

令和 6 年 5 月 27 日現在

機関番号：13901

研究種目：新学術領域研究（研究領域提案型）

研究期間：2019～2023

課題番号：19H05786

研究課題名（和文）機能コアのモデリング

研究課題名（英文）Modeling of crystal defect cores

研究代表者

松永 克志（Matsunaga, Katsuyuki）

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：20334310

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 159,700,000円

研究成果の概要（和文）：転位により発現する新奇な機能が注目されている。その一方で、そのような機能の発現メカニズムは多くが未解明であった。そこで本研究では、実験と理論の両面から転位による機能発現メカニズムを解明することを目的として研究を実施した。まず、第一原理計算を利用してキャリアにより転位で生じる現象の系統的調査を行い、転位とキャリアの相互作用を解明した。また、得られた結果をモデル実験と併せて比較解析することで、キャリアが転位のすべり運動に大きく作用することを見出した。さらには、転位に由来する熱伝導特性変化の理論的解析を行うことにより、転位組織を通して材料の熱伝導性を制御可能であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究において、転位による材料機能発現のメカニズムを系統的に検討した結果、転位と光や熱、電子との相互作用について、これまでに無い、より体系的な理解が得られ、転位による機能発現メカニズムを説明することが可能となった。また、この研究成果に伴い、転位による従来にない発光特性の発現を発見した。これにより、転位を用いた材料開発が世界的にも注目される研究分野へと成長した。さらには、転位組織を作り込むことで材料の熱伝導性を制御する指針も得られた。このように、材料機能を悪くすると考えられていた転位を、逆転の発想で積極的に利用した材料機能の開発を現実にした点は本研究の大きな意義と言える。

研究成果の概要（英文）：In recent years, dislocations have attracted much attention for their abilities to produce new functionalities based on unique atomic arrangements around them. However, the mechanisms of such functionalities had not yet been fully elucidated. In this study, the mechanisms by dislocations are investigated both experimentally and theoretically. First, we systematically investigated the dislocation-induced phenomena using first-principles calculations. By combining the obtained results with model experiments, it was found that the interaction with carriers has a significant effect on glide motions of dislocations. Theoretical analysis of the dislocation-induced changes in thermal conductivity revealed that thermal conductivity of materials may be controlled through microstructure of the dislocations.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：転位 粒界 電子構造 第一原理計算

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電子顕微鏡技術や計算科学が著しく発展し、材料のミクロな原子・電子構造を高精度に解析することが可能となった。その結果、結晶欠陥が多様な材料現象や特性と密接に関係している可能性が指摘されるようになってきた。結晶欠陥の1つ「転位」に着目すると、従来研究では、塑性変形の担い手としての性質解明に主眼が置かれてきた。一方で、近年では、転位特有のバルクと異なる特異な原子配列に基づき、新奇な機能を発現する性質が発見され注目されている。例えば、転位により電気伝導性やイオン伝導性が高くなる現象が知られている。こうした転位由来の機能を材料にビルトインすることで、新しい機能を有する材料の創製が期待されている。しかし、転位を起源とした機能発現メカニズムは、未だほとんど理解されていない。そこで、本研究では、転位の機能的性質を系統的に計測することに加えて、機能発現のメカニズムを理論的に明らかにしていく。具体的には、転位局所の機能発現量子場を「転位機能コア」と位置付け、その量子場と機能の相関をモデリングし検証する。

なお、本研究の研究者らは、転位の特異な原子配列および量子状態に着目し、セラミックス系材料を対象とした研究を進めてきた経験がある。例えば、構造材料として知られるアルミナにおいて、転位を導入し、かつチタン原子を転位に偏析させることで、高い電気伝導性が発現することを見出している。また、転位の導入によりイオン伝導性が向上する現象も見出した経験がある。これらの現象は、転位における特異な量子場が、従来にない新奇な機能の発現につながることを示唆している。しかし、従来理論の枠組みではこれらの現象を十分に説明できていなかった。

2. 研究の目的

本研究では転位に注目し、理論計算およびモデル実験の両面から、転位機能コアの量子場と機能の相関を系統的に調査することで、転位機能コアの機能発現学理を構築することを目的とする。具体的には、本研究メンバーによる、「安定構造の理論解析とモデリング」、「構造・機能創製と実験評価」、「格子熱伝導特性と電子伝導特性の理論解析」の3つの手法をベースとして、転位による格子熱伝導特性や電子伝導特性など、機能発現原理の理解を図る。

3. 研究の方法

本研究は、新学術領域「機能コア科学」のA01(ア)班として、研究を遂行している。そこでは、転位の機能コアのモデリングが主テーマであるが、モデリング対象とする機能は、主に、転位の格子熱伝導特性と電子伝導特性ならびにそれらに関連する量子場である。具体的には、【安定構造の理論解析とモデリング】、【構造・機能創製と実験評価】、【格子熱伝導特性と電子伝導特性の理論解析】の3つである。研究遂行にあたっては、当該領域のA01(イ)班の有する情報科学的手法とA02(ウ)班を中心とするナノ計測センターの原子レベル量子場解析を連携する。図1に本研究における研究体制を示す。

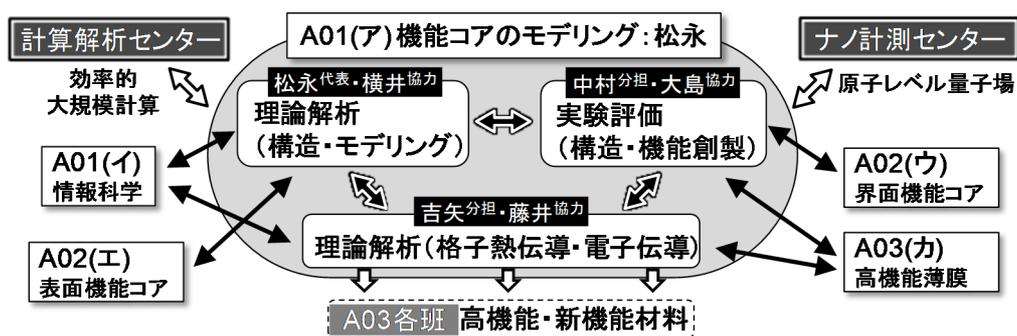


図1. 研究体制.

なお、具体的な研究方法 に関して、主な方法を以下に示す。

(1) 安定構造の理論解析とモデリング

幾何学的に明確に定義された構造を持つ刃状転位やらせん転位を対象として、転位機能コアの安定原子配列を系統的に調査する。結晶構造中における結晶面と転位の配置関係によって、刃状転位としての候補構造が複数存在する。そこで、それぞれの転位構造の安定性を調査し、材料中に実際に形成される転位安定構造を探索・予測する。なお、その探索では、周期的な転位を含む小角粒界を用いて安定構造を高速に計算する分子動力学法と、2本の転位を含む小規模な計算セルを用いることで、転位の量子場を高精度に解析する第一原理計算の2つの方法を併用する。

(2) 構造・機能創製と実験評価

(1)の理論解析で得られた転位の安定構造を実験的に作製し、その物性を実験的に評価する。転位構造作製には、塑性変形による方法と双結晶法により手法を併用する。実験的に作製された粒界では、接合面に沿って転位が周期的に形成される。

(3) 格子熱伝導特性と電子伝導特性の理論解析

(1)で得られた安定構造を用い、格子熱伝導特性と電子伝導特性の理論解析を行う。特に転位近傍における伝導特性の空間分布に焦点を当て、分子動力学法を利用して熱伝導解析を行うとともに、第一原理計算により得られた量子場解析を基に電子伝導解析を行う。

4. 研究成果

ここでは本研究で得られた主な成果を内容別にご報告する。

(1) 硫化亜鉛 (ZnS) における転位コアの再構成メカニズムの解明

これまでも ZnS 結晶において光照射下では容易に脆性破壊を生じるのに対し、暗室下では異常に大きな可塑性を生じる現象を発見・報告してきた。この現象に対して、転位双極子モデルを用いて転位コア構造(図2)の安定性について理論的に検討した。その結果、過剰な電子やホールが生じた場合のみ、ZnS のすべり変形を支配する部分転位コアの原子配列構造が大きく変化する現象を発見した。この構造変化は、転位コアのダングリングボンド同士が再結合するように原子配列が再構成する、いわゆる転位コア再構成と呼ばれる現象であった。このことから、光照射時の ZnS では、光励起され過剰に生成された電子やホールによって転位コアが再構成を起こし、その結果すべり転位の運動が困難となったと考えられた。

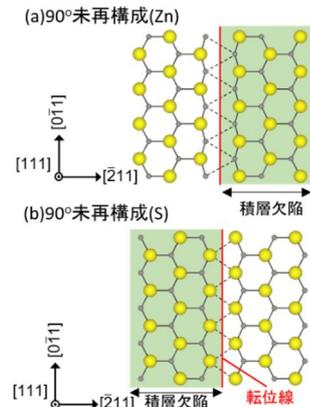


図 2. 未再構成転位の構造. (a) Zn コア、(b) S コア.

(2) 酸化マグネシウム (MgO) 粒界におけるフォノン

転位に関連した構造として小傾角粒界がある。小傾角粒界では転位が規則的に配列しているため、理論計算との相性がよい。そこで、小傾角粒界の過剰振動エントロピーおよび過剰自由エネルギーの原子レベルにおける起源を明らかにするため、MgO を対象として、各種粒界の安定構造ならびに粒界における過剰自由エネルギーの温度依存性を第一原理格子動力学法を用いて解析した(図3)。その結果、粒界ごとの配位数と結合長の違いに起因して、過剰振動エントロピーが大きく変化することが明らかとなった。粒界によって特性が顕著に変化することが明確になるとともに、粒界の熱力学最安定構造がそもそも温度域で変化することが示唆された。

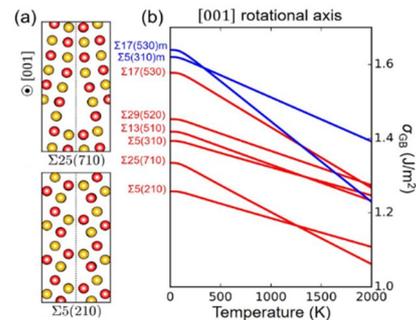


図 3.(a) 第一原理計算により決定された構造例.(b) 粒界過剰自由エネルギーの温度依存性.

(3) 光環境制御下における ZnS の転位のすべり運動

これまでの研究から、ZnS における転位のすべり運動は光環境に強く依存することが分かってきた。しかし、光環境がすべり運動に及ぼす影響について定量的な検討がなされたことがなかった。そこで、転位の運動性は負荷応力に依存することに着目し、荷重一定の室温クリープ試験によって、室温における転位のすべり運動性の評価を試みた。その結果、波長 365 nm もしくは波長 436 nm の光の照射により、クリープ変形が速やかに停止することが明らかとなった(図4)。暗闇における変形挙動と比較すると、光照射によるひずみ速度の低下は約 1/1000 に達すると見積もられた。これは、暗闇ではすべり運動可能な転位が、光照射により不動化もしくはその易動度を失ったためと考えられた。また、光照射によるひずみ速度変化についてオロワンの式を適用することで、光照射により転位の運動速度が同様に約 1/1000 まで低下すると見積もられた。

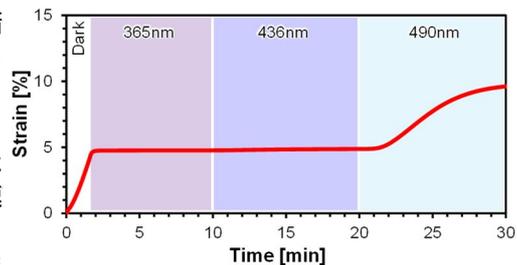


図 4. ZnS 結晶の室温クリープ曲線例.

(4) 粒界配位環境と局所熱伝導の相関説明

粒界での熱抵抗に関して、原子レベル局所熱伝導解析に機械学習を併用することで粒界での熱伝導低下の定量理解を試みたところ、粒界近傍にて多様に存在する原子間結合の歪みが空間的に多様な分布を起こすことで熱伝導度に影響していることが明らかになった。例えば、図5に示した大傾角粒界ではほぼ結合欠損が熱伝導を支配しているのに対し、小傾角粒界では様々な結合歪みが共存することが熱伝導度を大きく変化させることが分かった。このようにして、単純がゆえに応用可能な線形回帰予測モデルの構築に成功した。

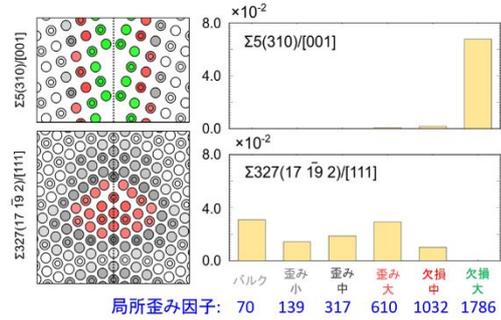


図5. 大傾角粒界(上)と小傾角粒界(下)の配位環境分布(左)とその熱伝導への寄与(右).

(5) 転位機能コアと局所熱伝導の相関説明

転位はそのコア領域において原子配列の乱れを持つがゆえに熱伝導を抑制する機能を持つ。ここでは、転位コア領域に隙間のあるオープンコアと隙間の少ない高密度コアの2タイプの刃状転位について、熱伝導特性を理論的に解析した(図6)。その結果、オープンコアではフォノンが効果的に散乱され熱伝導率が大きく低下する一方、高密度コアでは熱伝導の抑制効果が相対的に小さいことがわかった。また、転位から離れた領域においても転位コア領域のフォノン散乱の影響により熱伝導率が著しく抑制されることが明らかとなった。

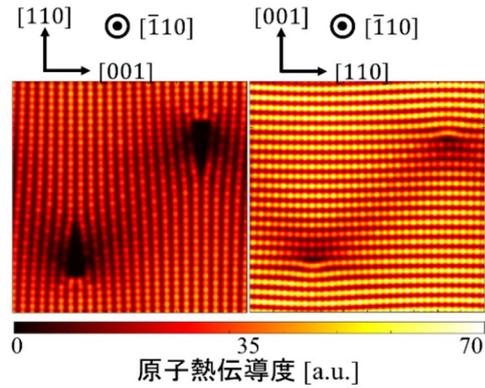


図6. 刃状転位近傍の熱伝導分布 (左)オープンコア、(右)高密度コア.

(6) ZnS 転位の生成とすべりにおける光の効果

ZnS における転位の生成と運動を切り分けて光環境の効果の評価することは、これまで不可能であった。ここでは、ナノインデンテーション法に定量的な強さの光を照射する機構を組み込み、光環境制御下のポップイン試験とインデンテーションクリープ試験を行った(図7)。その結果、転位の生成段階において光環境がほぼ影響しない一方で、転位のすべり運動についてはバルク試験と同様に大きく影響することを見出した。また、バンドギャップを超える波長の短い光が転位挙動に影響していることを初めて確認した。

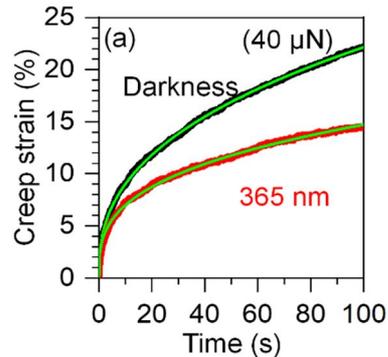


図7. 光インデンテーションによるインデンテーションクリープ曲線.

(7) 部分転位のキャリアトラップ機能

これまでの研究において、化合物半導体材料において、電子やホールなどのキャリアの有無により転位コアの構造変化が生じることが予測できるようになった。そこで、構成元素が異なる3つの化合物半導体 ZnS、ZnSe および ZnTe において、30°部分転位と電子やホールとの相互作用を第一原理計算により調査した。その結果、いずれの転位コアにおいても、キャリアの存在により原子配列・量子場に再構成が生じることが分かった(図8)。また、再構成の起こりやすさが転位コアの形成する欠陥準位の深さに対応することが明らかとなった。

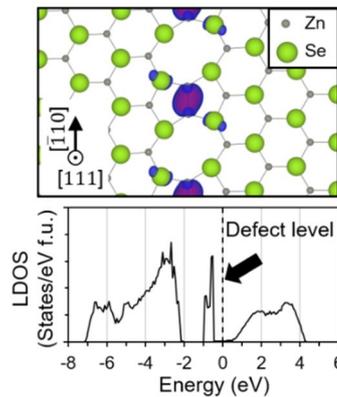


図8. 再構成した ZnSe 中の転位コア構造とその部分状態密度.

(8) キンクによる転位の低熱伝導化

転位は静的な原子配列の対称性を崩すのみならず動的な原子振動にも異方性をもたらすことから、3次元の原子振動により決まる熱伝導度を局所的に低下させる可能性がある。そこで、3次元異方性の観点から転位のキンクに着目して、キンクによる熱伝導度への影響の評価を行った(図9)。その結果、キンク中のらせん転位成分が増加し転位の湾曲が大きくなるにつれ、転位線近傍の熱伝導度が局所的に低下し、またキンク周辺の熱伝導度も低下することを明らかとした。すなわち、試料に適切な応力制御を行いキンクの形状を変化させることで、転位を利用した熱伝導性の制御が可能であることが分かった。

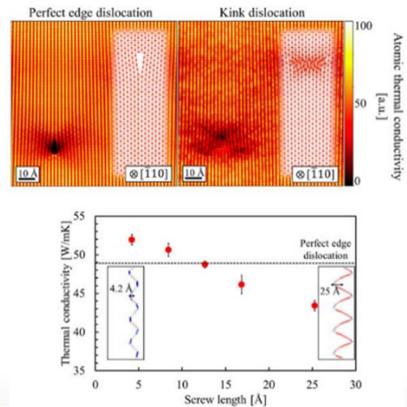


図9. (上) 刃状転位とキンク周囲の局所熱伝導度、(下)熱伝導度のらせん成分割合依存性。

(9) チタン酸ストロンチウム双結晶の作製と電気特性

ここでは、転位機能コアの定量評価を目的に、双結晶の作製と電気伝導特性評価を行った。ここでは、2枚の単結晶基板を高温で拡散接合させ、周期的転位を有する小傾角粒界を作製した。実際に傾角の異なる小傾角粒界を形成させ、転位(図10)の電気伝導特性評価を行った。その結果、粒界近傍において還元処理によりいずれの粒界においても、バルクよりも高い電気伝導性の発現が確認された。測定で得られた電流-電圧曲線は粒界上で直線的でオーミック接触が実現されていることが確認できた。また、転位の種類や密度に応じて、電気伝導性が顕著に変化することが分かった。

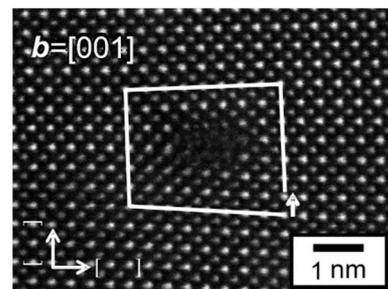


図10. 双結晶法にて作製された、STOの刃状転位のHAADF像。

(10) ZnSにおける転位発光機能

転位が導入されると、転位コアにおけるバンド構造の変化により、材料中のキャリア挙動が大きく影響されると予想される。とりわけ、光物性については、転位によりキャリアの再結合過程に変化が生じ、大きく変化する可能性がある。この点に着目して、無添加 ZnS 結晶を室温暗闇下で塑性変形させることで転位を導入し、発光特性変化の評価を行った。その結果、転位の導入により蛍光および燐光特性が大きく変化することが実際に確認できた(図11)。この場合、無添加 ZnS であるにも関わらず、転位のバンドギャップに相当する緑色の発光を生じた。このことから、転位により従来にない材料機能を発現させられることを証明した。

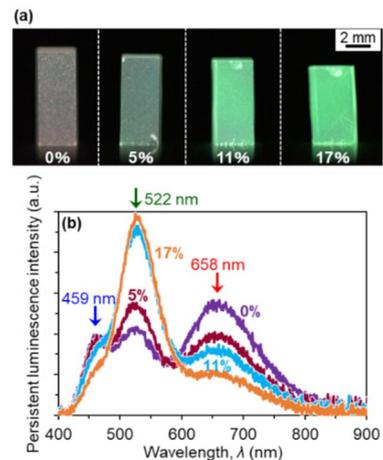


図11. 転位による燐光特性変化。(上) 試料全体の発光を示す光学撮影像、(下) 発光強度の計測データ。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計10件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Li Yan, Fang Xufei, Tochigi Eita, Oshima Yu, Hoshino Sena, Tanaka Takazumi, Oguri Hiroto, Ogata Shigenobu, Ikuhara Yuichi, Matsunaga Katsuyuki, Nakamura Atsutomo	4. 巻 156
2. 論文標題 Shedding new light on the dislocation-mediated plasticity in wurtzite ZnO single crystals by photoindentation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science & Technology	6. 最初と最後の頁 206 ~ 216
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jmst.2023.02.017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Kanno, H. Tamaki, M. Yoshiya, H. Uchiyama, S. Maki, M. Takata, Y. Miyazaki	4. 巻 31
2. 論文標題 High-Density Frenkel Defects as Origin of N-Type Thermoelectric Performance and Low Thermal Conductivity in Mg3Sb2-Based Materials	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 2008469
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.202008469	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Nishi, K. Ktsunaga, T. Mitsuoka, Y. Okimura, Y. Katsu	4. 巻 10
2. 論文標題 Advanced superhard composite materials with extremely improved mechanical strength by interfacial segregation of dilute dopants	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 21008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-78064-0	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 S. Fujii, T. Yokoi, C. A. J. Fisher, H. Moriwake, M. Yoshiya	4. 巻 11
2. 論文標題 Quantitative prediction of grain boundary thermal conductivities from local atomic environments	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 1854
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-020-15619-9	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 T. Yokoi, Y. Noda, A. Nakamura, K. Matsunaga	4. 巻 PHYSICAL REVIEW MATERIALS
2. 論文標題 Neural-network interatomic potential for grain boundary structures and their energetics in silicon	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 PHYSICAL REVIEW MATERIALS	6. 最初と最後の頁 14605
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.4.014605	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 T. Yokoi, Y. Arakawa, K. Ikawa, A. Nakamura, K. Matsunaga	4. 巻 PHYSICAL REVIEW MATERIALS
2. 論文標題 Dependence of excess vibrational entropies on grain boundary structures in MgO: A first-principles lattice dynamics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 PHYSICAL REVIEW MATERIALS	6. 最初と最後の頁 26002
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1103/PhysRevMaterials.4.026002	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Matsunaga Katsuyuki, Hoshino Sena, Ukita Masaya, Oshima Yu, Yokoi Tatsuya, Nakamura Atsutomo	4. 巻 195
2. 論文標題 Carrier-trapping induced reconstruction of partial-dislocation cores responsible for light-illumination controlled plasticity in an inorganic semiconductor	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 645 ~ 653
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2020.06.010	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Oshima Yu, Nakamura Atsutomo, Lagerl?f K.Peter D., Yokoi Tatsuya, Matsunaga Katsuyuki	4. 巻 195
2. 論文標題 Room-temperature creep deformation of cubic ZnS crystals under controlled light conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 690 ~ 697
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2020.06.016	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kitou Shunsuke, Oshima Yu, Nakamura Atsutomo, Matsunaga Katsuyuki, Sawa Hiroshi	4. 巻 247
2. 論文標題 Room-temperature plastic deformation modes of cubic ZnS crystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Acta Materialia	6. 最初と最後の頁 118738 ~ 118738
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.actamat.2023.118738	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ogura Yu, Nakamura Atsutomo, Kameyama Tatsuya, Kurokawa Yasuyoshi, Tochigi Eita, Shibata Naoya, Torimoto Tsukasa, Hoshino Sena, Yokoi Tatsuya, Matsunaga Katsuyuki	4. 巻 107
2. 論文標題 The effect of room temperature plastic deformation in darkness on the photoluminescence properties of ZnS	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Journal of the American Ceramic Society	6. 最初と最後の頁 2040 ~ 2047
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1111/jace.19564	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計6件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件)

1. 発表者名 松永克志
2. 発表標題 機能コアに基づく材料科学の確立に向けて
3. 学会等名 日本金属学会 2020年秋期(第167回)講演大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 丸山凌平
2. 発表標題 SrTiO ₃ 小角粒界における転位と電気特性
3. 学会等名 日本金属学会主催 第2回材料機能特性のアーキテクチャー研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松永克志、大島優、中村篤智
2. 発表標題 暗室下で発現する無機化合物結晶の柔軟性と転位欠陥
3. 学会等名 第13回 物性科学領域横断研究会 (領域合同研究会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Katsuyuki Matsunaga
2. 発表標題 Electronic structures of dislocation cores in zinc sulfide showing extraordinary plastic deformation
3. 学会等名 The 2nd Global Forum on Advanced Materials and Technologies for Sustainable Development (GFMAT-2) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 吉矢真人
2. 発表標題 粒界や転位によるセラミックス材料中の熱伝導制御
3. 学会等名 日本セラミックス協会第36回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Atsutomo Nakamura
2. 発表標題 Behavior and functionality of dislocations in inorganic crystals
3. 学会等名 15th International Ceramics Congress (Cimtec 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

機能コアの材料科学 https://www.core.mp.pse.nagoya-u.ac.jp/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	吉矢 真人 (Yoshiya Masato) (00399601)	大阪大学・大学院工学研究科・教授 (14401)	
研究分担者	中村 篤智 (Nakamura Atsutomo) (20419675)	大阪大学・大学院基礎工学研究科・教授 (14401)	

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	小椋 優 (Ogura Yu)		
研究協力者	李 燕 (Li Yan)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	横井 達矢 (Yokoi Tatsuya)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
ドイツ	Technical University of Darmstadt			