

Materials & Structures Laboratory

News Letter

October 1 2014

No.33

CONTENTS

応セラ研ナウ： JST ACCEL プロジェクト 「エレクトライドの物質科学と応用展開」	1
研究の展望：サブテナノデバイス	2
研究の周辺： 建築の鉄筋コンクリート分野における大型実験について	3
応用セラミックス研究所 学術賞受賞者： 高純度非晶質および結晶性シリカにおける欠陥反応の評価 動的繰り返し荷重下における構造用鋼材の耐力上昇への歪速度の 影響	4
トピックス：秩序構造を持つ新しいペロブスカイト超伝導体	5
国際会議：STAC8 開催報告	5
大型・小型ディスプレイ設置 受賞、ワークショップ・国際会議、人事異動	6

応セラ研ナウ:

JST ACCEL プロジェクト 「エレクトライドの物質科学と応用展開」

教授 細野 秀雄

エレクトライド(電子化物)は、電子が陰イオンとして機能する物質で、James Dye によって1983年に初めて合成された。Dyeは、液体アンモニアに金属ナトリウムを溶かし生じる鮮青色に魅せられ、その起源である「溶媒和電子」の結晶を合成したいと考えた。そこで、環状エーテル分子がナトリウムイオンを強く包接する性質に着目し、その錯イオンの充填の隙間に電子を占有させることで、結晶化に成功した。エレクトライドは斬新な概念であったため関心を集めたが、熱的・化学的に安定なため物性測定が困難であり、研究の進捗が遅れていた。アルミナセメントの構成成分 $12\text{CaO}\cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C12A7)は、筆者のマスコット物質の一つだが、これを使って2003年に室温・空气中で安定なエレクトライドを創り、それが金属的伝導を示し、低温では超伝導体に転移することを明らかにした。最もユニークな物性は、仕事関数が金属カリウムに匹敵するほど小さいにもかかわらず、素手で触っても大丈夫なほどの化学的安定性を兼ね備えていることである。この特徴を活かせる展開を模索してきたが、最も強固な結合の窒素分子の開裂を必要とするアンモニア合成触媒は、本丸の目標であった。上手くいかないのは表面がダメだからという常套の言い訳をつぶすために、単結晶の表面を超高真空中で作製し、STMで再現性良くバルクと同じ構造が表れる条件を見出すことに3年を要した。この困難を克服できたのは研究室の戸田喜丈君と材料物理専攻の平山博之先生のお蔭である。これで上手くいかないはずがないと信じて開始した。パートナーをお願いした原亨和先生と北野政明さんのお蔭で、将来に希望が持てそうな結果を公表でき、緊急シンポには想定を超えた多くの企業の方が集まった。この成果が、ACCELの第一号課題として研究構想が選定された主因の一つであろう。

また、物質科学としても、この数年の間に興味深い発見が相次いで得られている。まず、C12A7エレクトライドは高温で融けている状態でも金属的な伝導を示し、安定な溶媒和電子が存在できることを見出した。また、それを急冷すると半導体のエレクトライドガラスが得られた。コンセプトとして、アニオン電子がケージではなく正の電荷をもつ層の間に存在する2次元エレクトライドと見做せる物質も考えられるが、実際に Ca_2N という既知物質がそれに相当することが分かった。異種の半導体の界面で存在する2次元電子ガス(2DEG)のバルク結晶と見做せるので、いろいろ興味深い電子物性が期待できる。

物質・材料の研究で最も面白いのは、基礎と応用が分化する前のフェーズだと私は感じている。エレクトライドの研究は、まさにそれに相当している。物質のコンセプトのジャンプが全く新しい応用展開に繋がり(図2)、そこからさらに違った物質と応用の世界が広がるはずだ。



図1. James Dye 博士と英国王立協会の Sir Humphry Davy (溶媒和電子の発見者)の肖像画の前にて

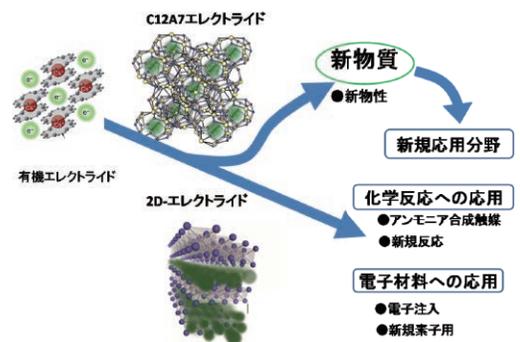


図2. 本プロジェクトの概要図

研究の展望： サブテナノデバイス

教授 真島 豊

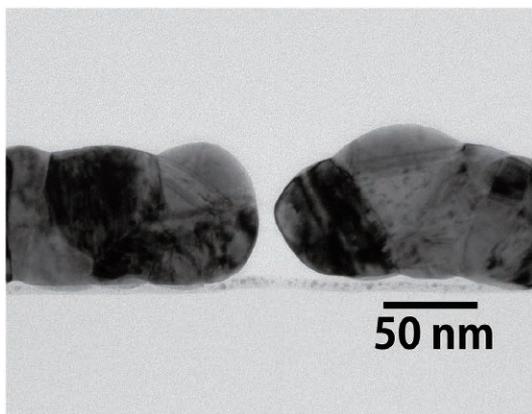


図1. 無電解金メッキにより作製した金ナノギャップ電極の断面TEM像

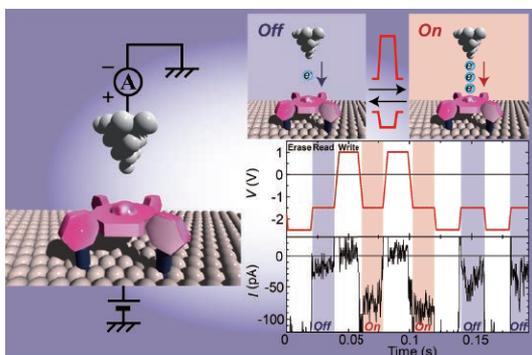


図2. STS測定により見出したポルフィリン分子の常温単分子スイッチ特性

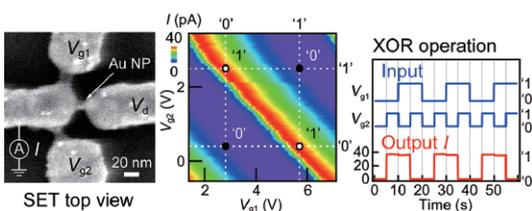


図3. 2入力単電子トランジスタにおける排他的論理和回路動作

ナノデバイスのパターンサイズは、2020年代には10nm以下のサブテナノ領域となる。サブテナノのパターンを構築するために、波長13.5nmの極紫外線を用いるリソグラフィ (EUV)、モールドを押しつけてパターンを形成するナノインプリント、自己組織化リソグラフィ (DSA) などの検討が進められている。これらの製造手法開発と平行して、サブテナノスケールであるが故に発現する機能を有し、新しいイノベーションを創出する新規デバイスとして「サブテナノデバイス」を創出することが求められている。デバイスの機能を発現する部位の大きさがサブテナノとなると単一分子やナノ粒子の大きさに相当ようになり、分子の機能や量子効果を積極的に利用できるようになるため、分子デバイスや単電子トランジスタは、サブテナノデバイスの有望な候補である。

ギャップ長を数nmに制御したナノギャップ電極は、サブテナノデバイスを構築するためのプラットフォームである。我々は、金の無電解金メッキを電極表面に行うことにより、ギャップ長をサブテナノスケールに狭めたナノギャップ電極を作製する手法の開発に取り組んでいる。ギャップ長がサブテナノスケールとなると、金イオンの拡散律速によりギャップ間の無電解メッキの成長速度は著しく低下する。断面TEM写真に示すような、表面が平滑で、結晶性のある、ギャップ長5nm以下のナノギャップ電極を90%の収率で1度に作製する技術を我々は確立してきた。

ナノギャップ電極間に導入する分子や金属ナノ粒子の電子物性や機能を明らかにすることを目的として、我々は単分子や金属ナノ粒子の走査型トンネル顕微鏡 (STM) 像を観察し、走査トンネル分光 (STS) 測定を行っている。STM観察とSTS測定を組み合わせると、ポルフィリン分子が、常温で単一分子スイッチとして機能することが分かる。

化学合成した金ナノ粒子を、電極表面への化学吸着を可能とするアンカー分子を用いてゲート電極付きナノギャップ電極間に導入すると単電子トランジスタになる。単電子島のオフセットチャージを複数のゲート電極により制御することにより、多入力の論理演算を1つの単電子トランジスタで行うことが可能である。

サブテナノデバイスでは、その小さなサイズ故にデバイス構造とデバイス機能の関係を明らかにすることが喫緊の課題となっている。我々は現在、無電解メッキによるナノギャップ作製技術をさらに高め、STM/STSを用いて分子およびナノ粒子における新しい機能を開拓し、これら2つの成果を基盤としてサブテナノデバイスにおける機能を実現することにより、2020年代のエレクトロニクス産業に資する、桁違いの性能を有するサブテナノデバイスを創成することを目指している。

研究の周辺： 建築の鉄筋コンクリート分野における 大型実験について

教授 河野 進

私は、年間を通して比較的たくさんの建築関係の構造実験をする。しかも、鉄筋コンクリート（RC）を主な研究対象として、試験体を「作る・壊す・捨てる」ということを毎年繰り返している。研究は「壊す」ところが対象で、「作る・捨てる」はほぼおまけであるが、どちらかというとおまけにほとんどの時間とお金をかけている。しかも、おなじ建築構造系の中でも、鉄骨造や木造に比べて、RC造はよりおまけにかけられる時間と労力が多い気がする。何故だろうと、考えてみた。

私にとっては、地震に対して建物ができるべく傷むことなく安全にふるまうようにするための「耐震工学」が主な研究テーマである。最近の耐震工学では、仮説に基づいた数値モデルをコンピューター上で作り、そのモデルの妥当性を検証するために実験を行うのが主流である。つまり、数値モデルと実験を組み合わせて、高価な実験の手間や経費を少なくし、より効率的に高精度な物理ルールを導く。この重要な実験部分を、当研究室でやっていることになっている。

RC造建物では、試験体を実寸より小さくしすぎると、実物より強くなってしまいう「寸法効果」が現れる。寸法効果がどれほどのものか定式化されていれば、小型試験体を使った実験結果を実大寸法に補正すればいいのだが、寸法効果はRC分野でまだ解決されていない課題である。そこで、なるべく実物に近い大きさと実験することになる。大きくなると、「作る・壊す・捨てる」が何かと大変だが、「寸法効果」の謎が解けない限り、研究者の習性としてできるだけ大きな試験体を作ってしまう。

RC造は、非線形弾塑性体のコンクリートと、ほぼ弾塑性体の鉄筋を組み合わせた複合体であり、通常の実験では沢山の歪ゲージを鉄筋に貼る。1年間に使用する歪ゲージは数千枚となり、私は業者のお得意さんのようである。これ以外にも、鉄筋を曲げたり組んだり、コンクリートを打設したりする。作業は、秘書以外の研究室構成員に分担して貰うが、いろいろな理由で試験体を作れない鉄骨造や木造の研究と比べると、はるかに作業量が多くなってしまふ。

以上、なぜ土日でも家にいないのかの言い訳を家族に伝えるために書いたような内容になってしまった。他の研究者がなかなかできない実験を、東工大の研究者としてやることは楽しいし充実感もあるが、先生としても親としても実はいろいろ大変なのである。そこで、これからも研究室の努力の結晶を世の中に送り出すことで社会に役立つよう努める所存である。



写真1. 柱実験（協力：PS三菱）

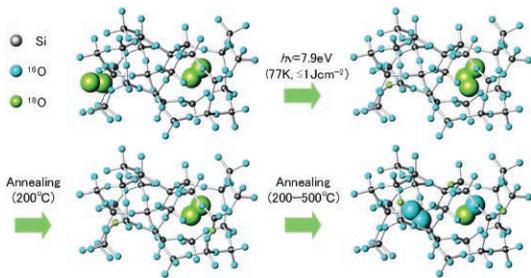


写真2. 実大4層実験（協力：防災科学研究所）

応用セラミックス研究所 学術賞受賞者 研究奨励部門:

高純度非晶質および結晶性シリカにおける欠陥反応の評価

首都大学東京 大学院都市環境科学研究科 分子応用化学域
准教授 梶原 浩一



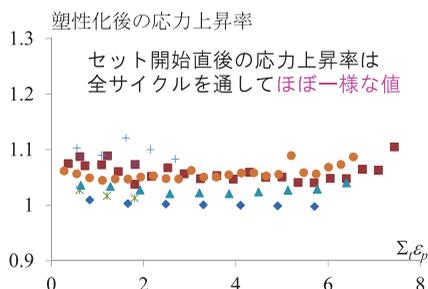
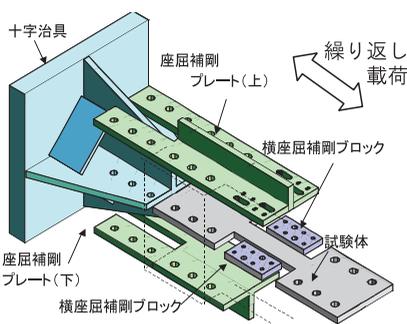
シリカ (SiO_2) は透明性、放射線や強い光に対する照射耐性、機械的強度、化学的安定性などに優れており、光通信や光リソグラフィ用の光学材料として多用されていますが、その透明性は点欠陥(色中心)の存在に大きく影響されます。他方、軽元素の単純酸化物でシンプルな構造をもつことに加え、非晶質(シリカガラス)・結晶(α -石英)ともに入しやすいため、欠陥過程の基礎研究におけるモデル化合物のひとつと位置付けられており、実験・理論研究も数多く行われてきました。

近年、材料の高純度化が進むにつれて、不純物によらない真性欠陥過程に関する関心が高まっています。本研究では、試料の選択や測定法を工夫することで、(1)高純度非晶質シリカでの主な真性欠陥過程はSi-O-Si結合から酸素がはずれるFrenkel過程であり、従来重視されてきたSi-O結合の切断によるダングリングボンド対の生成は副過程であること、(2)結晶性シリカでも不純物によらないFrenkel過程が進行し、その効率は原子配列の不規則な非晶質シリカより~1桁小さいこと、(3)格子間酸素分子を含浸した非晶質シリカに真空紫外光を照射するとすみやかに格子-格子間酸素交換が進むこと、(4)非晶質シリカ中に生成された格子間酸素原子の拡散機構には、Si-O網目と相互作用しない拡散とパーオキシ(Si-O-O-Si)結合としての拡散の二通りがあること(右図)など、シリカにおける真性欠陥過程に関する多くの新しい知見を得ました。これらの知見は、シリカ系光学材料の特性向上に加え、集積回路のシリカ絶縁膜の酸化機構やシリカ系触媒の反応機構の解明などにも利用できることが期待されます。

研究奨励部門:

動的繰り返し荷重下における構造用鋼材の耐力上昇への歪速度の影響

千葉大学大学院工学研究科 建築・都市科学専攻 建築学コース
助教 島田 侑子



鋼材の応力上昇率は歪速度依存成分(初期降伏点)と、塑性歪(熱)依存成分が独立

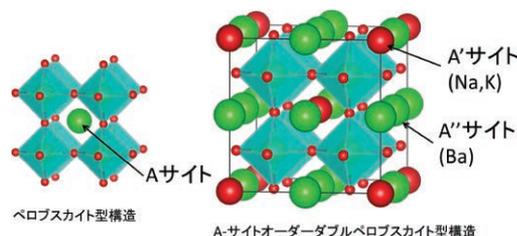
動的荷重下で歪速度の上昇に伴い鋼材の耐力が上昇する現象は古くから知られており、塑性加工など機械分野を中心に単調荷重が作用した場合については過去多くの実験研究が行われてきたが、地震荷重のような動的繰り返し荷重が作用した場合についての検討は僅かであった。本研究は、中低層鉄骨造建物において一般的に使用される構造用鋼材を対象に、建物の塑性化部位が大地震時に受ける歪速度を検討範囲とした繰返し高速荷重実験を行い、歪速度が鋼材の繰返し履歴特性に与える影響を検討した。これまで鋼材が塑性化する際、塑性仕事が熱に変換されて温度上昇に伴う耐力低下も生じるため、歪速度だけでなく温度も変数とした耐力式の構築などが試みられていたが、本研究により、荷重のインターバルによって生じた温度変化の影響を受けない条件下であれば、温度と歪速度は独立した因子として扱うことができ、鋼材の応力上昇率の実用的な実験式は、歪速度で表される初期降伏点の上昇率と、荷重開始からの累積塑性相対歪で表される繰返し挙動の応力上昇率の変動率との積で表されることが示された。このことは鋼材の動的荷重下における履歴挙動を解明し、構造物の地震時挙動の予測精度を上げるために大きく寄与するものである。

トピックス： 秩序構造を持つ新しいペロブスカイト超伝導体

教授 東 正樹

ABO₃の組成式で表されるペロブスカイト酸化物は、強誘電性、圧電性、電気伝導、イオン伝導、超伝導、磁気抵抗効果など、様々な有用な性質を示します。こうした機能を担うのはBサイトに位置する遷移金属やビスマス・鉛で、Aサイトのアルカリ・アルカリ土類元素や希土類元素は、結晶構造や遷移金属の価数を調整する役割を担っています。ところが最近、このAサイトにも遷移金属が配置した、Aサイト秩序型ダブルペロブスカイトA'A''B₄O₁₂と呼ばれる化合物群が次々と合成されて注目を集めています。ここではA'とBの両方に電荷やスピンの自由度を持つ遷移金属が位置するため、それらの間の相関による複雑な磁性や電荷の移動等が起こるといいうわけです。こうした機構により、磁気抵抗効果、重い電子的振る舞い、負の熱膨張等の機能が見つかってきました。しかしながら、超伝導を示すAサイト秩序型ダブルペロブスカイトはこれまでありませんでした。

山梨大学の熊田教授が水熱法で合成したNa_{0.25}K_{0.45}Ba₃Bi₄O₁₂は、27Kの転移温度を持つ、初めてのAサイト秩序型ダブルペロブスカイト超伝導体です。幸運にもこの化合物の研究をお手伝いすることができました。今後組成や構造を最適化することで、更なる転移温度の上昇を実現したいと思います。



国際会議： STAC8開催報告

教授 神谷利夫

2014年6月25日～27日にメルパルク横浜において、第8回先進セラミックス国際会議 (STAC8—The Eighth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics) が開催された。STAC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年に応セラ研が開催して始めた。その後、無機材料工学科、応セラ研、物質・材料研究機構 (NIMS) がそれぞれ中心組織として開催し、今回のSTAC8は応セラ研が中心組織として企画した。招待講演27件、口頭発表50件、ポスター発表78件の計155件の論文発表があり、221名が参加した。STACの特徴として、毎回主催機関と重点領域が変わることが挙げられる。今回は特別セッションとして (1) ubiquitous element strategy for innovative materials, (2) computer-assisted materials design, modeling, theory, (3) cutting-edge glass/amorphous scienceを取り上げた。特別セッションを中心に、関連の強い2分野以上をジョイントセッションとし、異分野の研究者が相互のセッションに参加する工夫をした。ポスターセッションでは、25日に39件、26日に39件の発表があり、学生、若手研究者の中から、First Prize Poster Awardとして2件、Poster Awardとして4件が選ばれた。



● 大型・小型ディスプレイ設置

応用セラミックス研究所R3棟玄関ロビーに大型・小型ディスプレイを設置しました。
当研究所にお立寄りの際は、是非ご利用ください。



小型ディスプレイのタッチパネルで
教員や研究室の検索ができます。



大型ディスプレイでは研究所の紹介や研究成果、また
一年の活動の映像を常時流しています。

● 受賞

受賞者	受賞名	受賞年月	認定団体	受賞内容
原 亨和	第31回学術賞	平成26年3月 (表彰式)	日本化学会	環境適合性の高い不均一系酸触媒・アンモニア合成触媒の開拓
山田 哲	第15回日本免震構造協会賞 技術賞	平成26年6月 (表彰式)	日本免震構造協会	東北地方太平洋沖地震を経験した免震U型ダンパーの 残存疲労性能の調査及び残存疲労性能評価法の 確立
中島 清隆	東工大挑戦的研究賞	平成26年8月	東京工業大学	新規な水中機能触媒を用いた植物由来炭化水素から の必須化学品原料の環境低負荷合成
笠井 和彦	20周年記念功労賞	平成26年9月	日本免震構造協会	永年にわたり免震・制振構造の健全な普及推進のため 委員会委員長をつとめた功績
松田 和浩	Best Paper Award	平成26年9月	SEEBUS	Study on Dynamic Behavior of High-Rise Base-Isolated Building Based on Its Responses Recorded during The 2011 Tohoku-Oki Earthquake.

● ワークショップ・国際会議

会議名	開催日	開催場所	主催・共催等
The Eighth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC8)	平成26年 6月25日～ 6月27日	メルパルク横浜	主催：STAC8組織委員会 共催：応用セラミックス研究所 東工大工学部無機材料工学科 元素戦略研究センター (独)物質・材料研究機構
高速衝突と爆発事象における材料の動的応答に関する国際ワークショップ (共同利用研究)	平成26年 8月26日	東京工業大学 田町キャンパス キャンパスイノベーションセンター	主催：応用セラミックス研究所 共催：伊藤忠テクノソリューションズ(株)(CTC) 日本衝撃波研究会(SWRSJ) 熊本大学パルスパワー科学研究所 後援：宇宙航空研究開発機構(JAXA)

● 人事異動(平成26年4月～)

異動日	氏名	区分	新所属	旧所属
平成26年5月1日	山崎 義弘	配置換	大学院理工学研究科建築学専攻 助教	旧所属：材料融合システム部門 助教
平成26年6月1日～ 7月14日	Jinson Zhu		外国人客員教授	本務先：Nanjing University
平成26年7月15日～ 8月20日	Jianlin Shi		外国人客員教授	本務先：Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences
平成26年8月21日～ 11月20日	Petr Kostal		外国人客員准教授	本務先：University of Pardubice
平成26年9月1日	石田 孝徳	採用	材料融合システム部門 助教	

応セラ研 教員室

J 1 棟

東 教授 904室	中村 准教授 913室	9F
川路 教授 701室		7F
細野 教授 606室	若井 教授 612室	6F
神谷 教授 615室		
笹川 准教授 503室	佐々木 教授 508室	5F

J 2 棟

J 3 棟

伊藤 教授 J2-703室	山田 教授 J3-709室	7F
	谷山 准教授 J3-717室	

G 5 棟

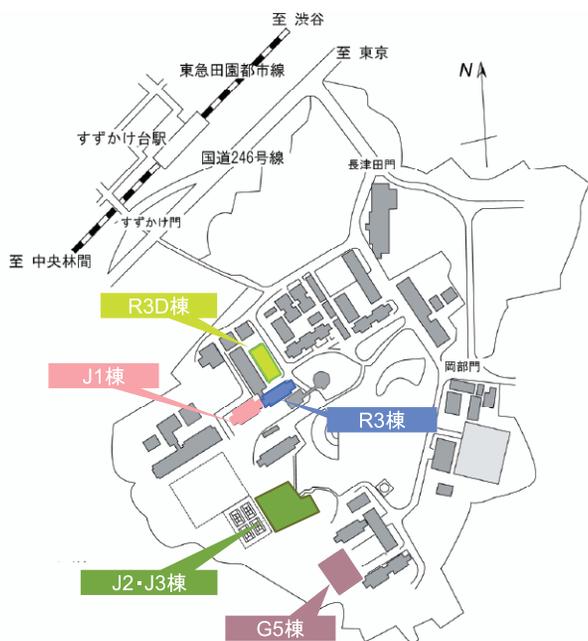
笠井 教授 707室	7F	
佐藤 准教授 607室	6F	
河野 教授 301室	篠原 准教授 302室	3F

R 3 棟

松下 准教授 511室	5F	
鎌田 准教授 404室	原 教授 407室	4F
真島 教授 410室		
須崎 准教授 305室	阿藤 准教授 310室	3F
赤津 准教授 311室		

R3D棟

平松 准教授 102室	1F
-------------	----



応用セラミックス研究所ニュースレター通巻第33号

発行日 平成26年10月1日
 編集・発行 東京工業大学応用セラミックス研究所
 共同利用・研究支援室
 問い合わせ 東京工業大学応用セラミックス研究所
 〒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