

Laboratory for Materials & Structures
NEWS LETTER

フロンティア材料研究所 NEWS LETTER No.10

発行日 令和2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
ホームページ <https://www.msl.titech.ac.jp>

CONTENTS

フロンティア研・ナウ：

原子3個分の隙間を有するロバストなナノギャップ電極……………2

研究の展望：

鉄筋コンクリートの付着と実大実験……………3

学術賞：

ペロブスカイトエピタキシャル膜の構造解析と界面キャリア注入効果……………4

V,Cr,Mnなどの遷移金属イオンを含む酸化物における
3d軌道秩序とマルチフェロイック特性の研究……………5

研究の周辺：

スマートマテリアル&デバイス共同研究講座について……………6

メソポーラス β -MnO₂ナノ粒子触媒のテンプレートフリー合成……………6

国際会議・ワークショップ、受賞……………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.10
Oct 2020

原子3個分の隙間を有するロバストなナノギャップ電極

教授 真島 豊 助教 Phan Trong Tue

当研究室では、「極限ナノ材料造形とその機能化」を研究のスコープとし、以下のような研究開発を行っている。

原子スケール隙間を有する固体基板上ナノギャップ電極は、その狭い隙間に起因して、個々の原子、分子、量子ドットにアクセスすることが可能となるため、量子効果、スピン、分子間相互作用などを利用・検出する、分子トランジスタ、ナノギャップセンサ、バイオセンサなどのさまざまなデバイスプラットフォームとなる。

我々の研究室では、下図にあるような0.7 nmのギャップ長、すなわち原子3個分の極めて狭い隙間を有し、耐熱性300℃のロバストなヘテロエピタキシャル球状金/白金(HS-Au/Pt)ナノギャップ電極を作製する技術を独自に確立した。ナノギャップ電極は、15 mm角のSi/SiO₂基板上に数百個存在し(下図上段左)、ソース/ゲート電極と2つのサイドゲート電極は、プローバーでコンタクトを取ることが可能な電極パッドと電気的に接続されている(下図上段中央)。ナノギャップ電極部は、一対の対向する球状の金でギャップを形成しており、その曲率半径は5 nm以下である。HS-Au/Ptナノギャップ電極は、電子線リソグラフィ(Electron Beam Lithography: EBL)とナノスケールの無電解金めっき(Electroless Au Plating: ELGP)の、2つのプロセス技術をコアとして作製する。

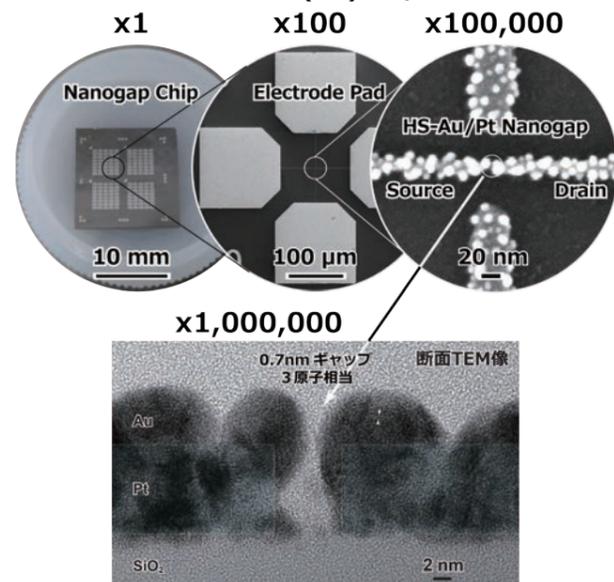
30 nm以下のナノスケール構造を造形するには、レイリー不安定性に打ち勝つ堅牢な材料の選択と構造の最適化が必要となる。蛇口のハンドルを絞っていくと、水は表面張力によりロッド構造が水滴に変化し落ちていく。この現象がレイリー不安定性である。表面張力は曲率半径の逆数に比例するため、ナノスケールでは極めて大きな表面張力が働き、原子が表面自己拡散を起こし、融点が低下する。線幅10 nmのロッド状電極構造を作製することをここでは考える。EBLを用いて、金を用いて線幅10 nmのロッド構造を作製することは比較的容易であるが、そのロッド構造はレイリー不安定性により室温で構造を保つことさえ困難である。そこで、材料を白金に変えて同様の構造を作製しようとすると、白金は金と比較して硬いため、リフトオフプロセスにより構造を作製することが難しい。当研究室では、EBLプロセスを最適化することにより、10 nm線幅、6 nmのギャップ長の白金ナノロッドによるナノギャップ電極を作製する技術を確立した(*Appl. Phys. Express* 12 (2019) 025002)。白金は、金と比較して表面自己拡散係数が桁違いに小さいため、開発した白金ナノギャップ電極は、500℃の

耐熱性がある。

白金ナノギャップ電極のギャップ長は6 nmであるため、1 nm以下のギャップ長を得るためには、さらにギャップを狭める必要がある。無電解金めっきは、3400年前に行われた記録のある極めて長い歴史のある表面処理技術である。当研究室では、めっきの初期過程に相当する数nmスケールの無電解金めっき過程を詳細に研究し、ELGPプロセスを独自に開発してきた(*Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 203107)。EBLで作製した白金ナノギャップ電極表面に、ELGPにより金を成長させると、白金初期電極から連続した格子縞が球状の金にも観察できることから、金は多結晶白金表面でヘテロエピタキシャル成長していることが明らかとなった(下図下段)。ヘテロエピタキシャル界面により金原子は、堅牢な白金電極表面にピンギングされており、表面エネルギーを最小にする球状構造となっていることから、このHS-Au/Ptナノギャップ電極は、300℃の耐熱性がある(*Appl. Phys. Express* 12 (2019) 125007)。我々は、パラジウム(Pd)表面においても、金がヘテロエピタキシャル成長し、ELGPプロセス中に常温で金とパラジウムは相互拡散することを見出している(*Appl. Phys. Express* 13 (2020) 015006)。

現在当研究室では、EBLとELGPの2つのコア技術を横展開し、単分子トランジスタ、ナノギャップガスセンサ、バイオデバイスなどのオリジナルなデバイス群の研究開発を行っている。

ヘテロエピタキシャル球状(HS)-Au/Ptナノギャップ電極



鉄筋コンクリートの付着と実大実験

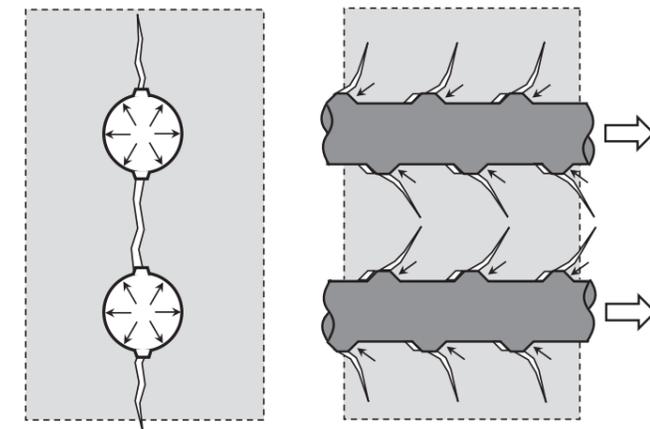
准教授 西村 康志郎

建築物は、他の工業製品とは多少性格の異なる面があり、実際の建物を壊してみるといった性能チェックは、ほとんどの場合は出来ません。建築構造という学問は、地震や台風といった自然災害から教訓を得て、発展した側面があります。多くの場合は、被害を再現する実験を縮小模型で行い、原因を究明するわけです。一方で、19世紀ころの産業革命以降、人口は増加して都市に集中し始めます。それに伴って建築物も徐々に大型化していきますが、それを支えたのは構造解析技術の発展です。解析技術の開発のためにも実験が必要ですが、ここでも縮小模型を用いた実験がほとんどです。

昨今、実大構造実験の必要性は高まっています。私の専門は鉄筋コンクリート構造で、ここ5、6年は鉄筋とコンクリートの間の付着の問題に取り組んできました。付着は、下の図のように、異形鉄筋とコンクリートとの噛み合いが主要な応力伝達メカニズムになります。このように局所的な挙動であっても、実大の実験が重要となります。下の図のように、鉄筋が引っ張られてると、コンクリートにひび割れが生じます。このひび割れは、鉄筋の節の大きさや形状によって異なることは容易に想像できます。節の間隔が広くなると、コンクリートの弾性変形量は大きくなるので、ひび割れたときの幅は大きくなります。また、

コンクリートは収縮しますし、時間が経つとクリープ変形を生じ、ひび割れの様相は変化します。このようなひび割れが、梁や床などの内部で生じています。梁や床の挙動にどのような影響を与えるかという、ひび割れで解放された応力は鉄筋が負担しますが、近くに鉄筋があれば、その鉄筋も少し分担してくれます。適切な量の鉄筋をバランスよく配置すれば、応力は再分配され、適当なところで落ち着いてくれます。しかし、近くに鉄筋が無いなど、応力が上手く再分配されない場合は、徐々に破壊が進行して経年劣化を引き起こす場合もあります。このような挙動を把握するには、縮小模型の実験や解析では難しく、実大実験が必要です。実大実験も、例えば梁などの部材試験体を作製すると、意図せず応力が再分配されて何も起こらないこともあり得るので、もっと部分的な要素試験体が効果的と考えられます。

建物が地震を受けたときでも、応力が上手く再分配されずに局所的な付着破壊を生じるケースと、再分配されて最終的に部材全体で壊れるケースがあります。私がこれまでに行った研究は、この地震時の話で、光栄なことに、その成果が評価されて日本建築学会賞を賜りました。今後は、前述したような長期の問題についても取り組んでいきたいと考えています。



研究奨励部門：
ペロブスカイトエピタキシャル膜の構造解析と界面キャリア注入効果

東北大学 国際集積エレクトロニクス研究開発センター 准教授 永沼 博

高精度・多角的な構造解析は複雑な結晶対称性を有するペロブスカイト構造の材料探索の研究において重要である。ペロブスカイト構造を有する BiFeO_3 はバルクにおいて空間群が $R3c$ であり、反強磁性と強誘電性を室温以上で有する稀有なマルチフェロイック物質として盛んに研究が行われている。 BiFeO_3 は単結晶基板の格子定数に応じて幅広く結晶対称性を変化させてエピタキシャル成長することができる特徴を有する。エピタキシャル応力による僅かな格子変形により結晶対称性が変化するため、これまでに多くの構造解析に関する研究がある。しかし、限られた逆格子空間による構造解析のため BiFeO_3 の結晶構造は報告により異なるという問題が生じている。僅かな格子変形に起因した結晶対称性の変化を高精度に同定するためには多角的な構造解析の手法が必要である。そこで本研究では、波長の短い電子線により広い逆格子空間の回折情報を獲得して結晶対称性の同定を行った [図 (b)]。続いて、電子線で得た結晶対称性の情報をもとに、フロンティア材料研究所内の共同設備である高精度ゴニオメーターを用いた X 線回折測定により限られた逆格子空間を精密測定して格子定数の算出を行った [図 (d)]。

つまり、電子線回折は幅広い逆格子空間を、X 線回折は限られた領域を高精度に解析するという2つ手法を駆使して構造解析を行った。その結果、これまでに報告されてきた結晶相の他に、新しく空間群が Cm (No. 8) の BiFeO_3 準安定相が LaAlO_3 上にエピタキシャル成長していることを発見した [図 (a)]。興味深いことに、 Cm 構造の BiFeO_3 は LaAlO_3 単結晶基板との界面において格子不整合率がほぼゼロ % で成長しており、走査電子顕微鏡像においてもエピタキシャル応力によるミスフィット転位が殆ど観察されなかった。また、このような回折実験で得られた Cm 構造の BiFeO_3 は第一原理計算による結晶構造と極めてよい一致をした [図 (c)]。さらに、 BiFeO_3 に金属層を形成することで界面の酸素濃度を制御して酸素四面体構造を界に創製することに成功し、界面でのキャリアが電界により移動できることを明らかにした。

現在は、本研究の成果を契機として、新規 BiFeO_3 相の磁気構造、電気磁気効果などを明らかにするために、中性子反射率実験、電界印加型の X 線磁気円二色性 (X-ray Magnetic Circular Dichroism XMCD) 実験など幅広く物性研究を展開している。

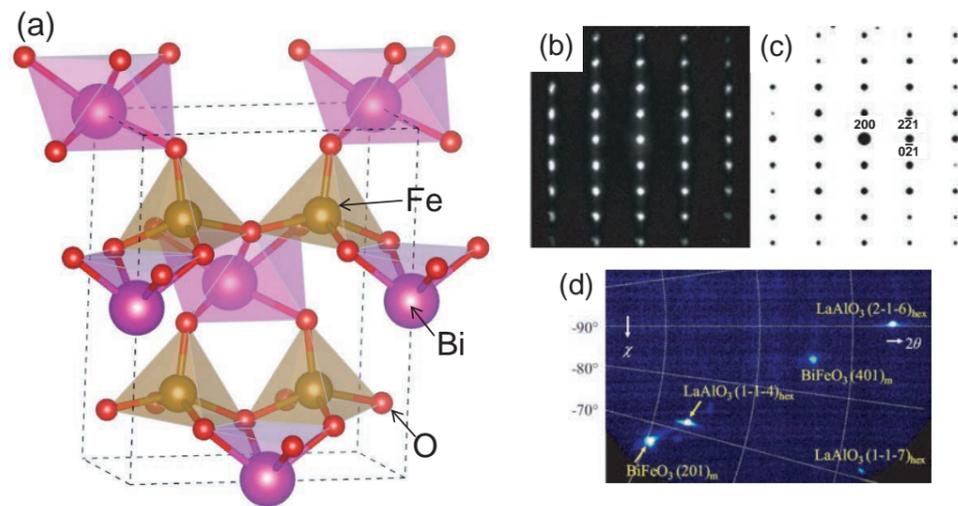


図 (a) 新しく発見した BiFeO_3 (SG: Cm , No.8) の結晶構造
(b) 電子線回折
(c) 第一原理計算と構造解析計算から得たシミュレーションパターン
(d) 高精度 X 線逆格子パターン

研究奨励部門：
V,Cr,Mnなどの遷移金属イオンを含む酸化物における
3d軌道秩序とマルチフェロイック特性の研究

東北大学 多元物質科学研究所 助教 山本 孟

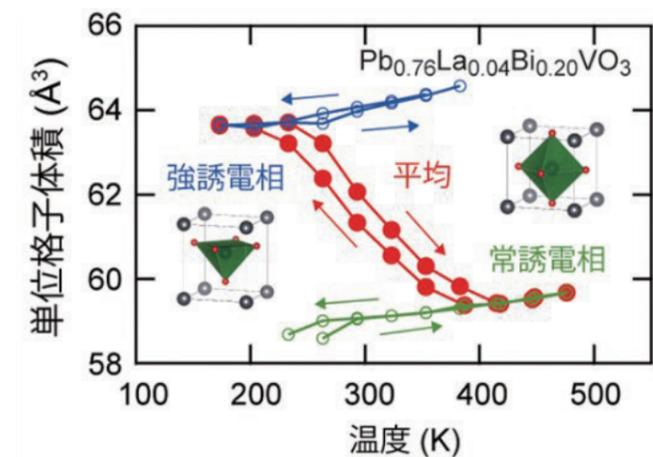
遷移金属酸化物では、電子状態を制御することで結晶構造や磁性、電気特性などに大きな変化が生じる。これを利用して、新しい機能性物質を創出することができる。我々は、最大で 10 万気圧を超える超高压合成法 (図左) を軸に、放射光や中性子実験、物性評価を行うことで、新しい物性や機能を持つ物質の探索を進めている。

巨大な強誘電歪み (極性構造) を持つペロブスカイト型酸化物 PbVO_3 や BiCoO_3 において、遷移金属イオンの価数制御と結晶構造変化に関する研究を行った。電子ドーピングをした PbVO_3 ($\text{Pb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{VO}_3$) において、体積収縮量が最大で 7.9 % に及ぶ、既存物質で最大級の巨大な負熱膨張現象が起こることを発見した [Angew. Chem. Int. Edit., 57, 8170 (2018) 図右]。その原理は、バナジウムイオンの価数状態によって安定な配位環境が異なることで起こる、常誘電相への相転移による [Inorg. Chem., 58, 4, 2755-2760 (2019)]。さらにこれらの研究の中で、 PbTiO_3 と同程度の自発分極値を持つ新規非鉛圧電体 $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{VO}_3$ および $\text{K}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{VO}_3$ を発見した [Chem. Mater. 30, 19, 6728-6736 (2018)]。これらの物質は新規の強誘電・圧電材料への応用が期待され、研究が進められている。最近では、固溶体中での価数変化に注目した研究も進めている。 PbVO_3 と BiCoO_3 を固溶させることで、バナジウムイオンとコバルトイオンの間で、電気陰性度の違いによる金属間電荷移動が起こる。これにより端成分は極性

構造相 (正方晶)、1:1 付近の組成では常誘電相 (立方晶) という結晶構造変化が起こる [Chem. Mater. 32, 6892-6897 (2020)]。これらの相境界付近の組成では、温度変化で負熱膨張現象が起こることも明らかにした。以上の研究を通して、遷移金属イオンを含む強誘電体・焦電体への価数制御により、負熱膨張など新しい機能を創出できることを見出した。

他の研究成果として、ペロブスカイト型マンガン酸化物 $\text{CaMn}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_3$ において、温度変化によるリバーシブルな自発磁化反転現象 (温度変化だけで N 極と S 極が反転する磁石) を発見した [Appl. Phys. Lett., Accepted (2020)]。この現象は、熱磁気モーターや記憶素子、センサーなどへの応用が期待される。中性子実験や理論計算から、電子軌道秩序の成長に起因して物質中に二種類の強磁性状態が共存し、温度によりその比率が変化することが、この現象の原理であると考えている。

以上のように、我々は主に人工的に合成した物質に関する研究を行ってきた。さらに新たな物性研究の舞台を拓くために、日本産天然鉱物の物性研究も展開している。最近では、岡山県布賀鉱山に産出する逸見石において、水素結合が作る反強誘電構造や量子効果を示す磁気スピンの振る舞いなどを発見した。既存の枠に捉われず、自由な発想を持った物質・材料研究を進めていきたいと考えている。



図左：高圧合成装置。180ton プレスに Walker モジュールを組み合わせることで、最大で 10 万気圧を超える高圧力を発生させることができる。
右：電子ドーピング PbVO_3 における単位格子体積変化 (負熱膨張特性)。

スマートマテリアル&デバイス共同研究講座について

教授 曾根 正人 特任教授 西村 涼 特任教授 石崎 博基

「新しいデバイスに適した材料が見つからない」「せっかく見つけた新規材料だが、用途が分からない、広がらない」、こういった声は産学を問わず各所で聞くことが多い。だったらいっそのこと、こうした悩みを抱えた企業と大学が共研講座という同じ舟に乗り込み、研究レベルから一体になって取り組んでみてはどうだろうか?こうした自由な発想がきっかけで始まったのが2019年4月に未来産業技術研究所に設置された「LG x JXTG エネルギー スマートマテリアル&デバイス共同研究講座」である。国際的なデバイス・セットメーカーで顧客ニーズを良く知るLG Japan Lab 株式会社と国内最大の石油元売り会社で素材・材料も多く取り扱うJXTG エネルギー株式会社(現 ENEOS 株式会社)と本学が協働することで、材料の分子設計からデバイス化、社会実装までの多岐にわたるバリューチェーンを上流から下流まで一貫通貫できる体制ができた。講座では、高齢化やエネルギー問題といった社会課題を見据え、快適な生活に貢献するソフトアクチュエーターやスマートセンサーの開発を目指し、フロンティア研が得意とする金属材料と液晶を組み合わせたデバイスといったこれまでにない開発が進んでいる。こうした取り組みがオープンイノベーションの新しい形として本学にも定着するよう、関係者一同日々精進している。

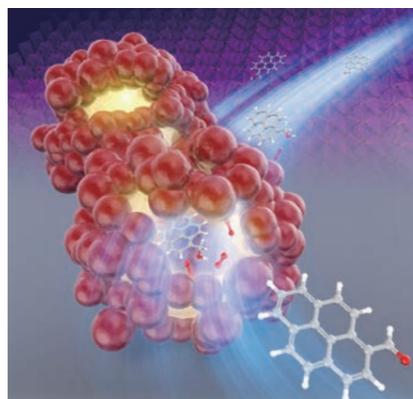
講座のロゴマークは、3者の頭文字を組み合わせて立方体にもベンゼン環にも見える図柄とし、協業による科学的な発展を表した。



メソポーラスβ-MnO₂ナノ粒子触媒のテンプレートフリー合成

准教授 鎌田 慶吾

ナノ構造制御された材料は、バルクとは異なる特異的機能を発現するため注目されている。最近、我々の研究グループはβ-MnO₂の優れた酸化力に着目し、酸素分子のみを用いた選択酸化反応系を開発している(例えば、*J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 890.)。β-MnO₂の高表面積化は一般的に困難であるためテンプレート法が用いられる。一方、我々は低結晶性Mn⁴⁺層状酸化物前駆体の低温結晶化法を用いることでテンプレートを用いることなく高表面積をもつメソポーラスβ-MnO₂ナノ粒子の合成法を確立し、合成中間体として有用なカルボニル化合物や再生可能なバイオマスからプラスチック原料の合成反応に対する触媒活性の飛躍的向上に成功している(*ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 36004.)。今後は、前駆体の層間金属カチオンを制御し様々なチャンネル構造をもつマンガン酸化物合成にも応用することで、触媒機能の向上だけでなくスーパーキャパシタやリチウムイオン電池の電極材料など広範な応用用途展開も期待される。



国際会議・ワークショップ等

開催日	開催名	開催場所	対応教員・主催等
2020年8月27日	東工大 物質・情報卓越教育院 第1回最先端研究セミナー — 物質と情報で切り拓くサステナブルな未来 —	Zoomによるオンライン開催	主催:物質・情報卓越教育院 共催:フロンティア材料研究所

受賞

受賞者	受賞名	受賞年	認定団体	受賞内容
東 正樹 酒井 雄樹	第44回粉体粉末冶金協会 研究進歩賞	2020年5月26日	粉体粉末冶金協会	巨大負熱膨張材料の研究
西村 康志郎	2020年日本建築学会賞 (論文)	2020年5月29日	日本建築学会	鉄筋コンクリート梁の付着破壊防止のための設計法に関する研究
熊谷 悠	2020年度東工大挑戦的 研究賞 末松特別賞	2020年7月17日	東京工業大学	物質中の点欠陥に関する統合的理解とその予測

2020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。2020年度は2名が選考されました。

受賞者	受賞部門	受賞題目
東北大学 国際集積エレクトロニクス研究開発センター 准教授 永沼 博	研究奨励部門	ペロブスカイトエピタキシャル膜の構造解析と界面キャリア注入効果
東北大学 多元物質科学研究所 助教 山本 孟	研究奨励部門	V, Cr, Mnなどの遷移金属イオンを含む酸化物における3d軌道秩序とマルチフェロイック特性の研究

