配信先：文部科学記者会、科学記者会、共同通信 PR ワイヤー、鳥取県政記者クラブ

２０２６年１１月２０日

東京都公立大学法人　東京都立大学

国立大学法人　鳥取大学

混合系結晶は本当に均一？

～結晶成長が生み出す組成の偏り～

1. ポイント

- 多成分結晶（注 1）では、元素ごとに結晶への取り込まれやすさが異なることを明らかにしました。
- Ag は結晶内部に入りにくく、成長界面や粒界（注 2）近傍に偏って蓄積することがわかりました。
- この偏りは拡散速度ではなく、液体中の局所構造と結晶構造との相性の違いで説明できます。
- 実験でも Ag の偏在が確認され、結晶成長そのものが組成不均一を生み出すことが示されました。

2. 概要

複数の元素を含む多成分結晶では、これまで内部の元素配置はランダムで、全体として均一であることが暗黙に仮定されてきました。しかし、実際に結晶が成長する過程で、それぞれの元素が本当に均一に取り込まれるのかは十分に調べられていませんでした。

東京都立大学大学院理学研究科の石川陸矢（研究当時：博士後期課程）、鳥取大学の高江恭平准教授、東京都立大学大学院理学研究科の武上大介特任助教、水口佳一教授、栗田 玲 教授の研究グループは、$AgPbBiTe_3$ イオン結晶の分子動力学シミュレーションを行い、その結晶化ダイナミクスを調べました。

今回の研究では、結晶成長の過程で Ag イオンが結晶内部に取り込まれにくく、成長界面や粒界近傍に偏って存在することが明らかになりました。この偏りには拡散速度の違いではなく、液体中の局所構造と結晶構造との相性の違いが重要であることがわかりました。また、Ag イオンが液体側に蓄積することで、結晶成長そのものが遅くなることも明らかになりました。

この知見は、多成分結晶の物性を理解・評価するうえで重要であり、元素の組み合わせだけでなく、結晶成長過程まで考慮した新たな物質設計指針につながることが期待されます。

■本研究成果は 11 月 17 日付けで Elsevier が発行する英文誌 *Computational Materials Today* に発表されました。

本研究の一部は、東京都立大学みやこ MIRAI プロジェクト、東京都立大学若手研究者等選抜型研究支援、日本学術振興会科学研究費助成事業（No. 24KJ1854, No. 24K00594, No. 25H01978, No. 26H00386, No. 26K00676）の支援を受けて行われました。

3. 研究の背景

複数の元素から構成される多成分結晶は、合金、半導体、超伝導体、イオン伝導体など、さまざまな機能性材料として利用されています。こうした物質では、どの元素がどこに配置されているかという原子レベルの組成

分布が、電気伝導性や熱伝導性、機械的性質などの物性に大きな影響を与えます。実際、高エントロピー合金などでは、元素が完全にランダムに配置されるのではなく、特定の元素同士が近くに存在しやすい「短距離秩序」や、より大きなスケールでの組成の偏りが観測されています。

一方で、このような組成の不均一がどのように形成されるのかについては、十分にはわかっていませんでした。多成分結晶は、熱力学的には各元素がほぼランダムに混ざった固溶体として扱われることが多くあります。しかし実際の物質は、液体や融体から結晶が成長する過程を経て形成されます。また、いったん結晶になった後では原子やイオンの移動が非常に遅くなるため、結晶化後に長距離にわたって組成が均一化することは必ずしも容易ではありません。そのため、最終的に観測される組成分布は、結晶化後の平衡状態だけでなく、結晶が成長する途中ですでに決まっている可能性があります。

さらに、結晶化前の液体も完全に無秩序な状態ではありません。原子やイオンの周囲には一時的な局所構造が形成されており、その構造は元素の種類によって異なる場合があります。もしある元素の周囲の構造が成長中の結晶構造に近ければ、その元素は結晶に取り込まれやすく、逆に構造が大きく異なれば取り込まれにくい可能性があります。つまり、結晶成長そのものが元素を選別し、多成分結晶の内部に組成の偏りを生み出すことが考えられます。

そこで本研究では、複数種の陽イオンを含む岩塩型テルル化合物 $AgPbBiTe_3$を対象として、結晶成長の過程で各元素がどのように取り込まれるのかを分子動力学シミュレーションによって調べました。

4. 研究の詳細

多成分結晶では、複数の元素が同じ結晶格子を共有しています。従来は、それぞれの元素がほぼランダムに取り込まれると考えられることが多くありました。しかし、結晶は液体中の原子やイオンが成長界面に取り込まれることで形成されます。このとき、すべての元素が同じ確率で結晶に入るとは限りません。

本研究では、Ag^+、Pb^{2+}、Bi^{3+}、Te^{2-}からなる$AgPbBiTe_3$を対象に分子動力学シミュレーションを行いました。その結果、液体中ですでに各イオンの周囲の局所構造が異なっていることが分かりました。Pb^{2+}やBi^{3+}の周囲には結晶構造に近い配置が形成されやすい一方、Ag^+の周囲はより乱れた構造をとります。そのため、結晶構造と相性の良いイオンほど成長中の結晶に取り込まれやすく、Ag^+は取り込まれにくいと考えられます（図1)。

実際に成長後の構造を、結晶内部、境界領域、液体領域の3つに分けて調べました。その結果、Ag^+は結晶内部で最も少なく、境界領域、液体領域へ向かうほど多くなることがわかりました（図2)。つまり、結晶成長の過程で元素が均等に取り込まれるのではなく、結晶そのものが元素を選別していることを示しています。

さらに、Ag^+が液体側に蓄積すると結晶成長速度が低下しました。一方でAg^+の拡散は遅いどころか、他の陽イオンより速いことがわかっています。このことから、Ag^+が結晶に入りにくい原因は移動の遅さではなく、液体中の局所構造と結晶構造との相性にあることが示されました。

シミュレーションで見られた組成の偏りが実際の物質にも存在するかを調べるため、$AgPbBiTe_3$試料についてX線光電子分光測定（注3）を行いました。表面に近い領域と内部領域を比較したところ、粒界を多く含む表面近傍ではAgの割合が高くなっていました（図3)。この実験結果は、結晶成長時にAgが結晶内部へ取り込まれにくく、成長界面や粒界近傍に残りやすいというシミュレーション結果と整合しています。以上から、多成分結晶では単に元素を混ぜるだけでは必ずしも均一な結晶にはならず、結晶成長そのものが最終的な元素分布を決める重要な過程であることが明らかになりました。

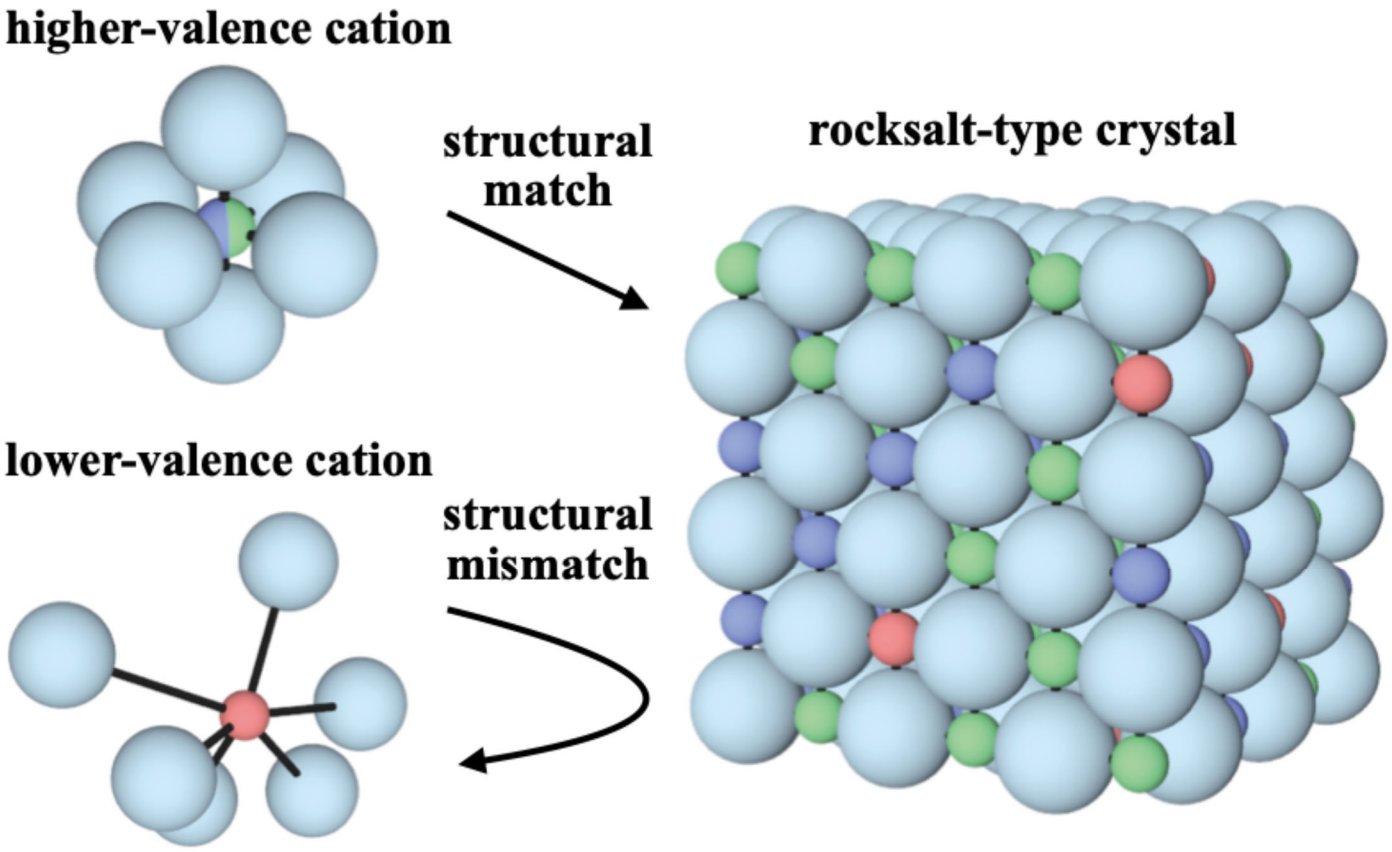


図1　結晶成長による元素選別の概念図

液体中で結晶構造に近い局所構造をとるイオンは結晶に取り込まれやすい一方、結晶構造との相性が悪いイオンは取り込まれにくく、成長界面付近に残ります。この違いが、多成分結晶の組成の偏りを生み出します。

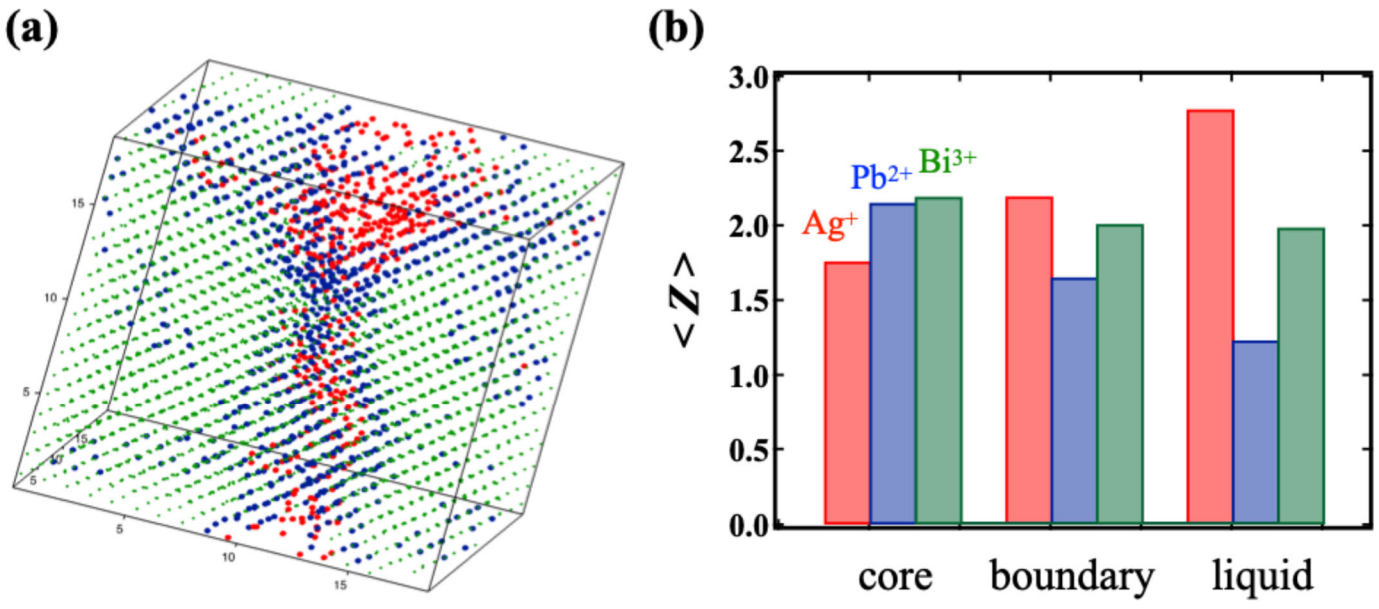


図2　(a) 結晶内部（緑）・境界（青）・液体（赤）におけるAgイオンの分布, (b) 各領域におけるTeイオン周りの平均カチオン数

シミュレーションで結晶内部、境界領域、液体領域を区別して解析した結果、Agイオンは結晶内部で少なく、境界から液体側に向かうほど多く存在することがわかりました。結晶成長の過程でAgイオンが選択的に排除されていることを示しています。

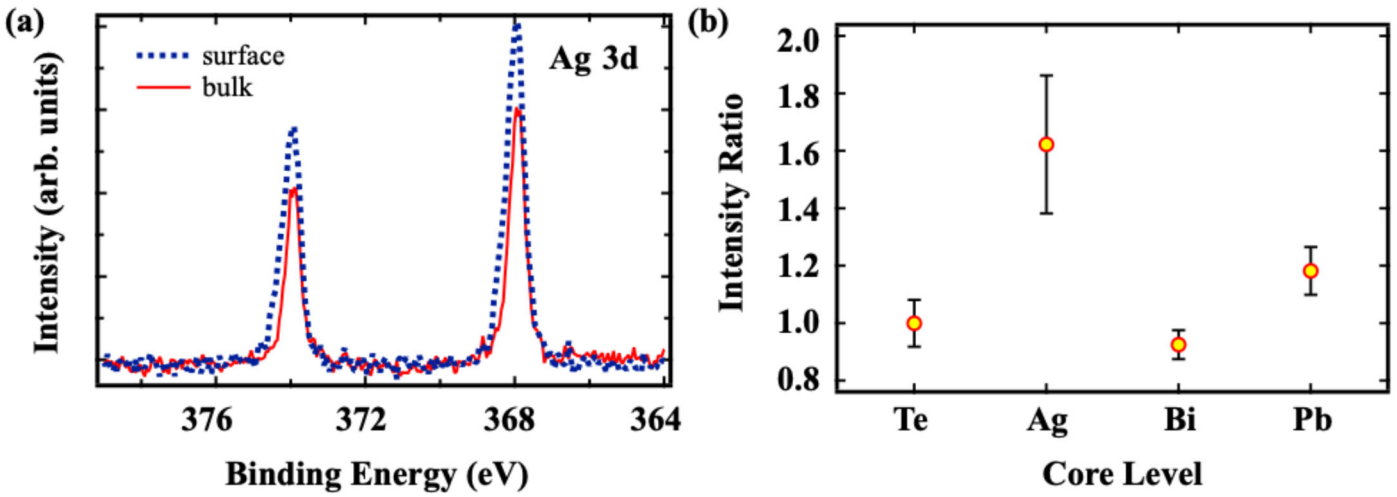


図3　(a) X線光電子分光測定によるAgスペクトル，(b)バルクに対する表面からの寄与の割合

$AgPbBiTe_3$試料をX線光電子分光法で調べた結果、粒界を多く含む表面近傍では、内部に比べてAgの割合が高いことがわかりました。この結果は、シミュレーションで予測されたAgの偏在と一致しています。

5. 研究の意義と波及効果

本研究は、多成分結晶の組成不均一が、結晶化後ではなく、結晶成長の過程そのものによって生じうることを示した点に意義があります。これは、多成分材料の性質を理解するうえで、最終的な元素組成だけでなく、どのように結晶が成長したかを考える必要があることを示しています。

今後は、結晶成長条件や液体状態を制御することで、元素分布をより均一にしたり、逆に特定の元素を意図的に偏在させたりする材料設計につながることが期待されます。また、この考え方は$AgPbBiTe_3$に限らず、さまざまな多成分結晶へ広がる可能性があります。

6. 用語解説

（注１）　多成分結晶：複数種類の元素やイオンが同じ結晶構造の中に含まれている結晶。

（注２）　粒界：　結晶中で、向きの異なる結晶粒どうしが接している境界部分。結晶内部とは原子の並び方が異なり、特定の元素が偏って存在することがあります。

（注３）　X線光電子分光測定：　試料にX線を照射し、そこから放出される電子のエネルギーを測定することで、元素の種類や量を調べる手法です。

7. 論文情報

掲載誌：Computational Materials Today

タイトル：Growth-induced compositional heterogeneity in multivalent tellurides driven by liquid-state structural asymmetry

著者：Rikuya Ishikawa, Kyohei Takae, Daisuke Takegami, Yoshikazu Mizuguchi and Rei Kurita

ＤＯＩ：10.1016/j.commt.2026.100072

ＵＲＬ：https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S295046352600027X

8. 問合せ先

（研究に関すること）

東京都立大学大学院　理学研究科　教授　栗田玲

TEL：042-677-2505　E-mail: kurita@tmu.ac.jp

（大学に関すること）
東京都公立大学法人
東京都立大学管理部 企画広報課 広報係
TEL：042-677-1806　E-mail: info@jmj.tmu.ac.jp

国立大学法人鳥取大学
鳥取大学　広報・基金室（ブランディング推進室　広報企画係）
TEL：0857-31-5006　E-mail: toridai-kouhou@ml.adm.tottori-u.ac.jp