

# クラスターと溶質原子の相互作用の第一原理計算

関西学院大学理工学部 西谷滋人

## 1. 目的

過飽和固溶体からの析出過程において、その活性化エネルギーが、観測される析出物のサイズを既定している。すなわち、活性化エネルギーが小さい場合には、臨界半径が小さく析出物は小さい。一方、活性化エネルギーが大きな場合には、臨界半径が大きくなり大きな析出物が現れる。この活性化エネルギーは、エンタルピーの変化と固溶元素のエントロピー変化によって求まる [1]。エントロピー変化の寄与はその環境の温度と比較することが可能で、時効温度 (400K-600K) を目安に考えればいい。典型的な析出過程においては、0.1eV 程度の寄与となり、これよりも小さなエンタルピー変化は熱的な揺らぎのなかに消えてあまり決定的な寄与とはならない。一方、このエネルギーよりも大きなエンタルピー変化は、析出過程の時間、空間スケールを決定する律速過程となる。

Mg の LPSO 構造もその構造は複雑であるが同じ析出現象として理解できると考え、いままでに、その構成要素である、積層欠陥あるいは溶質原子の規則化のどちらが支配的であるかを第一原理計算によるエンタルピーの変化によって検証してきた。この中で、エネルギー寄与では  $L1_2$  型のクラスター生成による安定化が大きいこと、Y-Zn の大小の原子半径によってペアでの挙動を促進していること、さらに、積層欠陥の導入をこのペアが助長することを確認してきた [2,3]。

現在考えている LPSO 構造生成シナリオは、以下の通りである。

1. 積層欠陥が入る
2. 積層欠陥に溶質原子が濃化する
3. 濃化した溶質原子がクラスターを作る
4. クラスターは周りの不必要な溶質原子を排斥する
5. 沖合に濃化した溶質原子が積層欠陥の生成を助長する

この 2-5 の過程を繰り返すことで、積層欠陥が中距離に詰まった LPSO 構造が生成され则认为している。

このシナリオのなかで大きな仮定は、「4. クラスターは周りの不必要な溶質原子を排斥する」ことであるが、これは、Y と Zn それぞれ個別挿入時のエネルギー変化のみで確かめた結果である。今年度は、溶質原子ペア挿入時に緩和を取り入れて計算を進めた。

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

計算モデルは  $2 \times 2$  の hexagonal を底面として、18 層を縦に積んだスラブモデルを用意する。積層順序は、ABCABC... となる c (cubic) 環境を 1-2 および 5-6 層に、後はすべて ABAB... となる h (hexagonal) 環境となるように配置する。この c 環境が積層欠陥を意図している。溶質原子の  $L1_2$  クラスターは 5-6 層の近辺に配置する。新たな溶質原子をこのクラスターから何層か離れたサイトに配置していく。

### 3. 計算結果

昨年度まで行ってきた結果を図 1 に示した． で示したエネルギーは Y と Zn を幾つかのサイトに同時に挿入した時の緩和させていない状態のエネルギーを示している．横軸は溶質原子が積層欠陥にあるクラスターからどれだけ離れた層に位置するかを示している．同じ図の下部に示した，Y と Zn をそれぞれ個別に挿入した時の平均ではエネルギーは単調に下がっていた．しかし，同時挿入の未緩和のエネルギーは，第一近接位置がもっとも低く，0.1eV 程度エネルギーを上げたのち，下がっている．同時挿入の時と違う傾向を示しており，シナリオ通りの挙動がこれでは期待できない．

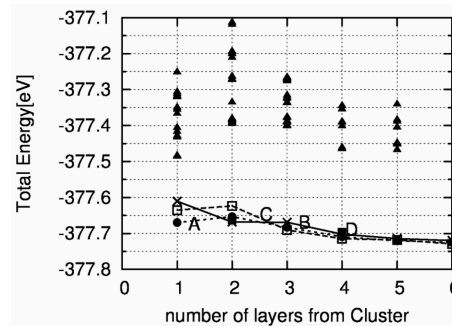


図 1 緩和前のエネルギーの積層欠陥からの距離依存性．

Y と Zn を同時に挿入したのちに緩和を行ったエネルギー変化を図 2 に示した．まず同じ系のエネルギーであるにもかかわらずエネルギーは約 3eV も下がっている．これは，クラスターの周囲の強い収縮傾向により緩和が大きく寄与するためと考えられる．また，挿入層の依存を見るとクラスターから遠ざかるにつれて単調に減少していることが読み取れる．これは，クラスター周囲の余分な溶質原子はクラスターから，つまりは積層欠陥から沖合に掃き出されていく傾向が強いことを示唆している．

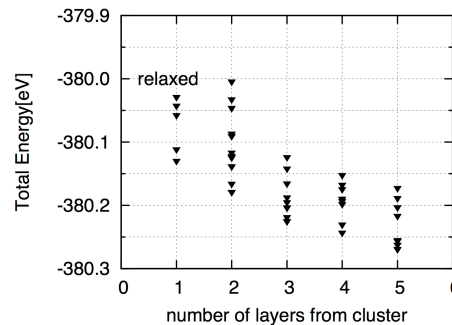


図 2 Y-Zn 同時挿入時の緩和エネルギーの積層欠陥からの距離依存性．

### 4. まとめ

調べなければならない組み合わせが多くあるため，まだ計算は完了していないが，現在のところシナリオで建てた仮説「クラスターは周りの不必要な溶質原子を排斥する」を強かに補佐する結果が得られている．また，エネルギー変化も熱的揺らぎに影響されない 0.1eV 程度である．熱的なプロセスでは不可逆とならないかを考慮しないとイケない．具体的には，応力による積層欠陥導入の方向や，積層欠陥の縦方向の移動などの原子レベルでの考察を進める．

## 参考文献

1. K. Yuge, A. Seko, I. Tanaka and S. R. Nishitani, Phys. Rev. B, 72(2005), 174201(7 pages).
2. Y. Yamamoto, Y. Sakamoto, Y. Masaki and S.R.Nishitani, Mater. Trans, 54(2013),656-660.
3. Y. Sakamoto, C. Shirayama, Y. Yamamoto, R. Kubo, M. Kiyohara, and S. R. Nishitani, Mater. Trans., 56, (2015), 933-936.
4. G. Kresse and J. Hafner: Phys. Rev. B, 47 (1993), 558-561.