

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2012～2014

課題番号：24686069

研究課題名(和文) バイクリスタル合成法による局在量子構造の材料設計と高機能化

研究課題名(英文) Materials design of quantum structures based on bicrystal technique and their high performances

研究代表者

王 中長 (Wang, Zhongchang)

東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・准教授

研究者番号：20510548

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 16,300,000円

研究成果の概要(和文)：スーパーコンピューターを用いた理論計算によって、酸化マグネシウムの接合結晶界面で形成される安定原子構造、電子状態を、様々な元素の組み合わせや結晶の接合面方位、接合角、終端原子面の極性、結晶並進対称性など、パラメーターを変えてシミュレーションしました。クリスタル結晶界面では、上下の結晶の格子のミスマッチを補正するために、導入されたミスフィット転位の配列が形成されることが考えられます。スーパーコンピューターによるシミュレーションでは、3種類の転位芯構造が安定であることがわかりました。また、それぞれにバルクには無い特徴的な電子状態も所有していることもわかりました。

研究成果の概要(英文)：Dislocation defects together with their associated strain fields and segregated impurities are of considerable significance in many areas of materials science. However, their atomic-scale structures have remained extremely challenging to resolve. By developing a complex modeling approach in combination with bicrystal experiments and systematic atomic-resolution imaging, we are now able to pinpoint individual dislocation cores at the atomic scale, leading to the discovery of an unexpected phenomenon that even the simple magnesium oxide can exhibit polymorphism of core structures for a given dislocation species. These polymorphic cores are associated with local variations in strain fields, segregation of defects, and electronic states, adding instantly a new dimension to understanding the properties of dislocations in real materials. The findings advance our fundamental understanding of basic behaviors of dislocations.

研究分野：工学

キーワード：バイクリスタル 電子顕微鏡 粒界 転位

### 1. 研究開始当初の背景

量子ドットや量子細線などの低次元量子構造は、バルクとは完全に異なる物性を所有することから古くから注目されている。理論計算によると、有機化合物中に金属鎖を形成させると、高温でも超伝導を示す系や、半導体や絶縁体内に1次元の金属伝導パスを形成させることで超伝導が出現する可能性が指摘されている。これまでに様々なデバイス用量子構造が提案されているが、既存の作製手法(電子線超微細リソグラフィや表面加工など)では性能面から構造制御が困難である。仮に、導電性量子細線を固体内に閉じ込めることができれば、デバイス応用の容易さやハンドリングの良さだけでなく、固体-量子構造の相互作用による相乗効果も期待できる。さらに、バルク材料として導電性量子細線を高密度に配列させることができれば、その大容量化によって、デバイスとして実用化に近づけさせることも可能である。

### 2. 研究の目的

本研究では、絶縁体中の転位配列に沿って金属元素を拡散させ、固体結晶内に導電性量子細線を形成させることを試みる。さらに転位配列を制御することにより、導電性量子細線を高密度化・大容量化をさせることで、デバイス応用への指針を得ることを目的とする。

結晶の面欠陥や粒界に不純物が偏析することはよく知られている。このような転位工学に基づいた知識を積極的に活用し、我々は添加元素を局在化させる技術の開発<sup>3)</sup>を行ってきた。さらに、面状から線状に局在化させることは容易ではない。そこで、絶縁体などの結晶内部に量子細線を形成させる媒体として、結晶の線欠陥、すなわち「転位」に着目する。転位の周囲に生じる弾性ひずみ場においては、ひずみ緩和のためにしばしば溶質元素の偏析が起こる(コットレル効果)。また、図1のように溶質元素の拡散速度が完全結晶領域と比べて速くなることが知られている。このような転位特有の性質を利用して、添加元素を転位に沿って拡散させて転位芯近傍に偏析させることができれば、固体結晶内に溶質元素を1次元的に配列させた量子細線構造を創出することが期待される。

転位を利用した意図的な溶質元素の1次元配列、ならびにそれに伴う材料の特性変化を成功させた報告は、これまでのところ皆無に近い。転位配列の原子スケールでの制御について注目されてこなかった歴史的な背景に、転位における偏析現象の解析が小さくゆえその評価の困難さがある。また、溶質元素偏析の有無が確認できなかったためであると考えられる。転位やその周辺の局所原子構造を評価するためには、原子スケールでの観察を行う必要がある。超高压電子顕微鏡によって観察が行われてきたこともあるが、直接的な像解釈による構造解析や組成識別は困難であった。近年、各種分析機器の性能向上により、近年、電子顕微鏡における収差補正技術や走査透過型電子顕微鏡の技術革新に伴い、原子スケールでの解析が可能となっている。最先端の収差補正透過走査型電子顕微鏡(STEM)では、0.1nm を超える空間分解能を

も所有する。また、技術革新とともに高角環状暗視野像法(HAADF)を利用できるようになり、原理的に極めて原子直視性が高い、さらに組成識別能に優れた像を得ることができるようになってきている。また、STEM と電子エネルギー損失分光法(EELS)を組み合わせることによって、原子スケールでの材料組成マッピングや化学結合状態分析が可能になってきている<sup>3)</sup>。固体内に閉じ込められた極めてスケールの小さい量子構造を、構造・組成共に評価する環境が整ってきた。

本研究では、絶縁体中の転位に沿って金属を拡散させ、金属量子細線を形成・評価すること、またその物性を調べることを目的とする。さらに結晶中の転位配列の制御により、高密度化技術を確立するための指針を得る。

### 3. 研究の方法

MgO バイクリスタル粒界面の微細構造解析には、TEM およびSTEM を用いて行った。断面観察用試料はアルゴンイオンスパッタ法により作製した。汎用 TEM(加速電圧:200kV)を用いて低倍観察、高分解能(HRTEM)観察および制限視野電子回折図形(SAED)解析により界面の微細構造や結晶方位関係について詳細に観察を行った。接合角度について、

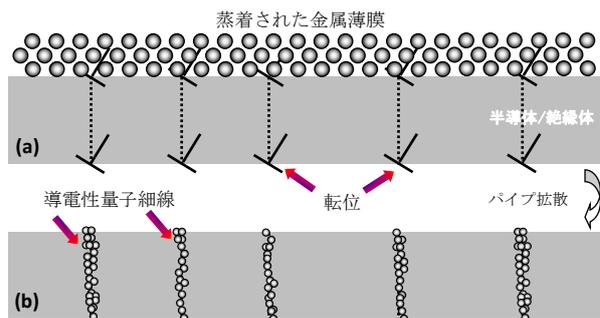


図1 導電性量子細線の作成プロセス (a)転位が貫通している表面に金属を蒸着、(b)熱処理によって、転位芯に沿って金属原子がパイプ拡散。

SAEDパターン解析及びHRTEM像解析により評価した。

界面の原子微細構造解析には収差補正装置(Cs-corrector)を搭載し、電子線プローブサイズを0.1nm以下に収束可能な走査透過電子顕微鏡(STEM、加速電圧:200kV)を用いた。この原子分解STEM観察では、高角環状暗視野(HAADF)像法により、構成材料の原子番号に起因したZコントラスト像による優れた組成識別能と、原理的に極めて高い原子直視性が得られる。そのため、界面の識別や組織構造の差異が可能である。また、STEMの収束ビームと電子エネルギー損失分光法(EELS)を組み合わせることによって、原子スケールでの材料組成マッピングを試みた。さらに、転位芯近傍の原子の化学結合状態分析を電子エネルギー損失吸収端微細構造(ELNES)によって解析した。

一方、構造像や組成マッピングから得られた構造モデルを用いて、第一原理による電子状態の理論計算も行った。計算には、密度汎関数理論(DFT)に基づくVienna *ab initio* シミュレーションパッケージ(VASP)を用いた。電子-イオン相互作用を考慮して、Projector

Augmented Wave Method を用いた。構造緩和計算には共役勾配アルゴリズムを用いて行い、安定構造をシミュレーションした。

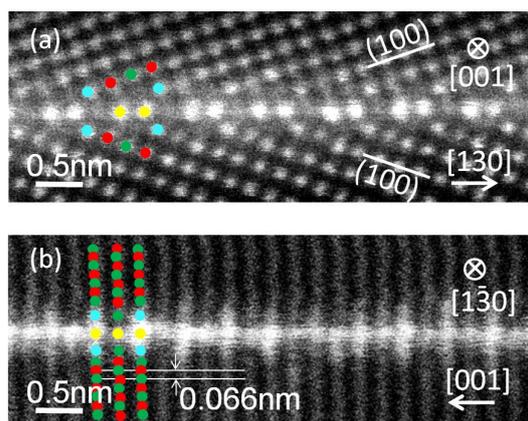


図 2 MgO バイクリスタル粒界の HAADF-STEM 像。(a)[001]投影, (b)[1-30]投影。

#### 4. 研究成果

##### 1. $\Sigma 5$ 粒界

まず第一に  $\Sigma 5(310)[001]$  粒界について、接合面断面を汎用 TEM によって  $[001]_{\text{MgO}}$  方向から観察した。界面に対して上部の  $\text{MgO}(310)$  面および下部の  $\text{MgO}(310)$  面が平行に形成し、界面は原子レベルで平坦で第二相や非晶質層の形成が無く、2 つの結晶の原子面が直接かつ対称的に接合していることがわかった。また、上下の結晶の(100)面の相対角度は、HRTEM 像及び制限視野回折図形から計測すると、 $36.8^\circ$  の設計角度であり、 $\Sigma 5$  方位関係をもって接合できていることがわかった。

図 2(a)は粒界を $[001]_{\text{MgO}}$  方向から撮影した HAADF-STEM 像である。上下  $\text{MgO}$  バルク結晶部の輝点は  $\text{Mg}$  原子( $Z=12$ )と  $\text{O}$  原子( $Z=8$ )が透過方向に重なって結像している格子点である。一方、界面では、バルクの格子点と比べて輝度が高い格子点のペア(図 2(a)の黄色の点)が配列していることがわかる。これは、 $\text{Mg}$  よりも原子番号が大きい不純物が界面に極めて強く偏析していることを意味している。このペアの配列の周期は  $0.62\text{nm}$  で、 $\Sigma 5$  の共有格子点間隔の周期と一致する。界面は、原子ミスマッチを補正するために、その不純物を含めて周期的な構造ユニットを採用していることがわかった。また、この界面を  $90^\circ$  直交する方向の $[1-30]_{\text{MgO}}$  方向からも観察した(図 2(b))。 $\text{MgO}$  の結晶部の格子点間隔は、 $0.066\text{nm}$  で収差補正電子顕微鏡でも空間分解能を超えており、格子が分解できておらず、連続的につながった線状に見えて結像している。一方、界面では、 $[001]_{\text{MgO}}$  方向観察で見られたのと同様な不純物のコントラストが認識できる。さらに界面だけでなく、界面のミラー面の隣接サイトにそのコントラストが上下に伸びているのが、 $\text{MgO}$  の  $d_{002}$  の格子縞上で 1 つおきに見てとれる。不純物は界面サイト(図 2 の黄色の点)と界面の隣接サイト(図 2 の水色の点)にも存在する。また隣接サイトの不純物は  $\text{MgO}$  の $[001]$ 方向のユニットセルの周期で配列していることがわかった。このように、2 方向観察で、不純物の偏析挙動を原子スケールでとらえることに成功した。

しかし、この HAADF 像からは不純物の原子種の同定できないため、EELS による不純物分

析を行った。

その結果、界面近傍に  $\text{Ti}$  と  $\text{Ca}$  が存在することがわかった。さらに、STEM-EELS による原子分解組成マッピングを行った。、 $\text{Ti}$  原子、 $\text{Ca}$  原子、 $\text{O}$  原子それぞれの原子分解 EELS マッピング像と HAADF-STEM 像を示す。HAADF 像の格子点を結んで描いた構造ユニットとマッピング像上の白線の位置は対応している。 $\text{Ca}$  原子は界面の輝点ペアの格子点に局在している一方、 $\text{Ti}$  原子は界面には存在せず、界面に隣接するサイト(構造ユニットの角)に存在していることがわかる。 $\text{O}$  原子は HAADF 像で認識される全ての格子点上に分布している。3 次元的な粒界構造は、全ての観察結果と  $\text{MgO}$  バルク結晶構造から、完全ではないが推定できる。

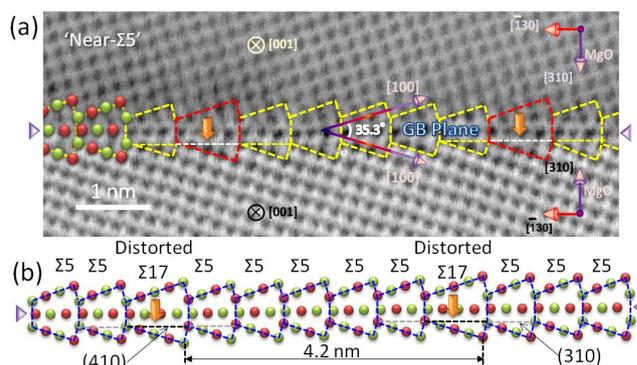


図 3(a)  $\text{MgO}$   $\Sigma 5$  バイクリスタル粒界の ABF-STEM 像 (b)  $\Sigma 5$  粒界の構造ユニットと変形した  $\Sigma 17$  粒界の構造ユニットが周期的に配列している模式図。

そこで、推定した 3 次元原子構造モデルを用いて、第一原理計算を行い、格子間原子、空孔なども考慮し、構造緩和させて安定な界面原子構造を見積もった。構造ユニットの大きさや不純物の位置は、HAADF 像の位置とほぼ同様であったが、実験から認識されていない  $\text{Ca}$  格子間原子や、 $\text{Mg}$  原子の空孔が部分的に存在することが計算からわかった。実際、この計算による構造緩和モデルに基づいておこなったシミュレーション STEM 像は実験像とよく一致していた。

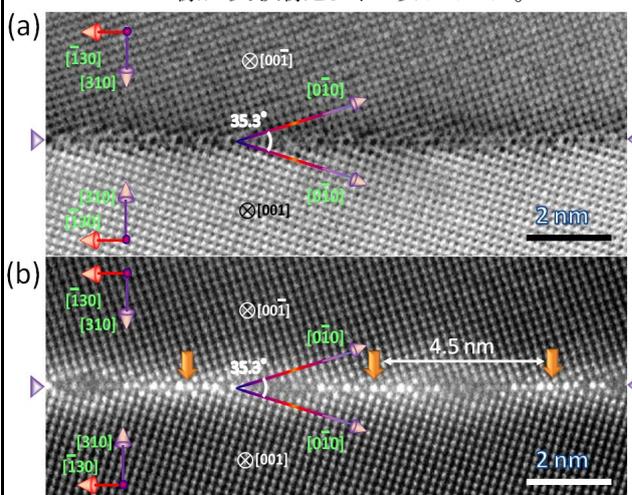


図 4(a)  $\text{MgO}$   $\Sigma 5$  バイクリスタル粒界の ABF-STEM 像 (b)  $\text{MgO}$   $\Sigma 5$  バイクリスタル粒界の HAADF-STEM 像。

##### 2. Near- $\Sigma 5$ 粒界

Near- $\Sigma$  粒界の暗視野像では、等間隔で配

列する直線状の刃状転位に起因するコントラストが観察された。対応方位関係からの僅かなずれ(-1.6°)によるミスマッチを補正するために、バーガースペクトルが非常に小さい Displacement Shift Complete (DSC) 刃状転位を導入して、ミスマッチ領域を局在化していることがわかった。DSC 転位のところには、図 3 のように変形した  $\Sigma 17$  粒界の構造ユニットが周期的に入っていることがわかった。同時に  $\Sigma 5$  粒界と同様の構造ユニットを多くに保つことで、安定構造を維持していることが明らかになった。 $\Sigma$  粒界だけでなく、図 4-5 のように Near- $\Sigma$  粒界でも部分的であるが、極微量の残留不純物が規則的な超構造を自己組織化し、構造安定性に大きく影響することがわかった。

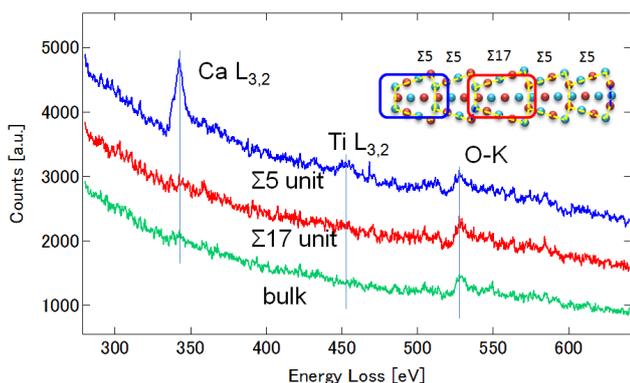


図 5 バイクリスタル粒界の EELS による不純物分析。

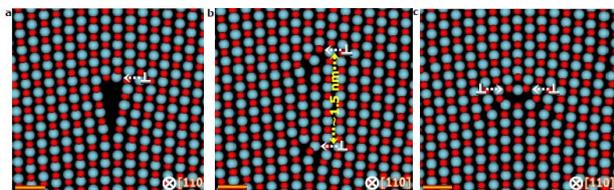


図 6(a-c) スーパーコンピューターが予測した 3 種類の転位芯原子構造の模式図。

### 3. 小傾角粒界

同じ酸化マグネシウム(MgO)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傾角バイクリスタル結晶界面では、上下の結晶の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し、理論上では、小傾角粒界が形成されることが予測される。

ここでの研究のねらいは、スーパーコンピューター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電子顕微鏡を併用することによって、対応方位粒界より複雑な構造が予測される MgO 結晶の小傾角粒界について、接合方位の組み合わせや機能、安定転位芯構造をあらかじめ理論的に予測し、実験的に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り出すことに挑戦することであった。

まず第一に、スーパーコンピューターを用いた理論計算(第一原理計算)によって、MgO 接合結晶界面で形成される転位芯近傍の安定原子構造、電子状態を、様々な結晶の接合面方位、接合角、終端原子面の極性、結晶並進対称性など、パラメーターを変えてシミュレーションする。スーパーコンピューターによるシミュレーションでは、図 6 の 3 種類の転位芯構造が安定であるこ

とが明らかになった。また、それぞれの転位はバルクには無い特徴的な電子状態も所有しており、伝導性が付与できることも分かった。

この計算結果に基づいて、実際に結晶を特定の角度で切り出し、鏡面加工・洗浄後、高温で接合した実際に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、点状のコントラストの転位が規則的に並んでいることが見て取れる。これは 1 次元的に伸びる転位線を、その長手方向から見ている投影像であり、約 10nm 間隔の並びは、格子ミスマッチを補正するために、導入された転位の配列を表している。

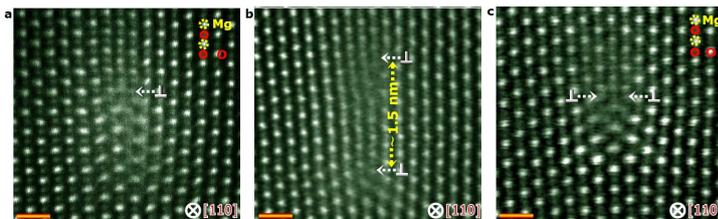


図 7 実験で捉えた 3 種類の転位芯 HAADF-STEM 像。

さらに倍率を上げて、転位一つ一つの局所原子構造を最先端の球面収差走査透過型電子顕微鏡で観察した。図 7 の高角環状暗視野(HAADF-STEM)像からは、この予測に一致した転位芯構造を捉えることができているのが見て取れ、望みの原子構造を人工的に合成できたことが確認できた。計算によると、それぞれの転位芯の持つエネルギーは、ほぼ等価であることが明らかになった。図 8a では転位の中心に大きな空間(バーガースペクトル)を持った転位芯構造を持つものに対して、図 8b-c では、バーガースペクトルが小さな 2 つ転位に縦や横に分解している様子が捉えられた。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った。今後、さらに不純物の拡散処理も施して、小傾角粒界の転位制御による量子細線も作っていく。

本研究の成果として、物質の構成元素の識別が可能で超高分解能走査透過電子顕微鏡法とスーパーコンピューターによる大規模な原子構造計算を駆使して、酸化マグネシウム内の結晶の転位芯構造をあらかじめ設計し、バイクリスタル法を用いて合成することで、実験で特別な機能を持った原子レベルで全く新しい超構造(転位芯構造)を予測通りに作り出すことができた。また、添加物の拡散処理を施すことによって、絶縁体中に特異な電気伝導を所有する量子細線を自己形成させることにも成功した。特に、結晶界面や結晶粒界面上の転位に着目することで、理論的にも実験的にも取扱い易くしたことが本成果の最大のポイントであり、近年の超高分解能走査透過電子顕微鏡とスーパーコンピューターの技術革新との相乗効果によって、セラミクスにこれまで存在していなかったような転位芯構造および量子構造を原子レベルで人工的に合成した画期的な結果を得ることができた。

### 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 73 件、すべて査読有)

1. Y. X. Li\*, Z. C. Wang\*, J. Yao, T. Yang, Z. Wang, J. Hu, C. L. Chen, R. Sun, Z. P. Tian, J. F. Li, L. Q. Chen, and D. Viehland, "Magnetoelectric Quasi-(0-3) Nanocomposite Heterostructures", *Nature Communications* **6**, 6680–1–7 (2015). (查読有)
2. Y. J. Cui, Y. P. Li, S. H. Sun, H. K. Bian, H. Huang, Z. C. Wang, Y. Koizumi, and A. Chiba, "Enhanced Damping Capacity of Magnesium Alloys by Tensile Twin Boundaries", *Scripta Mater.* **101**, 8–11 (2015). (查読有)
3. K. Inoue, M. Saito, Z. C. Wang, M. Kotani, and Y. Ikuhara, "On the Periodicity of <001> Symmetrical Tilt Grain Boundaries", *Materials Transactions* **56**, 281–287 (2015). (查読有)
4. J. J. Li, D. Yin, C. Chen, Q. Li, L. Lin, R. Sun, S. Huang, and Z. C. Wang\*, "Atomic-Scale Observation of Dynamical Fluctuation and Three-dimensional Structure of Gold Clusters", *Journal of Applied Physics* **117**, 085303–1–6 (2015). (查読有)
5. C. Chen, Z. C. Wang\*, T. Kato, N. Shibata, T. Taniguchi, and Y. Ikuhara\*, "Misfit Accommodation Mechanism at the Heterointerface between Diamond and Cubic Boron Nitride", *Nat. Communications* **6**, 6327 (2015). (查読有)
6. T. Fu, X. Peng\*, Y. Zhao, C. Feng, S. Tang, N. Hu, and Z. C. Wang, "First-Principles Calculation and Molecular Dynamics Simulation of Fracture Behavior of VN layers Under Uniaxial Tension", *Physica E* **69**, 224 (2015). (查読有)
7. R. Sun, Z. C. Wang\*, N. Shibata, and Y. Ikuhara\*, "A Dislocation Core in Titanium Dioxide and its Electronic Structure", *RSC Adv.* **5**, 18506–18510 (2015). (查読有)
8. H. Li, S. Liu, L. Chen, C. Li, and Z. C. Wang\*, "First-Principles Investigation of Electronic and Magnetic Properties of Double Perovskite  $\text{CaFeTi}_2\text{O}_6$ ", *Physica E* **69**, 133–137 (2015). (查読有)
9. R. Ang, Z. C. Wang\*, C. Chen\*, J. Tang, N. Liu, Y. Liu, W. J. Lu, Y. Sun, T. Mori\*, and Y. Ikuhara, "Atomistic Origin of Ordered Superstructure Induced Superconductivity in Layered Chalcogenides", *Nature Communications* **6**, 6091–1–6 (2015). (查読有)
10. L. Lu, C. Liu\*, J. Zhao, W. Zeng, and Z. C. Wang, "Modification of Grain Refinement and Texture in AZ31 Mg Alloy by a New Plastic Deformation Method", *J. Alloys and Compounds* **628**, 130–134 (2015). (查読有)
11. H. Li, S. Liu, L. Chen, J. Zhao, B. Chen, Z. C. Wang\*, J. Meng, and X. Liu, "First-Principles Study of Negative Thermal Expansion Mechanism in A-Site-Ordered Perovskite  $\text{SrCu}_3\text{Fe}_4\text{O}_{12}$ ", *RSC Advances* **5**, 1801–1807 (2015). (查読有)
12. K. P. McKenna, F. Hofer, D. Gilks, V. K. Lazarov, C. Chen, Z. C. Wang, and Y. Ikuhara, "Atomic Scale Structure and Properties of Highly Stable Antiphase Boundary Defects in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ", *Nature Communications* **5**, 5740–1–8 (2014). (查読有)
13. S. Cao, T. Liu\*, W. Zeng, S. Hussian, Z. C. Wang, X. Peng, and F. Pan, "Synthesis and Controllable Growth of Three-Dimensional  $\text{WS}_2$  with Different Morphologies", *Nanoscience and Nanotechnology Letters* **6**, 1087–1090 (2014). (查読有)
14. C. Chen, S. Lv\*, Z. C. Wang\*, K. Akagi, F. Lichtenberg, Y. Ikuhara\*, and J. G. Bednorz, "Atomic and Electronic Structure of the  $\text{SrNbO}_3/\text{SrNbO}_{3.4}$  Interface", *Applied Physics Letters* **105**, 221602–1–5 (2014). (查読有)
15. X. Hao, Yuxin Zhang\*, Z. Diao, H. Chen\*, A. Zhang, and Z. C. Wang\*, "Engineering One-dimensional and Two-dimensional Birnessite Manganese Dioxides on Nickel Foam-Supported Cobalt-Aluminum Layered Double Hydroxides for Advanced Binder-Free Supercapacitors", *RSC Adv.* **4**, 63901 (2014). (查読有)
16. Y. Chen, Y. Chen, C. Qiu, C. Chen\*, and Z. C. Wang\*, "HAADF STEM Observation of the Au/ $\text{CeO}_2$  Nanostructures", *Mater. Lett.* **141**, 31–34 (2015). (查読有)
17. H. Li, S. Liu, L. Chen, J. Wu, P. Zhang, H. Tang, C. Li, X. Liu, Z. C. Wang, and J. Meng, "Atomic Structures and Electronic Properties of Ta-doped  $2\text{H-NbSe}_2$ ", *RSC Advances* **4**, 57541–57546 (2014). (查読有)
18. Z. C. Wang\*, M. Saito, C. Chen, Y. Matsubara, K. Ueno, M. Kawasaki, and Y. Ikuhara, "Full Determination of Individual Reconstructed Atomic Columns in Intermixed Heterojunctions", *Nano Letters* **14**, 6584 (2014). (查読有)
19. J. J. Li, S. Lv, C. Chen, S. Huang, and Z. C. Wang\*, "Interfacial Defect Complex at the  $\text{MgO}/\text{SrTiO}_3$  Heterojunction and its Electronic Impact", *RSC Advances* **4**, 51002–51007 (2014). (查読有)
20. H. Li\*, L. Chen, K. Zhang, J. Liang, H. Tang, C. Li, X. Liu, J. Meng, and Z. C. Wang\*, "Atomic Structures and Electronic Properties of  $2\text{H-NbSe}_2$ : The Impact of Ti Doping", *Journal of Applied Physics* **116**, 103709–1–5 (2014). (查読有)
21. D. Hojo, T. Togashi, T. Ohsawa, M. Saito, Z. C. Wang, Y. Sakuda, S. Asahina, Y. Ikuhara, T. Hitosugi, and T. Adschiri, "Nanopitaxy of Anatase-type  $\text{TiO}_2$  on  $\text{CeO}_2$  Nanocubes Self-Assembled on a Si Substrate for Fabricating Well-Aligned Nanoscale Heterogeneous Interfaces", *Crystal Growth and Design* **14**, 4714–4720 (2014). (查読有)
22. M. Zhang, Y. Chen\*, C. Qiu, X. Fan, C. Chen, and Z. C. Wang\*, "Synthesis and Atomic-Scale Characterization of  $\text{CeO}_2$  Nano-octahedrons", *Physica E* **64**, 218 (2014). (查読有)
23. L. Wu, G. Huang, N. Hu, S. Fu, J. Qiu, Z. C. Wang, J. Ying, Z. Chen, W. Li, and S. Tang, "Improvement of the Piezoelectric Properties of PVDF-HFP using AgNWs", *RSC Advances* **4**, 35896–35903 (2014). (查読有)
24. H. Chang, M. Saito, T. Nagai, Y. Liang, Y. Kawazoe, Z. C. Wang, H. Wu, K. Kimoto, and Y. Ikuhara, "Single Adatom Dynamics at Monatomic Steps of Free-Standing Few-Layer Reduced Graphene", *Scientific Reports* **4**, 6037–1–6 (2014). (查読有)
25. D. Yin, Yi Yang, X. Peng, Y. Qin, and Z. C. Wang\*, "Tensile and Fracture Process of the  $\text{TiN}/\text{VN}$  Interface from First Principles", *Ceramics International* **40**, 14453–14462 (2014). (查読有)
26. J. J. Li, Z. C. Wang\*, C. Chen, and S. Huang\*, "Atomic-Scale Observation of Migration and Coalescence of Au Nanoclusters on YSZ Surface by Aberration-Corrected STEM", *Scientific Reports* **4**, 5521–1–6 (2014). (查読有)
27. M. Ma, W. Zeng, J. Zhu, S. Cao, and Z. C. Wang, "Development and Fabrication of Advanced Materials for Energy and Environmental Applications 2014", *Journal of Nanomaterials* **2014**, 643579 (2014). (查読有)
28. Y. Tian, H. Huang, G. Yuan\*, C. Chen, Z. C. Wang, and W. Ding, "Nanoscale Icosahedral Quasicrystal Phase Precipitation Mechanism during Annealing for Mg-Zn-Gd-based Alloys", *Materials Letters* **130**, 236–239 (2014). (查読有)
29. W. Zeng\*, H. Zhang, Y. Li, W. Chen, and Z. C. Wang, "Hydrothermal synthesis of Hierarchical Flower-like  $\text{SnO}_2$  Nanostructures with Enhanced Ethanol Gas Sensing Properties", *Materials Research Bulletin* **57**, 91–96 (2014). (查読有)
30. D. Yin\*, Y. Yang, X. Peng, Y. Qin, and Z. C. Wang\*, "Microstructure and Mechanical Property of  $\text{TiN}/\text{AlN}$  Multilayered Coatings: The Impact of  $\text{AlN}$  Thickness", *Physica E* **63**, 125–130 (2014). (查読有)
31. C. Wang, W. Zeng\*, H. Zhang, Y. Li, W. Chen, and Z. C. Wang, "Synthesis and Growth Mechanism of  $\text{CuO}$  Nanostructures and their Gas Sensing Properties", *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **25**, 2041–2046 (2014). (查読有)
32. M. Huang, Y. Zhang\*, F. Li, Z. C. Wang\*, Alamusi, N. Hu, Z. Wen, and Q. Liu\*, "Merging of Kirkendall Growth and Ostwald Ripening:  $\text{CuO}/\text{MnO}_2$  Core-Shell Architectures for Asymmetric Supercapacitors", *Scientific Reports* **4**, 4518–1–9 (2014). (查読有)
33. M. Saito\*, Z. C. Wang\*, and Y. Ikuhara, "Selective Impurity Segregation at a Near-Sigma 5 Grain Boundary in  $\text{MgO}$ ", *Journal of Materials Science* **49**, 3956–3961 (2014). (查読有)
34. L. Wu, W. Yuan, N. Hu, Z. C. Wang, C. Chen, J. Qiu, J. Ying, and Y. Li, "Improved Piezoelectricity of PVDF-HFP/Carbon Black Composite Films", *Journal of Physics D: Appl. Phys.* **47**, 135302–1–9 (2014). (查読有)
35. H. Huang, Y. Tian, G. Yuan\*, C. Chen, W. Ding, and Z. C. Wang\*, "Formation Mechanism of Quasicrystals at the Nanoscale during Hot Compression of Mg Alloys", *Scripta Materialia* **78–79**, 61–64 (2014). (查読有)
36. Y. Chen, S. Lv, C. Chen\*, C. Qiu, X. Fan, and Z. C. Wang\*, "Controllable Synthesis of Ceria Nanoparticles with Uniform Reactive {100} Exposure Planes", *Journal of Physical Chemistry C* **118**, 4437–4443 (2014). (查読有)
37. Y. Chen, C. Qiu, C. Chen\*, X. Fan, S. Xu, W. Guo, and Z. C. Wang\*, "Facile Synthesis of Ceria Nanospheres by  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$  Precursors", *Materials Letters* **122**, 90–93 (2014). (查読有)
38. C. Chen, Z. C. Wang\*, M. Saito, Te. Tohei, Y. Takano, and Y. Ikuhara, "Fluorine in Shark Teeth: Its Direct Atomic-Resolution Imaging and Strengthening Function", *Angewandte Chemie International Edition* **126**, 1569–1573 (2014). (查読有)
39. Z. C. Wang\*, M. Saito, K. P. McKenna, and Y. Ikuhara, "Polymorphism of Dislocation Core Structures at the Atomic Scale", *Nature Communications* **5**, 3239–1–7 (2014). (查読有)
40. W. Guo, M. Fu, C. Zhai, and Z. C. Wang\*, "Hydrothermal Synthesis and Gas-sensing Properties of Ultrathin Hexagonal  $\text{ZnO}$  Nanosheets", *Ceramics International* **40**, 2295–2298 (2014). (查読有)
41. W. Zeng\*, Y. Li, B. Miao, L. Lin, and Z. C. Wang\*, "Recognition of Carbon Monoxide with  $\text{SnO}_2/\text{Ti}$  Thick-film Sensor and its Gas-Sensing Mechanism", *Sensors and Actuators B* **191**, 1–8 (2014). (查読有)
42. S. Lv, M. Saito, Z. C. Wang\*, C. Chen, S. Chakraverty, M. Kawasaki, and Y. Ikuhara, "Atomic-scale Structure and Electronic Property of the  $\text{La}_2\text{FeCrO}_6/\text{SrTiO}_3$  Interface", *Journal of Applied Physics* **114**, 113707–1–4 (2013). (查読有)
43. Y. Zhang, C. Qiu\*, Y. Chen, J. Yu, J. Zhou, L. Li, and Z. C. Wang\*, "Influence of High-frequency Micro-Forging on Microstructure and Properties of 304 Stainless Steel Fabricated by Laser Rapid Prototyping", *Steel Research International* **84**, 870–877 (2013). (查読有)
44. Q. Liang, Y. Bai, L. Han, X. Deng, X. Wu, Z. C. Wang, X. Liu, and J. Meng, "Hydrothermal Synthesis of  $\text{ZnSe}:\text{Cu}$  Quantum Dots and their Luminescent Mechanism study by First-principles", *Journal of Luminescence* **143**, 185–192 (2013). (查読有)
45. H. Chang, Z. Sun, M. Saito, Q. Yuan, H. Zhang, J. Li, Z. C. Wang, T. Fujita, F. Ding, Z. Zheng, F. Yan, H. Wu, M. Chen, and Y. Ikuhara, "Regulating Infrared Photoresponses in Reduced Graphene Oxide Phototransistors by Defect and Atomic Structure Control", *ACS NANO* **7**, 6310–6320 (2013). (查読有)
46. H. Huang, C. Chen, Z. C. Wang, Y. Li, and G. Yuan, "Effect of Pretreatment and Annealing on Microstructure and Mechanical Properties of  $\text{Mg-1.5Zn-0.25Gd}$  (at%)

- Alloys Reinforced with Quasicrystals”, *Materials Science and Engineering A* **581**, 73–82 (2013). (査読有)
47. H. Huang, G. Yuan, C. Chen, W. Ding, and Z. C. Wang, “Excellent Mechanical Properties of an Ultrafine-Grained Quasicrystalline Strengthened Magnesium Alloy with Multi-modal Microstructure”, *Materials Letters* **107**, 181–184 (2013). (査読有)
  48. M. Saito, Z. C. Wang\*, S. Tsukimoto, and Y. Ikuhara, “Local Atomic Structure of a Near-Sigma 5 Tilt Grain Boundary in MgO”, *Journal of Materials Science* **48**, 5470–5474 (2013). (査読有)
  49. W. Guo, T. Liu, Z. Gou, W. Zeng, Y. Chen, and Z. C. Wang\*, “Hydrothermal Synthesis of Ultrathin ZnO Nanosheets and their Gas-Sensing Properties”, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **24**, 1764–1769 (2013). (査読有)
  50. S. Lv, M. Saito, Z. C. Wang\*, S. Chakraverty, M. Kawasaki, and Y. Ikuhara, “Atomistic Geometry and Bonding Characteristics at the Sr<sub>2</sub>FeTaO<sub>6</sub>/SrTiO<sub>3</sub> Interface”, *Applied Physics Letters* **102**, 221602–1–4 (2013). (査読有)
  51. S. Lv, Z. C. Wang\*, M. Saito, and Y. Ikuhara, “Atomic and Electronic Structure of La<sub>2</sub>CoMnO<sub>6</sub> on SrTiO<sub>3</sub> and LaAlO<sub>3</sub> Substrates from First Principles”, *Journal of Applied Physics* **113**, 203704–1–11 (2013). (査読有)
  52. Y. Chen, T. Liu, C. Chen, W. Guo, R. Sun, S. Lv, M. Saito, S. Tsukimoto, and Z. C. Wang\*, “Synthesis and Characterization of CeO<sub>2</sub> Nano-rods”, *Ceramics International* **39**, 6607–6610 (2013). (査読有)
  53. L. Chen, N. Chen, Y. Hou, Z. C. Wang, S. Lv, T. Fujita, J. Jiang, A. Hirata, and M. Chen, “Geometrically Controlled Nanoporous PdAu Bimetallic Catalysts with Tunable Pd/Au Ratio for Direct Ethanol Fuel Cells”, *ACS Catalysis* **3**, 1220–1230 (2013). (査読有)
  54. H. Huang, G. Yuan, Z. C. Wang, C. Chen, and W. Ding, “Effect of Icosahedral Quasicrystalline Fraction and Extrusion Ratio on Microstructure, Mechanical Properties, and Anisotropy of Mg-Zn-Gd-Based Alloys”, *Metallurgical and Materials Transactions A* **44A**, 2725–2734 (2013). (査読有)
  55. I. Sugiyama, N. Shibata, Z. C. Wang, S. Kobayashi, T. Yamamoto, and Y. Ikuhara, “Ferromagnetic Dislocations in Antiferromagnetic NiO”, *Nature Nanotechnology* **8**, 266–270 (2013). (査読有)
  56. W. Guo, T. Liu, J. Wang, W. Yu, R. Sun, Y. Chen, S. Hussain, X. Peng, and Z. C. Wang\*, “Hierarchical ZnO Porous Microspheres and their Gas-Sensing Properties”, *Ceramics International* **39**, 5919–5924 (2013). (査読有)
  57. C. Chen, S. Lv, Z. C. Wang\*, M. Saito, N. Shibata, T. Taniguchi, and Y. Ikuhara, “Oxygen Segregation at Coherent Grain Boundaries of Cubic Boron Nitride”, *Applied Physics Letters* **102**, 091607 (2013). (査読有)
  58. Y. Chen, T. Liu, C. Chen, W. Guo, R. Sun, S. Lv, M. Saito, S. Tsukimoto, and Z. C. Wang\*, “Hydrothermal Synthesis of Ceria Hybrid Architectures of Nano-rods and Nano-octahedrons”, *Materials Letters* **96**, 210–213 (2013). (査読有)
  59. Y. Chen, T. Liu, C. Chen, W. Guo, R. Sun, S. Lv, M. Saito, X. Peng, S. Tsukimoto, and Z. C. Wang\*, “Impact of NaF Mineralizer on Cerium-containing Nanoparticles Synthesized by Hydrothermal Process”, *Physica E* **48**, 181–186 (2013). (査読有)
  60. H. Li, X. Liu, C. Li, S. Lv, Y. Bai, Z. C. Wang\*, and J. Meng, “Magnetic Coupling Mechanism in A-site Ordered Perovskite YMn<sub>3</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>12</sub>: Extended (Mn–O)–(O–Mn) Superexchange”, *Solid State Sci.* **17**, 63 (2013). (査読有)
  61. W. Guo, T. Liu, R. Sun, Y. Chen, W. Zeng, and Z. C. Wang\*, “Hollow, Porous, and Yttrium Functionalized ZnO Nanospheres with Enhanced Gas-Sensing Performances”, *Sensors and Actuators B* **178**, 53–62 (2013). (査読有)
  62. Z. C. Wang\*, Lin Gu, M. Saito, S. Tsukimoto, M. Tsukada, F. Lichtenberg, Y. Ikuhara, and J. G. Bednorz, “Spontaneous Structural Distortion and Quasi-One-Dimensional Quantum Confinement in a Single-Phase Compound”, *Advanced Materials* **25**, 218–222 (2013). (査読有)
  63. C. Chen, R. Huang, Z. C. Wang, N. Shibata, T. Taniguchi, and Y. Ikuhara, “Microstructures and Grain Boundaries of Cubic Boron Nitrides”, *Diamond and Related Materials* **32**, 27–31 (2013). (査読有)
  64. W. Guo, T. Liu, W. Yu, L. Huang, Y. Chen, and Z. C. Wang\*, “Rapid Selective Detection of Formaldehyde by Hollow ZnSnO<sub>3</sub> Nanocages”, *Physica E* **48**, 46–52 (2013). (査読有)
  65. Y. Chen, T. Liu, C. Chen, R. Sun, S. Lv, M. Saito, S. Tsukimoto, and Z. C. Wang\*, “Facile Synthesis of Hybrid Hexagonal CeF<sub>3</sub> Nano-disks on CeO<sub>2</sub> Frustum Pyramids”, *Materials Letters* **92**, 7–10 (2013). (査読有)
  66. L. Lu, T. Liu, M. J. Tan, J. He, L. F. Liu, and Z. C. Wang\*, “Microstructural Study of Forged Magnesium Pipes at Room Temperature”, *Materials Science and Technology* **28**, 1269–1275 (2012). (査読有)
  67. W. Guo, T. Liu, R. Sun, Y. Chen, W. Zeng, and Z. C. Wang\*, “Synthesis of Unique ZnO/SnO<sub>2</sub> Core-Shell Structural Microspheres and their Gas-sensing Properties”, *Materials Letters* **89**, 5–8 (2012). (査読有)
  68. Y. Bai, Y. Xia, H. Li, L. Han, Z. C. Wang\*, X. Wu, S. Lv, X. Liu, and J. Meng, “A-Site-Doping Enhanced B-Site Ordering and Correlated Magnetic Property in La<sub>2-x</sub>Bi<sub>x</sub>CoMnO<sub>6</sub>”, *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 16841–16847 (2012). (査読有)
  69. D. Yin, X. Peng, Y. Qin, and Z. C. Wang\* “Adhesion, Atomic Structure, and Bonding Variation at TiN/VN Interface by Chemical Segregation”, *Surface and Interface Analysis* **44**, 1261–1270 (2012). (査読有)
  70. Y. Xia, X. Liu, Y. Bai, H. Li, X. Deng, X. Niu, X. Wu, D. Zhou, Z. C. Wang\*, and J. Meng, “Electrical Properties Optimization of Calcium Co-doping System: CeO<sub>2</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 11934–11940 (2012). (査読有)
  71. D. Yin, X. Peng, Y. Qin, and Z. C. Wang\* “Impact of Residual Stress on the Adhesion and Tensile Fracture of TiN/CrN Multi-layered Coatings from First Principles”, *Physica E* **44**, 1838–1845 (2012). (査読有)
  72. Y. Chen, T. Liu, L. Lu, and Z. C. Wang, “Thermally Diffused Antimony and Zinc Coatings on Magnesium Alloys AZ31”, *Surf. Eng.* **28**, 382–386 (2012). (査読有)
  73. Z. C. Wang\*, M. Saito, S. Tsukimoto, and Y. Ikuhara, “Terraces at Ohmic Contact in SiC Electronics: Structure and Electronic States”, *Journal of Applied Physics* **111**, 113717–1–8 (2012). (査読有)
- [学会発表] (計 11 件)
1. Z. C. Wang\*, M. Saito, K. P. McKenna, and Y. Ikuhara, “Polymorphism of Dislocation Core Structures at the Atomic Scale”, **Materials Science & Technology 2014**, Oct. 12–16, 2014, Pittsburgh, USA (招待講演)
  2. Z. C. Wang\*, “Atomic and Electronic Structure of the Electrode Interface between Ti-Al Ohmic Contacts and p-type SiC”, 第 2 4 回格子欠陥フォーラム, Sep. 11–12, 2014, Enna, Gifu, Japan (招待講演)
  3. Z. C. Wang\*, M. Saito, and Y. Ikuhara, “Atom-by-Atom Analysis of Interfaces and Grain Boundaries in Functional Ceramics”, 8<sup>th</sup> Intl. Conference on Advanced Materials Processing, Jul. 27–30, 2014, Gold Coast, Queensland, Australia (基調講演)
  4. Z. C. Wang\*, M. Saito, K. P. McKenna, and Y. Ikuhara, “Polymorphism of Dislocation Core Structures at the Atomic Scale”, The 70<sup>th</sup> Annual Meeting of the Japanese Society of Microscopy, May 11–13, 2014, Makuhari, Messe, Japan (招待講演)
  5. Z. C. Wang\*, M. Saito, and Y. Ikuhara, “Atomic and Chemical Analysis of Interfaces and Grain Boundaries in Functional Materials”, 2014 EMN Spring Meeting, Feb. 27– Mar. 2, 2014, Las Vegas, Nevada, USA (招待講演)
  6. Z. C. Wang\*, “Atom-by-Atom Structural and Electronic Analysis of Interfaces and Grain Boundaries in Electronic Materials”, AIMR/UCL Materials Workshop, Nov. 20–22, 2013, London, UK (招待講演)
  7. Z. C. Wang\*, M. Saito, and Y. Ikuhara, “Atom-by-Atom Analysis of Functional Ceramics Interfaces”, **Materials Science & Technology 2013**, Oct. 27–31, 2013, Montreal, Canada (招待講演)
  8. Z. C. Wang\*, “Polymorphism of Dislocation Core Structures at the Atomic Scale”, The First East-Asia Microscopy Conference, Oct. 15–18, 2013, Chongqing, China (招待講演)
  9. Z. C. Wang\*, M. Saito, S. Tsukimoto, and Y. Ikuhara, “Atom-by-Atom Analysis of Functional Interfaces and Grain Boundaries in Emerging Electronics”, The AIMR International Symposium 2013, Tohoku University, Feb. 18–21, 2013, Sendai, Japan (招待講演)
  10. Z. C. Wang\*, “Defective Boundaries in and between Functional Ceramics”, International Symposium on Mechanics of Composite Materials, Oct. 28, 2012, Chongqing, China (基調講演)
  11. Z. C. Wang\*, M. Saito, S. Tsukimoto, and Y. Ikuhara, “Atom-by-Atom Structural and Electronic Analysis of Interfaces and Grain Boundaries in Electronic Ceramics”, Intl. Conference on Electronic Materials, Intl. Union of Mater. Res. Society, Sep. 23–28, 2012, Yokohama, Japan (招待講演)
6. 研究組織  
 (1) 研究代表者  
 王 中長 (ZHONGCHNAG WANG)  
 東北大学・原子分子材料科学高等研究機構・  
 准教授  
 研究者番号：20510548