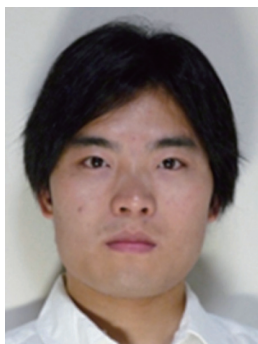


## セラミックス中の転位芯の原子構造設計と制御に成功

東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (WPI-AIMR) 王 中長, 斎藤 光浩  
東京大学工学系研究科総合研究機構 幾原 雄一, 柴田 直哉, 藤平 哲也



(左から) 東北大学原子分子材料科学高等研究機構 (WPI-AIMR) 王 中長, 斎藤 光浩



(左から) 東京大学工学系研究科総合研究機構 幾原 雄一, 柴田 直哉, 藤平 哲也

 要旨

本研究グループは、スーパーコンピューターによる原子構造計算と超高分解能走査透過型電子顕微鏡を駆使し、セラミックスの結晶に存在する欠陥構造を設計・制御し、原子レベルで設計通りの超構造を人工的に忠実に作りだすことに成功した。セラミックスは金属材料とは異なり、複雑な結晶構造（原子配列）をもっており、歪みや欠陥などわずかな結晶構造の変化によってその特性が著しく変化する。この構造変化によって新特性が発現する可能性がある。とくに結晶の欠陥部である転位そのものにも特異な物性が期待される。本研究グループは、本来は欠陥である転位を積極的に活用し、これまで難しいとされてきた転位構造の人工制御を試みてきた。今後、本研究を起点にし、セラミックスの欠陥構造を利用した超構造制御による新機能材料の研究開発に

つながると期待される。本成果は、2014年1月30日付で英科学誌ネイチャー・コミュニケーションズ (Nature Communications) オンライン版 [1] に公開された。



### 1. 緒言

セラミックスは、金属や酸素など複数種類の原子によって構成されており、その多様性や結合性（イオン結合や共有結合）に起因して、複雑な結晶構造をとることが知られている。古来より陶器や耐熱材料、近代では電子部品など幅広い用途で利用され、構成元素の種類や組成を変えることにより、金属材料では不可能であった熱・電気伝導性などの自在な制御が可能になりつつある。電気特性は、セラミックス特有の複雑な結晶構造のわずかな歪みや欠陥などによって著しく変化するため、それらを制御することにより熱・電気特性の向上や新特性の発現が期待できる。

本研究グループは、セラミックスの結晶の欠陥部である転位そのものに着目してきた [2][3][4][5][6]. 転位とは線状の格子欠陥であり、応力をかけて結晶を変形させるとすべり面に沿って転位が動き、結晶が変形する. 転位は物質の変形の源となる欠陥だが、これまでその原子構造は不明であった. 現在では、バルクには存在しない構造を持つ転位そのものに高速輸送などの特異な物性が期待されている [7][8]. 原子構造の人工制御はこれまで難しいとされてきたが、界面上に規則的に配列した転位をターゲットとすることで、理論的にも実験的にも取扱い易くなる. このような超構造を自在に固体内に閉じ込めることができれば、デバイスへの応用が容易となるだけでなく、学術的にも固体量子構造における相互作用（電子やスピン制御）についての研究が進展すると期待される. さらに、量子構造を高密度に自己配列させることができれば、大容量化によってデバイスとして工業的な実用化も可能である [9][10]. 我々のねらいは、スーパーコンピュータによる大規模な構造モデル計算と最先端の超高分解能走査透過型電子顕微鏡を併用することによって、最適なセラミックス材料の組み合わせや機能、安定転位芯構造をあらかじめ予測し、特別な機能を持った全く新しい超構造を原子スケールで作らだすことである.

本研究では、セラミックスの結晶内部に存在しうる欠陥の安定構造や電子状態をあらかじめスーパーコンピュータで予測し、それと同じ原子構造を結晶界面に忠実に集積させ、これまで存在していなかったような原子レベルの超構造を創出する実験に成功した.



## 2. 実験方法と結果

まずスーパーコンピュータによる大規模な原子構造計算（第一原理計算）によって、酸化マグネシウムの小角粒界に形成される安定な原子構造や電子状態を、界面元素の組合せ、結晶の面方位、粒界の角度、終端原子面の極性、結晶並進対称性など、様々なパラメーターを変えてシミュレーションを行い、3種類の安定な転位構造を導いた(図 1a-c). 図 1a では転位の中心に大きな空間(バーガーズベクトル)を持った転位芯構造を持つものに対し、図 1b-c では小さなバーガーズベクトルを持つ2つの転位に、縦あるいは横に分解している様子が捉えられている. また、転位芯のエネルギーはほぼ等価であり、それぞれの転位はバルクには無い特徴的な電子状態も有しており、伝導性が付与できることも分かった.

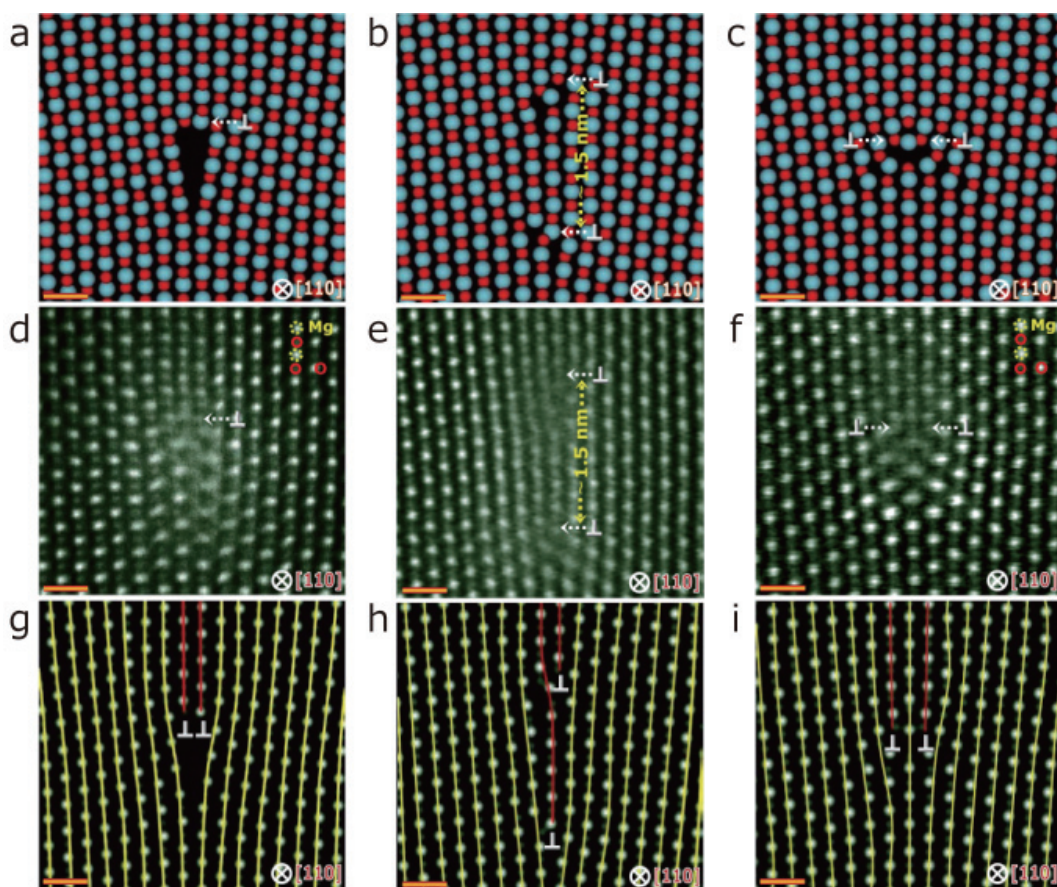


図 1 (a-c) スーパーコンピュータが予測した 3 種類の転位芯原子構造.  
(d-f) 実験で捉えた 3 種類の転位芯の HAADF-STEM 像.  
(g-i) 3 種類の転位芯の模式図 (コンピュータシミュレーション像). スケールバーはいずれも 5 Å

次に、この計算結果に基づいて、実際に酸化マグネシウム結晶を特定の角度で切り出し、鏡面加工・洗浄後、高温で接合した(図2a)。同じ結晶の等価な低指数面を1~2度ほど傾けて接合した対称低傾角バイクリスタル結晶界面では、上下の結晶格子のミスマッチを補正するために、転位が周期的に配列することが予測される(図2b)。図3はバイクリスタル接合法を用いて合成された界面の透過型電子顕微鏡像であり、約10nm間隔の点状のコントラストは、格子不整合を補正するために形成された転位列を示している。これは1次元的に伸びる転位線を、その長手方向から見た投影像である。さらに倍率を上げ、最先端の収差補正装置を搭載した構成元素の識別が可能な超高分解能走査透過型電子顕微鏡で、転位芯の局所構造を観察した。その結果、高角環状暗視野(HAADF-STEM)像からは、理論計算による予測と完全に

一致した構造が全て観察され、設計通りの転位芯構造を人工的に合成できたことが示された(図1d-f)。

### 3. まとめと展望

このように計算であらかじめ予測された転位構造の多形性が、実際に実験で確認されたことは本分野において画期的な結果である。セラミックス材料は、学術と応用の両面から新たな展開・領域開拓、その体系化が求められており、近年の超高分解能走査透過型電子顕微鏡とスーパーコンピュータの技術革新との相乗効果により、転位制御によるセラミックス材料の高性能化に関する進展が期待できる。

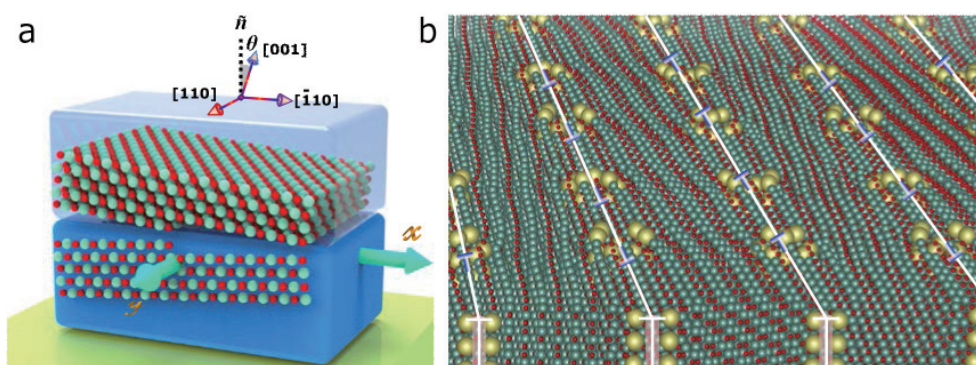


図2 (a) 2つの結晶を接合して作った結晶界面の模式図。青い球はマグネシウム原子、赤い球は酸素原子を表す。(b) 電子密度計算により最適化された結晶界面に形成される転位構造の模式図。転位芯の周辺原子がハイライトしてある。

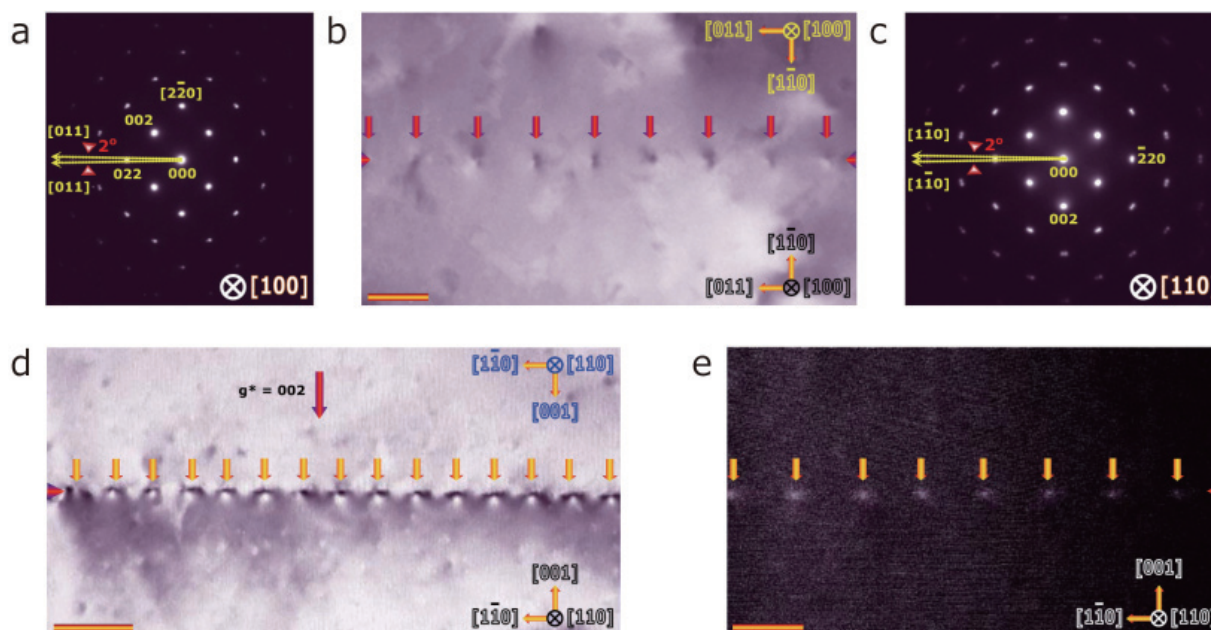


図3 (a) [100]方向から撮られた(01-1)面のSADP像。(b) [100]方向から見た規則的に配列した転位の明視野TEM像。スケールバーは10nm。(c) [110]方向から撮られた(100)面のSADP像。(d) [110]方向から見た転位列の明視野TEM像。スケールバーは20nm。(e) 転位列のHAADF-STEM像。スケールバーは10nm。



## 4. 謝辞

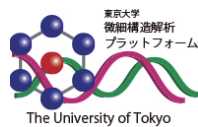
本研究は、文部科学省のナノテクノロジープラットフォーム事業、低炭素社会構築に向けた研究基盤ネットワーク整備事業、構造材料元素戦略拠点、東京大学先端ナノ計測ハブ拠点、JSPS 若手 A(24686069) の支援を受けて行われた。計算の一部は東京大学物性研究所のスーパーコンピュータを用いて行われた。



## 5. 参考文献

- [1] Z.C. Wang, M. Saito, K. P. McKenna, Y. Ikuhara, Nature Communications 5:3239, (2014).
- [2] Y. Ikuhara, H. Nishimura, A. Nakamura, K. Matsunaga, T. Yamamoto, K. P. D. Lagerlof, J. Am. Ceram. Soc. 86, 595-602 (2003).
- [3] N. Shibata, M. F. Chisholm, A. Nakamura, S. J. Pennycook, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Science 316, 82-85 (2007).
- [4] E. Tochigi, N. Shibata, A. Nakamura, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Acta Mater. 56, 2015-2021 (2008).
- [5] Z.C.Wang, M. Saito, K. P. McKenna, L. Gu, S. Tsukimoto, A. L. Shluger, Y. Ikuhara, Nature 479, 380-383 (2011).
- [6] I. Sugiyama, N. Shibata, Z.C. Wang, S. Kobayashi, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Nat. Nanotechnol. 8, 266-270 (2013).
- [7] K. P. McKenna, A.L. Shluger, Nat. Mater. 7, 859-862 (2008).
- [8] F. Zhang, A.M. Walker, K. Wright, J. D. Gale, J. Mater. Chem. 20, 10445-10451 (2010).
- [9] A. Nakamura, K. Matsunaga, J. Tohma, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Nat. Mater. 2, 453-456 (2003).
- [10] Y. Ikuhara, Prog. Mater. Sci. 54, 770-791 (2009).

(東北大学原子分子材料科学高等研究機構 王 中長)



### 【お問い合わせ】

微細構造解析プラットフォーム

東京大学

☎ 03-5841-6372

E-mail [info@lcnet.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:info@lcnet.t.u-tokyo.ac.jp)

ホームページ

<http://lcnet.t.u-tokyo.ac.jp/>