

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

First Principles Calculations for LPSO Formation Mechanism

Shigeto R. NISHITANI

1. 目的

我々は、当初 LPSO 構造の生成機構として 2 つのシナリオを仮定した。

- A. Mg の hcp 構造において、中周期的に積層欠陥が導入される。その後、拡散した溶質原子が積層欠陥部に捕まることで LPSO 構造が生成される。
- B. まず、Mg 合金中にある 1 つの積層欠陥に拡散した溶質原子が捕まる。その後、捕まった溶質原子から 4 層ほど離れた層に溶質原子が集まる。そして、その集まった溶質原子が積層欠陥の導入を誘導する。

これらのシナリオが成立するためには、下記の素過程が不可欠である。

シナリオ A

- (1) Mg 合金内において最初に周期的に積層欠陥が発生する。
- (2) 拡散した溶質原子が積層欠陥に集まる。

シナリオ B

- (1) Mg 合金内においてまずはある 1 つの積層欠陥に溶質原子である Zn, Y が捕まる。
- (2) 溶質原子が捕まった積層欠陥から 4 層ほど離れた層に溶質原子が濃化する。
- (3) 集まった溶質原子が積層欠陥の導入を誘導する。

これらの素過程の実現の可能性をいくつかのモデルを立て、第一原理計算のエネルギー差から検証してきた。

結果は、表 1 のとおりであった[1]。いずれも律速過程の一つが現実的なエネルギー差を示さず、どちらのシナリオも棄却された。そこで、Mg-Al-Pd 系などで確認されている L1₂ 型クラスター[2]を取り込んでそれらと溶質原子および積層欠陥との相互作用を検討した。

表 1 : シナリオの素過程の検証結果.

シナリオ A		シナリオ B	
(1)	×	(1)	◎
(2)	◎	(2)	×
		(3)	◎

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[3]。交換相関相互作用には GGA-PBE[4] を、擬ポテンシャルには PAW (Projector Augmented Wave) 法を用いた[5]。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

LPSO 構造の積層欠陥部において、図 1 に示したような溶質原子クラスターが構成されることが確認されている[6]。そこで、まずは Zn, Y が孤立状態の場合とクラスターを構成する場合における安定性を比べる計算を行った。その結果、クラスターのエネルギーが約 -4.0 eV という大きな負の値が得られた。そのため、溶質原子はクラスターを構成することで大きく安定化する。

次に、クラスターを考慮した上で素過程 B(2) の検証を行うため、図 2 に示したようなモデルを用意した。このモデルでは、Mg 結晶の積層欠陥部に緑枠内のようなクラスターを 1 つ配置し、そこから 1~6 層離れた層に赤枠の丸で示した Y を配置した。クラスターと Y を導入したモデルの計算結果を図 3 に示した。Y を導入する場所が同層内に複数存在するため、4 本の曲線が書かれているが、それらの全てにおいてクラスターからの距離が遠いほど安定になっていることがわかる。よってクラスターを考慮した場合は、素過程 B(2) が現実

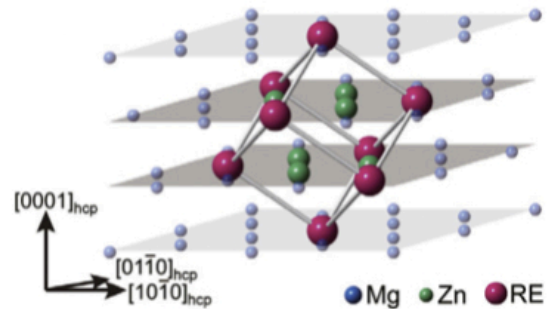


図 1 : LPSO 構造内に形成される溶質原子クラスターの模式図[2].

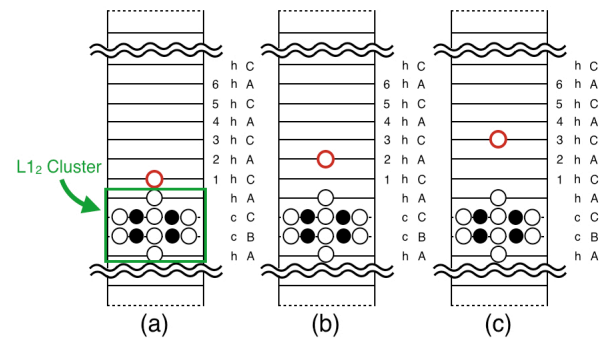


図 2 : 積層欠陥を含む Mg 結晶内にクラスターと Y を配置したモデル.

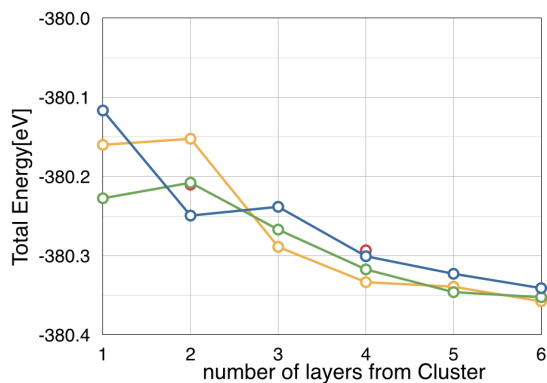


図3 : Mg 結晶にクラスターと Y を 1 原子導入したモデルの計算結果.

に起こり得る.

さらに溶質クラスターの安定性について検討を加えた. 18R などの LPSO 構造では cubic 構造である積層欠陥が存在するため, その部分に fcc 構造である L1₂ クラスターを導入される. しかし, Mg のバルクでは hcp 構造であるため cubic 構造部が存在しないため, 図4に示した L1₂ 構造に積層欠陥を入れた2つのパターンで強引にクラスターを導入した. これらのモデルにおける計算の結果, hcp 構造において図4(b)のクラスターを導入したモデルが最も安定となった. hcp 構造中の溶質クラスターの生成エネルギーは-4.418[eV]であり, 一方, fcc 構造中の溶質クラスターのそれは-4.043[eV]であった. また, 最安定となった hcp 構造内における緩和前と緩和後のクラスターを図5に示した. 緩和前モデルの(a)では破線に囲まれた原子がある程度固まってクラスターを形成しているように見える. 一方, 緩和後の(b)では左下と右上の破線に囲まれた原子がそれぞれでクラスターを形成しているように見える. よって, 本計算の結果からは LPSO 構造では L1₂ ク

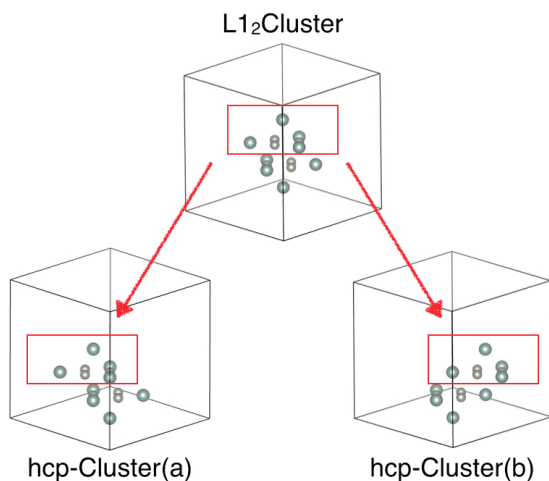


図4 : fcc 構造(上段)および hcp 構造(下段)に溶質クラスターを入れたモデルの俯瞰図. 溶質原子のみを書き出し, Mg 原子は省略している.

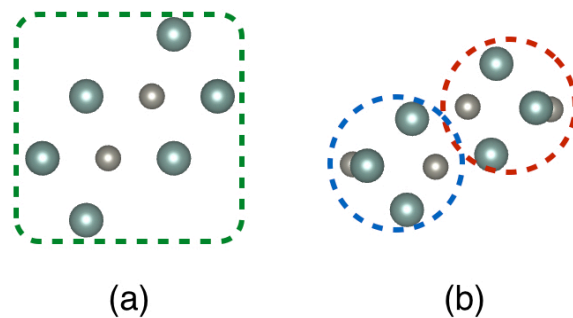


図5 : hcp 構造に入れた溶質原子の緩和前と緩和後の原子配置.

ラスターではなく, 図5(b)の破線枠内で示したような少し小さめのクラスターが hcp 層に形成される可能性が示唆される. 実験的には, HAADF-STEM 像では Zn,Y クラスターが積層欠陥部である fcc 構造層においては確認できるが hcp 層では確認できない. ただし, 東北大学からは hcp 構造層に Zn,Y が濃化している様子を確認している[7]. これらクラスターの安定性について今後さらに詳細な検証が必要であると考えられる.

4. まとめ

現在のところ, Zn-Y クラスターが凝集した積層欠陥から溶質原子が掃き出され, その濃化域で積層欠陥が入りやすくなり, 次々に積層欠陥の導入とクラスターの生成が起こると考えられる. しかし, 溶質クラスターの安定性についてはなお検討が必要である. また, 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*, 54(2013), 656-660.
- [2] H. Yokobayashi, K. kishida, H. Inui, M. Yamasaki and Y. Kawamura: *Acta Mater.*, 59, (2011), 7287.
- [3] G. Kresse and J. Hafner: *Phys. Rev. B*, 47 (1993), 558-561.
- [4] J. P. Perdew and Y. Wang: *Phys. Rev. B*, 45 (1992), 13244-13249.
- [5] G. Kresse and D. Joubert: *Phys. Rev. B*, 59 (1999), 1758-1775.
- [6] D. Egusa and E. Abe: *Acta Mater.*, 60(2012), 166.
- [7] 木口賢紀: 科学研究費補助金・新学術領域研究 シンクロ型 LPSO 構造の材料科学—次世代軽量構造材料への変革的展開—平成 24 年度研究成果報告書, (2013), pp.82-8.