

Institute of Innovative Research,
Tokyo Institute of Technology

Laboratory for Materials & Structures

News Letter

No.4 October 2017

CONTENTS

フロンティア研・ナウ：

固体中電子の隠れた超機能の開拓を目指して 2

研究の展望：

室温での電場印加磁化反転を目指して 3

フロンティア材料研究所 学術賞：

熱マネジメントのためのセラミックス材料開発 4

ビスマス系層状ラッシュバ物質 BiTeX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) における圧力誘起
トポロジカル相転移の研究 4

結晶データベースと第一原理計算に基づいた新規酸化物の探索 5

損傷位置保証型鉄筋コンクリート骨組への座屈拘束ブレースの適用に
関する研究 5

研究の周辺：

異なる分子を同時に活性化できる触媒の開発 6

水平2方向外力を受ける免震構造用U字形鋼材ダンパーの損傷評価法 6

学術賞、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

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

固体中電子の隠れた超機能の開拓を目指して

准教授 笹川 崇男

新しい原理で動作する電子デバイスの実現を目指して、物質そのものに備わっている超電子機能の追求を我々のグループでは行っています。固体中の電子は、構成元素や結晶構造の影響を受けて、現在のシリコン技術で扱われているありふれたフェルミ粒子から姿を変え、様々な機能に結び付く新しい量子状態に変化できる可能性を持っています。例えば超伝導を引き起こす電子対としてのボーズ粒子や、質量ゼロで高速に動き回るディラック粒子、右巻きと左巻きというカイラル性に起因した量子力学的効果をもつワイル粒子、粒子（電子）と反粒子（正孔）との重ね合わせ状態として量子コンピュータへの利用が理論提言されているマヨラナ粒子などがあります。それらの舞台としての高温超伝導体やナノテク新素材、そしてトポロジカル絶縁体・トポロジカル半金属・トポロジカル超伝導体などを対象として、凄い電子機能をもつ物質を創製すること、それら革新的機能を自在に操ること、そして背景メカニズムを理解することの全てについて、我々のグループは欲張りに挑戦してきました。

自慢の一つは、研究対象とする固体物質を、全て純良大型な単結晶として合成していることです。世界で我々しか単結晶化に成功していない物質や、新化合物にも関わらず初めから単結晶化に成功している物質なども多数あります。これらの単結晶試料を用いることで、異方性がある場合や中身と表面で異なる場合などの電子物性を精密に解明することに取り組んでいます。そして、共同研究ネットワークを最大限に活用して、電子構造の詳細について運動量空間・実空間・時間変化・スピン方向依存性に至るまでを直接に観察することにより、電子物性を発現させている背景メカニズムの解明にも挑戦しています。今では珍しくなくなりましたが、自ら第一原理電子状態計算を行うことにより、観察した電子構造を理解することや、そこから発現する電子物性を考察することを10年以上前から始めていたことも自慢です。この第一原理計算は、経験や実験データに頼らない新物質・新物性の開拓にも活用しています。特にトポロジカル電子物質の開拓は計算科学の力なしではなしえない分野です

が、理論計算を自ら行って物質の選定や設計を行った上で、試料を単結晶として開発している我々のような単独研究室は世界でも類を見ないと自負しています。このような研究アプローチで蒔いてきた種は実りの時を迎えており、2015年と2016年の2年間でNature 姉妹紙に6報の論文が掲載されました。新聞等でも2016年だけで5回報道されましたが、自慢の結晶たちと共に、自身の顔を全国紙に晒されてしまう顛末に至ったことには気恥ずかしい思いも感じています（図）。

今後も、物質科学研究によってエレクトロニクス革命を引き起こすことを目指して、固体中の電子が持つ隠れた超機能の追求を引き続き行っていく予定です。従来の延長線上にはない、新世代を担う電子機能材料の開発が目標であり、特にトポロジカル量子コンピュータを実現するための革新的素材であるトポロジカル超伝導体の創製に力を注いでいきます。量子情報技術という、物質科学とは一見して縁遠い分野にあえて挑戦することにより、モノづくり日本の底力を新たな切り口から世界に見せつけることが密かな野望です。魅力にあふれた超伝導とトポロジカル電子相の研究テーマで学生さんたちを鼓舞することにより、彼らとともに大きなホームランの一発を狙ってゆきたいと思っています。



室温での電場印加磁化反転を目指して

教授 東 正樹

現在の高度情報化社会は、磁気メモリであるハードディスクドライブに蓄えられた大量のデータに支えられています。一方で、電子マネーのFeliCaには強誘電体メモリが使われています。両者の性質を合わせ持つ強磁性強誘電体はマルチフェイクス材料と呼ばれ、ここ15年ほど活発に研究されてきました。磁気メモリの書き込みにはコイルに電流を流して磁場を発生することが必要で、大きな消費電力を避けられません。電場で強誘電分極を反転させることで、磁化も反転できるような材料が見つければ、電場書き込み・磁化読み込みの、超低消費電力メモリにつながると期待されます。高温超伝導体フィーバーの後、低次元磁性体やマンガン酸化物の巨大磁気抵抗効果に取り組んでいた研究者が、こぞってマルチフェロイクス材料の研究に参入したため、口の悪い人は「マルチフェロは失業対策」などと言いますが、明確な出口があるのは魅力です。

我々は、室温で強誘電性と反強磁性を合わせ持つピスマスフェライト (BiFeO_3) の研究に取り組んできました。元々は、チタン酸鉛 (PbTiO_3) 型構造を持つ BiCoO_3 との固溶体、 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ にすることで結晶構造を変化させ、圧電性を向上させよう、という目的でしたが、コバルトの濃度が低い領域では、 BiFeO_3 の結晶構造はそのままに、スピンの並び方が変わること気づいたのです。 BiFeO_3 のスピン構造は、隣り合うスピンが反平行に並び、G型反強磁性秩序です。次近接のスピン同士は平行に並びますが、隣に進むに従い、少しずつ傾きが変化していく、サイクロイド型と呼ばれる変調構造が重畳しています。スピンの向きは62nm進むと一周しますから、磁化の和(自発磁化)はゼロです。鉄を10%程コバルトで置換するとサイクロイド変調が消失し、代わりに隣り合うスピン同士が交互に少し傾く傾角構造を取るようになります。今度はスピンと直交する方向にベクトル和の成分が残るので、自発磁化が出現します。しかも磁化の方向は電気分極と直交するので、上手に分極を反転すれば磁化も反転すると期待できます。レーザーアブレーション法で作製した薄膜試料を用い、確かに室温で強磁性と強誘電性が共存することを確認する事ができました。また、薄膜の方位を工夫すると、プローブ顕微鏡を用いて電場を印加することで、磁化を反転できる、という予備的な結果も得ています。デバイス化に近づけるか、正念場です。

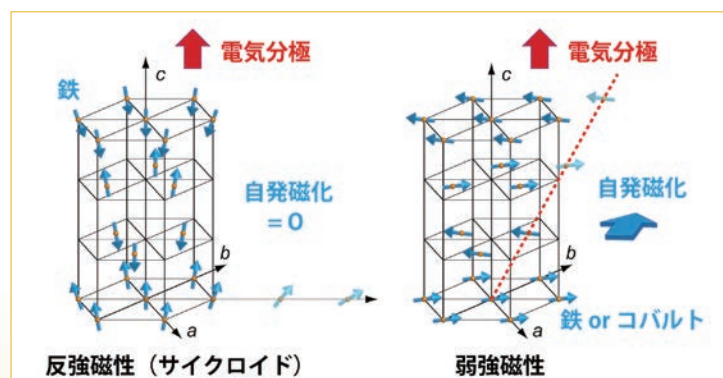


図1 BiFeO_3 (左) と $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ (右) の磁気構造の模式図。 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ ではスピンの傾斜しているため、磁化は打ち消し合わずに自発磁化が現れる。

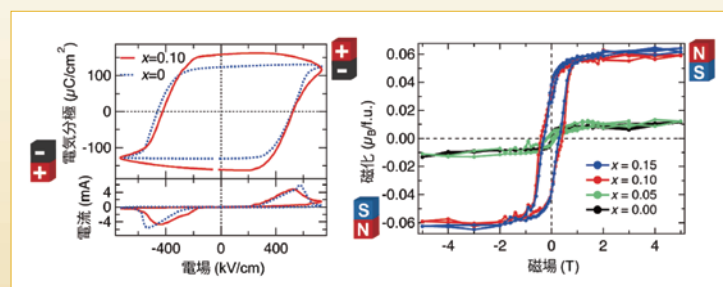


図2 $\text{BiFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ の室温での電気分極 (左) および磁化 (右)。

研究業績部門：

熱マネジメントのためのセラミックス材料開発

名古屋大学 大学院工学研究科 応用物理学専攻 教授 竹中 康司

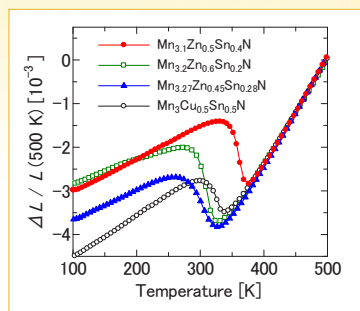


図1 Mn₃AN系巨大負熱膨張材料の線熱膨張 (基準温度：500 K)。

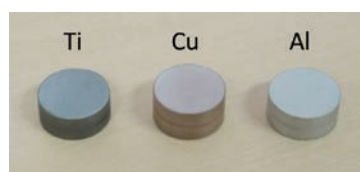


図2 Mn₃AN系巨大負熱膨張材料を熱膨張抑制剤として含む金属複合材料。放電プラズマ焼結による。

環境負荷の低減や社会の持続的発展への関心から、熱の有効利用やマネジメントに対する要求が、かつてないほど高まっている。なかでも、熱膨張制御はその中核的技術の一つとして、とりわけ産業界から強い要求がある。そのため、「温めると縮む」負熱膨張材料に高い関心が集まっている。しかしながら、 β -ユークリタイト (LiAlSiO_4) に代表される従来材料は、線膨張係数 α がたかだか -10 ppm/K であり、アルミニウム ($\alpha \sim 23 \text{ ppm/K}$) や樹脂 ($\alpha \sim$ 数十 ppm/K) といった多様な材料の熱膨張制御には不十分であった。そこで、相転移に際して低温相で体積が大きくなる物質群に着目し、構成元素一部置換等により、巨大な負熱膨張を実現した。逆ペロフスカイト型マンガ窒化物 Mn_3AN (A: 遷移金属、半導体元素) では $\alpha = -30 \text{ ppm/K}$ (図1)、層状ルテニウム酸化物では $\alpha = -115 \text{ ppm/K}$ に達している。また、これらの負熱膨張材料を金属や樹脂と複合化する技術の開発も行ってきた (図2)。今後、精密光学機器や電子デバイスなど幅広い分野での利用が見込まれる。さらに、マンガ窒化物の磁性を圧力で制御することにより、磁気体積効果に伴う大きな熱量変化を圧力熱量効果として取り出すことにも成功した。新たな固体冷凍材料の開発につながる成果として期待されている。

研究奨励部門：

ビスマス系層状ラッシュバ物質 BiTeX ($X=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) における圧力誘起トポロジカル相転移の研究

新潟大学 研究推進機構 助教 大村 彩子

ビスマス系層状ラッシュバ物質 BiTeBr は空間反転対称性のない結晶構造をもつ極性半導体として知られる (図1)。本研究では、圧力 $P_c = 3 \text{ GPa}$ (1 GPa $\sim$ 1 万気圧) における BiTeBr の圧力誘起トポロジカル相転移—自明な半導体から非自明なトポロジカル絶縁体への転移—を明確に示すことに成功した。本相転移では、バンドギャップ (E_g) の開閉と構成元素の p_z 軌道間のバンド反転が必要条件として理論予測されていた。本研究では、まず X 線回折で構造パラメータの圧力変化を取得し、結晶構造の軸比 c/a が $2.5 - 3 \text{ GPa}$ で最小となることを見出した。次に、バンド計算から E_g の開閉が 3 GPa ($=P_c$) で生じること (図2)、またウィルソンループ解析により P_c 以上の高压相がトポロジカルに非自明であることを初めて示した。一方、物性的には、軸比 c/a が最小となるとき、電気抵抗率の圧力変化に異常な振る舞いがみられ、さらに P_c を境に金属的な伝導が半導体的に変化することを見出した。軸比 c/a の極小は結晶構造が積層方向 (c 軸方向) に最も歪むことを意味しており、このことが p_z 軌道間のバンド反転、つまりトポロジカル相転移を引き起こしていると結論付けられた。

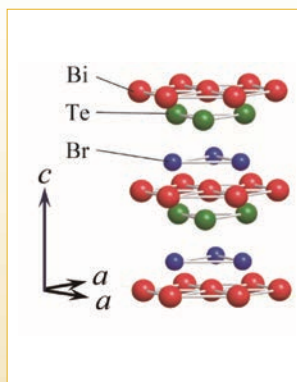


図1 BiTeBr の結晶構造

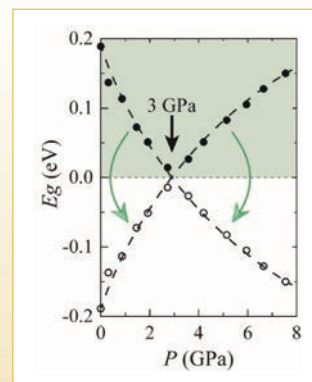
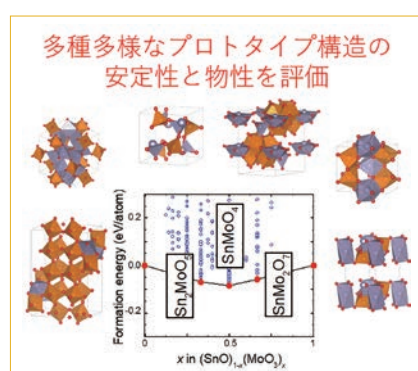


図2 E_g の圧力変化及び P_c の見解

結晶データベースと第一原理計算に基づいた
新規酸化物の探索

京都大学 大学院工学研究科 助教 林 博之

太陽光の大部分を占める可視光に対して活性を示す光触媒は現在精力的に探索されている。近年、特に高い光触媒能が報告されている化合物として、 ns^2 電子配置をとる Bi (III) や Sn (II) の複合酸化物があげられる。本研究では Sn (II) に注目し、周期表の 4A (Ti, Zr, Hf)、5A (V, Nb, Ta)、6A (Cr, Mo, W) の各元素との擬二元系酸化物 ($\text{SnO}-\text{MO}_{q/2}$) において約 3500 の既知および仮想的な酸化物を無機結晶構造データベース (ICSD) にあるブ

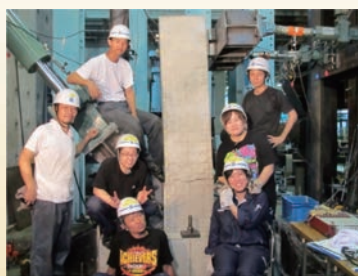


ロトタイプ構造を用いて作成し、系統的な第一原理計算を行った。熱力学的な安定性とバンドギャップおよびバンド端準位により合成候補のスクリーニングを行った結果、7 個の酸化物が有望な光触媒候補として予測された。また、予測した未知酸化物の β - SnMoO_4 を実際に合成し、メチレンブルーの分解実験による光触媒能を評価したところ、高性能の光触媒材料として知られている BiVO_4 や SnWO_4 と同程度の性能を有することがわかった。本手法のように、多種多様な未知化合物まで含めて熱力学的安定性や物性を第一原理計算で評価する材料探索は、今後光触媒分野に限らず、汎用的・効率的な材料開発技術としての重要性を大きく増すものと期待される。

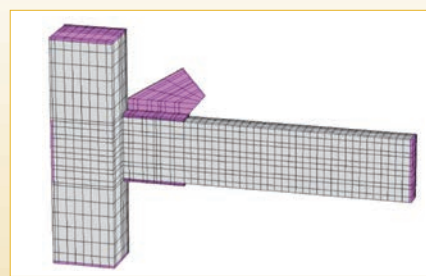
損傷位置保証型鉄筋コンクリート骨組への
座屈拘束ブレースの適用に関する研究

千葉大学 大学院工学研究院 助教 毎田 悠承

本研究は鉄筋コンクリート（以下、RC）造建築物の耐震安全性向上を目的として、RC 梁に制振ダンパーである座屈拘束ブレース（以下、BRB）を取り付けるための接合方法を提案し、主として梁の降伏位置を梁端から遠ざけるヒンジリロケーション（以下、HR）技術に着目した実験と有限要素解析を行い、その力学挙動を把握したものである。まず、2 種の BRB 接合方法に HR の有無を組み合わせたものをパラメータとした実験を行った。実験の結果、いずれの接合方法においても BRB は梁より早期にエネルギー吸収を開始し、有効に機能させることができた。また、梁主筋のひずみ分布から HR が設計通りに行えることが確認できた。さらに BRB 接合部挙動から HR を施すことで BRB 接合部の変形を抑えられることを示した。最後に、有限要素解析モデルを用いたパラメトリックスタディを行い、梁主筋の HR 断面位置での先行降伏を保証し、大変形域まで柱面位置を弾性範囲に保つとともに、BRB 接合部の損傷を抑制するために必要な、BRB 軸力を考慮した HR 曲げ終局強度比を示した。HR を施すことで BRB 接合部の損傷を抑えられ、BRB をより有効に機能させることができるため、実構造物への普及を期待する。



実験時の記念撮影



有限要素解析モデル

研究の周辺

異なる分子を同時に活性化できる触媒の開発

准教授 鎌田 慶 吾

複数の触媒活性点による分子の同時活性化は、高い触媒活性や特異的な選択性の発現に寄与する。中でも、相反する性質をもつ酸点と塩基点が近接した位置に存在する酸塩基触媒は、高原子効率な官能基変換、ワンポット合成反、不斉合成など広範な反応に応用されている。最近、我々のグループは、希土類オルトリン酸塩が求核剤と求電子剤の両方に作用することを見いだした (Chem. Sci. 2017, 8, 3146.)。水熱法により合成した単斜晶 CePO_4 触媒が、従来の酸塩基触媒とは大きく異なり、糖由来化合物である 5-ヒドロキシメチルフルフラールの高官能基選択的アセタール化反応に有効である (右図参照)。反応機構の検討から、 CePO_4 上の均質な Lewis 酸点 (Ce^{3+}) と弱い塩基点 (PO_4^{3-}) がそれぞれ HMF とメタノールと相互作用する二元機能触媒として機能し、高効率かつ官能基選択的なアセタール化反応を達成したと考えている。本アプローチが、求電子剤および求核剤の温和な条件下での非解離活性化を経由した「高効率な不均一系触媒反応の開発」を可能とする新しい設計指針になることを期待する。

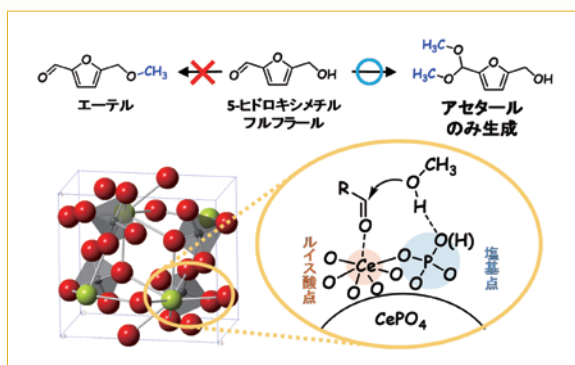


図 CePO_4 触媒による分子同時活性化を利用した高効率アセタール化反応

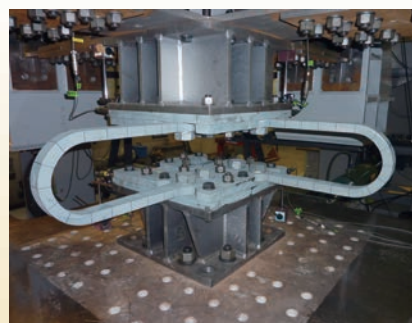
水平 2 方向外力を受ける 免震構造用 U 字形鋼材ダンパーの損傷評価法

第 18 回日本免震構造協会賞 (技術賞) 受賞

准教授 吉 敷 祥 一

一般的な免震構造は、薄いゴムと鋼板を交互に幾層にも重ね合わせて製作される積層ゴムアイソレーターにより支持されている。積層ゴムアイソレーターは、薄いゴムが鋼板により広がり拘束される『漏れない水』の原理によって建物重量を支持し、それと同時に水平方向の柔らかさによって地震時の揺れ軽減を実現する。この柔らかい動きに揺れを静める減衰効果を加えるのが、U 字形鋼材ダンパーの役割である。

免震構造は、地盤と建物をつなぐ免震層がアイソレーターとダンパーのみで構成されるため、一般の耐震構造と比べて抵抗機構が明瞭であり、『部材性能の組み合わせ』による目標性能の達成も比較的容易である。しかし、換言すれば、免震効果という利点の享受には、個々の『部材性能の把握』が重要となる。我々の研究グループでは、従来の性能検証が水平 1 方向変形のみにより行われてきたことを問題視し、実地震時に生じる水平 2 方向の変形に対する U 字形鋼材ダンパーの性能を把握し、その評価手法を構築した。これらは、2009 年に設置した多自由度載荷装置を活用した実験研究の貢献が大きく、現在も全国共同利用研究をはじめ、様々な耐震部材の水平 2 方向変形下における力学挙動の解明を精力的に進めている。今回の受賞を励みに、安全・安心な社会の実現に向けて耐震技術の発展を加速させていきたい。



免震構造用 U 字形鋼材ダンパーの水平 2 方向載荷実験

学術賞、受賞、国際会議・ワークショップ等、人事異動

平成 29 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。平成 29 年度は 4 名が選考されました。

受賞者	受賞部門	受賞内容
名古屋大学 大学院工学研究科 教授 竹中 康司	研究業績部門	熱マネジメントのためのセラミックス材料開発
新潟大学 研究推進機構 助教 大村 彩子	研究奨励部門	ピスマス系層状ラッシュバ物質 BiTeX (X = Cl, Br, I) における圧力誘起トポロジカル相転移の研究
京都大学 大学院工学研究科 助教 林 博之	研究奨励部門	結晶データベースと第一原理計算に基づいた新規酸化物の探索
千葉大学 大学院工学研究院 助教 毎田 悠承	研究奨励部門	損傷位置保証型鉄筋コンクリート骨組への座屈拘束プレースの適用に関する研究



左から毎田氏、竹中氏、神谷所長、大村氏、林氏

受賞

受賞者	受賞名	受賞年日	認定団体	受賞内容
鎌田 慶吾	東工大挑戦的研究賞 学長特別賞	2017年7月6日	東京工業大学	高難度反応実現のための複合酸化物触媒の創製
山田 哲 吉敷 祥一	第18回日本免震構造協会賞 技術賞	2017年6月26日	日本免震構造協会	水平 2 方向外力を受ける免震構造用 U 字形鋼材ダンパーの損傷評価法

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
2017年9月9日	卓越した機能発現を目指したセラミックプロセッシングに関するワークショップ (共同利用研究)	大岡山キャンパス	神谷 利夫
2017年9月7日～9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)	ハートピア熱海	若井 史博
2017年8月1日～3日	The Tenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC-10)	メルパルク横浜	フロンティア材料研究所 物質・材料研究機構 (NIMS)
2017年7月10日	【セミナー】局所構造と負熱膨張	すずかけ台キャンパス	フロンティア材料研究所

人事異動 (平成 29 年 4 月～)

異動日	氏名	区分	新所属	旧所属
2017年6月1日	篠田 豊	採用	融合機能応用領域 特任助教	
2017年9月30日	寒野 善博	退職	東京大学大学院情報理工学系研究科 附属情報理工学教育研究センター 教授	構造機能設計領域 准教授

フロンティア材料研究所 NEWS LETTER No.4

発 行 日 平成29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>