

卒業論文

Mg-Zn-Y系のLPSO構造における

$L1_2$ cluster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

情報科学科 西谷研究室

27015448 日山太智

2019年3月

概要

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。しかし、その生成機構は未だ解明されていない。

Mg系合金においてLPSO構造が徐々に形成されている過程が東北大の古原によって実験的に観察されている。しかし、積層欠陥が形成過程を先導するのであれば、その形成スピードは視認できない速度であるため、西谷研究室ではこの過程が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基づいて検証をおこなっている。

我々は「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、第一原理計算を用いた検証をおこなってきた。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。しかし、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。

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。ごく最近ではより大きな溶質原子のクラスター集合を仮定し、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。このクラスター集団はスモールクラスターと名付けられ、「 $L1_2$ クラスターと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した。

本研究では「 $L1_2$ クラスターとスモールクラスターの中周期的安定化」を支持するために、検討が十分ではなかった、孤立した溶質原子との長距離相互作用の有無を確かめた。 $L1_2$ クラスターと溶質原子Yの層間距離と系全体のエネルギー変化は中周期的な安定を示さなかった。したがって、孤立した溶質原子では中距離の相互作用は認められず、溶質原子がスモールクラスターを形成することで中距離で安定化することを示唆している。こ

のことから，過去に提案されていた仮説「排斥された溶質原子が small cluster を形成し中距離で安定する」を支持するものとなった．

目次

第1章	序論	5
1.1	背景	5
1.2	目的	6
第2章	過去の研究	7
2.1	LPSO 構造	7
2.2	過去のシナリオ	8
2.3	溶質原子単体と $L1_2$ クラスターの相互作用	9
2.4	スモールクラスターの導入	11
2.5	修正された過去のシナリオ	12
第3章	手法	13
3.1	第一原理計算	13
3.1.1	VASP	13
3.2	計算モデル	13
3.2.1	$L1_2$ クラスターと溶質原子単体の長距離相互作用	14
3.2.2	溶質原子 Y を導入したモデル	14
3.2.3	単体の溶質原子を Y に限定した理由	15
第4章	結果および考察	16
4.1	溶質原子 Y を導入したモデル	16
4.1.1	C 層に溶質原子 Y を導入した時のエネルギー	16
4.1.2	A 層に溶質原子 Y を導入した時のエネルギー	17
4.1.3	$L1_2$ クラスターと溶質原子 Y の 0 から 3 近接位置における長距離相互作用	18
4.2	$L1_2$ クラスターと溶質原子単体の長距離相互作用	19

4.2.1 $L1_2$ クラスタと溶質原子単体, スモールクラスタの長距離相互作用比較 20

第 5 章 総括

21

目 次

2.1	hcp 構造の積層欠陥の様子を表した模式図.	7
2.2	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.	9
2.3	坂本らが $L1_2$ クラスタと溶質原子単体の相互作用を検証に用いたモデル.	9
2.4	Zn 単体を溶質原子として配置したモデルの計算結果.	10
2.5	Y 単体を溶質原子として配置したモデルの計算結果.	10
2.6	$L1_2$ クラスタとスモールクラスタの計算結果.	11
3.1	$L1_2$ クラスタと溶質原子 Y を導入したモデル.	15
4.1	C 層の第 1,2,3 近接位置を表した模式図.	16
4.2	A 層の第 0,1,2,3 近接位置を表した模式図.	17
4.3	$L1_2$ クラスタと溶質原子 Y の距離によるエネルギー変化.	18
4.4	図 3.1 のモデル群の系全体のエネルギーをまとめたグラフ.	19
4.5	$L1_2$ クラスタについての相互作用エネルギーの比較.	20

表 目 次

4.1	C層に溶質原子Yを挿入したモデルのエネルギー.....	17
4.2	A層に溶質原子Yを挿入したモデルのエネルギー.....	18
4.3	24層 hcp-Mg 結晶に単体溶質原子Yを挿入したモデルの系全体のエネルギー.	19

第1章 序論

1.1 背景

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 [2]。

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。

1.2 目的

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，森下はより大きな溶質原子のクラスター集合を仮定し，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．このクラスター集団をスモールクラスターと名付け，「 $L1_2$ クラスター と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した [7]．

一方で，「孤立した溶質原子との中距離相互作用の有無」の検証には，長距離のモデルで検証する必要があるが，過去に坂本が取り組んだ中距離の 18 層 Mg モデルでは不十分であることが判明した．

本研究では森下の提案した「 $L1_2$ クラスターとスモールクラスターの中周期的安定化」を支持するために，検討が十分ではなかった，「 $L1_2$ クラスターと孤立した溶質原子の長距離相互作用」の安定化の有無を確かめた．

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．

第2章 過去の研究

2.1 LPSO 構造

LPSO (Long Period Stacking Order) 構造は名称が示す通り、長周期的に積層欠陥を含んだ構造である。積層欠陥とは、図 2.1 のように結晶内で原子の積層順序が局所的に乱れた欠陥である。LPSO 構造では、hcp-Mg 結晶中に fcc 構造の層が生成され、積層欠陥が生まれる。

hcp 構造では $[0001]$ 方向に最密面が ABAB と積層しており、指定範囲の原子をずらすと、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。

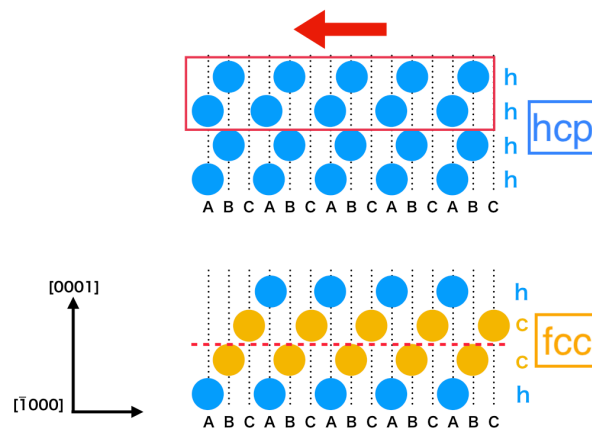


図 2.1: hcp 構造の積層欠陥の様子を表した模式図。青丸は hcp 構造、橙丸は fcc 構造を示している。また赤の破線は積層欠陥部を示している。

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].

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 L_{12} クラスターの相互作用

坂本らは L_{12} 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、 L_{12} 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2.2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2.3に示す。グラフに使用されている配色は図2.2で示す近接位置に対応している [2].

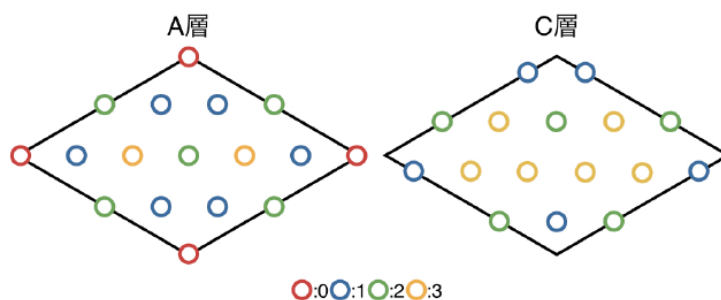


図 2.2: 坂本らが作成した MgZnY 結晶モデルの (0001) 面である A 層と C 層の模式図。クラスターの中心は菱形の角であり、赤、青、緑、黄丸の丸はそれぞれクラスターからの第0,1,2,3 近接距離の原子を表している [2].

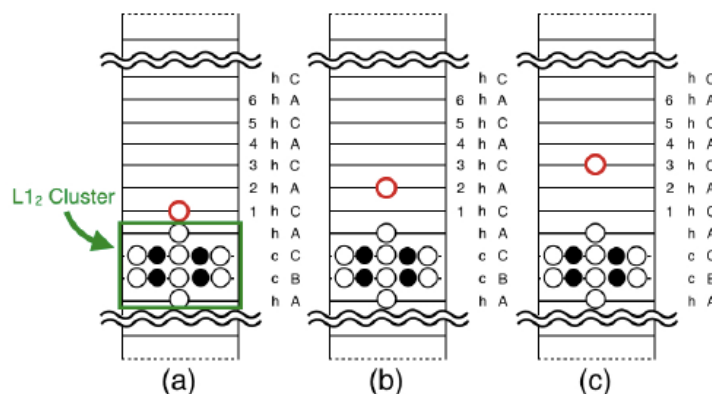


図 2.3: 坂本らが L_{12} クラスターと溶質原子単体の相互作用を検証するために作成したモデルの模式図。白丸と黒丸はそれぞれ Zn, Y を表しており、赤丸は L_{12} クラスターを形成しない孤立した溶質原子である。黒の破線は積層欠陥部である。赤丸の位置を L_{12} クラスターから1層ずつ遠ざけながらその位置に Zn あるいは Y を挿入する [2].

Zn, Y を挿入した計算結果のグラフをそれぞれ図 2.4, 図 2.5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 [2].

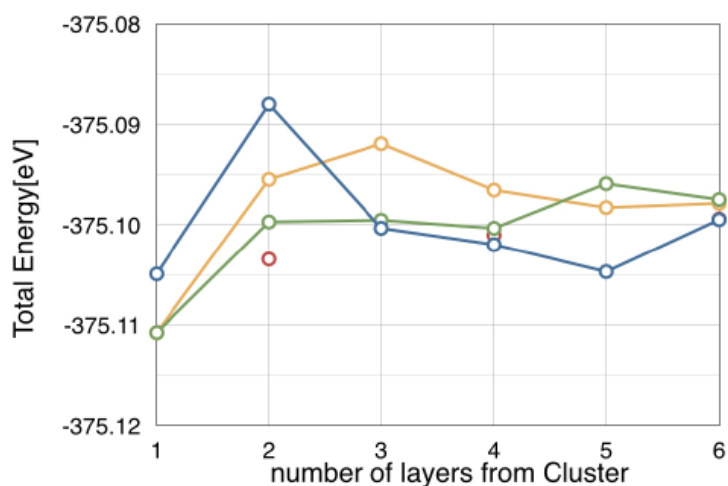


図 2.4: Zn を孤立した溶質原子として, $L1_2$ クラスタから 1 層ずつ遠ざけて配置したモデルの計算結果 [2].

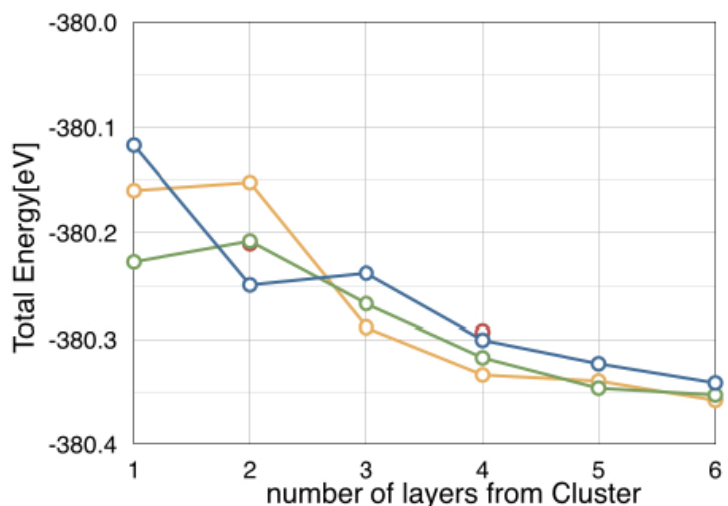


図 2.5: Y を孤立した溶質原子として, $L1_2$ クラスタから 1 層ずつ遠ざけて配置したモデルの計算結果 [2].

2.4 スモールクラスターの導入

坂本らの研究では溶質原子単体，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，森下は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 [7]. 図 4.3に $L1_2$ クラスターから 1 層ずつ離れたモデルの計算結果を示す. 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 単調増加を続け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 $L1_2$ クラスターの影響によるものでない事を示唆しており，中距離で溶質原子が安定化する可能性を示している [7].

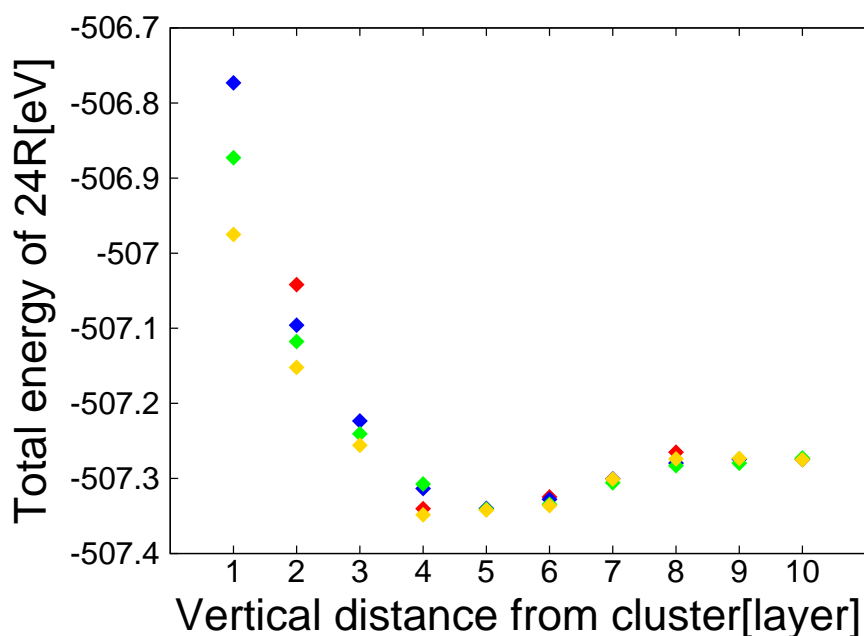


図 2.6: $L1_2$ クラスターとスモールクラスターの距離によるエネルギー変化 [7].

2.5 修正された過去のシナリオ

坂本らの検証では, 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 [2].

そのことから森下により, 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検証が行われた. 結果, 24 層 Mg 結晶中における $L1_2$ クラスターとスモールクラスター間の距離に依存するエネルギー変化の傾向は, 中距離で溶質原子が安定する傾向を示した.

結果から以下のシナリオが提案された [7].

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.

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、 $L1_2$ クラスタと溶質原子の長距離における相互作用を検証する。坂本らのモデルと異なる部分は18層のMgモデルを24層のMgモデルに変更していることである。

3.2.1 L₁₂ クラスタと溶質原子単体の長距離相互作用

坂本らは L₁₂ クラスタ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 結晶の中距離モデルについて第一原理計算をおこなっていた [2]。その研究において溶質原子単体、あるいはペアについての相互作用は L₁₂ クラスタから中距離離れた位置での安定を示すことはなかった。しかし、それは長距離において安定した結果が出る可能性があったため、検証が不十分であると考察した。

そこで 24 層の Mg 結晶の長距離モデルに変更し、溶質原子と離していく先の L₁₂ クラスタの距離が遠くなり、互いの影響を受けにくくなった。その結果、坂本らが溶質原子を L₁₂ クラスタから第 6 層まで離して計算していたところを、本研究では第 10 層まで離して計算することを可能にした。

これにより坂本らが確認できなかった、長距離での L₁₂ クラスタと溶質原子単体の相互作用を調べる事が可能であると考察し、計算を行った。

3.2.2 溶質原子 Y を導入したモデル

VASP を用いた第一原理計算では周期的境界条件を考えて計算を行う。つまり、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。また、積層欠陥部には L₁₂ クラスタが存在し、他の溶質原子との相互作用を求める。そのためには L₁₂ クラスタ同士が影響を及ぼさないだけの距離をとる必要がある。同時に、溶質原子との相互作用を考慮する L₁₂ クラスタ以外のクラスタからの影響を受けないようにする必要がある。

以上の要因から、本研究では L₁₂ クラスタ同士が 20 層離れている、24 層の slab モデルを用いる。また、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。

図 3.1 に示すスラブモデルに溶質原子 Y を挿入し系全体のエネルギーを求めた。このモデル群は L₁₂ クラスタから 1 層ずつ離して溶質原子 Y を挿入している。また、図 2.2 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。

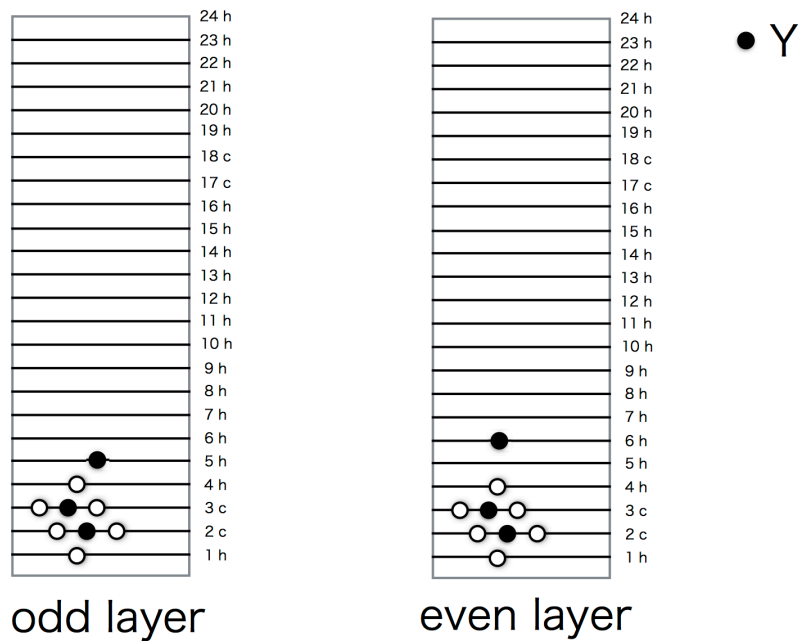


図 3.1: L_{12} クラスターと溶質原子 Y の相互作用を調べるために作成した Mg 結晶 24 層のスラブモデル.

3.2.3 単体の溶質原子を 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. 溶質原子は Zn と Y の 2 種類の原子である. 今回の研究では Y の単原子でしかおこなっていない. 図 2.4 より, 過去坂本らの行なった研究において, Zn, Y の 2 種類の溶質原子を 18 層の Mg モデルを用いて比較した結果, 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かった [2]. したがって本研究では, 坂本らによって結果が顕著に表れていた溶質原子 Y を, 24 層の Mg モデルの L_{12} クラスターから 1 層ずつ離して, 第一原理計算をおこなった.

第4章 結果および考察

4.1 溶質原子 Y を導入したモデル

4.1.1 C 層に溶質原子 Y 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.

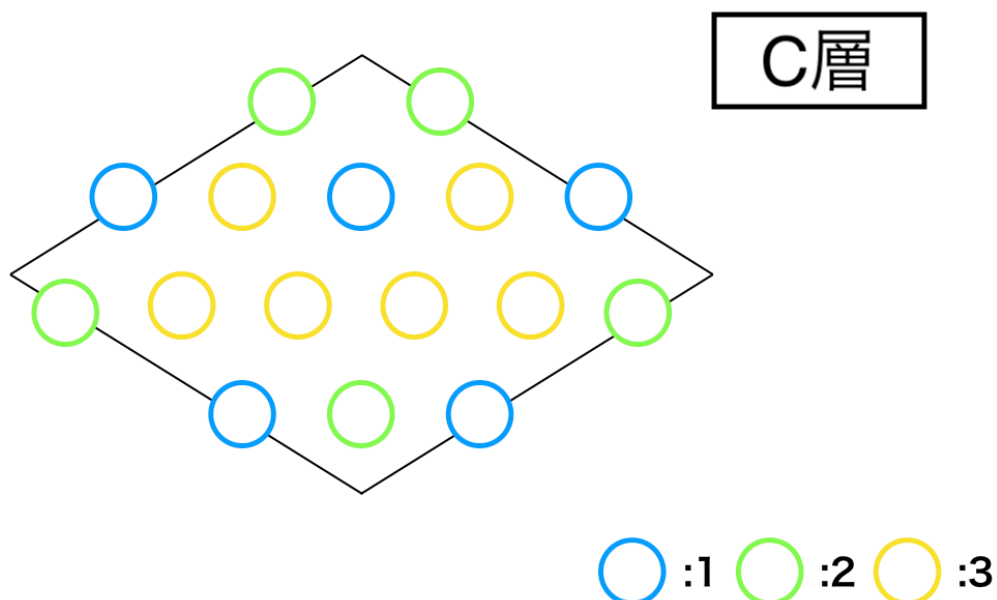


図 4.1: C 層の第 1,2,3 近接位置を表した模式図.

表 4.1: C 層の第 1,2,3 近接距離に溶質原子 Y 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	-491.181044	-491.233946	-491.323573	-491.346608	-491.336245
第 2 近接距離	-491.246519	-491.276757	-491.344308	-491.341254	-491.324538
第 3 近接距離	-491.178866	-491.297490	-491.347880	-491.349069	-491.323478

4.1.2 A 層に溶質原子 Y を導入した時のエネルギー

$L1_2$ クラスタから 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 近接距離に溶質原子 Y を挿入したモデルのエネルギーを表している.

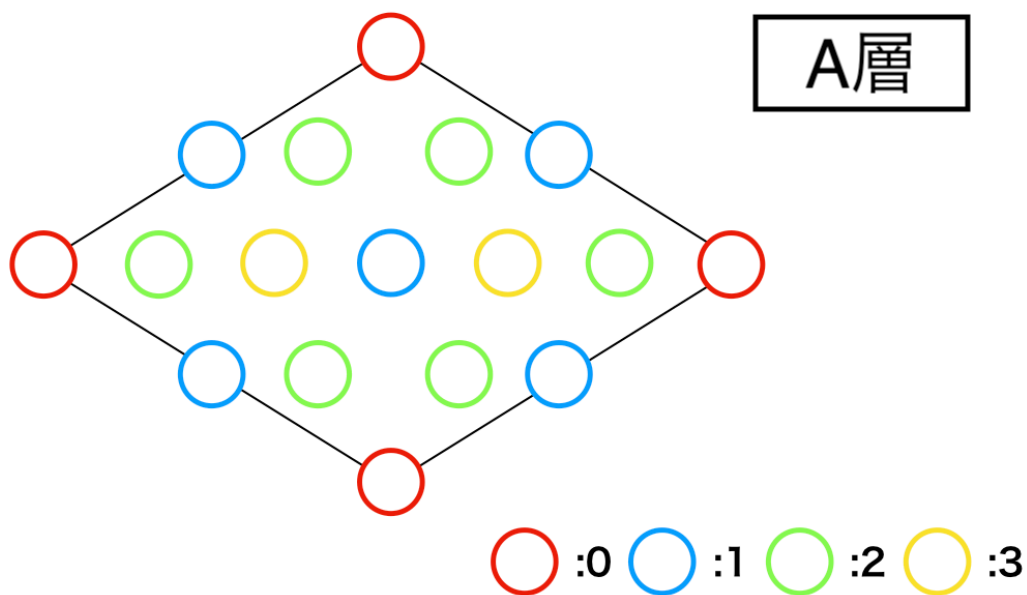


図 4.2: A 層の第 0,1,2,3 近接位置を表した模式図.

表 4.2: A 層の第 0,1,2,3 近接距離に溶質原子 Y 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	-491.236156	-491.292972	-491.325908	-491.345711	-491.348460
第 1 近接距離	-491.222360	-491.308524	-491.338285	-491.334475	-491.330830
第 2 近接距離	-491.222360	-491.321955	-491.359369	-491.340545	-491.334595
第 3 近接距離	-491.191938	-491.343976	-491.358417	-491.335197	-491.345812

4.1.3 L₁₂ クラスタと溶質原子 Y の 0 から 3 近接位置における長距離相互作用

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 の各点は各近接位置を示している。このグラフは L₁₂ クラスタと溶質原子 Y 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 6 層離れた位置で最低値となり、7-9 層にかけて増加し、9 層から単調に減少している。

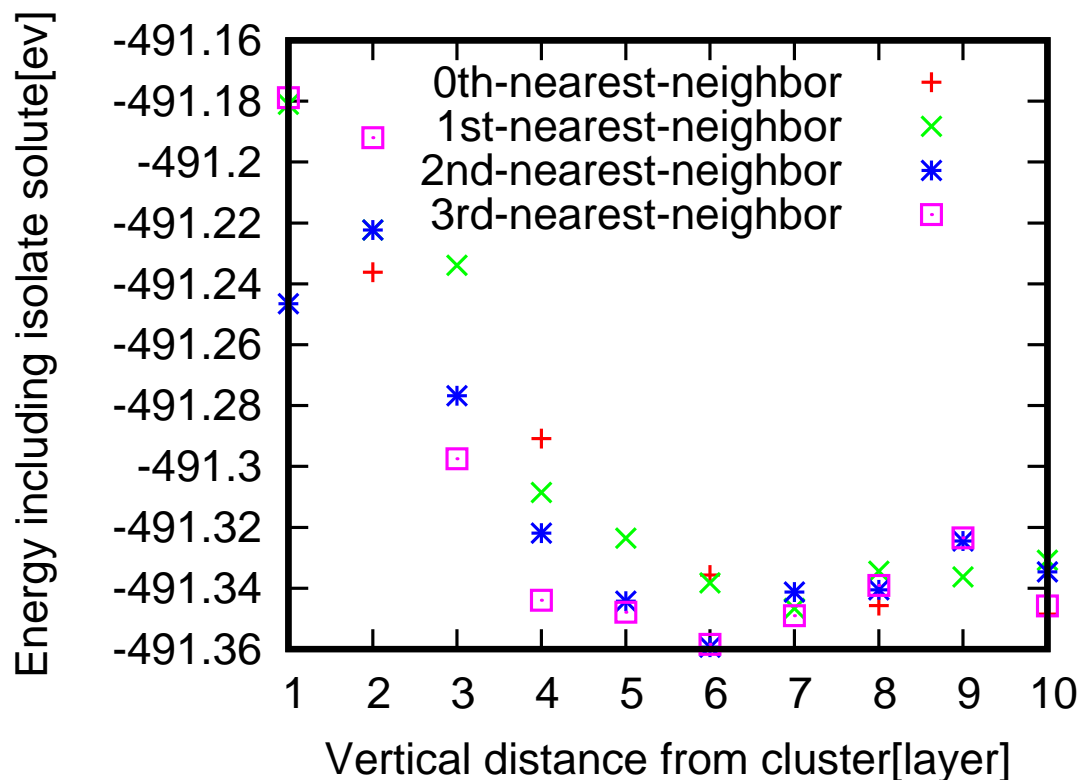


図 4.3: L₁₂ クラスタと溶質原子 Y の距離によるエネルギー変化。

4.2 L1₂ クラスタと溶質原子単体の長距離相互作用

表 4.3に L1₂ 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 4.4のグラフは, 24 層 Mg 結晶における L1₂ 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。結果として最安定のエネルギーを結んだ線は第 6 層において最低値を示し, その後上昇しているが, 最低値から増大した差は 0.02ev 程度である。

表 4.3: 24 層 hcp-Mg 結晶に単体溶質原子 Y 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]	-491.246519	-491.236156	-491.297490	-491.343976	-491.347880
	第 6 層	第 7 層	第 8 層	第 9 層	第 10 層
エネルギー値 [eV]	-491.359369	-491.349069	-491.345711	-491.336245	-491.348460

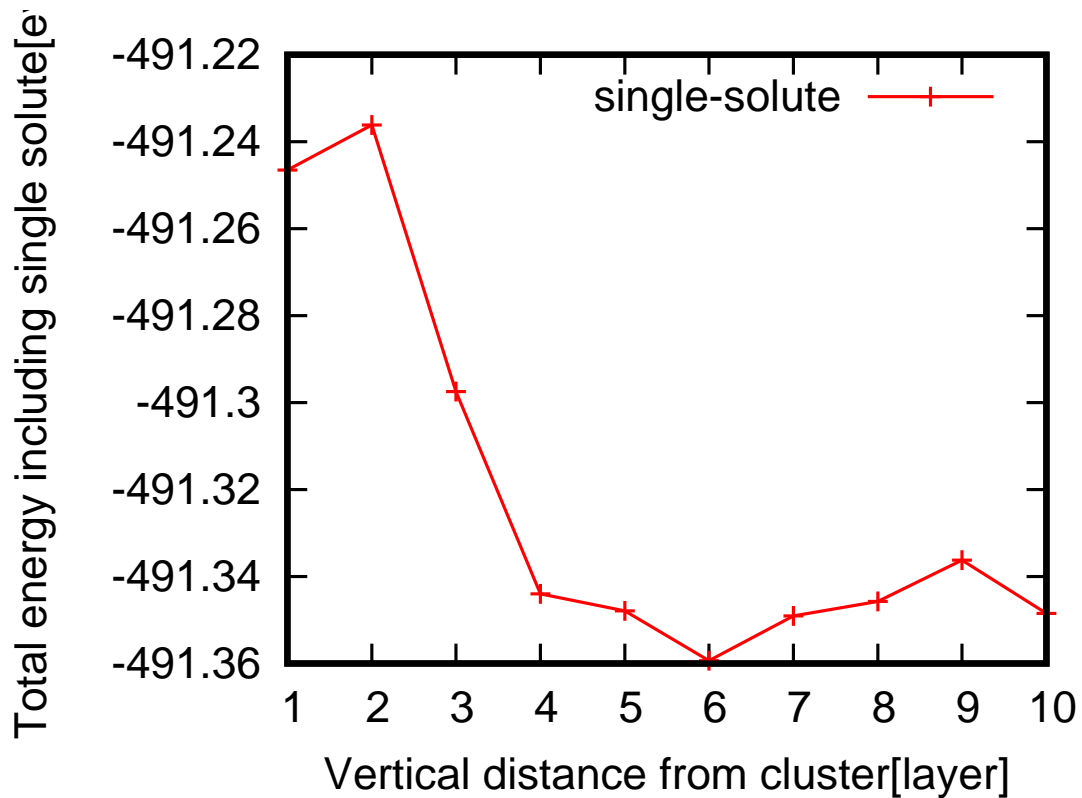


図 4.4: 図 3.1のモデル群の系全体のエネルギーをまとめたグラフ。

4.2.1 L1₂ クラスタと溶質原子単体, スモールクラスタの 長距離相互作用比較

図 4.5は森下が行ったスモールクラスタとの相互作用の計算結果と、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並べて表示している。緑線がスモールクラスタについての計算，黒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 4.5から, 単体溶質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。これらの計算結果により, スモールクラスタ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, スモールクラスタという構造を導入した事が要因となると示された。

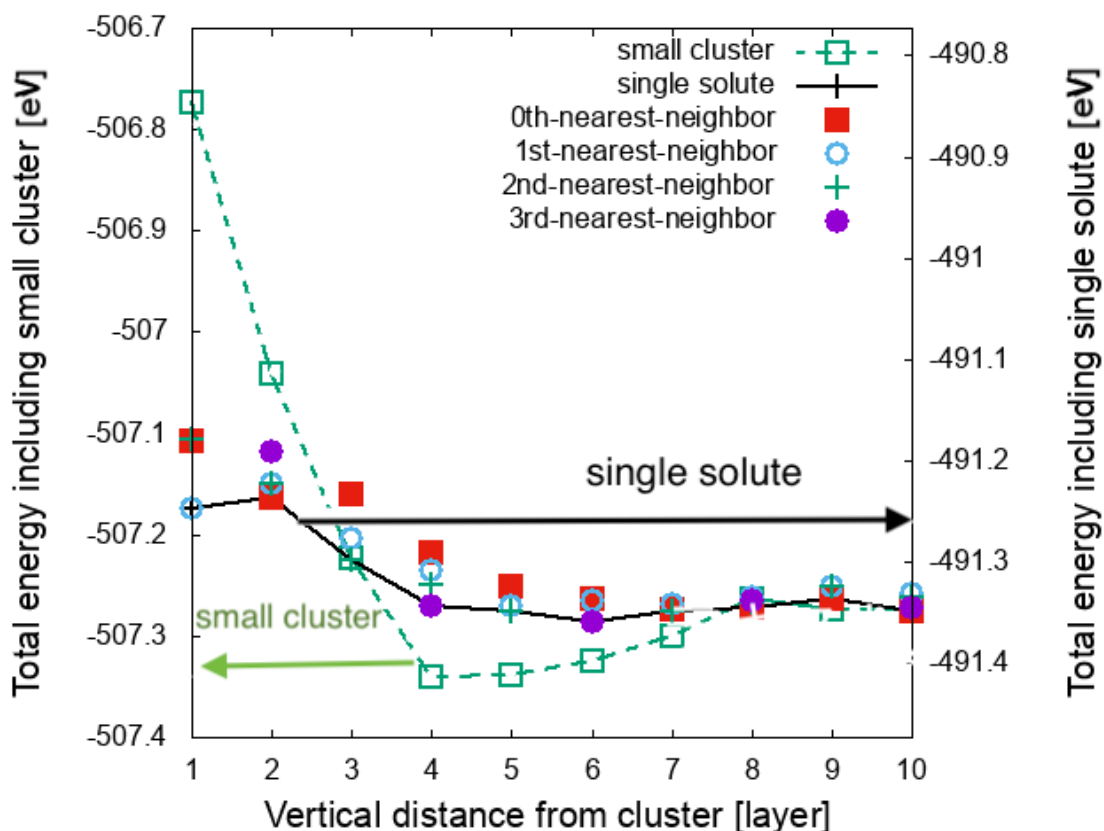


図 4.5: L1₂ クラスタと, スモールクラスタ及び溶質原子との相互作用についての計算結果を同時に表示したグラフ。緑線, 黒線がそれぞれスモールクラスタ, 溶質原子単体との相互作用エネルギーを表している。

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、「L₁₂クラスターと溶質原子の相互作用」について第一原理計算をおこない、溶質原子が中距離安定を示す可能性を検証した。

過去に坂本らがおこなった、18層Mgモデルにおける「L₁₂クラスターと溶質原子単体の相互作用」を、24層Mgモデルに置き換えて取り組んだ。L₁₂クラスターと溶質原子Yの層間距離と系全体のエネルギー変化は第6層において最低値を示している。その後、第9層まで上昇しているが、第10層から減少している。最低値から増大したエネルギー差は0.02eV程度であった。

一方で森下の取り組んだ、「L₁₂クラスターとスモールクラスターの相互作用」の層間距離と系全体のエネルギー変化は、第4-5層離れた位置まで単調減少を続けて最低値をとり、第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。最低値から増大したエネルギー差は0.08eV程度であった [7]。

以上の結果から、スモールクラスターのエネルギー差は溶質原子単体の結果よりも、明らかに大きな変化となっている。そのため孤立した溶質原子では中距離の相互作用は認められず、本研究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ていると考察する。この結論は、モデルの積層サイズが過去の結果と違いを生む要因ではない事を表している。同時に、森下の「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ー単位での拡散を考慮した事が要因となり起こっている」という予想を大きく支持するものとなった [7]。

ここまでの考察を踏まえて、森下が提案したシナリオを以下に示す。

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。

本研究は「溶質原子が単体で中距離において安定する」という仮説を棄却するものとなった。よってシナリオ4の過程,「中距離に集まってスモールクラスターを形成する」という項目を大きく肯定することができた。一方で時間の制約から、ペアでの長距離層の計算には取り組んでいないため「溶質原子がペアで中距離において安定する」という仮説を棄却することはできていない。そのため、森下の提案した「溶質原子が中距離に集まってスモールクラスターを形成し安定する」という仮説を完全に支持するものではない。

これらの結果を踏まえて、今後の課題は取り組む事のできなかった,「 L_1_2 クラスターと溶質原子ペアの相互作用」を長距離の Mg モデルにおいて検証する必要がある。また、森下が取り組んだ研究「スモールクラスターの拡散法」において、スモールクラスター単体での拡散法は明らかにはなっていない [7]。そのため、「積層欠陥層から掃き出された溶質原子が個々に拡散する」という森下の提案したシナリオの正確さを高めるためにも、スモールクラスターの拡散法においてさらに追求を行う必要があると考察する。

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] M. Kiyohara, Y. Sakamoto, T. Yoshioka, S. Morishita, and S. R. Nishitani: proceedings of PRICM9, (Kyoto, 2016), pp.805-6.
- [6] VASP ホームページ, <https://www.vasp.at>, accessed on 2018.1.15.
- [7] 森下 慎也: 「Mg-Zn-Y 系合金の LPSO 構造における $L1_2$ クラスターとスモールクラスター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).
- [8] 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、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お助言を頂いた関西学院大学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。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。