

卒業論文

Mg-LPSO の Small Cluster の第一原理計算

関西学院大学 理工学部

情報科学科 西谷研究室

3539 山本 泰基

2017年2月

概 要

LPSO (Long Period Stacking Order) 構造をもった Mg は比降伏強度でジュラルミンを上回る特性を持ち、かつ難燃性である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。LPSO 構造は、母相 hcp 構造の [0001] 方向に対して周期的に積層欠陥が導入されることで長周期性を有する構造である。

西谷研究室では、この LPSO 構造の生成機構として「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、濃化して新たな $L1_2$ クラスターを形成する」というシナリオを立てた。このシナリオの実現性について、第一原理計算を用いて評価してきた。第一原理計算は、量子力学を支配する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、いろいろな物性を予測する計算である。計算の結果、系全体のエネルギーは溶質原子と $L1_2$ クラスターとの距離が離れるにつれ単調に減少し安定となった。しかしそれは中周期的に溶質原子が濃化するという LPSO の構造から予想される結果に反するものであった。

本研究では、「Small Cluster と $L1_2$ クラスターの相互作用」および「空孔を含んだクラスターの安定性」に関して第一原理計算をおこなった。「Small Cluster と $L1_2$ クラスターの相互作用」に関して計算をおこなった結果、4 層から 5 層離れた位置でエネルギーが最安定である結果が得られた。この結果は Small Cluster が積層欠陥部から中距離離れた位置で安定化するというシナリオを支持した。「空孔を含んだクラスターの安定性」に関しては Small Cluster から 3 層離れた位置に空孔を挿入したモデルが最安定であった。これは、Small Cluster の周りに空孔が吸着し、クラスター拡散が誘発されるという仮説に反するものであった。

目 次

第 1 章	序論	3
1.1	目的	3
1.2	材料構造の基礎的知識	4
1.2.1	積層欠陥	4
1.2.2	LPSO 構造	4
1.2.3	空孔拡散	5
1.2.4	クラスター拡散	5
第 2 章	手法	8
2.1	第一原理計算	8
2.2	VASP	8
2.3	計算モデル	8
2.3.1	周期的境界条件	8
2.3.2	Small Cluster	9
2.3.3	L1 ₂ クラスターおよび Small Cluster の導入	10
2.3.4	Small Cluster および 空孔の導入	11
第 3 章	結果	12
3.1	L1 ₂ クラスターおよび Small Cluster の導入	12
3.1.1	18 層の slub モデルの計算結果	12
3.1.2	C 層に Small Cluster を挿入した時のエネルギー	13
3.1.3	A 層に Small Cluster を挿入した時のエネルギー	13
3.2	Small Cluster および 空孔の導入	15
第 4 章	考察	16

4.1	Small Cluster と $L1_2$ クラスターの相互作用	16
4.2	修正後のシナリオ	17
4.3	空孔を含んだクラスターの安定性	17
第 5 章	総括	18

第1章 序論

1.1 目的

マグネシウム (Mg) は実用金属中において最も軽量であるが、耐食性が悪く、発火しやすいという欠点がある。LPSO (Long Period Stacking Order) 構造をもった Mg は比降伏強度で超々ジュラルミンの 1.2 倍の特性を持ち、かつ難燃性である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]。LPSO 構造は、母相 hcp 構造の [0001] 方向に対して周期的に積層欠陥が導入されることで長周期性を有する構造である。

西谷研究室では、この LPSO 構造の生成機構として「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、濃化して新たな $L1_2$ クラスターを形成する」というシナリオを立てた。このシナリオの実現性について、第一原理計算を用いて評価してきた。第一原理計算は、量子力学を支配する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、いろいろな物性を予測する計算である。計算の結果、系全体のエネルギーは溶質原子と $L1_2$ クラスターとの距離が離れるにつれ単調に減少し安定となった。しかしそれは中周期的に溶質原子が濃化するという LPSO の構造から予想される結果に反するものであった。

そこで、いままで検証してきた溶質原子ではなく、違う構造物として Small Cluster に注目した。Small Cluster は清原らが見出した比較的安定な構造であり、これと $L1_2$ クラスターの相互作用を求めた [2]。また、この Small Cluster の移動機構を解明するために、一般的な拡散機構で重要となる空孔がどの位置で安定であるかを検討した。これらのエネルギー計算には第一原理計算ソフト VASP を求めた [3]。

1.2 材料構造の基礎的知識

ここでは、本研究を遂行するにあたって必要となった材料の構造に関する基礎的知識をまとめて記述する。「LPSO 構造」およびそれを構成する基本単位である「積層欠陥」、および「空孔拡散」と「クラスター拡散」である。これらは、材料分野においては一般的な知識であるが、計算モデル、結果を理解する上で不可欠と考えて最初にまとめて示しておく。

1.2.1 積層欠陥

積層欠陥とは積層順序の連続性が局所的に乱れた欠陥である。図 1.1 に hcp 構造の積層欠陥の様子を表した模式図を示した。hcp 構造ではこの図で示すように $[0001]$ 方向に最密面が ABAB と積層しており、赤枠で囲った原子を赤矢印の方向にずらすと、積層順序が ABCA となる。その際に赤の破線で示した部分が積層欠陥面となる。そして hcp 構造上に発生した積層欠陥面の上下の黄丸で示した層を中心とした積層順序を考えると、それぞれ ABC,BCA となっている。このことから hcp 構造において積層欠陥が発生すると cubic 構造である fcc 構造が導入されることがわかる。

1.2.2 LPSO 構造

LPSO (Long Period Stacking Order) 構造はその名称が示す通り、長周期の積層欠陥を含んだ構造であり、その積層欠陥部に溶質原子が濃化していることが研究の初期に判明していた。しかし、液相から直接生成する合金系や、固相から時効析出によって生成する系など多くの系で微妙に異なる構造を示すことが報告された。LPSO-Mg では下記の特徴がある。

- $[0001]$ 方向において中周期的に積層欠陥が導入されている。
- 積層欠陥部には溶質原子である Zn,Y が集まっている。
- 集まった溶質原子が積層欠陥部において $L1_2$ クラスターを形成している。

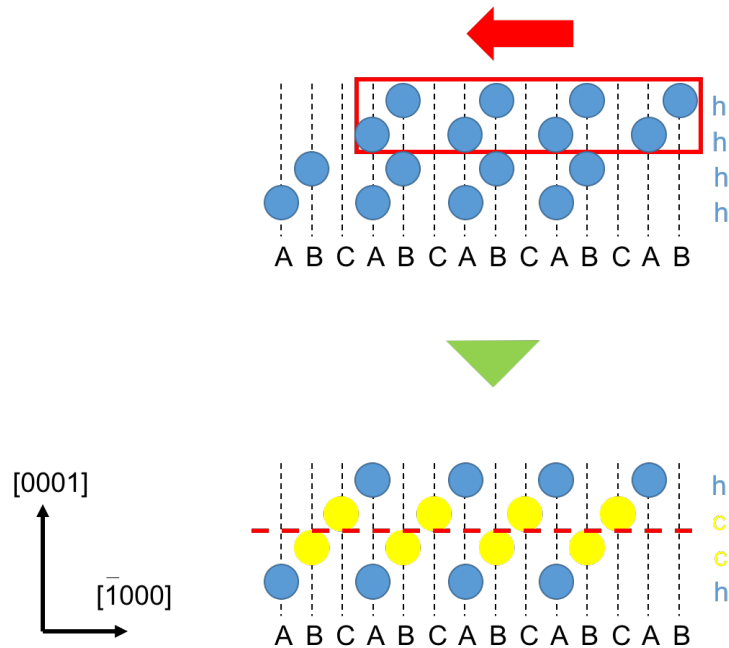


図 1.1: hcp 構造の積層欠陥の様子を表した模式図. 青丸は hexagonal 構造, 黄丸は cubic 構造を示している. また赤の破線部は積層欠陥部を示している.

1.2.3 空孔拡散

結晶中には原子の存在しない格子点があり, これを空孔 (vacancy) という. 空孔と隣接する原子が位置を交換することにより拡散が起こる. 完全なカバレッジに近づく高いカバレッジレベルでの表面拡散の主な方法として起こり得る. このプロセスは, スライディングパズルで周りを滑るような方法に似ている. 高い拡散速度と低い空孔濃度のために, 空孔拡散を直接観察することは非常に困難である. また, 単空孔と複空孔の拡散の模式図を図 1.2, 図 1.3 に示した. 単空孔よりも複空孔の方が拡散の可能性が高くなる. それは図 1.2 において赤線の山で表現している activation barrier 単空孔のほうが高いのが原因である.

1.2.4 クラスター拡散

クラスター拡散とは複数の原子の塊の移動のことを言う. クラスターの動きは, 個々の原子, クラスターのセクション, またはクラスター全体が移動する場合がある. クラスター拡散に関して, 結晶の表面では可能であるが, バルクでは不可能である. 理由は図 1.4 で示すように表面では上層がないため動くことが可能だが, 図 1.5 のようなバルクでは上層も

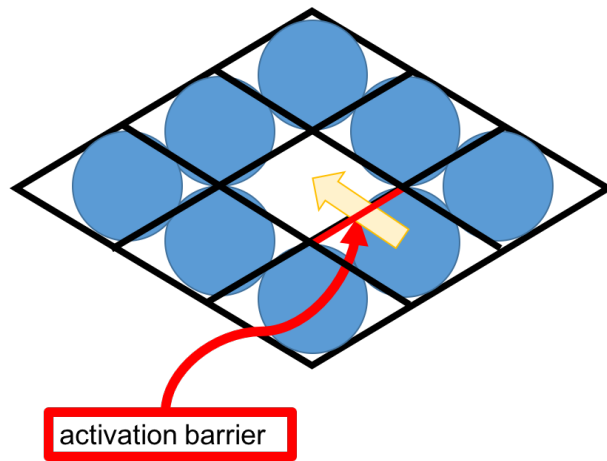


図 1.2: 単空孔の拡散の模式図.

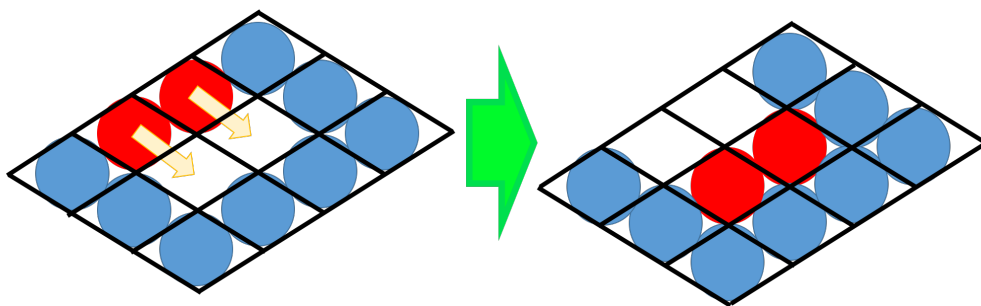


図 1.3: 複空孔の拡散の模式図.

原子が詰まっており動くことができないからである.

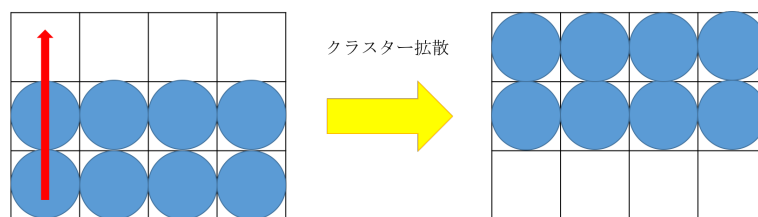


図 1.4: クラスター拡散の模式図.

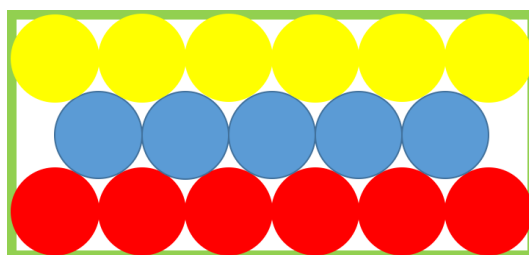


図 1.5: バルク内の模式図.

第2章 手法

2.1 第一原理計算

第一原理計算とは、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。

2.2 VASP

VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) は、密度汎関数理論による平面波・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り、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るため、擬ポテンシャル法であっても十分な精度で計算ができる。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 等を出力する。

2.3 計算モデル

2.3.1 周期的境界条件

VASP で計算を行う場合、平面波を用いた第一原理計算が行われるため、無限周期の固体を考えなければならないが計算モデル内の原子が増えるにつれ計算時間も増えるため、

無限周期のモデルの計算を行うことはできない. そこで図 2.1 のように同じモデルが全方向に無限に隣接したようなモデルを考える. このモデルであれば, 無限周期の固体と見なせるため平面波を考慮することができる. このような計算条件を周期的境界条件という.

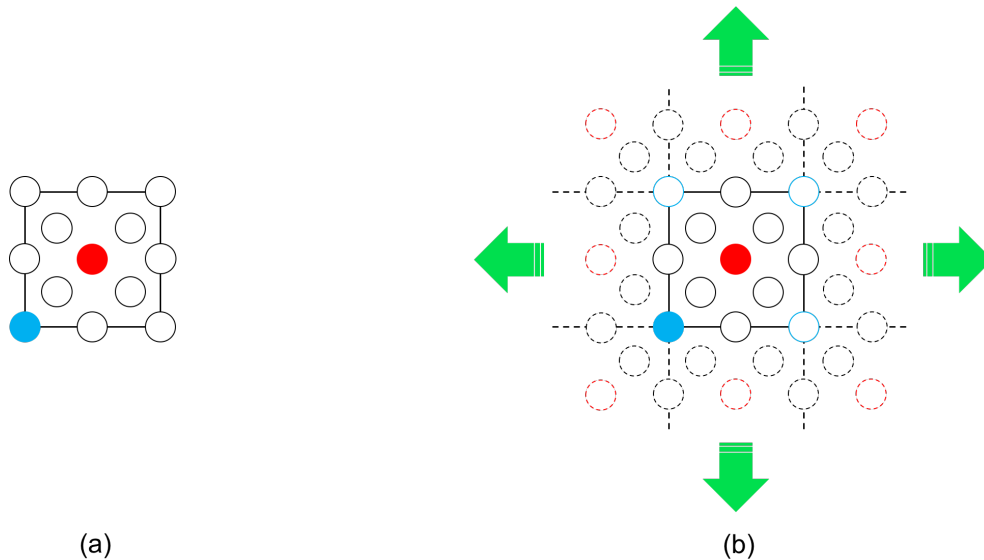


図 2.1: (a) 周期的境界条件を考慮しないモデルの模式図.(b) 周期的境界条件を考慮したモデルの模式図. 実線部分は計算モデル, 破線部分は隣接した計算モデルを表している.

2.3.2 Small Cluster

清原らは, $L1_2$ クラスターを hcp 構造に強引に導入すると, 図 2.2 の (a), (b) のように縦方向と横方向の 2 つに分裂した集団が生成すると予測している [2]. 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 [4].

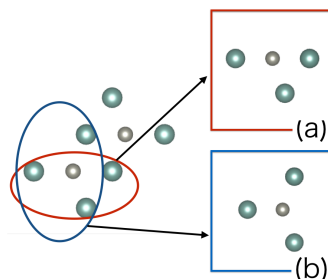


図 2.2: Small Cluster の模式図.

これらの集団を 1 層 12 原子として, 6 層の hcp-Mg 結晶に導入したモデルについて検証した. 系全体のエネルギーを第一原理計算により求めた結果, 表 2.1 のような結果が得られた. この計算から, (a) のモデルのほうが (b) のモデルに比べてエネルギーの値が低く, 安定であるという結果が得られた. 今回, 本研究では (a) を Small Cluster とした.

表 2.1: クラスターを分割した時のエネルギー.

分割方法	エネルギー [eV]
(a)	-131.973930
(b)	-131.730936

2.3.3 $L1_2$ クラスターおよび Small Cluster の導入

第一原理計算では周期的境界条件が考慮されるため, 図 2.3 に示す slub モデルが無限に隣接したようなモデルを考えなければならない. そのモデルでは Small Cluster を $L1_2$ クラスターから離していく先にも別の $L1_2$ クラスターが存在する. よって, その $L1_2$ クラスターとの相互作用の影響が及ばない距離をとるサイズで計算する必要がある.

本研究では初めに, Small Cluster と $L1_2$ クラスターの相互作用を調べるため, 計算に最低限必要であると考えられる 図 2.3 に示す 18 層の slub モデルで計算をおこなった. $L1_2$ クラスターから $[0001]$ 方向に 1 層ずつ離れた位置に Small Cluster を挿入し, VASP を用いて第一原理計算をおこない, 構造緩和したエネルギーを求めた. しかし, 18 層では Small Cluster と $L1_2$ クラスターの距離を 8 層以上離れた計算ができなかった.

そこで, 18 層の slub モデルを $[0001]$ 方向に拡張した 24 層の slub モデルを構築し, 同様に計算をおこなった.

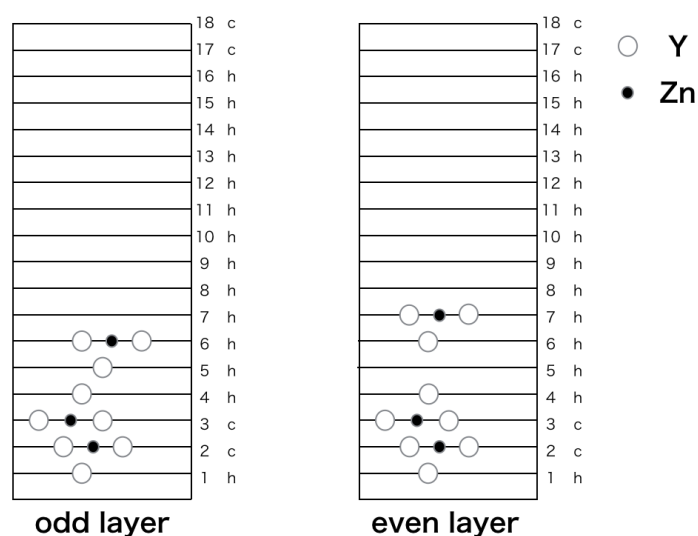


図 2.3: slab モデルの模式図.

2.3.4 Small Cluster への空孔の導入

空孔とクラスターを含んだ Mg 結晶の安定性を検証するために, Small Cluster の周りに空孔を配置した. 図 2.4 で表したように, 空孔を $[0001]$ 方向に Small Cluster の (a) 真下, (b) 真上, (c) バルク中の位置に空孔を挿入した. (a), (b) は small cluster の近傍に空孔が存在することを意図しており, 一方 (c) はバルク中に空孔が存在することを意図している. もし, (a),(b) の空孔形成エネルギーが低ければそちらの方が安定となり, 空孔はクラスターに優先的に入ることとなる. 当初の仮説ではこのようなことが起こっているのではと考えていた.

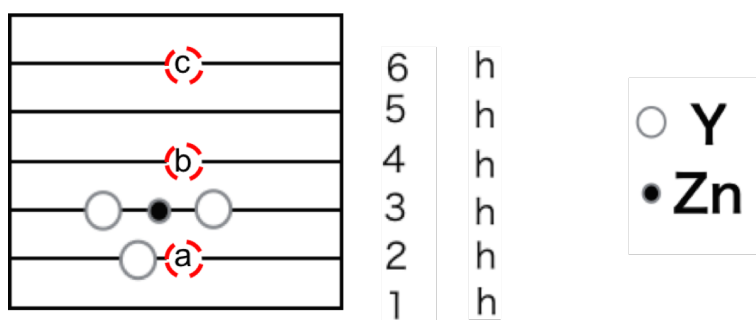


図 2.4: 空孔の挿入位置の模式図.

第3章 結果

3.1 $L1_2$ クラスターおよび Small Cluster の導入

3.1.1 18 層の slub モデルの計算結果

18 層の slub モデルの系全体のエネルギーの計算結果をまとめたグラフを図 3.1 に示す. 18 層の計算では, 4 層の計算が収束しなかった. しかし, わずかではあるがエネルギー傾向が 5 層から 7 層で単調増加を示した. このままエネルギーが増加を示すと別の $L1_2$ クラスターから影響を受けている事を示唆する. 8 層以降で増加が止まれば別の $L1_2$ クラスターからの影響ではなく Small Cluster が中距離で安定するという事が示唆される. しかし, それ以降の値が判明していなかったために, 8 層以降のエネルギー傾向が単調増加するかどうか判明しなかった.

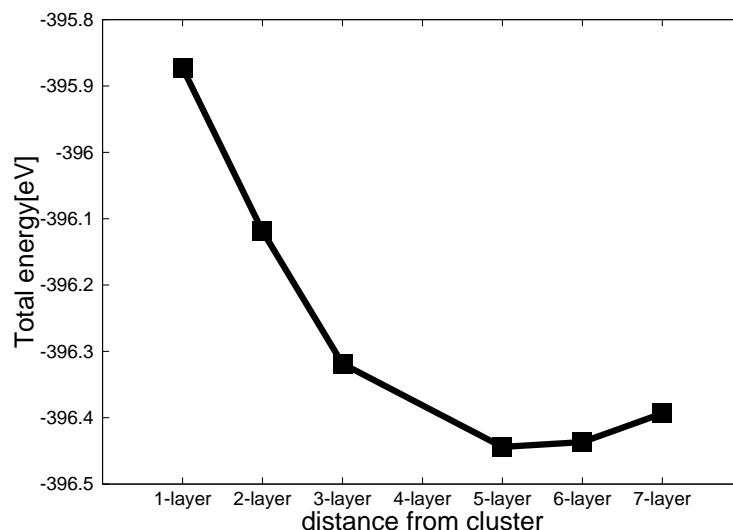


図 3.1: 18 層の slub モデルのエネルギー.

3.1.2 C 層に Small Cluster を挿入した時のエネルギー

クラスターから 1, 3, 5, 7, 9 層離れた層は C 層の原子配置であり, 図 3.2 で示す. ここでは青丸は第 1 近接位置, 緑丸は第 2 近接位置, 黄丸は第 3 近接位置を表している. 表 3.1 は C 層の第 1, 2, 3 近接距離に Small Cluster を挿入したモデルのエネルギーを表している.

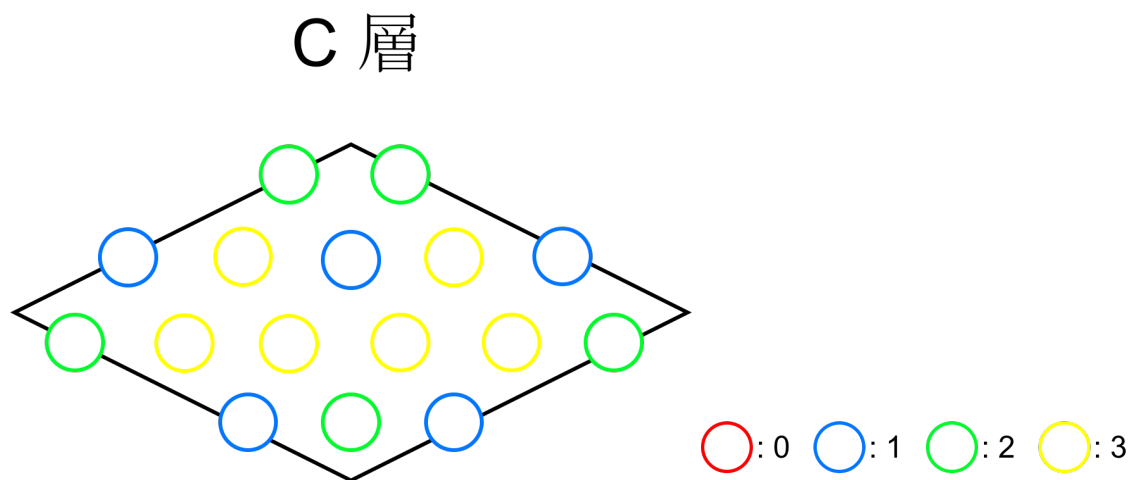


図 3.2: C 層の第 0, 1, 2, 3 近接位置を表した模式図.

表 3.1: C 層の第 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].

	第 1 層	第 3 層	第 5 層	第 7 層	第 9 層
第 1 近接位置	-506.773098	-507.223404	-507.339844	-507.300403	-507.274385
第 2 近接位置	-506.872873	-507.240530	-507.340992	-507.305620	-507.279716
第 3 近接位置	-506.975043	-507.255849	-507.342078	-507.300835	-507.273358

3.1.3 A 層に Small Cluster を挿入した時のエネルギー

クラスターから 2, 4, 6, 8, 10 層離れた層は A 層の原子配置であり, 図 3.3 で示す. ここでは赤丸は第 0 近接位置, 青丸は第 1 近接位置, 緑丸は第 2 近接位置, 黄丸は第 3 近接位置を表している. 表 3.2 は 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を表している.

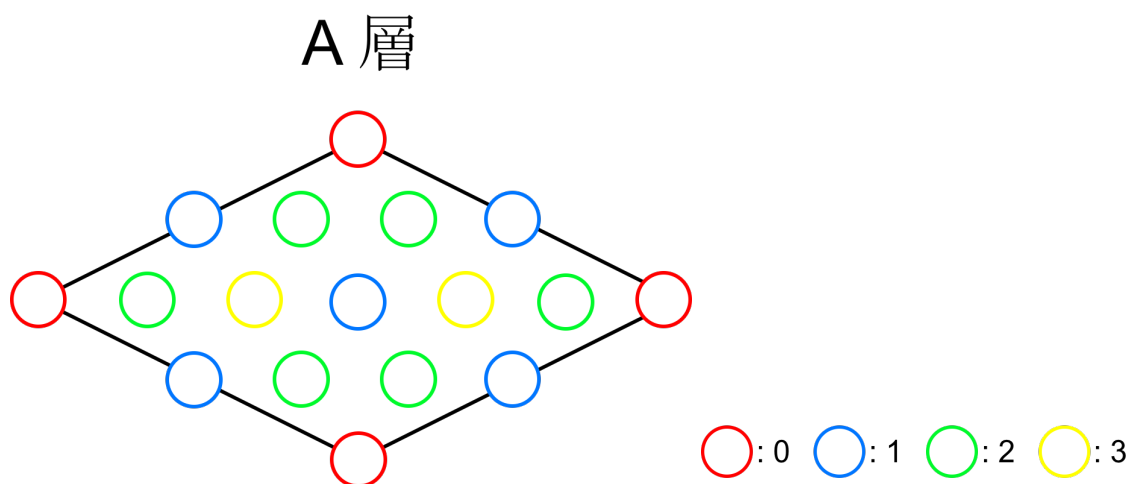


図 3.3: A 層の第 0, 1, 2, 3 近接位置を表した模式図.

表 3.2: 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].

	第 2 層	第 4 層	第 6 層	第 8 層	第 10 層
第 0 近接位置	-507.041788	-507.340218	-507.324580	-507.264994	-507.274057
第 1 近接位置	-507.095924	-507.313473	-507.327796	-507.279462	-507.274801
第 2 近接位置	-507.117741	-507.307283	-507.334387	-507.283037	-507.272749
第 3 近接位置	-507.152164	-507.348526	-507.336189	-507.273986	-507.275103

図 3.4 は表 3.1 と表 3.2 のエネルギー値をグラフにまとめたものである. 赤点は第 0 近接位置, 青点は第 1 近接位置, 緑点は第 2 近接位置, 黄点は第 3 近接位置のエネルギーである.

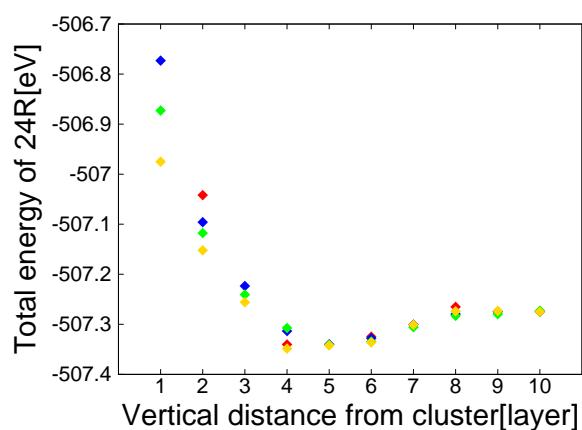


図 3.4: 各層のエネルギーをまとめたグラフ.

3.2 Small Cluster および 空孔の導入

1 層 12 原子として, 6 層の純粋な hcp-Mg 結晶がもつ系全体のエネルギーは -249.815039 eV である. 空孔を含む 6 層の Mg 結晶の系全体のエネルギーは -247.517691 eV である. これらの計算結果から空孔の形成エネルギーを算出した. 空孔の形成エネルギーの計算方法は以下の通りである.

1. 純粋な Mg 結晶の結果から, hcp-Mg 1 個が持つエネルギーを算出.

$$-249.815039/162;$$

$$-1.542068142$$

2. 1 個のエネルギーから本来の Mg 161 個が持つエネルギーを算出.

$$-1.542068142*161;$$

$$-248.2729709$$

3. 2 項目で得られた値と include の値の差を計算.

$$-248.2729709-(-247.517691);$$

$$-0.7552799$$

これがこれが空孔の形成エネルギーである.

図 2.4 のモデルにおいて, 空孔を挿入したモデルの系全体のエネルギーを表 3.3 に示す.

表 3.3: 空孔を挿入した時の系全体のエネルギー.

挿入位置	エネルギー [eV]
(a) 真下	-268.452640
(b) 真上	-267.932411
(c) バルク中	-268.496561

第4章 考察

4.1 Small Cluster と $L1_2$ クラスターの相互作用

18層と24層のslubモデルについての計算結果を図4.1に示す. 赤線は24層のslubモデルのエネルギー, 緑線は18層のslubモデルのエネルギーを示している. また, 左側のx軸は24層のエネルギー, 右側は18層のエネルギーを表している. 18層の計算では, 4層の計算が収束しなかった. また, 8層以降では周期的境界条件より反対側のクラスターとの相互作用が現れ, 検証する事ができなかった. そこで, 24層のslubモデルでの計算を行う事により, 4層で計算の値が収束し, 最もエネルギーが安定するという結果が得られた. また, 8層以降の層のエネルギー傾向は単調増加が止まり, 離れた先にある別の $L1_2$ クラスターから影響を受けないという事が考察された.

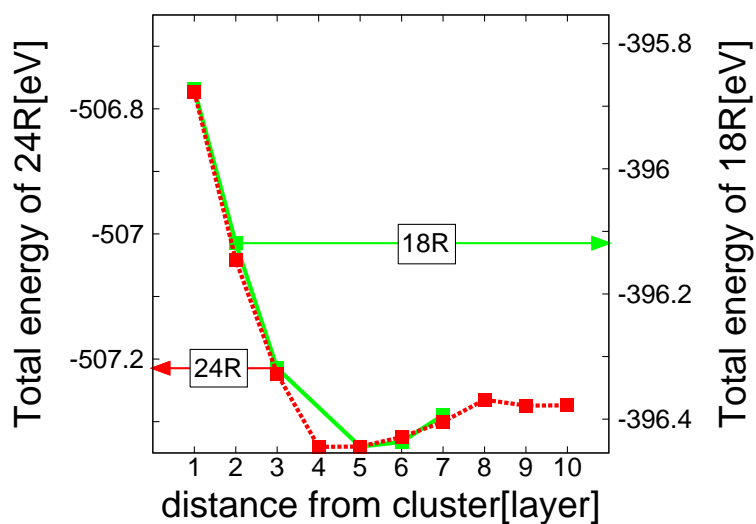


図 4.1: $L1_2$ クラスターと small cluster の距離によるエネルギー変化.

4.2 修正後のシナリオ

これまでは、溶質原子を $L1_2$ クラスターから離せば離すほどエネルギー傾向は単調減少を示し、安定化するとされていた [5]. しかし、本研究の結果をまとめた図 3.3 のグラフは、4 層から 5 層離れた位置でエネルギーが最安定という結果を示した. これは溶質原子が積層欠陥部から中距離離れた位置で安定化するシナリオを支持する結果となった. このことから修正後のシナリオを以下に示す.

1. Zn-Y ペアが 積層欠陥が導入されている同層に捕まる.
2. 濃化した溶質原子が積層欠陥を誘起する.
3. 積層欠陥が溶質原子を捕まえる.
4. 積層欠陥ができた層でクラスターが形成される.
5. Zn と Y の両原子が共に積層欠陥から掃き出される.
6. 4 層程度離れた位置で溶質原子が濃化する.
7. 2-6 の行程を繰り返す.

4.3 空孔を含んだクラスターの安定性

今回, Small Cluster の周りで空孔が安定し, その空孔を利用したクラスター拡散が起こるのではないかという仮説のもと, 計算をおこなった. しかし, 今回の計算結果では Small Cluster から 3 層離れた位置に空孔を挿入したモデルが最安定であった. これは, Small Cluster の周りに空孔が吸着し, クラスター拡散が誘発されるという仮説に反するものであった. よって, 今回の計算結果はこの仮説を支持しなかった.

第5章 総括

本研究では、「Small Cluster と $L1_2$ クラスターの相互作用」および「空孔を含んだクラスターの安定性」をおこなった。

「Small Cluster と $L1_2$ クラスターの相互作用」に関しては、より大きなスラブモデルでの計算をおこなう事により、さらに離れた位置のエネルギーの計算をおこなう事ができ、4 層から 5 層離れた位置でエネルギーが最安定である結果が得られた。この結果は Small Cluster が積層欠陥部から中距離離れた位置で安定化するというシナリオを支持した。

今後検証すべき課題としては、「空孔を含んだクラスターの安定性」において、クラスター拡散を支持する結果が得られなかったので、単空孔のモデル以外の複空孔を挿入したモデルや、縦方向の Small Cluster のモデルなど他の様々なモデルでの検証をおこなう必要がある。

謝辞

本研究を進めるにあたり，終始多大なるご指導，細部にわたって有益な助言と指導をいただきました西谷滋人教授に対し，厚く御礼申し上げます．また，本研究の進行に伴い，様々な助力を頂きました西谷研究室の同輩，先輩方に心から感謝の意を表します．

参考文献

- [1] Y. Kawamura, K. Hayashi, A. Inoue and T. Masumoto: Mater. Trans., 42, 1172(2001).
- [2] M. Kiyohara, Y. Sakamoto, T. Yoshioka, S. Morishita, and S. R. Nishitani: proceedings of PRICM9, (Kyoto 2016).
- [3] VASP ホームページ, <https://www.vasp.at>, 2017.2.14.
- [4] H. Okuda, M. Yamasaki, Y. Kawamura, M. Tabuchi, H. Kimizuka: Scientific Reports, **5** (2015), 14186.
- [5] Y. Sakamoto, C. Shirayama, Y. Yamamoto, R. Kubo, M. Kiyohara, and S. R. Nishitani: Mater. Trans., **56**(2015), 933.