

LPSO 構造における添加元素の影響

関西学院大学理工学部 西谷滋人

1. 目的

LPSO 構造は、多くの Mg 合金で存在が確認されている。このような長周期構造がなぜ安定してできるのか不明である。我々は、LPSO 構造を構成する積層欠陥と溶質原子のそれぞれが支配する LPSO 構造生成のシナリオをたてて、どれだけ可能性があるかを第一原理計算によるエネルギー値から検討してきた。今年度は、i) 溶質原子の規則化が起こる可能性、ii) 積層欠陥に対する溶質原子の影響、の 2 点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 Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) を用いた [1]。交換相関相互作用には GGA-PBE [2] を、疑ポテンシャルには PAW (Projector Augmented Wave) 法を用いた [3]。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

3.1 溶質原子の規則化

Mg, Zn および Y の原子半径は、1.6, 1.4 および 1.8 Å である。溶質原子の Y と Zn は孤立原子として hcp-Mg 中に入る希薄極限においては、原子半径が違うため正の溶解エネルギーを取る。しかし、Y と Zn がペアで存在する場合には、原子半径の大小によってキャンセルが起こり、溶解エネルギーは負になる。孤立した状態とペアの状態でのエネルギー差は 0.2 eV であり、hcp-Mg や 18R 構造においては、Y, Zn が孤立した状態では無く、Y-Zn ペアで存在していると考えられる。溶質原子は、18R 構造においては積層欠陥部に濃化していることが知られている [4]。18R の長周期の起源として、この溶質原子ペアが長周期に規則化していることが 18R 構造生成の起源とするシナリオをまずたてた。

計算に用いた格子モデルの模式図を図 1 に示した。Y-Zn ペアを積層欠陥部 (16-c, 17-h サイト) に置き、もう一つの Y-Zn ペアを何層か離して置いている。Y-Zn 原子の相対的な配置によっていくつかの可能性が考えられるが、それらを網羅するように原子位置を決めている。それらのエネルギーの変化は図 2 のようであった。ペア間の距離に置き換えてエネルギー変化を表示している。ペアの中での原子位置は容易に交換 (フリップ) が起こることが期待されるため、YZn-YZn 系列と YZn-ZnY 系列とは容易に遷移が可能と考えられる。それらの最安定エネルギーをつないでみると、相関距離ゼロの最近接配置を除いて、遠距離から単調にエネルギーは減少していることが分かる。したがって、Y-Zn ペアは 2, 3 層間を置いて規則的に配置すること無く、積層欠陥に単純に濃化していくことが予測される。

その他、多くのペアの配置で調べたが、特に顕著な遠距離にエネルギーの安定位置は見られず、

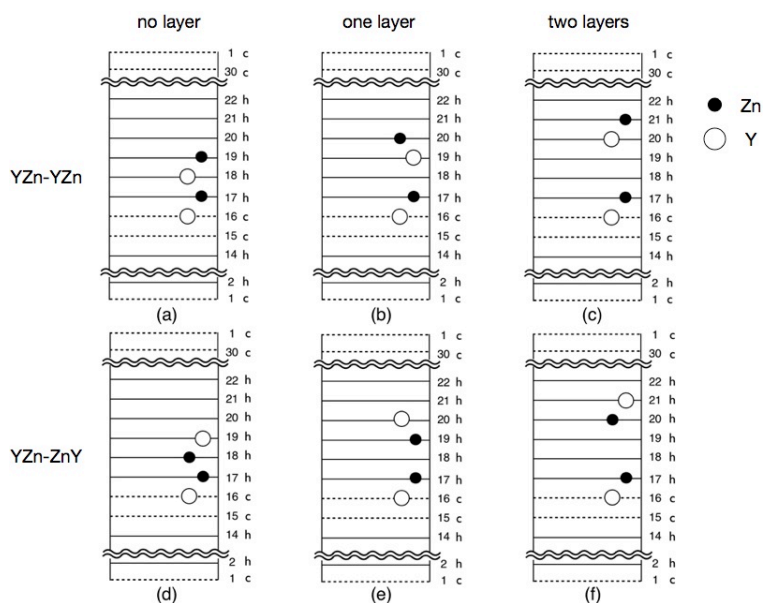


図 1 Y-Zn ペア二組の規則化エネルギーを求めるために用いたモデルの模式図.

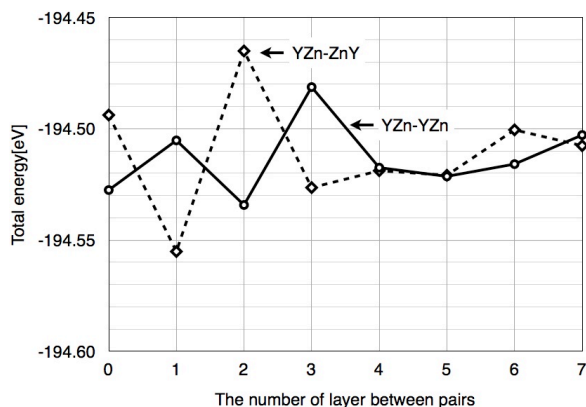


図 2 Y-Zn ペア二組を配置する層間隔によるエネルギー変化.

規則化は起こってないと考えられる. したがって, 18R 構造生成の律速過程は溶質原子ペアの長周期規則化ではない.

3.2 積層欠陥に対する溶質原子の影響

残された可能性である, 積層欠陥が律速する機構を考える. 飯久保らは, 第一原理計算と phonon 計算を組み合わせ, 調和振動子近似で有限温度の pure Mg の多形の相安定性を求めている [5]. それによると 18R 構造が 2H 構造に対して 1000K で約 5meV/atom 安定化することが求まっている. また, 積層欠陥の生成エネルギーを求めると, 高温での体積膨張を考慮した積層間隔が広がった状態で活性化エネルギーが下がる傾向が報告されている. われわれは, この活性化エネルギーが溶質原子によってどのように変化するかを求めた.

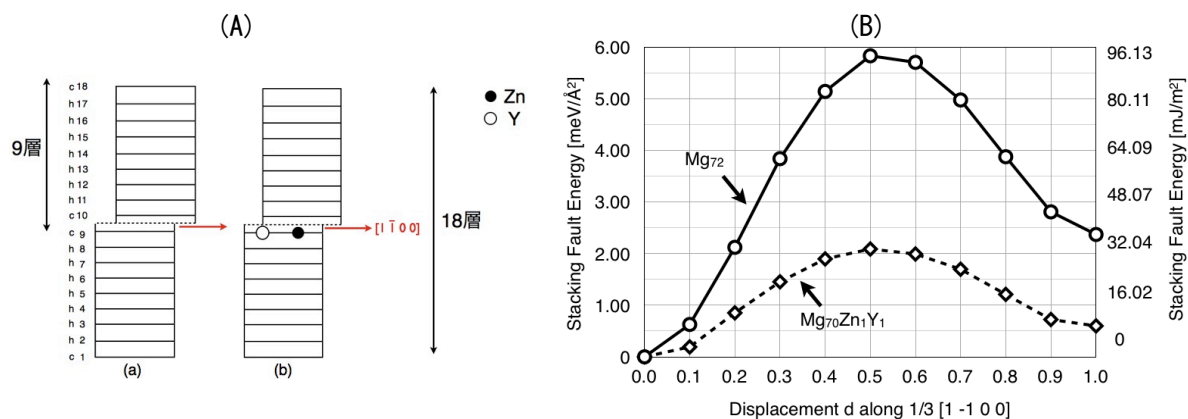


図 3 : (A) 積層欠陥導入にともなう変位モデルの模式図. Zn, Y 原子は積層欠陥部に配置している. (B) 変位に伴うエネルギー変化. $d=1.0$ が積層欠陥が完全に入った cubic 配置を意味している.

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 層のモデル (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, c サイトが生成されるまでの積層欠陥エネルギーを計算した.

pure な Mg と Zn, Y を導入した Mg 合金のエネルギー変化を図 3(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 c サイトが生成された状態である. pure Mg では, 積層欠陥部に存在する Mg 一原子あたり約 2meV 程度高くなっており, 飯久保らの計算結果と一致している. 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, その差は約 0.5eV にまで減少している. 活性化エネルギーの減少量はこれよりも大きい. pure な Mg と比べ Zn, Y を導入した Mg 合金の積層欠陥エネルギーのピークが約 $4.0 \text{ meV}/\text{\AA}^2$ (約 $65 \text{ mJ}/\text{m}^2$) 小さくなっている. この結果から, Zn, Y といった溶質原子が存在すると積層欠陥が生じやすいと考えられる.

4. まとめ

LPSO 構造を構成する二つの要素には, 周期的な積層欠陥の導入と, 積層欠陥部への溶質原子の濃化がある. どちらが生成過程を律速するかを第一原理計算から検証した. 周期的な溶質原子の規則化は認められなかった. 一方, 積層欠陥の活性化エネルギーが溶質原子の存在によって顕著に減少することが認められた. 積層欠陥に濃化した溶質原子がさらに周囲の溶質原子を引きつけ, さらなる積層欠陥の導入を助長していることが示唆される. 積層欠陥がどのようにして, 周期的に再配置される機構を考える必要がある.

参考文献

- [1] G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B, 47 (1993), 558-561.
- [2] J. P. Perdew and Y. Wang: Phys. Rev. B, 45 (1992), 13244-13249.
- [3] G. Kresse and D. Joubert: Phys. Rev. B, 59(1999), 1758-1775.
- [4] E. Abe, A. Ono, T. Itoi, M. Yamasaki and Y. Kawamura: Phil. Mag. Lett., 91 (2011) 690-696.
- [5] S. Iikubo, K. Matsuda, and H. Ohtani, Phys. Rev. B, 86 (2012), 054105.