

理工学研究科

2018年3月

修士論文

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ースの  
相互作用の第一原理計算

M6311 森下 慎也

(情報科学専攻)

## 概要

LPSO(Long Period Stacking Order) 構造を持った Mg は比降伏強度でジュラルミンを上回る特性を持ち、かつ難燃性を併せ持つため、次世代の航空機の構造材料として国内外から注目を集めている。しかし、その生成機構は未だ明らかにされていない。

西谷研究室では「積層欠陥部に  $L1_2$  クラスターが形成され、そこから排斥された Zn, Y が中周期的に濃化して新たな積層欠陥を誘発する」という溶質原子先導型のシナリオを立てていた。しかし、第一原理計算の結果は、系全体のエネルギーが溶質原子と  $L1_2$  クラスターとの距離が離れるにつれて単調減少し安定化する事を示した。この結果は中周期的に溶質原子が濃化するという予想に反したものであった。

実験的に LPSO 構造が徐々に形成されていく過程が東北大の古原らによって観察されている。積層欠陥が形成過程を先導するとすれば、その形成スピードは視認できないレベルの速度になると思われる。したがって、西谷研究室では LPSO の形成過程が実験的に観察できていることから、溶質原子が先導する要因であるという仮説にもとづいて検討を進めている。

これまでは溶質原子単体、あるいはペアについて  $L1_2$  クラスターとの相互作用を検証していたが、より大きな溶質原子のクラスター集合であるスモールクラスターを仮定し、第一原理計算により  $L1_2$  クラスターとの相互作用エネルギーを求めた。 $L1_2$  クラスターから 1 層ずつ離れたモデルの計算結果は、中距離で溶質原子が安定化する可能性を示した。

また、スモールクラスターについて、一般的な拡散機構で重要となる空孔がどの位置で安定であるかを第一原理計算によって求め、スモールクラスターの拡散機構を検討した。スモールクラスター付近で空孔が安定化する事を期待し計算をおこなったが、計算結果はスモールクラスターから離れた位置で空孔が安定化する事を示した。この計算では、空孔を利用したスモールクラスターの拡散の可能性を見出すことはできなかった。

本研究からスモールクラスター単位での溶質原子の中距離安定の可能性が示された。このことから、過去に提案されていたシナリオを修正し、「積層欠陥部に  $L1_2$  クラスターが形成され、そこから排斥された Zn, Y がスモールクラスターを形成することで 4-5 層離れた位置に濃化し新たな積層欠陥を誘発する」というシナリオを提案した。

# 目次

第1章	はじめに	6
第2章	過去の研究	8
2.1	LPSO 構造	8
2.2	過去のシナリオ	9
2.3	溶質原子単体と $L1_2$ クラスターの相互作用	10
2.4	修正された過去のシナリオ	13
2.5	溶質原子ペアと $L1_2$ クラスターの相互作用	13
第3章	手法	15
3.1	第一原理計算	15
3.1.1	VASP	15
3.2	計算モデル	15
3.2.1	スモールクラスター	16
3.2.2	スモールクラスターを導入したモデル	17
3.2.3	スモールクラスターの拡散機構	18
3.2.4	スモールクラスター及び、空孔を導入したモデル	20
3.2.5	$L1_2$ クラスターと溶質原子単体の長距離相互作用	21
第4章	結果および考察	23
4.1	スモールクラスターを導入したモデル	23
4.1.1	C 層にスモールクラスターを導入した時のエネルギー	23
4.1.2	A 層にスモールクラスターを導入した時のエネルギー	24
4.1.3	$L1_2$ クラスターとスモールクラスターの相互作用	24
4.2	空孔を導入したモデル	25

4.2.1	スモールクラスター周辺への単空孔の導入 . . . . .	25
4.2.2	スモールクラスター周辺への複空孔の導入 . . . . .	27
4.2.3	スモールクラスターと空孔の相互作用 . . . . .	28
4.3	$L1_2$ クラスターと溶質原子単体の長距離相互作用 . . . . .	32
4.3.1	$L1_2$ クラスターと溶質原子の長距離相互作用 . . . . .	33
4.4	本研究で修正されたシナリオ . . . . .	34
第 5 章 総括		35

# 目 次

2.1	hcp 構造の積層欠陥の様子を表した模式図. . . . .	8
2.2	2H 構造の Mg および LPSO 構造 Mg 合金の HAADF-STEM 像. . . . .	9
2.3	坂本らが考案した 2 つの LPSO 構造形成シナリオの模式図. . . . .	10
2.4	坂本らが作成したモデルの (0001) 面である A 層と C 層の模式図. . . . .	11
2.5	坂本らが $L1_2$ クラスターと溶質原子単体の相互作用を検証に用いたモデル. . . . .	11
2.6	Zn 単体を溶質原子として配置したモデルの計算結果. . . . .	12
2.7	Y 単体を溶質原子として配置したモデルの計算結果. . . . .	12
2.8	Zn-Y ペアを挿入したモデルの計算結果. . . . .	14
3.1	構造緩和による $L1_2$ クラスターの分割. . . . .	16
3.2	スモールクラスターの分割法. . . . .	17
3.3	$L1_2$ クラスターとスモールクラスターを導入したモデル. . . . .	18
3.4	空孔拡散の模式図. . . . .	19
3.5	クラスター拡散の模式図. . . . .	19
3.6	6 層 hcp-Mg 結晶への空孔挿入位置の模式図. . . . .	20
3.7	複空孔を導入したモデルの模式図. . . . .	21
3.8	より大きな Mg 結晶中に $L1_2$ クラスターと溶質原子単体を導入したモデル. . . . .	22
4.1	C 層の第 0,1,2,3 近接位置を表した模式図. . . . .	23
4.2	A 層の第 0,1,2,3 近接位置を表した模式図. . . . .	24
4.3	$L1_2$ クラスターとスモールクラスターの距離によるエネルギー変化. . . . .	25
4.4	単空孔を導入したモデルの模式図. . . . .	26
4.5	図 4.4 のモデル群の系全体のエネルギーをまとめたグラフ. . . . .	27
4.6	複空孔を挿入したモデルの系全体のエネルギー. . . . .	28
4.7	$L1_2$ クラスターと上部分のスモールクラスターの距離によるエネルギー変化. . . . .	29

4.8	上部分のスモールクラスターから 2 層ずつ離して単空孔を導入したモデル .	30
4.9	上部分のスモールクラスターから 2 層ずつ離して複空孔を導入したモデル .	30
4.10	上部分のスモールクラスターと単空孔の相互作用エネルギー . . . . .	31
4.11	上部分のスモールクラスターと複空孔の相互作用エネルギー . . . . .	32
4.12	図 3.8 のモデル群の系全体のエネルギーをまとめたグラフ . . . . .	33
4.13	$L1_2$ クラスターについての相互作用エネルギーの比較 . . . . .	34

# 表 目 次

4.1	C 層にスモールクラスターを挿入したモデルのエネルギー . . . . .	23
4.2	A 層にスモールクラスターを挿入したモデルのエネルギー . . . . .	24
4.3	空孔を挿入したモデルの系全体のエネルギー . . . . .	25
4.4	2 層ずつ離して単空孔を挿入したモデルの系全体のエネルギー . . . . .	26
4.5	2 層ずつ離して複空孔を挿入したモデルの系全体のエネルギー . . . . .	27
4.6	24 層 hcp-Mg 結晶に単体溶質原子を挿入したモデルの系全体のエネルギー .	29
4.7	単空孔と上部分のスモールクラスターの相互作用エネルギー . . . . .	31
4.8	複空孔と上部分のスモールクラスターの相互作用エネルギー . . . . .	31
4.9	24 層 hcp-Mg 結晶に単体溶質原子を挿入したモデルの系全体のエネルギー .	32

# 第1章 はじめに

Mg は実用金属の中で最も軽量であるが、可燃性が高く、耐食性が悪いという欠点がある。2001 年に熊本大学の河村教授によって開発された LPSO(Long Period Stacking Order) 構造を持った Mg 合金は比降伏強度でジュラルミンを上回る特性を持ち、かつ難燃性を併せ持つため、次世代の航空機の構造材料として国内外から注目を集めている [1]。西谷研究室では LPSO 構造の生成機構を解明に向け、第一原理計算による検証をおこなってきた。

西谷は、2012 年に LPSO 構造の生成機構において、形成過程を先導するのが溶質原子の中距離濃化なのか、積層欠陥の導入なのかが問題となることを指摘した。坂本らは「積層欠陥部に  $L1_2$  クラスタが形成され、そこから排斥された Zn, Y が中周期的に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ていた [2]。このシナリオの実現性について第一原理計算を用いた評価をおこなった。しかし、第一原理計算の結果は、系全体のエネルギーが溶質原子と  $L1_2$  クラスタとの距離が離れるにつれて単調減少し安定化する事を示した。この結果は中周期的に溶質原子が濃化するという予想に反したものであった。

実験的にも溶質原子あるいは積層欠陥のどちらが先導するかは重要な問題と認識されている。実験的には LPSO 構造が徐々に形成されていく過程が東北大の古原らによって観察されている [3]。さらに、溶質が濃化した層の存在を示唆する観察がなされている [4]。一方、積層欠陥が形成過程を先導するとすれば、その形成スピードは視認できないレベルの速度になると思われる。したがって、西谷研究室では LPSO の形成過程が実験的に観察できていることから、溶質原子が先導する要因であるという仮説にもとづいて検討を進めている。

これまでは溶質原子単体、あるいはペアについて  $L1_2$  クラスタとの相互作用を検証していたが、本研究ではより大きな溶質原子のクラスタ集合を仮定し、第一原理計算により  $L1_2$  クラスタとの相互作用エネルギーを求める。

また、このクラスタ集団をスモールクラスタと名付け、スモールクラスタに対



して，一般的な拡散機構で重要となる空孔がどの位置で安定であるかを第一原理計算によって求める．それにより，スモールクラスターの拡散機構を検討する．本研究では「 $L1_2$  クラスタースモールクラスターの相互作用」と「スモールクラスターの拡散機構」について検証し，溶質原子がクラスター単位で中距離安定を示す可能性を見出すことを目的としている．本研究のエネルギー計算には第一原理計算ソフト VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) を用いた．



丸と明るく映し出された位置がほぼ一致している．このことから，積層欠陥部に溶質原子が濃化していることがわかる．

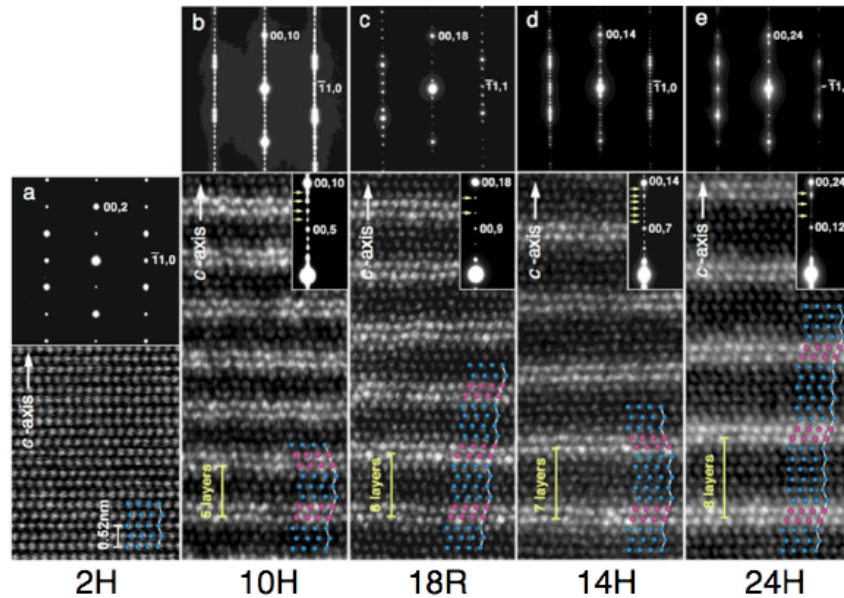


図 2.2: 2H 構造の Mg および LPSO 構造 Mg 合金の HAADF-STEM 像 [5, 6].

LPSO-Mg 合金は以下の 3 つが特徴としてあげられる．

1.  $[0001]$  方向において中周期的に積層欠陥が導入されている．
2. 積層欠陥部には溶質原子である Zn, Y が集まっている．
3. 集まった溶質原子が積層欠陥部において  $L1_2$  クラスターを形成している．

## 2.2 過去のシナリオ

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するかは確認されておらず，西谷研究室の山本・坂本らは LPSO 構造の特徴から以下の 2 つのシナリオを提案した [2]. 図 2.3 中の (A) は積層欠陥先導型，(B) は溶質原子先導型のシナリオでの LPSO 構造の形成過程を示している．

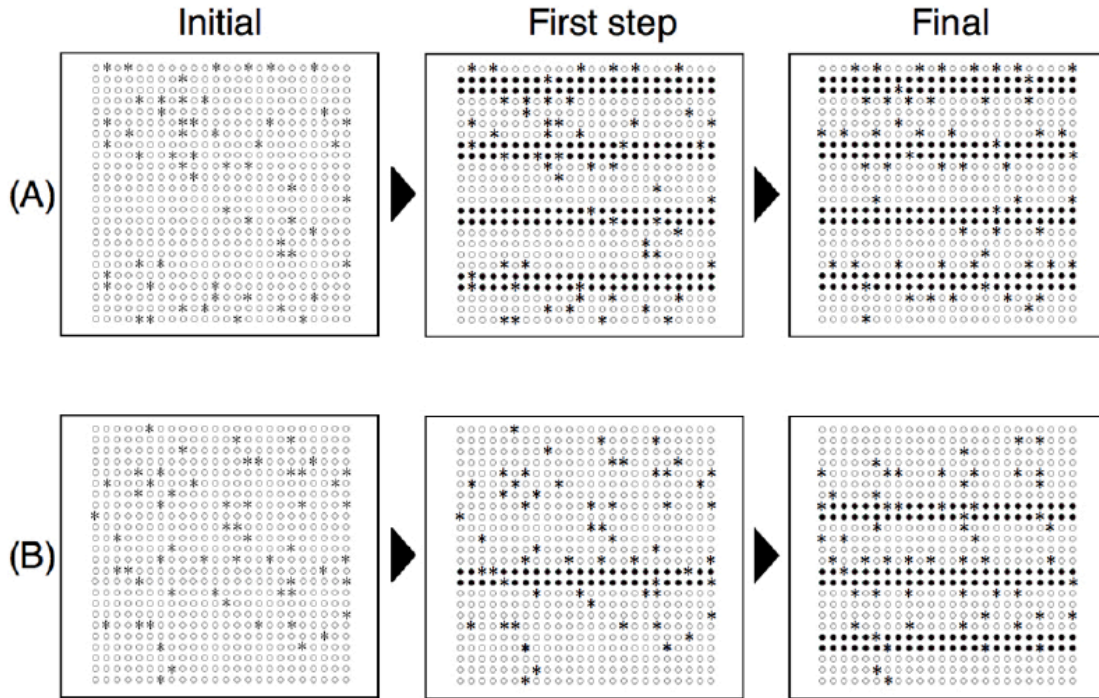


図 2.3: 坂本らが考案した 2 つの LPSO 構造形成シナリオを表している。(A) は積層欠陥先導型, (B) は溶質原子先導型のシナリオを表している。

### 積層欠陥先導型

hcp 構造の Mg において, 周期的に積層欠陥が導入される。その後, それぞれの積層欠陥に溶質原子が捕まり, LPSO 構造が形成される。

### 溶質原子先導型

hcp 構造の Mg において 1 つの積層欠陥が生成され, その積層欠陥に溶質原子が捕まる。そして, その積層欠陥から掃き出された溶質原子が中距離で安定化し, 積層欠陥を誘起する。

## 2.3 溶質原子単体と $L1_2$ クラスターの相互作用

坂本らは  $L1_2$  クラスターを含む 1 層 12 原子とした 18 層 Mg 結晶中で 1 層ずつ離れた位置に溶質原子を挿入したモデルについて第一原理計算をおこない,  $L1_2$  クラスターと溶質

原子単体の相互作用について検証をおこなった．図 2.4 は， $L_{12}$  クラスターと溶質原子の近接距離を示しており，赤丸は第 0 近接，青丸が第 1 近接，緑丸が第 2 近接，黄丸は第 3 近接距離である配置を示している．また，計算モデルの模式図を図 2.5 に示す．グラフに使用されている配色は図 2.4 で示す近接位置に対応している．

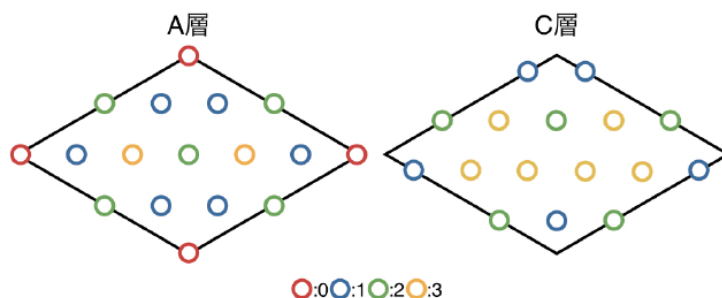


図 2.4: 坂本らが作成した  $MgZnY$  結晶モデルの (0001) 面である A 層と C 層の模式図．クラスターの中心は菱型の角であり，赤，青，緑，黄枠の丸はそれぞれクラスターからの第 0,1,2,3 近接距離の原子を表している [2]．

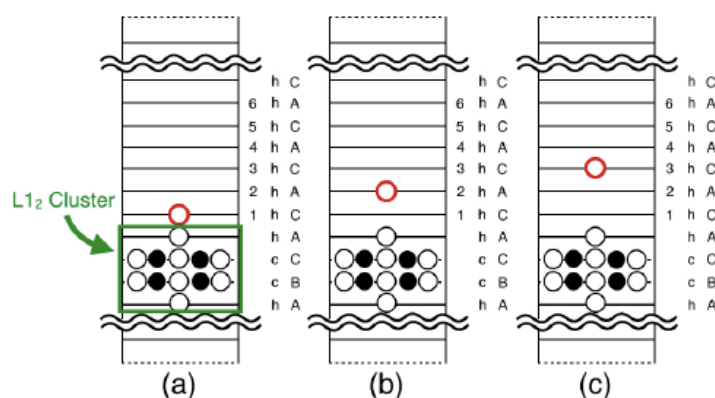


図 2.5: 坂本らが  $L_{12}$  クラスターと溶質原子単体の相互作用を検証するために作成したモデルの模式図．白丸と黒丸はそれぞれ  $Zn, Y$  を表しており，赤丸は  $L_{12}$  クラスターを形成しない孤立した溶質原子である．黒の破線は積層欠陥部である．赤丸の位置を  $L_{12}$  クラスターから 1 層ずつ遠ざけながらその位置に  $Zn$  あるいは  $Y$  を挿入する [2]．

$Zn, Y$  を挿入した計算結果のグラフをそれぞれ図 2.6, 図 2.7 に示す． $Zn$  を挿入したモデルの計算結果は特徴的なエネルギー傾向を示さなかった．しかし， $Y$  を挿入したモデルの計算結果のグラフは単調減少を示しており，この傾向は積層欠陥部から掃き出された  $Y$  がより遠距離で安定することを示している．また，溶質原子が同層で安定するという計算

結果も得られているため，予想される溶質原子の動きは，中距離で溶質原子が安定するというシナリオを支持しないものであった．

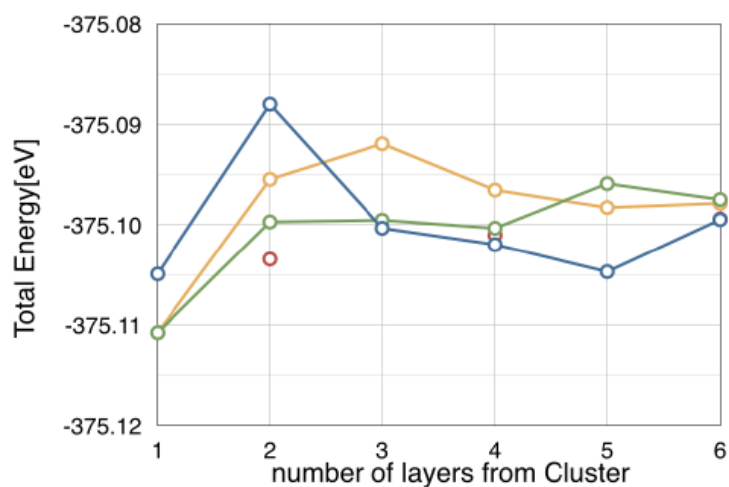


図 2.6: Zn を孤立した溶質原子として， $L1_2$  クラスタから 1 層ずつ遠ざけて配置したモデルの計算結果 [2] ．

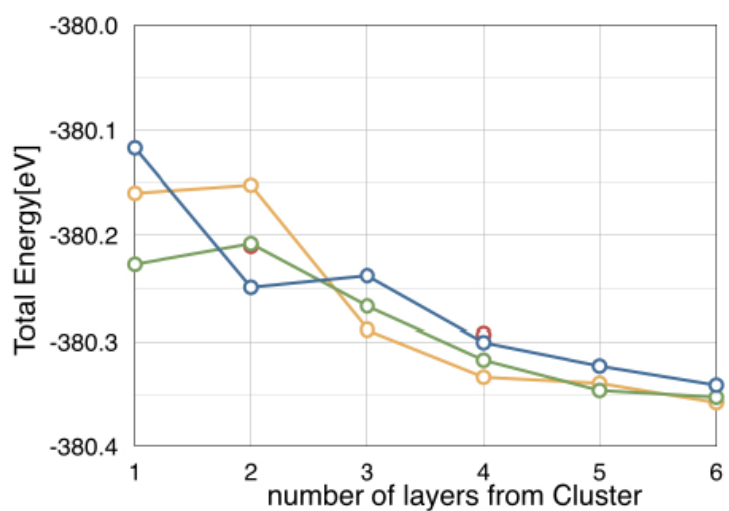


図 2.7: Y を孤立した溶質原子として， $L1_2$  クラスタから 1 層ずつ遠ざけて配置したモデルの計算結果 [2] ．

## 2.4 修正された過去のシナリオ

坂本らの検証では，前節で挙げた通り，溶質原子の中距離での安定が認められず，溶質原子先導型のシナリオは支持されなかった．しかし， $Zn,Y$  は同層で安定しやすく，溶質原子を含む層において積層欠陥が導入されやすいという結果が得られていた．これらの結果を基に坂本らは以下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 の過程を繰り返し，垂直的に LPSO 構造が形成される．

## 2.5 溶質原子ペアと $L1_2$ クラスターの相互作用

坂本らが修正したシナリオについて，西谷研究室の清原らが溶質原子ペアについて検証をおこなっている [7]．清原らは前節で挙げた同様の 1 層 12 原子の 18 層 Mg 結晶へ  $Zn-Y$  ペアを  $L1_2$  クラスターから 1 層ずつ離していきながら挿入し，第一原理計算をおこなっている．図 2.8 はそのモデルを構造緩和し，第一原理によって求められた系全体のエネルギーのグラフを示している．このグラフは単調減少の傾向を示しており，これは溶質原子単体と同様に溶質原子ペアが  $L1_2$  クラスターから距離が離れる程，より安定化する事を表している．清原らの計算結果においても，溶質原子の中距離安定が支持されることはなかった．

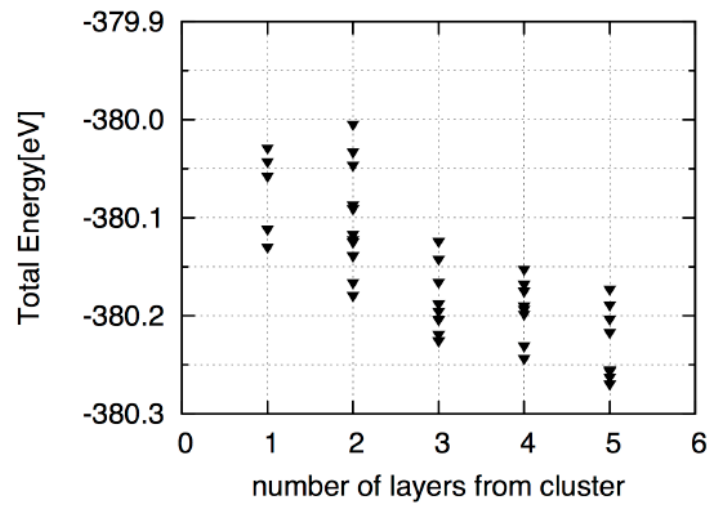


図 2.8: 図 2.5で示した坂本らが作成したモデルにおいて，溶質原子単体ではなく，代わりに  $Zn-Y$  ペアを挿入した計算結果 [7] .



## 第3章 手法

### 3.1 第一原理計算

第一原理計算は、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。第一原理計算は複雑であり、高い精度が求められる計算である。

#### 3.1.1 VASP

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。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る。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り、精度についても十分な精度での計算ができるとされている。

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行う。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。

### 3.2 計算モデル

本研究では、2 章で挙げた坂本らの計算モデルと同様にして、 $L_{12}$  クラスターと溶質原子の相互作用を検証する。これまでの研究で溶質原子単体、あるいはペアについての相互作用は溶質原子が  $L_{12}$  クラスターから中距離離れた位置での安定を示していない。そのた

め、相互作用を考慮する対象としてより大きなクラスター集団を考え、その集団をスモールクラスターと名付けた。

### 3.2.1 スモールクラスター

清原らは hcp 構造に  $L1_2$  クラスターを導入し、構造緩和をおこなうと、図 3.1 のように 2 つに分割されたスモールクラスターが生成されると報告していた [7]。このサイズは実験的には奥田らが報告しているクラスターサイズに近い [9]。しかし、 $L1_2$  クラスターがどのように分割されるかは報告されていなかった。

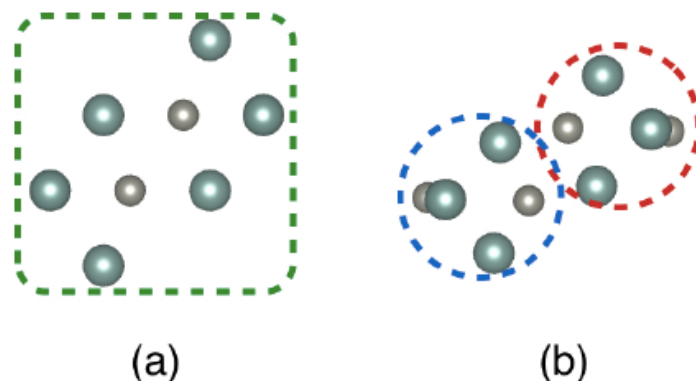


図 3.1: (a) は構造緩和前の  $L1_2$  クラスター，(b) は構造緩和後の  $L1_2$  クラスターを示す。構造緩和後は 2 色の破線の丸で囲まれた小さな 2 つのクラスターに分割されている [2]。

そこで、図 3.2 の (a),(b) のように、 $L1_2$  クラスターを上下、左右方向に分割したスモールクラスターを、1 層 12 原子として、6 層の hcp-Mg 結晶に挿入したモデルについて第一原理計算をおこなった。計算結果は (a),(b) を導入したモデルの系全体のエネルギーはそれぞれ -131.974eV, -131.730eV となった。上下方向に分割した (a) のエネルギーが 0.2eV 程度低く、(a) の方が Mg 結晶内においてより安定する事を示している。よって、本研究では (a) をスモールクラスターとして計算をおこなった。

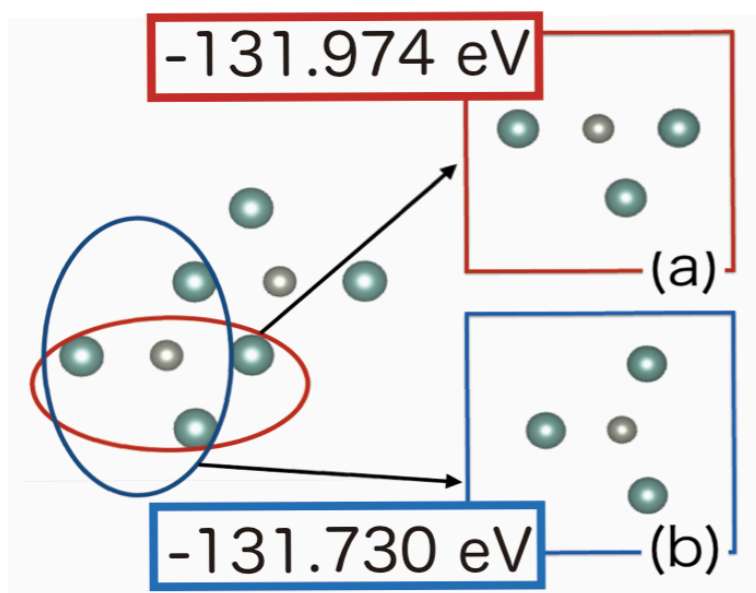


図 3.2: (a) は上下分割した  $L_{12}$  クラスターの下部分, (b) は左右分割された  $L_{12}$  クラスターの左部分の構造である.

### 3.2.2 スモールクラスターを導入したモデル

VASP を用いた第一原理計算では図に示すようなスラブモデルが無限周期で隣接したようなモデルを考える必要がある. 積層欠陥部には  $L_{12}$  クラスターが存在する. このクラスターと他の溶質原子の相互作用を求めるためには,  $L_{12}$  クラスター同士が影響が及ばさないだけの距離をとる必要がある. また, 溶質原子との相互作用を考慮する  $L_{12}$  クラスター以外のクラスターからの影響を受けないようにするという意味でも, ある程度大きなユニットセルを用意する必要がある. これらの要因から, 本研究では  $L_{12}$  クラスター同士が 20 層離れている, 24 層の slab モデルを用いる.

図 3.3 に示すスラブモデルにスモールクラスターを挿入し系全体のエネルギーを求めた. このモデル群は  $L_{12}$  クラスターから 1 層ずつ離してスモールクラスターを挿入している. また, 図 1 において同じ色で示した等価な位置へスモールクラスターのを配置したモデル群を各近接位置について作成し, 第一原理計算をおこなった.

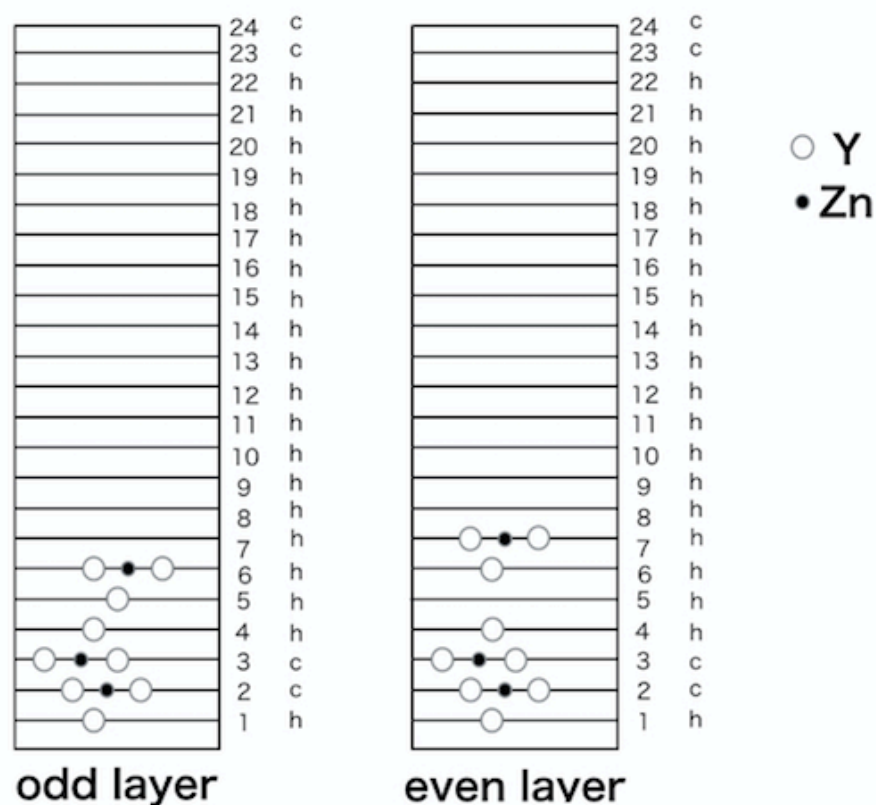


図 3.3:  $L1_2$  クラスターとスモールクラスターの相互作用を調べるために作成したスラブモデル .

### 3.2.3 スモールクラスターの拡散機構

動的な LPSO 構造の形成機構を解明するためには , スモールクラスターが積層欠陥部から拡散されるかに加え , スモールクラスターの拡散機構について議論をおこなう必要がある . 本研究ではスモールクラスターの拡散法として , 単空孔を利用した空孔拡散 , あるいは複空孔を利用したクラスター拡散をおこなうという予想を立てた .

#### 空孔拡散

原子の拡散法として広く知られている空孔拡散は , 図 3.4 に示すように , 原子の存在しない格子点と原子が位置を入れ替えることで起きる拡散である .

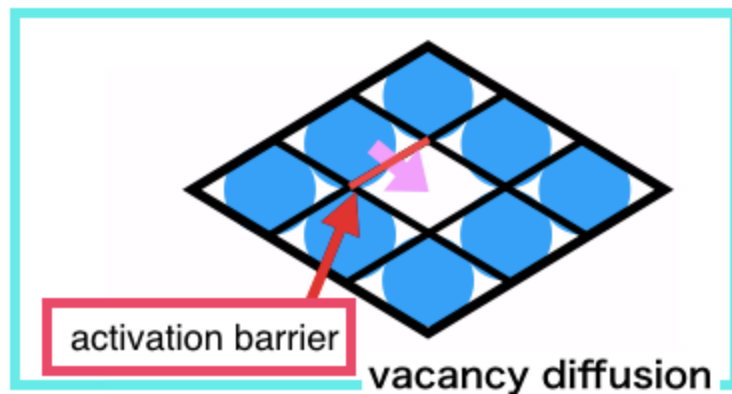


図 3.4: 空孔拡散の模式図．

### クラスター拡散

クラスター拡散は，図 3.5に示すように，複空孔とそれに対応した原子数のクラスター集団が位置を入れ替えるものを考えている．空孔拡散は activation barrier を超える必要があるため，クラスター拡散の方が拡散の可能性は高くなり，より早く拡散される．

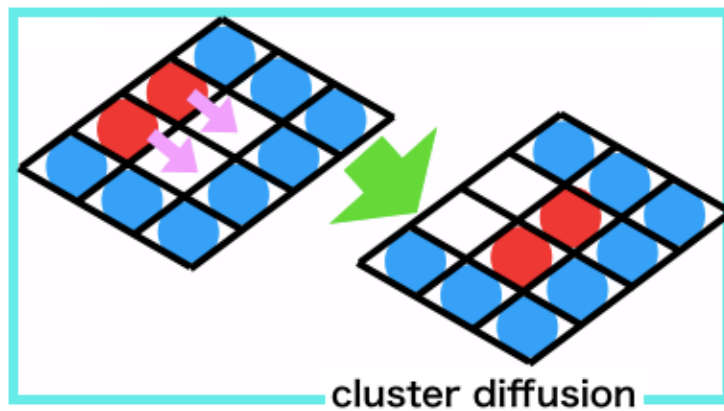


図 3.5: クラスター拡散の模式図．

両方の拡散法において，空孔を利用するということが共通する事項として考えられる．よって，空孔がスモールクラスターの近くで安定するかを第一原理計算によって確かめる．

### 3.2.4 スモールクラスター及び，空孔を導入したモデル

単空孔を用いた空孔拡散，あるいはクラスター拡散がおこなわれる可能性を確認するためにスモールクラスターの周辺に空孔を挿入したモデルを作成した．

#### スモールクラスター周辺への単空孔の導入

単空孔がスモールクラスターの周辺で安定すめに，図 3.6 に示すような 1 層 27 原子の 6 層 hcp-Mg に単空孔を導入したモデル群を作成した．このモデル群はスモールクラスターの周辺である (a),(b) の位置に加え，ある程度離れた位置と考えられる (c) の位置へそれぞれ空孔を挿入したモデルとなっている．このモデルでは空孔拡散の可能性から，(a),(b) の位置で空孔がより安定化する事を期待する．

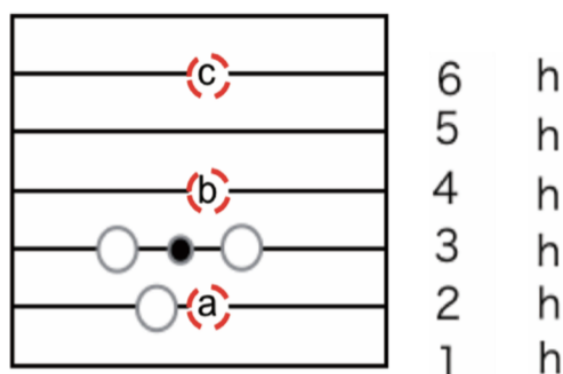


図 3.6: 6 層 hcp-Mg 結晶への空孔挿入位置の模式図.(a) 真下，(b) 真上，(c) バルク中の位置にそれぞれ空孔を挿入する．

#### スモールクラスター周辺への複空孔の導入

複空孔について，スモールクラスターとの相互作用を調べるために，図 3.7 のようなスモールクラスターを含む 1 層 27 原子の 12 層 hcp-Mg に複空孔を導入したモデル群を作成した．このモデル群はスモールクラスターから 1,3,5,7 層離れた位置へ複空孔を導入したモデルである．単空孔を導入したモデルと同様に，より近い位置で複空孔が安定化すると予想を立てた．

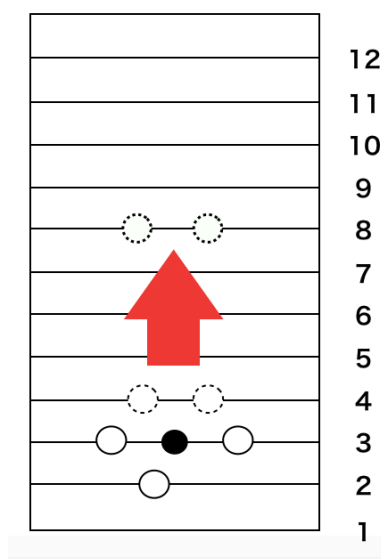


図 3.7: 複空孔を導入したモデルの模式図．2 層ずつスモールクラスターから離して複空孔を導入する．

### 3.2.5 $L1_2$ クラスターと溶質原子単体の長距離相互作用

本研究は、 $L1_2$  クラスターとスモールクラスターの相互作用を調べることを目的としている．坂本らは  $L1_2$  クラスターと溶質原子単体の相互作用の検証をおこなう際に、18 層の Mg 結晶モデルについて第一原理計算をおこなっていた [2] ．

しかし、本研究では 24 層 Mg 結晶について計算をおこなっており、ユニットセルの結晶サイズが異なっている．そのため、スモールクラスターが中距離での安定する事を検証する上で、24 層 Mg 結晶モデルにおける  $L1_2$  クラスターと溶質原子単体の相互作用を検証する必要がある．この検証は溶質原子の中距離安定が結晶サイズによるものではなく、スモールクラスターとして拡散によるものである事を示す上で重要となる．また、より大きなサイズのモデルを使用することで坂本らがおこなった計算では確認できなかった、溶質原子を 7 層以上離れた時の相互作用を調べる事ができる．

図 3.8 に示す計算モデルは、坂本らと同様に  $L1_2$  クラスターから一層ずつ離れた位置に溶質原子を挿入しており、これらのモデルについて第一原理計算をおこなう．坂本らのモデルの違いはユニットセルとなる Mg 結晶が 18 層か 24 層かという点である．これにより、溶質原子と離していく先の  $L1_2$  クラスターの距離が大きくなる．また、離していく先の  $L1_2$  クラスターからの影響を受けにくくなるため、坂本らが溶質原子を  $L1_2$  クラスターを

6層まで離しているところを，10層まで離して計算をおこなった．溶質原子は坂本らの計算で特徴的なエネルギー傾向を示していたYを挿入した． $L1_2$  クラスターと溶質原子の距離関係については，奇数層については第1近接位置，偶数層については第0近接位置に配置した．

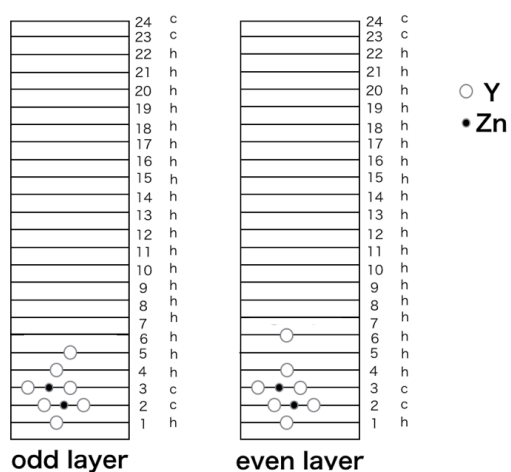


図 3.8:  $L1_2$  クラスターと溶質原子単体の長距離における相互作用を調べるためのモデルの模式図．



## 第4章 結果および考察

### 4.1 スモールクラスターを導入したモデル

#### 4.1.1 C層にスモールクラスターを導入した時のエネルギー

$L1_2$  クラスタから 1,3,5,7,9 層離れた層は C 層の原子配置であり, 図 4.1 で示す配置となっている. 図 4.1 では青丸は第 1 近接位置, 緑丸は第 2 近接位置, 黄丸は第 3 近接位置を表している. 表 4.1 は C 層の第 1,2,3 近接距離にスモールクラスターを挿入したモデルのエネルギーを表している.

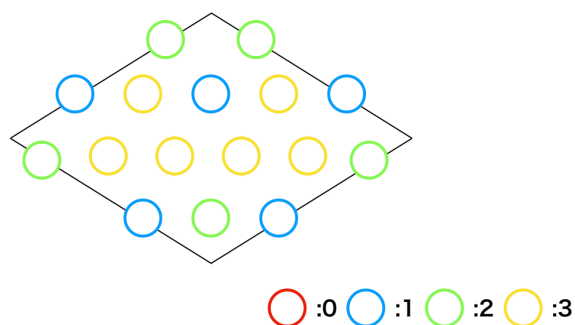


図 4.1: C 層の第 0,1,2,3 近接位置を表した模式図.

表 4.1: C 層の第 0,1,2,3 近接距離にスモールクラスターを挿入したモデルのエネルギー [eV].

	第 1 層	第 3 層	第 5 層	第 7 層	第 9 層
第 1 近接距離	-506.773098	-507.223404	-507.339844	-507.300403	-507.274385
第 2 近接距離	-506.872873	-507.240530	-507.340992	-507.305620	-507.279716
第 3 近接距離	-506.975043	-507.255849	-507.342078	-507.300835	-507.273358

### 4.1.2 A 層にスモールクラスターを導入した時のエネルギー

$L1_2$  クラスターから 2,4,6,8,10 層離れた層は A 層の原子配置であり, 図 4.2 で示す配置となっている. 図 4.2 では赤丸は第 0 近接位置, 青丸は第 1 近接位置, 緑丸は第 2 近接位置, 黄丸は第 3 近接位置を表している. 表 4.2 は A 層の第 0,1,2,3 近接距離にスモールクラスターを挿入したモデルのエネルギーを表している.

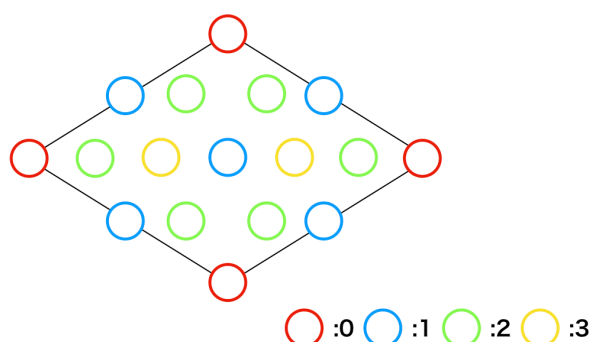


図 4.2: A 層の第 0,1,2,3 近接位置を表した模式図.

表 4.2: A 層の第 0,1,2,3 近接距離にスモールクラスターを挿入したモデルのエネルギー [eV].

	第 2 層	第 4 層	第 6 層	第 8 層	第 10 層
第 0 近接距離	-507.041788	-507.340218	-507.324580	-507.264994	-507.274057
第 1 近接距離	-507.095924	-507.313473	-507.327796	-507.279462	-507.274801
第 2 近接距離	-507.117741	-507.307283	-507.334387	-507.283037	-507.272749
第 3 近接距離	-507.152164	-507.348526	-507.336189	-507.273986	-507.275103

### 4.1.3 $L1_2$ クラスターとスモールクラスターの相互作用

図 4.3 は表 4.1 と表 4.2 のエネルギー値をまとめたグラフである. 図 4.3 の各点の色は図 4.1 と図 4.2 の色に対応しており, 近接距離を示している. このグラフは  $L1_2$  クラスターとスモールクラスター間の垂直距離による系全体のエネルギーの変化を表している. エネルギー値は 4-5 層離れた位置で最低値となり, 6 層以上の距離でも単調に減少することはない.

かった．これは4-8層で見られるエネルギーの上昇が周期的に並ぶ他の  $L1_2$  クラスターの影響によるものでない事を示唆しており，僅かではあるが中距離で溶質原子が安定化する傾向を示している．

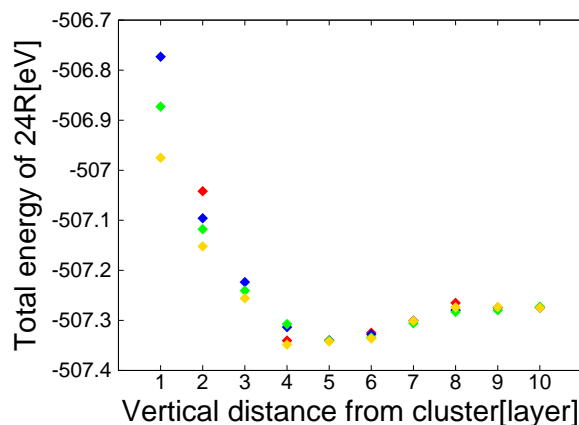


図 4.3:  $L1_2$  クラスタースモールクラスターの距離によるエネルギー変化．

## 4.2 空孔を導入したモデル

### 4.2.1 スモールクラスター周辺への単空孔の導入

単空孔を導入したモデルについての計算結果を表 4.3に示す．この結果では，図 3.6の (a),(b) の位置に導入したモデルのエネルギーが低くなるという予想に反し，(c) の位置に導入したモデルのエネルギーが最低値を取る結果となった．

表 4.3: 空孔を挿入したモデルの系全体のエネルギー．

挿入位置	エネルギー [eV]
(a) 真下	-268.452640
(b) 真上	-267.932411
(c) バルク中	-268.496561

予想と違うエネルギー値をとった原因を，(c) の位置の複空孔が離れていく先の  $L1_2$  クラスタから影響を受けているのではないかと考えた．そこで，垂直方向にサイズの大き

いモデルを作成し，3.2.4節で挙げた複空孔のモデルと同様に2層ずつ単空孔を離していくことで計算をおこなった．計算モデルを図4.4に示す．

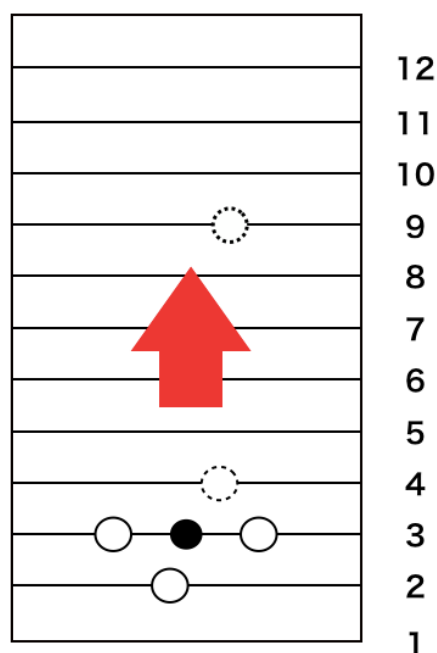


図 4.4: 3.2.4節で挙げた複空孔のモデルと同様にスモールクラスターから2層ずつ離れた位置へ単空孔を導入したモデルの模式図．

単空孔を2層ずつ離しておこなった計算結果を表4.4，図4.5に示す．このグラフは，単空孔とスモールクラスターの距離が離れれば離れるほど，単調減少を示している．この傾向は単空孔がスモールクラスターから遠距離でより安定化する事を表している．

表 4.4: 単空孔をスモールクラスターから2層ずつ離して挿入したモデルの系全体のエネルギー．

	第1層	第3層	第5層	第7層
エネルギー値 [eV]	-517.796148	-518.383035	-518.429632	-518.430133

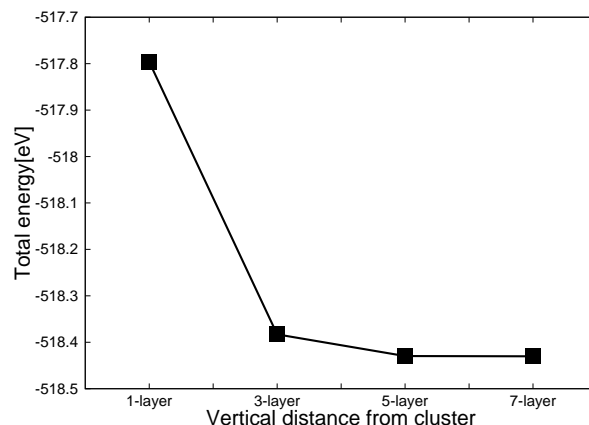


図 4.5: 図 4.4のモデル群の系全体のエネルギーをまとめたグラフ．

#### 4.2.2 スモールクラスター周辺への複空孔の導入

第一原理計算により得られた複空孔を導入したモデルの系全体のエネルギーを表 4.5に示す．図 4.6のグラフは複空孔をスモールクラスターから 1 層ずつ離していった時の，クラスターとの距離に依存したエネルギー変化を示している．計算結果は 5 層離れたモデルが最も低いエネルギーとなっている．この結果は，スモールクラスターの周辺に比べ，バルク中でより複空孔が安定することを示している．

表 4.5: 複空孔をスモールクラスターから 2 層ずつ離して挿入したモデルの系全体のエネルギー．

	第 1 層	第 3 層	第 5 層	第 7 層
エネルギー値 [eV]	-515.527171	-515.362905	-516.172306	-516.165765

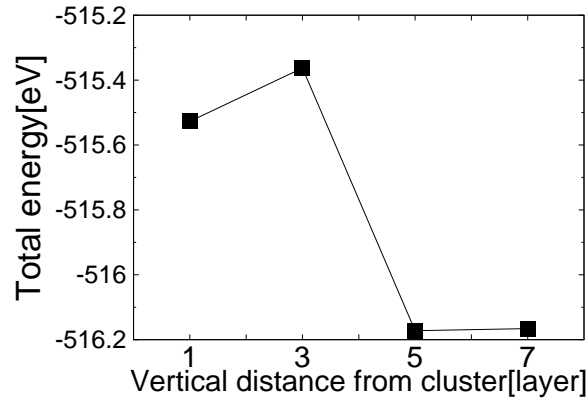


図 4.6: 図 3.7 のモデル群の系全体のエネルギーをまとめたグラフ。

#### 4.2.3 スモールクラスターと空孔の相互作用

第一原理計算の結果は単空孔，複空孔ともにバルク中での安定を示しており，スモールクラスターに近い位置での安定は認められていなかった．このことから，今回の計算はスモールクラスターに空孔が吸着し，その空孔を用いた拡散がおこなわれるという仮説を支持しなかった事がわかる．そのため，空孔が他の配置であるモデルについての計算，あるいはスモールクラスターの拡散機構として他の手法を考える事が必要となった．

本研究でスモールクラスターとして計算をおこなった構造は， $L_{12}$  クラスターを上下分割してできる下部分のクラスターである．拡散法を検討するにあたり，上部分のクラスターについてもエネルギー的検証をおこなった．まず，Mg 結晶中での安定性について計算した．一層を 12 層とした 6 層の Mg 結晶に上部分のクラスターを挿入したモデルについて計算したところ，系全体のエネルギー値は  $-131.973415\text{eV}$  という数値が得られた．この値は，章で挙げた下部分のクラスターを挿入したモデルのエネルギー値である  $-131.974\text{eV}$  と大きな差が見られない．このため，上部分のクラスターについても，Mg 結晶中で安定化するとみなす．

また，3.2.2 節で挙げたモデルと同様に  $L_{12}$  クラスターから一層ずつ離れた真上の位置に上部分のスモールクラスターを挿入し，第一原理計算により求めた相互作用エネルギーを表 4.6, 図 4.7 に示す．この計算結果から，上部分のスモールクラスターについても僅かではあるが中距離安定化を示していることがわかる．

表 4.6: 24 層 hcp-Mg 結晶に単体溶質原子を挿入したモデルの系全体のエネルギー.

	第 1 層	第 2 層	第 3 層	第 4 層	第 5 層
エネルギー値 [eV]	-506.248276	-506.870635	-507.090195	-507.221374	-507.314791
	第 6 層	第 7 層	第 8 層	第 9 層	第 10 層
エネルギー値 [eV]	-507.326423	-507.311526	-507.291581	-507.264224	-507.266745

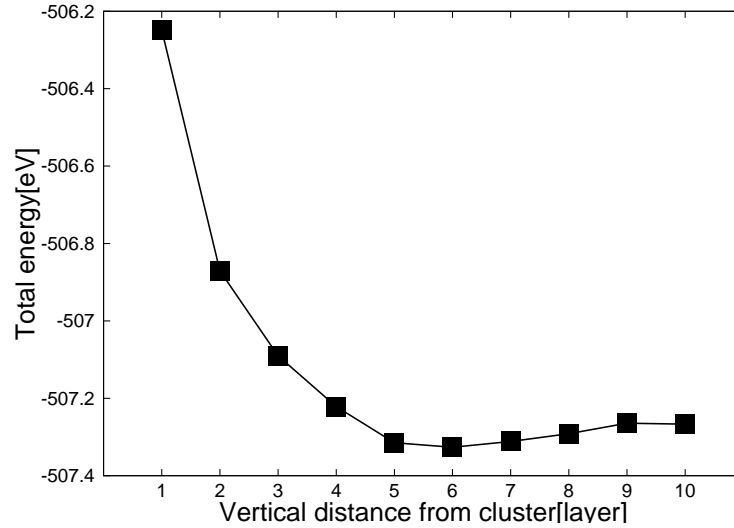


図 4.7:  $L1_2$  クラスタと上部分のスモールクラスタの距離によるエネルギー変化.

次に, この上部分のスモールクラスタについて, 単空孔, 複空孔との相互作用エネルギーを計算した. 章で挙げたモデルと同様にスモールクラスタから 1,3,5,7 層離れた位置に空孔を導入し, 系全体のエネルギーを求めた. 単空孔を導入したモデルを図 4.8, 複空孔を導入したモデルを図 4.9に示す.

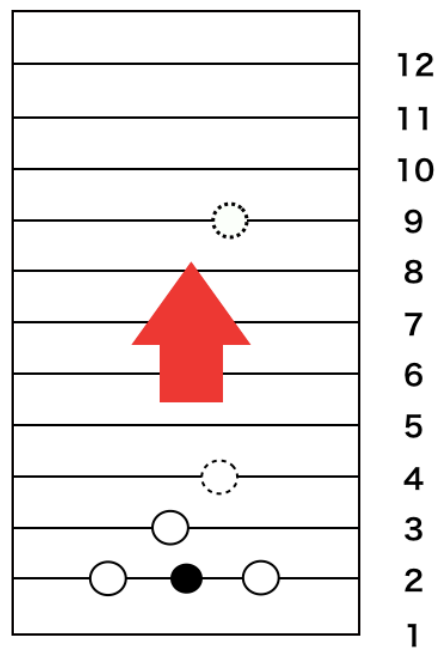


図 4.8: 上部分のスモールクラスターから 2 層ずつ離して単空孔を導入したモデルの模式図 .

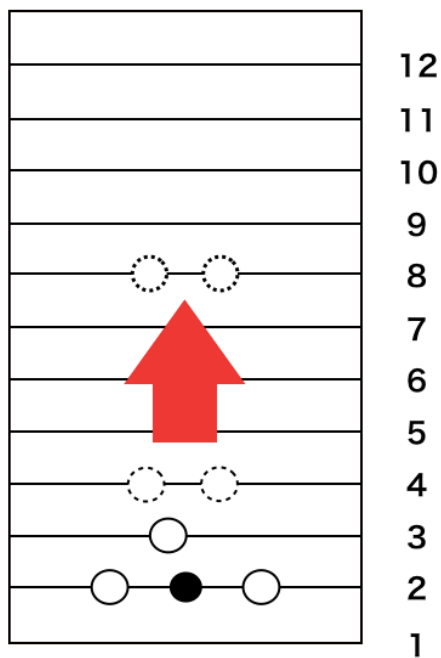


図 4.9: 上部分のスモールクラスターから 2 層ずつ離して複空孔を導入したモデルの模式図 .



単空孔，複空孔を導入したモデルの系全体のエネルギー値をそれぞれ表 4.8，表 4.9に示す．また，単空孔，複空孔を導入した計算結果をまとめたグラフを図 4.10，図 4.11に示す．2つのグラフはどちらもほぼ同様の傾向を示し，距離が離れるほどに系全体のエネルギーは低くなる結果となった．上部分のスモールクラスターについても，下部分と同様に空孔が吸着しないという事を示す結果が得られた．

表 4.7: 単空孔を上部分のスモールクラスターから 2 層ずつ離して挿入したモデルの系全体のエネルギー．

	第 1 層	第 3 層	第 5 層	第 7 層
エネルギー値 [eV]	-518.240066	-518.415296	-518.445362	-518.425808

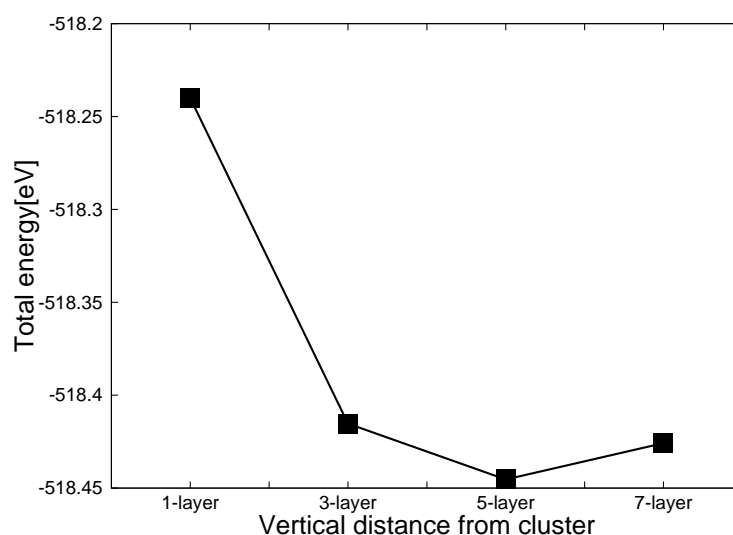


図 4.10: 上部分のスモールクラスター周辺に単空孔を挿入したモデル群の系全体のエネルギーをまとめたグラフ．

表 4.8: 複空孔を上部分のスモールクラスターから 2 層ずつ離して挿入したモデルの系全体のエネルギー．

	第 1 層	第 3 層	第 5 層	第 7 層
エネルギー値 [eV]	-515.796796	-516.134561	-516.189816	-516.148652

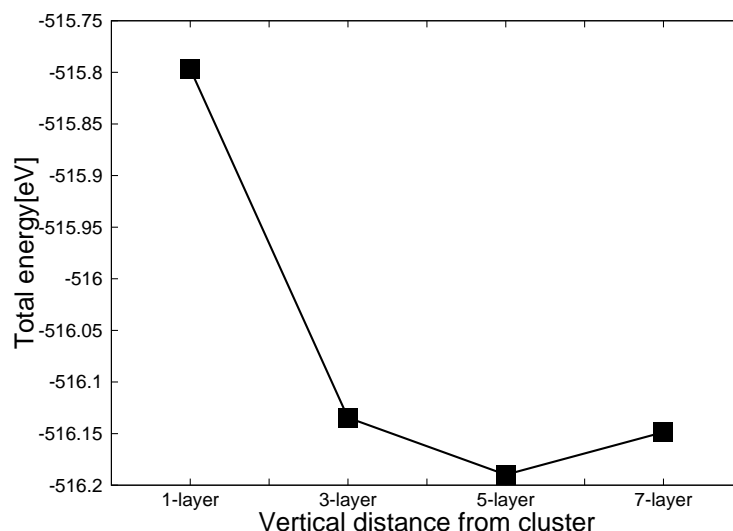


図 4.11: 上部分のsmallクラスター周辺に複空孔を挿入したモデル群の系全体のエネルギーをまとめたグラフ。

### 4.3 L1<sub>2</sub> クラスタと溶質原子単体の長距離相互作用

表 4.9に L1<sub>2</sub> クラスタを含む 24 層 Mg に Y を孤立した溶質原子として導入した計算結果を示す。図 4.12のグラフは 1 層 12 原子とした 24 層 Mg 結晶における L1<sub>2</sub> クラスタと溶質原子単体間の相互作用エネルギーの距離依存の変化傾向を示している。坂本らがおこなっていたよりも遠距離である 7 層以上離れた場合のモデルも計算しており、そこでエネルギーが増大し始める事も予想されていた [2]。しかし、グラフは坂本らがおこなった 18 層 Mg 結晶における計算結果、及び、清原らがおこなった溶質原子ペアと同様に溶質原子がクラスタから離れていくにつれて、1 層から 10 層まで常にエネルギー値は単量減少の傾向を示している。

表 4.9: 24 層 hcp-Mg 結晶に単体溶質原子を挿入したモデルの系全体のエネルギー。

	第 1 層	第 2 層	第 3 層	第 4 層	第 5 層
エネルギー値 [eV]	-491.177	-491.242	-491.238	-491.292	-491.32
	第 6 層	第 7 層	第 8 層	第 9 層	第 10 層
エネルギー値 [eV]	-491.325	-491.341	-491.338	-491.327	-491.339

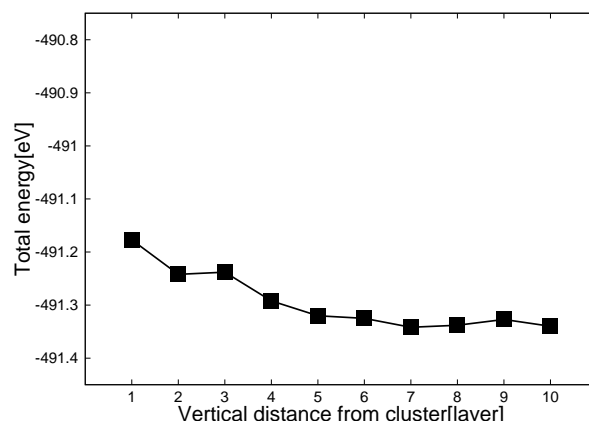


図 4.12: 図 3.8 のモデル群の系全体のエネルギーをまとめたグラフ。

#### 4.3.1 $L1_2$ クラスタと溶質原子の長距離相互作用

図 4.13 はスモールクラスターとの相互作用と、本研究でおこなった溶質原子単体との相互作用の計算結果を、8 層離れた時の計算結果を基準として並べて表示している。赤線がスモールクラスターについての計算、緑線が溶質原子単体についての計算のエネルギー値を示している。図 4.13 から、単体原子との相互作用エネルギーは単調減少の傾向を示しているのに対し、スモールクラスターとの相互作用エネルギーは 4 層付近で最低値をとりその前後でエネルギーが高くなっている事がわかる。また、西谷研究室の栃木が溶質原子単体を他の近接位置に挿入して求めた計算結果も同様に単調減少の傾向を示している [10]。これらの計算結果により、スモールクラスターとの相互作用の検証で得られた中距離安定の傾向は結晶サイズによらず、スモールクラスターという構造を導入した事が要因となると示された。

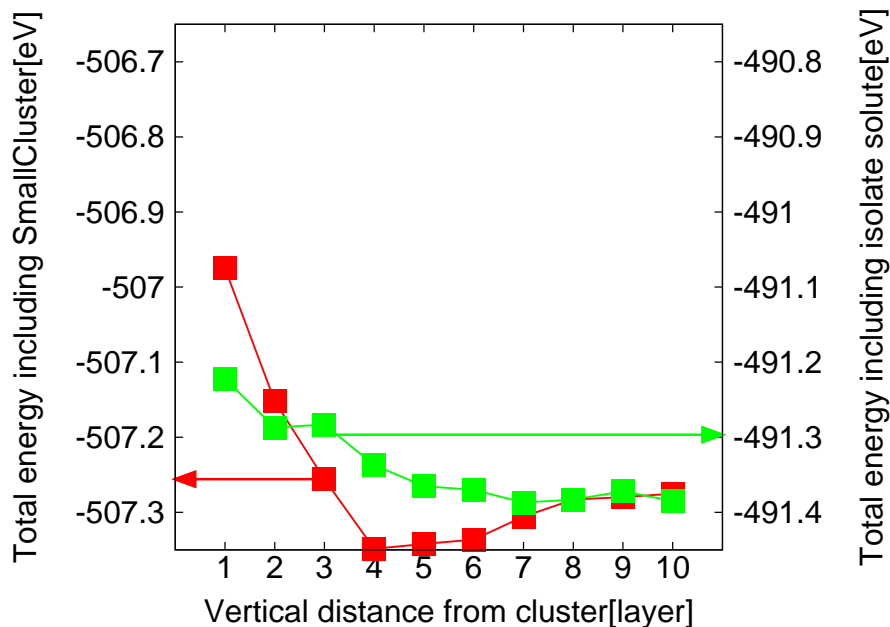


図 4.13:  $L1_2$  クラスタと、スモールクラスター及び溶質原子との相互作用についての計算結果を同時に表示したグラフ．赤線，緑線がそれぞれスモールクラスター，溶質原子単体との相互作用エネルギーを表している．

## 4.4 本研究で修正されたシナリオ

前節までの考察結果を踏まえて，坂本らが提案したシナリオを以下のように修正した．

1. 積層欠陥層に  $Zn$ ,  $Y$  が貯まる．
2. 積層欠陥層から  $Zn$ ,  $Y$  が掃き出される．
3. 掃き出された  $Zn$ ,  $Y$  が個々に拡散する．
4. 中距離に集まってスモールクラスターを形成する．
5. 濃化した溶質原子が積層欠陥を誘起する．
6. 1-5 のステップを繰り返し垂直に積層欠陥が導入されていく．

本研究で得られたスモールクラスター単位での溶質原子の中距離安定についての結果から，4 のステップとして，中距離でスモールクラスターを形成し濃化するという過程を追加している．また，本研究ではスモールクラスター単位での拡散機構は明らかになっていないため，3 のステップについては溶質原子が単体で拡散する，という過程を想定している．

## 第5章 総括

本研究では、Mg-Zn-Y 系合金の LPSO 構造の生成機構を究明するため、「 $L_{12}$  クラスタースモールクラスタの相互作用」と「スモールクラスタの拡散機構」について第一原理計算をおこない、溶質原子がスモールクラスタ単位で中距離安定を示す可能性を検証した。

「 $L_{12}$  クラスタースモールクラスタの相互作用」に関しては、24 層 Mg 結晶中における  $L_{12}$  クラスタースモールクラスタ間の距離に依存するエネルギー変化の傾向を計算した。エネルギー値は 4-5 層離れた位置まで単調減少を続けて最低値をとり、8 層まで増加した後エネルギーは明らかな変化を見せなくなった。これは 4-8 層で見られるエネルギーの上昇が周期的に並ぶ他の  $L_{12}$  クラスタの影響によるものでない事を示唆しており、僅かではあるが中距離で溶質原子が安定化する傾向を示している。

また、過去に坂本らがおこなっていた 18 層 Mg 結晶における  $L_{12}$  クラスタースモール原子単体の相互作用エネルギーの検証を、24 層 Mg 結晶中に置き換えて再検証した。その結果は坂本らの計算結果と同様に単調減少のエネルギー傾向を示し、モデルの積層サイズが過去の計算結果との違いを生む要因ではない事を表している。この検証結果は、本研究で得られた溶質原子の中距離で安定化する可能性はスモールクラスタの生成を考慮した事が要因となり起こっているという予想を支持した。

エネルギー的に得られた中距離での安定性から、動的な組織形成機構を解明するためには、スモールクラスタの拡散機構について議論をおこなう必要がある。そのため、本研究では「スモールクラスタの拡散法」について検証した。拡散法として、単空孔を利用した空孔拡散、あるいは複空孔を利用したクラスタ拡散をおこなうという予想を立てた。

どちらの拡散法も空孔を利用した拡散であるため、スモールクラスタに空孔が吸着するという予想を立て第一原理計算をおこなった。しかし、計算結果はその予想に反し、単空孔、複空孔ともにスモールクラスタから離れた位置で安定する事を示した。同様に

$L1_2$  クラスターの上部分である構造についても同様に計算をおこなったが、こちらも遠距離での安定を示した。これらのことから、スモールクラスターが空孔拡散、あるいはクラスター拡散をおこなう可能性を示す事はできなかった。

ここまでの考察を踏まえて、坂本らが提案したシナリオを修正したものを以下に示す。

1. 積層欠陥層に  $Zn$ ,  $Y$  が貯まる。
2. 積層欠陥層から  $Zn$ ,  $Y$  が掃き出される。
3. 掃き出された  $Zn$ ,  $Y$  が個々に拡散する。
4. 中距離に集まってスモールクラスターを形成する。
5. 濃化した溶質原子が積層欠陥を誘起する。
6. 1-5 のステップを繰り返し垂直に積層欠陥が導入されていく。

4 の過程として、スモールクラスターを形成して濃化するという項目が追加されている。また、スモールクラスター単位での拡散法についてはクラスター拡散の確証は得られず、溶質原子は個々に拡散するという予想を立てている。

## 参考文献

- [1] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., **42** (2001), 1172.
- [2] Y. Sakamoto, C. Shirayama, Y. Yamamoto, R. Kubo, M. Kiyohara, and S. R. Nishitani: Mater. Trans., **56** (2015), 933.
- [3] X. Gu and T. Furuhashi: Mater. Trans., **56** (2015), 917.
- [4] T. Kiguchi, S. Matsunaga, K. Sato and T. J. Konno: Mater. Trans., **55** (2014), 1377.
- [5] E. Abe, A. Ono, T. Itoi, M. Yamasaki, and Y. Kawamura: Phil. Mag. Lett., **91** (2011), 690.
- [6] A. Ono, E. Abe, T. Itoi, M. Hirohashi, M. Yamasaki, and Y. Kawamura: Mater. Trans., **49** (2008), 990.
- [7] M. Kiyohara, Y. Sakamoto, T. Yoshioka, S. Morishita, and S. R. Nishitani: proceedings of PRICM9, (Kyoto, 2016), pp.805-6.
- [8] VASP ホームページ, <https://www.vasp.at>, accessed on 2018.1.15.
- [9] H. Okuda, M. Yamasaki, Y. Kawamura, M. Tabuchi, and H. Kimizuka: Scientific Reports, **5** (2015), 14186.
- [10] 栃木琢治: 「Mg-Zn-Y 系の LPSO 構造における  $L1_2$  cluster と溶質原子の長距離相互作用の第一原理計算」, 卒業論文, (関西学院大学, 2018).

# 謝辞

本研究の遂行にあたって、大学生活の終始多大なる有益な御指導、研究活動への参加や私生活における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。6年間の大学生活を支えてくれた家族をはじめとする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。