

LPSO 形成シナリオの第一原理計算による検証

関西学院大学理工学部 西谷滋人

1. 目的

LPSO 構造のような長周期構造がなぜ安定してできるのかは不明である。我々は、LPSO 構造の形成シナリオをいくつかつくり、その律速過程について第一原理計算によって検証してきた[1]。今年度は、Mg-Zn-Y 系において積層欠陥に対する溶質原子の影響に対するモデルをたて計算を行った。

2. 計算方法

第一原理計算には平面波基底の擬ポテンシャル法を実装した Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) を用いた[2]。交換相関相互作用には GGA-PBE[3] を、擬ポテンシャルには PAW (Projector Augmented Wave) 法を用いた[4]。全ての計算においてエネルギーの収束条件は 10^{-5} eV、力の収束条件は 0.02 eV/Å² を用いた。

3. 結果および考察

素朴なシナリオとして、

- A. 積層欠陥が周期的に導入された後に、Y, Zn が積層欠陥周囲に濃化する (積層欠陥先行型)、
 - B. Y, Zn が規則的に配列した後に、積層欠陥が周期的に導入される (溶質原子規則化先行型)
- が考えられる。この様子を図 1 に示した。

溶質原子の規則化についていくつかのモデルで検討を行った。まず Y と Zn は孤立して存在するよりも、Mg の (0001) 同一面内にペアとなって存在する方が安定である。これは、原子半径の大小ペアによってひずみを効率的に緩和できるためと考えられる。この溶質原子ペアが中距離の規則化を起こすかどうかを第一原理計算で検証した。これには、いくつかの配置を作り、エネルギー計算をおこなった。その結果は中距離秩序を形成するようなエネルギーの落ち込みは観測されず、ペアはお互いを近づけるほど安定化することが分かった。

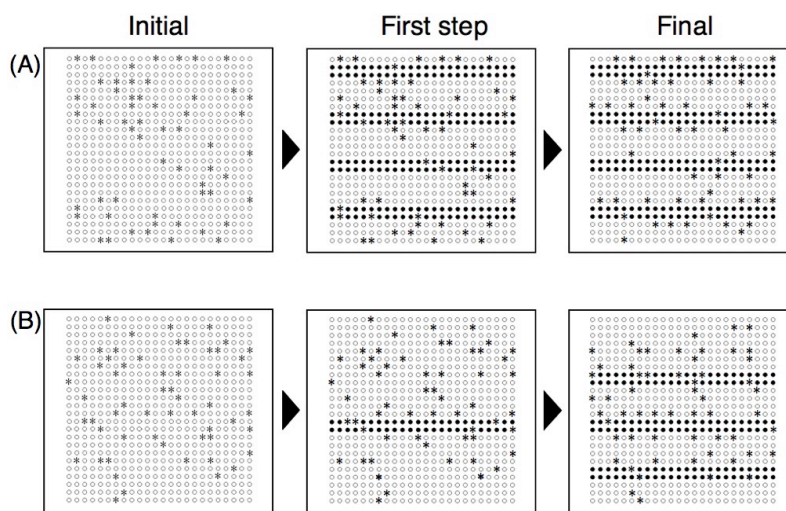


図 1 : (A) 積層欠陥先行型シナリオ, および (B) 溶質原子規則化先行型シナリオ.

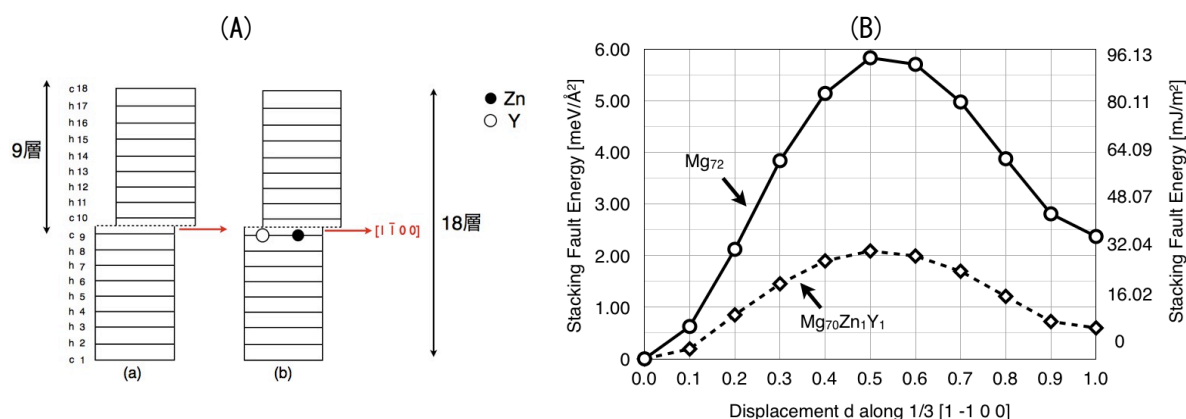


図 2 : (A) 積層欠陥導入にともなう変位モデルの模式図. Zn, Y 原子は積層欠陥部に配置している. (B) 変位に伴うエネルギー変化. $d=1.0$ が積層欠陥が完全にいった cubic 配置を意味している.

一方、積層欠陥の導入に関しては、溶質原子が大きく影響している。これは以下のようなモデルによって確かめられた。図 2 (A) に示したように、積層欠陥同士の相互作用を抑える為に 2H 構造を $2 \times 2 \times 9$ に拡張し、c 軸方向に 18 層とったモデル (72 原子) を用いた。Zn, Y は 2H-Mg の 9 層目に配置した。pure な Mg と Zn, Y を導入した Mg 合金のそれぞれの 10~18 層目の原子を $[1-100]$ 方向に少しずつずらして、cubic サイトが生成されるまでのエネルギー変化を計算した。

pure な Mg と Zn, Y を導入した Mg 合金のエネルギー変化を図 2 (B) に示した。基準は変位 0 のエネルギーに取っている。最終状態の $d=1.0$ が cubic サイトの生成された状態である。pure Mg では、エネルギー変化のピーク位置に対応する積層欠陥生成の活性化エネルギーは約 100 mJ/m^2 となっている。積層欠陥部にある 4 原子のうち 2 原子を Zn, Y に置換したモデルでは、その値は約 30 mJ/m^2 まで小さくなっている。この結果から、Zn-Y ペアが存在すると積層欠陥が生じやすくなることがわかった。

4. まとめ

もう一つの有力なシナリオに、Al-Gd 系で観察されているクラスターの規則的な配置がある。しかし、いちどクラスターが形成されるとエネルギーが必要以上に安定化し、その後積層欠陥の導入を阻害することが考えられる。現在のところ、Zn-Y ペアが凝集した領域で、積層欠陥が入り、その後溶質原子が規則化するという機構がもっとも可能性が高いと考えている。ただ、このためには、一度挿入された積層欠陥が周期的に再配置する機構、つまり積層欠陥の垂直方向の移動を可能とするメカニズム、が必要である。

参考文献

- [1] Y. Yamamoto, Y. Sakamoto, Y. Masaki and S.R.Nishitani, Mater. Trans, in press.
- [2] G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B, 47 (1993), 558-561.
- [3] J. P. Perdew and Y. Wang: Phys. Rev. B, 45 (1992), 13244-13249.
- [4] G. Kresse and D. Joubert: Phys. Rev. B, 59 (1999), 1758-1775.