

軽元素修飾した結晶中の欠陥の局在量子構造と材料機能設計

名古屋大学 湯川 宏

派遣期間 2002年9月8日～2003年9月7日

研究機関 Laboratory of Physics, Helsinki University of Technology
Otakaari 1, Otaniemi, Espoo, Finland

研究指導者 Prof. Risto Nieminen

研究成果

1. はじめに

結晶中の点欠陥は周囲の原子と相互作用し、特異な局在量子構造を形成している。このような欠陥-原子複合体は、材料の機械的、電気的、光学的特性に大きく影響を及ぼすことが知られている。たとえば、時効硬化型高強度アルミニウム合金では、わずか0.1at%程度のAgとMgを複合添加によって、空孔-溶質原子複合体を形成し、合金の時効硬化特性が著しく向上することが知られている。しかし、そのメカニズムについては未だ不明な点が多い。

結晶中の欠陥を調べる実験法の一つに陽電子消滅法がある。これは電子の反物質である陽電子が電子と消滅する際に、その質量エネルギー分の電磁波（消滅ガンマ線）を放出することを利用して行う手法である。陽電子は電子密の低い空孔に優先的にトラップされるため、結晶中のわずか数ppmの空孔の情報を増幅して測定することができ、結晶中の空孔の研究に有用な測定方法である。最近では、同時計測陽電子消滅法を用いて、消滅ガンマ線のドップラーシフトによるモーメント分布を調べる研究が注目されている。しかし、これらの実験だけでは、結晶中の空孔-溶質原子複合体の構造やその安定性を明らかにするのは困難である。

本研究では、Al-Cu系合金中の空孔-溶質原子複合体の局所量子構造を計算し、陽電子寿命とモーメント分布を見積もり実験結果と理論計算の対応を行った。

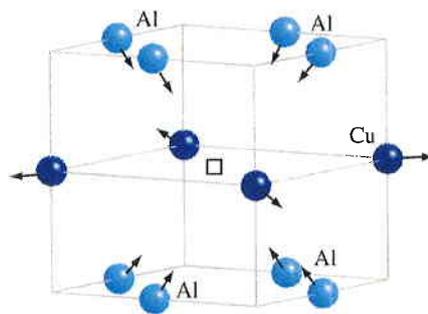
2. 計算方法

Al-Cu合金について、Al中の空孔の周囲にCu原子を0～12個の範囲で配置し、陽電子寿命およびモーメント分布を調べた。まず、空孔近傍の安定構造を密度汎関数理論を用いた擬ポテンシャル法（VASPおよびSIESTAコード）を用いて求めた。計算に用いたスーパーセルサイズはそれぞれ32個および108個である。陽電子寿命およびモーメントの計算には、2成分の密度汎関数理論に基づくAT-SUP法を用いた。

3. 結果および考察

3.1 空孔周囲の構造緩和

Al 中の空孔の周囲に Cu 原子のを 0-12 個の範囲で変化させ、そのときの空孔周囲の格子緩和の様子を調べた。結果の一例を Fig. 1 に示す。これは、Al 空孔の周りに Cu 原子を 4 個配置した例である。計算の結果、中心の Al 空孔に向かって周囲の Al 原子が近づき、Cu 原子が中心の空孔から遠ざかっている。Cu 原子の数や配置が異なった構造についても同様の傾向が見られた。



[VASP (N=32)] [SIESTA (N=108)]
 Al : 6.6% inward. Al : 6.3% inward.
 Cu : 1.5% outward. Cu : 3.1% outward.
 Fig.1 Structural relaxation around vacancy for Al+vac+4Cu model.

3.2 純金属のモーメント分布

純金属の完全結晶のモーメント分布について調べた。Fig. 2 に Fe, Cu, Mg, Al および Ag のモーメントスペクトルの計算結果を示す。15mrad 以下のモーメントにおけるスペクトルは主に荷電子に起因し、それ以上のモーメントは内核電子に起因するものである。AT-SUP 法では荷電子の形状を球で近似している。このため、15mrad 以下の領域ではモーメントに誤差が大きいと考えられる。ここでは内核電子が関与する 15mrad 以上のモーメントについてのみ議論することにする。

Fig. 1 の結果より、完全結晶のアルミニウムに

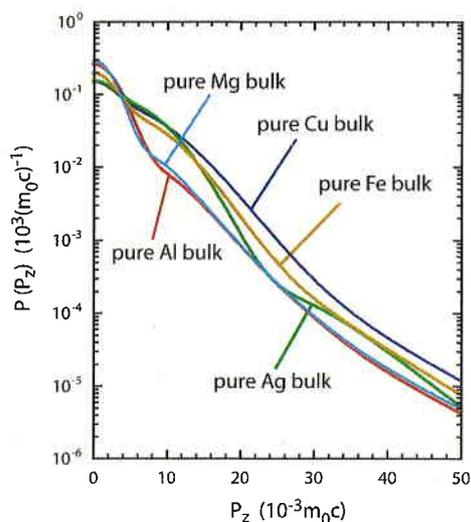


Fig.2 Momentum distributions calculated for defect-free pure metals.

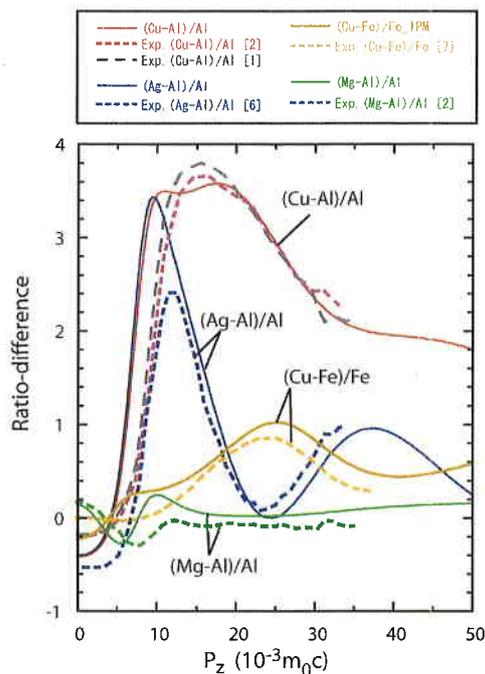


Fig.3 Comparison of the experimental and theoretical ratio-difference curves of the momentum distributions for defect-free pure metals.

おけるモーメント分布を基準とし、モーメントの差の比、 $\Delta(p_x) = (F - F_M) / F_M$ を求めた。ここで、 F は完全結晶の Al もしくは Fe のモーメントスペクトルである。求めた $\Delta(p_x)$ の結果を Fig. 3 に示す。比較の為に、Sumoza 等および Nagai 等による実験結果も図中に示した。図に示すように、15mrad 以上のモーメントにおいて、理論計算より求めた $\Delta(p_x)$ のカーブは実験より求めたカーブと良く対応した。

3.3 Al-Cu 合金のモーメント分布

アルミニウムに空孔を導入し、さらに空孔周りに Cu を配置したときのモーメントの差の比、 $\Delta(p_x)$ を求めた。その結果を Fig. 4 に示す。比較のため、Cu を含まない状態および空孔を含まない純 Cu の結果も同時に示した。図に示すように、Cu を含まない場合、 $\Delta(p_x)$ は負の値を示している。 $\Delta(p_x)$ は Cu 量とともに増加し純 Cu の値に近づく傾向があるが、Cu 原子 1 個では負の値を示している。 $\Delta(p_x)$ は 4 個の Cu を空孔周囲に置いたときに正となった。また、Cu 原子の配置の仕方によって $\Delta(p_x)$ が大きく変化することが明らかになった。

Fig. 5 に Nagai 等によって実験的に求められた、Al-1.7at%Cu 合金のモーメント分布を示す。Al-1.7at%Cu 合金のモーメント分布は、焼入れ直後から正の値を示している。また、時効処理によってほとんど変化していないことがわかる。Fig. 4 の結果と照らし合わせ、Al-1.7at%Cu 合金では、空孔周りに少なくとも複数の Cu 原子が配位していると考えられる

3.4 陽電子寿命

空孔および Cu を含む各モデルについて、構造最適化を行う前後の陽電子寿命の計算結果を Table 1 に示す。構造を緩和することにより、陽電子寿命は減少することがわかる。特に

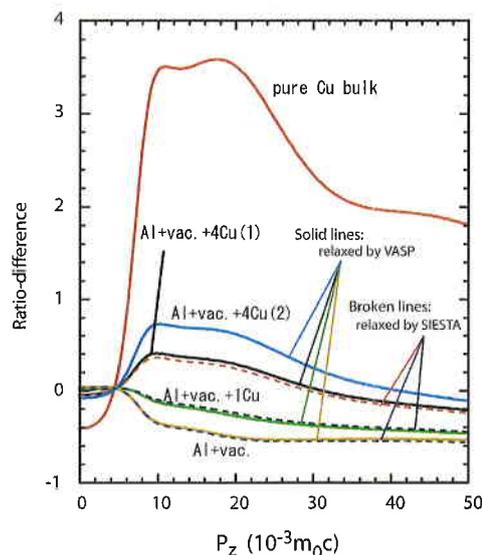


Fig.4 Theoretical ratio-difference curves for vacancy-containing Al-Cu alloys. Momentum distribution for defect-free pure Al is used as a reference.

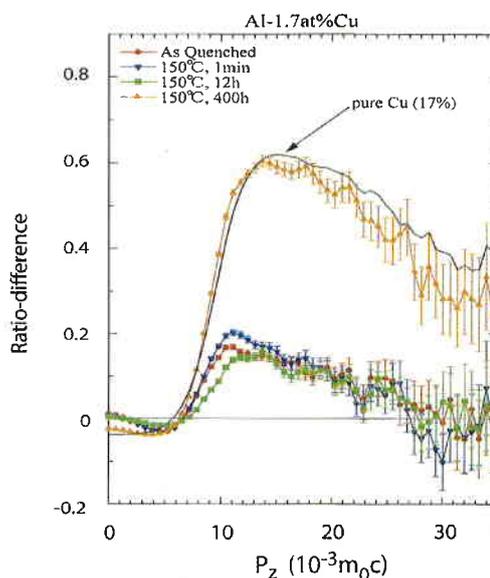


Fig.5 Experimental ratio-difference curves for pure Cu and Al-1.7at%Cu alloys [2]. Momentum distribution measured from the annealed pure Al is used as a reference.

Cu を 4 個含むモデルでその傾向が顕著である。

Al-Cu 合金の焼入れ状態における陽電子寿命の実験結果を Table 2 に示す。Table 1 と比較すると、純 Al の陽電子寿命の計算値は、焼き戻した Al の実験値とほぼ一致した。また、空孔を含むモデルの陽電子寿命は、焼き入れた Al の陽電子の実験値に近い値を示した。

一方、空孔の周りに 4 個の Cu を配置した場合、陽電子寿命は大きく減少している。寿命値に 20ps ほどの違いが見られるが、Al-Cu 合金の寿命実験値の変化と良い対応が見られた。

4. まとめ

Al-Cu 合金中の陽電子消滅におけるモーメント分布および陽電子寿命を、DFT 理論に基づく第一原理計算によりシミュレートした。計算より、求めた純金属のモーメント分布は、実験で求められたモーメント分布と、15mrad 以上の領域で良く一致することが明らかになった。さらに Al-Cu 合金のモーメント分布は、空孔の周りの Cu の数や配置によって大きく変化することが明らかになった。モーメント分布および陽電子寿命の結果より、焼き入れた Al-Cu 合金中の空孔の周りには、少なくとも複数個の Cu 原子が空孔-溶質原子の複合体を形成していると考えられる。

参考文献

- [1] A. Sumoza et. al., Phys. Rev. B, 65 (2002), 94107.
- [2] Y. Nagai et. al., Acta Mater., 49 (2001), 913.
- [3] A. Seeger et. al, in Positron Annihilation, (1989), 275.
- [4] Cs. Szeles et. al., Phys. Rev., 31 (1985), 1302.
- [5] G. Dlubek et. al., Scr. Mater., 39 (1998), 893.
- [6] Y. Nagai et. al., Phil. Mag. A, 82 (2002), 1559.
- [7] Y. Nagai et. al., Phys. Rev. B, 63 (2001), 134110.

Table 1 Calculated positron lifetime for pure Al and Al-Cu alloys.

Relaxation method	Lifetime (ps)				
	Al+vac.	Al+vac.+1Cu	Al+vac.+4Cu (1)	Al+vac.+4Cu (2)	Al bulk
unrelaxed	244	242	238	232	168
VASP	235	231	217	214	
SIESTA	239 (234)	236 (231)	220 (215)	221 (216)	

Table 2 Experimental positron lifetime for pure Al and Al-Cu alloys.

Lifetime (ps)	annealed Al bulk	as quenched condition			
		Al	Al-1.74at%Cu	Al-1.7at%Cu	Al-2at%Cu
	163 [3]	228 [4]	204 [1]	196 [2]	208 [5]