

整数論的手法による粒界原子構造予測

井上和俊¹⁾ 斎藤光浩^{**}
小谷元子²⁾ 幾原雄一^{*,***}

1. はじめに

金属・セラミック材料は多結晶体として用いられることが多く、その特性は粒界構造と密接に関連している。歴史的には、材料を巨視的視点から連続体と見なし、内部に存在する欠陥を幾何学の枠組みで捉える研究が100年ほど前からなされてきた。近年実験および理論手法の進展は目覚ましく、収差補正走査透過型電子顕微鏡(STEM)による粒界原子構造の直接観察、および第一原理計算による機能特性の探求などが盛んに行われている⁽¹⁾⁽²⁾。一般に、固体物質・材料は特有の結晶構造を有し、種々の格子欠陥を含有している。本稿では、主に2次元欠陥である粒界を取り扱う。個々の粒界と機能特性の相関は、その粒界性格(方位・粒界面等)に大きく依存するため、欠陥に起因する諸現象を本質的に理解するためには、粒界性格を制御した双結晶などのモデル材料を用いた研究が有効である⁽¹⁾⁽²⁾。

対称傾角粒界の場合、構造ユニットと呼ばれる多面体の配列で粒界構造を記述することができる⁽³⁾。小傾角粒界には刃状転位列が形成される一方、大傾角粒界には粒界転位が導入され、転位間相互作用を最小化するためにそれらが周期的に配列すると考えられてきた。巨視的には転位間距離は等間隔であるとして差し支えないかもしれない。しかしながら、粒界の原子構造は、傾角に応じた幾何学的制約と原子の離散性を反映する。従って、後述するように特定の傾角を除いて、原子レベルの転位あるいは粒界転位間隔は一定にはなり得ない。このような粒界構造を詳細に解析し、次世代材料へ応用するためには、数学的手法は極めて有効である。特に、粒界

の最安定原子配列と有理数の分布には密接な関係があり、整数論による有理数分布の解析を用いて粒界周期構造を系統的に予測することが可能である。本稿では近年の原子構造解析の結果をもとに、粒界の最安定原子配列を整数論的視点から概説する。

2. 格子の幾何学

19世紀にミンコフスキーにより創始された「数の幾何学」は、幾何学的手法を整数論の問題に応用するもので、結晶学や材料科学にも応用されている。特に無理数を有理数で近似するディオファントス近似理論⁽⁴⁾は整数論でも活発に研究されており、本稿においても重要な役割を果たす。本節では、整数論を活用した格子の幾何学を応用し、粒界最安定構造を系統的に予測する研究を紹介する。

(1) 対応格子理論・O格子理論

2つの結晶を3次元的に重ねると、特定の方位関係で格子点同士的一致が生じる。このとき一致格子点がなす結晶格子を対応格子(Coincidence-Site Lattice, CSL)と呼ぶ⁽⁴⁾⁻⁽⁹⁾。基本格子に対する対応格子の単位胞の体積比は整数指標として用いられ、 Σ を用いて表される(対応格子点密度の逆数としても定義可能である)。また、2つの結晶粒が対応方位関係にあるとき、その界面を対応粒界と呼ぶ。対応格子が存在するためには、基本格子における鏡映対称面の存在に加えて、ある種の「有理数条件」が必須である。有理数は実数の中で稠密に存在するため、対応方位は離散的でありながら無数に存在する。また、回転軸の取り方や六方晶の c/a 比など結晶

* 東北大学材料科学高等研究所; 1)助教 2)教授(〒980-8577 仙台市青葉区片平2-1-1)

** 東京大学・日本電子産学連携室; 副室長

*** 東京大学大学院工学系研究科総合研究機構; 教授

Analysis of Periodic Atomic Structures in Grain Boundaries by Number Theory; Kazutoshi Inoue*, Mitsuhiro Saito**, Motoko Kotani* and Yuichi Ikuhara*** (*WPI-AIMR, Tohoku University, Sendai. **JEOL Ltd., Tokyo. ***Institute of Engineering and Innovation, The University of Tokyo, Tokyo)

Keywords: grain boundary, structural units, STEM(scanning transmission electron microscopy), HAADF(high-angle annular dark field), number theory

2017年7月12日受理[doi:10.2320/materia.56.589]

に起因する条件によっては、近似対応格子の概念が必要になることもある⁽¹⁰⁾。従来、 Σ 値の比較的小さい低エネルギー粒界については、実験および理論計算によって多数の研究がなされてきた。しかしながら、低 Σ 値の対応粒界は特別な粒界であり、すべての粒界を網羅するためには、無数の一般粒界についての統一的な理論研究が必要である。こうした背景の下、1960年代に2つの格子の一致の良さを定量化するためにO格子理論が提唱された⁽⁸⁾⁽⁹⁾⁽¹¹⁾⁽¹²⁾。対応格子理論では2つの結晶格子が特定の幾何学的関係で交わる必要があるのに対し、O格子理論では任意の方位関係を連続的に扱うことができる。

さて、O格子点は次の方程式によって求められる：

$$\mathbf{a} = (\mathbf{I} - \mathbf{A}^{-1})^{-1} \mathbf{t}. \quad (1)$$

ここで \mathbf{I} は恒等変換、 \mathbf{A} は2つの格子の方位関係を結ぶ一次変換(直交変換)、 \mathbf{t} は基本格子の格子ベクトルである。 \mathbf{t} を任意に動かす毎に \mathbf{a} が定まり、そのような \mathbf{a} の集合によってO格子が得られる。式(1)は、2つの格子による格子パターン(dichromatic pattern)の中心、すなわち一次変換 \mathbf{A} の原点と同値な点を求めていることになる。一般に、一次変換で結ぶことが出来る結晶同士であれば、異種界面でも扱うことが出来る。図1(a)および(c)はそれぞれ、正方格子 L_0 のある格子点を中心として 28.07° および 36.87° 回転し、新たに出来る正方格子 L_1 を重ねた格子パターンを示している。また、それぞれの格子パターンに、 L_0 と L_1 を結ぶ一次変換として回転変換を選んだ場合のO格子 $O(L_0, L_1)$ を描いた。ここで基本格子 L_0 に対するO格子点の内部座標を計算すると、(a)は(0,0), (1/2,0), (0,1/2), (1/2,1/2)の4種類、(c)は(0,0), (1/2,1/2)の2種類存在することが分かる。図1(b), (d)に、 $\Sigma 17(410)/[001]$ 対応粒界および $\Sigma 5(310)/[001]$ 対応粒界の格子パターンと構造ユニットの模式図を示す。各図中央の線は粒界面を表しており、線より下側が基本格子 L_0 、上側がもう一方の格子 L_1 である。図1(b), (d)に粒界面近傍をハイライトしたが、実材料における粒界面近傍の原子構造は極めて複雑であり、対応格子理論の幾何学モデルで記述するには限界がある。そのため本稿では、さらに1原子層離れた位置に構造ユニットを描いた。このように単一の構造ユニットのみで記述される粒界は、後述する参照構造(reference structure)の候補となる。粒界面上には、対応格子点と重なるO格子点と、そうではないO格子点が交互に配置していることに注意する。

理論的な側面では1980年代に、一般の粒界構造は低指数対応粒界に現れる構造によって記述されることが報告されている⁽¹³⁾⁻⁽¹⁹⁾。また、粒界における構造ユニット配列に階層構造が存在することについても先行研究で指摘されている⁽¹⁶⁾⁽²⁰⁾⁽²¹⁾。一方、O格子理論は物理的な背景から導かれたものではないため、提案当時から批判にさらされてきた⁽²²⁾⁽²³⁾。だが我々は、一次変換を適切に選ぶことによってO格子が粒界構造の周期を表す指標となることを見出し、粒界面上のO格子点の周期と粒界構造ユニットの周期に対応が存在することを示した⁽²⁴⁾。それに基づき、有理数の分布

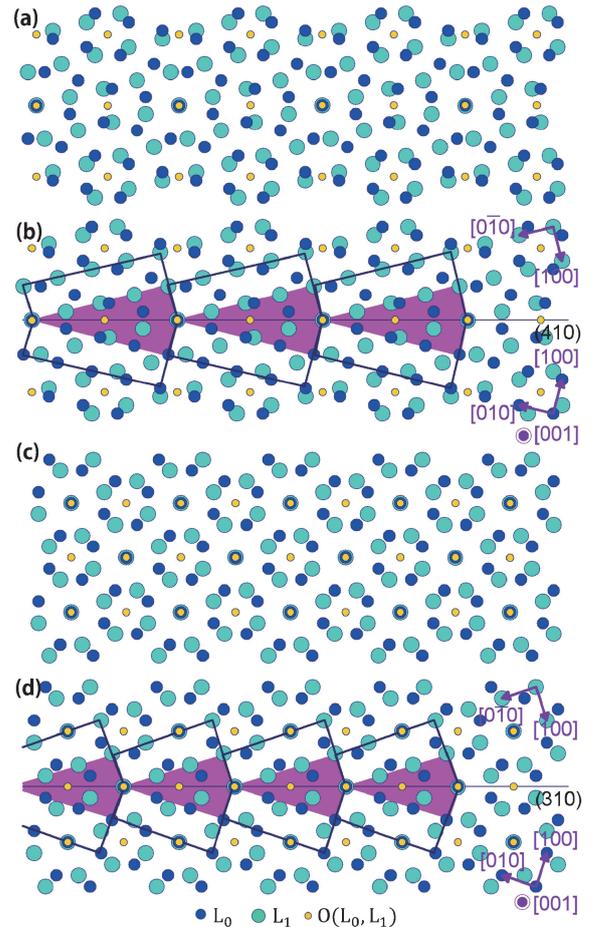


図1 (a), (c) 正方格子 L_0 の格子点を中心に 28.07° および 36.87° 回転して出来る格子 L_1 を重ねた格子パターンに、 L_0, L_1 によるO格子 $O(L_0, L_1)$ を描き入れた。基本格子 L_0 に関するO格子点の内部座標は(a) (0,0), (1/2,0), (0,1/2)および(1/2,1/2)の4種類、(c) (0,0)と(1/2,1/2)の2種類存在する。(b), (d) (a), (c)の格子パターンをそれぞれ単純立方格子の $\Sigma 17(410)$ および $\Sigma 5(310)$ 対称傾角粒界の $[001]$ 投影図と見立てた幾何学モデル。中央の線は粒界面を表しており、線より下側が基本格子 L_0 、上側がもう一方の格子 L_1 である。構造ユニットを模式的に示し、中心部分をハイライトしてある。粒界面上にO格子点が等間隔に並び、対応格子点と重なるO格子点とそうではないO格子点が交互に配置している。

と対称傾角粒界の周期性の関係を導出した⁽²⁴⁾。

上記関係の例として、立方晶岩塩型結晶であるMgOの $[001]$ 対称傾角粒界を考える。その際、固相接合法により傾角約 35° を有するMgOの対称傾角(近似 $\Sigma 5$)粒界を作製し、収差補正STEM法による原子構造解析を行った⁽²⁵⁾⁽²⁶⁾。図2に、傾角 35.3° のMgO対称傾角粒界の高角環状暗視野(HAADF)-STEM像を示す。傾角 35.3° の粒界では、傾角 36.87° の $\Sigma 5(310)$ 対応方位からのずれが小さいため $\Sigma 5(310)$ 構造ユニットが主になり、 $\Sigma 5$ 対応方位からのずれを補償するため、 $\Sigma 17(410)$ 対応方位に現れる構造ユニットが周期的に出現することが観察された。傾角 35.3° の対応方位は、

$\Sigma 5(310)$ 対応方位 (36.87°)と $\Sigma 17(410)$ 対応方位 (28.07°)の間に存在し、粒界構造はそれらの低指数対応粒界に現れる構造ユニットによって構成されている。このように一般の粒界構造が、低指数対応粒界に現れる構造ユニットの配列によって記述出来るとき、そのような低指数対応粒界のことを参照構造という。図3に傾角 35.3° の対称傾角粒界の格子パターンを示す。図の両端に対応格子点が存在し、それらを結ぶ中央の線分は粒界面を表している。線より下側が基本格子 L_0 、上側がもう一方の格子 L_1 である。図1(b), (d)と同様に、 L_0 と L_1 を結ぶ一次変換として 35.3° の回転変換を選んだ場合のO格子 $O(L_0, L_1)$ も描いてある。図3を見ると、粒界面上にO格子点が等間隔に配列している様子が分かる。図1において、対応格子点と重なるO格子点とそうではないO格子点が交互に等間隔に配列していたことに倣い、図3においても粒界面上の対応格子点と重なるO格子点から順に、O格子点を1つおきに通るように仮想的に構造ユニットを書き込む。すると構造ユニットの内部に存在するO格子点が周期性を持つことに気付く。図3に示すように、それら

の内部座標を求めると、左から順に $(4/7, 1/2)$, $(5/7, 1/2)$, $(6/7, 1/2)$, $(0, 1/2)$, $(1/7, 1/2)$, $(2/7, 1/2)$, $(3/7, 1/2)$ となる。従って図3の構造ユニット内部に存在するO格子点は周期7で基本格子の単位胞内を徐々に移動することが分かり、それが粒界を記述する構造ユニットの周期に対応すると考えられる。ここで、図中央部分の矢印で示すように、内部座標 $(0, 1/2)$ を持つO格子点が存在する。先述の通り、これは $\Sigma 17(410)$ 対応方位には現れるが、 $\Sigma 5(310)$ 対応方位には現れないことに注意する。図2のHAADF-STEM像では、大多数の $B = \Sigma 5(310)$ 構造ユニット配列の間に、 $A = \Sigma 17(410)$ 構造ユニットが周期的に導入されることで $\Sigma 5$ 対応方位からのずれを補償していた。その比は $1:6 (= A+6B)$ であり、構造ユニット配列の周期はO格子の解析と整合し7である。また、粒界面直上の輝点は不純物の偏析によるものであり、特に $B = \Sigma 5(310)$ 構造ユニットに顕著であるが⁽²⁶⁾、ここでは言及しない。

一方、2つの格子が対応方位関係にあるとき、対になる概念としてDSC(displacement-shift complete)格子がある⁽²⁷⁾。DSC格子とは2つの格子の全ての格子点を含む最も疎な格子、すなわちそのような格子の中で単位胞の体積が最大になるものとして定義される。あるいは、一方の格子を変位させた際に、対応格子の格子パターンを保存する平行移動ベクトルの集合としても特徴づけられる。DSC格子の基本格子に対する単位胞の体積比は、対応格子の場合の逆数 $1/\Sigma$ で与

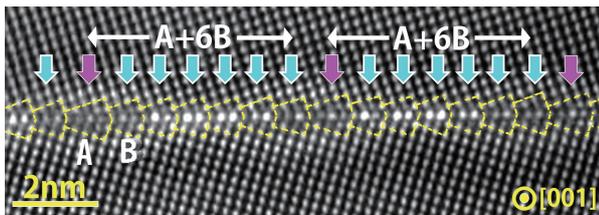


図2 傾角 35.3° の $\text{MgO}[001]$ 粒界のHAADF-STEM像。傾角 36.87° の $\Sigma 5(310)$ 対応方位からのずれを緩和するため、 $B = \Sigma 5(310)$ ユニットが大部分を占める中に $A = \Sigma 17(410)$ ユニットが周期的に存在する⁽²⁵⁾⁽³⁸⁾。

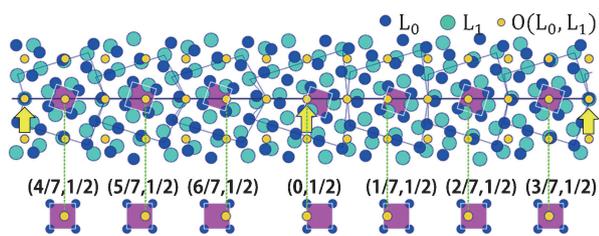


図3 正方格子 L_0 の格子点を中心に、 35.30° 回転して出来る格子 L_1 を重ねた格子パターンに、 L_0, L_1 によるO格子 $O(L_0, L_1)$ を描き入れた。図の両端に対応格子点が存在する(矢印部)。それらを結ぶ中央の線分は粒界面を表しており、線より下側が基本格子 L_0 、上側がもう一方の格子 L_1 である。さらに仮想的に構造ユニットを描くと、構造ユニットの内部に存在するO格子点が基本格子の単位胞内を徐々に移動する様子が確認出来る。それらの基本格子 L_0 に対する内部座標は左から順に $(4/7, 1/2)$, $(5/7, 1/2)$, $(6/7, 1/2)$, $(0, 1/2)$, $(1/7, 1/2)$, $(2/7, 1/2)$ および $(3/7, 1/2)$ であり、周期7で変化している。特に図中央矢印部の $(0, 1/2)$ は、 $\Sigma 17(410)$ 対応方位に特徴的に現れるO格子点である⁽²⁴⁾。

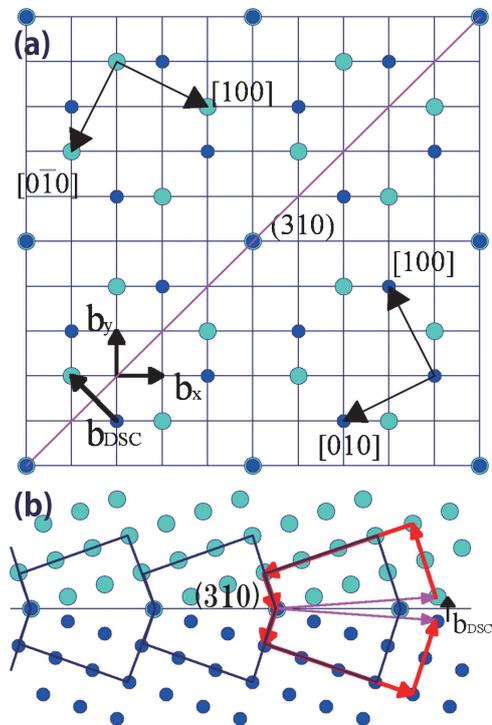


図4 (a) $\Sigma 5(310)/[001]$ 対応方位関係の格子パターンとDSC格子。(b) $\Sigma 5(310)/[001]$ 対応粒界のモデルに $\Sigma 17(410)/[001]$ 対応粒界をまたぐ閉経路(図1(b)の構造ユニット1つ分)を展開したもの。展開曲線の始・終点の差が粒界転位のバーガーズベクトル b_{DSC} である。

えられる。図4(a)は、 $\Sigma 5(310)$ 対応方位関係を示しており、線同士の交わりがDSC格子の格子点を表す。粒界転位(あるいはDSC転位)は格子パターンを保つ変位によって導入される場合に最安定であると考えられ、そのバーガーズベクトルもDSC格子に基づいて定義される。図4(b)は $\Sigma 5(310)$ 対応粒界の模式図に、 $\Sigma 17(410)$ 対応粒界をまたぐ閉曲線(図1(b)の構造ユニット1つ分)を展開したものである。このとき展開曲線は閉じず、始・終点の差がDSC転位のバーガーズベクトル \mathbf{b}_{DSC} を与える。図2において、数の少ないA= $\Sigma 17(410)$ 構造ユニットにDSC転位が導入されると考えられ、それらが最大限離れて配置されている。

一般に、傾角 2θ の立方晶[001]対称傾角粒界において、 $\tan\theta$ が有理数 p/q ($q \geq p \geq 0$)となるときに $(q\ p\ 0)$ 対応粒界が存在する。傾角 $2\theta=35.3^\circ$ のときは $\tan\theta \approx 7/22$ と近似されるため、理論的には $\Sigma 533(22\ 7\ 0)$ 対応粒界である。図2と図3より、粒界構造は6つの $\Sigma 5(310)$ 構造ユニットと1つの $\Sigma 17(410)$ 構造ユニットで表されると考えられ、面指数(逆格子ベクトル)の分解としては $(22\ 7\ 0) = (410) + 6(310)$ と表される。ただし、MgOでは参照構造として傾角 28.07° の $\Sigma 17(410)$ と傾角 36.87° の $\Sigma 5(310)$ 対応方位が現れるが、CuやAlなどの金属ではこれらの構造も傾角 0° の $\Sigma 1(100)$ バルク構造および傾角 53.13° の $\Sigma 5(210)$ 対応粒界を参照構造として、 $(410) = (210) + 2(100)$ 、 $(310) = (210) + (100)$ と記述される⁽¹⁷⁾⁽²⁸⁾。一般に傾角が 2θ の $(q\ p\ 0)/[001]$ 対称傾角粒界の構造は、 $(m-1\ 1\ 0)$ および $(m\ 1\ 0)$ を参照構造として、

$$(q\ p\ 0) = n_1(m\ 1\ 0) + n_2(m-1\ 1\ 0), \quad (2)$$

と表されると考えられる⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾⁽²⁴⁾。その解 n_1, n_2 は2つの構造ユニットの組合せを表しており、 $m-1 < \cot\theta = q/p < m$ のとき正の整数として一意に定まる。また、 $n_1 + n_2 = p$ は構造ユニットの周期を表しており、 $(q\ p\ 0)$ 面指数の p に一致する⁽²⁴⁾。

粒界上の構造ユニット配列は、整数計画問題(integer programming problem)として捉えることも出来る。整数計画問題は最適化問題の一例で、難問の場合が多い。 $(q\ p\ 0)$ 対応粒界における対応格子点間隔を $l = \sqrt{q^2 + p^2}$ とし、参照構造である $(m\ 1\ 0)$ 、 $(m-1\ 1\ 0)$ 対応粒界における粒界面上の対応格子点間隔をそれぞれ $l_1 = \sqrt{m^2 + 1}$ 、 $l_2 = \sqrt{(m-1)^2 + 1}$ とする。このとき、 $(q\ p\ 0)$ 対応粒界上に2種類の構造ユニットを配置する最も単純なモデルとして、 $(q\ p\ 0)$ 粒界の対応格子点間隔 l の間に $(m\ 1\ 0)$ 、 $(m-1\ 1\ 0)$ 粒界の格子点間隔 l_1, l_2 をそれぞれ n_1, n_2 個並べたことを考える。このとき、

$$|l - (n_1 l_1 + n_2 l_2)| \quad (3)$$

を最小にする非負の整数 n_1, n_2 が定まるとき、原子レベルの歪れも最小になると考えられる。例えば傾角 35.3° のMgO(22 7 0)傾角粒界の場合、格子定数を単位として $l = \sqrt{22^2 + 7^2} = \sqrt{533}$ 、 $l_1 = \sqrt{4^2 + 1^2} = \sqrt{17}$ 、 $l_2 = \sqrt{3^2 + 1^2} = \sqrt{10}$ であり、網羅的に探索すれば $n_1 = 1$ 、 $n_2 = 6$ と求まる。一般に式(3)を最小化する非負整数 n_1, n_2 は、式(2)の解として与えられる。

(2) 粒界構造とフェレイ数列

上記解析に基づき、立方晶[001]対称傾角粒界の数理構造を抽出すると、次のようにまとめられる。まず p, q, p_1, q_1, p_2, q_2 は、 $p \leq q, p_1 \leq q_1, p_2 \leq q_2$ を満たす非負の整数であり、 (p, q) 、 (p_1, q_1) 、 (p_2, q_2) の対はそれぞれ互いに素であると仮定する。 $(q\ p\ 0)$ 対応粒界の参照構造を $(q_1\ p_1\ 0)$ および $(q_2\ p_2\ 0)$ に選んだとすると、 $(q\ p\ 0)$ 対応方位が2つの参照構造の対応方位の間にあるという条件は、不等式

$$p_1/q_1 < p/q < p_2/q_2 \quad (4)$$

で与えられる。このとき $(q\ p\ 0)$ 対応粒界が2つの参照構造によって

$$(q\ p\ 0) = n_1(q_1\ p_1\ 0) + n_2(q_2\ p_2\ 0) \quad (5)$$

と構成されるならば、係数 n_1, n_2 が正の整数として一意に定まるための必要十分条件は、

$$\det \begin{pmatrix} q_1 & q_2 \\ p_1 & p_2 \end{pmatrix} = 1 \quad (6)$$

という条件で与えられる。このとき $n_1 + n_2 = p$ が成立する。しかしながら、2種類の構造ユニットの配列は傾角によっては非常に多くの組合せがある。Suttonらは、一般の粒界構造は2つの参照構造の整数係数線型和 $n_1A + n_2B$ によって記述されることに加え、傾角の変化に応じて2つの参照構造の間をできる限り連続に変化するべきであることを提唱した⁽¹⁴⁾。例えばある対称傾角粒界において、Aユニットが3つ、Bユニットが4つで1周期の構造ユニット配列(3A+4B)が現れるとすると、その配列の仕方は以下の5通りの可能性がある：AAABBBBB, AABABBBB, ABAABBBB, AABBBABB, ABABABBB。このとき数の少ない構造ユニットAにDSC転位が導入されるとすれば、平均転位間隔すなわちA同士の平均間隔はいずれの場合も同じになる。しかし、この中でAとBが「平均的」に混合した配列は5番目の場合であり、数の少ないA同士が出来るだけ離れて配置し粒界エネルギーが最小になると考えられる。またこのような配列のときに、傾角の変化に応じて粒界構造も連続的に変化する。Suttonらは2種類の構造ユニットの割合が与えられたときに、それらの配列方法を決定するアルゴリズムを与えた⁽¹⁶⁾⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾。その手法は、本質的にはユークリッドの互除法によるものである。

一方我々は、別の視点から2種類の構造ユニットの配列を与えるアルゴリズムを提唱した⁽³¹⁾⁽³²⁾。先の説明から、 $(q\ p\ 0)$ 対応粒界の構造ユニットの周期は p である。ここで p, q は本節冒頭で述べた条件を満たす整数であり、傾角 2θ の $(q\ p\ 0)$ 対応粒界のとき $\tan\theta = p/q$ が成り立つ。一方、傾角の順に対応する p を並べ、9以下のものを抜き出すと次の29項からなる数列 $\{p_n\}_{n=1}^{29}$ が周期的に現れる：

$$1, \underline{9}, 8, 7, 6, 5, \underline{9}, 4, \underline{7}, 3, \underline{8}, 5, 7, \underline{9}, 2, \\ \underline{9}, 7, 5, \underline{8}, 3, \underline{7}, 4, \underline{9}, 5, 6, 7, 8, \underline{9}, 1. \quad (7)$$

両端の $p_1 = p_{29} = 1$ はそれぞれ、例えば $\Sigma 17(410)$ 対応粒界(28.07°)および $\Sigma 5(310)$ 対応粒界(36.87°)の周期1(すなわち単一の構造ユニットで記述できること)に対応する。このと

き、 $p_6=5$ は傾角 $2\theta_1=29.49^\circ$ の(19 5 0)対応粒界($\tan\theta_1=5/19$)、 $p_8=4$ は傾角 $2\theta_2=29.86^\circ$ の(15 4 0)対応粒界($\tan\theta_2=4/15$)にそれぞれ対応する。ところで $p_7=9$ は、 $p_7=p_6+p_8$ ($=5+4$)を満たすため、2つの周期 $p_6=5$ と $p_8=4$ の結合によって、さらに大きな周期 $p_7=9$ の長周期構造が形成されると考えられる。ここで $p_7=9$ は傾角 $2\theta=29.65^\circ$ の(34 9 0)=(19 5 0)+(15 4 0)対応粒界($\tan\theta=9/34$, $\theta_1<\theta<\theta_2$)に対応する。A=(410), B=(310)として、(19 5 0)および(15 4 0)対応粒界における構造ユニット配列がそれぞれ4A+B, 3A+Bと記述されるとすれば、(34 9 0)対応方位の構造は(4A+B)+(3A+B)を1周期とする長周期構造を持つと考えられる。この場合、数の少ないBユニットにDSC転位が導入され、それらは出来るだけ離れて配置される。単純に述べれば、7個のAと2個のBを周期的に並べる際に、B同士を出来るだけ離して並べるには、(4A+B)+(3A+B)のように並べるしかない。このときBユニットの間にAユニットが3個ないし4個存在するため、DSC転位は等間隔には並ばない。式(5)の帰結として、 $n_1=1$ あるいは $n_2=1$ であるような傾角のときは、粒界面上の転位あるいは粒界転位は等間隔に並ぶが、それ以外の場合は原子レベルで見れば等間隔とはなり得ない。これは小傾角粒界の刃状転位配列に関しても同様である。このような数学的に厳密な解析は、粒界や転位の原子構造をより詳細に議論する際に有効になるものと思われる。

ところで式(7)の太字下線部分は

$$p_n = p_{n-1} + p_{n+1} \quad (8)$$

を満たし、短周期構造の結合によって長周期構造が形成されることを表現している。式(8)は、有名なフィボナッチ数列の漸化式と同一のものであり、対称傾角粒界の構造にも準周期的な秩序が存在すると予想される。我々は、式(8)の数列 $\{p_n\}$ は、図5に示す第9世代のファレイ数列 F_9 に現れる分母と一致することを見出した⁽³¹⁾。ここで、第 n 世代の

ファレイ数列 F_n とは、0と1の間にある既約分数のうち、分母が n 以下のものを昇順に並べたものである⁽⁴⁾。ファレイ数列は様々な物理現象に登場することが知られている⁽³³⁾⁻⁽³⁷⁾。ここで、分母同士・分子同士を足して得られる分数(中間数)を生成する演算田を新たに導入する：

$$a/b \text{田} c/d = (a+c)/(b+d). \quad (9)$$

同一分数の和 $a/b \text{田} a/b$ は、 $2(a/b)$ のように表すことにする。図5は、各世代のファレイ数列間の関係を表している。第1世代のファレイ数列 F_1 が仮想的な分数 $0/1$ および $1/1$ によって構成されるとすると、式(9)で定義した演算を隣り合う分数に施すことにより、次世代のファレイ数列を逐次的に得ることができる。このような二分木をファレイ図と呼ぶ。特に $a/b < c/d$ のとき、 $a/b < a/b \text{田} c/d < c/d$ であることに注意する。また、この演算において

1. 非可換性($p \text{田} q \text{田} r \neq q \text{田} p \text{田} r$),
2. 巡回置換(cyclic permutation)を許容する
($p \text{田} q \text{田} r = r \text{田} p \text{田} q$, 特に $p \text{田} q = q \text{田} p$ が成り立つ)。

の2点を仮定する。非可換性は、構造ユニットP, Q, Rの配列に関してPQRとQPRは異なることに対応し、巡回置換を許容する点は、PQR, RPQ, QRPが同一の配列を記述することに対応する。さらに、ファレイ数列において隣接する2つの既約分数の分母・分子を並べて 2×2 行列をつくると、行列式が1になるという性質がある。これは、式(6)において見られた条件でもある。したがって、式(5)の参照構造の選定基準として、ファレイ数列の隣り合う分数に対応する対応粒界を選べばよいことが分かる。また、低指数粒界面上に対応する分数は、ファレイ数列 F_n の n が小さい世代(図5の上の方)にはじめて現れることに注意する。式(9)に示したファレイ数列の構成法に着目すると、 F_9 の分母に式(7)の数列が現れるのは、 F_1 の隣接分数 $0/1, 1/1$ の分母がともに1であることが原因である。従って、ファレイ数列のある世代で、隣接分数の分子がともに1となれば、後の世代

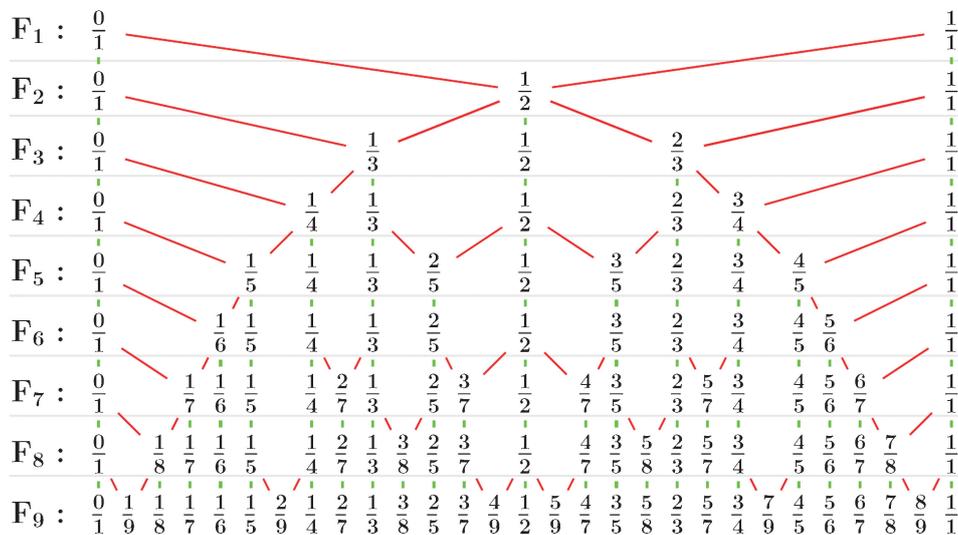


図5 第1世代から第9世代までのファレイ数列により構成される二分木(ファレイ図)。演算 $a/b \text{田} c/d = (a+c)/(b+d)$ により生成され、それぞれの分数 p/q が $(qp0)$ 対応粒界に対応する⁽³¹⁾⁽³²⁾。(オンラインカラー)

でそれらの間に存在する分数の分子にも、式(7)の数列が現れると考えられる。例えば、分数 $1/4$ と $1/3$ に対応して先述同様 $A=(410)$ 、 $B=(310)$ と置くと、 $1/4 \oplus 1/3 = 2/7$ に対応する $(720) = (410) + (310)$ 対応粒界は、 A と B が1対1で交互に現れる構造「AB」をもつ。また、 $2/7 \oplus 1/3 = 3/10$ に対応する $(1030) = (720) + (310)$ 対応粒界は、 AB と B が1対1で交互に現れる構造「ABB」をもつ。さらに、 $2/7 \oplus 3/10 = 5/17$ に対応する $(1750) = (720) + (1030)$ 対応粒界は、 AB と ABB が1対1で交互に現れる構造「ABABB」をもつ。この操作を繰り返すと、構造ユニット配列の周期として式(7)の数列が現れることが分かる。逆に、任意の分数はファレイ数列における演算田の履歴を記憶しており、その履歴を遡ることで、参照構造がどのように配列するかを特定することができる。実際、任意の既約分数に対して連分数表示を行うことで、その分数のファレイ数列における「親」を特定する公式が知られている⁽⁴⁾。立方晶 $[001]$ 対称傾角粒界の場合、既約分数 p/q は $(q\ p\ 0)$ 対応粒界($\tan\theta = p/q$)に対応することに注意すると、構造ユニット配列を求めるアルゴリズムは次のようにまとめられる⁽³¹⁾：

1. 傾角 2θ に対して $\tan\theta$ を計算する。
2. $\tan\theta$ を連分数展開しその値を近似する分数 p/q を求める。
3. p/q のファレイ数列における「親」を遡り、参照構造の配列を特定する。

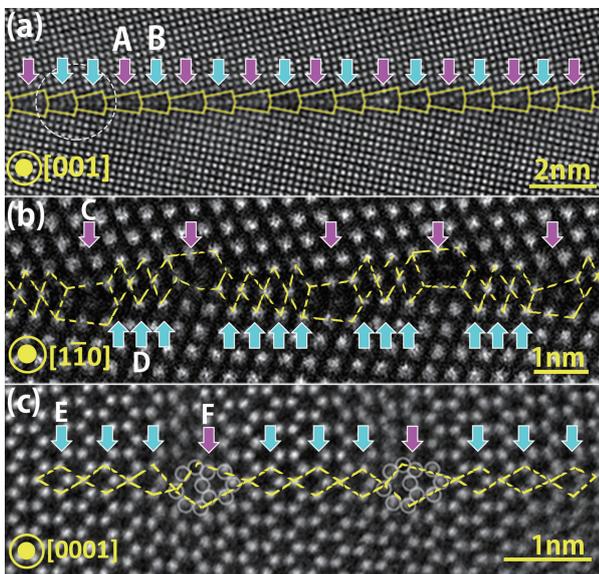


図6 (a) 傾角 25.2° の MgO $[001]$ 対称傾角粒界のHAADF-STEM像。A = $\Sigma 13(510)$ (22.62°)およびB = $\Sigma 17(410)$ (28.07°)構造ユニットが交互に並び、破線円部に示すようにBユニットが余計に加わる⁽³⁸⁾。(b) 傾角 60° の立方晶ジルコニア $[1\bar{1}0]$ 対称傾角粒界のHAADF-STEM像。C = $\Sigma 9(221)$ (38.94°)構造ユニットの間にD = $\Sigma 3(111)$ (70.53°)構造ユニットが3個ないし4個存在する⁽⁴⁰⁾。(c) 傾角 6.8° の ZnO $[0001]$ 対称傾角粒界のHAADF-STEM像。F = $\Sigma 7(12\bar{3}0)$ (21.79°)構造ユニットの間にE = $\Sigma 1(11\bar{2}0)$ バルク構造(0°)ユニットが3個存在する。

上記手法は $[001]$ 対称傾角粒界だけでなく、下記に示す通り、他の物質・他の回転軸に関する対称傾角粒界の構造予測においても有効である。以下、代表的なセラミックスの幾つかの粒界を例として、上記手法による解析について説明する。図6に、今回対象とする(a)傾角 25.2° の MgO $[001]$ 対称傾角粒界、(b)傾角 60° の立方晶ジルコニア(ZrO_2) $[1\bar{1}0]$ 対称傾角粒界、(c)傾角 6.8° の ZnO $[0001]$ 対称傾角粒界のHAADF-STEM像を示す。まず(a)については、 $2\theta = 25.2^\circ$ より $\tan\theta \approx 17/76$ と近似される。以下、 $A = \Sigma 13(510)$ (22.62°)および $B = \Sigma 17(410)$ (28.07°)とおく。 25.2° はそれらの対応方位の間にあるので、 A と B 2種類の構造ユニットで記述できると考えられる。上述の手法により近似分数は $17/76 = 8(1/5 \oplus 1/4) \oplus 1/4$ によって構成され、面指数としては $(76\ 17\ 0) = 8((510) + (410)) + (410)$ と分解する。従って、大部分は $A = \Sigma 13(510)$ および $B = \Sigma 17(410)$ 構造ユニッ

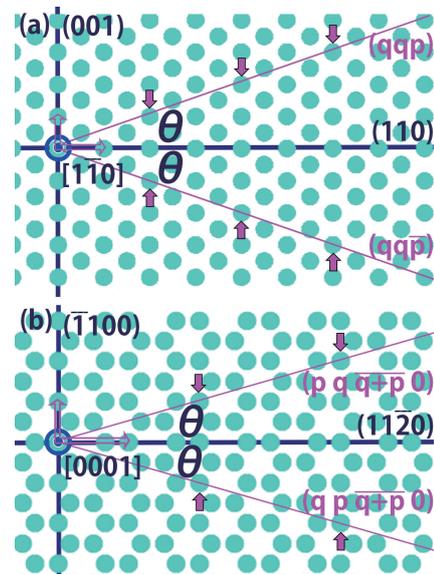


図7 (a) 面心立方格子の $[1\bar{1}0]$ 投影図の模式図。(b) 六方晶の $[0001]$ 投影図の模式図。それぞれ角度 2θ のくさび領域を切り取り、切断面を貼り合わせると、図の矢印位置に対応格子点が生じる。(a)において (qqp) 面と (110) 面のなす二面角が θ であり、対応方位は $[ppq] = p[110] + q[001]$ と表される。あるいは (qqp) 面は $[1\bar{1}0]$ 軸と $[ppq]$ 軸により張られるため、 $(qqp) = q(110) + p(001)$ とも表される。 $[001]$ 方位と $[110]$ 方位は直交し、それぞれの方位の格子点間隔(原点から伸びる矢印の長さ)の比が $1:\sqrt{2}$ であることから、 $\sqrt{2}\tan\theta = p/q$ が成り立つ。(b)において (1120) 面と $(pq+q+p0)$ 面のなす二面角が θ であり、対応方位は $[q\bar{p}\bar{p}-q0] = (q+p)/2[1\bar{1}00] + (q-p)/2[11\bar{2}0]$ と表される。あるいは $(pq+q+p0)$ 面は $[0001]$ 軸と $[q\bar{p}\bar{p}-q0]$ 軸により張られるため、 $(pq+q+p0) = (q+p)/2(11\bar{2}0) + (q-p)/2(1\bar{1}00)$ とも表される。 $[1\bar{1}00]$ 方位と $[11\bar{2}0]$ 方位は直交し、それぞれの方位の格子点間隔(原点から伸びる矢印の長さ)の比が $1:\sqrt{3}$ であることから、 $\sqrt{3}\tan\theta = (q-p)/(q+p)$ が成り立つ。

トが交互に並び、 $B = \Sigma 17(410)$ が余計に加わると予測される。実際に図6(a)のSTEM像からも、破線円部のようにBユニットが余計に加わる配列を確認することができる⁽³⁸⁾。

次に、図6(b)の立方晶ジルコニアの $[1\bar{1}0]$ 対称傾角粒界の場合を考察する。図の輝点はZr原子列を表しており、この場合Zr原子は面心立法構造をとる。図7(a)に面心立方格子の $[1\bar{1}0]$ 投影図を示す通り、(110)面が鏡映対称面である。完全結晶から角度 2θ のくさび領域を切り取り、切断面を貼り合わせると、図の矢印位置が対応格子点になる。図7(a)において (qqp) 面と(110)面のなす二面角を θ とする。このとき対応方位は $[ppq] = p[110] + q[001]$ と表される。あるいは (qqp) 面は $[1\bar{1}0]$ 軸と $[ppq]$ 軸により張られるため、 $(qqp) = q(110) + p(001)$ とも表される。 $[001]$ 方位と $[110]$ 方位は直交し、それぞれの方位の格子点間隔の比が $1 : \sqrt{2}$ であることから、 $\tan\theta = p/\sqrt{2}q$ が成り立つ。すなわち、 $\sqrt{2}\tan\theta$ が有理数 p/q となるとき、 (qqp) 対応粒界が存在する。ここで $2\theta = 60^\circ$ より、 $\sqrt{2}\tan\theta = \sqrt{2/3} \approx 9/11$ と近似されるため、 $(11\ 11\ 9)$ 対応粒界が対応する。また、この粒界は $C = \Sigma 9(221)$ ($2\theta_1 = 38.94^\circ$, $\sqrt{2}\tan\theta_1 = 1/2$)と $D = \Sigma 3(111)$ ($2\theta_2 = 70.53^\circ$, $\sqrt{2}\tan\theta_2 = 1/1$)に現れる構造ユニットで記述されると考えられる⁽³⁹⁾。従って、 $9/11 = \{3(1/1) \oplus 1/2\} \oplus \{4(1/1) \oplus 1/2\}$ より、面指数としては $(11\ 11\ 9) = \{3(111) + (221)\} + \{4(111) + (221)\} = (3D + C) + (4D + C)$ と分解し、 $C = \Sigma 9(221)$ 構造ユニットの間に $D = \Sigma 3(111)$ 構造ユニットが3個ないし4個存在すると予測される⁽⁴⁰⁾。

最後に図6(c)の傾角 $2\theta = 6.8^\circ$ の小傾角粒界を、六方晶 $[0001]$ 対応粒界の例として考察する。図7(b)は六方晶の $[0001]$ 投影図であり、 $(11\bar{2}0)$ 面が鏡映対称面である。図7(a)と同様に角度 2θ のくさび領域を切り取り、切断面を貼り合わせると、図の矢印位置が対応格子点になる。図7(b)において $(11\bar{2}0)$ 面と $(p\ q\ \bar{p}+q\ 0)$ 面のなす二面角を θ とすれば、対応方位は $[q\ \bar{p}\ p-q\ 0] = (q+p)/2[1\bar{1}00] + (q-p)/2[11\bar{2}0]$ と表される。あるいは $(p\ q\ \bar{p}+q\ 0)$ 面は $[0001]$ 軸と $[q\ \bar{p}\ p-q\ 0]$ 軸により張られるため、 $(p\ q\ \bar{p}+q\ 0) = (q+p)/2(11\bar{2}0) + (q-p)/2(\bar{1}100)$ とも表される。 $[1\bar{1}00]$ 方位と $[11\bar{2}0]$ 方位は直交し、それぞれの方位の格子点間隔の比が $1 : \sqrt{3}$ であることから、 $\tan\theta = (q-p)/\sqrt{3}(q+p)$ が成り立つ。すなわち、 $\sqrt{3}\tan\theta = (q-p)/(q+p)$ あるいは $(1-\sqrt{3}\tan\theta)/(1+\sqrt{3}\tan\theta) = p/q$ のとき、 $(p\ q\ \bar{p}+q\ 0)$ 対応粒界に対応する。ここで $(1-\sqrt{3}\tan\theta)/(1+\sqrt{3}\tan\theta) = f(\theta)$ とおくと、傾角 $2\theta = 6.8^\circ$ の場合、 $f(\theta) \approx 4/5$ と近似される。通常小傾角粒界は刃状転位が周期的に配列すると言われているが、この場合は構造ユニット配列で記述でき、 $E = \Sigma 1(11\bar{2}0)$ バルク構造 ($2\theta_1 = 0^\circ$, $f(\theta_1) = 1/1$)と $F = \Sigma 7(12\bar{3}0)$ ($2\theta_2 = 21.79^\circ$, $f(\theta_2) = 1/2$)対応粒界が参照構造である⁽⁴¹⁾。このとき、 $4/5 = 3(1/1) \oplus 1/2$ より、面指数としては $(4\ 5\ \bar{9}\ 0) = 3(1\ 1\ \bar{2}\ 0) + (1\ 2\ \bar{3}\ 0) = 3E + F$ と分解する。その結果、 $F = \Sigma 7(12\bar{3}0)$ 構造ユニットの間に $\Sigma 1$ バルク構造ユニットEが3個存在すると予測される。このように、図6(b), (c)についてもSTEM像から予測通りの構造を確認することができる。今回述べた

方法は他の物質・粒界に対しても適用可能であり、粒界に関する先行研究の解析結果についてもその全てを系統的に説明することが可能である⁽¹⁷⁾⁻⁽²¹⁾⁽²⁸⁾⁽²⁹⁾⁽⁴¹⁾⁻⁽⁴⁴⁾。

3. おわりに

本稿では、対称傾角粒界の構造ユニット配列について、整数論的視点から概説した。一般に、対称傾角粒界における構造ユニット配列は、Suttonらが導いた次の条件、

- (1) 2つの参照構造の整数係数線型和によって記述される。
- (2) 傾角の変化に応じて2つの参照構造の間を出来る限り連続に変化する。

に従うことが知られている⁽¹⁴⁾。その結果、転位同士が平均的に配列した状態が最安定となる。本稿ではこの性質をさらに一般化させ、対称傾角粒界の構造と有理数の一対一対応を用いて粒界最安定構造を系統的に解析した。また、傾角粒界に存在する階層構造をフェレイ数列によって記述した。それぞれの粒界に対応する既約分数自体に上記2条件が組み込まれており、 Σ 値の大きな傾角粒界であってもフェレイ数列を用いることで構造ユニットの配列を精度よく推定することが出来る。このとき、転位あるいは粒界転位間隔は原子の離散性を反映して準周期の一部を実現する。他の配列が観察されないのは、歪場を最小化する構造ユニット配列が実現されているためだと考えられる。このため、比較的粒界エネルギーの高い配位が参照構造として選択される場合もあり、参照構造は粒界エネルギーだけでは決定することができない。隣接する参照構造の組合せによってそれらの間の傾角に現れる構造が補間される点は様々な物質に共通しているものの、参照構造を与える傾角とその構造は物質ごとに異なる。現状では実験および理論計算により適切に参照構造を特定しなければならず、より一般的な数学的枠組みの中で、単一構造ユニットで記述される粒界の決定条件、ひいては最安定構造の決定に関わる根源的な理論を構築していく必要がある。

本研究は、文部科学省構造材料元素戦略研究拠点事業、ナノテクノロジープラットフォーム事業、および科学研究費助成事業(15K06420)並びに新日鐵住金株式会社の助成を受けて行われた。本研究の一部は、馮斌博士、盧智英博士、石川亮博士、柴田直哉博士(東京大学)および陳春林博士(東北大学)との共同研究成果であることを申し添える。また、吉永日出男九州大学名誉教授には継続的に激励頂き、様々な助言を頂戴しました。ここに感謝申し上げます。

文 献

- (1) S. J. Pennycook and P. D. Nellist (Eds.): Scanning Transmission Electron Microscopy, Springer-Verlag, New York, (2011).
- (2) Y. Ikuhara: J. Electron Microsc., **60**(S1) (2011), S173-S188.
- (3) G. H. Bishop and B. Chalmers: Scr. Metall., **2** (1968), 133-140.
- (4) G. H. Hardy and E. M. Wright: An Introduction to the Theory

