

1 Mg-LPSO 合金の第一原理計算による検証

1.1 動機

LPSO 構造の生成機構について、我々は「積層欠陥部に L12.Cluster が形成され、そこから排斥された Zn, Y が、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。しかし、清原らの計算では Zn, Y はクラスターからの距離が離れるにつれてより安定するということが示唆されていた。

そこで、自分の研究では排斥される Zn, Y を単一原子、あるいは Zn-Y ペアのような小さな組織ではなく、Small.Cluster というもう少し大きな組織として考える事にした。Small.Cluster と L12.Cluster 間の相互作用について、第一原理計算による検証をおこない、Zn-Y が Small.Cluster 単位で拡散する可能性について考察する。

1.2 Small.Cluster に関する検証

清原らは、hcp 構造に強引に L12.Cluster を導入すると半分の大きさである Small.Cluster に分離すると報告しており、このサイズは奥田らが実験結果として報告しているクラスターサイズに近い。

まずは、L12.Cluster がどのように分離するのかを確かめるために、以下の図のような垂直方向に分割したモデルと平行方向に分割したモデルを用意した。それぞれのモデルを 6 層の Mg 結晶に導入し、VASP による第一原理計算により系全体のエネルギーを算出し比較をおこなった。

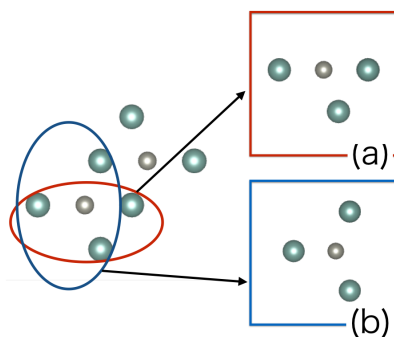


Figure 1:

結果は垂直方向に分割したモデルの方が 0.2eV ほど安定しており、本研究ではこの Zn-Y の集合を Small.Cluster として扱う事とした、

1.3 Small.Cluster と L12.Cluster 間の相互作用

Small.Cluster が L12.Cluster と垂直方向でどのような距離をとった時に安定するのかを検証するために、18 層のスラブモデルに L12.Cluster と Small.Cluster を挿入し計算をおこなった。VASP による計算では周期的境界条件を使用しているため、想定している L12.Cluster ではない、上部の L12.Cluster からの影響も考慮しなければならない。そこで、18 層のモデルでの計算では影響を受けない範囲として、L12.Cluster から 7 層離れた位置までにそれぞれ Small.Cluster を配置し計算をおこなった。Small.Cluster の平行方向の座標については、L12.Cluster の真上の位置に Small.Cluster を配置した。

この計算では、4 層での計算結果が収束しなかったが、他の層の計算結果を見るに僅かではあるが中距離での安定を示す結果となった。しかし、結果が出ていない 8 層以降の層において単調増加を示した場合には上部のクラスターからの影響を受けてエネルギーが増加しているだけ、という考察となる。

5 層から 7 層にかけてのエネルギーの増大が中距離安定を示すのかを確かめるために、更に層数を増やした 24 層のスラブモデルでの計算をおこなった。このモデルでは 10 層離れた位置までにそれぞれ Small.Cluster を配置し計算をおこなった。この計算結果からは、7 層までは 18 層での計算と同様のエネルギー傾向が見られ、更に 8 層から 10 層にかけてはエネルギー増減なしという結果が得られた。この結果は Small.Cluster が中距離で安定するという仮説を支持している。

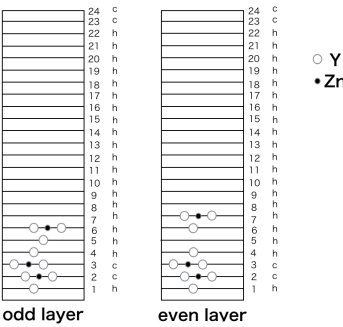


Figure 2:

Figure 3:

Figure 4:

Small_Cluster と L12_Cluster 間の距離によって上記のエネルギー傾向に違いが出るのかを確かめるために、久保らがまとめた L12_Cluster の近接距離の図を参考にそれぞれの近接距離に Small_Cluster の頂点を配置したモデルについて計算をおこなった。この計算で Small_Cluster を平行方向にずらしても同様のエネルギー傾向を示すことがわかった。

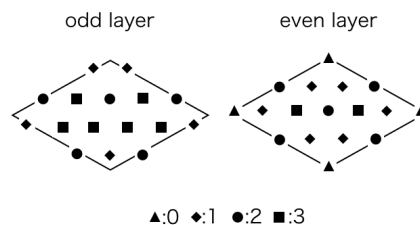


Figure 5:

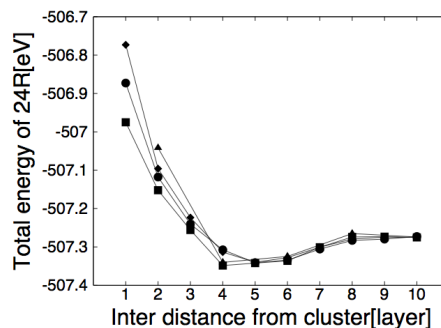


Figure 6:

以上の計算結果から、我々は積層欠陥部に L12_Cluster が形成され、そこから排斥された Zn, Y が中距離で small_cluster として安定し、濃化して新たな積層欠陥を誘発する」という仮説を立てている。

1.4 クラスター拡散

ここまでで溶質原子の中距離での安定を示したが、溶質原子が排斥された後の拡散法については解明されていない。ここで Small_Cluster がクラスター単位で拡散するのではないかと、という仮説を立てて第一原理計算をおこなっている。

まず、Mg 結晶において拡散に必要な空孔が用意に形成されるのかどうかを検証するため、Mg 結晶中で空孔が形成されるためのエネルギーを計算した。計算結果、空孔の形成エネルギーは -0.7552799eV という結果を示した。この値は小さいとはいえ、Mg 結晶中で空孔が形成されやすいという事を支持しない結果となった。

次に Small_Cluster の近くで空孔が安定するか、という事を検証するために、Small_Cluster から近い位置、遠い位置にそれぞれ空孔を配置し第一原理計算をおこなった。この結果は遠い位置に空孔がある方が安

定という結果を示し、仮説を支持しない結果となった。