

Laboratory for Materials & Structures
NEWS LETTER

フロンティア材料研究所 NEWS LETTER No.12

発行日 令和3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：

第一原理計算による多成分系半導体の設計と機構解明…………… 2

研究の展望：

結晶構造の次元性を人為的に制御できる新材料

電気抵抗が3桁変化するスイッチを実現…………… 3

学術賞：

ルテニウム酸化物における電場誘起電子相転移を利用した抵抗変化素子の開発 …… 4

磁性トポロジカル絶縁体における新奇な超伝導近接効果…………… 4

積層粘弾性体を用いた制振床の開発と地震時応答に対する低減効果の解明 …… 4

研究の周辺：

耐風設計の未来…………… 5

酸素空孔形成エネルギーの系統的計算…………… 5

トピックス、受賞、国際会議・ワークショップ等…………… 6

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

第一原理計算による多成分系半導体の設計と機構解明

教授 神谷 利夫 准教授 片瀬 貴義 助教 井手 啓介

私たちグループでは、酸化物を中心とした無機化合物から新しい電子機能材料を発掘し、デバイスの動作実証まで行っている。これまでの最大の成果は、大型有機 EL TV や高精細・省電力スマートフォンなどのディスプレイの画素制御に実用化されたアモルファス酸化物半導体 a-In-Ga-Zn-O 薄膜トランジスタである。この化合物には結晶の母相 $\text{InGaO}_3(\text{ZnO})_m$ があり、In-O 層と (Zn,Ga) O 層が交互に積層している層状結晶である。この例にみられるように、新しい機能材料の探索においては、複数の陽イオン・陰イオンと、結晶構造に内在する自然ナノ構造を利用することが一つの指針である。私たちは、多成分系の膨大な構造自由度から最適な材料を選択するために、第一原理計算による電子構造・物性予測を併用している。また、Si に対する不純物原子ドーピングの場合には、ドーピング位置が Si 位置に限定されるため、ドーピングの理解と設計は単純であるが、このような多成分半導体においては、不純物種を一種類に限定しても、ドーピング位置等の自由度が大きく、その機構解明には第一原理計算が必須である。

一つの例として、p 型半導体である層状結晶 SnSe への Sb ドーピングを紹介する。SnSe は組成こそ複雑ではないが、Se が重原子陰イオンであることから、Sb は Sn 位置、Se 位置のどちらにも容易に置換できる (図 1a,b) と予想され、さらに、層間位置へのドーピングの可能性も出てくる。Sb 置換量を変えてゼーベック係数 S と Hall 係数 R_H を調べたところ、図 1c のように、p 型から n 型へ、さらに n 型から p 型へと、キャリア極性が二回反転することが分かった。このような極性の二重反転は単純な半導体では起こらないため、可能性のあるドーピング種・位置と電子構造の変化を第一原理計算により調べた。その結果、Sb 置換量が多くなるにつれて Sb の置換位置が Se から Sn へ変化することが示唆された。一般的なドーピング化学からは、 Sb_{Se} (Se^{2-} 位置の Sb^{3+} 置換) はアクセプターとして、 Sb_{Sn} (Sn^{2+} 位置の Sb^{3+} 置換) はドナーとして働くことが期待されるが、第一原理計算からは、後者は Sb-Sb のダイマー形成が安定になり一部がドーピングに寄与しないこと、 Sb_{Se} は価電子帯の上に不純物バンドを形成することが分かった。これらの結果から、図 2 のような二重反転機構のモデルを提案した。Sb 置換量が少ない場合には Sb_{Se} がドナーとして働いて Fermi 準位 E_F を上昇させる。しかしながら、実験的には E_F は価電子帯近くに位置し

ながら、n 型の特性を示すことから、 Sb_{Se} が作る不純物バンドの下側に E_F が位置することで n 型の挙動を示す。さらに Sb 置換量を増やすと、 E_F が不純物バンドの上に上昇し、p 型の特性を示す。

この他にも、第一原理計算の支援により、 $A\text{ETiN}_2$ ($A\text{E}$ はアルカリ土類金属 Ca, Mg, Sr, Ba) という層状結晶において、どのような組成、合成条件であれば不純物酸素や水素を取り込みやすく、純粋な試料が得られるかを予測し、合成実験に反映させている。

以上のように、熱電効果や Hall 効果を使って実験的に n 型化、p 型化が観測されたとしても、必ずしも理想的な半導体で期待するような、伝導帯・価電子帯への電子・正孔ドーピングが起こっているのではないということは、構造多様性のある新材料では注意が必要である。大気中に存在する酸素や水素は不純物として試料に取り込まれやすく、その影響により、材料本来の物性を見誤る例も多い。新材料の開発と理解においては、実験と第一原理計算などの計算機科学の協同が不可欠である。

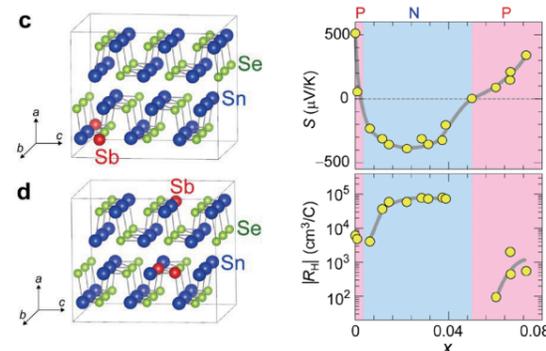


図1 SbドープSnSeの構造モデル。(a) Se位置ドーピングと(b) Snドーピング。(c) 電気特性 (S : ゼーベック係数, R_H : ホール係数) のドーピング量依存性。x は Sn 位置の置換率、 $(\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x)\text{Se}$ 。

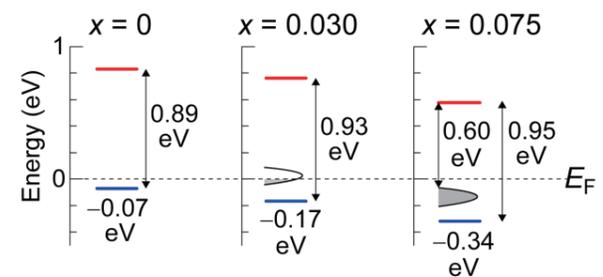


図2 SbドープSnSeの極性二重反転を説明する電子構造モデル。

結晶構造の次元性を人為的に制御できる新材料
電気抵抗が3桁変化するスイッチを実現

准教授 片瀬 貴義

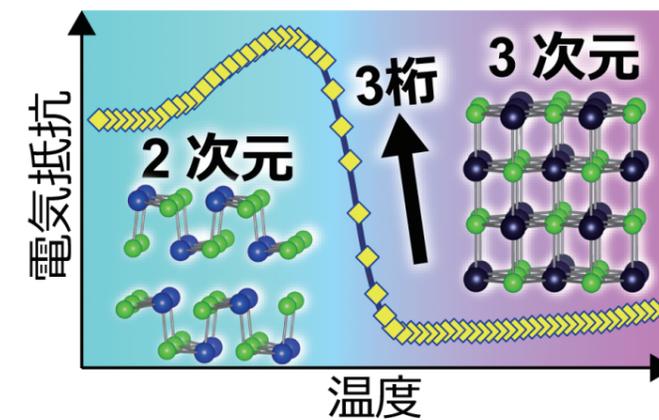
材料の電子機能は、元素の組み合わせと結晶構造の次元性に大きく依存する。そのため、結晶構造を人為的に制御できれば、大きな電子構造変化を伴う巨大な電気特性スイッチになると期待できる。しかし、強固で等方的な結合からなる無機結晶では、圧力以外の外場により構造の次元性まで大きく変化する例はこれまでなかった。最近、我々は、2次元(2D)層状構造を持つセレン化スズ(SnSe)と3次元(3D)岩塩型構造を持つセレン化鉛(PbSe)の固溶体を合成し、温度変化によって2次元構造と3次元構造を可逆的に転移させ、電気特性を大きくスイッチさせることに成功したので紹介する。

本研究で着目した SnSe は、シリコンと同程度のバンドギャップ 1.1eV を持つ半導体であり、 SnSe 単分子層が積層した構造を持つ。 Sn^{2+} が持つ孤立電子対が周囲の Se と結合せず、電子反発によって局所的に歪んだ2次元層状構造を取る。一方、この孤立電子対はわずかな構造変化によって Se と共有結合を形成する。実際に、 Sn よりイオン半径の大きい Pb を成分とする PbSe の場合には、 Pb^{2+} が孤立電子対を作らず、3次元な岩塩型構造が安定であり、バンドギャップが狭く (0.3eV)、 SnSe に比べて1桁以上大きなキャリア移動度と高い電気伝導度を示す。このような結合状態と構造の次元性を外場で制御できれば、大きな電子構造変化による巨大な光電子物性変調が期待できる。両構造を固溶体化すれば、相境界付近で両構造のエネルギーが拮抗して構造転移を示すと期待できるが、熱平衡状態では PbSe と SnSe の固溶域は小さく、直接の相境界を共有しない問題があった。

本研究では、準安定相を室温に凍結させる非平衡薄膜成長法により、2次元層状 SnSe と3次元岩塩型 PbSe の固溶体 ($\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x$) Se 薄膜を作製し、 $x=0.5$ において自然材料では存在しない2D-3D構造の相境界を人工的に形成することに成功した。その結果、温度で可逆的に3次元構造から2次元構造へ可逆的に転移し、約3桁の電気抵抗変調を実現した (図)。構造転移に伴い、バンドギャップが閉じたディラック電子状態からギャップが開いた半導体の電子構造へ変化するために、電子移動度が大きく変調することを明らかにした。

従来の固溶体(混晶)半導体には、主に結晶構造は同じだが、電子構造の異なる半導体材料系を固溶させて、バンドギャップや電気特性を連続的に変調させることで、半導体デバイスを高性能化させてきた歴史がある。一方、本研究で採用したのは、構造次元性が異なる無機結晶系を固溶体化させ、結晶構造を人為的に制御するという、全く新しいアイデアである。本研究では、結晶構造や化学結合が異なる無機結晶の固溶体系で人工的に相転移させられること、またそれにより大きな物性変化が起こることが明らかになった。こうした成果は今後、さまざまな材料系や結晶構造系において、結晶構造の制御によって特性を大きくスイッチさせることができる新機能材料の開発につながると期待される。

参考文献:
T. Katase et al., Science Advances 7, eabf2725 (2021)



研究奨励部門：
ルテニウム酸化物における電場誘起電子相転移を利用した抵抗変化素子の開発

北海道大学 大学院情報科学研究院 助教 福地 厚

近年、強相関電子系物質における金属-絶縁体転移に関して、温度や圧力等の既知の制御パラメータだけでなく、一部のモット絶縁体物質では電場や電流密度等の電氣的なパラメータでも転移の誘起が可能である事が実験的に指摘されており、物性探索・デバイス応用の両面から注目を集めている。電場 / 電流誘起転移では各電子が電場によるドリフト運動を継続し、系に定常的に供給され続ける、「非平衡定常状態」において転移が発生する事から、現在未開拓となっている強相関電子系の非平衡相転移現象の探索が可能であるとともに、電気入力による電子相（および材料の抵抗状態）の精密な制御を基にした、脳型コンピューティング・デバイスの動作原理としても近年強く有望視されている状況にある。

一方で電場 / 電流誘起転移の物性研究では、電場や電流密度を材

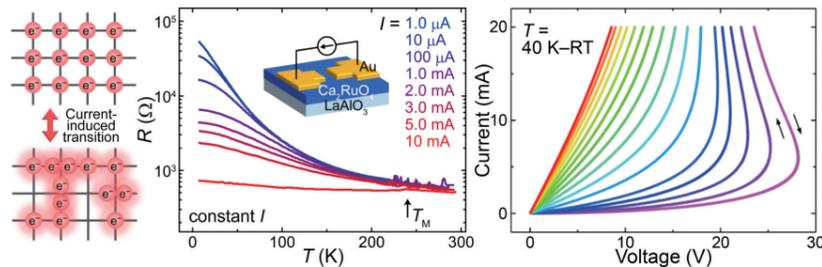


図 (左) 電流誘起絶縁体-金属転移の概念図。電流誘起絶縁体-金属転移を示す Ca_2RuO_4 (30 nm) / LaAlO_3 (001) エピタキシャル薄膜の (中) 抵抗-温度曲線と (右) 電流-電圧曲線。

料内で精密に制御する事が出来る、エピタキシャル薄膜試料での転移の実現が近年強く期待されていた。本研究ではこれまでにモット絶縁体 Ca_2RuO_4 のエピタキシャル薄膜において、明瞭な電流誘起転移の観測に成功しており、作製した薄膜では非平衡相転移の発生を示唆する高速不連続転移が時間分解電流-電圧測定において観測されたとともに、抵抗変化デバイスとしても他の動作原理と比較して極めて安定な動作特性が観測されている。

研究奨励部門：
磁性トポロジカル絶縁体における新奇な超伝導近接効果

名古屋大学 未来材料・システム研究所 助教 矢野 力三

超伝導はMRIや超伝導マグネットなどへの応用がされてきたが、「新奇な」超伝導状態では素粒子分野で予言されながらも未発見になっている種々の粒子や準粒子が観測可能として近年注目を集めている。通常の超伝導は逆向きのスピンをもつ2つの電子がペアを組んだクーパー対が 2π の周期性をもって超伝導現象を担っている。このクーパー対のペアの組み方が異なるものが新奇超伝導である。新奇超伝導発現のために、本研究では磁性トポロジカル絶縁体に注目し、超伝導電極間の超伝導状態の評価を行った。

図 (a) のように磁性トポロジカル絶縁体 $\text{Fe-Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 上にジョセフソン接合 (JJ) を作製し、マイクロ波 (MW) を照射することで図 (b) のような IV 特性や微分コンダクタンスの電圧間隔から超伝導の周期性を調査した。微分コンダクタンスは図 (c) のように特異な3本のピーク構造を観測し、通常の超伝導にはない特徴を発見した。さらに MW 照射により、通常期待される電圧間隔 ($1.55 \mu\text{V}$) の倍であることから 4π の周期性を持つ

ていることを明らかにした。これらは非従来型超伝導状態を示唆するものである。さらにこれらの発現条件特定の検証実験から理論モデルを提唱した。現在はその検証と期待される未発見粒子観測の試みを進めている。

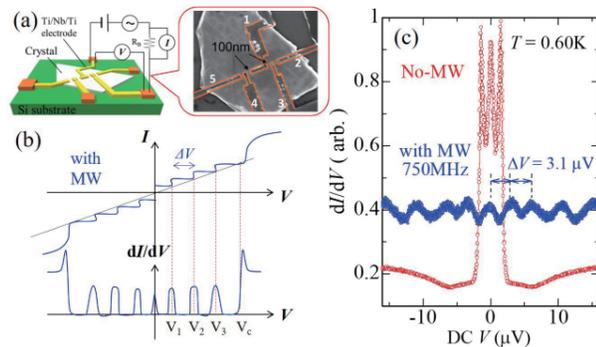


図 (a) $\text{Fe-Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}/\text{Nb}$ ジョセフソン接合 (JJ) と測定回路 (b) JJ の典型的マイクロ波 (MW) 応答 (c) 0.6K での微分コンダクタンス (No-MW) とその MW 応答

研究業績部門：
積層粘弾性体を用いた制振床の開発と地震時応答に対する低減効果の解明

京都大学 大学院工学研究科建築学専攻 教授 聲高 裕治

建築物の質量の約半分は床上に分布しており、地震時には、この質量に加速度を乗じた慣性力が作用する。一般には、建築物を軽量化するか、加速度を減らすかのいずれかで地震時の慣性力を低減することが可能になる。結論から述べると、本研究で対象とする「制振床」は、地震時における床の加速度を減らすことで、建築物の応答を低減することができる制振ダンパーの一種である。

従来の建築物では、図 (a) のように鉄筋コンクリート造の床スラブと梁が一体化されているが、本研究で対象とする制振床は、図 (b) のように床スラブと梁の間に粘弾性体を挿入している。粘弾性体の上下面には鋼板が貼り付けられており、下側の鋼板を H 形断面梁の上フランジに高力ボルトで接合することで、建築物解体後の梁のリユースを可能にしている。

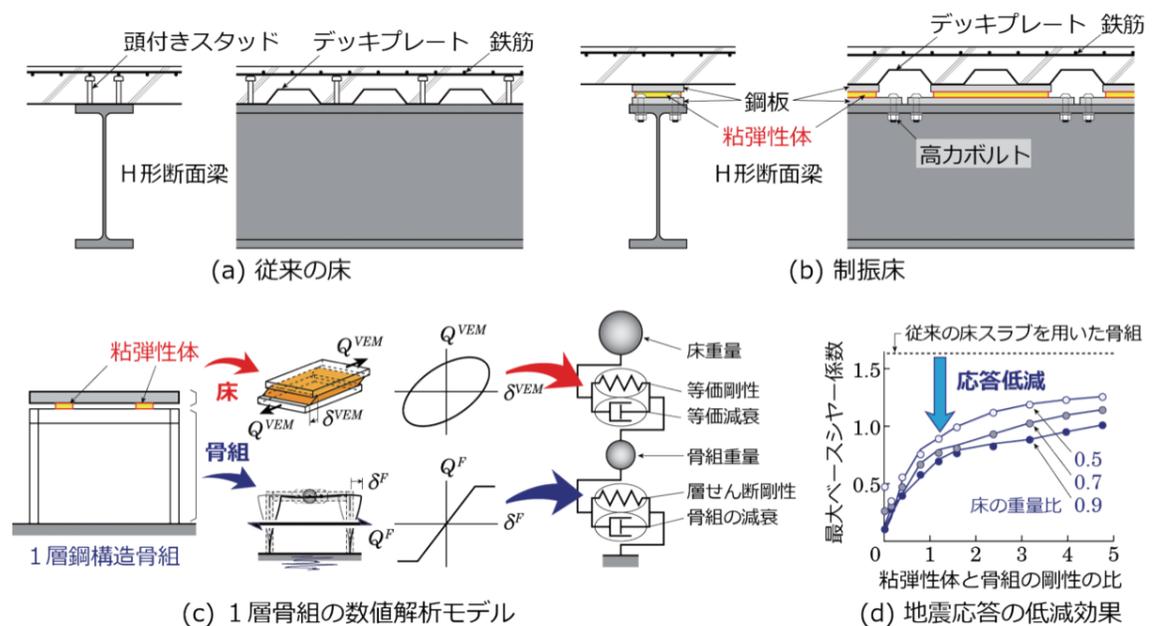
本研究では、まず、制振床を適用した骨組の基本的な地震応答性状を確認するために、1層骨組を想定した解析モデル [図 (c)] による時刻歴応答解析と模型試験体による振動台実験を実施した。その結果、図 (d) のように地震時に骨組に作用する力を低減できることを示し、制振床による応答低減効果は、図の横軸である「粘弾性体と骨組の剛性の比」で説明できることを明らかにした。ただし、粘弾性体に床の重量を直接支持させた振動台実験

では、粘弾性体が押しつぶされ、応答低減効果が弱まるという課題も指摘した。

つぎに、上記の課題を解消するため、シート状の粘弾性体と薄い鋼板を交互に貼り合わせた「積層粘弾性体」を考案し、世界で初めて試作した。積層粘弾性体が床重量だけを支持した場合の性能と、床重量を支持しつつ地震の揺れを受けた場合の性能を、それぞれ実験により確認した。さらに、積層粘弾性体を用いた骨組の振動台実験によって、粘弾性体に床重量を支持させた場合でも応答低減効果が適切に発揮されることを明らかにした。

以上の数値解析や振動台実験で確認された地震時応答の低減効果は、複素固有値解析結果を用いた最大応答予測法によって精度よく把握できることも解明した。その結果、冒頭でも述べたとおり、粘弾性体のエネルギー消費によって床の加速度を減らすことで、建築物の応答低減が図れることを示した。

制振床を実用化するためには、上記の検討の他に、たわみや振動といった構造性能、遮音や遮熱といった環境性能、施工性やコストといった生産性の諸課題を網羅的に解決していく必要がある。今後、制振床の実用化を目指して、多面的な視点で研究をさらに押し広げていきたいと考えている。



耐風設計の未来

准教授 佐藤 大樹

建物が共振した際に、1 サイクル振動するのに要する時間を固有周期と呼ぶ。建物の動的な性質を評価する上で最も代表的な指標である。一般的に耐震設計を考えた場合、固有周期が長い方が有利である。一方、耐風設計を考えた場合固有周期が短いほうが有利であり耐震設計とトレードオフの関係にある。地震と台風が発生する日本で超高層建物を設計する際にはこの問題が必ず発生する。耐震設計、耐風設計とも設計時に想定する荷重は2つのレベルがある。耐震設計ではレベル1に対しては建物が弾性地震終了後に基に戻る状態となることが要求されるが、レベル2に対しては建物の塑性化（つまり損傷）を許容している。一方、耐風設計ではレベル2に対しても塑性化は許容されていない。これは台風が地震に比べて遙かに継続時間が長いため、塑性化に伴う疲労や長周期化に伴う風荷重の増加など、研究的に明らかとなっていない点が多いからである。しかし、近年は建物の高層化や、さらに固有周期の長い高層免震の建設、そして日本に接近・上陸する台風の巨大化など、レベル2の風荷重に対して建物の弾性状態に留めることがむずかしくなっている。佐藤研究室では、耐風設計の高度化に寄与するため、超高層免震建物（J2-3 棟、写真）の観測による風荷重や応答の実挙動の解明や風応答予測手法や設計手法の提案、デバイスの耐風安全性評価方法などの研究を実施している。



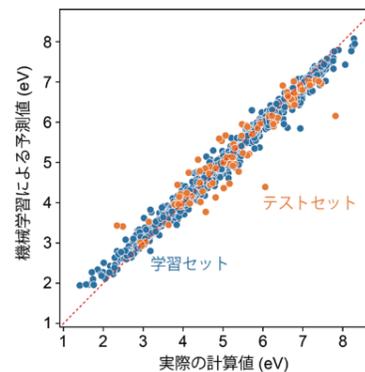
風観測を行っている超高層免震建物（すずかけ台キャンパス）

酸素空孔形成エネルギーの系統的計算

准教授 熊谷 悠

酸化物中には酸素空孔が普遍的に存在しており、電子デバイス、太陽光発電、光触媒、イオン伝導体など様々な用途で重要な役割を果たしている。このため、優れた酸化物材料の設計には、酸素空孔の深い理解と精密な制御が不可欠である。今日では、計算機資源と計算技術の飛躍的な進歩により、第一原理計算を用いて形成エネルギーを含めた点欠陥特性を正確に予測することが可能となってきた。しかし、点欠陥計算の複雑さのため、酸素空孔の計算は1つの研究で数十個程度までに制限されてきた。そこでこの限界を突破し、酸素空孔に関する普遍的な理解を深めるため、我々の研究グループでは、点欠陥計算を自動化するためのプログラム開発を行い、937 酸化物中の6,000 個以上の酸素空孔計算を行なった。

右図に、本計算により得られた中性酸素空孔形成エネルギーを対象に機械学習を行なった結果を示す。テストセットによる結果が対角線に近いことから、本機械学習モデルにより高精度に予測できていることがわかる。このように、数千規模の計算結果を用いることで初めて、形成エネルギーの高精度予測やその起源解明が可能となる。



トピックス

The 12th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-12)

STAC12が、2021年7月6日～7月8日にオンラインにて開催されました。本国際会議はセラミックス材料の科学から応用までを広く扱う日本発の国際会議として、2007年に応用セラミックス研究所（現フロンティア材料研究所）が主催して始まったものです。今回、招待講演22件、一般講演49件、ポスター49件、参加人数は246名、First Prize Poster Awardを東・山本研究室の修士課程2年木原汐里さん、平松研究室の修士課程2年鳥海裕さん、神谷・片瀬研究室の修士課程1年樋口龍生さんが受賞しました。

2021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。2021年度は3名が受賞、7月21日に授賞式および記念講演会が開かれました。

受賞者	受賞部門	受賞題目
北海道大学 大学院情報科学研究所 助教 福地 厚	研究奨励部門	ルテニウム酸化物における電場誘起電子相転移を利用した抵抗変化素子の開発
名古屋大学 未来材料・システム研究所 助教 矢野 力三	研究奨励部門	新奇超伝導状態観測に向けた層状物質の単結晶育成と物性評価
京都大学 大学院工学研究科 教授 豊高 裕治	研究業績部門	積層粘弾性体を用いた制振床の開発と地震時応答に対する低減効果の解明

受賞

受賞者	受賞	受賞日	認定団体	受賞内容
田原 正樹 准教授	日本金属学会 村上奨励賞	2021年9月14日	日本金属学会	チタン合金のマルテンサイト変態と形状記憶特性に関する研究
邱 琬婷 助教	日本金属学会 奨励賞	2021年9月14日	日本金属学会	金属基生体材料の表面改質および組織制御を基軸とした新材料設計
田原 正樹 准教授	2021年度東工大挑戦的研究賞 未松特別賞	2021年7月28日	東京工業大学	形状記憶合金の応力誘起相変態に関する研究
邱 琬婷 助教	2021年度あすなろ研究奨励金支援採択者	2021年7月6日	東京工業大学	分散相による欠陥極小化NiMnGa合金粒子/ポリマー複合材料の変形特性の向上
神谷 利夫 教授	令和3年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 科学技術賞(研究部門)	2021年4月6日	文部科学省	アモルファス酸化物半導体の電子物性に関する研究
片瀬 貴義 准教授	令和3年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞	2021年4月6日	文部科学省	遷移金属化合物の非単結晶構造を活かしたデバイスの研究
東 正樹 教授	令和2年度手島精一記念研究賞 発明賞	2021年3月31日	東京工業大学	巨大負熱膨張材料の研究
熊谷 悠 准教授	2020年度「東工大の星」支援[STAR]	2021年3月5日	東京工業大学	酸化物材料の計算データベース構築とその応用

国際会議・セミナー等

日時	開催名	開催場所	対応教員・主催等
2021年5月15日	建築学の現在(いま) 2021 「サステイナブル未来社会に向けた建築学的課題」	大岡山キャンパス 緑が丘6号館 緑が丘ホール対面 およびオンライン開催	主催:環境・社会理工学院 建築学系 協賛:フロンティア材料研究所
2021年7月6日-2021年7月8日	The 12th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-12)	オンライン開催	主催:フロンティア材料研究所 共催:物質理工学院材料系(無機材料)、物質・材料研究機構
2021年7月14日	建築学の現在(いま) 2021 「激化する自然災害とまちづくり」	大岡山キャンパス 緑が丘6号館 緑が丘ホール対面 およびオンライン開催	主催:環境・社会理工学院 建築学系 協賛:フロンティア材料研究所
2021年7月15日	第49回 薄膜・表面物理セミナー(2021) 量子コンピュータの現状とハードウェア研究最前線	オンライン開催	主催:応用物理学会 薄膜・表面物理分科会 後援:フロンティア材料研究所
2021年7月19日	六研連携プロジェクト「キックオフシンポジウム」	オンライン開催	六研連携プロジェクト
2021年7月21日	東工大 物質・情報卓越教育院 「第2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	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
2021年7月21日	先端無機材料共同研究拠点成果報告会	オンライン開催	フロンティア材料研究所