

理工学研究科

2021年3月

修士論文

高精度第一原理計算による Mg-LPSO 構造における  
small cluster の役割

47019716 日山 太智

(情報科学専攻)

## 概要

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(Long Period Stacking Order) 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。

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、より大きな溶質原子のクラスター集合である small cluster 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、これまでの計算はエネルギー計算のテトラヘドロン積分に使う  $k$  点のメッシュが粗すぎたため、計算精度が不十分であることが判明した。

本研究では「 $L1_2$  クラスターと small cluster および溶質原子 Y の相互作用」をより計算精度の高い条件設定を行い、第一原理計算に取り組んだ。その結果、 $L1_2$  クラスターと small cluster の相互作用エネルギーは中距離において極小値を取った。この結果は「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溶質原子 Zn, Y が中周期的に small cluster として濃化し新たな積層欠陥を誘発する」というシナリオを支持した。

# 目次

<b>第1章 序論</b>	<b>5</b>
<b>第2章 Mg-LPSO 研究の背景</b>	<b>7</b>
2.1 LPSO 構造 . . . . .	7
2.2 2本の生成シナリオ . . . . .	9
2.3 溶質原子単体と $L1_2$ クラスターの相互作用 . . . . .	10
2.4 small cluster の導入 . . . . .	12
2.5 長距離モデルによる $L1_2$ クラスターと溶質原子 Y の相互作用 . . . . .	13
2.6 過去のシナリオ . . . . .	14
2.6.1 計算精度について . . . . .	16
<b>第3章 手法</b>	<b>17</b>
3.1 第一原理計算 . . . . .	17
3.2 VASP . . . . .	17
3.3 計算条件 . . . . .	17
3.3.1 擬ポテンシャル法 . . . . .	18
3.3.2 K点メッシュ . . . . .	18
3.4 計算モデル . . . . .	19
3.4.1 スラブモデルの断層図 . . . . .	20
<b>第4章 結果および考察</b>	<b>22</b>
4.0.1 small cluster . . . . .	22
4.1 計算精度と KPOINTS . . . . .	23
4.1.1 計算時間と計算精度 . . . . .	23
4.2 高精度再計算 . . . . .	25

4.2.1	$L1_2$ クラスタと溶質原子 Y の相互作用 . . . . .	25
4.2.2	$L1_2$ クラスタと small cluster の相互作用 . . . . .	27
4.2.3	$L1_2$ クラスタと small cluster および溶質原子 Y の相互作用 . . . . .	28
4.2.4	計算精度をあげた計算結果の比較 . . . . .	29
4.3	small cluster の役割 . . . . .	29

**第 5 章 総括** **31**

# 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	hcp 構造の積層欠陥の様子を表した模式図. . . . .	8
2.3	$L1_2$ 構造の模式図. 模式図. . . . .	9
2.4	坂本らが考案した2つの LPSO 構造形成シナリオの模式図. . . . .	10
2.5	$L1_2$ 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. . . . .	11
2.6	Zn 単体を溶質原子として配置したモデルの計算結果. . . . .	12
2.7	Y 単体を溶質原子として配置したモデルの計算結果. . . . .	12
2.8	$L1_2$ クラスタとスモールクラスタの計算結果. . . . .	13
2.9	$L1_2$ クラスタと溶質原子 Y の距離によるエネルギー変化. . . . .	14
2.10	length50 における計算結果の比較 . . . . .	15
3.1	正方格子における k-points mesh . . . . .	19
3.2	計算に用いた二つのスラブモデル. . . . .	20
3.3	$L1_2$ クラスタとスモールクラスタを導入したモデル. . . . .	21
4.1	構造緩和による $L1_2$ クラスタの分割. . . . .	22
4.2	スモールクラスタの分割法. . . . .	23
4.3	KPOINTS の数値を変更したエネルギー値の変化 . . . . .	24
4.4	KPOINTS の数値を変更したエネルギー値の変化 . . . . .	25
4.5	C 層の第 0,1,2,3 近接位置を表した模式図. . . . .	26
4.6	A 層の第 0,1,2,3 近接位置を表した模式図. . . . .	27
4.7	$L1_2$ クラスタと small cluster, および溶質原子 Y との相互作用 . . . . .	28
4.8	length=50 と length=100 におけるエネルギー変化の比較. . . . .	29

# 表 目 次

3.1 擬ポテンシャル法とフルポテンシャル法の比較. . . . .	18
4.1 A層に溶質原子 Y を挿入したモデルのエネルギー. . . . .	26
4.2 C層に溶質原子 Y を挿入したモデルのエネルギー. . . . .	26
4.3 A層に small cluster を挿入したモデルのエネルギー. . . . .	27
4.4 C層に small cluster を挿入したモデルのエネルギー. . . . .	28

# 第1章 序論

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、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2012年に指摘した [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、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定にもとづいて、西谷研究室では検討を進めてきた。

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 [5]。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 [5]。

そこで森下は、より大きな溶質原子のクラスター集団を仮定し、このクラスター集団と $L1_2$ クラスターとの相互作用エネルギーを第一原理計算により求めた。このクラスター集団をスモールクラスターと名付け、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 [7]。

森下の行った計算では、溶質原子のより長距離の相互作用が抜けていた。また、length50の計算の値はlength100から200の収束値と比べて0.1eV以上離れているため、計算精度が不十分であると考察した[15]。よって本研究では計算の精度が収束する条件で再計算を行い、溶質原子の中距離安定化について検討した。

## 第2章 Mg-LPSO研究の背景

### 2.1 LPSO 構造

LPSO (Long Period Stacking Order) 構造は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。

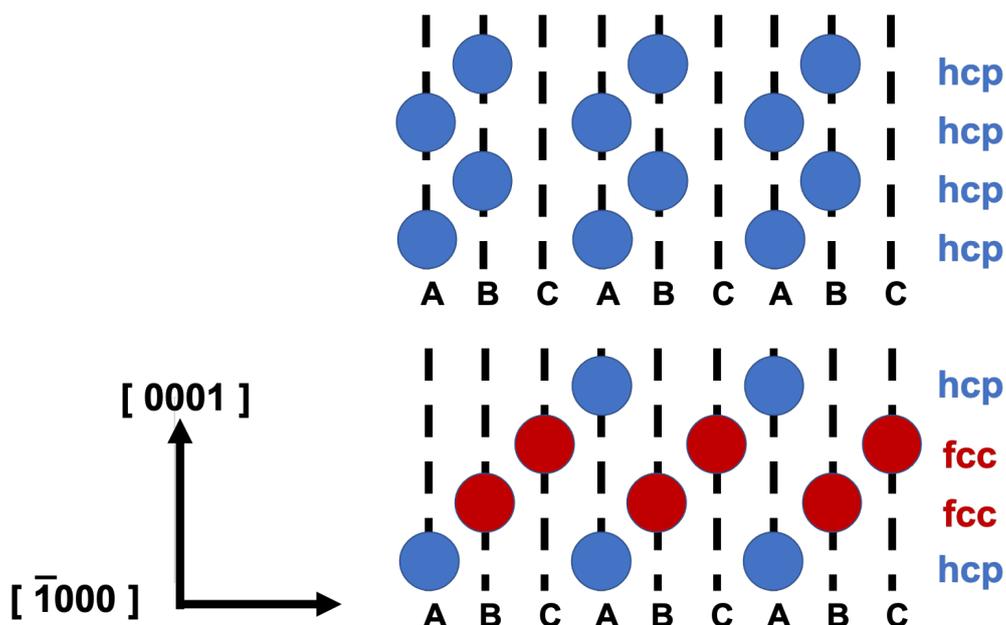


図 2.1: hcp 構造の積層欠陥の様子を表した模式図. 青丸は hcp 構造, 赤丸は fcc 構造を示している. また赤の破線は積層欠陥部を示している.

図 2.2 は大野・阿部らによって撮影された  $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$  合金における高角度散乱暗視野 (high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy: 以下 HAADF-STEM と略する) 像である. 各図はそれぞれ (a)2H, (b)10H, (c)18R, (d)14H, (e) 24R 構造を示しており, (b) は急凝固後の  $\text{Mg}_{97}\text{Zn}_1\text{Y}_2$  合金を 573K で 1 時間, (c) と (d) は 673K で 48 時間のアニーリング処理の後に観察されている [8, 9]. HAADF-STEM 像では質量

が大きい原子が明るく映し出されるため、Mg よりも質量の大きい Zn, Y が明るく映し出されている。図中の赤丸、青丸はそれぞれ fcc 構造, hcp 構造を示しており、赤丸と明るく映し出された位置がほぼ一致している。このことから、積層欠陥部に溶質原子が濃化していることがわかる。

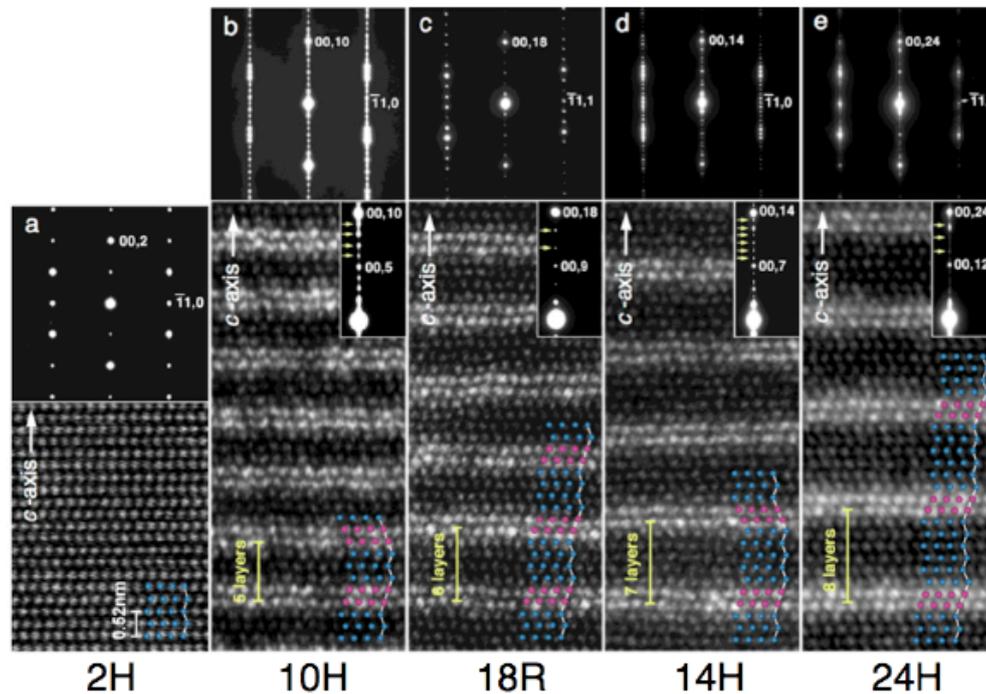


図 2.2: 2H 構造の Mg および LPSO 構造 Mg 合金の HAADF-STEM 像 [8, 9].

図 2.3 に江草・阿部らが示した  $L1_2$  型溶質原子クラスターの模式図を示した。図 2.3 (a)-(c) は  $L1_2$  型溶質原子クラスターの初期状態を模式的に表しており、(d)-(f) は彼らの第一原理計算による構造最適化後の配置を示している。彼らの計算では構造最適化によって、クラスターが Mg 純結晶に比べて収縮すると報告されている [10].

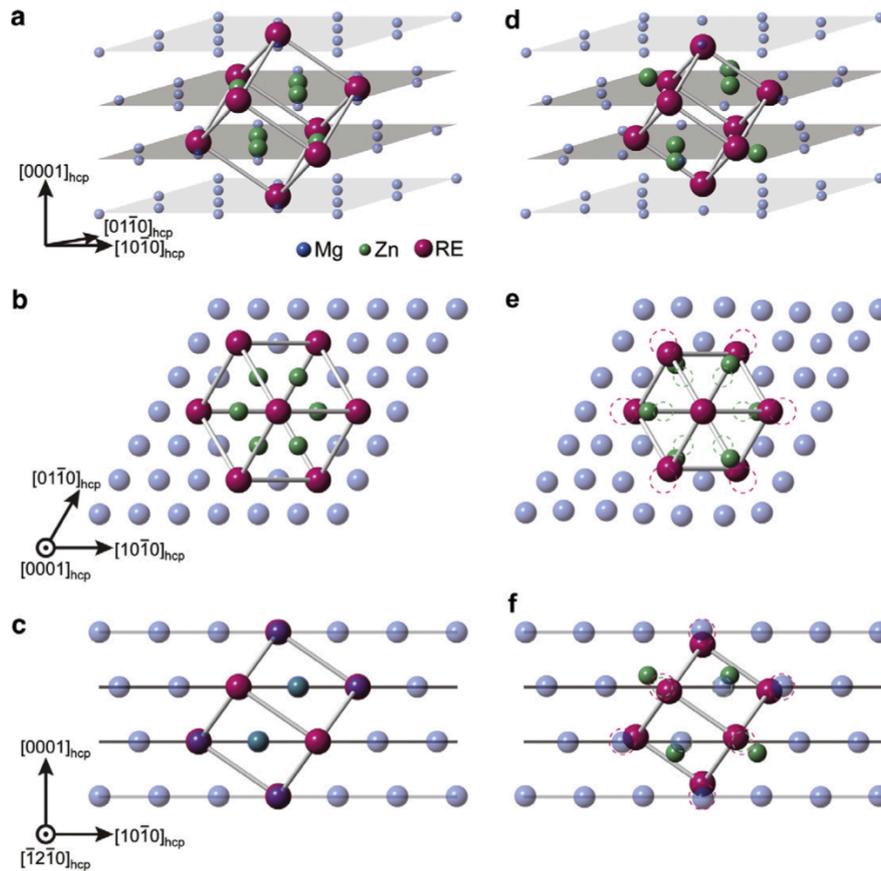


図 2.3: L<sub>12</sub> 構造の模式図. fcc 構造の unitcell におけるそれぞれの頂点に大きめの原子, 面の中心に小さめの原子が配置されている [10].

以上から LPSO 構造の特徴を下記にまとめた.

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 L<sub>12</sub> クラスターを形成している.

## 2.2 2本の生成シナリオ

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 [5]. 図 2.4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.

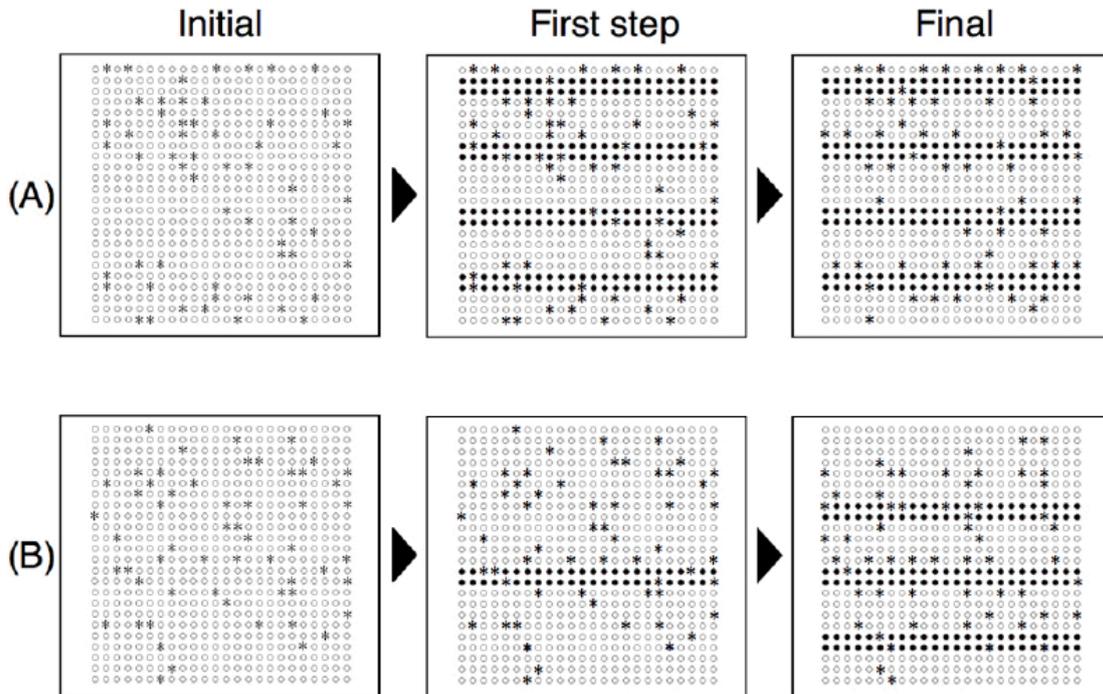


図 2.4: 坂本らが考案した2つの LPSO 構造形成シナリオを表している。(A)は積層欠陥先導型、(B)は溶質原子先導型のシナリオを表している [5].

### 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 [5]. 図 2.5は  $L_{12}$  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. 赤丸の箇所に  $Zn, Y$  を  $L_{12}$  クラスターから 1 層ずつ遠ざけながら配置する.

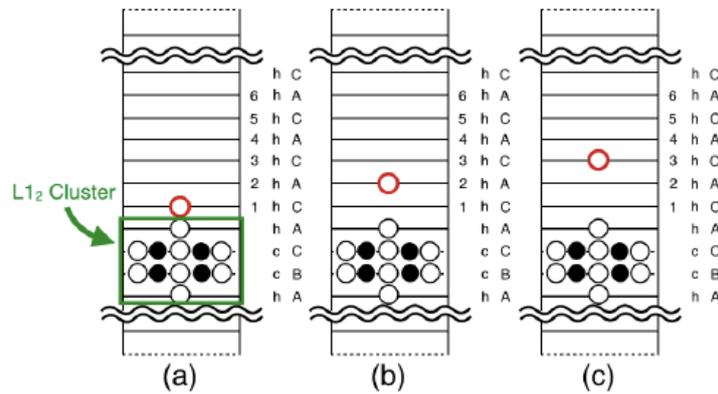


図 2.5:  $L_{12}$  クラスターと溶質原子単体の模式図. 白丸と黒丸はそれぞれ  $Zn, Y$  を表しており, 赤丸は溶質原子である. 黒の破線は積層欠陥部である [5].

$Zn, Y$  を挿入した計算結果のグラフをそれぞれ図 2.6, 図 2.7に示す. 図 2.6に  $Zn$  を挿入したモデルの計算結果を示している. 極小値を取らず, エネルギー傾向は平行に推移した. そのため有意な結果は得られなかった. 図 2.7に  $Y$  を挿入したモデルの計算結果を示している. エネルギー値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可能性があることを示唆している [5].

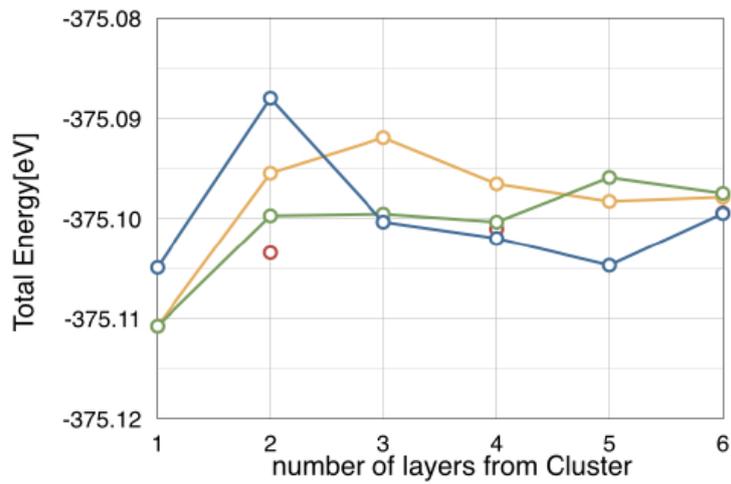


図 2.6: Zn を孤立した溶質原子として,  $L_{12}$  クラスタから 1 層ずつ遠ざけて配置したモデルの計算結果 [5].

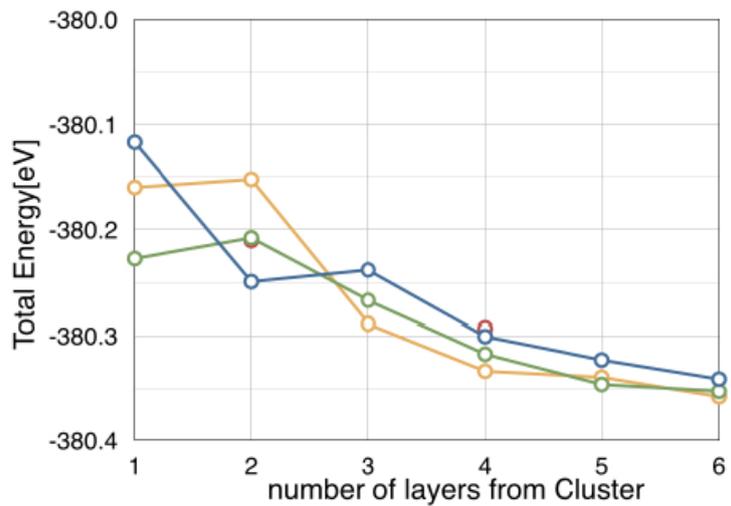


図 2.7: Y を孤立した溶質原子として,  $L_{12}$  クラスタから 1 層ずつ遠ざけて配置したモデルの計算結果 [5].

## 2.4 small cluster 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  $L_{12}$  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 small cluster を仮定し, 第一原理計算により  $L_{12}$  クラスタとの相互作用エネルギーを求めた [7]. 図 2.8に

L1<sub>2</sub> 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L1<sub>2</sub> クラスタから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一定となっている。極小値から増加したエネルギー値はおよそ0.08eVであり、溶質原子はsmall cluster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。

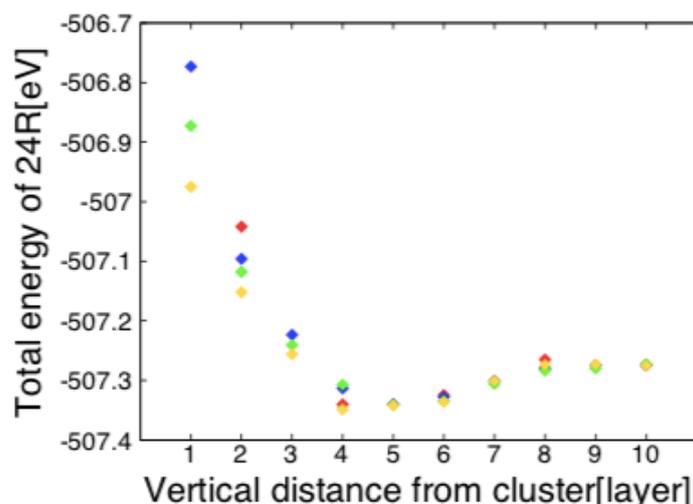


図 2.8: L1<sub>2</sub> クラスタとスモールクラスタの距離によるエネルギー変化 [7].

## 2.5 長距離モデルによるL1<sub>2</sub> クラスタと溶質原子Yの相互作用

坂本らは18層のMg-LPSOのモデルで計算に取り組んだ。その結果、L1<sub>2</sub> クラスタと孤立した溶質原子Yの相互作用は単調減少を示した。しかし、中距離のモデルでは中距離における孤立した溶質原子Y安定化の有無は確認できなかった。そこで中距離における溶質原子Yの安定化を確認するために、長距離である24層Mg-LPSOのモデルで計算に取り組んだ。18層のMg-LPSOのモデルでは引力と斥力の関係からL1<sub>2</sub> クラスタから最大7層離れた位置まで溶質原子を配置することができた。それ以上離れた層に置くと他のL1<sub>2</sub> クラスタから影響を受けてしまう。一方で、24層のモデルではL1<sub>2</sub> クラスタから最大10層離れた位置まで溶質原子を配置することができる。図2.9に第0から3近接位置それぞれに溶質原子を配置した際の計算結果を示した。縦軸はエネルギー値を表しており、横軸はL1<sub>2</sub> クラスタから何層離れているかを表している。L1<sub>2</sub> クラスタと

溶質原子 Y の層間距離と系全体のエネルギー変化を示した。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ており、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。したがって、 $L_2$  クラスターと溶質原子 Y の相互作用では中距離での安定化は認められなかった。

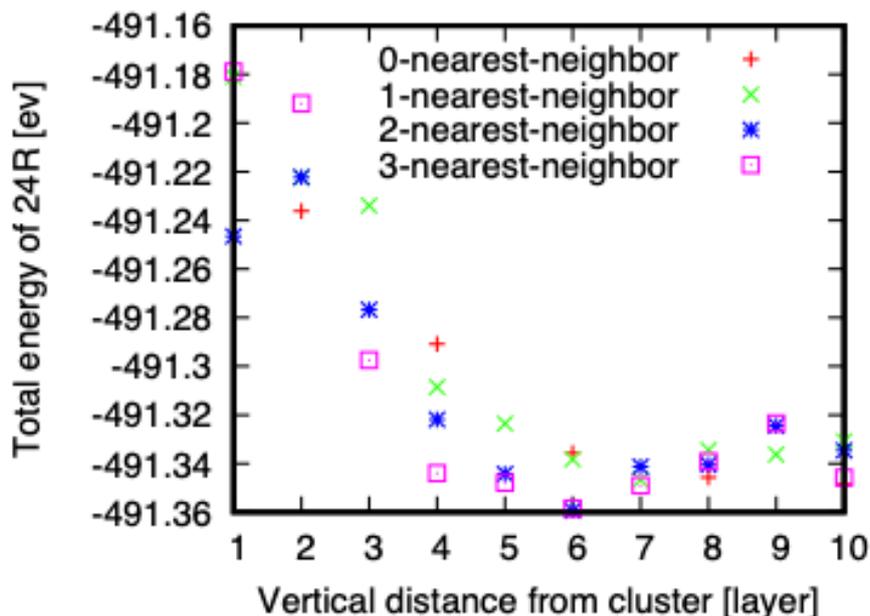


図 2.9:  $L_2$  クラスターと溶質原子 Y の距離によるエネルギー変化。

## 2.6 過去のシナリオ

図 2.10に length50 における  $L_2$  クラスターと small cluster および溶質原子 Y の層間距離と系全体のエネルギー変化を示した。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ており、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。一方、同時に記した small cluster とのエネルギー変化は 0.08eV 程度で、孤立した溶質原子よりも 4 倍ほど大きな変化となっている。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、溶質原子は small cluster 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。

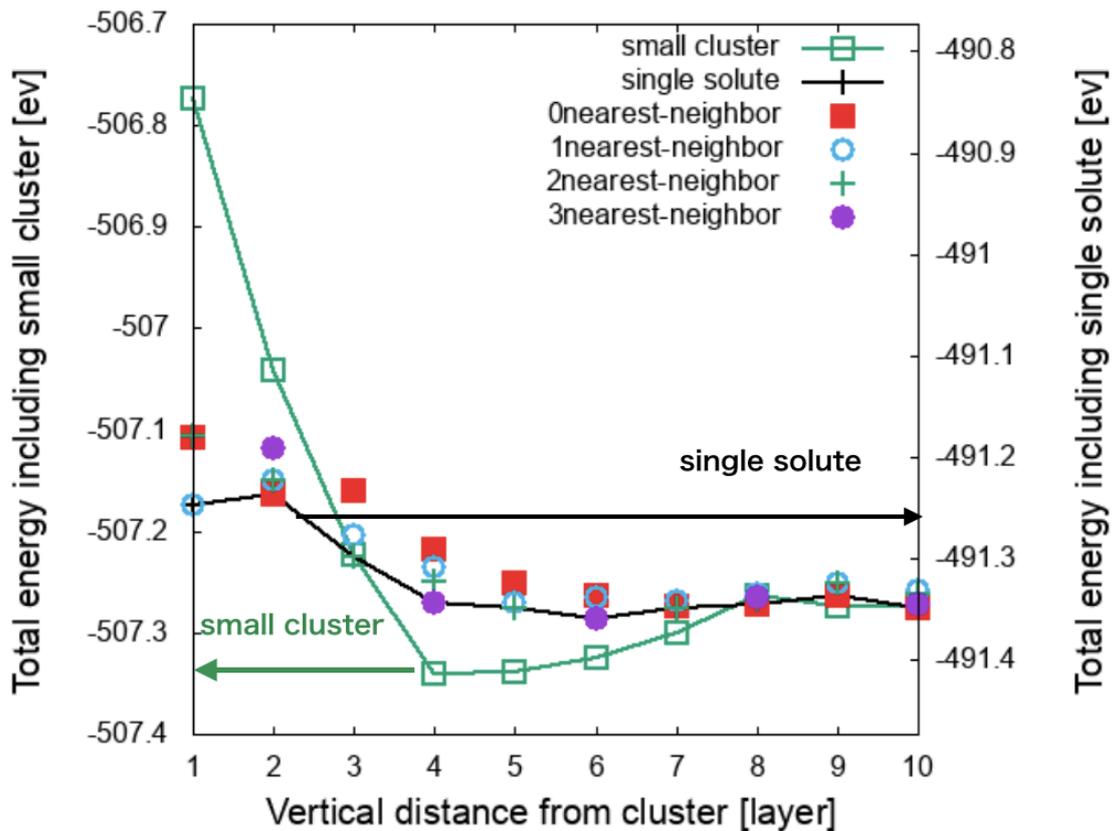


図 2.10:  $L_{12}$  クラスタと small cluster(□) および溶質原子 Y(+) との相互作用エネルギーの層間距離による変化.

$L_{12}$ cluster と溶質原子 Y および small cluster の相互作用について 24 層モデルでの検証が行われた. 結果,  $L_{12}$  クラスタと溶質原子の相互作用では中距離においての安定化を示さなかった. 一方で, 24 層 Mg 結晶中における  $L_{12}$  クラスタと small cluster 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. このことから以下のシナリオが提案した.

1. 積層欠陥層に Zn, Y が集まる.
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 small cluster 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積層欠陥が導入されていく.

### 2.6.1 計算精度について

西谷は第一原理計算において、計算精度が length50 の時はより高精度である length100 から 200 では収束値より大きく離れていることを指摘した。過去の計算は全て length50 で取り組んできた。過去の計算結果も計算精度における収束値から大きく離れていた場合、LPSO 構造の形成過程について溶質原子先導型のシナリオを初めから考え直さなければならぬ。そこで、これまでの計算結果や提案シナリオの妥当性を確認するためには、計算精度を上げて再計算する必要があると判断した。

# 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 [12].

## 3.2 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。

## 3.3 計算条件

擬ポテンシャル法には PAW(Projector Augumented Wave) 法を用いている。エネルギーカットオフとして 300eV とっている。構造最適化を行うに当たって k-点を増やしすぎると計算時間が膨大にかかり、計算数も多いため k 点メッシュは  $5 \times 5 \times 1$  で内部緩和、外部緩和を行った。その後、最適化された構造において  $10 \times 10 \times 2$  で計算に取り組んだ。

セルフコンシステントループの電子エネルギー収束値は  $10^{-4}$  eV. またイオン緩和ループの収束は  $10^{-3}$  に設定した.

### 3.3.1 擬ポテンシャル法

本研究では, 第一原理計算を行う上で, 擬ポテンシャル法として PAW(Projector Augmented Wave) 法を用いた. 擬ポテンシャル法には, フルポテンシャル(全電子), PAW ポテンシャル, 擬ポテンシャル(ウルトラソフト型) の3つに分類され, その特徴を表 3.1に示す. PAW ポテンシャルは, Blochl が考案した全電子計算法であり, フルポテンシャルの精度と擬ポテンシャルの計算速度を兼ね備えた方法である [13].

表 3.1: 擬ポテンシャル法とフルポテンシャル法の比較..

フルポテンシャル	○精度が高い ○全元素対応 ×計算時間がかかるため, 小さな系のみ ×原子半径等, パラメータ設定に熟練が必要
PAW ポテンシャル	○フルポテンシャルの精度を維持しながら計算時間を軽減 ○全元素対応
(ウルトラソフト型) 擬ポテンシャル	○計算時間を軽減 ×アルカリ金属, アルカリ土類, 希土類に難

### 3.3.2 K 点メッシュ

k 点メッシュは 3 次元空間で表される. その k 点メッシュの中でも最も簡単な例である, 正方格子における k 点メッシュ, 及び k 点を図 3.1に示す. 黒点が, 実空間における面に対応する逆格子点を表しており, 中心の逆格子点 ( $\Gamma$  点) から第一近接の逆格子点に線分を引き, その線分の垂直二等分線に囲まれた領域をブリリユルアンゾーン という. ブリリユルアンゾーンを等分割するメッシュを k 点メッシュといい, そのメッシュ上の交点を k 点という. 計算に用いる k 点のセットを如何に選ぶかということは, 計算精度と計算時間のバランスを取る上で重要になってくる.

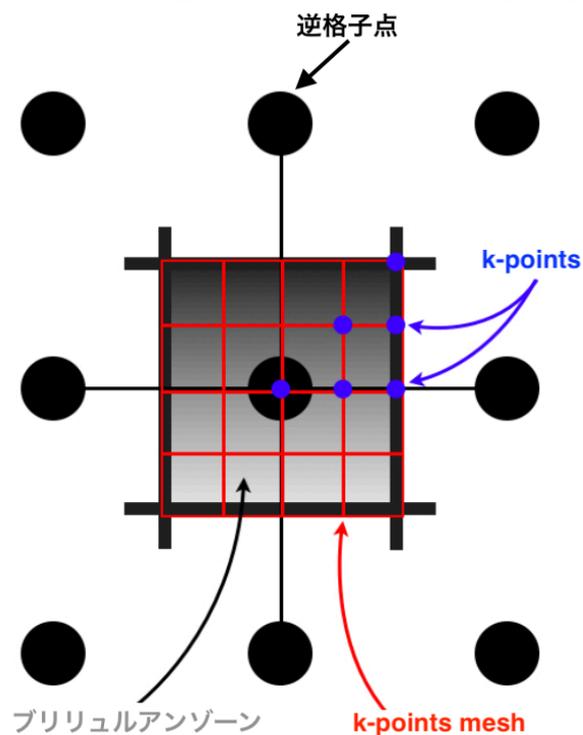


図 3.1: 正方格子における k-points mesh.

### 3.4 計算モデル

VASP を用いた第一原理計算では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。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、 $L_{12}$  クラスター同士が引力、斥力の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、本研究では  $L_{12}$  クラスター同士が 20 層離れている、24 層のスラブモデルを用いる。24 層のモデルでは  $L_{12}$  クラスターから最大 10 層離れた位置まで small cluster および溶質原子 Y を配置することができる。図 3.2 に計算に用いたスラブモデルを示す。溶質原子 Zn, Y は第 1 層から第 4 層に  $L_{12}$  クラスターとして配置し、そこから離れた層に溶質原子 Y および溶質原子 Zn, Y で生成された small cluster をそれぞれ配置し計算に取り組んだ。hcp 構造のため、奇数層と偶数層は異なる構成である。図 3.2 の左が  $L_{12}$  クラスターと smallcluster の相互作用の

モデルで Mg267, Zn9, Y12 で構成されている。また図 3.2の右が L<sub>12</sub> クラスタと溶質原子 Y の相互作用のモデルで Mg273, Zn6, Y9 で構成されている。

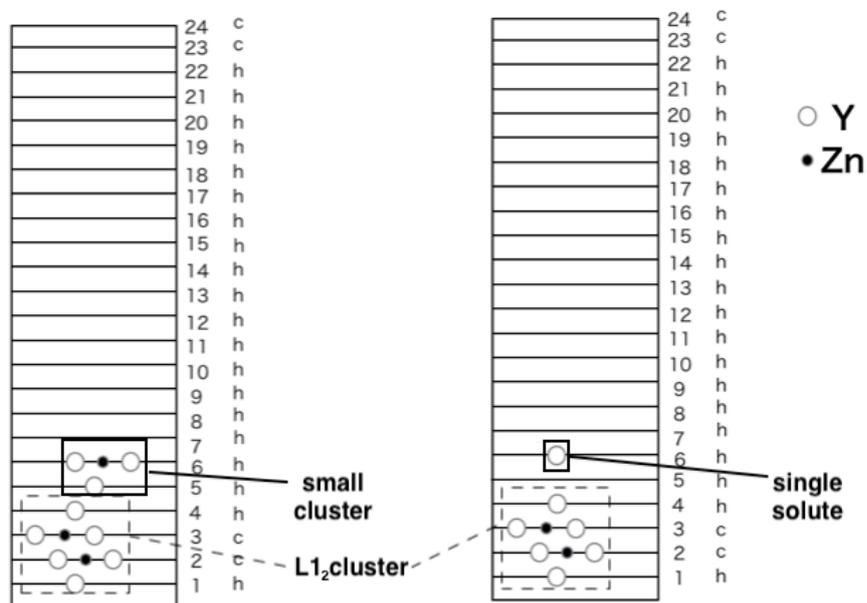


図 3.2: 計算に用いたスラブモデル。左が small cluster を配置した Mg267, Zn9, Y12 のモデル。右が溶質原子 Y を配置した Mg273, Zn6, Y9 のモデルである。

### 3.4.1 スラブモデルの断層図

図 3.3は、L<sub>12</sub> クラスタと溶質原子の近接距離を示している。▲が第 0 近接位置、◆が第 1 近接位置、●が第 2 近接位置、■が第 3 近接位置を表している。small cluster または溶質原子 Y を各近接位置に配置したモデルを作成し、POSCAR へ入力、そして第一原理計算をおこなった。

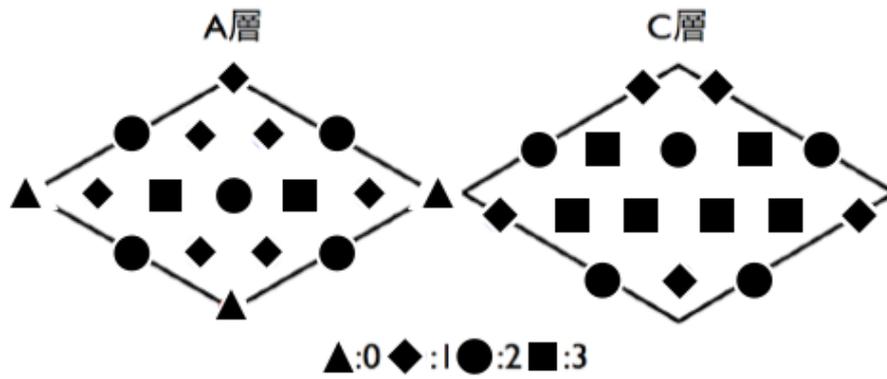


図 3.3:  $L1_2$  クラスタークラスターと small cluster の相互作用を調べるために作成したスラブモデルの断面図. A(偶数)層と C(奇数)層における近接距離を示している.

## 第4章 結果および考察

### 4.0.1 small cluster

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 4.1 のように 2 つに分割された small cluster が生成されると報告していた [11]. このサイズ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 [14]. 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.

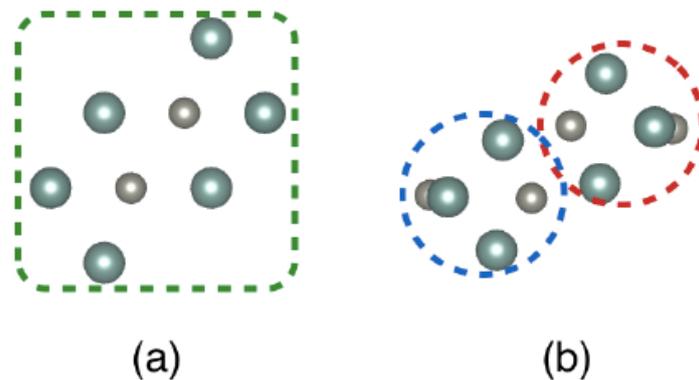


図 4.1: (a) は構造緩和前の  $L_{12}$  クラスター, (b) は構造緩和後の  $L_{12}$  クラスターを示す. 構造緩和後は 2 色の破線の丸で囲まれた小さな 2 つのクラスターに分割されている [5].

そこで、図 4.2 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、Mg 結晶内においてより安定する事を示している. よって、本研究では (A) を small cluster として計算をおこなった.

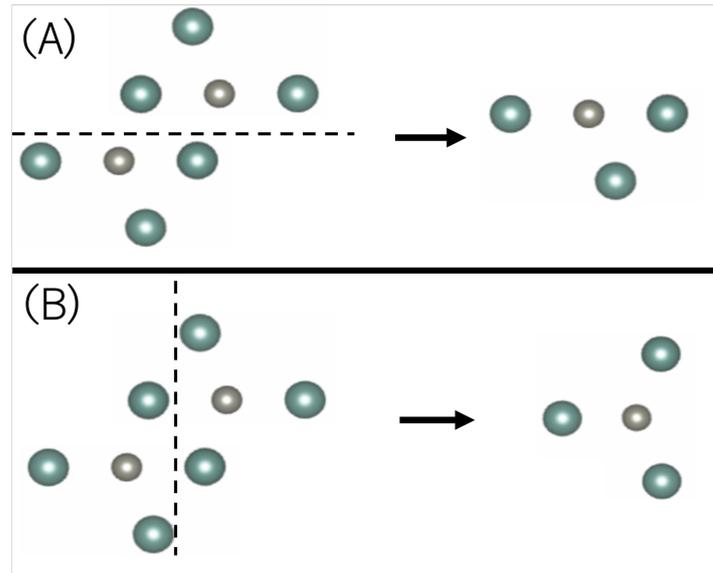


図 4.2: (A) は上下分割した  $L_{12}$  クラスターの下部分, (B) は左右分割された  $L_{12}$  クラスターの左部分の構造である.

## 4.1 計算精度と KPOINTS

### 4.1.1 計算時間と計算精度

図 4.3 は  $L_{12}$  クラスターと small cluster の相互作用において KPOINTS の値を変えて取り組んだ結果である. 縦軸に計算時間 (sec) をとり, 横軸に length の値 (50,100,150,200) をとっている. KPOINTS のファイルで 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. auto で設定することによって length50 で計算の精度を決めてくれる. 精密に曲線を再現するには, 原則的には k-点の数を増やせば良い. しかし増やしすぎると, それぞれの点で固有値を計算するため, 計算時間が極端に増える. さらに VASP のメモリーエラーのため, 初期設定値を変えて再コンパイルする可能性も考えられる [15].

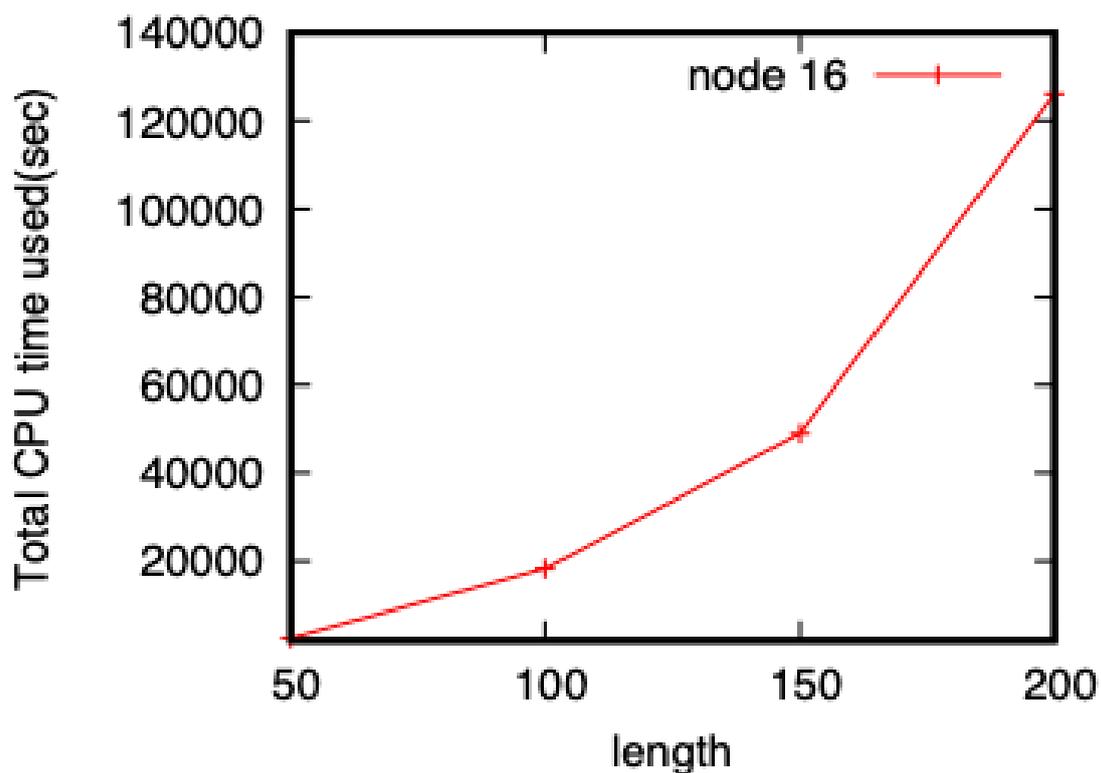


図 4.3: KPOINTS の数値を変更した  $L1_2$  クラスタークラスタと small cluster の相互作用におけるエネルギー値.

また図 4.4は  $L1_2$  クラスタと溶質原子 Y の相互作用について length50 から length200 についての計算結果である. 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 の計算では収束部分より 0.1eV の計算結果に差がある. よって, 本研究では length=100 の高精度で再計算をおこなった.

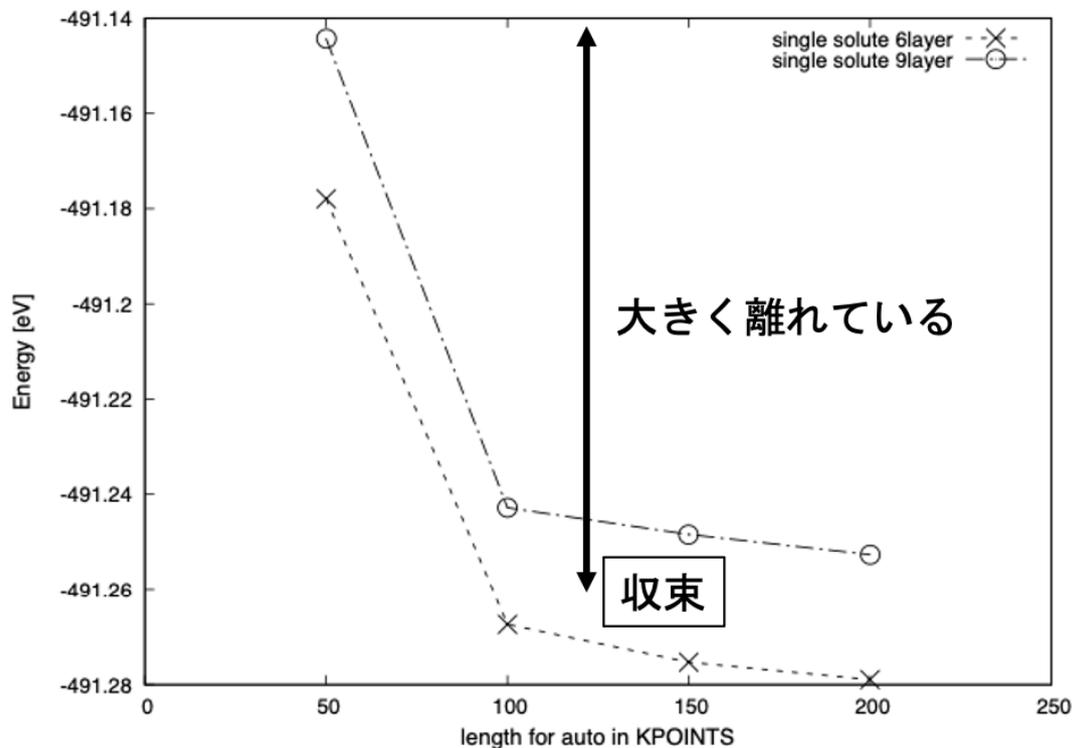


図 4.4: KPOINTS の数値を変更した  $L_{12}$  クラスタークラスタと small cluster の相互作用におけるエネルギー値.

## 4.2 高精度再計算

$L_{12}$  クラスタと small cluster および溶質原子 Y の相互作用のモデルは hcp 構造のため、奇数層と偶数層は異なる構成である。そのため  $L_{12}$  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、 $L_{12}$  クラスタから 2,4,6,8,10 層離れた層は A 層の原子配置である。

### 4.2.1 $L_{12}$ クラスタと溶質原子 Y の相互作用

溶質原子 Zn, Y は第 1 層から第 4 層に  $L_{12}$  クラスタとして配置し、そこから離れた層に溶質原子 Y をそれぞれ配置し計算に取り組んだ。hcp 構造のため、奇数層と偶数層は異

なる構成である。Mg273, Zn6, Y9 のモデルで取り組んだ。表 4.2は A 層および C 層の第 0, 1, 2, 3 近接位置に溶質原子 Y を挿入したモデルのエネルギーを表している。

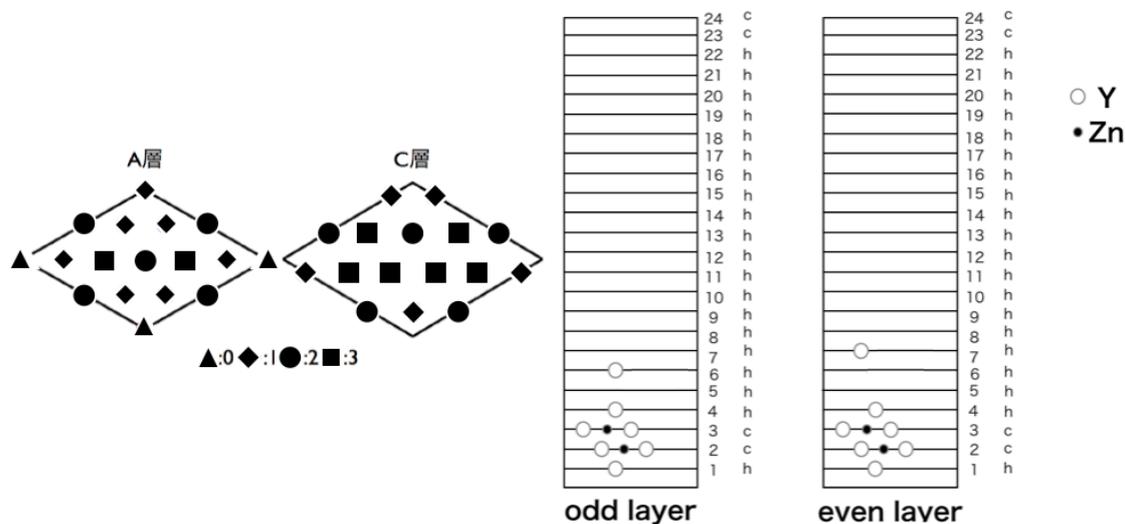


図 4.5: C 層の第 0,1,2,3 近接位置を表した模式図。

表 4.1: 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].

	KPOINTS	第 2 層	第 4 層	第 6 層	第 8 層	第 10 層
第 0 近接距離	length=50	-491.236156	-491.290807	-491.335658	-491.345711	-491.348460
	length=100	-491.161544	-491.200125	-491.252731	-491.260012	-491.269441
第 1 近接距離	length=50	-491.222360	-491.308524	-491.338285	-491.334475	-491.330830
	length=100	-491.171486	-491.211729	-491.252095	-491.250856	-491.244754
第 2 近接距離	length=50	-491.222360	-491.321955	-491.359369	-491.340545	-491.334595
	length=100	-491.134213	-491.231379	-491.267383	-491.254603	-491.241959
第 3 近接距離	length=50	-491.191938	-491.343976	-491.358417	-491.339069	-491.345812
	length=100	-491.101969	-491.240322	-491.269757	-491.250973	-491.242444

表 4.2: C 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].

	KPOINTS	第 1 層	第 3 層	第 5 層	第 7 層	第 9 層
第 1 近接距離	length=50	-491.181044	-491.233946	-491.323573	-491.346608	-491.336245
	length=100	-506.875880	-507.321881	-507.451934	-507.418851	-507.389705
第 2 近接距離	length=50	-491.246519	-491.276757	-491.344308	-491.341254	-491.324538
	length=100	-506.962623	-507.335440	-507.451572	-507.419695	-507.394534
第 3 近接距離	length=50	-491.178866	-491.297490	-491.347880	-491.349069	-491.323478
	length=100	-507.074507	-507.351908	-507.452467	-507.417873	-507.384927

## 4.2.2 L<sub>1</sub><sub>2</sub> クラスタと small cluster の相互作用

溶質原子 Zn, Y は第 1 層から第 4 層に L<sub>1</sub><sub>2</sub> クラスタとして配置し, そこから離れた層に溶質原子 Zn, Y で生成された small cluster をそれぞれ配置し計算に取り組んだ. hcp 構造のため, 奇数層と偶数層は異なる構成である. Mg<sub>267</sub>, Zn<sub>9</sub>, Y<sub>12</sub> のモデルで取り組んだ. 表 4.3 は A 層および C 層の第 0, 1, 2, 3 近接位置に small cluster を挿入したモデルのエネルギーを表している.

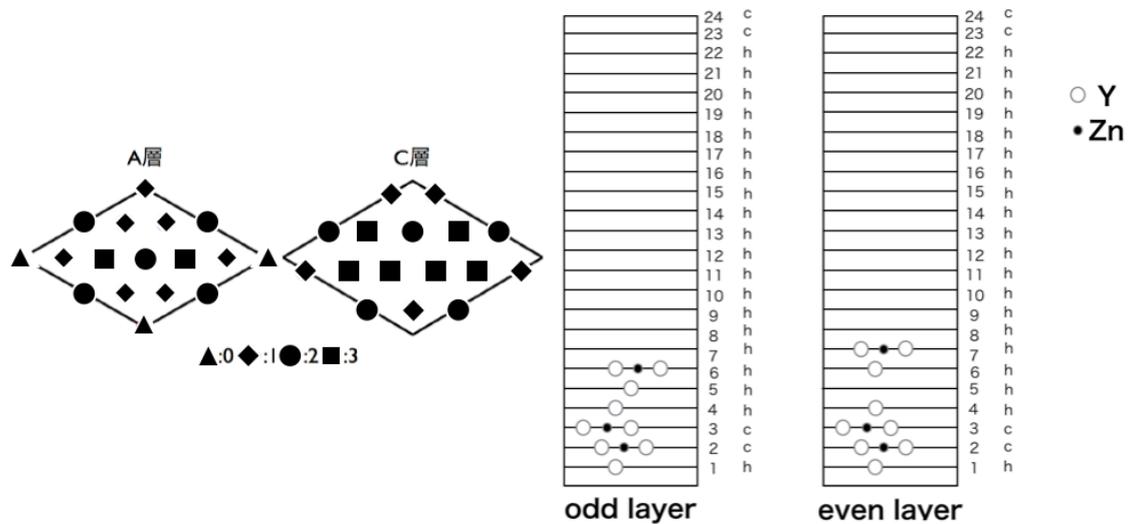


図 4.6: A 層の第 0,1,2,3 近接位置を表した模式図.

表 4.3: A 層の第 0,1,2,3 近接距離に small cluster 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
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
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
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

表 4.4: C 層の第 0,1,2,3 近接距離に small cluster 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
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
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

### 4.2.3 L<sub>12</sub> クラスタと small cluster および溶質原子 Y の相互作用

図 4.7 は L<sub>12</sub> クラスタと small cluster, および溶質原子 Y との相互作用を表している. 縦軸にエネルギー値 eV, 横軸に L<sub>12</sub> クラスタから何層離れているかを示している. L<sub>12</sub> クラスタと溶質原子 Y の相互作用ではエネルギー値は単調に減少し, 極小値は見られない. 一方で L<sub>12</sub> クラスタと small cluster の相互作用ではエネルギー値は第 4 層にかけて減少, 第 6 層にかけて極小値を取り, その後 0.06eV 上昇している. この結果は中距離において溶質原子が単体ではなく, small cluster として安定する傾向を示唆している.

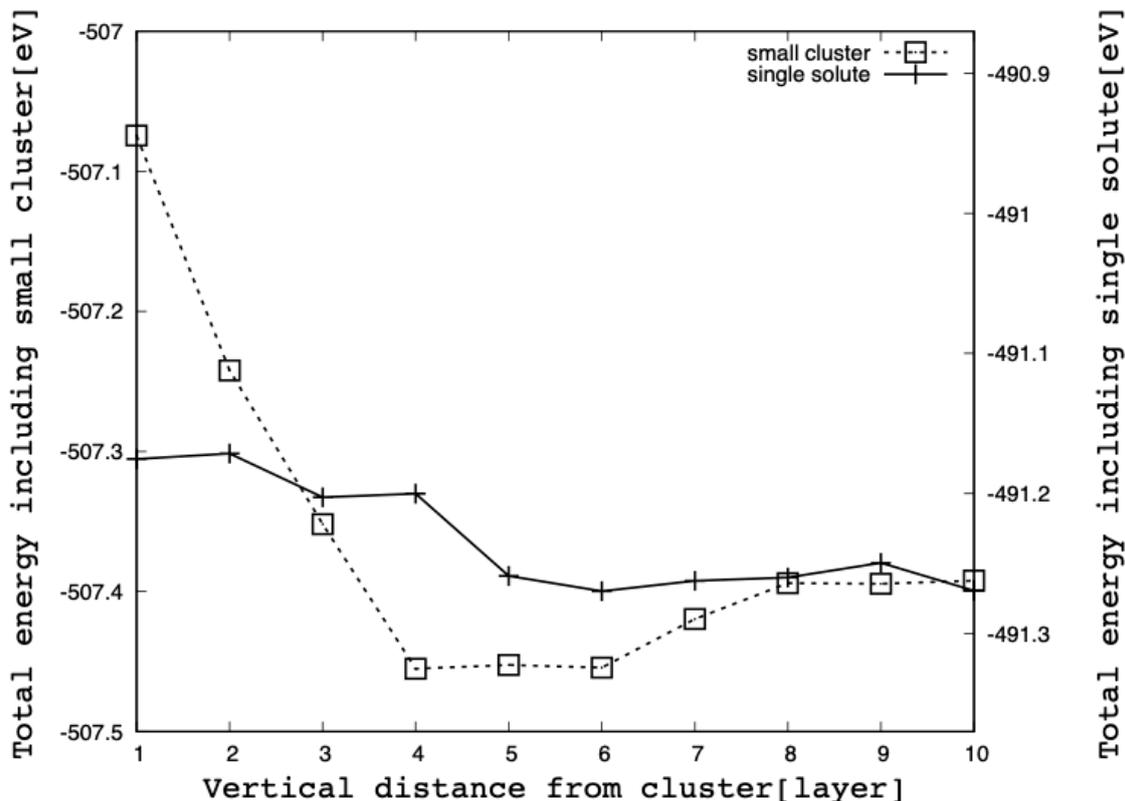


図 4.7: L<sub>12</sub> クラスタと small cluster(□), および溶質原子 Y(+ ) との相互作用エネルギーの層間距離による変化.

#### 4.2.4 計算精度をあげた計算結果の比較

length50 から 100 にした結果の比較を図 4.8 に示した. k-mesh を  $5 \times 5 \times 1$  から  $10 \times 10 \times 2$  にした結果, length100 では length50 の時と比べて第 4 から 6 層の安定性が  $0.01\text{eV}$  ほど顕著に現れたが, 全体のエネルギー推移は相対的に  $0.01\text{eV}$  以上の差はない. これは計算に用いた系のサイズが一緒であることが起因していると考えられる [15]. この結果は small cluster の中距離安定化を支持する結果となった.

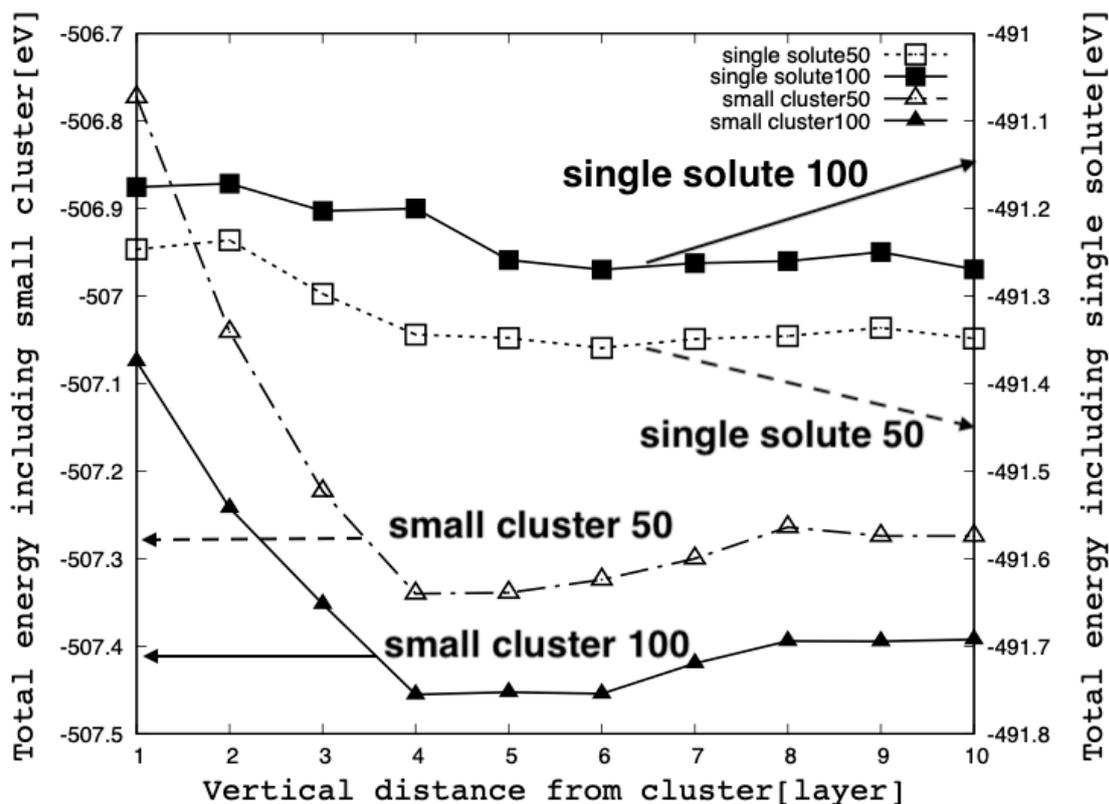


図 4.8: length=50 と length=100 におけるエネルギー変化の比較.

### 4.3 small cluster の役割

孤立した溶質原子では単調に遠ざかる結果であったが, small cluster を仮定することが初めて中距離で安定化する結果が得られた. これは, 実験的に観測されている溶質原子の濃化を具体的に支持する計算結果である. さらに今までのシナリオを修正しているが, 今回は溶質原子である Zn, Y が中距離において small cluster を形成し,  $0.06\text{eV}$  ほど安定化する結果となった. また, 東北大の松永らによると溶質原子がクラスター収縮するのは Mg

原子と溶質原子の平均原子半径の差がクラスター収縮の程度を制御し、濃縮層の歪みを引き起こす要因であると報告している [16]. このことから、Mg 原子と原子半径の差が大きい原子を溶質原子とすることでより中距離において安定化するのではないかと考える.

前節までの考察結果, small cluster の役割を踏まえて, シナリオを以下記した.

1. 積層欠陥層に Zn, Y が集まる.
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 small cluster 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積層欠陥が導入されていく.

## 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、「L<sub>12</sub>クラスターとsmall clusterおよび溶質原子Yの相互作用」の計算精度をlength50からlength100へ変更を行い第一原理計算に取り組んだ。

L<sub>12</sub>クラスターとsmall clusterおよび溶質原子Yの相互作用の計算では、24層Mg結晶中におけるL<sub>12</sub>クラスターとsmall clusterおよび溶質原子Y間の距離に依存するエネルギー変化の傾向を計算した。それぞれエネルギー値はlength=50の時と比べlength=100では絶対的に0.1eV低い数値となった。しかしlength=50とlength=100の時はそれぞれ0.01eV以上の変化は全体としてなく、相対的に同じエネルギー変化を見せた。L<sub>12</sub>クラスターと溶質原子Yの相互作用は第6層まで減少し、その以降はほぼ一定である。一方で、L<sub>12</sub>クラスターとsmall clusterの相互作用は第4層離れた位置まで単調減少し、第4から6層において最低値をとり、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。これは溶質原子であるZn, Yが中距離においてsmall clusterを形成、濃化し積層欠陥を誘起することを示唆している。

LPSO構造形成の溶質原子先導型のシナリオについて第一原理計算を用いた評価のもと、従来のシナリオを支持する。

1. 積層欠陥層にZn, Yが集まる。
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small cluster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積層欠陥が導入されていく。

## 参考文献

- [1] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto: *Mater. Trans.*, **42** (2001), 1172.
- [2] S. R. Nishitani, Y. Yamamoto, Y. Masaki, and Y Sakamoto, *LPSO2012*, (2012).
- [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] Y. Sakamoto, C. Shirayama, Y. Yamamoto, R. Kubo, M. Kiyohara, and S. R. Nishitani: *Mater. Trans.*, **56** (2015), 933.
- [6] Y. Yamamoto, Y. Sakamoto, Y. Masaki and S. R. Nishitani: *Mater. Trans.*, **54**, (2013), 656
- [7] S. Morishita, and S. R. Nishitani, *CALPHAD XLVI*, (2017), 148.
- [8] E. Abe, A. Ono, T. Itoi, M. Yamasaki, and Y. Kawamura: *Phil. Mag. Lett.*, **91** (2011), 690.
- [9] A. Ono, E. Abe, T. Itoi, M. Hirohashi, M. Yamasaki, and Y. Kawamura: *Mater. Trans.*, **49** (2008), 990.
- [10] D. Egusa, E. Abe, *Acta Mater.* **60** (2012) 166.
- [11] M. Kiyohara, Y. Sakamoto, T. Yoshioka, S. Morishita, and S. R. Nishitani: *proceedings of PRICM9*, (Kyoto, 2016), 805-6.
- [12] G. Kresse and J. Hafner, *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*, *Phys. Rev. B* **47**(1993), pp. 558-561.

- [13] G. Kresse and D. Joubert, From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented- wave method, *Phys. Rev. B* 59 (1999), pp. 1758-1775.
- [14] H. Okuda, M. Yamasaki, Y. Kawamura, M. Tabuchi, and H. Kimizuka: *Scientific Reports*, **5** (2015), 14186.
- [15] 西谷滋人, 大澤一人, 山本洋佑: *軽金属*, 第 69 卷 10 号 (2019), 518.
- [16] S. Matsunaga, T. Kiguchi, K. Sato, and T. J. Konno: *Mater. Trans.* , 56 (2015), 923.

# 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ご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、西谷研究室の同輩、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。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。