

理工学部

2020年3月

卒業論文

LPSO-Mgにおけるスモールクラスターの  
高精度再計算

27015482 岡本 雄大

(情報科学科)

## 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。Mg は実用金属の中で最も軽量である。しかし、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 構造を持つ 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。

Mg 系合金において、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実験的に観察されている。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証を行なっている。

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、第一原理計算を用いた検証を行っている。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。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。しかし、その計算精度の低さに疑いが生まれ、計算精度の高い条件で再計算が必要となった。

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」を再検証するために、より計算精度の高い条件設定を行い、第一原理計算を行なった。その結果、 $L1_2$  クラスターとスモールクラスターの相互作用エネルギーは中距離で溶質原子が安定化しており、過去の研究を支持する裏付けとなった。

# 目次

<b>第1章</b>	<b>序論</b>	<b>4</b>
1.1	背景 . . . . .	4
1.2	目的 . . . . .	5
<b>第2章</b>	<b>過去の研究</b>	<b>6</b>
2.1	LPSO 構造 . . . . .	6
2.2	過去のシナリオ . . . . .	7
2.3	溶質原子単体と $L1_2$ クラスターの相互作用 . . . . .	8
2.4	スモールクラスターの導入 . . . . .	10
2.5	修正された過去のシナリオ . . . . .	11
<b>第3章</b>	<b>手法</b>	<b>12</b>
3.1	第一原理計算 . . . . .	12
3.1.1	VASP . . . . .	12
3.1.2	length parameter . . . . .	12
3.1.3	length の変更 . . . . .	13
3.2	計算モデル . . . . .	14
3.2.1	スモールクラスター . . . . .	14
3.2.2	スモールクラスターを導入したモデル . . . . .	15
<b>第4章</b>	<b>結果および考察</b>	<b>17</b>
4.1	KPOINTS の検討 . . . . .	17
4.2	高精度再計算 . . . . .	18
4.2.1	C 層にスモールクラスターを導入した時のエネルギー . . . . .	18
4.2.2	A 層にスモールクラスターを導入した時のエネルギー . . . . .	19

4.2.3	高精度計算における $L_{1_2}$ クラスタースモールクラスタースの相互作用	20
4.2.4	$L_{1_2}$ クラスタースモールクラスタースの相互作用の比較 . . . . .	20
4.3	本研究で支持されたシナリオ . . . . .	21
<b>第 5 章</b>	<b>総括</b>	<b>22</b>

# 目 次

2.1	hcp 構造の積層欠陥の様子を表した模式図. . . . .	6
2.2	坂本らが考案した 2 つの LPSO 構造形成シナリオの模式図. . . . .	7
2.3	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. . . . .	8
2.4	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. . . . .	9
2.5	Zn 単体を溶質原子として配置したモデルの計算結果. . . . .	9
2.6	Y 単体を溶質原子として配置したモデルの計算結果. . . . .	10
2.7	$L1_2$ クラスターとスモールクラスターの計算結果. . . . .	11
3.1	六ヶ所村にあるスーパーコンピュータでの計算. . . . .	13
3.2	構造緩和による $L1_2$ クラスターの分割. . . . .	14
3.3	スモールクラスターの分割法. . . . .	15
3.4	$L1_2$ クラスターとスモールクラスターを導入したモデル. . . . .	16
4.1	KPOINTS の数値を変更したエネルギー値の変化. . . . .	17
4.2	C 層の第 0,1,2,3 近接位置を表した模式図. . . . .	18
4.3	A 層の第 0,1,2,3 近接位置を表した模式図. . . . .	19
4.4	length=100 におけるエネルギー変化. . . . .	20
4.5	length=50 と length=100 におけるエネルギー変化の比較. . . . .	21

# 表 目 次

3.1	length=50,100,150,200 における mesh の比較. . . . .	13
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. . . . .	18
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. . . . .	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」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化を示す可能性を見出した [5]. しかし,西谷から計算精度について指摘を受けた [6]. よって,本研究では計算精度を確認し,精度の高い条件で再計算を行い,結果を検討することを目的とする.

## 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 [5]。

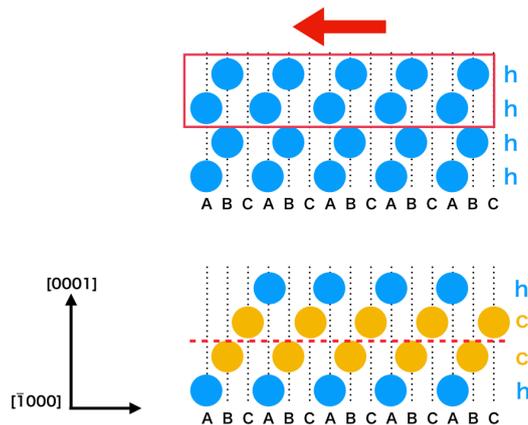


図 2.1: hcp 構造の積層欠陥の様子を表した模式図. 青丸は hcp 構造, 橙丸は fcc 構造を示している. また赤の破線は積層欠陥部を示している [5].

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 2.2 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。

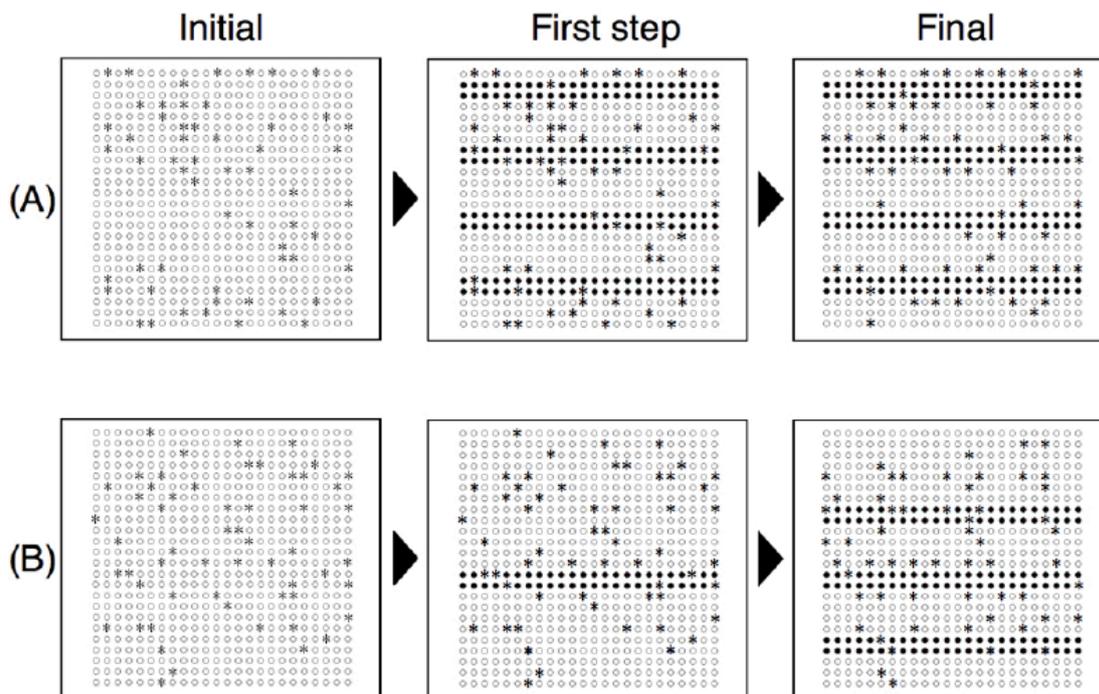


図 2.2: 坂本らが考案した 2 つの LPSO 構造形成シナリオを表している。(A) は積層欠陥先導型、(B) は溶質原子先導型のシナリオを表している [5].

### 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 2.3 は、 $L1_2$  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 2.4 に示す。グラフに使用されている配色は図 2.3 で示す近接位置に対応している [2].

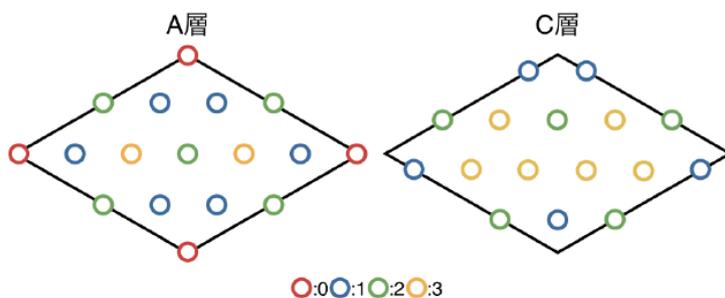


図 2.3: 坂本らが作成した MgZnY 結晶モデルの (0001) 面である A 層と C 層の模式図. クラスターの中心は菱型の角であり、赤、青、緑、黄の丸はそれぞれクラスターからの第 0,1,2,3 近接距離の原子を表している [2].

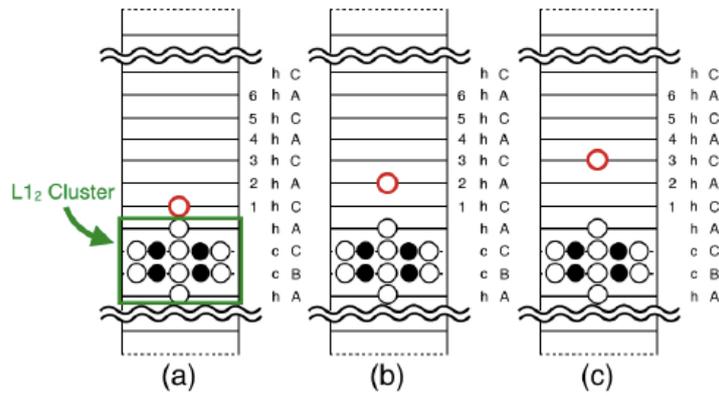


図 2.4: 坂本らが  $L_{12}$  クラスターと溶質原子単体の相互作用を検証するために作成したモデルの模式図. 白丸と黒丸はそれぞれ Zn, Y を表しており, 赤丸は  $L_{12}$  クラスターを形成しない孤立した溶質原子である. 黒の破線は積層欠陥部である. 赤丸の位置を  $L_{12}$  クラスターから 1 層ずつ遠ざけながらその位置に Zn あるいは Y を挿入する [2].

Zn, Y を挿入した計算結果のグラフをそれぞれ図 2.5, 図 2.6 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].

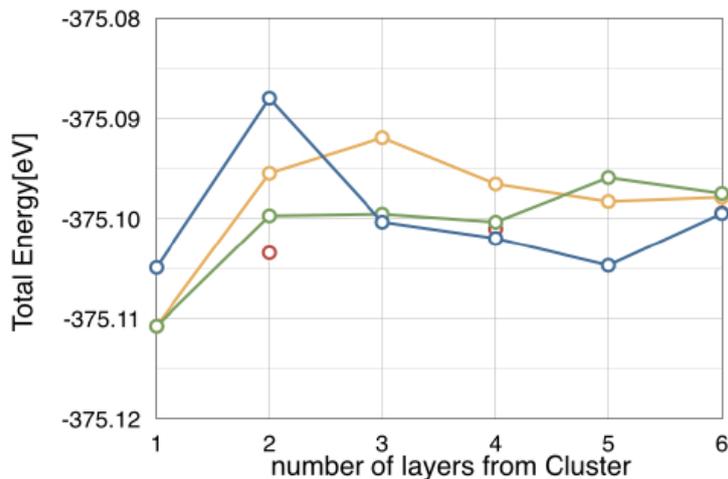


図 2.5: Zn を孤立した溶質原子として,  $L_{12}$  クラスターから 1 層ずつ遠ざけて配置したモデルの計算結果 [2].

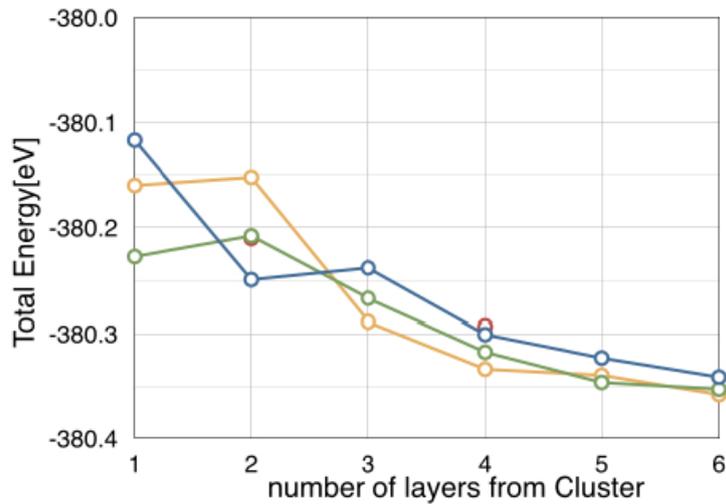


図 2.6: Y を孤立した溶質原子として,  $L_{1_2}$  クラスタから 1 層ずつ遠ざけて配置したモデルの計算結果 [2].

## 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  $L_{1_2}$  クラスタ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集合であるスモールクラスタを仮定し, 第一原理計算により  $L_{1_2}$  クラスタとの相互作用エネルギーを求めた [5]. 図 ?? に  $L_{1_2}$  クラスタから 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  $L_{1_2}$  クラスタ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 [5].

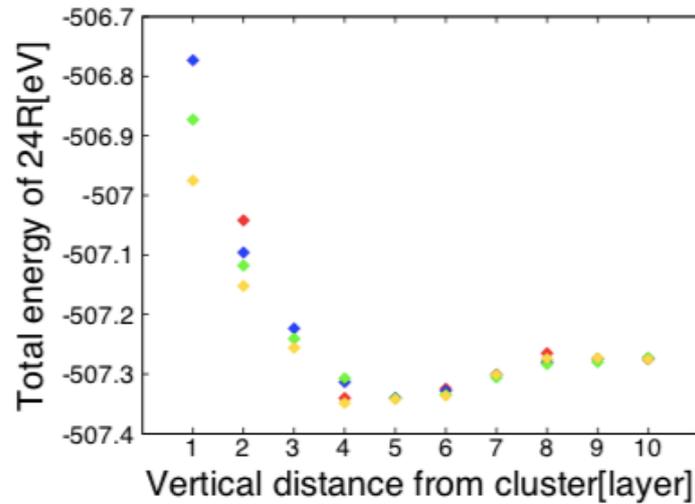


図 2.7:  $L_{12}$  クラスターストスモールクラスタの距離によるエネルギー変化 [5].

## 2.5 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。[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  $L_{12}$  クラスタースト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 [5].

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

第一原理計算とは、量子力学のシュレディンガー方程式を解き、原子の種類だけから電子構造を求め、コンピュータを使い様々な物性を予測する計算である。第一原理計算は、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。[7]

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。

### 3.1.2 length parameter

VASPではk-点を設定する KPOINTS ファイルで auto と指定すると length(=50,100,150,200 など) で適当に k-点を生成してくれる。fcc の  $1 \times 1 \times 1$  のユニットセル4原子のモデルで自動生成すると k-点は  $k_x, k_y, k_z$  方向に均等に図中に示した数  $(n_{k_x}, n_{k_y}, n_{k_z})$  に分割した mesh を生成する [6]。実際に第一原理計算にで扱った output ファイルの中の IBZKPT (計算に使用した k 点の詳細データ) を表 3.1 にまとめた。図 3.1 は青森県の六ヶ所村にあるスーパー

コンピュータで、length(=50,100,150,200) の node 数 16 における計算時間を表している。length=50 のところでは、実計算時間は 2606.668sec(0.7hrs) であったが、 $k$  点の数が多くなるほど、計算時間の差が大きくなっている。

表 3.1: length=50,100,150,200 における mesh の比較.

	length=50	length=100	length=150	length=200
ganerate k-points	$5 \times 5 \times 1$	$10 \times 10 \times 2$	$16 \times 16 \times 3$	$21 \times 21 \times 3$
IBZKPT(k-点数)	9	62	146	352

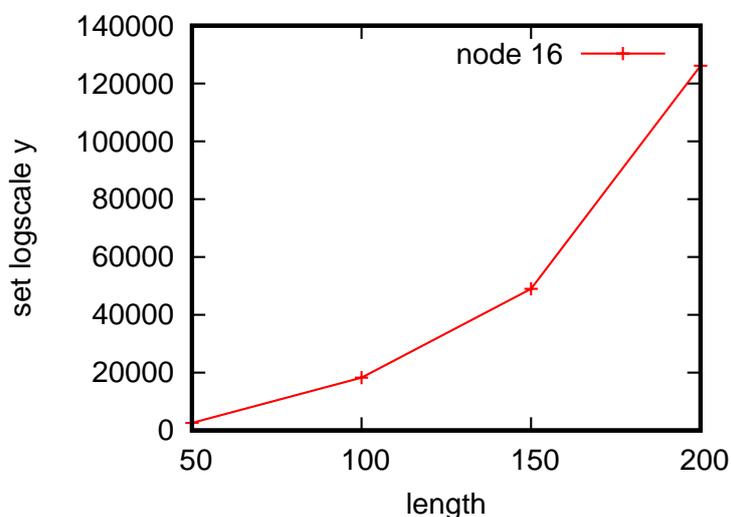


図 3.1: 六ヶ所村にあるスーパーコンピュータを使用した計算時間

### 3.1.3 length の変更

本研究では、森下の研究で行われた  $L1_2$  クラスタとスモールクラスタの相互作用エネルギー計算を第一原理計算ソフト VASP を用いて行う。森下の計算では length=50 という最低限の精度で行われていたため、本研究では length=100 の精度の高い計算条件で第一原理計算をおこなった。

## 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、森下は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 [5].

### 3.2.1 スモールクラスター

清原らは hcp 構造に  $L_{12}$  クラスターを導入し、構造緩和をおこなうと、図 3.2 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る [8]. スモールクラスター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、 $L_{12}$  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.

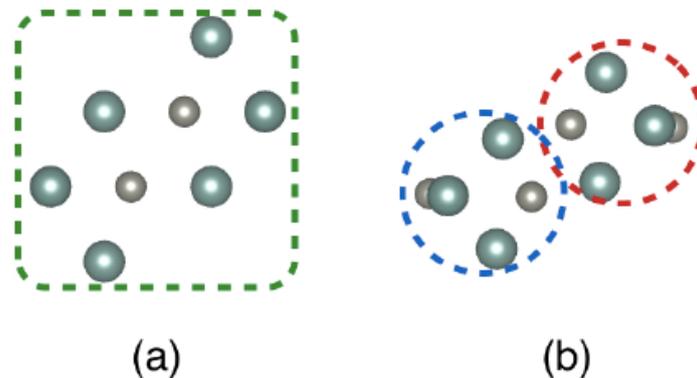


図 3.2: (a) は構造緩和前の  $L_{12}$  クラスター、(b) は構造緩和後の  $L_{12}$  クラスターを示す。構造緩和後は 2 色の破線の丸で囲まれた小さな 2 つのクラスターに分割されている [2].

そこで、森下は図 3.3 の (a),(b) のように、 $L_{12}$  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  $-131.974\text{eV}$ ,  $-131.730\text{eV}$  となった。上下方向に分割した (a) のエネルギーが  $0.2\text{eV}$  程度低く、(a) の方が Mg 結晶内においてより安定化する事を示している [5]. よって、本研究でも (a) をスモールクラスターとして計算をおこなった.

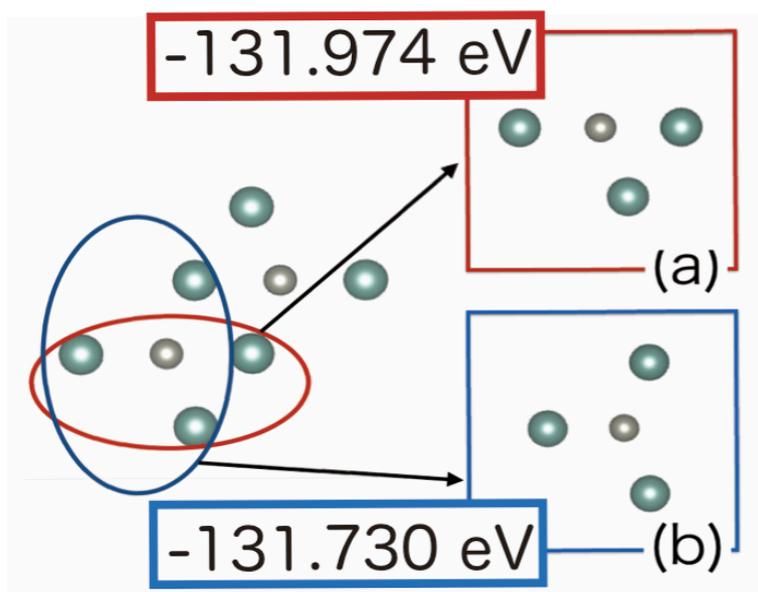


図 3.3: (a) は上下分割した  $L_{12}$  クラスターの下部分, (b) は左右分割された  $L_{12}$  クラスターの左部分の構造である [5].

### 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 3.3 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、本研究でも森下と同様に、 $L_{12}$  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 3.4 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 [5].

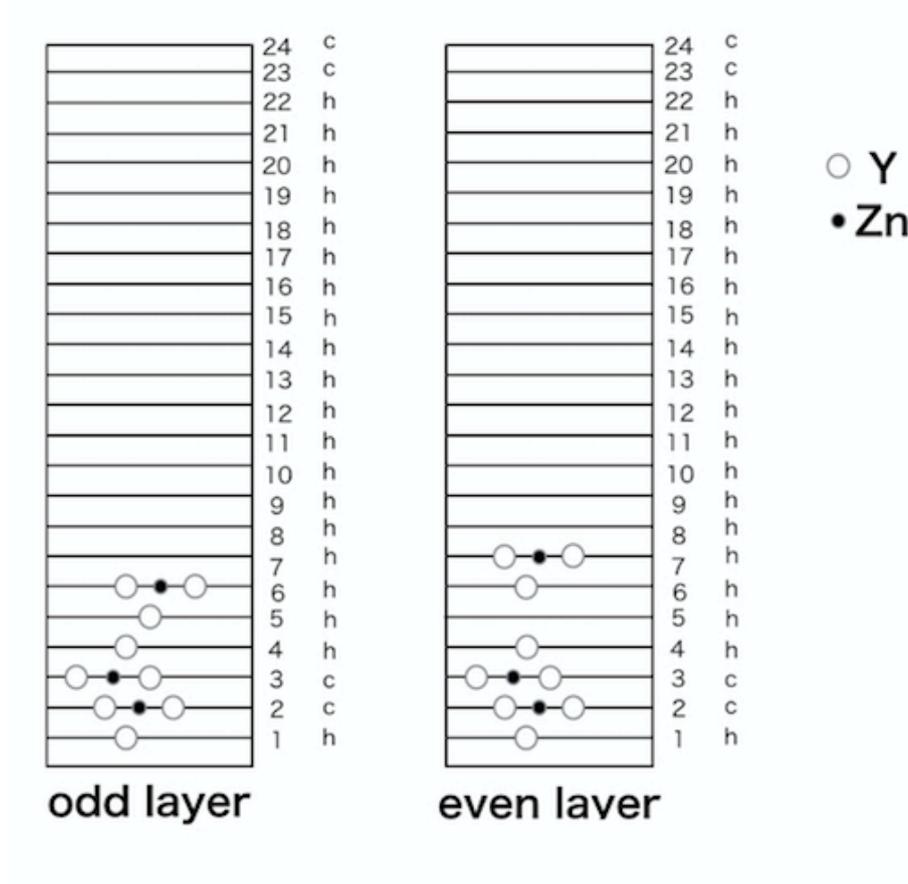


図 3.4:  $L1_2$  クラスターとスモールクラスターの相互作用を調べるために作成したスラブモデル [5].

## 第4章 結果および考察

### 4.1 KPOINTSの検討

森下の計算では，時間の制約から，高精度の計算ではなく length=50 という最低限の精度で計算が行なわれていた．そこでスモールクラスターを使用したモデルの一部分の計算を KPOINTS における length の値を 50 から 200 まで変更して計算を行い，結果を図 4.1 に示した．

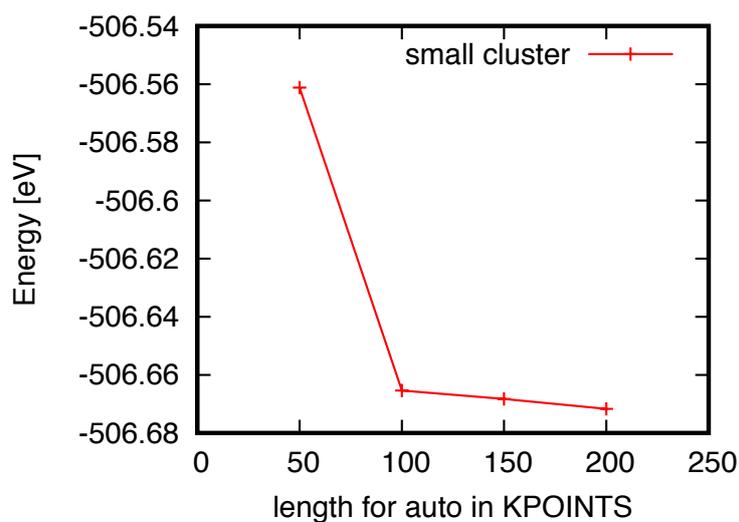


図 4.1: KPOINTS の数値を変更した  $L1_2$  クラスターとスモールクラスターの相互作用におけるエネルギー値．

length=100 から 200 の間の計算では数値が 0.01eV 以下で収束しているのに対し，length=50 での計算では収束部分より 0.1eV 大きな差が存在した．よって，本研究では length=100 の高精度で再計算をおこなった．

## 4.2 高精度再計算

### 4.2.1 C層にスモールクラスターを導入した時のエネルギー

$L1_2$  クラスターから 1,3,5,7,9 層離れた層は C 層の原子配置であり, 図 4.2 で示す配置となっている. 図 4.2 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.

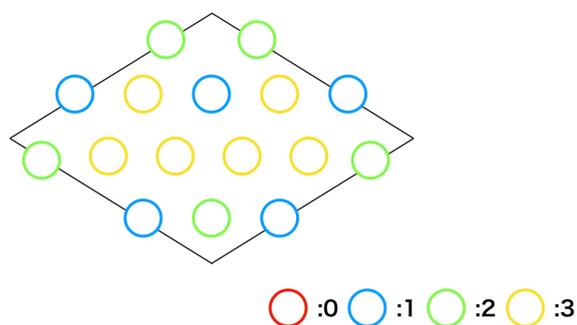


図 4.2: C 層の第 0,1,2,3 近接位置を表した模式図.

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].

	KPOINTS	第 1 層	第 3 層	第 5 層	第 7 層	第 9 層
第 1 近接距離	length=50	-506.773098	-507.223404	-507.339844	-507.300403	-507.274385
	length=100	-506.875880	-507.321881	-507.451934	-507.418851	-507.389705
	差	0.102782	0.098477	0.079312	0.118448	0.115320
第 2 近接距離	length=50	-506.872873	-507.240530	-507.340992	-507.305620	-507.279716
	length=100	-506.962623	-507.335440	-507.451572	-507.419695	-507.394534
	差	0.089750	0.094910	0.110580	0.114075	0.114818
第 3 近接距離	length=50	-506.975043	-507.255849	-507.342078	-507.300835	-507.273358
	length=100	-507.074507	-507.351908	-507.452467	-507.417873	-507.384927
	差	0.099464	0.096059	0.110389	0.117038	0.111569

## 4.2.2 A層にスモールクラスターを導入した時のエネルギー

$L_{12}$  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 4.3 で示す配置となっている. 図 4.3 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.

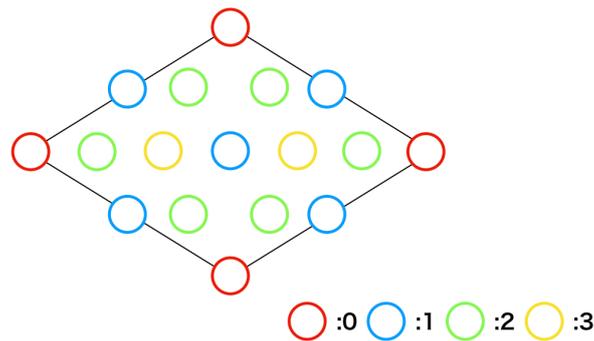


図 4.3: A 層の第 0,1,2,3 近接位置を表した模式図.

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].

	KPOINTS	第 2 層	第 4 層	第 6 層	第 8 層	第 10 層
第 0 近接距離	length=50	-507.041788	-507.340218	-507.324580	-507.264994	-507.274057
	length=100	-507.147750	-507.455207	-507.443279	-507.393352	-507.392319
	差	0.105962	0.114989	0.118699	0.128358	0.118262
第 1 近接距離	length=50	-507.095924	-507.313473	-507.327796	-507.279462	-507.274801
	length=100	-507.183893	-507.419156	-507.350493	-507.392782	-507.388359
	差	0.087969	0.105683	0.022697	0.11332	0.113558
第 2 近接距離	length=50	-507.117741	-507.307283	-507.334387	-507.283037	-507.272749
	length=100	-507.207550	-507.411489	-507.450641	-507.393519	-507.385657
	差	0.089809	0.104206	0.116254	0.110482	0.112908
第 3 近接距離	length=50	-507.152164	-507.348526	-507.336189	-507.273986	-507.275103
	length=100	-507.242145	-507.448828	-507.454422	-507.394114	-507.372287
	差	0.089981	0.100302	0.118233	0.120128	0.097184

### 4.2.3 高精度計算における $L1_2$ クラスターストスモールクラスタースの相互作用

図 4.4は表 4.1と表 4.2の length=100 のエネルギー値をまとめたグラフである．このグラフは  $L1_2$  クラスターストスモールクラスタース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  $L1_2$  クラスタース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．

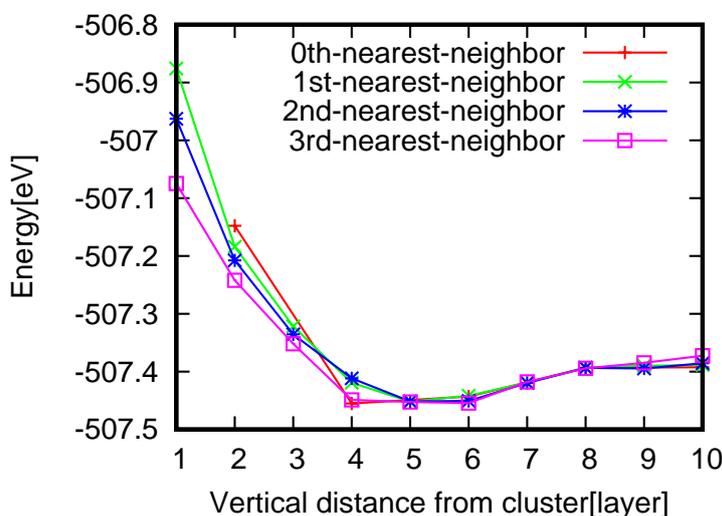


図 4.4: length=100 におけるエネルギー変化．

### 4.2.4 $L1_2$ クラスターストスモールクラスタースの相互作用の比較

図 4.5は length=50 における計算と length=100 における計算の比較を行なったグラフである．エネルギー値は表 4.1と表 4.2から全ての層で length=100 の方が length=50 に比べて約 0.1eV 数値が低くなった．また length=50 と length=100 の場合どちらも，エネルギー値は 1-4 層で単調に減少し，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かった．よって，森下の研究における  $L1_2$  クラスターストスモールクラスタースの相互作用エネルギーの中距離安定化を支持する結果となった．

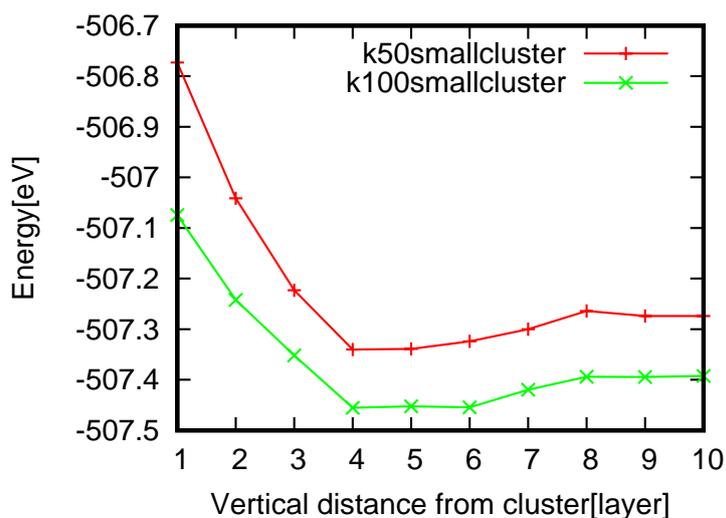


図 4.5: length=50 と length=100 におけるエネルギー変化の比較.

### 4.3 本研究で支持されたシナリオ

前節までの考察結果を踏まえて、森下らが提案したシナリオを以下のように支持した.

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.

本研究では、主に 4 におけるシナリオについての再検証をおこなっている.  $L1_2$  クラスターとスモールクラスターの相互作用エネルギーは中距離で安定しており、過去のシナリオを支持する結果となった. 森下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 [5].

## 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、森下が取り組んだ「L1<sub>2</sub>クラスターとスモールクラスターの相互作用」の計算精度の変更後、第一原理計算の再計算をおこない、L1<sub>2</sub>クラスターとスモールクラスターの相互作用エネルギーの中距離安定化を示す可能性を再検証した。

「L1<sub>2</sub>クラスターとスモールクラスターの相互作用」の再計算では、24層Mg結晶中におけるL1<sub>2</sub>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を計算した。エネルギー値はlength=50の時と比べlength=100では約0.1eV低い数値となった。また、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L1<sub>2</sub>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。length=50とlength=100の時はどちらも同じエネルギー変化を見せた。よって、森下の提案した、L1<sub>2</sub>クラスターとスモールクラスターの相互作用エネルギーの中距離安定化を支持する結果となった。

ここまでの考察を踏まえて、森下ら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。

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記載されている。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、森下らは溶質原子は個々に拡散するという予想を立てている [5]。

これらの結果を踏まえて、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位での拡散法は明らかにはなっていない [5]. 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] 森下慎也: 「Mg-Zn-Y 系の LPSO 構造における  $L1_2$  cluster 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, 2018).
- [6] S. Nishitani, K. Ohsawa and Y. Yamamoto: 軽金属, **69** (2019), 518.
- [7] VASP ホームページ, <https://www.vasp.at>, accessed on 2018.1.15.
- [8] M. Kiyohara, Y. Sakamoto, T. Yoshioka, S. Morishita, and S. R. Nishitani: proceedings of PRICM9, (Kyoto, 2016), pp.805-6.
- [9] H. Okuda, M. Yamasaki, Y. Kawamura, M. Tabuchi, and H. Kimizuka: Scientific Reports, **5** (2015), 14186.

# 謝辞

本研究の遂行にあたり，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，西谷研究室の先輩ある日山さん，並びに同輩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。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。