

Institute of Innovative Research,
Tokyo Institute of Technology

Laboratory for Materials & Structures

News Letter

No.2 October 2016

CONTENTS

フロンティア研・ナウ： 日本国際賞を受賞して	2
研究の展望： マテリアルズ・インフォマティクスによる新しい窒化物半導体の 効率的な探索	3
フロンティア材料研究所 学術賞： 研究奨励部門：光・電気・磁気特性を切替え可能な薄膜機能デバイスの開発	4
研究業績部門：Bi を含む新しい化合物の水熱合成と特性評価	4
社会貢献部門：東日本大震災における学校体育館の被害に関する 体系的調査と被害要因分析結果の耐震化対策への反映	5
研究の周辺： 電子分布の研究と全国共同利用	6
地震時における建物内の非構造物の揺れと被害	6
ひび割れを追いかけて 30 年	7
受賞、ワークショップ・研究会、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

フロンティア材料研究所
東京工業大学 科学技術創成研究院

日本国際賞を受賞して

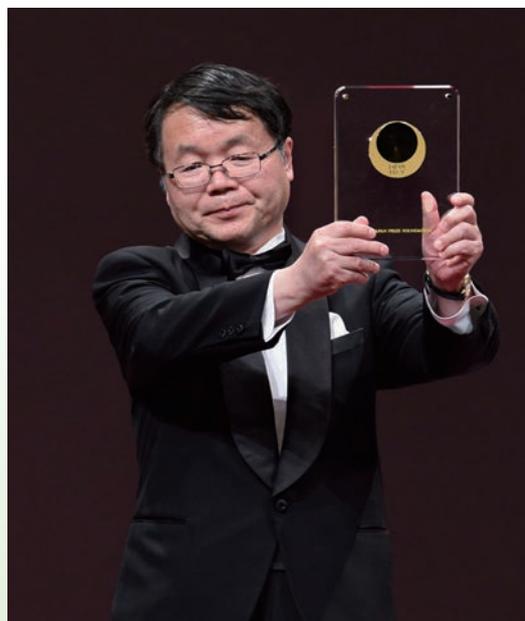
教授 細野秀雄

標記について何か寄稿せよということなので、思いつくままに雑感を記します。振り返ってみると、全くの偶然だろうが、今年を受賞対象となった3つのテーマの最初の論文が出版されてから何れも数十周年に相当することに気付いた。すなわち、LaFePOが $T_c = 4\text{K}$ のバルク超伝導を示すことを報告した速報が米国化学会誌(JACS)に掲載されたのが2006年なので10周年。また、ディスプレイの駆動用薄膜トランジスタとして実用化されたIGZOの基となった透明アモルファス酸化物半導体(TAOS)の物質設計指針と実例を初めて報告した論文(J.Non-Cryst.Sol)の出版から20年、そして普通の固相反応で合成したままの $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)結晶中に $\sim 10^{19}\text{cm}^{-3}$ の O_2^- が包接されていることを報告した論文(Inorganic Chemistry)の出版からは30年になる。いずれの論文も書いたときは、自分(たち)らしい視点や発見だとの多少の自負はあったが、現在のように学術や応用の広がりを見せるとは思っていなかった。物質・材料研究の醍醐味と可能性の大きさを実感している。

上記のテーマが大きく進展したのは、総括責任者を務めた科学技術振興機構(JST)のERATO「透明電子活性プロジェクト(1999年から10年間)」のお陰である。JSTから依頼され研究構想を提出した当時は、銅酸化物高温超電導から派出した遷移金属酸化物の多彩な電子物性が盛んに研究され始めた時期で、それを横目で見ながら「皆が東海道を行くなら、中山道をいくか」という気分で競争を避けて、「透明な(非遷移金属ということ)酸化物の代表であるガラスを中心に研究してきたので、ここにこだわって拙くとも独自のアイデアでやってみよう。それで駄目だったら研究者としてはそれまで」と覚悟を決めた。そして研究のルーツが自分たちにあるテーマを取り上げ、プロジェクトを開始した。参集した若い研究員や研究室のメンバーの頑張りで、国際的に認められる成果が得られるようになった。若い力がうまく結集すると凄いパワーになるものだ。

透明酸化物の半導体の研究は、川副—細野—神谷という旧応セラ研の同じ研究室で3代20年に亘って継続したもので、1988年に銅酸化物高温超電導体の発見とセラミックスエンジンの実現に授与された以来、途絶えていた日本セラミックス大賞が28年ぶりにこの研究に授与された(上記3名の共同受賞)。

「新しい領域を切り開けないようならここにいる資格はない」と言わんばかりの緊張した雰囲気と活気に満ちた場をつくられた1998年当時の研究所の諸先輩に厚く御礼を申し上げます。受賞は過去のことが対象、重要なのは今とこれからです。材料研究は論文を書いただけでは完結しません。やはり使われてこそ材料です。もうひと頑張りします。



日本国際賞 授賞式にて

マテリアルズ・インフォマティクスによる新しい窒化物半導体の効率的な探索

教授 大場 史康

昨今の資源・環境問題やエネルギー情勢を背景に、卓越した機能はもちろんのこと、地球上に豊富に存在する元素により構成され、安価で高い環境調和性をもつ新物質の開拓が望まれている。物質探索では、元素の種類と組成の無限の組み合わせの中で可能な限り広く探索し、そこから有望な候補を的確に絞り込むための指針と手法が要となる。近年の計算科学の進展とスーパーコンピュータの演算能力の向上により、物質の安定性や特性を高精度かつ網羅的に理論予測できるようになってきた。このような先進計算科学、さらにはデータ科学や合成・評価実験に基づいたスクリーニングにより材料開発の加速を目指した「マテリアルズ・インフォマティクス」が世界各国で盛んになっている。

数ある物質の中でも、窒化物は半導体としての応用に適した電子・光学物性だけでなく、地球上に豊富に存在する窒素の化合物というメリットをもつ。しかし、現在実用化されている窒化物半導体は、紫外線、青色、緑色の発光ダイオードに用いられる窒化ガリウムとその固溶体にほぼ限定されている。希少元素を含まず、伝導キャリアの輸送特性に優れ、多様な波長領域に対応するバンドギャップをもつ窒化物半導体が開発できれば、赤色の発光デバイスや太陽電池など、窒化物半導体のより広範な応用が期待できる。

我々は最近、第一原理計算に基づいたマテリアルズ・インフォマティクス手法と細野・平松グループの高圧合成・物性評価を連携させることで、新しい窒化物半導体を探索した。安定性や物性を指標とした計算スクリーニング(図1)により、約600種類の候補から有望な物質を絞り込んだ結果、11種類の新物質が選出された。なかでも図2に示す CaZn_2N_2 は、豊富な元素のみで構成され、発光や吸光に適した直接遷移型のバンド構造と小さなキャリアの有効質量をもつことが予測された。バンドギャップは1.8 eVであり、赤色の発光が期待できる有望な物質である。そこで、この CaZn_2N_2 を合成実験のターゲットとした。合成方法としては、3元系状態図の計算より CaZn_2N_2 が高い窒素分圧下において安定であることを踏まえ、高圧合成を選択した。1200 °C、5.0 GPaの高圧・高圧条件下において CaZn_2N_2 相が得られ、その結晶構造は予測されたものと等しいことがわかった。さらに、バンドギャップは1.9 eVと理論予測にほぼ一致する値に見積もられ、直接遷移型のバンド構造を示唆する急峻な光吸収スペクトルの立ち上がりと赤色発光を観測した。

11種類の有望な新3元系窒化物の理論予測と CaZn_2N_2 の実験的な実証に関する以上の結果は、窒化物半導体のこれからの応用の可能性を広げるだけでなく、マテリアルズ・インフォマティクスにより物質探索を加速できることを示す実例である。今後、探索範囲を拡張して計算スクリーニングを実行し、より多様な新物質を選定し、実験により検証することで、新物質のさらなる開拓が期待できる。

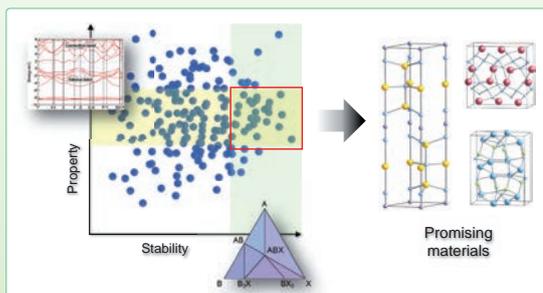


図1 計算科学に基づいた候補物質のスクリーニングの概念図

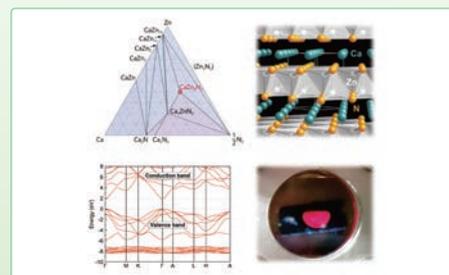


図2 新物質 CaZn_2N_2 の安定性、結晶構造、バンド構造に関する理論予測と赤色発光の実証 [Y. Hinuma, T. Hatakeyama, Y. Kumagai, L. A. Burton, H. Sato, Y. Muraba, S. Iimura, H. Hiramatsu, I. Tanaka, H. Hosono, and F. Oba, Nature Communications 7, 11962 (2016).]

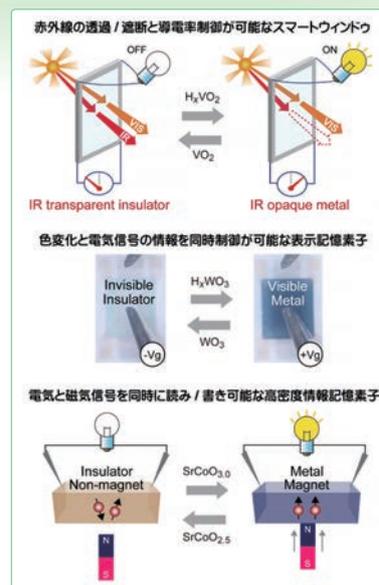
フロンティア材料研究所 学術賞

研究奨励部門：

光・電気・磁気特性を切替え可能な薄膜機能デバイスの開発

北海道大学 電子科学研究所 助教 片瀬 貴義

遷移金属酸化物は、エレクトロクロミズムに代表されるように、酸素比率やプロトン濃度によって、遷移金属イオンの価数が変化し、光・電気・磁気特性が大きく変化する。本研究では、電池の構造から着想した、漏れない“水”を利用した薄膜デバイス構造を遷移金属酸化物に適用し、光・電気・磁気特性を不揮発に同時切替え可能な多機能メモリ素子を開発した。具体的には、水を含んだナノ多孔質ガラスをゲート絶縁体とする薄膜トランジスタ構造で、ナノ平行平板間にゲート電圧を印可して、水を電気分解し、遷移金属酸化物の酸素比率とプロトン濃度を室温制御することで、「WO₃ 薄膜のエレクトロクロミックメモリ素子」、「VO₂ 薄膜の赤外線透過率－導電率制御メモリ素子」、「SrCoO_x 薄膜の強磁性 / 反強磁性－金属 / 絶縁体の同時切替えメモリ素子」を実証した。たった一つの素子でありながら、光・電気・磁気特性を同時に切替え可能であり、固体イオニクスと半導体エレクトロニクスを融合することにより、従来の半導体では得られなかった、高容量・多機能メモリ素子の実現に向けて大きく前進するものと期待する。



研究業績部門：

Biを含む新しい化合物の水熱合成と特性評価

山梨大学大学院総合研究部附属クリスタル科学研究センター 教授 熊田 伸弘

Biは酸化物ではBi³⁺あるいはBi⁵⁺の原子価を取ることができるが、一部の系を除くとBi⁵⁺の状態は高温で不安定であり、通常の固相反応では合成が困難である。しかし、Bi⁵⁺を含むNaBiO₃・nH₂Oを出発物質に用いた水熱反応によってBi₂O₄、A⁺BiO₃(A⁺= Li, Ag)、A²⁺Bi₂O₆(A²⁺= Mg, Zn, Sr, Ba, Cd, Pb)、(K_{1.00})(Ba_{1.00})₃(Bi_{0.89}Na_{0.11})₄O₁₂およびLiCuBiO₄などのBi⁵⁺を含む酸化物を合成できることを見出した。これらの化合物の中でBi₂O₄ (図1) はBi³⁺/Bi⁵⁺の電荷不均化を生じており、このような明確な電荷不均化は巨大な負の熱膨張を示すBiNiO₃等に認められているだけである。また、(K_{1.00})(Ba_{1.00})₃(Bi_{0.89}Na_{0.11})₄O₁₂ (図2) はAサイト秩序型ペロブスカイト構造を持つ初めての超伝導体であり、同様の手法によって合成されるBi₃Mn₄O₁₂ (NO₃)はS=3/2ハニカム格子反強磁性体の初めてのモデル物質である。このように水熱反応によって「ありそうでなかった化合物」を合成でき、今後も「新奇化合物」の発見が期待される。

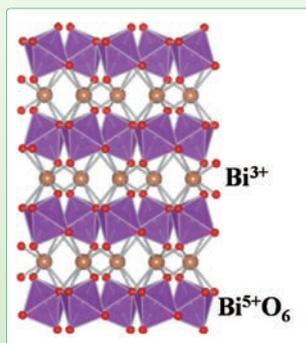


図1 Bi₂O₄の結晶構造

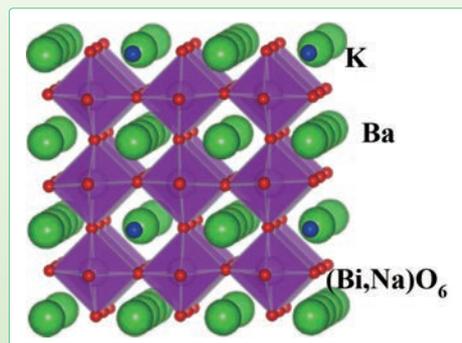


図2 (K_{1.00})(Ba_{1.00})₃(Bi_{0.89}Na_{0.11})₄O₁₂の結晶構造

フロンティア材料研究所 学術賞

社会貢献部門：

東日本大震災における学校体育館の被害に関する体系的調査と被害要因分析結果の耐震化対策への反映

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/未来産業技術研究所 教授 山田 哲



被災し天井が落下した体育館

東日本大震災において被災した学校体育館について、文部科学省の依頼により、2011年度に147棟の現地調査（鉄骨造文教施設全体では216棟）を日本建築学会の鉄骨WG主査として吉敷准教授（東工大）をはじめ卒業生、後輩諸氏とともに実施した。さら2012年度には、設置者（自治体）から文部科学省に提出された災害復旧資料を調査対象に加え、1473棟の学校体育館の被災状況を整理分析し、取り纏めた。これらの調査・分析結果は、文部科学省における学校施設の耐震化事業の資料として、東日本大震災以降の学校施設の耐震化対策に寄与した。特に天井等の落下防止対策については、熊本地震において、天井を撤去した多くの学校体育館が避難所として機能するとともに、体育館としても継続使用できたことで有効に機能したことが示された。また、日本建築防災協会から発行された「2013年改訂版 既存鉄骨造建築物の耐震改修施工マニュアル」、「2015年改訂版 震災建築物の被災度区分判定基準および復旧技術指針」に反映され、文教施設をはじめとする建物の耐震性向上に貢献するとともに、熊本地震で被災した建物の被災度区分判定に役立てられている。



2016年度フロンティア材料研究所学術賞授賞式にて



研究の周辺

電子分布の研究と全国共同利用

教授 佐々木聡

振り返ってみると、全国共同利用という仕組みに随分助けられた。結晶中電子の挙動を調べるには、電子の空間情報のみならず、エネルギー情報をも同時に利用する必要がある。そのため、フォトン（X線）のエネルギーを自由に選べる放射光光源が必須であり、まだ自前の装置を持てなかった助教時代、大学共同利用機関の大型研究施設は大変重宝した。実験装置もない大学の研究室で学生を抱えながら何とか研究を続けられたのも、この共同利用研究システムに負うところが大きいと感謝している。

大学単独で揃えるには難しい高額の大型施設以外にも、大学にはフロンティア研のような全国共同利用型附置研（現、共同利用・共同研究拠点）が存在する。最初の設立が京大基礎研であったように、専門分野の学術研究を追及する場である。私自身、大学院生のときに東大物性研の高圧発生装置を使い、高圧で安定な単結晶を合成するとともに高圧科学の洗礼を受けた。現在の研究室では、全国の研究者と共同で精密構造解析や結晶物理学などを研究している。その利用研究は、人材育成や解析法のレベルアップにつながり、共鳴磁気散乱など、分光と回折を融合させた先端的解析技術の開発に寄与している、と思われる。

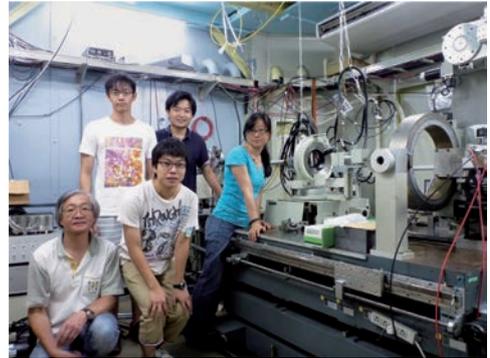


図1 実験の一コマ (@PF-BL6C)

地震時における建物内の非構造物の揺れと被害

教授 笠井和彦

2011年の東日本大震災以降、屋内被害が目立つようになった。地震で建物が揺れると、建物内の吊られた天井や空調機などの揺れがもっと大きくなって落下したり、床上に完全には固定しないコピー機、機器、ピアノなどが右往左往してぶつかるなど、様々な被害が生じた。建物の骨組み、つまり構造が大丈夫でも、これら非構造物の被害により事業停止に追いやられたケースも多い。

図は、配線ケーブルを吊るラックが落ちた例を示す。ケーブルは軽そうに見えて結構重い。銅線であるからだが、例えばラックの幅1mに直径2cmのケーブルが60本載った場合（それ以上もあり得る）、ラック長さ10mで約1トンの重さになる。前述したように、この揺れの加速度は、建物の揺れの数倍になり、2Gくらいにはなる。つまり水平力は2トンとなり、小型車の重量ほどの水平力がラックにかかるということである。

この結果、ラックの水平振動が顕著になり、ラックを吊る細いロッドが左右に大きく曲げられ、ついに破断して、ラック全体が落ちてしまう経過を、我々は実物の振動実験により確認した。このような事態を防ぐため、現在我々は、ラックシステムに小型のダンパーを取り付けて振動を減らす方法の検討を行っている。今のところ、ダンパーによる振動低減は確認できたが、上記の2Gを0.5Gくらいに落とすことを目標としており、それには至っていない。建物の振動を抑えることも、勿論効果があり、それも含めて今後研究を進めていく。



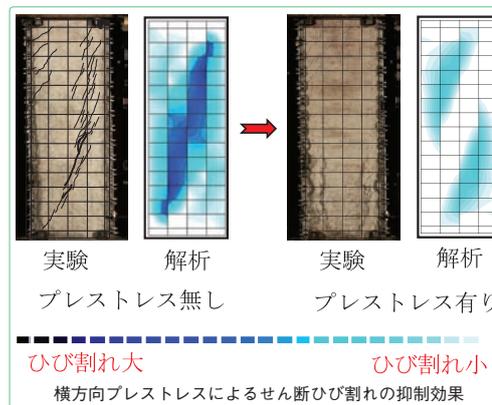
2011年東北大地震における配線ケーブルラックシステムの落下事故

ひび割れを追いかけて30年

准教授 篠原保二

約9年間、民間の企業でプラントの設計・建設業務に従事後、助手としてフロンティア材料研究所の前々身である工業材料研究所に戻ってから取り掛かった研究テーマは「コンクリートの破壊力学」である。大学院時代の鋼構造の火災時を対象とした高温クリープという極めて延性的な挙動から、連続体としての変形をほとんど伴わないコンクリートのひび割れという非常に脆性的な挙動に関する研究へと真逆の転換であった。しかしコンクリートで使用される材料の種類によって、ひび割れ挙動が大きく異なることに興味を持ち、顕微鏡やAEセンサーを使ってひび割れ挙動を追いかけて、7年間で学位論文をまとめることができた。その後、前々所長である林静雄先生とゼミをご一緒させて頂き、鉄筋コンクリート（RC）構造の勉強と研究に取り掛かることになる。RC部材の引張領域では鉄筋が引張力を負担し、引張強度を期待しないコンクリートには容易にひび割れが発生するが、圧縮領域にも割れひび割れが生じる。これら多様なひび割れ性状に基づいてRC部材の非線形挙動や破壊メカニズムを考察することが研究の柱となった。最近では鉄筋腐食によるRC建造物の経年劣化や繊維補強による耐衝撃性の向上など、また材料分野に戻っているが、やはりひび割れ性状に基づいて研究を構築している。

約30年間、ひび割れの研究を支えて頂いた研究所と研究室の皆様にご心より感謝致します。



受賞

受賞者	受賞名	受賞年日	認定団体	受賞内容
山田 哲	日本建築学会賞(論文)	平成28年5月30日	日本建築学会	鋼部材の終局挙動説明と鋼構造剛接骨組の終局耐震性能評価
細野 秀雄 神谷 利夫	日本セラミックス大賞	平成28年6月3日 (授賞式)	日本セラミックス協会	無機電子機能材料の創出と応用に関する研究

ワークショップ・研究会

開催日	開催名	開催場所	対応教員・主催等
平成28年6月29日	「多元秩序制御による熱・体積機能の開拓」 第2回研究会 フォノンと熱・体積機能	R3棟1階 会議室	東 正樹
平成28年7月8日	2016年 日中韓一高層建築フォーラム(共同利用研究)	大岡山キャンパス 西9号館・デジタル 多目的ホール	山田 哲
平成28年8月2日～4日	3rd Joint Workshop on Building/Civil Engineering between Tongji & Tokyo Tech (共同利用研究)	すずかけ台キャンパス J2棟20階 中会議室	山田 哲
平成28年8月31日	「多元秩序制御による熱・体積機能の開拓」 第4回研究会 電荷・軌道と熱・体積機能	R3棟1階 会議室	東 正樹
平成28年9月22日～24日	バルクセラミックスの信頼性に関するワークショップ(共同利用研究)	かんぼの宿 岐阜羽島	若井 史博

人事異動(平成28年4月～)

異動日	氏名	区分	新所属	旧所属
平成28年5月1日	奥部 真樹	退職	東北大学 准教授	材料機能設計部門 助教
平成28年10月1日	北條 元	退職	九州大学 准教授	未踏材料開発部門 助教

フロンティア材料研究所 NEWS LETTER No.2

発行日 平成28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 <http://www.msl.titech.ac.jp>