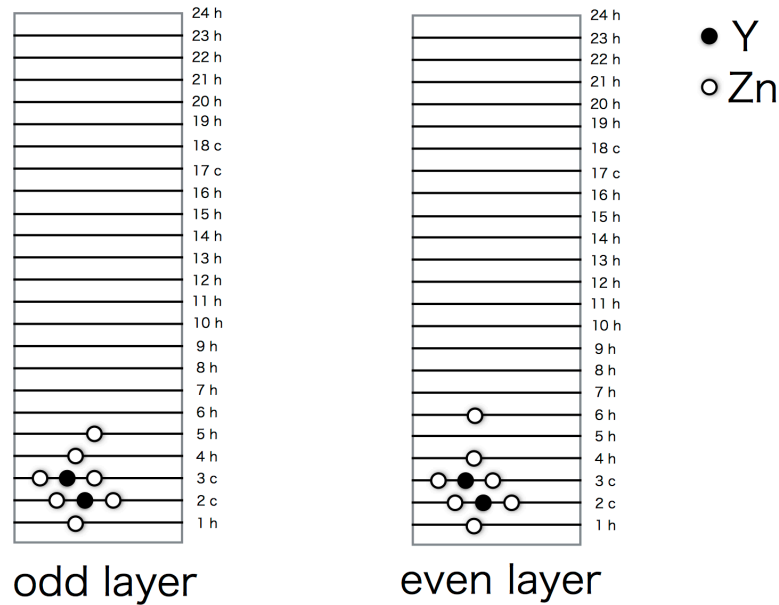


図 2.2: Slab モデルの模式図.

2.4 溶質原子を Y に限定した理由.

Mg-LPSO 合金は Mg, Zn, Y の 3 つの原子から構成されている. 溶質原子には Zn, Y の 2 種類の原子が当てはまるが, 今回の研究では Y の単原子でしかおこなっていない. 過去の研究で Zn, Y の 2 種類の溶質原子を比較した結果, Y の方が単調減少を示し, Zn 単体では際立った結果が得られないことがわかっていた [1]. よって今回の研究では, 以前結果が得られた Y を重点的ににおいて, 第一原理計算をおこなった.

第3章 結果

3.1 奇数層に溶質原子を挿入した時のエネルギー．

溶質原子が $L1_2$ cluster から奇数層離れた層の原子配置を下記の図 3.1 で示す．溶質原子の挿入位置には奇数層では 1 から 3 近接位置が存在する．過去，西谷研究室でおこなった研究によって，第 3 近接位置での計算が最安定値を検出していた [1]．そこで，今回の研究では，真上の位置に存在する第 1 近接位置と過去の研究から効果のあった第 3 近接位置について研究をおこなった．

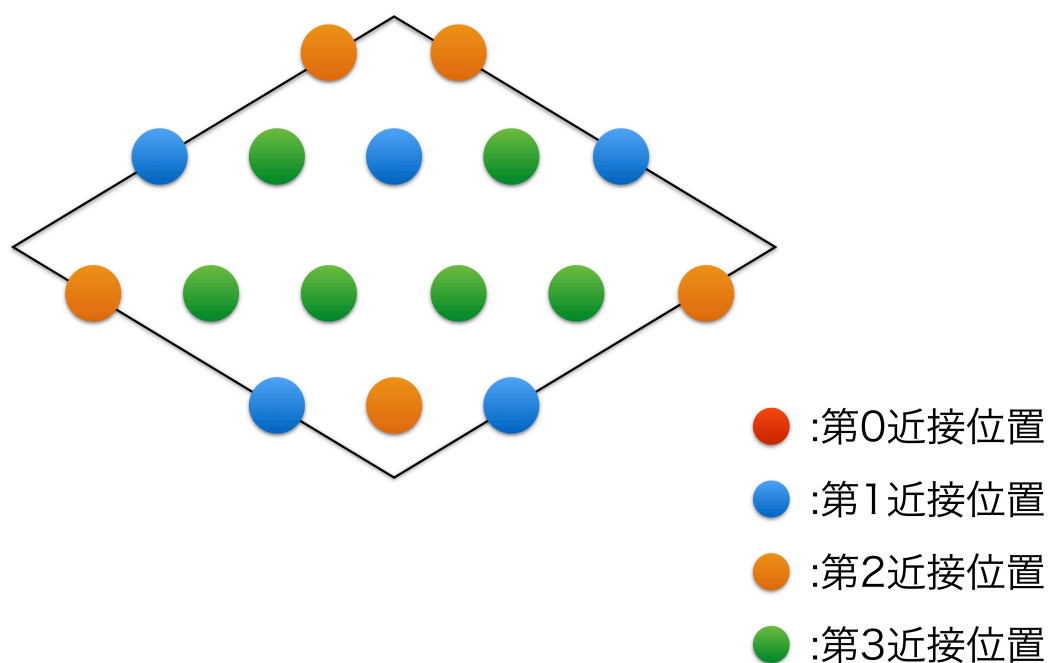


図 3.1: 奇数層における溶質原子の近接位置．

また，図 3.2では今回の研究で実際に挿入した溶質原子の第3近接位置の位置を示す．過去の研究で同じ近接に存在する溶質原子の位置での計算結果は，同じ計算結果が示されることが判明しているので，第3近接位置の中から選定した箇所で溶質原子の位置を固定し計算をおこなった．

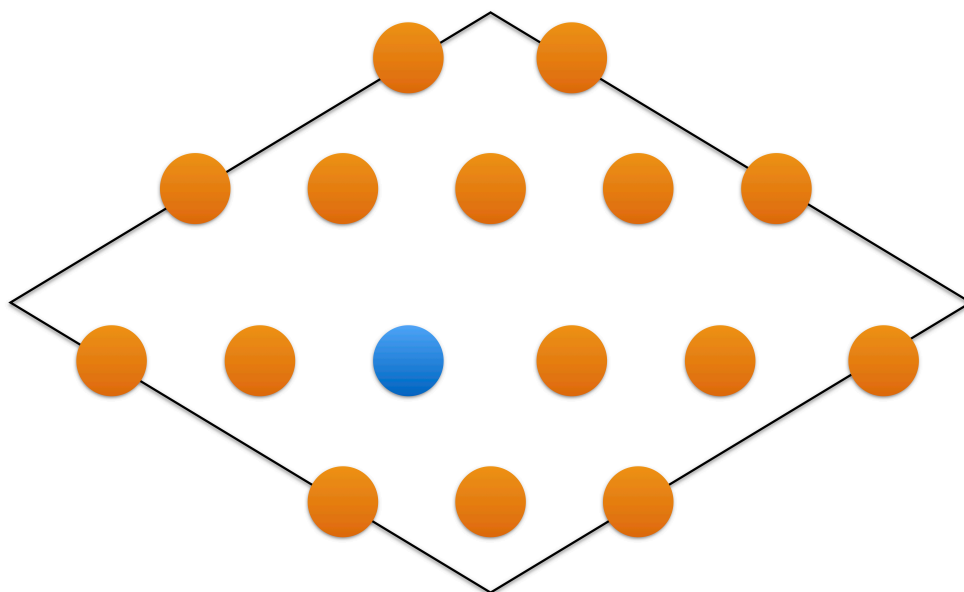


図 3.2: 本研究で使用した第3近接位置の溶質原子の配置図．

下記の表 4.1 にて奇数層の溶質原子の真上方向と第三近接位置の計算結果の表を示す．第1近接と第3近接で各層に少しではあるが違いが見られる．奇数層だけを比較した結果，第1近接位置では第7層で，第3近接位置では第5層で最も低い値をしめした．この結果において，溶質原子の配置によって系の総エネルギーにも変化があるようにみとれる．また，第1近接位置と第3近接位置とを比較した結果，第3近接位置の方がわずかではあるが，系全体のエネルギーが低く検出された．

近接位置	第1層	第3層	第5層	第7層	第9層
第1近接位置	-491.177	-491.238	-491.32	491.3418	-491.327
第3近接位置	-491.182	-491.299	-491.345	-491.344	-491.323

表 3.1: 奇数層における第1近接と第3近接の計算結果.

3.2 偶数層に溶質原子を挿入した時のエネルギー

溶質原子が $L1_2$ cluster から偶数層離れた層の原子配置である. 下記の図 3.3 で示す. 溶質原子の挿入位置には偶数層では 0 から 3 近接位置が存在する. 真上の位置に存在する第 0 近接位置と, 奇数層と同様に第 3 近接位置で計算をおこなった.

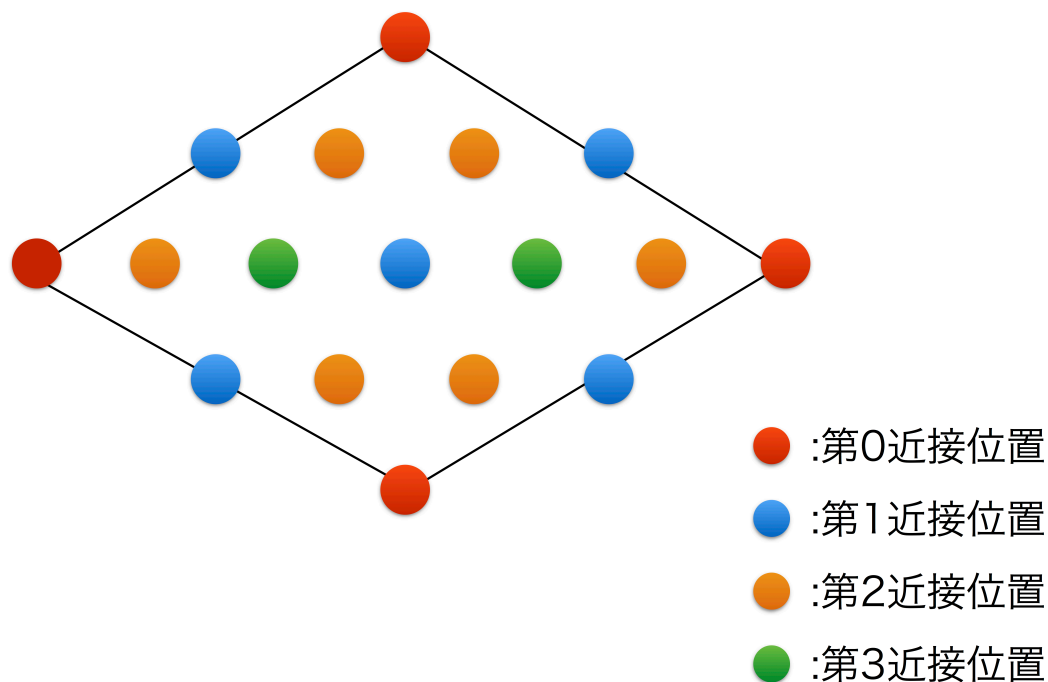


図 3.3: 偶数層における溶質原子の近接位置.

また, 図 3.4 では今回の研究で実際に挿入した溶質原子の第 3 近接位置の位置を示す. こゝも奇数層同様に第 3 近接の溶質原子の位置を固定し, 下記の図の青丸の位置に固定し計算をおこなった.

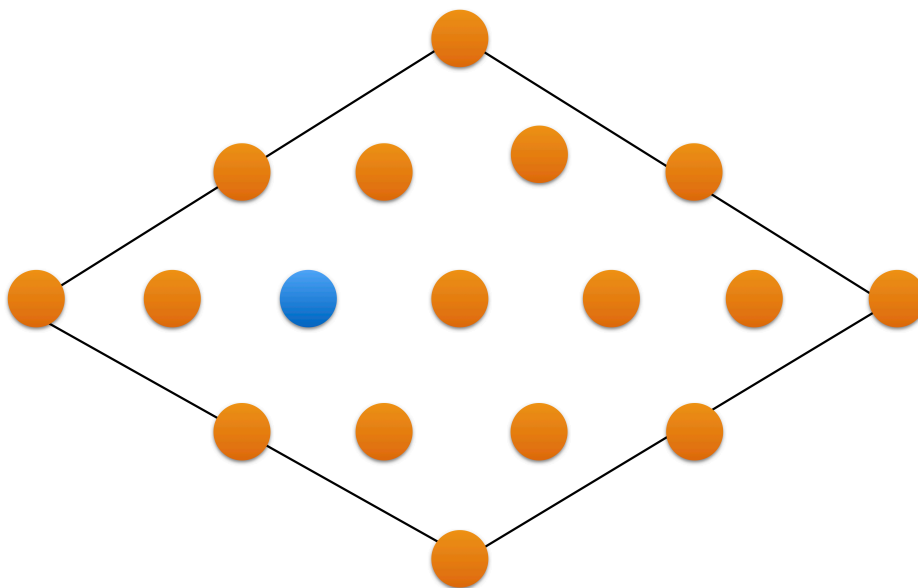


図 3.4: 今回の研究で使した第 3 近接位置の溶質原子の配置図.

下記の表 4.2 に偶数層の第 1 近接位置と第 3 近接位置を系の総エネルギーを示す. こちらも奇数層同様に第 3 近接位置の方がより安定値に近づいた結果を示した. また, どちらの近接位置も単調減少を示す結果が得られた.

近接位置	第 2 層	第 4 層	第 6 層	第 8 層	第 10 層
第 0 近接位置	-491.242	-491.292	-491.325	-491.338	-491.3398
第 3 近接位置	-491.191	-491.338	-491.354	-491.335	-491.328

表 3.2: 偶数層における第 0 近接と第 3 近接の計算結果.

3.3 真上方向と 3 近接位置での計算結果の比較

今回研究をおこなった slab モデルの 24 層のグラフを図 3.5 に示す. 溶質原子を $L1_2$ の真上方向に挿入したグラフをオレンジの曲線, 第 3 近接位置に挿入したグラフを青の曲線

としている．二つのグラフを比較すると，エネルギーの減少率に多少の差はあるが，どちらのグラフも第6層までは単調減少を示す結果となった．第三近接位置では第7層を，真上方向では第8層境にエネルギーが微増していることがグラフからわかる．

しかしながら，一番遠い配置である第10層でエネルギーが再度下降していることと，森下がおこなった small cluster のグラフと比較したところ第7から9層の上がり幅が小さいことを考慮すると計算の誤差であることが否めない．以上のことから，真上方向の計算結果から，最安定値を検出するまでには至らなかった．

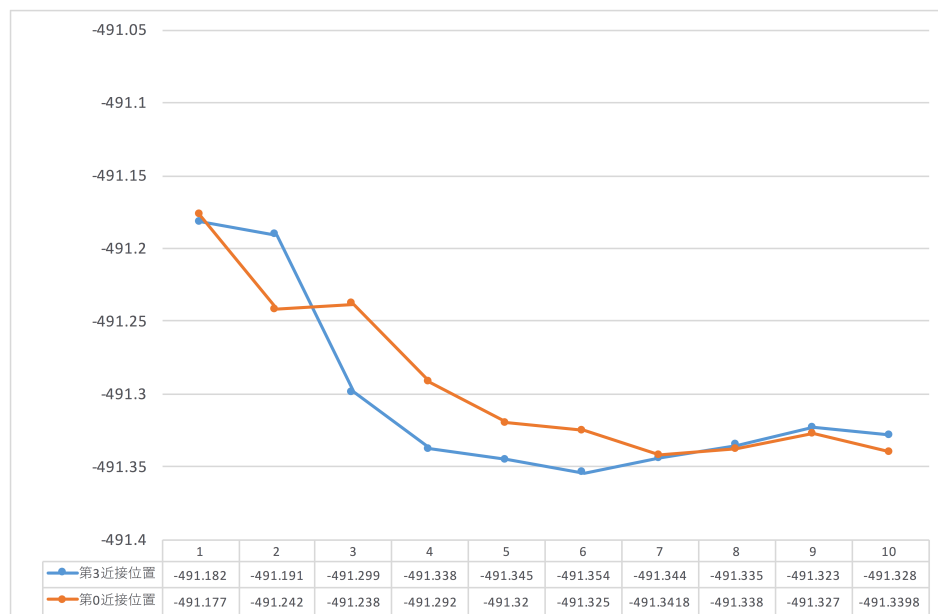


図 3.5: 第0近接位置と第3近接位置のグラフ結果の比較．

第4章 考察

過去西谷研究室でおこなってきた18層の計算結果と今回計算をおこなった24層の単原子の計算結果の比較を図4.1に示す. 過去の研究結果と比較して, 今回の研究結果は単調減少がおこなわれていることが, グラフ上からも読み取れる. 過去の研究で判明していなかった7から10層までの値を表示することで, 24層の結果でも単調減少をおこなっていることが見てとれた.

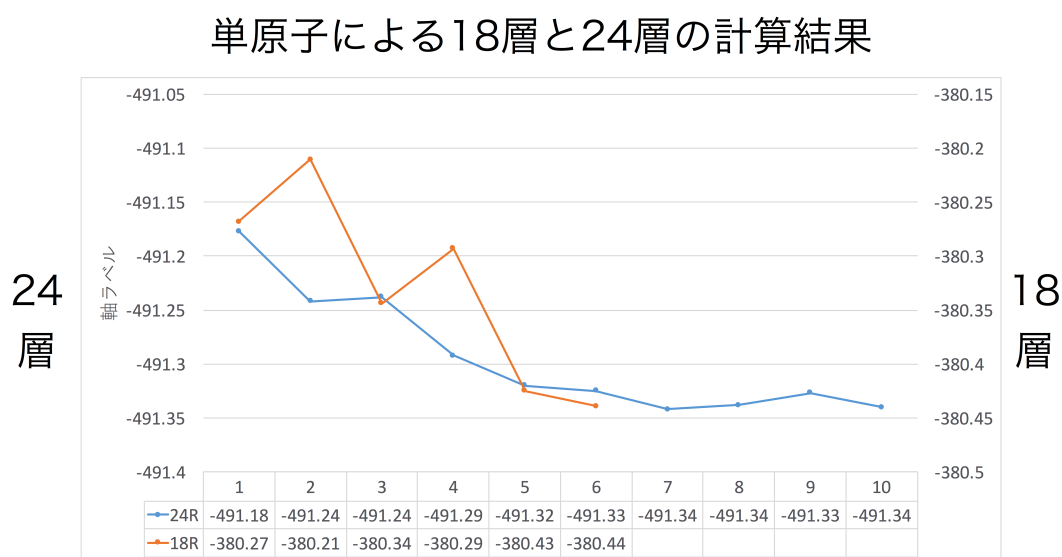


図 4.1: $L1_2$ cluster と単原子の相互距離による総エネルギーの変化.

また, 今回の研究目的として, Mg-Zn-Y の LPSO 構造において, 最安定値を検出するためには, 原子距離によるものなのか, それとも溶質原子の構造によるものなのか判断す

る必要があった。下記の図 4.2 に、24 層での単原子と small cluster の計算結果の比較グラフを示す。森下がおこなった研究結果より、 $L1_2$ cluster と small cluster は第 4 から第 5 層の位置で最安定値を示す結果を得られていた [3]。しかしながら、今回の研究の結果において、単原子の溶質原子では、際立った最安定値を得られることはできなかった。単原子の溶質原子では $L1_2$ cluster から遠ざけるほど単調減少で安定する結果を示した。これは、森下が仮定した、 $L1_2$ cluster は要して原子距離によって最安定値が決まるものではなく、溶質原子の構造によって決まるというシナリオを支持する結果となった。

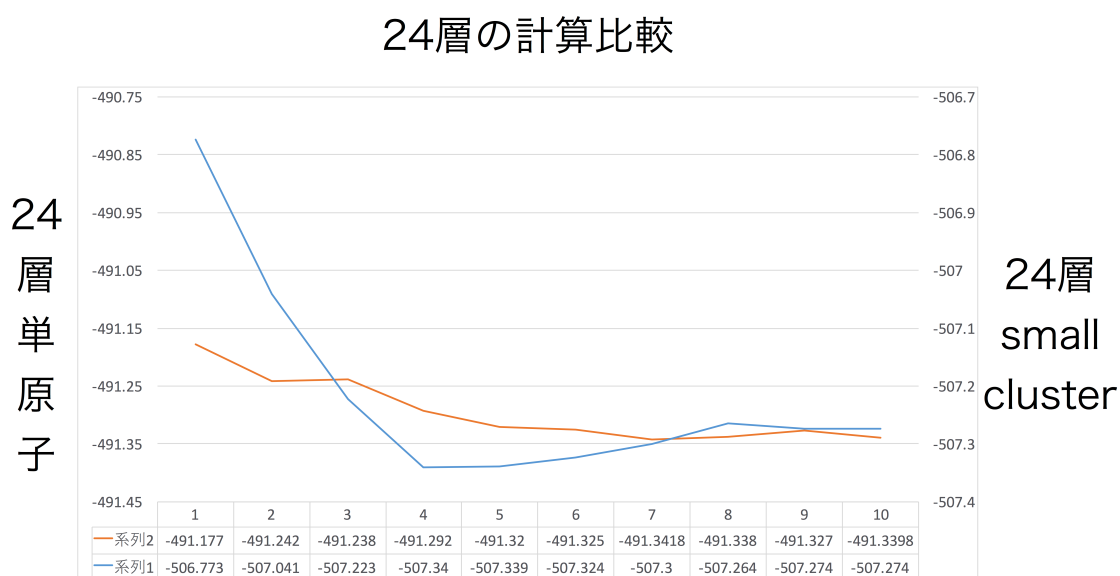


図 4.2: small_cluster と単原子による計算結果。

第5章 総括

本研究では「 $L1_2$ cluster と溶質原子の相互作用と距離の依存性」をおこなった。過去に西谷研究室で Mg-LPSO 合金の溶質原子の単原子構造の計算がおこなわれてきた。しかし、第6層までしか計算がおこなわれておらず、最安定値を検出するまでには至らなかった。また、森下がおこなった研究により、small cluster での最安定値を検出することができていた。本研究は「溶質原子の単原子構造の長距離位置での計算結果」と「24層 slab モデルでの small cluster と単原子の計算結果の比較」を目的として研究をおこなってきた。

本研究で単原子の長距離位置での計算をおこなうことにより、長距離での計算結果が得られた。結果は真上方向、第3近接位置共にほぼ単調な減少を示すというものが得られた。過去の単原子のグラフと比較し、グラフ化したところ近似したグラフが導き出された。この結果は「中周期的に溶質原子が濃化し、安定する」というシナリオを否定するものとなった。また、森下がおこなった small cluster を使用した計算結果と比較したところ、small cluster では最安定値を導き出すことに成功したが、本研究では、最安定値を導き出すことはできなかった。これにより、森下が提唱した「排斥された溶質原子が small cluster を形成し中距離で安定する」という仮説を支持する結果が得られた。

今後の課題としてあげられる事は、単原子においての奇数層での第2近接距離での計算をおこなうこと、偶数層での第1近接距離、第2近接距離での計算をおこなうことが必要だと思う。今回の研究では、溶質原子が単体あるいはペアで中距離で最安定を取る、あるいは中距離に規則化するという作業仮説を完全には棄却するというものではなかった。なぜならば、考えられるすべての原子配置を網羅的に調べたものではないからである。CPU 時間の制約から、可能性の高いと期待される配置を優先して調べたためである。したがって、今後の課題としてはこの研究でスキップした配置、つまり、単原子においての奇数層での第2近接距離で、偶数層での第1、第2近接距離での計算をおこなうことが必要と思われる。さらに pair での同様の計算も必要と考えられる。今回の研究から small cluster と単原子での計算結果が検出され、最安定値を求めるためには small cluster が必要であ

る可能性が大きくなった。しかし，pair 原子の長距離層の計算がおこなわれていないのでおこなう必要がある。

謝辞

本研究を進めるにあたり，多大且つ，有益なご指導と助言をいただきました西谷滋人教授に対し，厚く御礼を申し上げます．また，本研究をおこなっていく最に，様々な助言をいただきました，大学院生の森下を初めとした，西谷研究室の同輩に心から感謝の意を表します．

参考文献

- [1] 坂本雄一: 「第一原理計算による LPSO 相型 Mg 合金の生成機構の解明」, 修士論文, (関西学院大学大学院, 2012).
- [2] 清原資之: 「Mg-Zn-YLPSO 合金の cluster と添加元素の相互作用の第一原理計算」, 修士論文, (関西学院大学大学院, 2016).
- [3] 森下慎也: 「Mg-Zn-Y 系合金の LPSO 構造における $L1_2$ クラスタースモールクラスタの相互作用の第一原理計算」, 修士論文, (関西学院大学大学院, 2018).