

Laboratory for Materials & Structures

# NEWS LETTER

## CONTENTS

### フロンティア研・ナウ：

2つの起源で“温めると縮む”新材料を発見…………… 2

### 研究の展望：

層状半導体の自然量子構造を利用した熱・電子機能材料の開拓…………… 3

### 学術賞：

バルク固体のコヒーレントフォノン計測…………… 4

実験と理論計算との融合によるリン化物半導体太陽電池の高効率化に関する研究… 4

強誘電体を用いたリチウムイオン電池の超高速充電化と原理解明…………… 5

持続可能な社会とセメント系材料…………… 5

### 研究の周辺：

“Quantum Phononics”を執筆してみた…………… 6

長周期地震動によるダンパーの性能低下を考慮した応答評価…………… 6

受賞、国際会議・ワークショップ等、人事異動…………… 7

共同利用・共同研究拠点

先端無機材料共同研究拠点

東京工業大学 科学技術創成研究院

フロンティア材料研究所

No.8

October 2019

## 2つの起源で“温めると縮む”新材料を発見

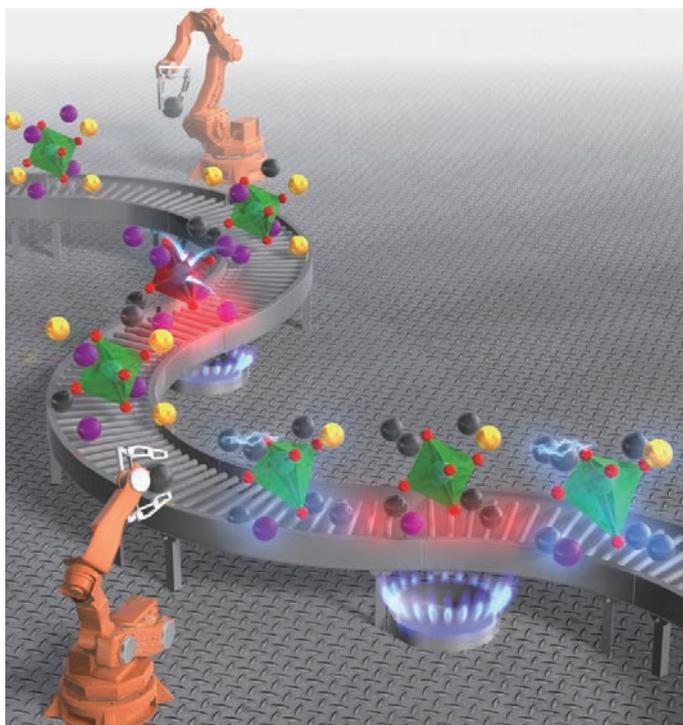
教授 東 正樹      特定助教 酒井 雄樹

ほとんどの物質は温度が上昇すると、熱膨張によって長さや体積が増大します。光通信や半導体製造などの精密な位置決めが要求される局面では、このわずかな熱膨張が問題になります。そこで、昇温に伴って収縮する“負の熱膨張”を持つ物質を用いて、構造材の熱膨張を補償（キャンセル）することが試みられています。最近の研究で、反強磁性転移、電荷移動、強誘電転移などの相転移が負熱膨張の起源となることがわかってきました。しかしながら、1つの材料系が複数のメカニズムによる負熱膨張を示す例はありませんでした。

ニッケル酸ビスマスは、“ $\text{Bi}^{3+}_{0.5}\text{Bi}^{5+}_{0.5}\text{Ni}^{2+}\text{O}_3$ ”という特徴的な電荷分布を持つペロブスカイト型酸化物です。これまでに、ビスマスの一部を希土類元素やアンチモン、鉛で、またはニッケルの一部を鉄で置換すると、昇温によって  $\text{Bi}^{5+}$  と  $\text{Ni}^{2+}$  の間で電荷の移動が起こるようになり、ニッケルが2価から3価に酸化されること、この際にニッケルと酸素の間の結合が収縮するため、結晶格子全体が約3%縮む、負熱膨張が起こることを報告してきました。一方、代表的な強誘電体である  $\text{PbTiO}_3$ （チタン酸鉛）では、極性の構造を持つ強誘電相から非極性の常誘電相への転移に伴い、約1%体積が収縮することが知られています。

今回、ニッケル酸ビスマスとニッケル酸鉛の固溶体“ $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x\text{NiO}_3$ ”を作成し、Hena Das 特任准教授による第一原理計算、理学院腰原研での第二高調波発生、大型放射光施設 SPring-8 のビームライン BL02B2 での放射光 X 線回折、BL22XU での放射光 X 線全散乱データ PDF 解析、そして BL09XU と BL47XU での硬 X 線光電子分光実験を組み合わせ、結晶構造と電子状態変化を詳細に解析しました。その結果、 $0.05 \leq x \leq 0.25$  ではビスマスとニッケル間の電荷移動によって、 $0.60 \leq x \leq 0.80$  では  $\text{PbTiO}_3$  と同様、極性から非極性の結晶構造転移によって、それぞれ負熱膨張が起こることがわかりました。

今回の成果では、一つの材料系で、電荷移動、極性-非極性構造転移という、異なるメカニズムでの負熱膨張が実現しました。さらに最近の成果として、電荷移動と極性-非極性構造転移が同時に起こることで、負熱膨張が増強される物質も見つけています。幸いにも J3 棟に神奈川県立産業技術総合研究所のレンタルラボがオープンし、科研費基盤研究 S も採択されましたので、実用的な負熱膨張材料の開発を目指して、今後も研究を続けていきます。



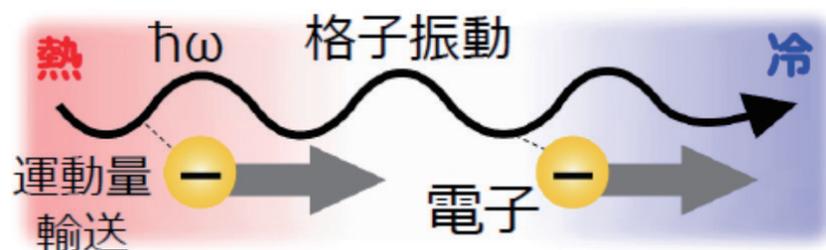
## 層状半導体の自然量子構造を利用した熱・電子機能材料の開拓

准教授 片瀬 貴義

酸化物のようなイオン性の強い無機結晶の殆どは電気絶縁体であり、能動的な電子機能は望めないと考えられてきました。一方で、イオン結合と共有結合が混在する無機結晶では、 $\text{InGaZnO}_4$  や  $\text{LaCuOSe}$  のように、自然の層状結晶構造中に量子井戸類似の低次元構造（自然量子構造）を持つものがあり、通常のバルク材料には無い、新しい光・電子機能が見出されています。筆者は、2006年から2013年まで細野秀雄教授・神谷利夫教授の研究室に属し、このような自然量子構造を持つ層状化合物を薄膜化して、新電子機能デバイスへ応用する研究を行ってきました。例えば、2008年に第二の高温超伝導体として発見された層状鉄系化合物に興味を持ち、平松秀典准教授（当時は研究員）と共同で、レーザーでバルクを瞬時に蒸発させるパルスレーザー堆積法により、世界で最初に超伝導薄膜とジョセフソン接合素子や超高性能超伝導薄膜線材などのデバイスを実現してきました。このような層状化合物が持つ特異な量子構造を利用することで、従来よりも特性の優れた、新しい電子機能デバイスを実現できることを学びました。

2017年4月にフロンティア材料研究所の准教授に着任してから、これまでの光・電子機能から熱機能へ展開して、層状結晶の低次元量子構造を活かして新しい熱・電子機能を発現する新材料の開拓を目指して研究を進めています。例えば、排熱を有効利用する方法として、熱を電気に変換する「熱電変換技術」が期待されていますが、熱

電変換の効率は最大でも10～17%程度に留まっており、大規模な応用への弊害となっています。熱電変換の効率は、熱電材料の熱起電力の大きさ  $S$ 、電気の流れやすさ  $\sigma$ 、熱の流れやすさ  $\kappa$  で決まっており、大きな  $S$ 、高い  $\sigma$ 、低い  $\kappa$  が要求されます。しかし良好な半導体では、キャリア密度を増やして  $\sigma$  を上げると  $S$  が下がる「トレードオフの相関」があるために、従来材料では高い  $S$  と  $\sigma$  を両立させることはできません。そこで筆者は、熱電材料が根本的に抱えるトレードオフの相関に縛られず、熱電性能を向上させる方法として、電子フォノン相互作用によって発現する“フォノンドラッグ効果(図)”に着目しています。一般的な熱電材料は、温度差により電子が拡散されることで発電しますが、フォノンドラッグ効果は、温度差によりフォノンが輸送され、それと共に電子を引きずることで発電する現象で、 $S$  を付加的に増大させ、熱電性能を向上させる可能性があると考えています。最近では、電子を二次元に閉じ込めた量子構造を用いることで、このフォノンドラッグ効果が発現し、 $S$  のみを増大させることに成功しました。今後、層状化合物の自然量子構造内にフォノンドラッグ効果を引き出すことで、熱電変換性能を飛躍的に高めた新材料を実現したいと考えています。これにより、排熱を効率良く集めて、電気エネルギーに変換できる熱電変換デバイスを実現し、現在は難しいとされる低温熱回収とIoT社会に向けたセンサー用自立電源への応用を目指していきたいと思えます。



図：フォノンドラッグ効果の概念図

研究奨励部門：

## バルク固体のコヒーレントフォノン計測

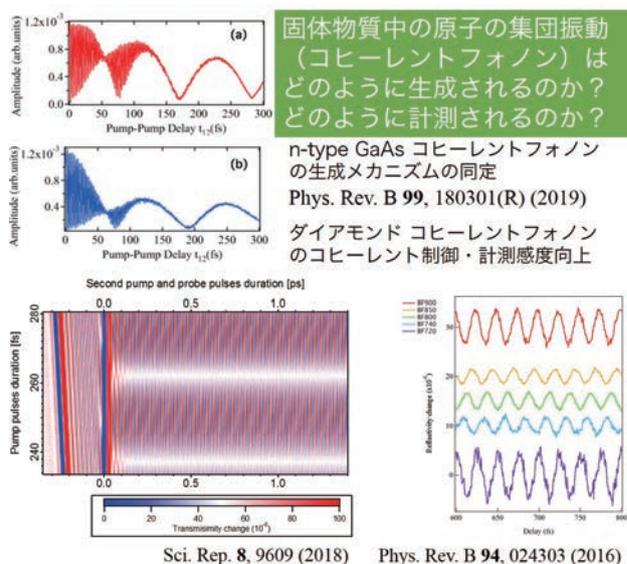
慶應義塾大学 大学院理工学研究科 特任准教授

鹿野 豊

固体中に生じる個々の原子の振動は、物質固有の性質を反映し、更には物質の相を変化させる要因にもなり得る。しかし、原子の振動を1つ1つ観測する技術は存在していない。しかし、これらを超短パルスレーザーにより生じさせることの出来る位相の揃った原子集団の振動となれば、固体を特徴付けるマクロな物理量である透過率、反射率を計測することが出来る。この原子振動をコヒーレント(光学)フォノンと呼ぶ。

これまで、現象的にしか捉えられてこなかったコヒーレントフォノンの生成・計測過程に対して、原子振動状態に対するミクロスコピックな過程を理論的に明らかにし、ダイヤモンド・ガリウムヒ素のバルク結晶に生じるコヒーレントフォンを計測することにより、理論の妥当性を検証した。特に、ダイヤモンドのコヒーレントフォノン計測はダイヤモンド振動準位を用いた量子メモリへの応用が期待されており、量子情報処理の基礎過程を明らかにすることに繋がるであろう。また、計測感度向上のためのアイデアを提示することにより、より小さな原子集団の変化

を捉えることが出来ること、更には結晶場中の分極を光を用いて計測する手法に対して開発をしている。



研究奨励部門：

## 実験と理論計算との融合によるリン化物半導体太陽電池の高効率化に関する研究

京都大学 大学院工学研究科 准教授

野瀬 嘉太郎

化合物薄膜太陽電池におけるヘテロ界面は、高効率化に向けて検討すべき課題の一つである。現状、20%以上の変換効率は特定の材料の組み合わせでしか達成されておらず、多様な研究による普遍的な学理構築が必要である。我々が着目しているリン化物半導体 ZnSnP<sub>2</sub>を用いた太陽電池については、通常用いられる Mo よりも Cu の方が裏面電極として適していることを見出しており、本研究では ZnSnP<sub>2</sub>/Cu 界面の詳細な解析と、界面構造の最適化を行った。その結果、ZnSnP<sub>2</sub> と Cu は 400 °C 以上の熱処理で反応し、界面には ZnSnP<sub>2</sub> と格子整合する Cu<sub>3</sub>P が形成されることを見出した。さらに、ZnSnP<sub>2</sub> と Cu<sub>3</sub>P の価電子帯上端のオフセットは小さく、ホール輸送に有利な構造であることがわかった。このバンド接続については、理論計算からも同様の結果が示唆された。一方、反応過程で生成した液相 Sn を媒介とし、Cu が凝集する問題が生じた。そこで Cu<sub>3</sub>P

を ZnSnP<sub>2</sub> 上に予め成膜して ZnSnP<sub>2</sub>/Cu<sub>3</sub>P/Cu 積層構造を作製することで、殆ど熱処理を施さずとも低抵抗かつ Ohmic 性を実現した。これを利用した太陽電池の変換効率は 3.9% と従来の値を更新した。現在、他の界面に関する研究に加え、新規リン化物の探索も進めている。

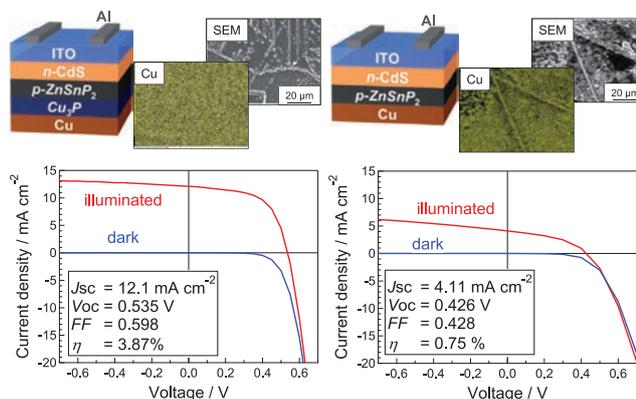


図 太陽電池構造、裏面電極表面の SEM-EDS 分析結果、および J-V 特性。  
左、Cu<sub>3</sub>P 挿入あり、右、Cu<sub>3</sub>P 挿入なし。

研究奨励部門：

## 強誘電体を用いたリチウムイオン電池の超高速充電化と原理説明

東京工業大学 フロンティア材料研究所 助教 安井 伸太郎

電気自動車 (EV) や電子デバイスまで、それらの動力源である二次電池は我々の生活に必要な不可欠になっている。リチウムイオン電池の問題点の一つに充電する際に長時間かかることが上げられる。また高速で充電を行う事で電池は劣化し、繰り返し使えなくなる。これらの問題点は、活物質と電解質の界面において副反応が起きることで析出する相 (固体電解質界面、SEI と呼ばれる) がリチウムイオンの拡散を阻害することで起こる。この界面の制御を材料学の視点からアプローチし、強誘電体 BaTiO<sub>3</sub> を付加することで解決した。SEI の析出メカニズムを理解してコントロールすることで、リチウムイオン電池の充電時間を短縮するための超高速充放電を可能とするリチウムイオン電池を開発した。

また超高速での充放電を繰り返しても壊れることのないタフな電池であることから、この技術が使用されることを楽しみにしている。

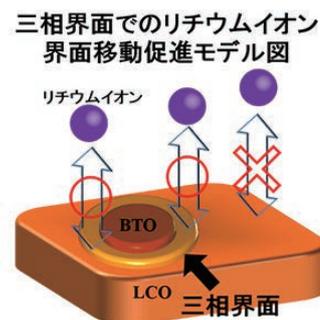
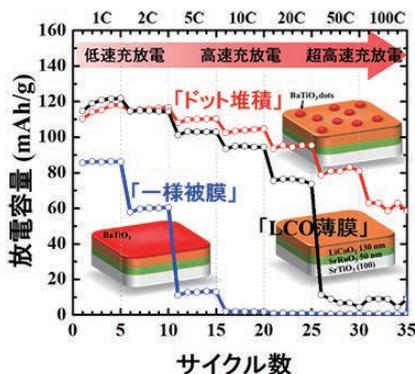


図 今回作製した 3 種類の薄膜 (LiCoO<sub>2</sub> (LCO) 薄膜：黒線、一様被膜：青線、ドット堆積：赤線) の段階的に C レートを増加させて充放電を行った際の放電容量の変化 (左図)。また、今回判明した三相界面でリチウムイオンの界面移動が促進されているモデル図 (右図)。

社会貢献部門：

## 持続可能な社会とセメント系材料

東京工業大学 物質理工学院材料系 特任教授

坂井 悦郎

セメント系材料の使命は安全・安心な社会資本の構築である。加えて、1450℃程度の高温で製造するため大量な廃棄物を原料・燃料に利用している。一方、石灰石の脱炭酸や焼成エネルギーから全産業の 3～4% 程度の CO<sub>2</sub> を発生しており、将来的には大幅な削減が求められる。セメントの品質を確保しつつ、廃棄物使用量の増大と CO<sub>2</sub> 削減の両立を目指した図 1 に示すセメントの研究・技術開発を実施した。①構成化合物の調整と 10% 程度の少量混合成分を利用し、約 150 万 t の CO<sub>2</sub> の削減が可能な技術②製鉄所の廃棄物である高炉スラグを大量に利用し、混合成分の調整により CO<sub>2</sub> を OPC の 70% 削減が可能な技術③石炭火力発電所の廃棄物である石炭灰を利用し、構成化合物の調整により、18% の CO<sub>2</sub> 削減が可能な技術④焼成温度の低下が可能なフッ化物イオンのサスペンションの流動性に及ぼす影響の解明と制御技術。なお、コンクリートとする場合には、ポリカルボン酸系と総称される高分子系分散剤が広範

に利用されており、それぞれのセメントに適した分散剤を分子設計した。いつどの段階で、どの技術を投入するかは経営的判断によるが、2030 年の削減目標は達成できる技術的なシナリオは準備した。なお、2050 年 80% 削減目標に向けた新たな技術開発も切望されている。

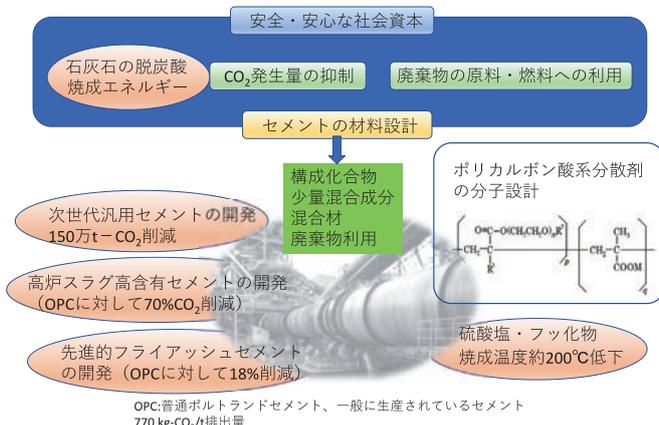
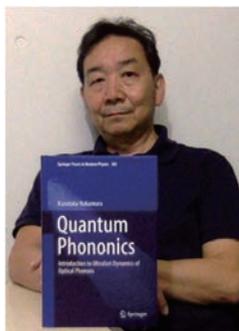


図-1 セメント系材料における CO<sub>2</sub> 削減

## “Quantum Phononics”を執筆してみた

准教授 中村 一隆



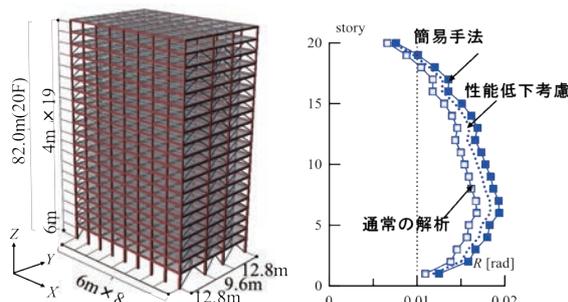
出版した本を持つ著者

今年3月に Springer から“Quantum Phononics”と題する本を出版したので、その経緯について書いてみる。これから洋書の出版を考えている方の参考になればと思う。顔見知りの編集者から誘いを受けたのは2016年の10月に Casiss で開催された国際会議のときで、12月に本の企画書（タイトル、章立て、ターゲットとする読者、略歴など）を送った。出版社で検討してもらった結果、2017年9月に Springer Tracts in Modern Physics シリーズとして出版企画が受理された。原稿締切日やページ数など含めた契約書を交わしたのが12月になる。大学院授業のテキストをもとにして、最近の論文の詳細な説明までを含めることにして書き始めた。契約すると、原稿提出前に本の出版案内が出てしまうので、プレッシャーを受けながら書くことになった。2018年10月に初稿を作りあげ、研究室に滞在中であったシドニー大学の Gordon Li 君に原稿の英語と式導出のチェックをもらい、12月末に修正版を出版社に送ることができた。企画が認められた後は、内容の科学的なチェックは入らず、校正はテクニカルな面だけで行われた。原稿提出後のゲラ校正を含めた工程は非常に早く、2019年3月末に出版となった。ハードカバーの本はもちろんのこと、ebook や各章ごとのダウンロードサービスもある。また、bookmetrix ではダウンロード数の統計などが日々更新されており、著書がどのくらい読まれているのかも良く分かるようになっている。最後に、執筆の誘いをいただいた Dr. Claus Ascheron に感謝する。

## 長周期地震動によるダンパーの性能低下を考慮した応答評価

准教授 佐藤 大樹

近年高い確率で南海トラフの地震の発生が予測されている。南海トラフ地震はいわゆる長周期地震動と呼ばれ、大都市で建設されている超高層建物は長時間振動し続ける。多くの超高層建物では地震時における応答を低減されるために、ダンパーと呼ばれる地震エネルギーを吸収する装置を組込んだ制振構造が採用されている。日本で使用されている代表的なダンパーの一つである粘性ダンパーは、吸収したエネルギーを熱へと変換されるため、建物の揺れの継続時間が長い場合、内部温度の上昇により内封されている粘性体の粘度が低下することでダンパーの性能が低下する。そこで佐藤研究室では実大の粘性ダンパーの長時間加振実験を実施し、ダンパーの性能低下を高精度で再現できる解析モデルを構築した。さらにその解析モデルを建物モデルに設置し、長周期地震動が発生した場合の応答増大をシミュレーションした(図1)。現在は、ダンパーの性能低下による応答増大を考慮した制振構造の設計法の開発を進めている。本手法が、より安全で安心な超高層建物の建設に寄与できると期待している。



## 受賞、国際会議・ワークショップ等、人事異動

### 2019年度フロンティア材料研究所 学術賞

本研究所では、『フロンティア材料研究所学術賞』を実施し、共同利用研究の奨励と助成を行っています。2019年度は4名が選考されました。

受賞者	受賞部門	受賞題目
慶應義塾大学 大学院理工学研究科 特任准教授 鹿野 豊	研究奨励部門	バルク固体のコヒーレントフォノン計測
京都大学 大学院工学研究科 准教授 野瀬 嘉太郎	研究奨励部門	実験と理論計算との融合によるリン化半導体太陽電池の高効率化
東京工業大学 フロンティア材料研究所 助教 安井 伸太郎	研究奨励部門	強誘電体を用いたリチウムイオン電池の超高速充電化と原理解明
東京工業大学 物質理工学院材料系 特任教授 坂井 悦郎	社会貢献部門	持続可能な社会に貢献するセメント系材料の提案

### 受賞

受賞者	受賞名	受賞年日	認定団体	受賞内容
若井 史博 神谷 利夫	日本セラミックス協会 フェロー	2019年6月7日 (表彰式)	日本セラミックス 協会	セラミックス分野の発展への顕著な業績
片瀬 貴義	東工大挑戦的研究賞 未松特別賞	2019年6月21日	東京工業大学	低次元半導体の特異な電子構造を利用した熱・電子機能性材料の設計と実証
安井 伸太郎	東工大挑戦的研究賞	2019年6月21日	東京工業大学	強誘電体を用いた超高速充放電可能なリチウムイオン薄膜電池の創成
大場 史康 熊谷 悠	第41回(2019年度)応 用物理学会解説論文賞	2019年9月18日	応用物理学会	受賞対象論文: Design and exploration of semiconductors from first principles: A review of recent advances

### 国際会議・ワークショップ等

日時	開催名	開催場所	対応教員・主催等
2019年7月9日-11日	第11回先進セラミックスの科学と技術に関する国際会議 (STAC11) (共同利用研究)	つくば国際会議場	東 正樹
2019年8月3日	卓越した機能発現を目指したセラミックプロセスに関する ワークショップ (共同利用研究)	キャンパスイノベーション センター東京(CIC東京)	片瀬 貴義
2019年9月2日-3日	1st Tokyo Tech-NCTU Joint Symposium on Advanced Materials	東京工業大学 蔵前会館	フロンティア材料 研究所
2019年9月30日	Japan-Taiwan Joint Mini-Workshop on Catalysis	東京工業大学 すずかけホール	フロンティア材料 研究所

### 人事異動

異動日	氏名	区分	新所属	旧所属
2019年6月1日	熊谷 悠	採用	材料機能設計領域 准教授	京都大学 大学院工学研究科 特任准教授
2019年8月31日	西山 宣正	退職	住友電気工業株式会社	WRHI 特任准教授

## フロンティア材料研究所 NEWS LETTER No.8

発行日 令和元年10月1日

編集・発行 東京工業大学 科学技術創成研究院  
フロンティア材料研究所  
共同利用・研究支援室

お問い合わせ 〒226-8503  
横浜市緑区長津田町4259 R3-27  
TEL.045-924-5968 FAX.045-924-5978  
電子メール [kenkyushien@msl.titech.ac.jp](mailto:kenkyushien@msl.titech.ac.jp)  
ホームページ <http://www.msl.titech.ac.jp>