

転位に形成される機能コアの最前線

吉矢真人¹⁾,**** 中村篤智** 藤井 進²⁾,****
大島 優¹⁾** 横井達矢²⁾** 松永克志³⁾****,****

1. はじめに

近年、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り、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ことが明らかとなってきた。結晶欠陥の1つである「転位」は、材料の塑性変形を担うため本分野では力学特性、特に塑性変形との関係からよく理解されている。加えて、転位はバルク領域と異なる特異な原子配列を形成し、それに基づいてしばしば新奇な機能的性質を発現する⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。これまでに、転位により材料の電気伝導性やイオン伝導性が顕著に高くなる現象や熱伝導が抑制される現象が報告されている。しかし、そのような転位の機能を理解するための系統的な研究が行われたことがない。転位は完全結晶領域とは異なる特性を持つため、例えば転位の機能を材料にビルトインすることができれば希少元素を大量に用いることなく高性能な機能を発現する材料を創出することが期待される。転位の機能は、転位中心部の原子スケールの芯(コア)領域での特異な原子・電子構造に由来する。そこで本研究では、転位コア領域の機能発現量子場を「転位機能コア」⁽⁶⁾と位置付け、その量子場と様々な「機能コア」⁽⁶⁾との相関を調査している(文献(6)の図1参照)。

2. 光機能コア

結晶中の転位は、その独特の原子配列に基づき、バルクと異なる電子構造を持つ。そのため、結晶外部からの照射に

対して、転位はバルクとは異なる応答を引き起こす。その中で広く知られている現象の1つが光塑性効果(Photoplastic effect)⁽⁷⁾⁻⁽¹²⁾と呼ばれるものである。この効果は外部光の有無に対応して、材料の硬さが変化することから見出された現象である。この研究は主として1970年代に行われたが、当時の技術水準から準備できる結晶および実験技術に限界があったため、十分理解できないまま放置されていた。これに対して、著者らは無機半導体材料の1つ硫化亜鉛(ZnS)が暗闇中で大きな室温可塑性を発現することを見出している⁽¹³⁾⁻⁽¹⁵⁾。この研究から光照射下では脆い結晶が暗闇では金属並みの可塑性を発現する点で注目を集めた。

転位と光の相互作用について、これまで2つの視点で議論がなされてきた。1つが光子(フォトン)が持つエネルギー、つまり光励起により生じた電子とホール(正孔)が転位で再結合し、そのとき放出されるエネルギーが転位の運動に影響を及ぼすという視点である。こちらは転位の運動を促進する方向に働くと考えられている。もう1つが光励起により生じた電子やホールが、転位の持つ構造電荷に引き寄せられ、コットレル雰囲気のように働くという視点である(図1)。前者については未だに議論の余地が大きい。一方、後者については、我々の研究において大きな進展が得られつつある。すなわち、光励起により生じた電子やホールは単に転位に引き寄せられるだけでなく、転位コアの量子場まで変化させることが明らかとなった。このため、転位のパイエルズポテンシャルが変化するため運動性が大きく変化する⁽¹⁶⁾。

こうした現象を実験的に調査する上では、別の大きな課題がある。無機半導体などの先進材料では結晶育成がしばしば容易ではなく、従来型のバルク変形試験に適用できるような

* 大阪大学大学院工学研究科; 1)教授 2)助教(〒565-0871 吹田市山田丘 2-1)

** 大阪大学大学院基礎工学研究科; 教授

*** 名古屋大学大学院工学研究科; 1)助教 2)講師 3)教授

**** ファインセラミックスセンター; 客員研究員

Frontiers of Novel Functionality at Dislocation Cores; Masato Yoshiya****, Atsutomo Nakamura**, Susumu Fujii****, Yu Oshima***, Tatsuya Yokoi*** and Katsuyuki Matsunaga**** (*Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University, Suita. **Department of Mechanical Science and Bioengineering, Osaka University, Toyonaka. ***Graduate School of Engineering and School of Engineering Nagoya University, Nagoya. ****Japan Fine Ceramics Center, Nagoya)

Keywords: dislocations, defect core, ceramics, inorganic semiconductors, thermal conduction

2022年6月6日受理[doi:10.2320/materia.61.629]

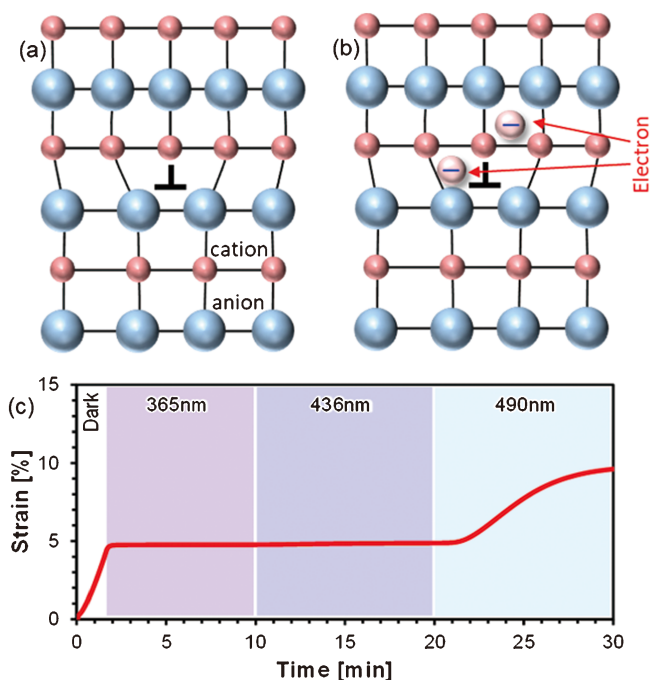


図1 転位と光励起キャリアの相互作用。(a) イオン結晶における転位の模式図。(b) 電子が正の構造電荷を持つ転位に集まる。(c) 光環境制御下の硫化亜鉛結晶の室温クリープ曲線⁽¹⁵⁾。

大型の結晶を利用できない。この課題については、著者らは小さな結晶に対応可能なナノスケール力学試験法を新たに作り上げた(光インデンテーション法)⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾。この方法によりバルク変形試験が適用できない材料系においても転位挙動に及ぼす光の影響を調べることが可能となった(図2)。

このような光の効果については、単に転位のコア領域が光と相互作用し、転位自身の運動性を変えるにとどまらない。最近では、光照射に伴って転位の電気伝導特性が転位の局所で大きく変化する結果が得られている。また、光照射により生じた電子やホールが転位において再結合する際に発光する現象についても系統的なデータが得られ始めている。このような結果は転位コアの光機能によるものであり、新材料開発の視点での研究も発展させているところである。

3. 熱機能コア

転位コアの独特の原子配置は電子伝導や熱伝導といった輸送特性にも大きな影響を与える。また、小傾角粒界は周期的に配列した転位と捉えることもでき、これも電子・熱伝導度に大きな影響を与える。一般には結晶における原子配列の周期性の乱れから両伝導現象が抑制されると単純に捉えられがちだが、SrTiO₃では電子伝導度が大幅に向上することなどが報告されている⁽¹⁹⁾。転位芯近傍に形成された量子場がもたらす伝導特性の変化を理解するためには、詳細な電子・原子レベルの計算材料科学的手法を駆使する必要がある。

転位の熱伝導については、1950年代に Klemens により理論構築がされ⁽²⁰⁾⁽²¹⁾、デバイスの小型化が進む今世紀に入っ

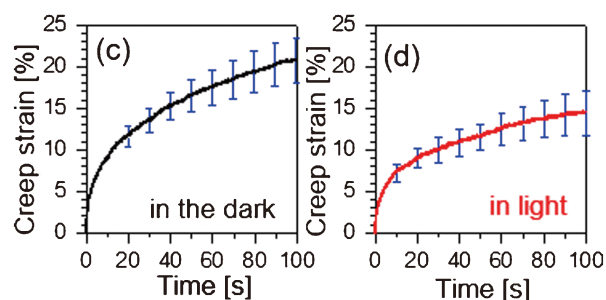
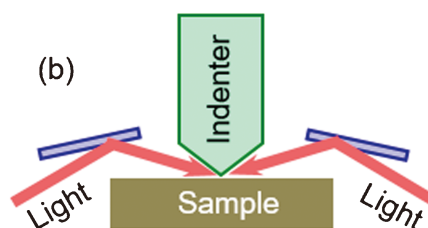
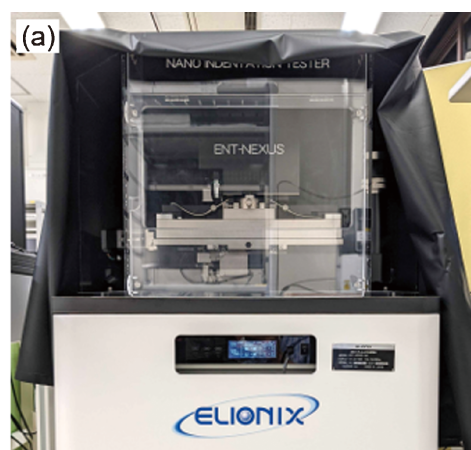


図2 ナノスケール力学試験装置の外観(a)概略図(b)および光環境制御下のクリープ挙動の変化(c)(d)。

て、Cahill ら⁽²²⁾⁽²³⁾により拡張が試みられている。転位を原子空孔の列と転位周囲の弾性場と捉えることで、散乱理論から熱伝導の特徴の理論化が図られており、今世紀に入り引用が増加し続けている。

しかしながらこれらの理論は、転位芯構造の影響や熱伝導を担うフォノン(集団的原子振動)の詳細にまでは踏み込めていない。そこで著者らは、摂動分子動力学法⁽²⁴⁾⁻⁽²⁷⁾という熱伝導度計算・解析手法を用いて、FCC 類似構造を有する MgO に刃状転位を導入したモデルの熱伝導解析を行った⁽²⁸⁾。転位が無い場合、 $\langle 001 \rangle$ 方向の熱伝導度は $\langle 011 \rangle$ 方向よりも熱伝導度が相対的に高かった。しかし、刃状転位を導入し転位密度を上昇させると熱伝導度の異方性が逆転し、高転位密度では $\langle 001 \rangle$ 方向の熱伝導度の方が低くなった。転位芯近傍の原子配置および集団的原子振動の詳細な解析の結果、転位芯近傍の結合歪に大きな非線形性が生じていることが分かった。この結合歪が原子振動に顕著な異方性を引き起こし、結果として、非局在するフォノンおよびフォノンによ

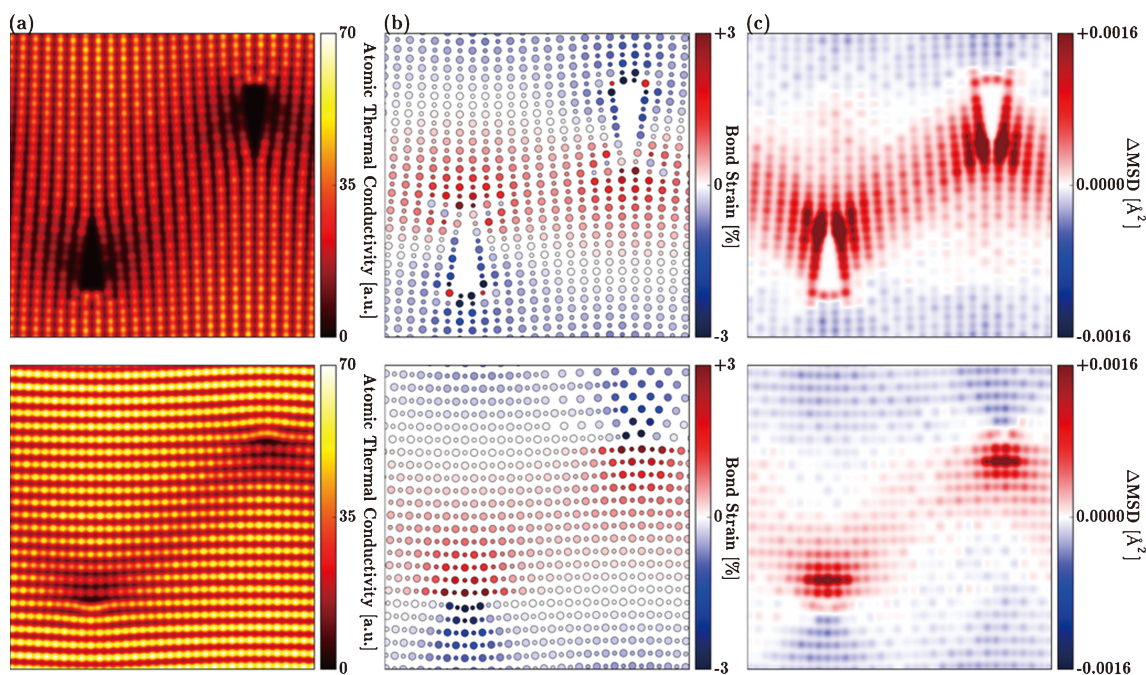


図3 2種類の刃状転位近傍の(a)原子熱伝導度, (b)結合歪, (c)平均二乗変位の異方性. バーガースベクトルは上側が $a[001]$, 下側が $a/2[110]$ 転位芯構造により結合歪が生じて振動の異方性を通じて熱伝導度変化へ至る相関が見て取れる⁽²⁸⁾. CC BY 4.0 による転載許可.

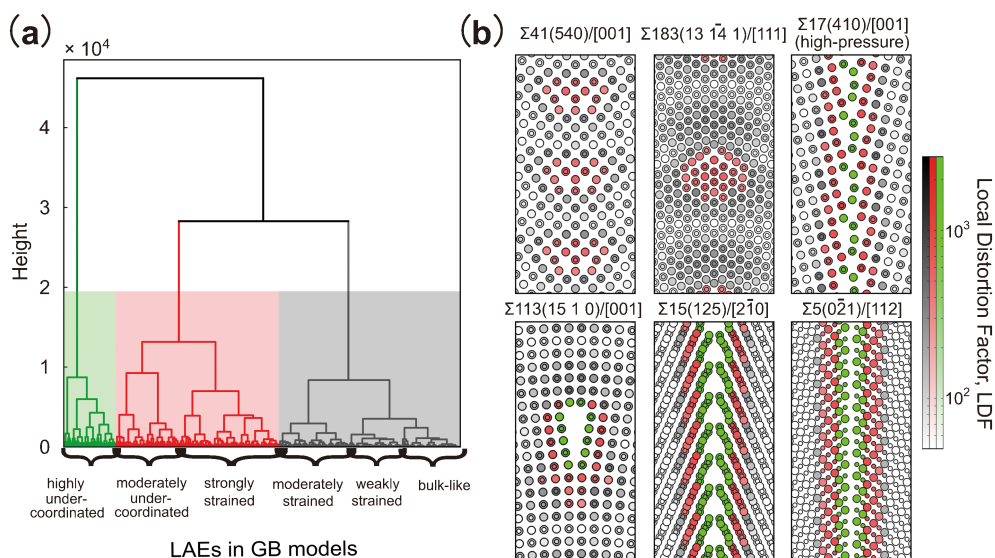


図4 階層的クラスタリングにより分類された局所原子配位環境(a), および小傾角粒界と大傾角粒界での局所原子配位環境分布(b)⁽²⁸⁾. CC BY 4.0 による転載許可.

る熱伝導に大きな影響を与えていることが明らかとなった(図3).

また, 前述のように, 転位が一行に並ぶことで小傾角粒界が形成される. Klemens による理論⁽²⁰⁾⁽²¹⁾でも結晶粒界は転位の配列として記述され, 大傾角粒界も同様に議論されている. そこで著者らは, 同じ MgO をモデル材料として, 対称小傾角粒界や対称大傾角粒界, ねじれ粒界, 非対称傾角粒界, 双晶界面を含む92種類もの粒界構造を Simulated Annealing 法⁽²⁹⁾⁽³⁰⁾により構築し, 熱伝導度と局所構造との相

関の解明を試みた. その結果, 粒界による拡張体積に対して異なる依存性を持つことが分かった⁽³¹⁾.

更に, 局所原子配列と熱伝導度の相関をより定量的かつ包括的に明らかにするため, 粒界の構造を数値化し, 多重線形回帰を通じた機械学習による熱伝導予測モデルを構築した. 局所原子配列は結合長の歪や配位欠損を包括的に取り扱える記述子を用いた(図4)⁽³²⁾. すると, 実際に摂動分子動力学法で得られた熱伝導度と予測モデルによる熱伝導度が良い一致を示した(図5(c))⁽³²⁾. この予測モデルでは多重線形回帰

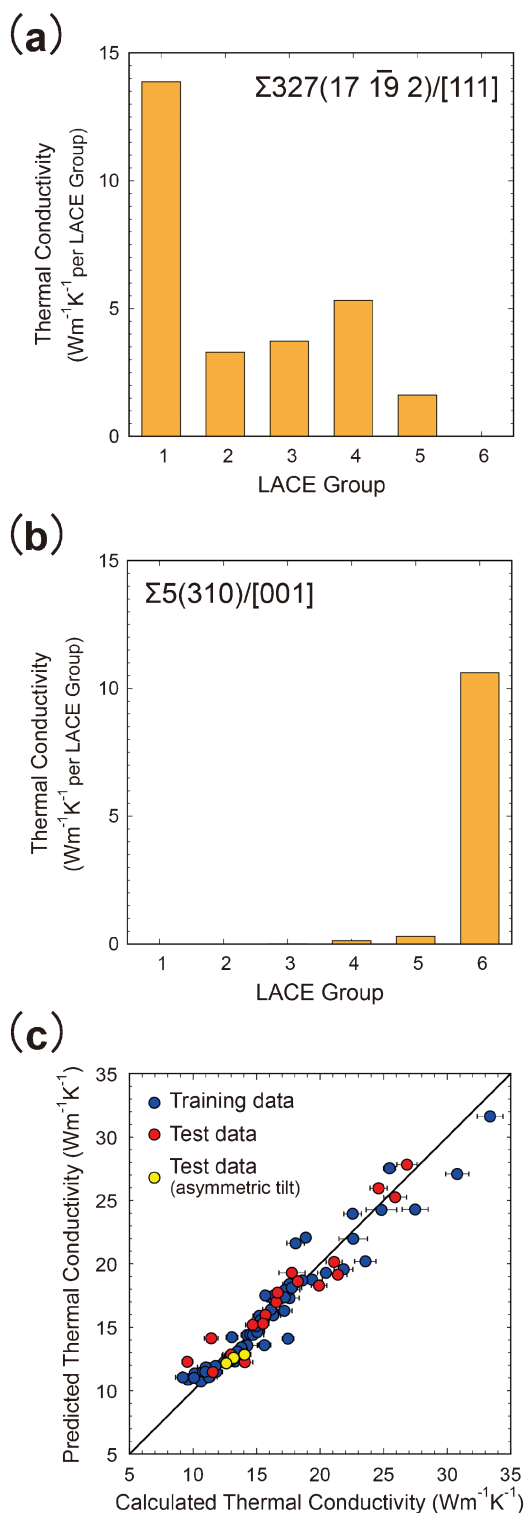


図5 多重線形回帰を通じた機械学習により得られた熱伝導度予測モデルによる予測値(縦軸)と接道分子動力学法計算による熱伝導度(横軸)の相関(c), および(a)転位の周期的配列と見做せる小傾角粒界と(b)大傾角粒界の例における, 熱伝導度を決定する局所原子配位環境(LACE)の寄与⁽³²⁾. CC BY 4.0 による転載許可(図中の(a), (b)は縦軸を熱伝導度に変更している).

を用いたために熱伝導度変化を支配する局所原子配列・結合の因子の特定が可能となっている. 大傾角粒界では結合欠損が熱伝導の支配因子となっているが(図5(b)), 転位が周期的に配列したと見なせる小傾角粒界では, 6つに分類された局所構造の複数にまたがる局所構造変化が主因として, 熱伝導度が決定されることが定量的に明らかになった(図5(a))⁽³²⁾. これは, 転位コアにより新たに生じた量子場の変化が, 前述のように強い非線形性をもって熱伝導を変化させたことを意味する. 以上のことは巨視的な熱伝導度が, 転位コアを含めた格子欠陥の局所構造およびそこに生じる量子場の変化により支配されていることを実証したことになる.

4. 今後の展望

本稿で採り上げた研究例にみられるように, これまでは塑性変形の主役として捉えられてきた転位が, 様々な機能特性にも大きな影響を与えることが明らかになりつつある. 転位による「材質制御」は本分野で長年培われて来たものであり, 結果特性を機能特性にまで視野を広げれば, 新物質探索や個別物性理論に留まらず, 材料プロセス制御による機能材料の創出へ道が拓かれたと言える. 今後, 様々な機能コア⁽⁶⁾への更なる展開が期待される.

本研究は JSPS 科研費・新学術領域研究「機能コアの材料科学」(課題番号: JP19H05786)の補助を受けた. また, 各著者は科研費の補助を受けた(課題番号: JP20K15034, JP20H05195, JP20K05062, JP21H04532).

文 献

- (1) A. Nakamura, K. Matsunaga, J. Tohma, T. Yamamoto and Y. Ikuhara: *Nature Mater.*, **2**(2003), 453-456.
- (2) A. Nakamura, T. Mizoguchi, K. Matsunaga, T. Yamamoto, N. Shibata and Y. Ikuhara: *ACS Nano*, **7**(2013), 6297-6302.
- (3) Y. Furushima, A. Nakamura, E. Tochigi, Y. Ikuhara, K. Toyoura and K. Matsunaga: *J. Appl. Phys.*, **120**(2016), 142107.
- (4) L. Porz, T. Frömling, A. Nakamura, N. Li, R. Maruyama, K. Matsunaga, P. Gao, H. Simons, C. Dietz, M. Rohnke, J. Janek and J. Rödel: *ACS Nano*, **15**(2021), 9355-9367.
- (5) Q. K. Muhammad, L. Porz, A. Nakamura, K. Matsunaga, M. Rohnke, J. Janek, J. Rödel and T. Frömling: *Nano Energy*, **85**(2021), 105944.
- (6) K. Matsunaga, M. Yoshiya, N. Shibata, H. Ohta and T. Mizoguchi: *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **130**(2022), 648-667.
- (7) Y. A. Osip'yan, V. F. Petrenko, A. V. Zaretskii and R. W. Whitworth: *Adv. Phys.*, **35**(1986), 115-188.
- (8) L. Carlsson and C. Svensson: *Solid State Commun.*, **7**(1969), 177-179.
- (9) C. N. Ahlquist, M. J. Carroll and P. Stroempl: *J. Phys. Chem. Sol.*, **33**(1972), 337-342.
- (10) Y. A. Osip'yan and V. F. Petrenko: *Soviet Physics JETP*, **36**(1973), 916-920.
- (11) S. Koubaiti, J. J. Couderc, C. Levade and G. Vanderschaeve: *Mater. Sci. Eng.*, **234**(1997), 865-868.
- (12) X. J. Zheng, G. C. Yu, Y. Q. Chen, S. X. Mao and T. Zhang: *J. Appl. Phys.*, **108**(2010), 094305.

(13) Y. Oshima, A. Nakamura and K. Matsunaga: Science, **360** (2018), 772-774.

(14) 中村篤智, 大島 優, 松永克志: 応用物理, **90**(2021), 176-179.

(15) Y. Oshima, A. Nakamura, K. P. D. Lagerlöf, T. Yoko and K. Matsunaga: Acta Mater., **195**(2020), 690-697.

(16) K. Matsunaga, S. Hoshino, M. Ukita, Y. Oshima, T. Yokoi and A. Nakamura: Acta Mater., **195**(2020), 645-653.

(17) A. Nakamura, X. Fang, A. Matsubara, E. Tochigi, Y. Oshima, T. Saito, T. Yokoi, Y. Ikuhara and K. Matsunaga: Nano Lett., **21**(2021), 1962-1967.

(18) 中村篤智, 方旭飛, 松原彩華, 大島 優, 松永克志: 粉体および粉末冶金, **68**(2021), 469-475.

(19) 古嶋佑帆, 名古屋大学大学院工学研究科博士学位論文, (2018).

(20) P. G. Klemens: Proc. Phys. Soc. Sect. A, **68**(1955), 1113-1128.

(21) P. G. Klemens: "Solid State Physics", Edited by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, (1958), 1-98.

(22) D. G. Cahill, P. V. Braun, G. Chen, D. R. Clarke, S. Fan, K. E. Goodson, P. Keblinski, W. P. King, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, S. R. Phillpot, E. Pop and L. Shi: Appl. Phys. Rev., **1**(2014), 011305.

(23) D. G. Cahill, W.K. Ford, K.E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin and S. R. Phillpot: J. Appl. Phys., **93**(2003), 793-818.

(24) M. Yoshiya, A. Harada, M. Takeuchi, K. Matsunaga and H. Matsubara: Mol. Simul., **30**(2004), 953-961.

(25) M. Tada, M. Yoshiya and H. Yasuda: J. Electron. Mater., **39**(2010), 1439-1445.

(26) S. Fujii and M. Yoshiya: J. Electron. Mater., **45**(2016), 1217-1226.

(27) S. Fujii, M. Yoshiya and C. A. J. Fisher: Sci. Rep., **8**(2018), 11152.

(28) W. Sekimoto, S. Fujii and M. Yoshiya: Scr. Mater., **202**(2021), 113991.

(29) T. Yokoi and M. Yoshiya: Physica B: Condensed Matter, **532**(2018), 2-8.

(30) T. Yokoi, Y. Kondo, K. Ikawa, A. Nakamura and K. Matsunaga: J. Mater. Sci., **56**(2021), 3183-3196.

(31) S. Fujii, T. Yokoi and M. Yoshiya: Acta Mater., **171**(2019), 154-162.

(32) S. Fujii, T. Yokoi, C. A. J. Fisher, H. Moriwake and M. Yoshiya: Nat. Commun., **11**(2020), 1854.

★★

吉矢真人
 2000年 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 博士課程修了
 2000年 4月~2002年 3月 日本学術振興会 特別研究員 (PD)
 2000年 7月~2001年12月 ローレンスパークレー国立研究所 客員研究員
 2002年 4月~2005年 8月 ファインセラミックスセンター 副主任研究員 (研究員)
 2005年 9月~2020年 3月 大阪大学大学院工学研究科知能・機能創成工学専攻准教授 (助教授)

2020年 4月~現職
 専門分野: 量子計算材料物性学, 凝固・相変態
 ©第一原理計算, 分子動力学法やフェーズフィールド法による, 電子伝導・フォノン伝導・相変態などの微視的輸送特性制御による新規材料創成に関する研究に従事.

★★

