

# 研究終了報告書

## 「離散・位相幾何学的手法による界面構造予測と粒界指標の確立」

研究期間： 2017年10月～2021年3月

研究者： 井上 和俊

### 1. 研究のねらい

金属・酸化物等の機能材料は一般に多結晶体であり、無数に存在する格子欠陥が材料の機能特性に多大な影響を及ぼしている。とくに微視的レベルの粒界原子構造と巨視的レベルの機能特性には深い相関性がある。しかし、粒界はバルク結晶とは異なる原子構造を許容するため、機能特性との関係は極めて複雑である。昨今の急速な技術進展にともなって、走査透過型電子顕微鏡法(STEM)による原子レベルの観察と、第一原理による大規模な理論計算を併せた研究が主流となっているが、材料現象の本質を明らかにするためには純粋な幾何学的視点からの理論的・包括的なアプローチが極めて有用である。本研究では、数学的手法を基軸として、原子分解能 STEM 観察と理論計算手法を融合し、粒界構造を記述する新規指標提案ならびに粒界現象の根本原理の解明を目的としている。

粒界構造の幾何学的研究は一世紀以上の歴史があり、1960年代に対応格子理論が確立し、このとき導入された整数指標 $\Sigma$ は粒界研究における唯一の幾何学的指標として現在最も広く用いられている。1980年代以降、実験技術の進展と計算機の性能向上にともなって、収差補正器搭載の原子分解能 STEM 観察と大規模な第一原理計算を併用した研究が主流となった。低 $\Sigma$ 対応粒界は比較的短周期であり、実験・理論双方から多数の研究がなされてきた。理論的には、小規模な系に限れば第一原理計算により電子構造を正確に決定することが出来る。しかしながら、低 $\Sigma$ 対応粒界の近傍には長周期粒界が無数に存在し、それらはランダム粒界と一括りにされ系統的な研究は行われてこなかった。従って材料現象を根源的かつ系統的に理解するためには数学的理論研究が不可欠である。

傾角粒界の2次元投影像は、構造ユニットと呼ばれる2種類以上の多角形の配列で構成され、粒界転位の導入により不整合が局在化する。粒界転位は相互作用を極小化するため平均的に配列することから、構造ユニット列は準周期配列の一部を実現する。しかしながら、同一の粒界でも投影方向に依存して異なる構造ユニット配列になることや、構造ユニットの定義自体に恣意性がある。従って本研究では、系統的に3次元粒界原子構造の解析を行い、

- (I) 粒界構造を記述する一般則を導出する。また、
- (II) 新規粒界構造指標を提案する。

上記2点を中心として、任意の粒界構造を系統的に予測可能な理論構築を行う。

### 2. 研究成果

#### (1) 概要

従来、粒界構造は TEM/STEM 像等の 2 次元投影像上に構造ユニットと呼ばれる多角形配列として描かれることが多かった。構造ユニット配列は我々の研究により整数論的手法を用いて統一的に記述できるが、近年の原子分解能走査透過型電子顕微鏡および理論計算の目覚

ましい進展に伴い、3次元構造を特定する根源的な理解が求められている。本研究では、系統的に3次元粒界原子構造の解析を行い、

(i) 面心立方格子[001]、[110]、[111]傾角粒界の3次元多面体配列

を明らかにした[1]。面心立方格子は、最近接原子同士をつなげば二種類の多面体(正四面体と正八面体)によって充填される。一方、粒界近傍を充填する場合、母結晶の多面体に原子を追加・削除するなどして歪ませた多面体の他に、粒界構造に起因した多面体が存在する。粒界構造由来の多面体は、傾角に関わらず四角面三冠三角柱(capped trigonal prism、CTP)に類似した構造を有している。さらに、研究(i)を基軸として、原子分解能STEMおよび第一原理計算を併用し、

(ii) ウルツ鉱型酸化亜鉛[0001]傾角粒界の3次元多面体配列

を明らかにした[2]。ウルツ鉱型酸化亜鉛の亜鉛サイトも、面心立方格子同様に正四面体と正八面体を形成し、粒界由来の構造として傾角に依らずCTPに類似した多面体が粒界近傍を充填していることが明らかになった。また、双方の多面体配列の傾角依存性には、粒界周期を反映した階層性が存在することが分かった。

一方、既約分数からなるファレイ数列は、分母同士・分子同士を加算する演算により各世代が結ばれ、二分木(ファレイ図)を形成する。幾何学的考察から各粒界面に対し有理数を対応させると、ファレイ数列における有理数の構成から粒界構造ユニットの配列を任意の精度で予測することができる。このような整数論的手法と組み合わせることにより、対称傾角粒界においてランダム粒界は存在せず、任意の傾角に対して構造ユニットの配列を予測することが可能になった。さらに、傾角粒界は有限個の特徴的な多面体により構成され、その配列がファレイ数列で記述されることを発見した。

同様に、最密六方晶および体心立方格子の傾角粒界についても、同様の多面体配列と階層性が存在することが示唆された。また、粒界近傍のポイド分布を解析的に求め、ポイド分布の特徴量を抽出した。

(2) 詳細

従来、STEM等の実験像は試料の二次元投影像として得られ、傾角粒界近傍の原子構造は、構造ユニットと呼ばれる特徴的な多角形の配列で構成される。異なる平面上にある原子を同一平面上にあると仮定して二次元構造ユニットが定義されてきた。構造ユニット配列は我々の研究により整数論的手法を用いて統一的に記述できるが、近年の原子分解能走査透過型電子顕微鏡および理論計算の目覚ましい進展に伴い、3次元構造を特定する根源的な理解が求められている。粒界3次元構造を扱った先行研究は少ないが、1970年代に多面体の配列による粒界構造モデルが提案され、粒界近傍には複数の多面体が周期的に配列することが指摘されている。また、近年、Voronoi分割を活用した三次元構造ユニットモデルの提唱も行われている。

(I) 粒界構造を記述する一般則の導出

本研究では、対称傾角粒界の3次元構造ユニットモデルの構築を行い、粒界3次元構造を記述する手法を提案した。非対称傾角粒界、ねじり粒界についても同様の指針で解析可能であ

る。

#### (i) 面心立方格子[001]、[110]、[111]傾角粒界の3次元多面体配列

図 1(a)-(a'')に示すように、面心立方格子は最近接原子同士をつなげば二種類の多面体(正四面体と正八面体)によって充填される。しかしながら、粒界の存在により多面体形状が変化する。面心立方格子の[001]および[110]対称傾角粒界の幾何学モデルを構築し、結合長を適切に設定し粒界近傍を充填する多面体分布を調べた。その結果、母結晶の構造を歪ませた多面体と粒界構造に起因した多面体に大別されることが分かり、それらの配列には粒界周期ベクトルを反映した階層性が存在することが明らかとなった。図 1(b)は  $\Sigma 5$  (210)対称傾角粒界の原子構造の  $z = [001]$ 軸投影図であり、四角面三冠三角柱(capped trigonal prism、以下 CTP)に類似した多面体のみで充填される。一方、図 1(c)は  $\Sigma 5$  (310)対称傾角粒界の原子構造の  $z = [001]$ 軸投影図であり、CTP に類似した多面体と八面体の変形構造で充填される。他の粒界についても粒界近傍の多面体を抽出した結果、傾角に依らず母結晶を歪ませて出来る多面体と、CTP に類似した多面体によって充填されていることが示された。[110]対称傾角粒界でも同様のことが示され、[001]および[110]傾角粒界の原子構造には類似性があることも分かった。さらに、面心立方格子の[001]および[110]対称傾角粒界はファレイ図によって系統的に表現でき、有理数の階層性と粒界原子構造の階層性とが一対一に対応する(図 2)。[111]傾角粒界については、後述のウルツ鉱型酸化亜鉛[0001]傾角粒界の3次元多面体配列に類似した階層性が存在することが示された[1]。

#### (ii) ウルツ鉱型酸化亜鉛[0001]傾角粒界の3次元多面体配列

ウルツ鉱型酸化亜鉛の亜鉛サイトも、面心立方格子同様に正四面体と正八面体を形成しする。研究(i)を基軸として、原子分解能 STEM および第一原理計算を併用し、粒界由来の構造として傾角に依らず CTP に類似した多面体が粒界近傍を充填していることが明らかになった。六員環構造の配列に着目すれば、 $0^\circ$  の(11 $\bar{2}$ 0)面と  $60^\circ$  の(01 $\bar{1}$ 0)面はそれぞれアームチェア型とジグザグ型の配列であり、傾角の変化に伴ってこれらの間を遷移する。八員環構造はその間を補完するためにストレート型の配列からジグザグ型の配列に変化する。これらの多面体配列の傾角依存性には、やはり粒界周期ベクトルを反映した階層性が存在することが分かり、整数論的手法を用いた系統的な記述が可能であることが示された。

#### (II) 新規粒界構造指標提案

粒界構造は多様な原子配置を許容するため最安定構造を決定するためには多大なコストを要する。特に、安定構造を与える粒間並進の決定や、粒界近傍に存在する空隙に原子を挿入すべきか否かを先験的に判定する方法は確立されていない。面心立方金属の[001]、[110]対称傾角粒界の幾何学モデルおよび粒間並進モデルを系統的に構築し、低指数面により囲まれる領域をコア多面体と定義した。剛体球充填モデルを採用し、各コア多面体に挿入しうる球の最大半径(ポイド半径)を、Voronoi 分割を用いて求めた。また、粒界面直上のポイドのポイド半径については原子配置を考慮し解析的に求めた。一定体積以上のポイド半径を有する箇所には原子を挿入した。一方、古典分子動力学法による静力学計算により、各粒界の粒界エネルギーを求めたところ、ポイドの総体積と粒界エネルギーの間に正の相関が見られた。粒界近傍のポイド解析を行い、粒界近傍の多面体配列を指標化する試みを行ったところ、粒間並進を最

適化するにより殆どの粒界で全てのコア多面体におけるボイドサイズを閾値以下に出来ることが分かった。

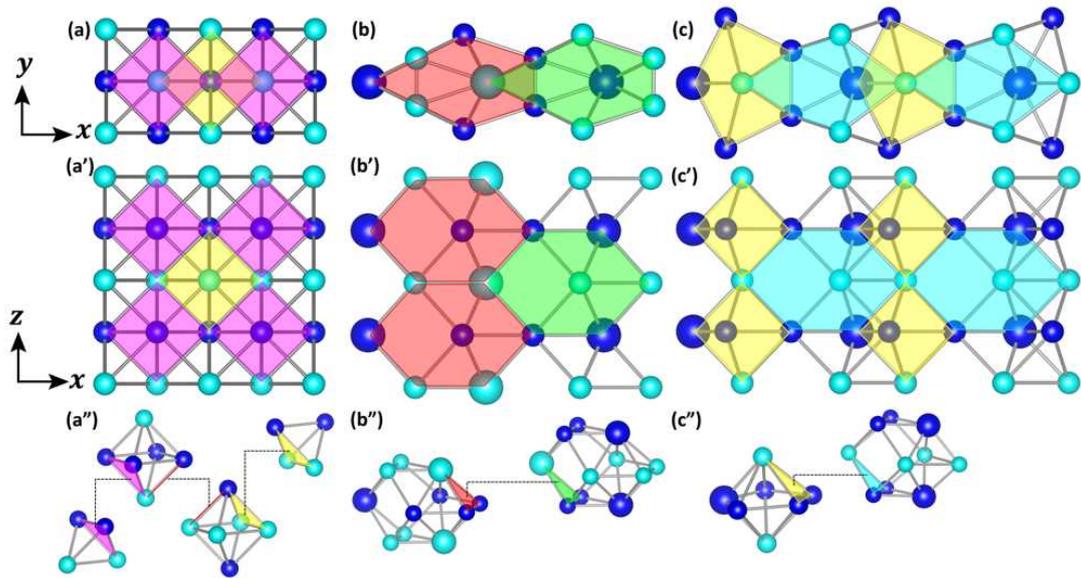


図 1: (a) 面心立方格子の結晶構造の  $z = [001]$  軸投影図。(a') (a)の  $y=[100]$  軸投影図。(a'') (a)を充填する正四面体と正八面体の透視図。(b)  $\Sigma 5 (210)[001]$  対称傾角粒界の原子構造の  $z = [001]$  軸投影図。(b') (b)の  $y=[210]$  軸投影図。(b'') CTP に類似した多面体の透視図。(c)  $\Sigma 5 (310)[001]$  対称傾角粒界の原子構造の  $z = [001]$  軸投影図。(c') (c)の  $y=[310]$  軸投影図。(c'') CTP に類似した多面体と八面体の変形構造の透視図。球の色は  $[001]$  軸方向における原子の高さの違いを示し、サイズの大きい球は対応格子点を表す[1]。

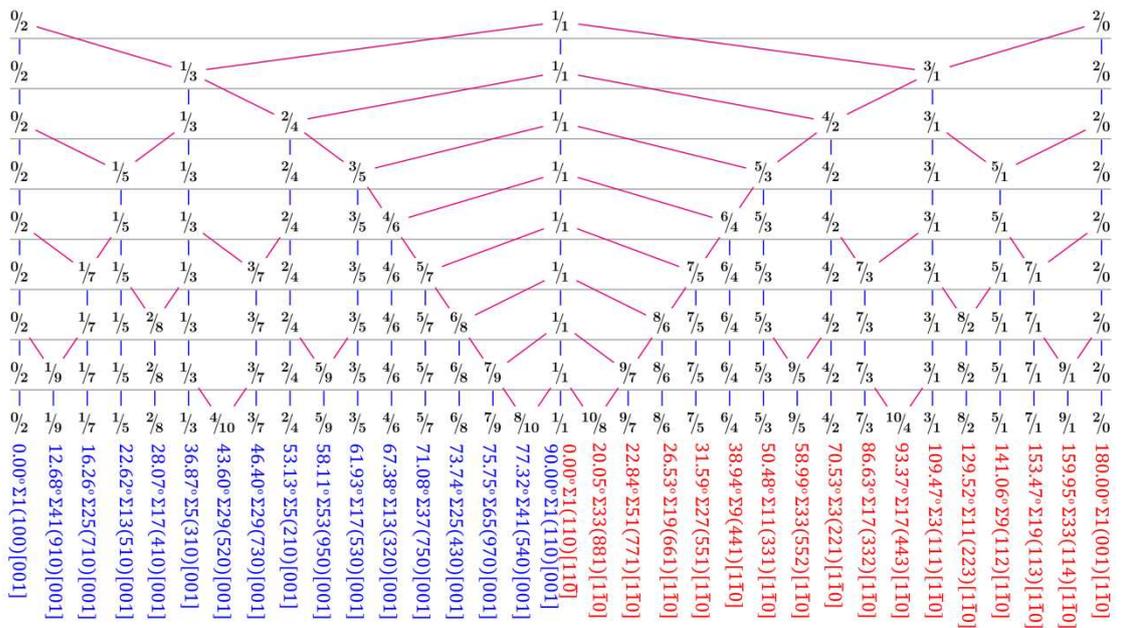


図 2: 面心立方格子の  $[001]$  および  $[110]$  対称傾角粒界と階層性を系統的に示すファレイ図[1]。

### 3. 今後の展開

本研究では、原子論的アプローチによる 3 次元粒界原子構造の解析を行った。一方で、粒界を介したダイナミクスを記述するには、マクロスケールの非線形連続体力学からのアプローチを統合した原子論的非線形連続体力学の構築が求められている。近年、転位のみならず回位分布を持つ物質も重要視され、粒界 3 次元構造と弾塑性ダイナミクス、電気・熱伝導挙動の関係を明らかにすることへと発展し、以下の展開を目指す。

- 粒界安定構造に関する本質的・根源的な理解の深化を「粒界数理学」として体系化
- 構造・機能予測効率化による材料設計指針の構築および産業界への貢献
- 粒界構造を制御した新規材料創生指針の確立
- 材料科学における数学応用の新しい可能性を開拓

### 4. 自己評価

粒界 3 次元構造の系統的解析という点では、研究当初描いていた手法の確立を達成できたと考えている。しかしながら解析は対称傾角粒界に限ったことであり、非対称傾角粒界・振り粒界近傍の 3 次元構造の系統的解析は、同様の指針の下、期間後の研究に引き継ぐ。本研究で行った粒界近傍の 3 次元原子構造の解析が社会的需要に応じていくためには、強度・延性、電子状態、磁気特性といった物性との関連を明らかにする必要がある。2 次元像に基づいた粒界構造の解析は膨大にあり、投影軸方向の原子位置の変位が小さければ 2 次元像から 3 次元構造を構築することは難しくない場合も多い。本研究で明らかにした粒界近傍の多面体配列は、粒界に限らない格子欠陥構造の解析にも有効であると考えられる。研究は、当初予定していた解析手法がうまく働かず、研究期間前半に成果を上げられなかった点が悔やまれる。新規粒界構造指標の確立については今後も継続して取り組み、機能特性との関係を明らかにする研究を展開する。

### 5. 主な研究成果リスト

#### (1) 代表的な論文(原著論文)発表

研究期間累積件数: 12件

1. K. Inoue, K. Kawahara, M. Saito, M. Kotani, Y. Ikuhara: "3D arrangement of atomic polyhedral in tilt grain boundaries", *Acta Materialia*, 202, 266–276 (2020).  
DOI:10.1016/j.actamat.2020.10.017

粒界原子構造の解析を行い、面心立方格子の[001]、[110]、[111]傾角粒界における 3 次元多面体配列を明らかにした。面心立方格子は、最近接原子同士をつなげば二種類の多面体(正四面体と正八面体)によって充填される。一方、粒界近傍を充填する場合、母結晶の多面体に原子を追加・削除するなどして歪ませた多面体の他に、粒界構造に起因した多面体が存在することが分かった。また、双方の多面体配列の傾角依存性には、粒界周期を反映した階層性が存在し、任意の傾角に対して構造予測が可能となった。

2. K. Inoue, J.-Y. Roh, K. Kawahara, M. Saito, M. Kotani, Y. Ikuhara: "Arrangement of

polyhedral units for [0001]-symmetrical tilt grain boundaries in zinc oxide”, Acta Materialia, in press (2021).

原子分解能 STEM および第一原理計算を併用し、ウルツ鉱型酸化亜鉛[0001]傾角粒界の 3次元多面体配列を明らかにした。ウルツ鉱型酸化亜鉛の亜鉛サイトは正四面体と正八面体を形成し、粒界由来の構造として傾角に依らず粒界多面体が粒界近傍を充填していることが明らかになった。また、双方の多面体配列の傾角依存性には、粒界周期を反映した階層性が存在し、任意の傾角に対して構造ユニットの配列を予測することが可能になった。

3. D. Yin, C. Chen, M. Saito, K. Inoue, Y. Ikuhara: “Ceramic phases with one-dimensional long-range order”, Nature Materials (2019) 18, 19–23, DOI:10.1038/s41563-018-0240-0

球面収差補正 STEM を用いて、MgO 薄膜の粒界三重点の近傍で特異構造を発見した。[001]方位に規則配列した原子カラムが多角柱を形成し、それらが無秩序に空間を埋めることでバルク結晶とは異なる構造を形成したものと考えられる。特異構造の2次元投影像は粒界構造ユニットに酷似した構造を有しており、それらが無秩序に組み合わせられて空間を充填していた。さらに第一原理計算と実験により、このような構造も安定して存在しバンドギャップが大幅に狭くなることが示された。

## (2)特許出願

研究期間累積件数： 0 件

## (3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- 井上和俊:“結晶粒界における多面体配列と階層性”, 第 68 回幾何学シンポジウム, オンライン開催, 2020 年 9 月 3 日.
- 井上和俊, 斎藤光浩, 陳春林, 小谷元子, 幾原雄一: “数学的手法による粒界原子構造解析”(日本顕微鏡学会論文賞), 第 75 回日本顕微鏡学会年会, 名古屋, 2019 年 6 月 18 日.
- 井上和俊, 小谷元子, 幾原雄一: “Arrangement of structural units in tilt grain boundaries by mathematical method”, 日本物理学会第 73 回年会, 東京理科大, 2018 年 3 月 24 日.
- 井上和俊, 斎藤光浩, 幾原雄一: “新たな原子構造をもつ第四の固体物質-周期性と非周期性が共存する一次元規則結晶の発見”, 化学, 74(7), 12–15 (2019).
- AIMR Research Highlight “Grain-boundary structure: Resolving atomic structure into polyhedra” 2021 年 2 月 22 日  
[http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/en/aimresearch/highlight/2021/20210222\\_001374.html](http://www.wpi-aimr.tohoku.ac.jp/en/aimresearch/highlight/2021/20210222_001374.html)