

「新物質科学と元素戦略」研究領域 領域活動・評価報告書

－平成27年度終了研究課題－

研究総括 細野 秀雄

1. 研究領域の概要

物質の機能は、それを構成する元素と不可分な関係にあることが知られています。しかし、元素の数は100あまりに過ぎず、そのうち実際に材料に使えるものは、資源や毒性などの制約のために、数が限定されてきています。よって、社会を支え要求に応える材料を産み出すためには、これまでの各元素に対するイメージを刷新し、新しい可能性を切り開く成果が研究者に求められています。物質・材料分野の飛躍的進展には、ナノ領域の科学と技術の開拓が不可欠であるとの共通の認識から、世界各国でその研究が重点的に行われてきています。

これからは、その基盤の上に各国の特質を反映した施策が実行される時期です。「元素戦略」は、天然資源に乏しい我が国が世界に先駆けて開始した研究施策のひとつで、これまで希少な元素を駆使して実現してきた有用な機能を、できるだけありふれた元素群から知恵を絞って実現しようというものです。これは学術的には、持続可能な社会のための新しい物質科学を確立することを意味します。

本研究領域は、資源、環境、エネルギー問題などを解決するグリーン・イノベーションに資するべく、クラーク数上位の元素を駆使して、ナノ構造や界面・表面、欠陥などの制御と活用による革新的な機能物質や材料の創成と計算科学や先端計測に立脚した新しい物質・材料科学の確立を目指します。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数：11件（内、大挑戦型1件）

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

1) 選考は、「新物質科学と元素戦略」領域に設けた選考委員17名の協力を得て、研究総括が行う。

2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。

3) 選考に当たっては、さきがけ共通の選考基準（URL：<http://www.jst.go.jp/pr/info/info825/besshi4.html>）の他、以下の点を重視した。

- ・物質科学にジャンプをもたらす提案（改良より革新）
- ・なぜ元素戦略かが明確なこと（元素のイメージを刷新）
- ・テーマ自体のオリジナリティが明確なこと（挑戦的テーマ）
- ・提案を裏打ちする研究業績が見えること
- ・さきがけに採用されることで飛躍が期待できること（さきがけの成果が次のステップに繋がる）
- ・第三期では材料分野から研究者ならびに女性研究者からの優れた提案に期待

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー17名が書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。上記選考を経た課題の内、大挑戦型審査会（書類選考会議）へ1課題を推薦した。

選 考	書類選考	面接選考	採択数			
			10件	内 訳	3年型	10件(1件)
対象数	91件	22件			5年型	0件(0件)

()内は大挑戦型としての採択数。

※本領域においては、5年型を公募しなかった。

備考:

1)平成24年度採択課題の全課題を事後評価対象とする。

2)加えて、以下を今年度の事後評価対象とする。

・遠藤 恒平 研究者

大挑戦型として採択され、期間延長審査の結果、2年間延長したため。

5. 研究実施期間

平成24年 10 月～平成28年 3 月(3年型)

平成23年4月～平成28年 3 月(大挑戦)

6. 領域の活動状況

領域会議:6回

研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問:8回(今回事後評価対象に対して)

7. 事後評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(研究報告会、領域会議等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(事後評価の流れ)

平成28年 1月 評価会開催

平成28年 1月 研究総括による事後評価

平成28年 1月 被評価者への結果通知

8. 事後評価項目

(1)研究課題等の研究目的の達成状況

(2)研究実施体制及び研究費執行状況

(3)研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

(4)当領域の選考方針に挙げた以下の点(3. -3参照)も含めて評価した。

(5)大挑戦型についてはさらに、大挑戦型として取り組む挑戦的な研究項目に対する進展についても評価項目とした。

9. 評価結果

総論;

今年度で3期生10名と同時に1期生で大挑戦型で採択された遠藤研究者が終了を迎える。3期生は採択時の倍率は9倍で1,2期生の時よりも低かったが、研究成果と本領域の目指すものが最もよく一致したという印象をもった。すなわち、物質科学のフロンティアの開拓に繋がる成果とありふれた元素のイメージを刷新する成果が得られた。具体的には、前者ではスピントロニクス関係で数名の研究者から世界から注目される論文が、後者ではH-導電体の高速伝導を実現したものとありふれた酸化物の界面で可視光応答する光触媒の論文が掲載された。これから1-2年のうちに前述の成果を超えるのではないかとと思われる結果が、成果として公表できる段階に至るものと期待できる。大きな成果として公表できるに至るまでには、これでもかというくらいの執拗さと我慢が必要である。ここからが大事。精進を重ねて頂きたい。

1. 遠藤 恒平 研究者「有機科学による擬元素創製へのアプローチ」(大挑戦)

評価結果;本研究では、単一の原子だけではなく、異なる原子同士の相互作用について注目し、その分子状錯体の開発、また、ランダムに原子が集積したクラスターの制御法を有機合成化学を駆使して見出すことを目標とした。具体的には、①金属原子間の相互作用により発現する触媒としての新機能、②クラスター構造制御のための実験的取り組み、③クラスターを構成する金属原子数の制御、④さらに大きな挑戦として、他原子模倣クラスターである超原子合成に向けた処理法の開発、をテーマとして取り上げた。主な成果としては、①

で40年以上の歴史を持つ不斉共役付加反応で、初めて鎖状分子を用いる4級不斉炭素原子の効率的な構築を実現した。また②では、クラスター作成の基本段階から合金系クラスターの作製に至るまで、独自の手法により触媒機能調整法を明らかにした。③では金属原子を1つずつ捕捉する官能基を多数導入した鑄型分子の合成に成功している。

さがけ期間(大挑戦)の5年の間に、2回の所属機関の変更があり、研究室の立ち上げなどで時間のロスが生じ、最も挑戦的課題である④への取り組みが不完全に終わってしまったのは返すがえすも残念である。この課題に必要な要素技術の整備がなされ、かつ研究室を主宰する立場が確保できたので、これから数年間、この課題に集中し研究を完成させ、ここから見える次の高みを目指していただきたい。

2. 梅津 理恵 研究者「新規高スピン偏極材料の探索と原子配列制御に伴う電子状態と物性変化」

評価結果;本研究は強磁性電極材料として有望視されているハーフメタルのバンド構造をもつ新規ホイスラー合金 X_2YZ (X, Y は遷移金属、 Z は半金属・半導体元素)を探索し、その電子状態を実験的に検証することを目的としたものである。研究対象とした合金系は、 Mn_2VAl を母物質として Mn_2VGa , Mn_2CoGa , Co_2MnSi , Co_2FeSi などである。 Mn_2VAl の状態図の一部を構築し、その結果をもとに Mn_2VAl 合金の原子配列を制御することに成功し、規則度と磁性の関連性を明らかにした。また、 $Co-Mn-Ga$ 三元系合金の全組成域の状態図も明らかにした。

本研究では単結晶試料の育成に挑戦し、試行錯誤の末 Mn_2VAl , Co_2MnSi , Co_2FeSi のバルク単結晶育成に成功してことは重要な進展といえる。これまでの研究では多くが多結晶試料を作製し、その範疇で測定し得る熱的・磁氣的性質を評価するにとどまり、ある程度の系統的な研究は推進できたものの、物質の本質的な電子状態に踏み込んだ解釈にはなかなか至っていなかった。このバルク単結晶育成によって、スピン偏極光電子分光測定や共鳴非弾性 X 線散乱測定など、直接電子状態を観測する研究にも着手することが初めて可能となった。これから単結晶を用いてこれらの測定を行い、結果を世界のトップレベルのジャーナルに掲載できるまで頑張っ、研究目的を完遂して頂きたい。ここからが大事。

3. 岡田 純平 研究者「超過冷却液体を用いたナノスケール複合材料の創製」

評価結果;本研究は元素戦略の中で重要な元素であるシリコン(Si)とボロン(B)の液体状態の物性の解明を狙ったものである。容器を使わずに静電浮遊実験技術によって空中に浮かしてレーザ加熱で溶融し、物性の測定や過冷却状態やそこから急冷してガラス状態を実現することも試みている。具体的テーマとして「超過冷却液体 Si の急凍結による a-Si の探索」と「液体 B の物性解明」に取り組んだ。

成果としては後者では、B の融体は 2000K を超える融点と反応性に富むために、その性質がかなり不明であった液体 B の電子物性を調べるために、SPRING-8 へ静電浮遊溶解装置を設置し、液体 B について X 線コンプトン散乱実験を行った。その結果と第一原理計算を組み合わせ、液体 B 中の価電子の挙動を解析した結果、液体 B は半導体的な性質を持つことを明らかにした。Si や Ge の融体は金属なので、B の個性が明確になった。

最も時間を費やしたシリコン融体からのアモルファスシリコンの実現する試みについては、工夫した急冷装置と組み合わせることで、アモルファスシリコンと思しき試料を得てはいるが、未だ確定にまで至っていない。物性測定が可能なサイズの試料が安定的に得られるようになれば、シリコンの新しい物質科学が拓けると思われる。着実に研究が進展しているの、数年のうちに実現できるのではないかと期待している。

4. 亀川 厚則 研究者「革新的磁石材料の為の超高圧合成法による新規磁性化合物の探索」

評価結果;本研究は希少元素の使わない新規磁性材料の創製を目的としている。手法としては GPa オーダーの超高圧処理後に常圧下でも安定・準安定な物質を探索するものである。Fe など磁性金属元素が有する高い磁化をできる限り維持し、高保磁力を発現させることが重要である。この為に現用最強磁石の Nd-Fe-B 系磁石より希土類元素 RE の含有組成が少ない Fe-RE 系磁性化合物に注目した。具体的は $NaZn_{13}$ -type 構造の $LaCo_{13}$ 化合物を取り上げている。この物質の飽和磁化は 1.2T と Nd-Fe-B 系磁石材料の性能を担う磁性化合物 $Nd_2Fe_{14}B$ のそれ(1.6T)よりも小さく、磁氣的にも等方性である。そこで Co の大部分を Fe で置換することで高飽和磁化新規化合物を探索し、更に侵入型元素として高圧合成で窒素を導入して結晶磁気異方性の発現を目指している。RETM13 型の磁性化合物として $NaZn_{13}$ -type 構造の $LaCo_{13}$ 化合物がある。この $LaCo_{13}$ は飽和磁化 1.2T と比較的小さく、磁氣的にも等方性であるが、本研究では $TM=Fe$ となる高飽和磁化新規化合物を探索し、更に侵入型元素を導入して結晶磁気異方性の発現を目指した。その結果、 $La(Fe_8Co_3)$ 組成まで Fe 含有量を高められることが分かり、磁氣的には等方性であるが飽和磁化 1.8T を達成した。窒素の導入

は、最大でも $\text{LaCo}_{13}\text{N}_{1.5-1.7}$ であり、磁気異方性の発現には至っていない。水素の導入でも同様の結果となっている。飽和磁化の目標は達成したが、侵入型元素の導入で磁気異方性の発現が未だ達成されていない。本質的に世界中の研究が目標としているハードルの高いテーマに、失敗を恐れずに高圧合成によって新規の磁石材料に果敢に挑戦した試みは高く評価したい。始める前に比べて極めて多くの知見と実験手法を習得しており、今後の研究に大いに役立つはずだ。このテーマは、元素戦略の代表的目標の 1 つであり、難度が極めて高く、現時点でもまだ解決していない。今後も挑戦を継続して頂きたい。

5. 紅林 秀和 研究者「界面電子軌道混成を利用した新物質創生と超省電力磁化反転技術の開発」

評価結果;今まで着目されていなかった反転対称性の破れた結晶系にのみ存在する特定のスピン軌道相互作用に着目し、それが引き起こす新しいスピントルク効果や関連した諸現象の発見と発現機構の解明、さらにはそれらの室温駆動を実現させる材料群の発見を目指した研究。以下の 4 つのテーマに取り組み、それぞれについてレベルの高いジャーナルに論文が出版されたように成果を挙げた。本領域で明確なジャンプが生じた研究者の一人といえる。「SOI 起因のスピントルク効果の微視的機構解明」、「反転対称性の破れた非磁性体からのスピントルク効果の発見」、「SOI スピントルクの逆効果の発見」、「金属系における新物質探索」。特に電流で電子スピンを制御する新しいメカニズムの発見は応用面でもこれからの展開ができる。以上、対称性の低い材料中での新しいスピン新物質科学構築という点ではかなりの成果を残すことができたが、それを生かす新材料発見にはまだ努力と時間が必要である。さがけ期間中に UCL で独立研究室を主宰するチャンスを掴んだことは素晴らしい。これからの研究の方向がかなり明確になったと思われるので、機構解明と新材料探索を上手くバランスさせ、国際連携も有効に活用して、ジャンプアップを図って欲しい。

6. 小林 玄器 研究者「ヒドリド酸化物の直接合成による新規機能性材料の探索」

評価結果;ヒドリド(H-)が高速イオン伝導する固体電解質を探索するのが目的の研究。水素は最も単純な電子構造をもち、イオン伝導体としてはプロトンが担体である物質がよく知られている。一方で、水素は酸化物のような固体内で H-としてもかなり安定に存在できる場合が最近よく認識されるようになった。しかしながら、H-イオンが高速イオン伝導する固体はこれまで報告されていない。本研究者はこの点に着目し、安定な酸水素化物を対象に物質探索を行い、 La_2O_3 層と LiH 層が積層した化合物 La_2LiHO_3 を母相に選択し、LiH 層の H-サイトに空孔を導入し、かつ電子伝導が生じない組成 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ を選択し、200-400°C の中温域で、輸率が 1 で 0.1mScm^{-1} のヒドリド高速伝導を実現した。さがけの期間中でイギリスから BaH_2 結晶でのヒドリド伝導が初めて報告されたが、本物質の方が低温域でより高い伝導率を実現している。 $\text{H}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{H}^-$ の電位は -2.25V もあり、もし高速のヒドリド伝導体の実現できれば、極めてエネルギー密度が高く元素の枯渇の心配のない電池となる。本成果はそれに繋がる可能性を秘めており、元素戦略の狙いとしても極めて分かりやすい。知財は既におさえ、しっかりした科学誌に掲載が決まったとのことで誠に喜ばしい。所属変更やマンパワーに頼れない状況で、ここまで挫折せずに正面から攻めて目的を達成したことは、さがけ研究の雛形の 1 つとなり得るものと高く評価したい。未発表の結果は、さらにインパクトのあるものなので、早急に知財の申請と論文の準備を進めてほしい。往々にして、似たようなことを考えている研究者は他にいるものであると肝に銘じて。

7. 近藤 剛弘 研究者「グラファイトの電子状態制御による新規触媒の創成」

評価結果;本研究はグラファイトのフェルミ面近傍の電子状態を制御し、レアメタルである白金族金属の機能を凌駕する新たな触媒材料の創成を目指したものである。このシナリオに沿った成果としては、常温・常圧で CO_2 を吸着する N ドープグラファイトの活性サイトを明らかにしたことが挙げられる。すなわち、多くの可能な窒素サイトの可能性を検討し、作製したモデルグラファイトを用いた TDS によって、ピリジン型窒素(炭素と 2 配位)を含む試料の吸着能が高いことを見出し、次いで STM 観測によってピリジン型窒素と結合した炭素の軌道がフェルミレベルの真下に局在性の高い準位を形成し、これがルイス塩基として働くことを明らかにした。また、このサイトは固体高分子形燃料電池電極触媒の白金代替触媒として機能する窒素ドープグラファイト材料の活性点に対応することも示されており、応用展開も期待できる。

本研究者が後半に集中した「ホウ素の 2 次元シート物質の発見」は独自のアプローチで見出したものであるが、2015 年 6 月にインドの研究者によって報告されてしまった。これ自体は残念であるが、いろいろな側面から精力的に実験を行ったことから、今後の展開が期待できる内容となっている。先端の研究では、このようなタッチの差という場面は、往々にして生じるものであり、今後に向けた教訓にして頂きたい。幸い、本件の場合、特許出願は 2015 年 3 月に行っているの、これからの応用展開を図るベースは確保できている。ホウ素の 2

次元シートの物質科学としての展開だけでなく、ここで用いた2D シートの調製法は他の系に応用が可能であり、これから本格的研究が始まる段階に至ったといえる。これからは是非とも新分野に開拓に繋げて頂きたい。

8. 関 真一郎 研究者「磁気バブルメモリの刷新に向けた、スキルミオンの結晶学と電磁気学の構築」

評価結果;本研究は、スキルミオンが存在する新物質の探査とその形成条件の確立、および外場によるスキルミオンの運動の制御を目的としたものである。前者の目的については、反転対称性の破れた一軸性の強磁性体を探索し、Y-Co-Sn 系合金でスキルミオンと思われるデータを得ている。位相差 TEM などの直接観察の結果が揃えば、これまでキラルな立方晶の磁性体での存在が報告されていた物質系が、一挙に拡大する可能性がでてくることを示唆しており、これからの展開が楽しみである。

後者の外場制御については本研究者によってスキルミオンも存在が分かった Cu_2OSeO_3 を対象に、静電場の符号のよるスキルミオン相の安定性の制御できることや、マイクロ波によってその共鳴振動の励起が可能で、これによってマイクロ波のダイオード効果を生じることを見出している。また、スピン波スピン流に対してスキルミオンがホール効果を示すこと、またスキルミオンがスピン波スピン流のダイオードとして機能することをそれぞれ発見している。

スキルミオンは、将来的にバブルメモリーを凌ぐ省電力な高密度記憶素子としての展開が期待されている。本研究成果はその基礎研究の部分に明確な寄与を成し、これからのさらなるジャンプが期待できそうな芽を見出したという点で評価できる。これから数年間が極めて重要なフェーズになるとと思われる。正攻法で確り、かつ大胆に攻めて頂きたい。

9. 塚崎 敦 研究者「自発分極変調を機軸とする物質探索と機能開発」

評価結果;薄膜化技術を駆使して連続的な組成変化や非対称な超格子構造を作製し、元来的には結晶構造の空間反転対称性から一義に決定される自発分極量を構造制御によって拡張することを目的とする。対象物質としてはユビキタス元素からなる酸化物半導体 ZnO 。 ZnO と ZnO:Mg では、自発分極量の差によって界面に2次元電子ガス(2DEG)が生成する。超格子構造を形成することでこの内部電場を利用し、TFTとLEDの特性の制御を試みている。TFTに関しては閾値電圧の制御に成功し、後者では発光に閾値の変調を観測している。 ZnO 薄膜で豊富な経験を有する本研究者ならではのよく考えた狙いであったが、最終目的である ZnO の優れたLEDの実現に必要な高濃度の正孔の生成には残念ながら、現時点では成功していない。正孔生成が期待できる分極界面では、むしろ Mg イオンの拡散が誘発されており、 ZnO という物質の本性として高濃度の正孔生成がかなり困難であることを思わせる。このレベルまで実験的に詰めた研究は、膨大な数の論文が報告されている ZnO 中でもこれまでなかったのではないかと考えられる。この研究で実証したコンセプトは GaN など他の半導体でも適用可能であり、本研究者のみならず、波及効果が期待できる。 ZnO で性能のいいLEDやレーザーダイオードができるかどうかは、酸化物半導体の本来のポテンシャルと限界を探る重要なテーマであり、実現できるとしたら本研究者が最右翼であろう。さらなるチャレンジに期待したい。

10. 中辻 知 研究者「スピンのナノ立体構造制御による革新的電子機能物質の創製」

評価結果;低消費電力を実現する不揮発性メモリーとして有用なホール素子を、マンガン系などの遷移金属の反強磁性体中におけるナノスケールでのスピン構造の制御で実現しようというのが目的。結果として以下の3つの成果を得ている。1. パイロクロア型酸化物における特異なスピン・電子状態の解明、2. カイラル反強磁性体における反強磁性スピン構造の制御技術の開発、3. 反強磁性体における室温における巨大なホール効果の実現とその磁場制御技術の開発。特に3. の成果は室温で、ジャロシンスキ・モリヤ相互作用と一軸異方性の競合で現れる弱い強磁性を用いて磁場で制御が可能でかつ、ドメイン制御によりカイラルホール効果としてメモリー効果を読み取れる反強磁性物質 Mn_3Sn と Mn_3Ge を見出している。反強磁性物質で異常ホール効果の発見は世界初でかつ、通常の強磁性体でみられるものよりも大きい。よって、その発見の機能の解明は物質科学として新しい学術が開ける可能性があるのみならず、反強磁性構造のスピン流による制御やスピン構造の変化が簡便な手段で検出できれば、磁気メモリーやセンサーとしても応用が有望になるとと思われる。さきがけ終了時に「量子力学的な波動関数の位相を利用した、仮想的な磁場(「仮想磁場」)が物質の中に存在するという認識に至り、現在はそれをどのように制御するのがその応用に資する技術に育てるために大きな課題」というスケールの大きな構想が本研究者から出てきたことは、新物質科学を標榜した本領域に相応しいジャンプだと高く評価したい。この構想の一部を切り出した熱電材料の提案がCRESTに採択となったのは喜ばしいが、これから数年間が最も大事な時期になるであろうことを自覚して全体像を見失わないように、精進して頂きたい。

11. 宮内 雅浩 研究者「ユビキタス量子ドットの創製と光エネルギー変換材料への展開」

評価結果;ユビキタス元素からなる量子ドットを作製し、光変換材料への展開を狙った研究。具体的には、 Cu^{2+} の酸化物のナノ粒子を酸化チタンの表面に担持し、可視光応答性の付与に成功した。すなわち、可視光によって TiO_2 の価電子帯から電子を Cu^{2+} へ励起し、生じた TiO_2 の正孔で有機物の酸化を、 Cu^{2+} に移動した電子で酸素を還元することを実現した。この仮説を TiO_2 単結晶基板上に CuO 薄膜を堆積し、それをリソグラフィでナノサイズのアレイ化し、これに可視光を照射することでモデル化した。そして添加した銀イオンが光照射で金属銀の微粒子として CuO のエッジに優先的に析出することによって仮説を実証している。従来の光触媒の可視光応答性の付与は、専らバルクのバンドギャップの調整の方向で研究がなされてきたが、ここで採用した異種界面での電荷移動吸収を利用したアプローチは、 Fe^{3+} 系でも有効性が確かめられているように、作製が容易で、かつ、いろいろな系への拡張が可能という点で、応用上の意義が大きい。今後、この機構に関する学理を解明しつつ、光触媒活性を最大化できるシステムの構築に注力をして欲しい。その際にはここで採用した薄膜のヘテロエピと微細加工を組み合わせたとような、考えやすい実験モデルを設定するなどして、この分野に新しい機軸を持ち込んで欲しい。

本領域のメンバーとのコラボから始まった構想が、CRESTのPJに採択されたようなので、これまでのアプローチからさらに発展させた発想で、研究をジャンプさせていただきたい。

10. 評価者

研究総括 細野 秀雄 東京工業大学 応用セラミックス研究所／フロンティア研究機構 教授
元素戦略研究センター センター長

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成28年3月末現在)

相田 卓三 東京大学 大学院工学系研究科・教授
掛下 知行 大阪大学 大学院工学研究科・教授
北川 宏 *1 京都大学 大学院理学研究科・教授
佐々木 高義 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点・フェロー
瀬戸山 亨 三菱化学(株)／(株)三菱化学科学技術研究センター
フェロー・執行役員／瀬戸山研究室室長
田中 勝久 *2 京都大学 大学院 工学研究科・教授
田中 健 *3 東京工業大学 大学院理工学研究科・教授
谷垣 勝己 東北大学 大学院理学研究科・教授
玉尾 皓平 理化学研究所 研究顧問・グローバル研究クラスタ長
常行 真司 東京大学 大学院理学系研究科・教授
中嶋 敦 慶應義塾大学 理工学部・教授
中山 智弘 科学技術振興機構 研究開発戦略センター・エキスパート
野崎 京子 東京大学 大学院工学系研究科・教授
真島 豊 東京工業大学 応用セラミックス研究所・教授
村井 眞二 奈良先端科学技術大学院大学・特任教授
山口 周 東京大学 大学院工学系研究科・教授
山根 久典 東北大学 多元物質科学研究所・教授

*1 平成22年10月～平成23年11月まで参画

*2 平成24年1月より参画

*3 平成24年12月より参画

(参考)

件数はいずれも、平成28年3月末現在。

(1) 外部発表件数

	国 内	国 際	計
論 文	3	110	113
口 頭	101	75	176
その他	20	14	34
合 計	124	199	323

(2)特許出願件数

国 内	国 際	計
5	0	5

(3)受賞等

- ・遠藤 恒平
日本化学会 第26回若い世代の特別講演会特別講演賞(H24.3)
日本化学会 進歩賞(H27.3)
- ・梅津 理恵
第 72 回日本金属学会功績賞(H26.3)
第 19 回日本女性科学者の会奨励賞 (H26.6)
- ・岡田 純平
第3回関博雄記念賞(H26.10)
- ・亀川 厚則
日本金属学会 第71回 功績賞(工業材料部門)(H25.3)
- ・近藤 剛弘
2014 CENIDE-CNMM-TIMS Joint Symposium on Interdisciplinary Nano-Science and Technology Best poster prize(H26.1)
電気化学会第 81 回大会ポスター賞(H26.3)
A prize for best poster at the 4th International Conference on Recent Progress in Graphene Research;RPGR2014(H26.9)
第 10 回日本物理学会若手奨励賞(H27.10)
- ・関 真一郎
日本物理学会若手奨励賞(H26.3)
文部科学大臣表彰若手科学者賞(H26.3)
- ・塚崎 敦
第 7 回凝縮系科学賞(H24.11)
- ・中辻 知
日本学術振興会賞(H27.2)
日本学士院学術奨励賞(H27.2)

(4)招待講演

国際 16 件
国内 15 件

別紙

「新物質科学と元素戦略」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

(3年型)

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成28年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
遠藤 恒平 (兼任)	有機化学による擬元素創製へのアプローチ (東京理科大学 理学部第一部化学科)	東京理科大学理学部第一部化学科 准教授 (早稲田大学高等研究所 助教)	58
梅津 理恵 (兼任)	新規高スピン偏極材料の探索と原子配列制御に伴う電子状態と物性変化 (東北大学 金属材料研究所)	東北大学金属材料研究所 准教授 (同上 助教)	40
岡田 純平 (兼任)	超過冷却液体を用いたナノスケール複合材料の創製 (東北大学金属材料研究所)	東北大学金属材料研究所 准教授 (宇宙航空開発研究機構宇宙科学研究所 助教)	40
亀川 厚則 (兼任)	革新的磁石材料の為の超高压合成法による新規磁性化合物の探索 (室蘭工業大学もの創造系領域環境調和材料工学研究センター)	室蘭工業大学もの創造系領域環境調和材料工学研究センター教授 (東北大学大学院工学研究科准教授)	40
紅林 秀和 (兼任)	界面電子軌道混成を利用した新物質創生と超省電力磁化反転技術の開発 (ユニバーシティカレッジロンドン 電子工学科)	ユニバーシティカレッジロンドン電子工学科 講師 (ケンブリッジ大学物理学部 博士研究員)	48
小林 玄器 (兼任)	ヒドリド酸化物の直接合成による新規機能性材料の探索 (自然科学研究機構 分子科学研究所)	自然科学研究機構 分子科学研究所 准教授 (神奈川大学工学部 助手)	40
近藤 剛弘 (兼任)	グラファイトの電子状態制御による新規触媒の創成 (筑波大学 数理物質系)	筑波大学 数理物質系 准教授 (同上 講師)	40
関 真一郎 (兼任)	磁気バブルメモリの刷新に向けた、スキルミオンの結晶学と電磁気学の構築 (理化学研究所 創発物性科学研究センター)	理化学研究所 創発物性科学研究センター ユニットリーダー (東京大学大学院工学系研究科 講師)	40
塚崎 敦 (兼任)	自発分極変調を機軸とする物質探索と機能開発 (東北大学 金属材料研究所)	東北大学金属材料研究所 教授 (東京大学大学院新領域創成科学研究科 准教授)	40
中辻 知 (兼任)	スピンのナノ立体構造制御による革新的電子機能物質の創製 (東京大学 物性研究所)	東京大学 物性研究所 准教授 (同上)	40
宮内 雅浩 (兼任)	ユビキタス量子ドットの創製と光エネルギー変換材料への展開 (東京工業大学 大学院理工学研究科)	東京工業大学 大学院理工学研究科 准教授 (同上)	40

研 究 報 告 書

「有機科学による擬元素創製へのアプローチ」

研究タイプ: 大挑戦型(※大挑戦型課題として延長有／増額有)

研究期間: 平成23年4月～平成28年3月

研 究 者: 遠藤 恒平

1. 研究のねらい

近代科学において1つ、または一種類の活性点制御を主眼とした研究開発が発展した一方で、その単純化した着眼点にも限界が到来しつつある。現代では元素の個性を絞り尽くすような際どいレベルでの研究が進められている。抜本的な変革ではなく、既存の手法のマイナーチェンジを繰り返しているにすぎない。しかし、目の前に存在する問題の多くは、細々とした作業で解決可能な次元を超えつつある。本研究の基本戦略は、複数の活性点の利用と、それぞれの相互作用により発現する機能の開発である。単一、または一種類の活性点制御では対処困難となる今後の課題に対するべく、複数の活性点の同時制御を目指す。一般的に「1つ」の制御よりも「2つ以上」の同時制御は複雑性が格段に増すため、設計や合成の段階から作業が煩雑になる。分子触媒では、たとえば2つ以上の金属原子を有する多核金属錯体の設計法だけではなく、安定性にも問題があり、開発例は少ない。また、それら多核金属錯体の特有の触媒機能発現は予測困難でもあり、積極的な研究例は珍しい。近年、精力的に開発されているものは、複数の金属原子が集合した「クラスター」の合成と制御である。そのなかで、異なる金属原子を含む合金系のクラスターの機能開発例も増えてきた。それらの電子顕微鏡による解析などが実施される一方で、局所構造の制御法や、クラスターを構成する金属原子の数の制御法は、あまり進んでいない。本研究では、①金属原子間の相互作用により発現する触媒としての新機能、②クラスター構造制御のための実験的取り組み、③クラスターを構成する金属原子数の制御、④さらに大きな挑戦として、他原子模倣クラスターである超原子合成に向けた処理法の開発に取り組む。特に、単一の原子だけではなく、異なる原子同士の相互作用について注目し、その分子状錯体の開発、また、ランダムに原子が集積したクラスターの独自の制御法を見出す。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、①多核錯体触媒の高機能化、②独自の合金系クラスター制御法の開発、③大挑戦に向けた鑄型分子の合成、④クラスターによる新機能発現、という4つに分類して研究を進めた。①では本研究独特の成果につながり、従来では制御が難しい反応の開発に成功した。40年以上の歴史を持つ不斉共役付加反応において初めて、鎖状分子を用いる4級不斉炭素原子の効率的な構築を実現した。また、これまで用いられることもなかった原料などの変換も実践し、成果が出つつある。②では、クラスター作成の基本段階から、合金系クラスターの作成に至るまで、独自の手法により、触媒機能調整法を明らかにした。手法自体は単純だが、本研究で見出した要件は、過去の報告では、それほど着目されていない。合金系クラスターの新たな調製法や制御法につながると期待できる。③では金属原子を1つずつ捕捉する官能基

を多数導入した鑄型分子の合成に成功し、現在、錯体化やクラスター化への処理法を開発中である。有機分子の特徴である精密設計により、1つずつ官能基を組み込むことが可能である。④は現時点では実験が進んでいないが、①～③の成果をもとに、今後も研究を進めていく。

(2) 詳細

研究テーマ① 多核錯体触媒の高機能化

『多核錯体触媒を用いることで、従来設計法では進行しない反応の制御を達成すること』が目標である。

単一分子中に複数の異なる金属原子を含む触媒の開発を進め、基本設計指針に基づき、従来法では達成されていない高難度の触媒反応を達成した(成果4: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 606–610; 成果2: *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 8893–8897; その他, 論文投稿準備中)。銅触媒を用いる立体選択的な有機金属試薬の共役付加反応の開発は、およそ40年の歴史を持つが、剛直な環状分子を原料とする反応例が多く、より柔軟性のある直鎖型分子を用いる例は少ない。そのなかでも特に、すべて炭素原子で置換された不斉炭素原子の構築は困難を極め、反応そのものが進行しないことが大半だった。我々は、反応活性点から近傍の電子求引性原子への可逆的な電子の流れ込みにより、活性点の求電子性が向上し、電子供与性の化合物との相互作用が向上すると考えた。その結果、より多置換の化合物からの電子供与を反応活性点が受けることで、反応が促進されると予想した。我々は、独自の多核錯体設計により、異なる金属原子を含む触媒の開発に成功し、さきがけ研究期間中においては、その金属原子の配置を変えるだけで、反応の立体選択性が逆転することを明らかにしている(成果5: *Org. Lett.* **2012**, *14*, 2342–2345)。そこで、さらに本研究では、これまで制御困難とされた「3置換型電子不足アルケン」に選定し、有機金属試薬の付加反応による炭素–炭素結合形成に用いたところ、本研究で提案する多核錯体触媒が、反応を効率よく進行させることを見出した(図1)。さらに、その立体選択性は、おおむね98% ee 以上であり、錯体構造の調整により、触媒活性や立体選択性の改善も見られた。今後、関連する研究開発を進める。また、これまで不安定化合物、高価な触媒を用いて発生させていたカルベノイド中間体をシクロプロペンと安価な金属で発生させることに成功し、有機亜鉛試薬のカルベノイド中間体への付加を経てアリル亜鉛中間体を発生させ、連続的に付加反応を進行させることにも成功した(成果1, 成果3)。

以上の結果から、研究テーマ①については、研究目的を達成することができた。

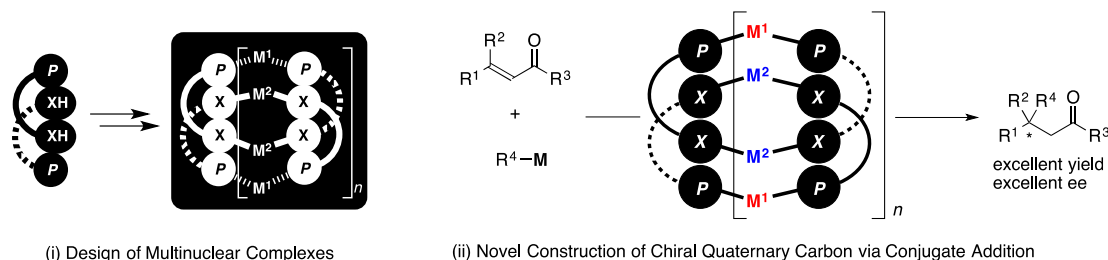


図1 多核錯体の設計と反応

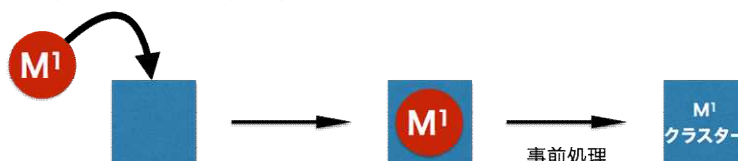
研究テーマ② 独自の合金系クラスター制御法の開発

『異なる金属原子同士の相互作用を生み出す，合金系クラスターの作成法の開発』が目標である。

これまで金属クラスターによる触媒反応開発が多方面から進められてきた。その機能は社会的にも活用されており，近年，異なる金属原子から構成される合金系のクラスターの報告も増えてきた。一方で，クラスター化の際に課題となる「金属原子の分散・密度」「異なる金属原子同士の均一・不均一な分散」といった，局所構造の制御には，いまだ不明瞭な点が多い。原子間の相互作用などを精密に制御する手法は，本研究の根幹をなす課題であり，なおかつクラスター研究の共通する興味の対象である。すなわち，単一の原子，または複数の異なる原子からクラスターを生成する際に，局所構造を制御するためには，任意の還元や酸化といった手法以外の処理法に注目する必要がある。本研究では，担体中において金属間の相互作用を維持・または解離することで，還元時に生成するクラスターの局所構造が変化すると考えた。その結果，独自の手法により，クラスター触媒の機能が大幅に変化することを見出した。また，異なる金属錯体同士の組み合わせにより合金系クラスターを作成する際にも，独自の手法は影響を及ぼすことが明らかになった。さらに，触媒の事前処理も触媒活性に大きな影響を与える。様々な金属原子同士の組み合わせによる新規触媒機能の発現に向けて，基本的な調製法・制御法を見出すことができた。今後，触媒の局所構造などを，電子顕微鏡により解明し論文として総括し，その他の合金系クラスター新機能の開発につなげる予定である。

研究テーマ②については，十分ではないが，研究目的に沿った成果に到達している。

(i) 単一金属クラスターの調製と事前処理による変化



(ii) 合金系クラスターの調製と事前処理による変化

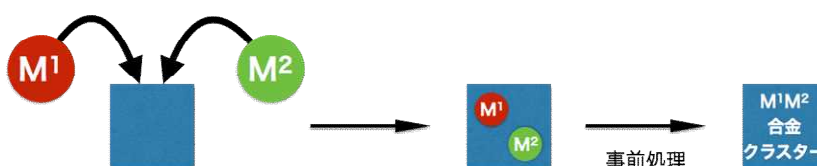


図2 クラスター処理法の開発

研究テーマ③ 大挑戦に向けた鋳型分子構築

『数十個の金属原子を選択的に捕捉する鋳型分子の開発，錯体化，クラスター化の開発』が目標である。

クラスターの原子数を精密に制御する手法が開発されてきたが，1つずつ原子を積み上げる手法はない。多くのケースでは，特定の原子数に限られている。本研究では，金属原子を有機分子に対して精密に導入し，その分子からクラスターを作成する。鋳型となる骨格に対して，1つずつ官能基を付加し，官能基1つに金属原子1つを導入する(図3)。この際，官能基の数を自在に変化できるよう設計する必要がある。また，10個以上の官能基を有する有機分子の簡

便な構築法の確立が重要となる。本研究では10個以上の官能基を有する化合物を、グラムスケールで簡便に得ることに成功した。また、その鑄型分子から13個のカリウム、ナトリウム原子を有する錯体の生成を確認した。鑄型分子の大量合成ならびに、様々な金属原子の導入を今後検討する。その上で担体上または溶液状態においてクラスター化を試みる。研究テーマ③の基本方針は具体的な有機分子骨格の合成につながったが、現在のところ錯体調製を進めておりクラスター化の段階に到達していない。

研究テーマ③は、道筋に沿った進捗があり、引き続き展開が期待できるが、当初目標を果たせていない。今後、早急にクラスター化の手法開発を進める必要がある。

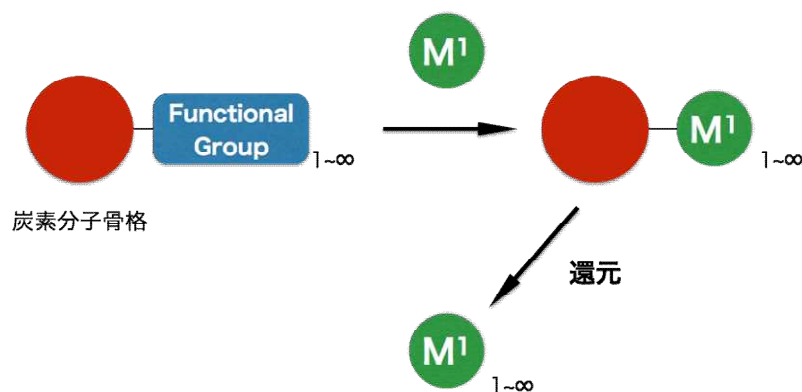


図3 鑄型法による原子数選択的クラスターの調製法

研究テーマ④ クラスターによる新機能発現

『本研究①～③を活用し、新機能の発現／超原子合成へのアプローチの開発』が目標である。

本大挑戦における最終到達目標の1つである。研究テーマ③と密接な関係にあり、現状では研究テーマ④に着手できていない。ただ、研究テーマ②での発見があつて初めて、研究テーマ④が生きてくると考えている。原子数を揃えること、そのクラスターの処理法の開発を、研究テーマ③の確立に基づき展開することで、本大挑戦が結実すると考えている。

延長と増額により構造解析の体制を整え測定に取り組んでいる。3年間にて、鑄型分子の設計と合成に成功し、延長期間において、錯体化と原子数選択的なクラスター化、超原子へのアプローチを目標としていたが、①と②で進展があつたものの、③と④を進める人的な環境が整わず、到達度は低い。ただ一方で、最終年度の独立に伴い研究体制が安定化してきた。好ましい展開ではないが、今後の研究につなげていきたい。

3. 今後の展開

現時点で実験量が不十分であり、当初の計画通りに進めることができていない。しかし、これまでの研究環境から、最終年度に独立研究室の運営に切り替わったことで、研究グループが拡大し、不測の状況に対処しやすい体制になりつつある。今後、2年程度で研究室の規模と体制が整うことから、多様なアプローチで研究を進めることができる。研究成果のなかで①は基本戦略が確定し、今後の配位子や触媒設計を進めつつ、様々な反応開発に適用する。②では、クラスターの独自作成法的一端を見出したため、その制御の確立および、触媒の局所構造の顕微鏡

観察などに取り組む。さらに、本制御法を活用し、他の金属の合金系クラスターにおける、相互作用発現と、新機能を目指す。③については、鑄型分子の合成法は確立しているため、今後は錯体化、ならびに数選択的クラスター化、その処理法の開発を当初の計画通りに進める。④について、②に基づき、現在、網羅的な検討を始めている。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究の基礎部分においては、関連する研究成果の発表以降、多くの研究者を刺激し、精力的な研究開発が現在も進められている。残念ながら、小規模の我々の研究グループは、大半の研究において後発の他グループと競合する形となり、ほとんどの検討内容が公開する以前に他グループによって報告されている。それらの多くはインパクトの高い学術雑誌に掲載されていることから、波及効果は大きいと考えられる。また、合成化学的にも多様なアプローチの開拓に貢献し、標的化合物の新規合成法の開発につながった。今後の共同研究に向けた展開など、独自の手法の開発につながっている。共同研究では将来的な実用に向けた議論も進めている。我々の研究グループが小規模であったことで、当初の発見のマイナーチェンジの繰り返しを回避できた、ともいえる。新しい方向性の開拓に意識が向かった点は前向きにとらえている。実験量が確保できないなか、進展が見えた点は自己評価できる。ただ、研究グループ運営の拙さも重なり、大挑戦部分を含めて身動きがとりづらくなったこともあり、基礎的な研究は10段階評価で6程度に相当する結果と考えている。手堅い運営ができていれば、追加で進展があったとも感じている。

一方で、大挑戦としての取り組みでは、実験進捗状況が振るわず、満足のいく実験結果自体が得られていない。実験進捗が遅いため判断が難しいところもあるが、研究の方向性は問題ないと考えている。挑戦性という意味では意義があると確信している。精密クラスター合成では、基本戦略に基づく「鑄型分子」の設計と合成の1例を示し、その後のクラスター化へ現在も取り組んでいる。精密クラスター化と同時進行させている「異なる金属原子から構成されるクラスターにおける相互作用」について、その相互作用が実際に発現することを明らかにし、また、クラスター作製法により、従来は特に注視されていない、触媒機能の大きな変化が発現することを見出した。今後の短期的な目標として、鑄型分子を用いる錯体化、クラスター化、様々な処理を経て、当初の究極目的に迫る必要がある。

延長／増額により、構造解析の具体的な取り組みが可能になり、鑄型分子ならびに、多核系の化合物の設計・合成の可視化に目処がたってきている。さきがけ研究期間中は、二度に渡る研究拠点の変更などがあり、研究グループとしての安定感に欠けたが、独立に伴い今後に向けた研究基盤を最終年度に構築した。ただ、大挑戦部分では実験量の確保が圧倒的に不十分ということを除いても、10段階評価で4程度だと考えている。一方で徐々に前進している感覚はあるため、今後の成果につながるという予想も持っている。

研究環境の実際のところでは、グループ運営で不測の事態などが重なり、大挑戦研究と基礎部分の研究のバランスが取れず、双方ともに進捗状況に大幅な遅れが出たことが問題とな

った。研究進捗速度については、うまく調整しきれなかった反省の念が強い。大挑戦については、その挑戦性にグループが対応しきれなかった点で特に支障をきたした。全体的に、研究グループ運営についての反省点が多く、結果として実験進捗に負の影響をもたらしてしまった。当初目標の部分達成など今後を見据えて期待できる成果につながっているが、過去に、これほどまで実験量を確保できなかった期間は存在しない。そのため自己評価は低い、圧倒的に実験量が少ないわりに、今後につながる基礎的な成果を得ることができた点は前向きに考えている。また、さがけに関わるまで、異分野との共同研究は遠い存在だったが、実際に、さがけ領域内にて共同研究を開始し、身近なものに感じるようになった。今後も研究を進めながら共同研究について検討する予定である。最終年度ではあるが、さがけの後押しで研究室の独立運営につながり、本研究に意欲を持つ学生も集まりつつある。好ましい展開とは言えないが、本研究期間に反発して大きく飛躍できるよう、研究環境を整え実験を進めて成果を還元していきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究では、単一の原子だけではなく、異なる原子同士の相互作用について注目し、その分子状錯体の開発、また、ランダムに原子が集積したクラスターの制御法を有機合成化学を駆使して見出すことを目標とした。具体的には、①金属原子間の相互作用により発現する触媒としての新機能、②クラスター構造制御のための実験的取り組み、③クラスターを構成する金属原子数の制御、④さらに大きな挑戦として、他原子模倣クラスターである超原子合成に向けた処理法の開発、をテーマとして取り上げた。主な成果としては、①で40年以上の歴史を持つ不斉共役付加反応で、初めて鎖状分子を用いる4級不斉炭素原子の効率的な構築を実現した。また②では、クラスター作成の基本段階から合金系クラスターの作製に至るまで、独自の手法により触媒機能調整法を明らかにした。③では金属原子を1つずつ捕捉する官能基を多数導入した鑄型分子の合成に成功している。

さがけ期間(大挑戦)の5年の間に、2回の所属機関の変更があり、研究室の立ち上げなどで時間のロスが生じ、最も挑戦的課題である④への取り組みが不完全に終わってしまったのは返すがえすも残念である。この課題に必要な要素技術の整備がなされ、かつ研究室を主宰する立場が確保できたので、これから数年間、この課題に集中し研究を完成させ、ここから見える次の高みを目指していただきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|--|
| 1. Takeo Nakano, Kohei Endo, Yutaka Ukaji, <i>Chem. Asian J.</i> in press. (未定, 2016 年) |
| 2. Kohei Endo, Sayuri Yakeishi, Ryotaro Takayama, Takanori Shibata, <i>Chem. Eur. J.</i> 2014 , <i>20</i> , 8893–8897. (2014 年 6 月) |
| 3. Takeo Nakano, Kohei Endo, Yutaka Ukaji, <i>Org. Lett.</i> 2014 , <i>16</i> , 1418–1421. (2014 年 2 月) |
| 4. Kohei Endo, Daisuke Hamada, Sayuri Yakeishi, Takanori Shibata, <i>Angew. Chem. Int. Ed.</i> |

2013, 52, 606–610.(2013 年 11 月)

5. Kohei Endo, Daisuke Hamada, Sayuri Yakeishi, Mika Ogawa, Takanori Shibata, *Org. Lett.*

2012, 14, 2342–2345.(2012 年 4 月)

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

(1) 第64回 日本化学会 進歩賞 受賞(2015 年 3 月)

(2) 第46回 有機金属若手の会 夏の学校“軌道相互作用を指向した有機金属中間体の制御”, 広島(国内, 依頼)(2014 年 9 月)

(3) C&FC 2013, “Development of Intricate Organometallic Intermediates”, Renmin University of China, Beijing, China(国際, 招待)(2013 年 12 月)

(4) “Design and Syntheses of Cluster Molecules in Catalytic Reactions”, Nanyang Technological University, National University of Singapore(国際, 招待)(2012 年 6 月)

(5) 第26回 日本化学会 若い世代の特別講演会(2012 年 3 月)

研 究 報 告 書

「新規高スピン偏極材料の探索と原子配列制御に伴う電子状態と物性変化」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 24 年 10 月～平成 28 年 3 月

研 究 者: 梅津 理恵

1. 研究のねらい

高度情報化社会に向けて、高速、大容量、かつ低消費電力デバイスの開発が強く望まれており、スピンエレクトロニクス分野では、トンネル接合素子やスピン注入磁化反転素子の強磁性材料として完全にスピン偏極した物質（ハーフメタル強磁性体＝スピン分極率 100%）を用いることが理想とされている。実用の観点からデバイス材料に望まれる条件として、①「高スピン偏極」であることはもちろんのこと、②磁気変態温度（キュリー温度）が室温より高いことに加えて、③構造が安定で原子配列の乱れが生じにくい、つまりは、相安定性が高く原子配列制御が可能であることが挙げられる。特に 3 つ目の条件となる「相安定性」は実用材料として非常に重要である。今までのところ、Co 基ホイスラー合金を強磁性電極材料としたデバイス素子のプロセス技術や特性評価に関する研究が盛んに行われてきた。しかしながら、より低消費電力でデバイスを作動させるために、飽和磁化の低いハーフメタル強磁性材料の探索が近年では切望されている。

以上の観点から、本研究では Mn 基ホイスラー合金に着眼し、研究を進めている。Mn 基ホイスラー合金に着目した理由を以下に示す。

- I. Mn_2VAI で実際にハーフメタル的な電子状態を示唆する報告例があることから、関連物質でも同様な電子状態を有することが期待される。
- II. Mn の磁気モーメントは比較的大きく、磁気配列も反強磁性、フェリ、強磁性とバリエーションに富んでいるため、目的とする磁気特性を有する物質が得られる可能性が高い。また、原子配列制御によって磁気特性を積極的にコントロールすることも期待できる。
- III. Mn-Y-Z ($\text{Y} = \text{Ti, V, Cr, Z} = \text{Al, Si, Ga, Ge}$ 等) 三元系状態図そのものがほとんど存在しておらず、新物質発見の可能性が大いに期待される。また、実験結果は状態図・熱力学的データベース構築において全て新しい知見となり得る。

本研究課題では、上記のような新規物質の探索研究以外にも、「ハーフメタル的な電子状態を如何に実験的に検証するか」という課題への取り組みも行っている。ハーフメタルのような特別な電子状態を直接的に検証することはなかなか困難な状況にあり、世界的にもあまり成功例を見ない。本研究では単結晶のバルク試料育成を試み、スピン偏極光電子分光測定や共鳴非弾性X線散乱測定等により電子状態を直接観測する試みも行う。

2. 研究成果

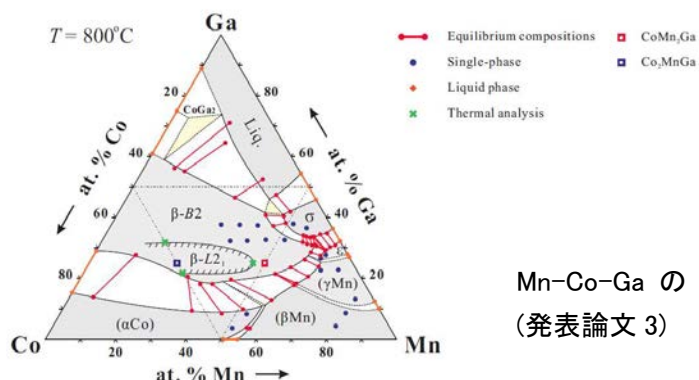
(1) 概要

Co 基、および Mn 基ホイスラー合金の中で、新規ハーフメタル型強磁性体物質の探索を行うこと、原子配列を制御して理論計算どおりの電子状態を有しているかの実験的検証を

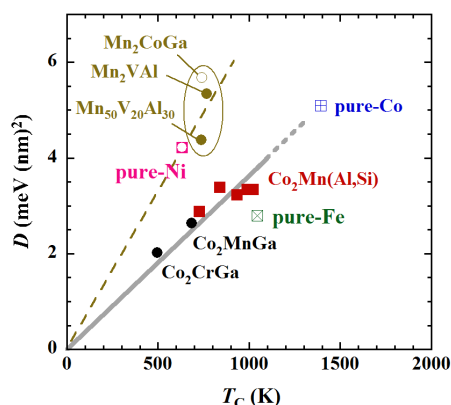
行うことが本研究の目的である。既に理論計算の報告例がある Mn_2VAI 合金を起点物質として、その多結晶試料を作製し、均一化熱処理の後に規則度制御のための最終熱処理温度を変えた試料を作製して磁化測定を行った。完全に規則度を制御した $L2_1$ 相の磁化の値は理論値とよく一致し、 $B2$ 相では磁化、キュリー温度ともに $L2_1$ 相より低下することが分かった。さらに、不規則化した $A2$ 相では反強磁性的な振る舞いを示すことが分かり、規則度によって磁気的性質が全く異なることが分かった。この研究成果は国際会議にて発表を行った（外部発表 3）。

また、近年、スピングャップ半導体というユニークな電子状態を有する物質が注目されており、第一原理計算より Mn_2CoAl という物質が該当することが提唱され、関連物質である Mn_2CoGa について研究を行った。 Mn-Co-Ga の 3 元系状態図の報告が皆無であること、また、原子の配列と電子状態は非常に密接に関連することが知られていることから、幅広い組成域で試料を作製して相状態を調べ、また、化学量論組成である Mn_2CoGa に関しては高分解能電子顕微鏡観察と粉末中性子回折測定より原子配列を決定した。状態図は、800、900、1000°C の断面にて全ての Mn-Co-Ga 組成域に関して構築した（図は 800°C 断面。論文発表 3）。低温で 2 相に分離する Mn_2CoAl に比べて Mn_2CoGa は相安定性が高く、単相試料が得やすいことが分かった。また、 Mn の一部が Co サイトに置換した、一部不規則化した原子配列をしていることが明らかになったが、この様な不規則化が導入されても、比較的高いスピン偏極率を維持していることがコヒーレンとポテンシャル近似を導入した理論計算によって示された。この研究成果は国内学会にて発表を行った。

一方、スピントロニクス分野での応用において、磁気状態の温度に対する安定性は非常に重要であることから、 Mn 基ホイスラー合金についてスピン波分散係数の評価を行った。 Mn_2VA 、 Mn_2CoGa 合金の低温での磁化の温度変化はスピン波励起が支配的であり、スピン波分散係数は約 $5 \times \text{meV}(\text{nm})^2$ 程度であることが分かった。これは、同程度のキュリー温度を有する Co 基ホイスラー合金に比べて約 2 倍高く、比較的小さな磁気モーメントにも関わらず、交換相互作用が強固であることの表れであり、 Mn 基ホイスラー合金は実用材料として非常に適していると言える（図参照。国内、国際会議にて発表を行い、成果論文は受理されている）。



Mn-Co-Ga の 800°C における平衡状態図
(発表論文 3)



Mn 基、Co 基ホイスラー合金のキュリー温度 T_c と
スピン波分散係数 D の関係 (発表論文 5)

(2) 詳細

研究テーマ A 「Mn 基合金の熱力学データベース、および状態図の構築」

Mn-Co-Ga 三元系合金の 800, 900, 1000°C の断面における平衡状態図を構築した。この合金系には、高いスピン分極率を有することが既知である Co_2MnGa 、新規ハーフメタル型強磁性材料として期待されている Mn_2CoGa 、新しい垂直磁化膜として注目されている Mn_3Ga やその Co 置換系合金など、応用において重要な物質群を含んでいるにも関わらず、状態図は存在していなかった。本研究課題において、全組成域における状態図を構築したことは非常に意味があり、スピントロニクスに関連する学会等でも既に発表論文が引用されている。当初の計画では、コンビナトル手法を用いて効率のよい状態図の構築を目指していたが、Mn-Ga 二元系状態図が元来複雑であったり、各元素の拡散係数が大きく異なるなどして、実際の大部分のデータは所定の組成合金を作製して得たものであった。しかしながら、研究期間中に学会発表、および論文も掲載され、研究目的は達成できた。

研究テーマ B 「Mn 基合金の磁気特性評価、ならびに電子状態の検証」

Mn_2VAl 、 Mn_2CoGa 合金に着目し、磁気特性の評価を行った。 Mn_2VAl に関しては規則度の制御を試み、 $L2_1$ 、 $B2$ 、 $A2$ の 3 種の相に関してそれぞれ磁気特性を評価したことは意義があり、目的の磁気特性(電子状態)を得るためには原子配列の制御が如何に重要であるかを示すことができた。また、 Mn_2VAl については磁気円二色性測定を、 Mn_2CoGa については粉末中性子回折測定を行い、それぞれの磁気構造が明らかにされた。電子状態の検証という意味においては、単結晶試料の育成が当初の予定より大きく進み、 Mn_2VAl 、 Co_2MnSi 、 Co_2FeSi の 3 つのバルク単結晶試料が得られた。磁気抵抗の角度依存性 (AMR) の符号とハーフメタル性に関連する理論が注目されている中、バルク単結晶試料を用いての AMR 測定は非常に重要な知見を与えるであろう。また、電子状態直接観測のため、放射光施設において共鳴非弾性 X 線散乱測定の予備実験を行うことも出来、当初の計画以上に研究が進展した。

研究テーマ C 「Mn 基合金の熱的・電氣的輸送特性の評価」

ハーフメタル的電子状態を有すると理論的に予測されている、Mn 基ホイスラー合金の伝

導特性やゼーベック係数、熱伝導度などの熱的輸送特性を調べ、特異な電子状態との関連性やスピントロニクス分野での応用を見据え、詳細な基礎物性を調べることを計画していた。伝導特性については、テーマBとも関連して電気抵抗率の温度依存性や磁気抵抗等の基礎データの評価を行うことができた。しかしながら、ゼーベック係数や熱伝導度等の輸送特性の評価は研究計画通りには進んでおらず、当初の計画に比べて若干遅れている。

3. 今後の展開

本研究課題遂行において最も大きな成果は、ハーフメタル型強磁性体であるホイスラー合金のバルク単結晶試料の育成に成功した点である。エピタキシャル成長をさせた薄膜試料の物性評価に関する研究は過去にも報告例があるが、バルク単結晶試料の場合は基板からの拘束がないため、平衡状態における、しかも任意の方位に関する物性の情報を得ることができる。多結晶試料においても、強磁場磁化率、飽和磁化の圧力依存性、低温比熱等、電子状態と密接に関連する種々の物性評価を行ってきたが、バルク単結晶試料を用いた物性評価により、格段に研究が進展するものと期待できる。例えば、磁気抵抗の角度依存性の振舞いがハーフメタル的電子状態と関連することが理論より予測されているが、バルク試料を用いて方位依存性を調べることは世界的にも例のない研究であり、ホイスラー合金が示すハーフメタル的電子状態の本質に迫れるであろう。また、単結晶試料を得たことで、スピン偏極光電子分光測定や共鳴非弾性 X 線散乱測定など、電子状態を直接観測する実験が現実となった。研究期間中において着手し始めたこれらの研究は、今後大いに展開すると思われる。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

スピントロニクス分野において強磁性電極材料として有望視されている、ハーフメタルという特異な電子状態を有する新規ホイスラー合金を探索し、その電子状態を実験的に検証することを研究の目的としていた。また、合金作製においては熱力学的知識も駆使して、原子の規則配列を制御し、目的の機能を最大限に引き出すだけでなく、状態図や熱力学データベースの構築も合わせて行うことも計画していた。

研究対象とした合金系は、 Mn_2VAI を基点物質として Mn_2VGa , Mn_2CoGa , Co_2MnSi , Co_2FeSi など。また、 Mn_2CrZ , Mn_2TiZ (Z : 半金属・半導体元素)なども新規物質探索として試料の合成を行った。 Mn_2VAI の状態図の一部を構築し、その結果をもとに Mn_2VAI 合金の原子配列を制御することに成功し、規則度と磁性の関連性を明らかにした。また、 $Co-Mn-Ga$ 三元系合金の全組成域の状態図も明らかにして論文にて発表したことは、学術・応用の両分野において非常に意義深い。

以前の研究では、数多くの多結晶試料を作製し、その範疇で測定し得る熱的・磁氣的性質を評価するにとどまり、ある程度の系統的な研究は推進できたものの、物質の本質的な電子状態に踏み込んだ解釈にはなかなか至らないでいた。本研究課題遂行において単結晶試料の育成に挑戦し、試行錯誤の末 Mn_2VAI , Co_2MnSi , Co_2FeSi のバルク単結晶育成に成功し

たことは非常に意味がある。研究費の一部は、単結晶の方位解析を行う CCD ラウエカメラ付き X 線発生装置、方位の切り出しを行うための放電加工機等の購入に充当した。その結果、今まで行っていた物性評価においてより踏み込んだ解釈が可能になっただけでなく、スピン偏極光電子分光測定や共鳴非弾性 X 線散乱測定など、直接電子状態を観測する研究にも着手するに至った。これらバルク単結晶を用いての研究は世界的にも独自性が非常に高く、それによって研究課題が大きく展開したため、当初の研究計画に比べて研究状況は進展していると言える。本研究より得られた成果はスピントロニクス分野において重要な役割を担う強磁性材料の設計指針を与えるものであり、またデバイスのプロセスにおいて、材料の機能を最大限に引き出すために原子の配列制御を如何に行うか、という重要な知見を与えるものである。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は強磁性電極材料として有望視されているハーフメタルのバンド構造をもつ新規ホイスラー合金 X_2YZ (X, Y は遷移金属、 Z は半金属・半導体元素)を探索し、その電子状態を実験的に検証することを目的としたものである。研究対象とした合金系は、 Mn_2VAl を母物質として Mn_2VGa , Mn_2CoGa , Co_2MnSi , Co_2FeSi などである。 Mn_2VAl の状態図の一部を構築し、その結果をもとに Mn_2VAl 合金の原子配列を制御することに成功し、規則度と磁性の関連性を明らかにした。また、 $Co-Mn-Ga$ 三元系合金の全組成域の状態図も明らかにした。

本研究では単結晶試料の育成に挑戦し、試行錯誤の末 Mn_2VAl , Co_2MnSi , Co_2FeSi のバルク単結晶育成に成功してことは重要な進展といえる。これまでの研究では多くが多結晶試料を作製し、その範疇で測定し得る熱的・磁氣的性質を評価するにとどまり、ある程度の系統的な研究は推進できたものの、物質の本質的な電子状態に踏み込んだ解釈にはなかなか至っていなかった。このバルク単結晶育成によって、スピン偏極光電子分光測定や共鳴非弾性X線散乱測定など、直接電子状態を観測する研究にも着手することが初めて可能となった。これから単結晶を用いてこれらの測定を行い、結果を世界のトップレベルのジャーナルに掲載できるまで頑張って、研究目的を完遂して頂きたい。ここからが大事。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. R.Y. Umetsu, A. Okubo, X. Xu and R. Kainuma, "Magnetic properties and phase stability of $Co_2Cr(Ga, Si)$ Heusler alloys", **J. Alloys Compds**, 588 (2014) 153-157. (2013 年 11 月)
2. R. Y. Umetsu, A. Okubo, M. Nagasako, M. Otsuka, R. Kainuma and K. Ishida, "Phase stability of the $L2_1$ phase in Co-based Heuser alloys", **SPIN**, Vol. 4, No. 3 (2014) 1440018 (14 pages). (2014 年 12 月)
3. R.Y. Umetsu, "Magnetic properties and phase stability of Half-metal-type ferromagnetic Co-based Heusler alloys", **SJWS**, Journal of the Society of Japanese Women Scientists,

Vol. 15, (2015) 1-8. (2014 年 12 月)
4. K. Minakuchi, R.Y. Umetsu, K. Kobayashi, K. Ishida and R. Kainuma, "Phase equilibria and magnetic properties of Heusler-type ordered phases in the Co-Mn-Ga ternary system.", J. Alloys Compds. , 645 (2015) 577-585. (2015 年 5 月)
5. R.Y. Umetsu and T. Kanomata "Spin stiffness constant of half-metallic ferrimagnet in Mn-based Heusler alloys", Physics Procedia, in press. (2015 年 9 月受理)

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- (1) 公益社団法人日本金属学会 第 72 回功績賞受賞(物性部門)(2014 年 3 月)
- (2) 日本女性科学者の会 第 19 回奨励賞受賞 研究課題名: 特異な電子状態を有する高機能磁性材料の基礎物性に関する研究(2014 年 6 月)
- (3) R.Y. Umetsu, A. Okubo and R. Kainuma, "Annealing temperature dependence of magnetic properties of Mn₂VAl alloy", The 3rd International Symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications (ISAMMA 2013), Taichung, Taiwan. (2013年7月) 国際・一般
- (4) R.Y. Umetsu and T. Kanomata, "Spin stiffness constant of half-metallic ferrimagnet in Mn-based Heusler alloys", 20th International Conference on Magnetism, Barcelona, Spain. (2015 年 7 月) 国際・一般
- (5) R.Y. Umetsu, "Effects of degree of order on the magnetic properties for Heusler alloys", 4th Japan-EU Open Workshop on "Heusler Alloy Replacement for Iridium (HARFIR)", Tsukuba, Japan. (2015 年 11 月) 国際・招待

研究報告書

「超過冷却液体を用いたナノスケール複合材料の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 岡田 純平

1. 研究のねらい

液体を保持するためには容器が必要であるが、容器を用いる場合、反応性に富む液体や融点以下の過冷却液体を保持することが容易ではない。本研究課題の目的は、真空中に浮遊させた試料を加熱溶融する「静電浮遊溶融法」(以下、静電浮遊法と略す)を用いて高温液体の物性を解明し新規準安定相の物質探索を行うことである。静電浮遊法を用いることにより、2000Kを超える超高温融体や、融点から数百 K もの低い温度まで過冷した大過冷却融体の実験が可能になり、物性研究および物質探索の対象となりうる物質群と温度域が大きく広がる。本研究では元素戦略の中で重要な元素であるシリコン(Si)とボロン(B)の液体状態に着目する。

周期律表において、Si と B は金属と非金属の境界に位置する元素群に含まれる。これらの元素群(カーボン(C)、Si、ゲルマニウム(Ge)など)は温度や圧力の変化により物性が大きく変わる。例えば、固体 Si は半導体であるが溶けると金属になる(融点 1683K)。固体と液体の構造と物性が異なる物質は固化する際に大きく過冷することが知られているが、Si の場合、1440K 以下の過冷却液体 Si を急冷凍結することによりアモルファスが形成されると予想されている。過冷却液体 Si を急冷凍結し、アモルファス Si (a-Si) を得ることが本研究の第一の目的である。液体 Si の結合は大半が金属結合である。したがって、液体 Si から直接得られる a-Si は金属結合を含む可能性がある。その場合、狭ギャップ半導体が得られることが期待される。

固体 B も Si と同様に半導体である。しかし B の溶融状態は、2000K を超える高い融点(約 2360K)を持つことと、B の融体を保持する容器が存在しないことが障害となり、その性質が良く分かっていない。浮遊法を用いて溶融 B の性質を解明し、溶融 B を用いた物質探索の可能性を見出すことが本研究の第二の目的である。

2. 研究成果

(1) 概要

研究テーマ A「超過冷却液体 Si の急冷凍結による a-Si の探索」

超過冷却液体 Si を急冷凍結し a-Si を得るために、浮遊法を用いた液体急冷装置を開発し、超過冷却液体 Si の急冷凍結実験を行った。

研究テーマ B「液体 B の物性解明」

B の融体は、2000K を超える融点と反応性に富むために、その性質が良く分かっていない。液体 B の電子物性を調べるために、SPring-8 へ静電浮遊溶解装置を設置し、液体 B について X 線コンプトン散乱実験を行った。第一原理計算を用いて液体 B 中の価電子の挙動を解析した結果、液体 B は半導体的な性質を持つことが判明した。

(2) 詳細

研究テーマ A「超過冷却液体 Si の急冷凍結による a-Si の探索」

a-Si は、これまで蒸着やシランを用いた気相成長によって作製されてきたが、ガラスとは異なり、液体から直接 a-Si を作ることは不可能であった。近年、Turnbull らにより過冷却状態に着目した提案がなされ、1440K 以下の過冷却液体 Si を急冷することにより、液体から直接 a-Si を作製できる可能性が開けてきた。

液体を過冷状態で保持するためには浮遊法が適している。容器と試料の接触がなく不均質核生成を抑制できるので、融点から数百 K 程度過冷却させた液体(超過冷却液体)を実現できる。本研究では浮遊法として静電浮遊法を採用した。

静電浮遊法は、図1に示すように、上下の電極間に帯電させた試料を配置し、静電力により試料を浮遊保持する方法である。浮遊試料に高出力レーザーを照射することにより、3000K を超える超高温の実現や急速加熱・急速冷却が可能となる。帯電試料であれば金属、絶縁体を問わず浮遊できるので、Si のように固体(半導体)と液体(金属)で物性が大きく変化する試料を浮遊することが容易である。

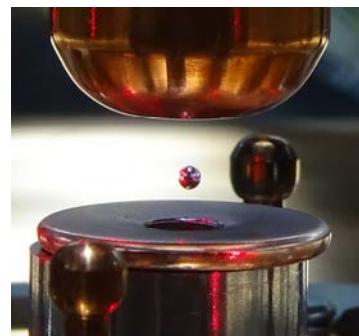


図1 静電浮遊させた試料

静電浮遊法は、高真空(10^{-5} Pa)のクリーンな環境で試料を浮遊保持できるので、深い過冷却状態を得るために適した環境を提供する。本研究課題では最初に静電浮遊法を用いた急冷装置を製作した。本装置には液体を冷却用の金属板に接触させ急冷凍結する機構が備わっており、厚さ 10~200 μm の試料が得られる。得られた試料の X 線回折パターンは結晶 Si と変わらなかったが、SEM 観察によって特徴的な微細組織(100nm 以下の微細な結晶 Si 粒の集合)が局所的に観察された。この微細組織は、過冷却液体 Si の急冷凍結過程において局所的に形成された a-Si が、周囲の凝固潜熱によって再加熱され形成された可能性がある。

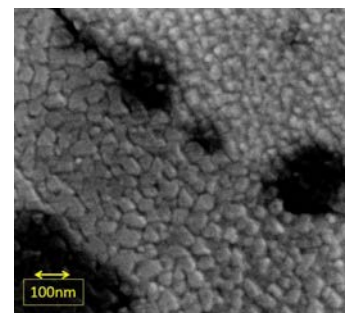


図2 急冷凍結 Si の SEM 像

研究テーマ B「液体 B の物性解明」

周期表は元素が金属か非金属かを判別できるように色分けされている。こうした分類は液体についても重要であり、安定に存在する元素のほとんどは、液体状態の性質も解明されている。しかし B の液体状態は、例外的にその性質が解明されていない。B や Si は、金属と非金属の境界に位置する。Si、C、Ge などは、固体では典型的な半導体であるが融けると金属になる。したがって、半導体である B も融けると金属になると考えられてきた。しかし、B の融点は 2360K と非常に高く、B 融体の反応性が高いことが、B 融体の実験を妨げてきた。通常、物質の電気伝導を調べるためには、材料に端子を取り付け、電気伝導特性を調べる。ところが B 融体は殆ど全ての物質と反応するために、こうした手法を用いることが出来ない。それゆえ、実際に B が融けると金属になるのかは明らかにならなかった。

B 融体中の価電子の挙動を調べるために、静電浮遊溶解装置を SPring-8 へ設置し B 融体

の X 線コンプトン散乱測定を行った。第一原理計算とワニエ関数解析を用いて実験結果を解析し、B 融体中の価電子の空間分布を求めたところ、B 融体中の価電子の一部は物質中を遍歴しているものの、大半の価電子が原子間に拘束されていることが判明した。このことは、これまで金属であると考えられてきた B の熔融状態が半導体的性質を強く持つことを示す。

(※)液体は結合の多様性を持つので、結晶のように金属が半導体か明確に定義できない場合がある。液体 B 中には遍歴している価電子が存在しているため、「完全な半導体」ではなく、半導体的性質を強く持つ、という記述が正確であると考えている。

3. 今後の展開

従来の液体急冷実験は液体保持容器の制約があったが、本研究課題で作製した液体急冷装置は、2000°Cを超える高温融体や、融点よりも数百 K 過冷した液体の急冷実験が可能であり、物質探索の幅が大きく広がる。本研究課題では液体急冷による a-Si の作製に集中したが、今回用いた液体急冷法は、今後多様な物質系における準安定相の物質探索へ適用できる。例えば、B 融体は過冷却温度域において粘性が急激に増大する。粘性の増大は融体中に寿命の長い秩序構造が形成されていることを示し、液体急冷により準安定相を得るのに適している。液体 B 中には共有結合と金属結合が共存している。過冷却液体 B の急冷凍結により、一成分系でありながら共有結合と金属結合が共存する固体が得られる可能性がある。

本研究課題において、液体ボロンの性質を調べるために用いた手法は対象物質と非接触の状態で価電子の挙動を調べることができる。本研究課題では一成分系の B 液体を対象としたが、多成分系へも適用可能である。一般に 2000K を超える融体は反応性に富み物性を調べることが容易ではなく、その物性が未解明の材料が多く存在する。こうした材料の熔融状態における物性を調べるための手法として今後の発展が期待される。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究課題では、(1)超過冷却液体 Si の急冷凍結による準安定相の探索、(2)液体 B の物性解明、について我々が開発を進めてきた静電浮遊法を用いて研究を進めた。(1)に関して、静電浮遊法を用いた液体急冷装置を作製し、数百 K 以上過冷した液体 Si の急冷実験が可能となった。深い過冷却液体に着目した急冷実験が可能になったことは、準安定相の物質探索の可能性を広げる成果であると考ええる。一方、本研究の第一の目的である「液体急冷によるバルク a-Si の作製」には至らず悔しい。過冷却液体 Si の急冷により a-Si が形成されていた兆候は捉えたと考えており、今後も液体急冷によるバルク a-Si の作製を目指し研究を進めたい。(2)については、これまで金属であると考えられてきた B の熔融状態が、半導体的性質を持つことを示すことができた。元素の物性を知ることは物質科学の基本である。これまで実験技術の制約から不明であった B の熔融状態の基本的な物性を解明できたことは元素戦略として相応しい成果であると考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は元素戦略の中で重要な元素であるシリコン(Si)とボロン(B)の液体状態の物性の解明を狙ったものである。容器を使わずに静電浮遊実験技術によって空中に浮かしてレーザ加熱で熔融し、物性の測定や過冷却状態やそこから急冷してガラス状態を実現することも試みている。具体的テーマとして「超過冷却液体 Si の急冷凍結による a-Si の探索」と「液体 B の物性解明」に取り組んだ。

成果としては後者では、B の融体は 2000K を超える融点と反応性に富むために、その性質がかなり不明であった液体 B の電子物性を調べるために、SPring-8 へ静電浮遊溶解装置を設置し、液体 B について X 線コンプトン散乱実験を行った。その結果と第一原理計算を組み合わせ、液体 B 中の価電子の挙動を解析した結果、液体 B は半導体的な性質を持つことを明らかにした。Si や Ge の融体は金属なので、B の個性が明確になった。

最も時間を費やしたシリコン融体からのアモルファスシリコンの実現する試みについては、工夫した急冷装置と組み合わせることで、アモルファスシリコンと思しき試料を得てはいるが、未だ確定にまで至っていない。物性測定が可能なサイズの試料が安定的に得られるようになれば、シリコンの新しい物質科学が拓けると思われる。着実に研究が進展しているので、数年のうちに実現できるのではないかと期待している。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. **J. T. Okada**, P. H.-L. Sit, Y. Watanabe, Y. J. Wang, B. Barbiellini, T. Ishikawa, M. Itou, Y. Sakurai, A. Bansil, R. Ishikawa, M. Hamaishi, P.-F. Paradis, K. Kimura, T. Ishikawa, and S. Nanao, Visualizing the mixed bonding properties of liquid boron with high-resolution x-ray Compton scattering, *Phys. Rev. Lett.* (2015) **114** 177401, 4pages. (2015 年 4 月)
2. M. V. Kumar, **J. T. Okada**, T. Ishikawa, P. F. Paradis, Y. Watanabe, “Density measurement of glass and liquid CaAl_2O_4 using a pressurized electrostatic levitator”, *Meas. Sci. Tech.* (2014) **25**, 085301, 7pages. (2014 年 7 月)

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な学会発表】

日本化学会 第 96 春季年会 (国内、招待)「超高温融体の物性—B は融けても半導体」
(2016 年 3 月)

【受賞】第 3 回関博雄記念賞(2015 年 10 月)

【プレスリリース】「B は融けると金属になる? ~宇宙実験技術を活用して B の謎を解明~」、
読売新聞、日経産業新聞、日刊工業新聞、科学新聞、しんぶん赤旗、Yahoo ニュース(トップ)等に掲載 (2015 年 4 月 20 日)

研 究 報 告 書

「革新的磁石材料の為の超高压合成法による新規磁性化合物の探索」

研究タイプ: 通常

研究期間: 平成 24 年 10 月～平成 28 年 3 月

研 究 者: 亀川 厚則

1. 研究のねらい

現用の最強磁石 Nd-Fe-B 系磁石は多量の Nd のほか、資源量の少ない Dy などレアアースを使用されていることから、よりレアアース使用量の少ない磁石材料の開発が強く望まれている。一方、資源的制約の少ない Fe など遷移金属元素(TM)は磁石性能の重要なパラメータである高磁化を有することから、遷移金属ベースで高保磁力を実現できる新規磁石材料が求められている。しかし高い保磁力を得るためには、磁性化合物に高い結晶磁気異方性を発現させるレアアース元素(RE)は必要不可欠である。

本研究は新規磁性材料の創製を目的として、そのために GPa オーダーの超高压処理後に常圧下でも安定・準安定な物質を探索するものである。本研究は、従来法にはない現象・反応機構を用いた材料設計により、革新的な機能を持った磁石材料を創出する挑戦的な取り組みである。高性能な磁石材料を得る為には、Fe など磁性金属元素が有する高い磁化をできる限り維持し、高保磁力を発現させることが重要である。この為に現用最強磁石の Nd-Fe-B 系磁石より希土類元素 RE の含有組成が少ない Fe-RE 系磁性化合物の探索に注目した。

Nd-Fe-B 系磁石材料の性能を担う磁性化合物 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の飽和磁化 (1.6T) を越える化合物 TM_xRE_y を得る為には、TM と RE の化学量論比 x/y が $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ の $(14/2=)7$ を越える磁性化合物の開発が必須である。TM と RE の化学量論比 x/y が 7 を越える有力な候補化合物として $\text{RE}_2\text{TM}_{17}$ 型および RETM_{13} 型の化合物が挙げられる。 RETM_{13} 型の磁性化合物として NaZn_{13} -type 構造の LaCo_{13} 化合物がある。この LaCo_{13} は飽和磁化 1.2T と比較的小さく、磁気的にも等方性であるが、本研究では $\text{TM}=\text{Fe}$ となる高飽和磁化新規化合物を探索し、更に侵入型元素を導入して結晶磁気異方性の発現を目指す。

これら合成された新規物質が、高い磁化を有し、高保磁力を発現できれば、永久磁石応用分野において、レアアース量が削減され、資源的な問題解決に貢献できるものと期待される。

2. 研究成果

(1) 概要

NaZn_{13} -type 構造の LaCo_{13} 化合物はキュリー温度が約 1000°C と高温で、遷移金属の含有量も多く高飽和磁化が期待されるが、現状は磁化が 1.2T とネオジム磁石の 1.6T と比較して小さく、結晶構造が立方晶系のため磁気的にも等方性で保磁力も小さい。本研究では、この LaCo_{13} を出発組成として、高飽和磁化および高い磁気異方性(保磁力)を得る為に、 RETM_{13} (RE:希土類、TM:遷移金属)の RE サイト、TM サイトへの元素置換および侵入型元素導入を、冶金学的手法に加え高压合成法を用いて物質探索を行った。

また、希土類系磁石材料の高特性化のための侵入型元素として、しばしば窒素が用いられ

る。研究代表者が有する、高圧合成法に水素源と高圧水素封止セルを用いることで GPa オーダーの高圧水素処理できる技術を、GPa オーダーの高圧下で試料を高圧窒化処理できる窒素源、アンモニア源および封止セルを最適化した。

高い磁気異方性を得る為に、立方晶系の LaCo_{13} の結晶構造を異方性化することが重要である。このために、侵入型元素として H, N を選択した。特に H については、第一原理計算によって $\text{LaCo}_{13}\text{H}_x$ において $x \geq 2.5$ において正方晶になる可能性が示唆されたことから、より多くの水素や窒素を導入するために LaCo_{13} を高圧水素および窒化処理を施した。その結果、 $\text{LaCo}_{13}\text{H}_{2.0}$ に $\text{LaCo}_{13}\text{N}_{1.5}$ にまで導入されることが分かったが、結晶構造は立方晶のままで、磁氣的にもほぼ等方性であった。

また、高飽和磁化を得るために Co を Fe に置換することが着想されるが、遷移金属として Fe だけ用いると RETM_{13} 組成の化合物が形成されず、相安定性のために TM サイトに Si や Al などの非磁性元素が必要であった。本研究では Co に対する部分置換を行い、 NaZn_{13} -type 構造を維持したまま $\text{La}(\text{Fe}_9\text{Co}_3)$ 組成まで Fe 含有量を高められることが分かり、磁氣的には等方性であるが飽和磁化 1.8T を達成した。

(2) 詳細

希土類-遷移金属系化合物のなかで、希土類に対して遷移金属の組成比が 1:13 と最も大きな強磁性化合物として NaZn_{13} -type 構造の LaCo_{13} 化合物がある。ネオジム磁石のキュリー温度より高い約 1000°C を示し、高い磁化が期待されることから磁石材料として有望である。しかしながら、図1に示すように NaZn_{13} -type 構造は立方晶系であり、磁氣的にも等方性を示す為、化合物の結晶磁気異方性は小さく、磁石材料としての保磁力は不十分である。本研究は LaCo_{13} 化合物を出発物質とし、ネオジム磁石を凌駕する新規磁石材料創製のため、ネオジム磁石の飽和磁化 1.6T を超え、高い結晶磁気異方性を有する磁性化合物を探索した。

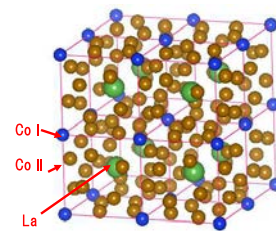


図1 LaCo_{13} の結晶構造
(NaZn_{13} -type)

最初に、高圧合成法による本系合金探索の有効性を実証した。 LaCo_{13} など NaZn_{13} -type 構造の化合物は、通常の溶解鑄造法だけでは異相が多数出現する。所望の相を単相化させるには $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ で 1~2週間の熱処理が必要であり、様々な組成を探索・検討するには非効率な手法であった。図2に示すように本研究では母合金を 2GPa 以上の高圧合成を用いることで、合成時間2時間でほぼ単相化することが分かり、本系合金の探索について高圧合成法を用いることで探索スピードを向上できることが分かった。

本化合物を磁氣的または結晶学的に異方性化させるために、侵入型元素の導入が考えられる。 LaCo_{13} に水素中熱処理によって化学式 $\text{LaCo}_{13}\text{H}_x$ において $x=1.8-2$ 程度導入した報告はある。一方、第一原理計算によって $\text{LaCo}_{13}\text{H}_x$ において $x \geq 2.5$ において遷移金属二十面体構造が歪み、結晶構造が異方性化することが予測された。そこで、侵入型元素として水素、Hと、 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$ 化合物など幾つかの希土類系磁石化合物の異方性化に有効な窒素、Nを選択し、より多くの侵入型元素を導入するために高圧合成法を用いることを検討した。研究代表者はこ

れまでに、高圧合成セルに内部水素源と封止セル構造を用いることで、試料に GPa オーダーの高圧水素処理を施す研究を行ってきた実績がある。今回は、高圧窒化処理の為に図3の様な内部窒素源、アンモニア源と高圧窒化封止セルを最適化した。これを用いて水素および窒素の過飽和導入を検討したところ、5GPa の超高压水素熱処理では、700℃以上で La 水素化物と鉄に不均化分解するが、それより低い温度では水素導入による結晶体積の増加が得られ最大で、化学式 $\text{LaCo}_{13}\text{H}_{2.1}$ まで水素化したが、期待した水素量より小さかった。窒素についても同様で、 $\text{LaCo}_{13}\text{N}_{1.5-1.7}$ と期待した窒素量より小さかった。高圧水素処理後、常圧に降压する過程で水素および窒素が現象したことが考えられ、高圧下の組成を安定化させるなどの検討が必要であると考えられる。また、これら試料は磁氣的にも等方的で、大きな保磁力は発現しなかった。

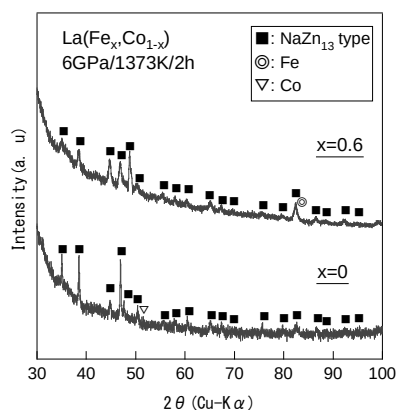


図2 LaCo_{13} の結晶構造
(NaZn_{13} -type)

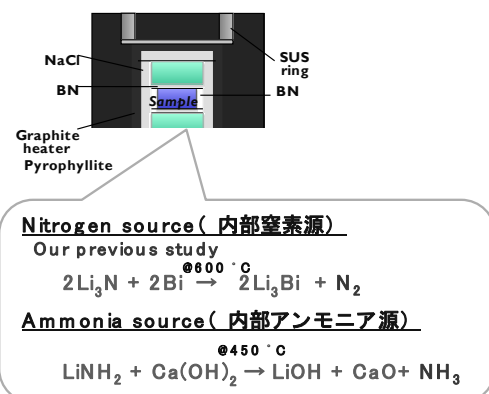


図3 高圧窒化セルの構造と内部窒素源およびアンモニア源に用いた混合体の反応

より高い飽和磁化得るためには、slater-pauling 曲線を用いて経験的に予測されるように Co を Fe に置換することが着想されるが、遷移金属として Fe だけ用いると RETM_{13} 組成の化合物が形成されず、相安定性のために TM サイトに Si や Al などの非磁性元素が必要であった。

本研究では Co に対する部分置換を行い $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Co}_{13-x})$ 合金を 5GPa, 700℃ で高圧合成したところ、 NaZn_{13} -type 構造を維持したまま $\text{La}(\text{Fe}_8\text{Co}_3)$ 組成まで Fe 含有量を高められることが分かり、それ以上の Fe 増加は、Fe や La などの異相が出現する。得られた合金について磁気特性を測定したところ、磁氣的に等方性で保磁力は小さいが図4に示すように $\text{La}(\text{Fe}_8\text{Co}_3)$ 組成で飽和磁化 1.8T を達成した。

本研究で用いた高圧発生装置はアンビル式と呼ばれるもので、試料を擬静水圧による圧縮であり、外圧による直接的な圧力の効果だけでは、結晶構造は対称性の高い立方晶

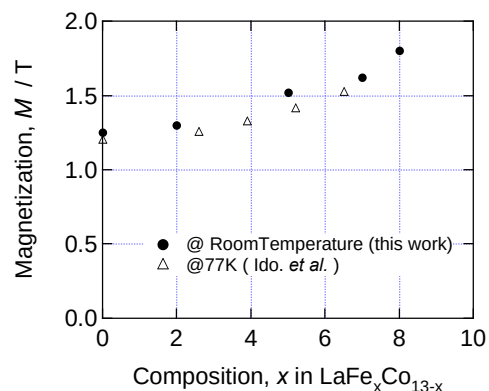


図4 5GPa, 700℃ で高圧合成された $\text{La}(\text{Fe}_x\text{Co}_{13-x})$ 合金の磁気特性
△は溶解鑄造法でえられた合金 (Ido et al., JAP 67(1990) 4978.)

などがより安定であることが知られている。そこで侵入型元素による結晶内に生じる圧力によって異方性化を検討したが結晶学的な異方性化は達成されなかった。そこで内部歪みによる効果を期待して、圧力による相変態が起きる系について検討を行った。 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物は、研究代表者の先行研究で、2GPa 以上の高圧下で安定な NdFe_2 相が出現し、分解することが分かっている。本研究では、粒径が数十 μm の $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物を主相としたインゴット試料を粗粉碎し、高圧処理することで結晶粒径が減少した。6GPa で 700°C 以下の処理による粒径の減少が顕著であり、XRD による計算値では 4–500nm であった。この 700°C 以下の試料について、磁場配向させた試料の磁気特性を測定することで、これらの試料粉末が磁氣的に異方性化していることが分かった(図5)。特に室温で 6GPa の高圧処理を施した $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 化合物の異方性化度が最も大きい。今回の結果は LaCo_{13} 系の異方性化研究にそのまま活かされるものではないが、新しい異方性化粉末製造方法の原理となる可能性が示唆された。

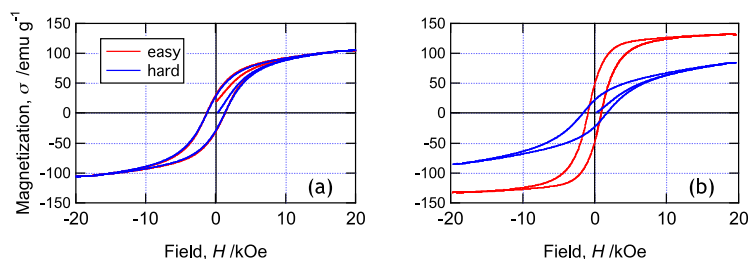


図5 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 粉末の磁気特性(a)供試材、(b)6GPa, 700°C , 2h で高圧処理

3. 今後の展開

バルク体として合成される希土類系磁性化合物としては、高い飽和磁化を有するものが得られた。しかしながら保磁力向上に繋がる磁氣的な異方性化は達成されていないが、今後も引き続き検討を行う予定である。

一方で、本研究で最適化された高圧窒化セルは、窒化物材料などの研究に応用される可能性が高い。磁石材料だけでなく、今後の新規窒化物系機能性材料の研究開発に繋がってきたい。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

現用の最強磁石 Nd-Fe-B 系磁石よりレアアース使用量の少ない磁石材料の開発を目的として、 Nd-Fe-B 系磁石より高い飽和磁化と保磁力発現のための高い結晶磁気異方性を有する磁性化合物を得る為に LaCo_{13} を出発組成に選び、高性能磁性化合物の探索を行った。飽和磁化については目標の 1.6T 以上を達成する 1.8T が得られたが、高い保磁力発現に繋がる磁氣的異方性は得られなかった。研究経費の大半は、バルク磁石材料にとって重要な合金の熱処理装置および高圧合成の消耗品に支出された。また平成27年度はじめに、研究開始時の所属である東北大学から室蘭工業大学に転任したことから、本研究で用いる装置などの移設作業費用にも支出し、研究期間最後まで遅滞なく研究を行えるようにした。

本研究における磁石材料開発は途上段階で、磁気異方性向上について更なる研究を続け

ていく所存であり、現用のネオジム磁石を凌駕する磁石材料が開発されれば我が国の省エネルギー化に大きく貢献できる。我が国の磁石材料高性能化に関するほとんどの取り組みが、既存のネオジム磁石材料の高性能化研究であり、本研究によって新規磁石材料探索に挑戦できた意義は大きい。

高性能な磁石材料の探索の実験に注力し、論文成果としてまとめることを後回しにしてきたことと、異方性化のハードルが高く、焦りから材料設計に若干の発散があったことは反省しているが、限られた期間のなかで自由な発想で新物質探索に挑戦でき、新たな研究のアイデアの種が多数得られており、今後に繋げていきたい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は希少元素の使わない新規磁性材料の創製を目的としている。手法としては GPa オーダーの超高压処理後に常圧下でも安定・準安定な物質を探索するものである。Fe など磁性金属元素が有する高い磁化をできる限り維持し、高保磁力を発現させることが重要である。この為に現用最強磁石の Nd-Fe-B 系磁石より希土類元素 RE の含有組成が少ない Fe-RE 系磁性化合物に注目した。具体的は NaZn₁₃-type 構造の LaCo₁₃ 化合物を取り上げている。この物質の飽和磁化は 1.2T と Nd-Fe-B 系磁石材料の性能を担う磁性化合物 Nd₂Fe₁₄B のそれ(1.6T)よりも小さく、磁氣的にも等方性である。そこで Co の大部分を Fe で置換することで高飽和磁化新規化合物を探索し、更に侵入型元素として高压合成で窒素を導入して結晶磁気異方性の発現を目指している。RETM₁₃ 型の磁性化合物として NaZn₁₃-type 構造の LaCo₁₃ 化合物がある。この LaCo₁₃ は飽和磁化 1.2T と比較的小さく、磁氣的にも等方性であるが、本研究では TM=Fe となる高飽和磁化新規化合物を探索し、更に侵入型元素を導入して結晶磁気異方性の発現を目指した。その結果、La(Fe₈Co₃)組成まで Fe 含有量を高められることが分かり、磁氣的には等方性であるが飽和磁化 1.8T を達成した。窒素の導入は、最大でも LaCo₁₃N_{1.5-1.7} であり、磁気異方性の発現には至っていない。水素の導入でも同様の結果となっている。飽和磁化の目標は達成したが、侵入型元素の導入で磁気異方性の発現が未だ達成されていない。本質的に世界中の研究が目標としているハードルの高いテーマに、失敗を恐れずに高压合成によって新規の磁石材料に果敢に挑戦した試みは高く評価したい。始める前に比べて極めて多くの知見と実験手法を習得しており、今後の研究に大いに役立つはずだ。このテーマは、元素戦略の代表的目標の 1 つであり、難度が極めて高く、現時点でもまだ解決していない。今後も挑戦を継続して頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Itsuki Matsushita, Atsunori Kamegawa, Masuo Okada, Satoshi Sugimoto, "Development of Novel Compounds in Co-Sb System by High Pressure Synthesis", IEEE Transactions on Magnetism, (2014) Vol. 50, No. 1, 2102004_1-6.
2. Atsunori Kamegawa, "Effect of High-Pressure Treatment on Microstructure and Magnetic

Properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compound”, Journal of Alloys and Compounds (submitted).
3. Atsunori Kamegawa, “Synthesis of $\text{La}(\text{Co}, \text{Fe})_{13}$ compound by using high pressure and their magnetic properties”, Journal of Alloys and Compounds (to be submitted).

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. 亀川厚則, “高圧合成法による新規水素貯蔵材料および機能性材料の探索”, 一般社団法人水素エネルギー協会(HESS)第 146 回定例研究会, 東京大学 工学部 武田先端 知 大ホール, 2015 年 2 月 2 日、招待講演(国内)
2. Atsunori Kamegawa, “Effect of High-Pressure Treatment on Phase Stability and Magnetic Properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compound”, International conference on Asian Young Principal Investigator in Advanced Material Science(AYPIAMS), シンガポール, 2015 年 3 月 16 日、依頼講演(海外)
3. Atsunori Kamegawa, Takashi Sasaki, Itsuki Matsushita, Hitoshi Takamura, “Effect of High-Pressure Treatment on Phase Stability and Magnetic Properties of $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ compound”, The 59th Annual Magnetism and Magnetic Materials (MMM) Conference, 米国, 2014 年 11 月 15 日、一般(海外)
4. A. Kamegawa, T. Abiko and M. Okada, “High-pressure synthesis of novel hydrides and intermetallic compound in Al-X systems ($\text{X} = \text{Sr}, \text{V}, \text{Hf}$)”, Thremec 2013, 米国, 2013 年 12 月 3 日、招待講演(海外)
5. 亀川厚則, “超高圧合成法による新規水素貯蔵材料の探索と水素プロセスによる合金の微細組織変化”, 日本金属学会2013年春期大会, 東京, 2013 年 3 月 28 日、基調講演(国内)

受賞

1. 亀川厚則, 日本金属学会「功績賞」2013 年 3 月 27 日

研 究 報 告 書

「界面電子軌道混成を利用した新物質創生と超省電力磁化反転技術の開発」

研究タイプ：通常型

研究期間：平成 24 年 10 月～平成 28 年 3 月

研 究 者：紅林 秀和

1. 研究のねらい

本研究のねらいは、対称性の低い材料中での新しいスピン新物質科学構築とそれらの産業応用を実現させる材料探索である。

電子の持つ電荷とスピンはそれぞれ異なる性質・特長もっており、それらを巧みに利用して電荷のみのエレクトロニクスで達成できなかった革新的な電子デバイスを創出することがスピントロニクスと呼ばれる研究分野の基本理念である。現在までに巨大磁気抵抗効果、スピントランスファートルク効果そしてスピンホール効果など物質中の電荷とスピンの輸送に関連した新現象が見つかり、基礎学問レベルからデバイス応用化まで盛んに研究されている。しかし、使われている材料系は非常に限られている。単純な結晶系を有する 3d 遷移金属やその合金が主である。この部分にスピントロニクス分野発展の大きな伸びしろが存在すると問題抽出をし、特定の結晶構造や界面近傍での特異な電子状態の対称性の破れから生まれる新しい電荷スピン変換現象の発見そして応用を本研究の目標とした。

具体的には、今まで着目されていなかった反転対称性の破れた結晶系にのみ存在する特定のスピン軌道相互作用に着目し、それが引き起こす新しいスピントルク効果や関連した諸現象の発見と発現機構の解明、さらにはそれらの室温駆動を実現させる材料群の発見を目指した。これらが成功することで、スピン物性物理学の進展はもちろんのこと、本研究から従来とは全く異なる「スピン軌道相互作用を用いた新しい高効率磁化反転機構」が生まれ、エネルギー効率の高いスピンメモリやロジックへの応用が実現する。さらにこれらをレアメタルを使わずに達成することが本研究における室温駆動材料の設計指針であり、新しい物質科学で材料本来のポテンシャルを最大限に引き出す当領域の哲学である。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究のねらいである、1. 対称性の低い材料中での新しいスピン新物質科学構築と2. それらの応用化を実現させる材料探索、を実現するため、以下4テーマを遂行した。

研究テーマ A「SOI 起因のスピントルク効果の微視的機構解明」

研究テーマ B「反転対称性の破れた非磁性体からのスピントルク効果の発見」

研究テーマ C「SOI スピントルクの逆効果の発見」

研究テーマ D「金属系における新物質探索」

研究テーマ A から C までは反転対称性の破れた結晶をもつ GaMnAs をモデル材料としたねらい1に対する物性解明そして新機能創出を行い、それぞれ画期的な発見をした。研究テーマ A では SOI を用いた電子散乱を必要としない内因的スピントルク発現機構の発見をし、外因性機構も含めて世界で初めて電子レベルでのスピントルク生成機構の詳細を明らかにした。

研究テーマ B では、反転対称性の破れた”非磁性体”材料に注目し、電流印加により生成されるスピン偏極状態の有効利用法として、磁性体非磁性体界面を介したスピントルク生成の実験を報告した。これにより、反転対称性の破れた磁性体そして非磁性体両方がスピントルク生成に有用であることを実証した。**研究テーマ C** では、電流印加スピントルク効果の逆効果であるスピンを用いた電流励起効果の実証を達成した。具体的には GaMnAs をマイクロ波でスピン励起した際に生まれる GHz電流を測定した。**研究テーマ D** では、反転対称性の破れた様々な薄膜材料を成膜し、SOI に起因するスピントルク効果の探索を行った。特に本研究では室温駆動(室温強磁性)や安価な材料という厳しいスクリーニングをかけ、スピントロニクス産業に対してインパクトの高い材料を発見する目標を掲げた。さらに界面の効果を使った系や結晶構造に着目した系など独自のアイデアも盛り込んだ。今まで薄膜材料として使われていない系において、エピタキシャル成長を達成するなどある程度の進展は見られたが、現在のところ大きな発見には至っていない。

以上まとめると、対称性の低い材料中での新しいスピン新物質科学構築という点ではかなりの成果を残すことができたが、それを生かす新材料発見にはまだ努力と時間が必要である。これら研究領域はまだ未発見の現象が多く存在し、スピントロニクス応用という明確な経済効果が見込める。世界的にも非常に注目されており、このさきがけによりスタートできた本研究テーマを今後さらに深化させる予定である。

(2) 詳細

研究テーマ A「SOI 起因のスピントルク効果の微視的機構解明」

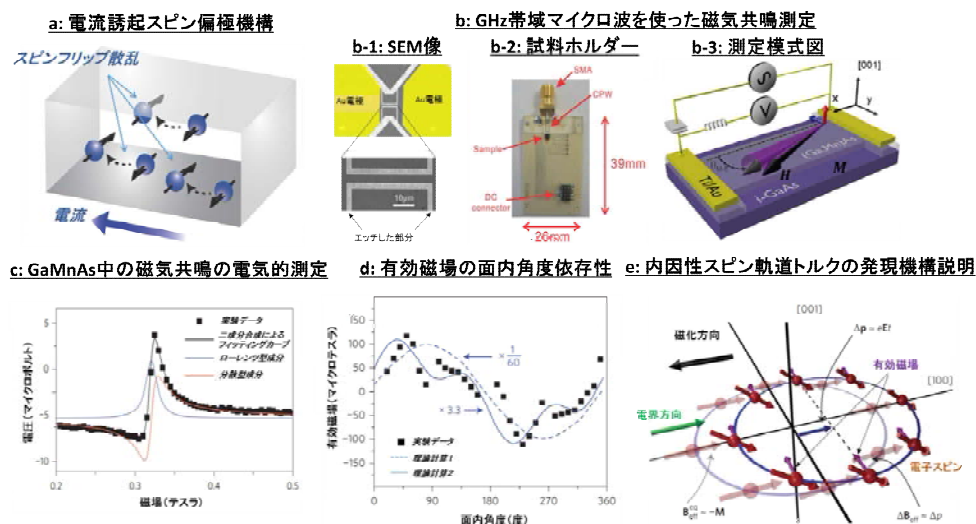


図 1: (a) 電流誘起スピン偏極機構. 特定の材料に電流を流すことでスピンフリップ散乱が起こりスピン偏極状態が作り出せる。(b) 磁気共鳴測定説明図. 微細加工した試料の SEM 像(b-1). 実験で使った試料ボード(b-2). 実験模式図(b-3). マイクロ波を直接微細加工した GaMnAs 層に注入し、試料端で発生する電圧を測定した。(c) 磁気共鳴時に発生する起電力のデータとフィッティング。(d) 起電力の面内角度依存性と内因性スピントルク生成機構の計算結果の比較。(e) 内因性スピン軌道トルクの発現機構説明図. 電界が印加され、電子が加速されるとその最中に電子スピンの有効磁場を受け、歳差運動を始める。これにより散乱なしにスピン偏極が生むことができ、本実験で初めて実証された。(一部発表論文(Kurebayashi et al., Nature Nanotech. (2014))より転写。

研究開始当初, SOI 起因のスピントルク効果の研究分野ではデータ解析を現象論的取り扱いのみに頼っていた。この状況を打破すべく, SOI 起因のスピントルク効果の微視的機構解明を目指した。具体的には GaMnAs をモデル材料として, 研究者が磁化の電流励起実験を担当し, 理論家チームとの共同研究することで微視的発現モデルからのシミュレーションデータと実験データを比較した。それにより, 実際の試料においてどのトルク発現機構が電子一つレベルで発現しているか(微視的機構)を調べた。結果として, 交換結合と SOI が共存している GaMnAs 系では電子散乱を必要としない内因的スピントルク発現機構が存在することを世界にさががけて発見することができた(Nature Nanotech. (2014))。この発見により, 量子力学的位相がスピンメモリーなどを支える磁化制御に利用可能であることが実証された。この新しい磁化制御メカニズムは他の材料系にも応用できると期待され, 今まであまり注目されていなかった量子位相に着目した材料探索そして材料物性評価という方向性が見出された。

研究テーマ B「反転対称性の破れた非磁性体からのスピントルク効果の発見」

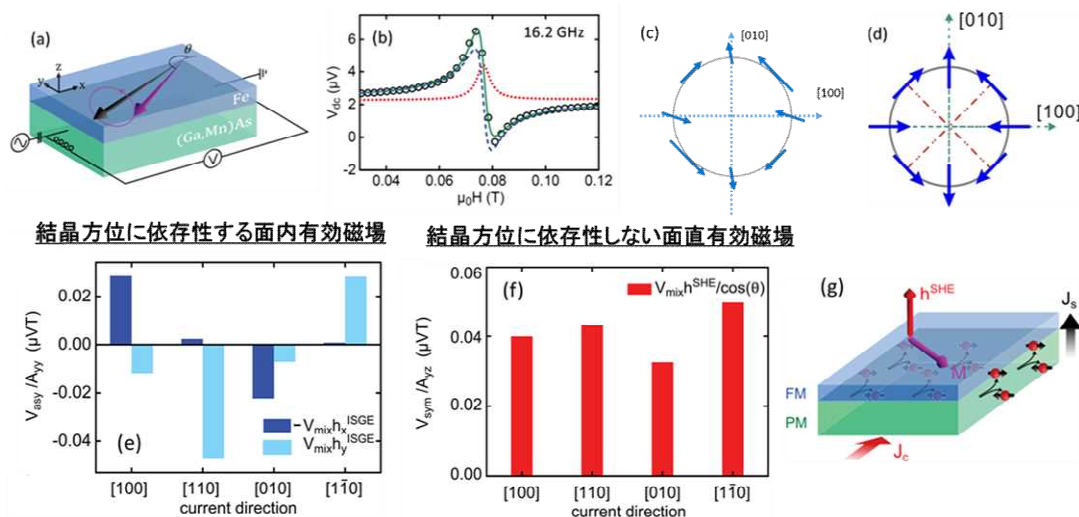


図 2: (a) 測定した膜と測定回路の模式図。 (b) DC 電圧に現れる磁気共鳴励起のシグナル。ドットが測定結果になり, 赤線がローレンツ型の波形そして青線が分散型波形になり, 両方を足し合わせたものがデータとフィットする緑線になる。 (c) DC 電圧の面内角度依存性を解析することで得られた内部磁場の結晶方位依存性。例えば, [100]方向に電流を流すと, [-100]方向に磁場が発生することを矢印は意味する。試料が立方晶であるため, 逆格子空間基本ベクトルと実空間基本ベクトルの方向が一致し, この実験結果をそのまま波数空間のスピンテクスチャに投影できる。 (d) GaAs を一軸に歪ませたときに生まれる波数空間のスピンテクスチャ。 (e)面内方向の有効磁場の電流-結晶方位依存性。 (f) 面直方向の有効磁場の電流-結晶方位依存性。 (g)スピンホール効果による磁化制御の模式図。スピン流が磁性層に注入され, 磁性層中の磁化がスピン流と相互作用することで磁化制御が起こる。

それまで反転対称性の破れた磁性体のスピントルク効果に注目していたが, 本テーマは反転対称性の破れた非磁性体を使って同様のスピントルク生成を狙ったものである。非磁性体として選んだ材料は前テーマで磁性体として利用した GaMnAs である。磁性体には磁性転移温度があり, 材料はそれ以上の温度では非磁性体として振舞うことを活用した。このアプローチのアドバンテージとしては既に GaMnAs 中の SOI の形や大きさが理解されているので, 実験結果が予想しやすい。試料膜構造 Al (2 nm)/Fe (2 nm)/GaMnAs (20 nm)/GaAs sub.におい

て、マイクロ波を利用した磁気共鳴測定から SOI によるスピントルク検出を室温にて行った (Fig.2(a)). その結果, Fig.2(b)に示すような明瞭な磁気共鳴が観測され, 詳細を調べるため, DC 電圧の面内角度依存性を測定した結果, Fig.2(c&e)の面内方向有効磁場の結晶方位依存性が得られた. この結果は既知の GaMnAs 内に起こる歪誘起 SOI から生まれるもの (Fig.2(d)) と一致する. さらに面直方向の有効磁場も確認され, そちらの対称性を調べるとその有効磁場は電流の結晶方位依存性を持たないことがわかる (Fig.2(f)). つまり, 結晶方位依存性のあるスピントルクから発現するものではない. この効果を説明できる機構はスピンホール効果によるスピン流生成 (Fig.2(g)) が挙げられる. まとめると, 本二層構造には二つの異なる機構の有効磁場源があることが明らかとなった (Nature Comm. (2015)). これにより反転対称性の破れた非磁性膜においても SOI を用いたスピントルク生成が実現された.

研究テーマ C「SOI スピントルクの逆効果の発見」

オンサーガーの相反定理に基づけば, 電流によりスピン生成ができる材料内ではスピンにより電流が生成できるはずである. 本視点から, SOI を用いたスピン軌道トルク生成が既に観測されている GaMnAs を用いて, スピンから電流を生成する実験を行った. スピン励起法として磁気共鳴現象を用い, その際に生成される GHz 電流をマイクロ波ミキサーを用いて効率良く検出した. 発生された電流が古典的な電磁誘導などで生成された場合, その振幅は磁化の際差運動の際差角のみに依存する. しかし, 本実験で得られた GHz 電流は際差角そして GaMnAs の運動量空間中のスピン構造を反映したものであった. これこそ, まさしくオンサーガーの相反定理から予想される逆効果現象であり, 実際に電流励起の変換効率もスピン励起の逆効果とほぼ一致する. よって, 本研究により世界で初めて SOI 起因のスピントルク効果の逆効果を観測することに成功した (Nature Nanotech. (2015)). また, この現象は現在スピン電流変換効果として多様されている逆スピンホール効果と異なり, スピン蓄積を直接検出でき, また磁性体中でも駆動可能である. 今後, スピントロニクス研究のスピン検出ツールとして活躍すると予想される.

研究テーマ D「金属系における新物質探索」

SOI 起因のスピントルク効果を室温にて高効率で生み出す金属材料発見を目指した. プロジェクト当初の提案は磁性超薄膜 (Fe) と反転対称性の破れた下地層 (GaAs) との界面にて生じる共鳴状態を利用するものであった. 結果的には GaAs 上のエピタキシャル Fe 超薄膜 (1nm) の FMR 励起に成功した (Appl. Phys. Lett. 2013) が, その磁気励起機構の対称性は狙っていた GaAs の SOI の対称性とは異なるものであった. その後, 反転対称性の破れた結晶系を持つ室温強磁性相 FeNiSi やハーフホイスラー材料そしてマンガン系材料などを含めた多数の材料を試した. 結果として, エピタキシャル成長を達成する条件などをそれぞれ見つけることには成功したが, 金属系において明確な SOI 起因のスピントルク効果の測定にまでは至っていない. こちらが本プロジェクトで現在一番注力しているテーマである.

3. 今後の展開

本研究プロジェクトで対称性の低い材料中での SOI を使った新しいスピン新物質科学をスタートすることができた. 特に SOI による新しいスピントルク効果の発現解明や新現象発見に成功し, 今後はこれからの機軸としてやり残された新スピントロニクス材料発見を第一目標にする. さらに, 本題材をより広義にみつめ, 電流励起以外の物質励起に関しても今後取り組む予

定である。

4. 評価

(1) 自己評価（研究者）

当初の研究提案書に書いた研究プラン（界面電子軌道混成の利用）は大失敗に終わったが、苦しい部分から軌道修正をし、これが功を奏し、より本質的な「対称性の低い材料中での新しいスピン新物質科学構築」という形で研究を再定義するチャンスとなった。新物質科学として自分の研究の新しい方向性を見出すことができ、スピントロニクスの新現象と呼べる成果も挙げた。

これら物性研究に比べ、材料研究では実質50%以上時間を費やしたにもかかわらずこの三年半で大きな成果が挙げられなかった。材料研究の厳しさを肌で感じ、同時に領域内でそれぞれの分野で着々と成果を出している同年代の研究者を目の当たりにした。独自の材料研究への切り口そして材料研究力向上が今の課題になり、未開の現象が多数存在する本テーマで世界をリードする存在を目指す。

支援いただいた研究費により、英国で研究グループを主宰する機会が与えられ、早いスピードで自分のグループの研究環境（測定装置2台）を整えることができた。グループ発足から二年経った現在、グループメンバー数名そして充実した研究設備により、英国のスピントロニクスグループとして認知されつつあり、更なる研究の発展が狙える状態にある。

(2) 研究総括評価（本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った）。

（研究総括）

今まで着目されていなかった反転対称性の破れた結晶系にのみ存在する特定のスピン軌道相互作用に着目し、それが引き起こす新しいスピントルク効果や関連した諸現象の発見と発現機構の解明、さらにはそれらの室温駆動を実現させる材料群の発見を目指した研究。以下の4つのテーマに取り組み、それぞれについてレベルの高いジャーナルに論文が出版されたように成果を挙げた。本領域で明確なジャンプが生じた研究者の一人といえる。「SOI起因のスピントルク効果の微視的機構解明」、「反転対称性の破れた非磁性体からのスピントルク効果の発見」、「SOIスピントルクの逆効果の発見」、「金属系における新物質探索」。特に電流で電子スピンを制御する新しいメカニズムの発見は応用面でもこれからの展開ができる。以上、対称性の低い材料中での新しいスピン新物質科学構築という点ではかなりの成果を残すことができたが、それを生かす新材料発見にはまだ努力と時間が必要である。さきがけ期間中にUCLで独立研究室を主宰するチャンスを掴んだことは素晴らしい。これからの研究の方向がかなり明確になったと思われるので、機構解明と新材料探索を上手くバランスさせ、国際連携も有効に活用して、ジャンプアップを図って欲しい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文（原著論文）発表

1. H. Kurebayashi, Jairo Sinova, D. Fang, A. C. Irvine, T. D. Skinner, J. Wunderlich,

V. Novak, R. P. Campion, B. L. Gallagher, E. K. Vehstedt, L. P. Zarbo, K. Vyborny, A. J. Ferguson and T. Jungwirth. “An anti-damping spin-orbit torque originating from the Berry curvature” <i>Nature Nanotechnology</i> vol. 9 p. 211-217 (Mar. 2014)
2. T.D. Skinner, K. Olejník, L. K. Cunningham, H. Kurebayashi, R.P. Campion, B.L. Gallagher, T. Jungwirth and A. J. Ferguson. "Complementary spin-Hall and inverse spin-galvanic effect torques in a ferromagnet/semiconductor bilayer" <i>Nature Communications</i> vol. 6 Article Number 6730 (Mar. 2015).
3. C. Ciccarelli, K. M. D. Hals, A. Irvine, V. Novak, Y. Tserkovnyak, H. Kurebayashi, A. Brataas and A. Ferguson. "Magnonic charge pumping via spin-orbit coupling" <i>Nature Nanotechnology</i> vol. 10 p. 50-54 (Jan. 2015)
4. H. Kurebayashi, T. D. Skinner, K. Khazen, K. Olejník, D. Fang, C. Ciccarelli, R. P. Campion, B. L. Gallagher, L. Fleet, A. Hirohata and A. J. Ferguson. "Uniaxial anisotropy of two-magnon scattering in an ultrathin epitaxial Fe layer on GaAs" <i>Appl. Phys. Lett.</i> vol. 102 p. 082415 (Feb. 2013).

(2) 特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

上記以外の原著論文

[1] "Electric control of the spin-Hall effect by inter-valley transitions"

N. Okamoto, H. Kurebayashi, T. Trypiniotis, I. Farrer, D. A. Ritchie, E. Saitoh, J. Sinova, J. Masek, T. Jungwirth, and C. H. W. Barnes
Nature Materials vol.13 p. 932 (2014 Aug)

[2] "Spin-orbit torque opposing the Oersted torque in ultrathin Co/Pt bilayers"

T.D. Skinner, M. Wang, A.T. Hindmarch, A.W. Rushforth, A.C. Irvine, D. Heiss, H. Kurebayashi and A.J. Ferguson
Appl. Phys. Lett. vol. 104 p. 062401 (2014 Jan).

[3] "Enhanced Inverse Spin-Hall Effect in Ultrathin Ferromagnetic/Normal Metal Bilayers"

T.D. Skinner, H. Kurebayashi, D. Fang, D. Heiss, A.C. Irvine, A.T. Hindmarch, M. Wang, A.W. Rushforth and A.J. Ferguson
Appl. Phys. Lett. vol. 102 p. 072401 (2013 Oct).

解説論文

- [1] 紅林秀和「スピントロニクスに起因した新しいスピントルクの最近の発展」固体物理 No.11 (通巻 597 号) 特集号 スピントロニクスの新展開—スピン変換現象を中心に (印刷中) 2015.

招待講演 計 6 件

- 9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids (PASPS IX), Kobe (08/2016) 予定
- Magnonics 2015, Munich (08/2015)
- The 1st international workshop on Spin-orbitronics, Seoul (02/2015),
- Royal-Society-IBS conference, Seoul (10/2014)
- Quantum Science Symposium Asia 2013, Tokyo (11/2013)
- CMOS Emerging Technology, Vancouver (07/2013)

プレスリリース

- 「電流で電子スピンを制御する新しいメカニズムの発見～量子位相を利用した磁化制御～」科学技術振興機構報 第 1010 号 平成26年3月3日

研 究 報 告 書

「ヒドリド酸化物の直接合成による新規機能性材料の探索」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 24 年 10 月～平成 28 年 3 月

研 究 者: 小林 玄器

1. 研究のねらい

近年、酸化物の結晶格子内に水素のアニオンであるヒドリド(H^-)が共存できることが明らかとなり、 H^- を含有した酸化物(酸水素化物)が新たな物質群として注目されている。しかし、 H^- を導入できる物質系は限られており、酸水素化物の組成、構造、物性との関連性は十分に解明されていない。本研究では、新物質探索を通して、酸水素化物の合成法を確立・体系化し、新規機能性材料の創出を目指した。

電子供与性の強い H^- は、酸化物中に導入されると電子ドナーとして振る舞う。この特徴から、これまでに検討されてきた酸水素化物の探索研究は、既存の酸化物に H^- を導入し、新たな電子物性を発現させることを目的とされていた。これに対し、本研究課題では、 H^- のイオン導電種としての優れた特徴に着目し、 H^- 導電性物質の創製および、 H^- 導電現象の実験的証明を目指した。 H^- は、1 価のアニオンで、イオン導電に適したイオン半径を持つことから、高イオン導電性が期待できる。また、 H^- は強い還元力を有し、 H^-/H_2 の標準酸化還元電位が -2.25 V (vs. SHE) と卑に大きいため、 H^- の酸化還元反応を電池反応に有効に利用することができれば、高エネルギー密度が得られる可能性がある。

2. 研究成果

(1)概要

H^- 導電性酸水素化物の物質探索に一貫して取り組み、下記の研究成果を得た。

研究テーマ A 「 H^- 導電体の合成と H^- 導電現象の実験的証明」

層状ペロブスカイト型構造の新規酸水素化物 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ を合成し、 La/Sr 比を変えることにより、広い組成範囲($0 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 2$)で H^- 含有量を制御することに成功した。 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ は輸率 1 の H^- 導電体であり、 300°C で $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ の導電率を示す。また、電極に Ti と TiH_2 を用いた固体電池 $\text{Ti}/\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}/\text{TiH}_2$ を作製して H^- のイオン導電を利用した電池反応を初めて観測し、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ が中温域 ($200 \leq T \leq 400^\circ\text{C}$) で固体電解質として機能することを見いだした。

研究テーマ B 「 H^- 超イオン導電体の物質探索」

$\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の組成と結晶構造を基に、 La/Sr を Ba で置き換えた新物質 $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ の合成に成功した。 $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ は 300°C で $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ を越える極めて高い H^- 導電特性を示した。

研究テーマ C 「 H^- のカウンターカチオンに依存した配位環境の変化」

新規酸水素化物 Ba_2ScHO_3 の合成に成功した。 Ba_2ScHO_3 は、 H^- のカウンターカチオンに Li を用いた場合と異なる H^- の配位環境をとることが分かり、酸水素化物の物質設計に資する固体化学的に有益な知見を得た。

研究テーマ D 「常圧下における酸水素化物の固相合成」

$\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ および、 $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ を常圧下の固相反応で合成することに成功した。

(2) 詳細

研究テーマ A 「 H^- 導電体の合成と H^- 導電現象の実験的証明」

高圧合成により、層状ペロブスカイト型構造の新規酸水素化物 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の合成に成功した。図 1 (A) に示すように、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ は La/Sr 比を変えることで結晶格子内の H^- 含有量を制御することができ、Sr 量の増加に伴い H/O の比が $1/3$ (La_2LiHO_3 , $x = y = 0$) から $3/1$ ($\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$, $x = 0$, $y = 2$) に変化する。図 1 (B) に $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の代表的な組成の結晶構造を示す。構造は X 線・中性子回折とリートベルト解析によって決定した。 H^- は Li 八面体の axial 位置を優先的に占有する傾向があり、 La_2LiHO_3 では Li は H^- と 2 配位し、 H^- と O は axial 位置に規則配列する。H/O 比が $1/1$ になる $\text{LaSrLiH}_2\text{O}_2$ ($x = 0$, $y = 1$) では、axial 位置と apical 位置が、それぞれ H^- と O で全て占有され、Li は H^- と 4 配位し、 LiH_4 平面を形成する。 H^- 量が 2 以上、即ち組成が $y > 1$ になると、 H^- は apical 位置も占有し、 $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ では apical 位置を H^- と O が $1:1$ の割合で不規則に占有する。また、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ は酸素量を固定して La/Sr 比を変えることで空孔を導入することができ、組成 $x > 0$ では、Li 八面体の axial 位置に H^- 空孔(V_{H})が導入されることを確認した。各組成における構成元素の価数は、第一原理計算によって見積り、水素が H^- として存在していることを確認した。 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の H^- 導電特性は交流インピーダンス測定から求めた。 H^- 含有量の増加と空孔の導入によって導電率は向上し、組成 $(x, y) = (0.4, 1)$ では、 300°C で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ を越える導電率が得られた。

$\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ における H^- のイオン導電現象は、輸率測定、第一原理計算、全固体セル $\text{Ti} / \text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y} / \text{TiH}_2$ の放電反応によって検証した。 H^- が強い電子供与性を持つことから、 H^- が電子とプロトン(H^+)に解離し、電子と H^+ の混合伝導が生じることが懸念されたが、水素透過電極に Pd、ブロッキング電極に Mo を用いておこなった Hebb-Wagner 直流分極測定からは、電子とホール伝導度は認められなかった。また、第一原理計算から、 LiH_4 平面内の H^- と近傍の V_{H} にホッピングする過程の H^- の状態密度を比較したところ、両者に有意な差は認められず、 H^- が負の電荷を保ったままイオン導電していることが示唆された。さらに、 LiH_4 面内の V_{H} を介して H^- が拡散する時のエネルギー障壁は、交流インピーダンス測定から求めた活性化エネルギーと同程度の値を示した。これらの実験および計算から得られた結果は、観測された $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ のイオン導電率が H^- のイオン拡散に起因していることを強く支持している。 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ を固体電解質、Ti と TiH_2 を負極と正極として全固体セルは、正の起電力を示し、定電流放電測定から放電容量を得た。放電中に生じた電極反応は、放電反応前後の $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ 、Ti、 TiH_2 の構造を放射光 X 線回折で調べることで確認した。 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の X 線回折図形が放電前後で変化しなかったことから、放電反応の過程で、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ が安定に存在できることが明らかになった。一方、Ti と TiH_2 電極では、それぞれ水素の吸蔵と放出に伴う回折ピークの変化が確認された。このことから、放電時、各電極では、 $\text{Ti} + x\text{H}^- \rightarrow \text{TiH}_x + xe^-$ (負極) と $\text{TiH}_2 + xe^- \rightarrow \text{TiH}_{2-x} + x\text{H}^-$ (正極) の反応が生じ、 TiH_2 から放出された水素が H^- として $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ を伝導して Ti 電極

に吸蔵されていたと考えられる。以上の結果から、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ が H^- 導電体であることを結論づけることができた。

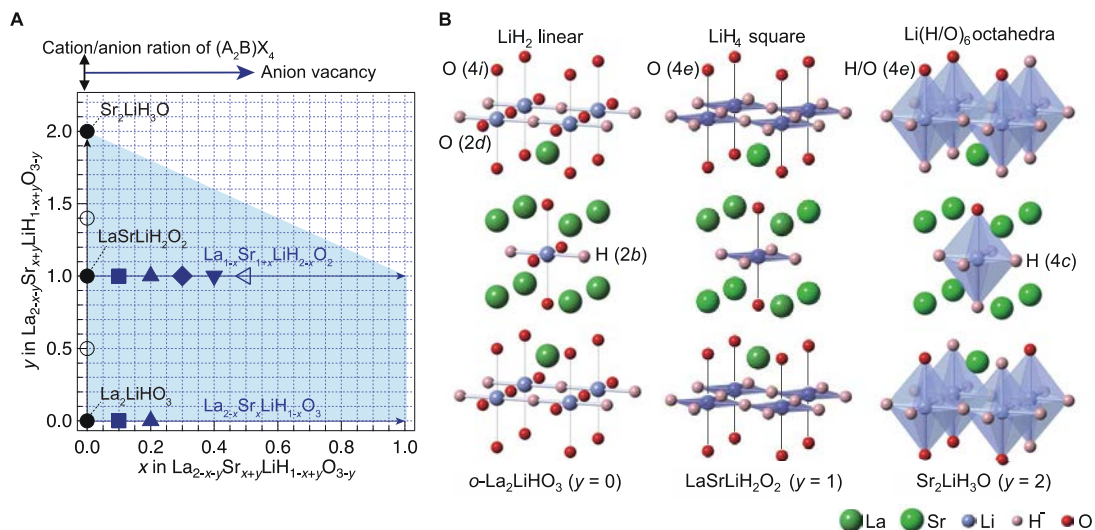


図 1. (A) $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の組成範囲。(B) $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ ($x = 0, y = 0, 1, 2$) の結晶構造。

(論文 1, 招待講演(国際)1 – 4, 招待講演(国内)1 – 3, 学会発表(国際)2, 学会発表(国内)2, 4, 5)

研究テーマ B 「 H^- 超イオン導電体の物質探索」

$\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の結晶構造に基づき、 H^- 超イオン導電性の実現を目指して物質探索をおこなった。 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ では、 H^- が Li 八面体の LiH_4 平面内に導入された空孔 V_{H} を介してイオン導電する拡散機構が示唆されたことから、拡散のボトルネックサイズを拡張するために、La(Sr)をイオン半径の大きい Ba で置換した $\text{Ba}_2\text{LiH}_3\text{O}$ を合成した。 $\text{Ba}_2\text{LiH}_3\text{O}$ は、 $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ と同様に、Li 八面体の axial 位置を全て H^- が占有し、apical 位置は H^- と O が 1:1 の割合で不規則に占有する結晶構造をとる。Sr が Ba に置き換わったことで、格子体積は約 20 %膨張し、Li 八面体では Li と

axial 位置の H^- の結合距離($\text{Li}-\text{H}_{\text{ax}}$)が主に伸びていることが明らかになった。このことから、 $\text{Ba}_2\text{LiH}_3\text{O}$ では、 $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ と比較して $\text{Li}-\text{H}_{\text{ax}}$ 結合における H^- への束縛が弱くなったと考えられる。 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ が LiH_4 面内に V_{H} を導入することで高いイオン導電率が得られたことを考慮し、 H^-/O 比を変えることで V_{H} を含有する $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ を合成した。構造解析の結果から、空孔は LiH_4 面内に導入され、 H^- と V_{H} が規則配列することが示唆された。この H^- と V_{H} の

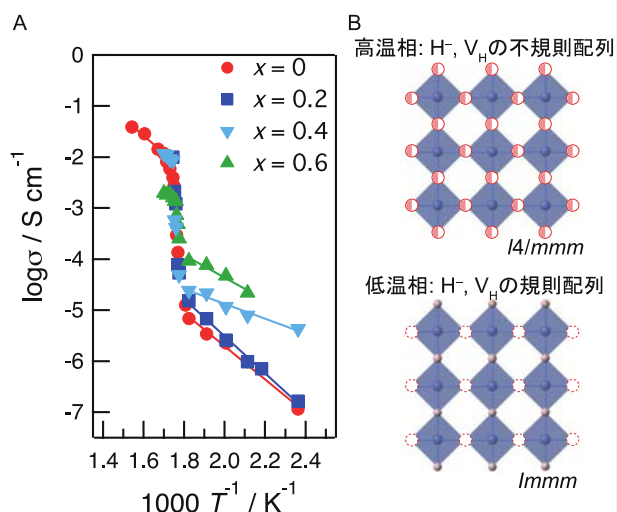


図 2. (A) $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ のイオン導電率の温度依存性。(B) LiH_4 平面内の H^- の配位

規則配列により、対称性は正方晶 $I4/mmm$ から斜方晶 $Immm$ に変化した。

図 2 (A)に交流インピーダンス測定から得られた $Ba_2LiH_{3-2x}O_{1+x}$ のイオン導電率の温度依存性を示す。290 °C 以下の温度域では、 x の増加、即ち V_H の導入量の増加に従って、導電率が向上し、活性化エネルギーが低減する傾向を得た。300 °C では、組成に関わらず導電率の急激な上昇が認められ、組成 $x = 0.2, 0.4$ では、 $10^{-2} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ を越える極めて高い H^- 導電特性が得られた。

観測された導電率の急激な上昇の要因を明らかにするため、温度可変の放射光 X 線回折測定をおこなった。組成 $x = 0$ の Ba_2LiH_3O では、200 °C で対称性が正方晶 $I4/mmm$ から斜方晶 $Immm$ に変化した。300 - 350 °C にかけて再び正方晶 $I4/mmm$ に対称性が変化する挙動を観測した。一方、 $x > 0$ の V_H を含む組成では、上記通り、室温から対称性が $Immm$ であるため、200 °C での相転移挙動はなく、300 °C 以上の温度域での $Immm$ から $I4/mmm$ への相転移のみ確認された。相転移後の 375 °C の測定結果に対してリートベルト解析をおこなった結果、apical 位置の酸素の占有率に変化は無く、axial 位置にも酸素の占有は認められなかった。従って、300 °C で生じる相転移は、 LiH_4 面内で規則配列していた V_H と H^- が温度上昇によって不規則配列することによって生じたと考えられる。この相転移が観測された温度が、導電率が急激に上昇した温度域と一致していることから、 $Ba_2LiH_{3-2x}O_{1+x}$ の導電率のジャンプが V_H と H^- の不規則配列に起因していることが示唆された。

(招待講演(国際)1, 招待講演(国内)1, 学会発表(国際)1, 学会発表(国内)1, 3)

G. Kobayashi *et al.*, to be submitted.

研究テーマ C 「 H^- のカウンターカチオンに依存した配位環境の変化」

Ba_2LiH_3O の Li を Sc に置き換えた Ba_2ScHO_3 を合成し、 H^- のカウンターカチオンに依存した配位環境の変化を調べた。図 3. にリートベルト解析から求めた Ba_2ScHO_3 の結晶構造を、同じ H/O 比の La_2LiHO_3 と比較して示す。 Li をカウンターカチオンに用いた $La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}$ と Ba_2LiH_3O では、 H^- が八面体の axial 位置を選択的に占有する傾向であったのに対し、 Ba_2ScHO_3 では、 H^- が apical 位置を占有していることが明らかになった。これまでに報告された層状ペロブスカイト構造の酸水素化物は、 H^- のカウンターカチオンに Li, Ti, V, Co が用いられており、これら全ての物質は、 H^- が axial 位置を優先的に占有する傾向がある。従って、 Ba_2ScHO_3 の結晶構造で確認された従来の物質とはことなるアニオンの配位環境は、固体化学的に興味深く、今後の酸水素化物の物質探索に資する知見である。

(招待講演(国際)1) G. Kobayashi *et al.*, to be submitted.

研究テーマ D 「常圧下における酸水素化物の固相合成」

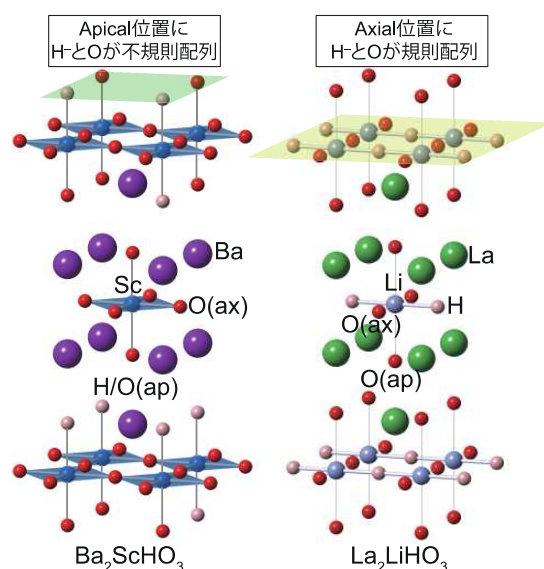


図 3. Ba_2ScHO_3 と La_2LiHO_3 の結晶構造。

これまで、酸水素化物の合成には、既存の酸化物を金属水素化物で還元する方法、もしくは高圧合成法を用いる必要であった。上記した $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ 、 $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ 、 Ba_2ScHO_3 に関連した物質探索も高圧合成法を用いておこなってきた。本研究では、 LiH をフラックスとして用いた常圧下での固相反応により $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ と $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ の合成を検討した。その結果、 H^- 含有量の少ない組成では高圧合成と同じ試料を合成することができた。一方、 $\text{Sr}_2\text{LiH}_3\text{O}$ と $\text{Ba}_2\text{LiH}_3\text{O}$ のような H^- を多く含む試料では、高圧合成では得られない欠損を多く含む組成が得られた。

(招待講演(国際)1)

G. Kobayashi *et al.*, to be submitted.

3. 今後の展開

本研究では、新規酸水素化物 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の合成を通して、酸化物のフレームワーク内を H^- がイオン導電する現象を初めて実現した。さらに、 La/Sr を Ba に置き換えた $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ が中温域で $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を越える極めて優れた H^- 導電性を示すことを見いだした。 H^- 導電体の導電率の向上が、ボトルネックサイズの拡張、 H^- 含有量の制御、不規則配列による構造の乱れなど、イオン導電体の定石通りのアプローチによって達成できたことから、中温域で導電率が $10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を越える、または室温で作動するなど、研究当初では不可能と思われた性能を実現することが現実的な目標となった。今後は、これまで得られた知見を基に、物質探索を継続しておこなっていく。また、物質探索と並行して H^- のイオン導電機構や拡散係数などを明らかにし、組成・構造・物性の関連性をより詳細に解明することで、 H^- 導電体の研究を固体イオニクスの新たな研究分野として体系化する。

H^- のイオン導電現象を利用した電池反応、電解合成など、 H^- 導電体の応用分野を意識した研究を段階的に取り入れていきたい。これまで合成してきた酸水素化物を材料として捉える場合、熱的、電気的安定性などの情報は極めて重要になる。酸水素化物の物性についても、これまでバルクの特性のみに着目してきたが、結晶表面、異種物質との気固・固固界面など生じる現象を調べるために、薄膜や単結晶合成などの手法を他の研究者との連携を通して取り入れていきたいと考えている。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

新規酸水素化物 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ が広い固溶域をもつことを見だし、酸化物のフレームワークの中を H^- がイオン導電する現象を世界に先駆けて実証できたことは本研究の最大の成果であり、研究当初の目的を達成できたといえる。この成果により、 H^- 導電体が固体イオニクスと電気化学の新たな研究対象として国内外で認識され、新たな研究の潮流が生まれつつある。さらに、 $\text{La}_{2-x-y}\text{Sr}_{x+y}\text{LiH}_{1-x+y}\text{O}_{3-y}$ の派生物質である $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ が中温域で $10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を上回る優れた H^- 導電特性を示したことは、当該研究の飛躍的發展に繋がる成果である。プロトン導電体も含め、 $\text{Ba}_2\text{LiH}_{3-2x}\text{O}_{1+x}$ は、中温域で最も水素輸送能の高い物質であり、本研究を通して、固体内における水素のイオン輸送の新たな可能性を提示することができた。

H^- 導電体を利用した電池反応については、実際に固体電池を作製することで、 H^- 導電体の

電解質としての機能を確認できた。この成果は、今後の研究の発展に繋がる重要な知見になるであろう。

酸水素化物の合成法の確立・体系化という点では、目標が達成できたとは言えないが、高圧と常圧の固相合成をどちらも検討したことによって、合成時の圧力と温度と生成物の関係性について重要な知見を得ることができた。今後、継続して物質探索に取り組むことによって目的を達成したい。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

ヒドリド(H⁻)が高速イオン伝導する固体電解質を探索するのが目的の研究。水素は最も単純な電子構造をもち、イオン伝導体としてはプロトンが担体である物質がよく知られている。一方で、水素は酸化物のような固体内でH⁻としてもかなり安定に存在できる場合が最近よく認識されるようになった。しかしながら、H⁻イオンが高速イオン伝導する固体はこれまで報告されていない。本研究者はこの点に着目し、安定な酸水素化物を対象に物質探索を行い、La₂O₃層とLiH層が積層した化合物La₂LiHO₃を母相に選択し、LiH層のH⁻サイトに空孔を導入し、かつ電子伝導が生じない組成La_{2-x-y}Sr_{x+y}LiH_{1-x+y}O_{3-y}を選択し、200-400℃の中温域で、輸率が1で0.1mScm⁻¹のヒドリド高速伝導を実現した。さがけの期間中でイギリスからBaH₂結晶でのヒドリド伝導が初めて報告されたが、本物質の方が低温域でより高い伝導率を実現している。H₂ + 2e⁻ = 2H⁻ の電位は-2.25Vもあり、もし高速のヒドリド伝導体が実現できれば、極めてエネルギー密度が高く元素の枯渇の心配のない電池となる。本成果はそれに繋がる可能性を秘めており、元素戦略の狙いとしても極めて分かりやすい。知財は既におさえ、しっかりした科学誌に掲載が決まったとのことで誠に喜ばしい。所属変更やマンパワーに頼れない状況で、ここまで挫けずに正面から攻めて目的を達成したことは、さがけ研究の雛形の1つとなり得るものと高く評価したい。未発表の結果は、さらにインパクトのあるものなので、早急に知財の申請と論文化の準備を進めてほしい。往々にして、似たようなことを考えている研究者は他にいるものであると肝に銘じて。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Genki Kobayashi, Yoyo Hinuma, Shinji Matsuoka, Akihiro Watanabe, Muhammad Iqbal, Masaaki Hirayama, Masao Yonemura, Takashi Kamiyama, Isao Tanaka and Ryoji Kanno
“Pure H⁻ Conduction in Oxyhydrides” *Science* accepted.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演(国際)

1. Genki Kobayashi, “Material Design for H⁻ Conductive Oxyhydrides” Solid State Protonic

- Conductor-18 (Oslo, Norway), September 18-23, 2016.
2. Genki Kobayashi, "Hydride Conduction in Oxyhydrides" 20th International Conference on Solid State Ionics (Keystone, USA), June 14-19, 2015.
 3. Genki Kobayashi, "Hydride Conduction in Oxyhydrides" Solid State Protonic Conductor-17 (Korea Institute of Science Technology, Korea), September 14-19, 2014.
 4. Genki Kobayashi, "Solid State Ionics for Next-Generation Electrochemical Devices" Asian CORE Winter School on Frontiers of Molecular, Photo-, and Material Sciences (Taipei, Taiwan), February 24-26, 2014.

招待講演(国内)

1. 小林玄器, "H⁻導電性酸水素化物の合成" 第2回構造科学と新物質探索研究会「新イオン伝導体の探索:現状と展望」, (早稲田大学), 2016/3/14.
2. 小林玄器, "酸水素化物の合成とヒドリド導電特性" 第12回水素量子アトムクス研究会(東北大学), 2014/10/23-24.
3. 小林玄器, "ヒドリド導電性酸水素化物の合成と新規エネルギー貯蔵・変換デバイスへの展開" 化学電池材料研究会 第34回講演会, (三重), 2014/8/4-6.

学会発表(国際)

1. Akihiro Watanabe, Genki Kobayashi, Kota Suzuki, Masaaki Hirayama, Ryoji Kanno, "Synthesis and H⁻ Conductivity of Ba₂LiH₃O" The 4th International Education Forum on Environment and Energy Science, (Hawaii, USA) December 6-10, 2015.
2. Genki Kobayashi, Yoyo Hinuma, Akihiro Watanabe, Muhammad Iqbal, Masaaki Hirayama, Isao Tanaka and Ryoji Kanno, "Synthesis and Properties of H⁻ Defects Oxyhydrides" 28th International Conference of Defects in Semiconductors (Espoo, Finland), July 27-31, 2015.

学会発表(国内)

1. 小林玄器, 渡邊明尋, 鈴木耕太, 平山雅章, 菅野了次 "新規酸水素化物 Ba₂LiH₃O の H⁻導電特性" 第41回固体イオニクス討論会(北海道大学), 2015/11/25-27.
2. 小林玄器, 日沼洋陽, 渡邊明尋, Muhammad Iqbal, 平山雅章, 米村雅雄, 田中功, 菅野了次 "新規酸水素化物の合成と H⁻導電特性" 第56回電池討論会, (名古屋), 2015/11/11-13.
3. 渡邊明尋, 小林玄器, Muhammad Iqbal, 鈴木耕太, 平山雅章, 菅野了次 "新規 K₂NiF₄ 型酸水素化物の高圧合成, 構造及び電気化学特性" 日本金属学会 2015 年秋季講演大会(九州大学), 2015/9/16-18.
4. 小林玄器, 今井弓子, 日沼洋陽, 渡邊明尋, Muhammad Iqbal, 平山雅章, 田中功, 菅野了次 "ヒドリド導電性酸水素化物の合成" 粉体粉末冶金協会 H27 年度春季講演大会(早稲田大学), 2015/5/26-28.
5. 小林玄器, 松岡慎治, Muhammad Iqbal, 米村雅雄, 平山雅章, 菅野了次 "K₂NiF₄ 型構造の新規酸水素化物におけるヒドリド導電特性" 第39回固体イオニクス討論会(熊

本), 2013/11/20-22.

研究報告書

「グラファイトの電子状態制御による新規触媒の創成」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研究者: 近藤 剛弘

1. 研究のねらい

本研究ではグラファイトのフェルミ面近傍の電子状態を制御し、レアメタルである白金族金属の機能を凌駕する新たな触媒材料を創成します。既存の自動車排ガス浄化触媒に代表される白金族触媒は d バンドへの電子の占有率が機能を決定する要因とされています。具体的には電子が占有している白金族 d-バンドの重心を d-バンドセンターと呼び、この位置を触媒活性の指標としています。例えば、d-バンドセンターが金のようにフェルミエネルギーから離れると、化学的に安定となり触媒機能は生じませんが、フェルミエネルギーに近すぎても分子との結合が強くなりすぎ触媒機能を果たさなくなります。強すぎず弱すぎない結合で表面上に分子の反応舞台を用意し、反応生成物を早々に脱離させて次の反応舞台を再び用意するのが活性のある高機能触媒となります。本研究では白金族金属を凌駕する触媒活性点候補として、グラファイトのフェルミエネルギー近傍に存在するエッジ状態という電子状態に着目しました。この電子状態は筑波大学の故藤田光孝助教授が最初に理論計算で予測した炭素の p 軌道に由来する非結合性の軌道ですが、白金の d バンドとエネルギー位置の観点で類似性があります。これは、炭素の p 軌道由来のエッジ状態が白金族と同じように触媒機能を有する可能性があることを示唆しています。また、我々のこれまでの研究から、グラファイトと異種原子との結合や原子欠損の導入によってもエッジ状態と同等のラジカル種やルイス塩基点・ルイス酸点に相当する新たな電子準位が形成すること、グラファイトの共役系の乱れによって準位の出現が広範囲に及ぶこと、これらの準位が衝突気体分子のエネルギー散逸量を増加させることが明らかとなっています。

本研究では、この電子状態密度とエネルギー位置、すなわちグラファイト表面のフェルミ面近傍の電子状態を制御することで白金族の機能(選択性、活性度、耐久性)を凌駕する新しい触媒を創成することがねらいです。我が国の研究者が培ってきたグラファイト電子状態の知見を飛躍させ、既存の d-バンド理論を凌駕する新しい触媒機能分野を世界に先駆けて開拓します。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究により2つの新しい研究展開につながる研究成果が得られました。1つ目は炭素材料に常温常圧で CO₂ を吸着させる能力(塩基点)を付与する窒素種がどのような窒素種であるかを実験により解明した成果です。普通、炭素材料は常温常圧で CO₂ の吸着能が全くありませんが、窒素をドーピングすると CO₂ 吸着能が生成することが知られています。しかしながら窒素をドーピングしたグラファイトにはピリジン型窒素(炭素と二配位で結合した窒素種)やグラファイト型窒素(炭素と三配位で結合した窒素種)などの様々な種類の窒素種が無数に含まれており、どのよ

うな窒素種が炭素材料に CO_2 吸着能を付与しているかは明らかになっておりませんでした。本研究では、特定の窒素種のみを有するモデルグラファイト試料を作成し、 CO_2 の昇温脱離実験を行うことで、炭素材料への CO_2 吸着サイト形成に必要な窒素種がピリジン型窒素であることを明らかにしました。 CO_2 は室温で初期吸着確率 0.01 程度で炭素表面に吸着し、約 100°C で脱離することも明らかにしました。これらの結果と、我々がこれまでに行ってきた走査トンネル分光を用いた解析との対応により、 CO_2 の吸着サイトはピリジン型窒素と結合している炭素であり、この炭素に形成しているフェルミエネルギー近傍（占有準位側）の局在化した電子準位がルイス塩基点として機能している可能性を見出しました。これは特異的な局在準位が形成するルイス塩基点であるため、混合ガスの中で CO_2 のみを選択的に吸着する特性が期待できます。すなわち新しい CO_2 分離材料としてピリジン型窒素を積極的に導入した窒素ドーピング炭素材料の開発への展開が期待できます。また、見出された塩基点が固体高分子形燃料電池電極触媒の白金代替触媒として機能する窒素ドーピンググラファイト材料の活性点と対応することも示され元素戦略への展開も進みました。本研究によるもう 1 つの研究成果は、当初の研究目的には無かったホウ素を主体とした新しい二次元物質の発見です。二硼化マグネシウム (MgB_2) とグラフェンの混合触媒の調製を行うために、 MgB_2 を水に入れた際に泡が出ていることを見出したことがきっかけとなり、 MgB_2 からホウ素の二次元シートを取り出す新しい技術を考案しました。二次元シート構造を有しているため、高表面積が有利となる触媒以外にも様々な用途への応用が期待される新物質の発見であり、今後の更なる研究展開へ大きな期待が持てる結果となりました。

(2) 詳細

研究テーマ1「グラファイトに形成する塩基点の起源の解明」

炭素材料は常温常圧では CO_2 の吸着能が全くありませんが、窒素をドーピングすると CO_2 吸着能が生成することが知られています。しかしながら窒素をドーピングしたグラファイトには図 1 に示すように、様々な種類の窒素種が無数に含まれており、どのような窒素種が炭素材料に CO_2 吸着能を付与しているかは明らかになっておりませんでした。このうち、特にピリジン型窒素と（炭素と二配位で結合した窒素種）とグラファイト型窒素と（炭素と三配位で結合した窒素種）が多く含まれておりどちらが CO_2 吸着能を付与しているかがはっきりとしておりませんでした。そこで、本研究では、特定の窒素種のみを有するモデルグラファイト試料を新たに作成し、 CO_2 の吸着能をもたらす窒素種を新たに作成した昇温脱離 (TPD)・赤外分光計測装置を用いて調べました。図 2 はピリジン型窒素のみが存在する HOPG（高配向性熱分解グラファイト）、ゲ

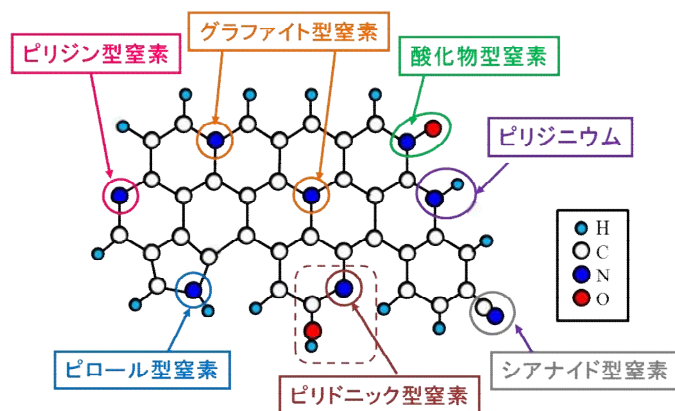


図 1 窒素ドーピンググラファイトに存在する様々な窒素種

ラファイト型窒素のみが存在する HOPG、グラファイトエッジが多数存在する HOPG、および清浄 HOPG で CO_2 の TPD 測定 (CO_2 を曝したのちに加熱して脱離を見る測定)を行った結果を示しています。ピリジン型窒素を導入した場合のみ CO_2 の脱離が認められ、その脱離温度が約 100°C であることがわかりました。これは、窒素ドーピンググラファイトにおいてピリジン型窒素種が CO_2 の吸着を可能とするルイス塩基点を表面に生成していることを示す結果です。また、TPD の被覆率依存計測より、 CO_2 は室温で初期吸着確率 0.01 程度で炭素表面に吸着し、約 100 kJ/mol の吸着エネルギーであることも明らかにしました。これらの結果と、我々がこれまでに行ってきた走査トンネル分光 (STS) を用いた解析 (図 3) との対応により、 CO_2 の吸着サイトはピリジン型窒素と結合している炭素であり、この炭素に形成しているフェ

ルミエネルギー近傍 (占有準位側) の局在化した電子準位がルイス塩基点として機能している可能性を見出しました。これは特異的な局在準位が形成するルイス塩基点であるため、混合ガスの中で CO_2 のみを選択的に吸着する特性が期待できます。すなわち新しい CO_2 分離材料としてピリジン型窒素を積極的に導入した窒素ドーピング炭素材料の開発への展開が期待できます。また、見出された塩基点が、我々がこれまで

研究してきた固体高分子形燃料電池電極触媒の白金代替触媒として機能する窒素ドーピンググラファイト材料の活性点と対応する可能性も示され、元素戦略への展開も進みました。これらの研究成果をまとめて論文として投稿し、査読の結果 *Science* 誌に掲載されることが最近決定いたしました。

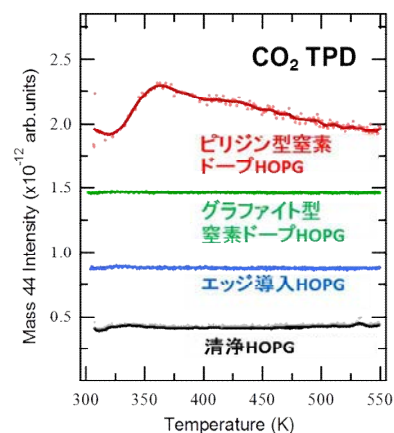


図 2 種々のモデル触媒で行った CO_2 の TPD 結果 (D. Guo, T. Kondo, J. Nakamura et al., *Science* (in press).)

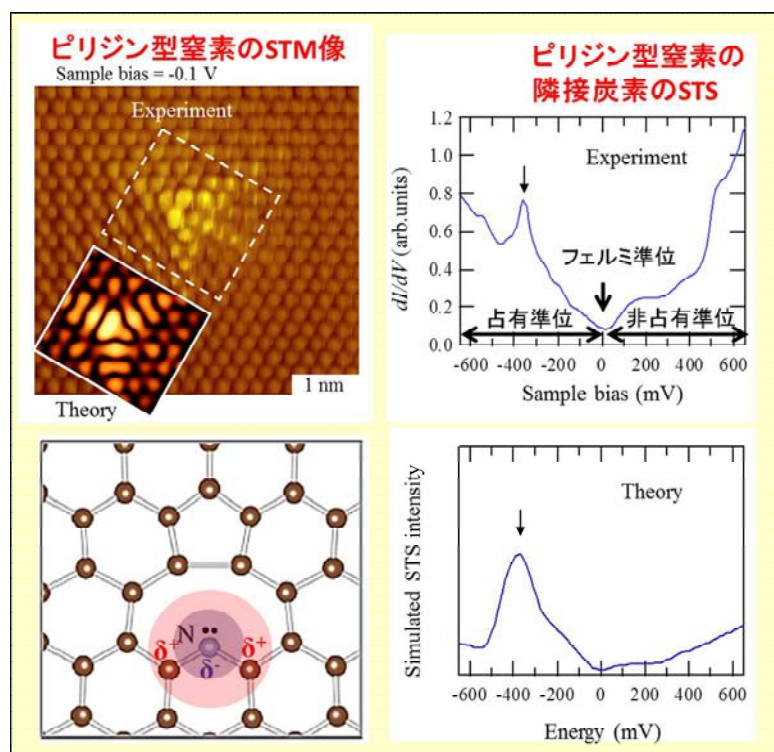


図 3 窒素ドーピンググラファイトのピリジン型窒素近傍における走査トンネル顕微鏡 (STM) 像と走査トンネル分光 (STS) 結果 (T.Kondo et al., *Phys. Rev. B* 86 (2012).)

研究テーマ2「ホウ素で形成される新規二次元シート物質の発見」

二硼化マグネシウム(MgB_2)とグラフェンの混合触媒の調製を行うために、 MgB_2 を水に入れた際に泡が出ていることを見出したことがきっかけとなり、 MgB_2 からホウ素の二次元シートを取り出す新しい技術を考案しました。図4は MgB_2 を水に約300時間つけたのちに得られたホウ素が主体の二次元シート構造を有する物質の二次電子顕微鏡(SEM)及び透過電子顕微鏡(TEM)像です。未発表の為ここでは詳細は書きませんが、特定の処理を施すことでホウ素の占有率が増加することを明らかにしました。このシート構造の存在自身は残念なことにインドの研究者によって先に2015年6月に論文として報告をされてしまいましたが(S. K. Das et al., *Sci. Rep.* **5**, 10522 (2015))、2015年3月に彼らの論文よりも先に特許に出願することはできました(特願2015-67282)。見出したホウ素の2次元シートは、高表面積が有利となる触媒以外にも様々な用途への応用が期待される新物質であり、今後の更なる研究展開へ大きな期待が持てる結果となりました。

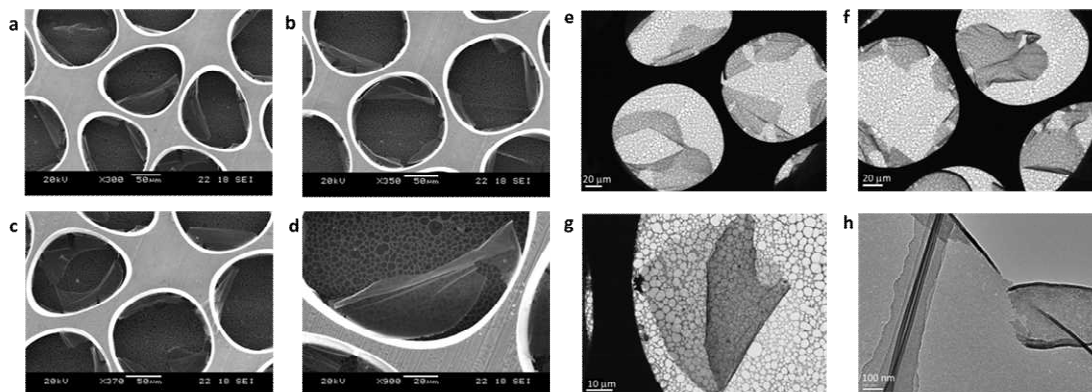


図4 MgB_2 と水の混合物を約300時間放置した後に上澄み液を乾燥させた物質のSEM(a-d)とTEM像(e-h)

3. 今後の展開

本さがけ研究において見出した1つ目の点(塩基点を形成する窒素種についての成果)に関しては、窒素ドーピンググラファイトに塩基点を作るピリジン型窒素に着目した新しい研究提案「窒素ドーピンググラフェン粉末を用いた新規 CO_2 分離吸着材料の開発」が「公益信託 ENEOS 水素基金」2015年度に採択され新しい研究展開が生まれました。また、これまで我々が行ってきた固体高分子形燃料電池電極触媒の白金代替触媒として機能する活性点である可能性も見出されたため、元素戦略として白金代替の燃料電池触媒の開発や、別の新しい触媒としての利用の発展も期待されます。さらに、本研究で培ったアプローチを継続することで、炭素材料の原子レベルでの化学的理解の発展が大いに期待されます。

一方、本さがけ研究において見出した2つ目の点(ホウ素の2次元シート)に関しては、既に総括の細野先生、アドバイザーの真島先生、さがけ1期生の梅澤研究者、2期生の山本研究者、3期生の藤田研究者および宮内研究者との共同・連携研究が進み新しい研究展開が進んでいます。新しい物質はこれまで研究されていないため、調べることで新しく様々な可能性を秘めています。特に今回のホウ素の2次元シートはその構造や組成を調製する余地が見えており、新しい分野の発展としての展開が期待されます。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

炭素材料に塩基点を形成する窒素種を明らかにするうえで、モデル触媒を調製して昇温脱離測定で明らかにするという直接的な方法で挑み、実際、新たに昇温脱離装置を立ち上げてピリジン型窒素と呼ばれる窒素種が塩基点を形成していることを実験から明らかにしました。これにより、炭素材料を用いた二酸化炭素吸蔵材料の開発の足掛かりができたほか、白金代替材料として期待されている固体高分子形燃料電池の窒素ドーピンググラファイト系炭素材料の開発へも大きな指針が与えられる結果となったことは評価できると考えています。一方、実際に商用化に資するようなグラファイトの触媒を新しく開発し、且つ白金族の触媒概念や d-バンド理論を覆すような炭素による触媒の分野の開拓には至っておらず、目標が達成できたとは到底言えない状況です。しかしながら、本研究の手法は意味のあるものであり、今後、より加速と効率化をさせて継続し、さらに発展していくことで当初の目標を成し遂げることができるという手ごたえはつかめた点は評価できる内容と自分では考えています。また、研究の途中で見出したホウ素の 2 次元シートについては、全く新しい物質科学の分野を開拓できる可能性を示しており、さきがけ研究で出会うことのできた非常に貴重で有意義な新しい独自の研究テーマであると認識しております。社会的にもインパクトのある物質となる可能性を秘めているため、今後、私の中心的な研究内容として精力的に取り組んでいきたいと思っています。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究はグラファイトのフェルミ面近傍の電子状態を制御し、レアメタルである白金族金属の機能を凌駕する新たな触媒材料の創成を目指したものである。このシナリオに沿った成果としては、常温・常圧で CO_2 を吸着する N ドーピンググラファイトの活性サイトを明らかにしたことが挙げられる。すなわち、多くの可能な窒素サイトの可能性を検討し、作製したモデルグラファイトを用いた TDS によって、ピリジン型窒素(炭素と 2 配位)を含む試料の吸着能が高いことを見出し、次いで STM 観測によってピリジン型窒素と結合した炭素の軌道がフェルミレベルの真下に局在性の高い準位を形成し、これがルイス塩基として働くことを明らかにした。また、このサイトは固体高分子形燃料電池電極触媒の白金代替触媒として機能する窒素ドーピンググラファイト材料の活性点に対応することも示されており、応用展開も期待できる。

本研究者が後半に集中した「ホウ素の 2 次元シート物質の発見」は独自なアプローチで見出したものであるが、2015 年 6 月にインドの研究者によって報告されてしまった。これ自体は残念であるが、いろいろな側面から精力的に実験を行ったことから、今後の展開が期待できる内容となっている。先端の研究では、このようなタッチの差という場面は、往々にして生じるものであり、今後に向けた教訓にして頂きたい。幸い、本件の場合、特許出願は 2015 年 3 月に行っているため、これからの応用展開を図るベースは確保できている。ホウ素の 2 次元シートの物質科学としての展開だけでなく、ここで用いた 2D シートの調製法は他の系に応用が可能であり、これから本格的な研究が始まる段階に至ったといえる。これから是非とも新分野の開拓に繋げて頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Donghui Guo, Riku Shibuya, Chisato Akiba, Shunsuke Saji, Takahiro Kondo*, Junji Nakamura*, (*corresponding authors) Active sites of nitrogen-doped carbon materials for oxygen reduction reaction clarified using model catalysts, *Science*, 2015 年 12 月 8 日に掲載受理, in press (印刷中)

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- 1) 近藤剛弘：カリウムや窒素のドーピングにより発現するグラファイトの特異な電子状態と触媒特性，日本磁気学会専門研究会第 46 回化合物新磁性材料研究会「インターカレーション化合物の最近の進展」，筑波大学（つくば），2013.3.15（招待講演）
- 2) 近藤剛弘：グラファイトへのドーピングで出現する特異な電子状態と物性，グラフェンコンソーシアム第 3 回 研究講演会，フクラシア東京ステーション（東京），2013.12.20（招待講演）
- 3) 近藤剛弘：ドーピングをしたグラファイトに出現する特異な電子状態と物性，岡山大学異分野融合研究育成事業シンポジウム，岡山大学（岡山），2014.8.19（招待講演）
- 4) T. Kondo, R. Shibuya, S. Morohoshi, D. Guo and J. Nakamura : Lewis Base Sites on the Nitrogen-Doped Graphite Surfaces Probed by CO₂ Adsorption, American Vacuum Society, AVS 61th International Symposium, Baltimore Convention Center, Maryland (USA), 2014.11.14（口頭発表）
- 5) 近藤剛弘，第 10 回（2016 年）日本物理学会若手奨励賞，2016 年 3 月

研 究 報 告 書

「磁気バブルメモリの刷新に向けた、スキルミオンの結晶学と電磁気学の構築」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研 究 者: 関 真一郎

1. 研究のねらい

記憶素子の省電力化・高密度化は、情報社会の持続的な発展のために必要不可欠な課題である。かつて脚光を浴びたメモリ技術の1つに、円柱状の磁区構造である「磁気バブル」を情報担体とする「バブルメモリ」が挙げられる。バブルメモリは一度商業化されたものの、高密度化に限界があったほか、磁気バブルの生成に希土類元素の使用が必須であったため高価であり、他の技術との競争に破れた経緯がある。しかし最近になり、特殊な磁性体中で「スキルミオン」と呼ばれるナノスケールの渦状スピン構造体が発見され、バブルメモリに流用可能な新たな情報担体の候補として注目を集めている。スキルミオンは、磁気バブルと同じスピン構造を持ちながら直径が2～3桁小さく(数～数十nm)高密度化に極めて有利であるほか、形成機構が結晶構造の対称性のみに依存するとされており希土類元素を必要としないため、元素戦略の観点からも有望視される。また、金属中のスキルミオンは電流によって駆動できることが知られており、こうした電気的な手法による可制御性も、応用上の大きな利点である。

一方で、スキルミオンは2009年に実験的に発見されたばかりであり、従来はB20合金と呼ばれる特殊な結晶構造の金属中でしか観測例がなかった。また、金属中の電流を用いた制御手法には、ジュール発熱に伴うエネルギー損失を生じるという欠点もある。こうした中、代表研究者は Cu_2OSeO_3 という絶縁体物質においてもスキルミオンが観測できることを発見し、さらに絶縁体中のスキルミオンが電気分極を運んでいることを明らかにした。上記の結果は、より多くの物質で普遍的にスキルミオンを生成できることを強く示唆するとともに、(ジュール発熱を伴う電流ではなく)絶縁体中の電場によってスキルミオンを制御できる可能性を示している。

そこで本課題では、スキルミオンを磁気バブルに代わる超高密度・超低消費電力・レアアースフリーな情報媒体として活用するための基礎学理の構築を目指し、特に

- ①スキルミオンを伴う新物質の開拓と、その形成条件・物質設計指針の確立
 - ②電場、光、スピン流といった外場による、スキルミオンのダイナミクスの制御
- の2つを目標として研究を行った。

2. 研究成果

(1) 概要

本課題では、①スキルミオンを伴う新物質の開拓と物質設計指針の確立、②電場・光・スピン流といった外場によるスキルミオンのダイナミクスの制御、の2点を目標としている。

①の物質開拓については、特に反転対称性の破れた一軸強磁性体を中心に探索を行い、実際に極性を伴った構造のY-Co-Sn合金系において、小角中性子散乱を通じてスキルミ

オンの三角格子状態と思われる 11nm 周期の磁気変調パターンを発見することに成功した。従来、スキルミオンの形成はキラルな対称性の立方晶においてのみ報告されていたが、今回の結果は極性を伴った強磁性体が普遍的にスキルミオンを生成しうることを強く示唆しており、新しい物質設計指針が得られたと考えられる。理論的には、キラル立方晶よりも極性晶系の方が広い温度・磁場領域でスキルミオンが安定化すると予測されており、今回得られたデータも上記の理論と一致する傾向を示している。

②の外場制御については、特にスキルミオンを伴う絶縁体 Cu_2OSeO_3 を対象に、(a)静電場、(b)振動磁場・振動電場、(c)スピン波スピン流、の3つの外場に対する応答を詳細に調べた。その結果、主な成果として、

(a)静電場の符号に依存して、スキルミオン相の安定性を制御できること

(b)振動磁場や振動電場によってスキルミオンの共鳴振動を励起でき、さらにこの共鳴振動に伴ってマイクロ波(光)のダイオード効果が現れること

(c)スピン波スピン流に対してスキルミオンがマグナス力(変化球の原理)を通じたホール効果を示すこと、またスキルミオンがスピン波スピン流のダイオードとして機能すること
をそれぞれ発見した。絶縁体中の電場やスピン波スピン流は、金属中の電流(及びそれに付随して生じる磁場)とは異なり、ジュール発熱に伴う損失を伴わないため、上記の発見はスキルミオンを制御するためのよりエネルギー効率の高い手法を提案していると考えられる。

(2) 詳細

研究テーマ①「スキルミオンを伴う新物質の開拓と、その形成条件・物質設計指針の確立」

スキルミオンの観測は、従来はいずれもキラル立方晶系に属する強磁性体に対してのみ報告されてきた。理論的には、スキルミオンは反転対称性の破れた結晶構造の下で生じる Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用によって安定化されるとされ、このことはキラル立方晶以外の晶系であっても、反転対称性が破れていれば同様にスキルミオンが形成されうることを示唆している。

そこで本研究では、特に反転対称性の破れた一軸強磁性体に焦点を絞り、スキルミオンを伴う新物質の探索を行った。その結果、極性強磁性体である Y-Co-Sn 合金系において、小角中性子散乱実験を通じてスキルミオンの三角格子と思われる 11nm 周期の磁気テクスチャを観測することに成功した。この物質中では六回対称な磁気 Bragg 反射が明瞭に観測されており、観察面内に磁場を加えても六回対称性が維持されたままであることから、これは単純な螺旋磁気ドメインの共存ではなく、3つの磁気変調を同時に満たしたシングルドメインの状態であることが強く示唆される。また、キラル立方晶のバルク結晶の場合には、磁気秩序温度付近のごく狭い温度磁場領域でのみスキルミオンが観測されるのに対し、本物質ではゼロ温度まで安定にスキルミオンが存在していると思われるデータが得られており、これは理論的な予測とも合致する。

上記の結果は、極性強磁性体が一般にスキルミオンを生じる可能性を強く示唆しており、新しい物質設計指針として非常に有用であると考えられる。この他、D2d の点群に属した反転対

称性の破れた一軸晶系の強磁性体(Cr-Ge 合金系)においても、有限のスキルミオン数を伴う渦状のスピンの構造を発見することができており、今後のさらなる物質の拡張が見込まれる。
[いずれも投稿準備中]

研究テーマ②「電場、光、スピン流といった外場による、スキルミオンのダイナミクスの制御」

特にスキルミオンを伴う絶縁体 Cu_2OSeO_3 を対象に、(a)静電場、(b)振動磁場・振動電場、(c)スピン波スピン流、3つの外場に対する応答を詳細に調べた。

(a)静電場に対する応答の解明

絶縁体中のスキルミオンは電気分極を運んでいることがわかっており、このことは外部からの電場によってそのダイナミクスを制御できることを強く示唆している。当初は、電場勾配を加えることによってスキルミオンの並進運動を駆動し、その様子をローレンツ電子顕微鏡で観察することを目指していたが、欠陥等によるピンニングの影響が大きいためか期待した並進運動は観測できなかった。

このため、方針を転換して静電場によるスキルミオンの安定性の制御を試みた。スキルミオン相は、競合する強磁性相・螺旋磁気相と比較して誘起される電気分極の符号・大きさが異なっていることがわかっており、このことは外部からの電場の符号に依存して、スキルミオンを安定化したり不安定化したりできることを示している。実際に、交流帯磁率の測定を通じて電場下における温度磁場相図を作成してみると、正の電場下ではスキルミオン相が拡大し、負の電場下ではスキルミオン相が縮小する様子を観測することができた。この結果は、電場によるスキルミオンの不揮発な生成・消滅が可能であることを示唆しており、スキルミオンの有無に基づく情報の書き込みのための新しい手法の開拓につながる成果であると考えられる。
[学会発表(一般講演)3, 投稿中]

(b) 光(振動磁場・振動電場)に対する応答の解明

一般に、磁性体は GHz~THz の帯域で、磁気共鳴に伴う吸収を示すことが知られている。今回、GHz 帯域の分光測定系を整備して Cu_2OSeO_3 の吸収スペクトルを観測した結果、スキルミオン相において、他の磁気相とは明らかに異なる新しい共鳴吸収モードが現れることを発見した。理論的な解析の結果、これらのモードはスキルミオンの回転モードと Breathing モードに相当していることがわかった。通常、こうした磁気共鳴モードは振動磁場によってのみ励起されるが、絶縁体中のスキルミオンは電気分極と強く結合しているため、振動電場によっても励起が可能であることが期待される。こうした振動磁場と振動電場の両方で励起可能なモードはエレクトロマグノンと呼ばれ、双方の励起効果の干渉の結果、共鳴周波数で光のダイオード効果を示すことが予測される。実際に、 Cu_2OSeO_3 に対して照射するマイクロ波の進行方向を反転させることで、スキルミオン相において巨大な光のダイオード効果(～数%程度)が現れ

ることがわかった。上記の結果は、振動電場によるスキルミオンの制御が実際に可能であることを示しており、特に共鳴条件下では電場とスピントクスチャの応答係数が飛躍的に増大することから、スキルミオンの効率的な電場制御の実現に寄与する可能性が期待される。[原著論文 1, 2, 4, 5, 6]

(c) スピン流に対する応答の解明

スピン角運動量の流れであるスピン流は、電荷の流れである電流と異なりジュール発熱を伴わないため、エネルギー効率の高い新しい情報伝送媒体として注目されている。絶縁体中のスピン流は、局在スピンの振動波であるスピン波によって担われる事が知られており、こうしたスピン波スピン流とスキルミオンがどのように相互作用するか、というのは非常に興味深い問題である。

スピン波スピン流は温度勾配や磁気共鳴によって生成出来ることが知られており、特にローレンツ電子顕微鏡による実空間観察時に自然に生じる同心円状の温度勾配の下で、スキルミオンの格子が自発的な回転運動を生じることを発見した。理論的には、スピン流の下ではスキルミオンはマグナス力(変化球と同じ原理)を通じてホール効果を示すことが予測されており、この力が同心円状に分布した結果、スキルミオン格子全体が回転しているのだと考えられる。[原著論文 3]

また、磁気共鳴を介したスピン波分光と呼ばれる手法を用いることで、スキルミオンを伴う物質中ではスピン波スピン流のダイオード効果が生じることを発見した。キラルな強磁性体中では、Dzyaloshinskii-Moriya 相互作用の影響のためにマグノン分散が波数に対して非対称になると考えられ、これがスピン流に対するダイオード効果の起源であると考えられる。[学会発表(一般講演)1,2, 投稿中]

上記の研究に付随して、反強磁性体やより複雑なスピン構造を持つ磁性体中においても、スピン波がスピン流の担い手となることの実証にも成功した。[原著論文 7]

絶縁体中の電場やスピン波スピン流は、金属中の電流(及びそれに付随して生じる磁場)とは異なり、ジュール発熱に伴う損失を伴わないため、上述の一連の発見は、スキルミオンを制御するためのよりエネルギー効率の高い手法を提案していると考えられる。

3. 今後の展開

①の物質開拓については、極性を持った一軸強磁性体でもスキルミオンが生成されるという新たな物質設計指針を得ることができたため、今後はより小さなスキルミオン直径・室温以上の高い磁気秩序温度を伴い、かつ広い温度磁場領域でスキルミオンを安定に生成する物質を開拓することが課題となる。従来の「キラル立方晶」という制約に比べて、今回発見されたような極性を持った構造の強磁性体は比較的豊富に知られており、スキルミオンを伴う新物質の開拓が更に加速することが期待される。なお、極性強磁性体におけるスキルミオン

は、従来の渦巻き型ではなく放射型のスピン構造を持つことが理論的に予測されており、この特徴のためにローレンツ電子顕微鏡による実空間観測は原理的に困難であるという課題がある。この問題を回避するため、現在、別の実空間観察手法である位相差電子顕微鏡を用いて、放射型スキルミオンの観測を試みている段階である。

②の外場制御については、電場やスピン流といったエネルギー非散逸な外場によって絶縁体中のスキルミオンの安定性・ダイナミクスを制御できることが明らかになったことから、今後は、実用化を見据えたデバイスの作成を行っていくことも重要となる。実際に上記の物質を加工して一次元的な細線構造(スキルミオンのレーストラック)を作った上で、書き込み・読み出し用の素子(MRAM で使用されるような MTJ 素子など)とスキルミオンの整列パターンをシーケンシャル転送するため電極・アンテナを作り付けて、情報記憶素子としての原理実証を行っていくことを計画中である。一方で、理論的に予測されていながら実験的に確認できていない外場応答も存在し、たとえば静電場の空間勾配によるスキルミオンの並進運動の駆動には未だに成功できていない。これは駆動力の起源となるスキルミオン由来の電気分極の絶対値が小さく、結晶欠陥によるピンニングに負けてしまっていることが一つの原因であるとも考えられ、 Cu_2OSeO_3 よりも大きな電気分極を伴った新物質の開拓も課題となる。理論的には、磁気モーメントが大きくなるほど、またスピン軌道相互作用が強くなるほど電気分極は大きくなると考えられるため、こうした指針に基づく物質探索を進めていくことが一つのアプローチとして考えられる。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

当初掲げた2つの研究課題である

①スキルミオンを伴う新物質の開拓と、その形成条件・物質設計指針の確立

②電場、光、スピン流といった外場による、スキルミオンのダイナミクスの制御

については、それぞれ極性強磁性体によるスキルミオン形成という新しい物質設計指針の発見、電場・光・スピン流の全ての外場によるスキルミオン制御に実際に成功したという点で、概ね期待通りの進展があった。いずれも、今後スキルミオンを磁気メモリへ応用していくために必要な基本的な原理を実証するものであり、少なくとも要素技術と基礎学理の確立という観点からは、将来的なスキルミオンメモリの実現に大きく資する成果が得られたと考えている。

上記の研究の遂行にあたっては、特に物質開拓のための迅速な単結晶育成環境の整備、振動磁場・振動電場やスピン流にまつわる GHz 帯の分光測定系の整備、という2点において、さががけ予算による支援が非常に効果的だった。また、領域会議の度に領域総括・アドバイザー・他のさががけ研究者の諸先生方に多くの議論・激励をしていただいたことも、大変支えになりました。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

本研究は、スキルミオンが存在する新物質の探索とその形成条件の確立、および外場によるスキルミオンの運動の制御を目的としたものである。前者の目的については、反転対称性の破れた一軸性の強磁性体を探索し、Y-Co-Sn 系合金でスキルミオンと思われるデータを得ている。位相差TEMなどの直接観察の結果が揃えば、これまでキラルな立方晶の磁性体での存在が報告されていた物質系が、一挙に拡大する可能性がでてくることを示唆しており、これからの展開が楽しみである。

後者の外場制御については本研究者によってスキルミオンも存在が分かった Cu_2OSeO_3 を対象に、静電場の符号のよるスキルミオン相の安定性の制御できることや、マイクロ波によってその共鳴振動の励起が可能で、これによってマイクロ波のダイオード効果を生じることを見出している。また、スピン波スピン流に対してスキルミオンがホール効果を示すこと、またスキルミオンがスピン波スピン流のダイオードとして機能することをそれぞれ発見している。

スキルミオンは、将来的にバブルメモリーを凌ぐ省電力な高密度記憶素子としての展開が期待されている。本研究成果はその基礎研究の部分に明確な寄与を成し、これからのさらなるジャンプが期待できそうな芽を見出したという点で評価できる。これから数年間が極めて重要なフェーズになると思われる。正攻法で確り、かつ大胆に攻めて頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. “Magnetoelectric resonances and predicted microwave diode effect of the skyrmion crystal in a multiferroic chiral-lattice magnet”,
M. Mochizuki and S. Seki
Phys. Rev. B **87**, 134403 (2013 年4月).
2. “Microwave magnetoelectric effect via skyrmion resonant modes in a helimagnetic multiferroics”
Y. Okamura, F. Kagawa, M. Mochizuki, M. Kubota, S. Seki, S. Ishiwata, M. Kawasaki, Y. Onose, and Y. Tokura
Nature Communications **4**, 2391 (2013 年8月).
3. “Thermally driven ratchet motion of a skyrmion microcrystal and topological magnon Hall effect”
M. Mochizuki, X. Z. Yu, S. Seki, N. Kanazawa, W. Koshibae, J. Zang, M. Mostovoy, Y. Tokura, and N. Nagaosa
Nature Materials **13**, 241 (2014 年1月).
4. “Magnetochiral dichroism resonant with electromagnons in a helimagnet”
S. Kibayashi, Y. Takahashi, S. Seki, and Y. Tokura
Nature Communications **5**, 4583 (2014 年8月).
5. “Ultrafast optical excitation of magnetic skyrmions”

N. Ogawa, S. Seki and Y. Tokura

Scientific Reports **5**, 9552 (2015 年4月).

6. “Microwave Magnetochiral Dichroism in the Chiral-Lattice Magnet Cu₂OSeO₃”

Y. Okamura, F. Kagawa, S. Seki, M. Kubota, M. Kawasaki, and Y. Tokura

Phys. Rev. Lett. **114**, 197202 (2015 年5月).

7. “Thermal generation of spin current in an antiferromagnet”

S. Seki, T. Ideue, M. Kubota, Y. Kozuka, R. Takagi, M. Nakamura, Y. Kaneko, M. Kawasaki, and Y. Tokura

Phys. Rev. Lett. (in press).

他一件

(2)特許出願

研究期間累積件数: 2件

1.

発明者: 関真一郎, 岡村嘉大, 賀川史敬, 久保田将司, 石渡晋太郎, 小野瀬佳文, 望月維人, 十倉好紀, 川崎雅司

発明の名称: スキルミオンを利用したマイクロ波整流デバイス

出願人: 理化学研究所

出願日: 2013/11/20

出願番号: 2013-240064

2.

発明者: 高橋陽太郎, 木林駿介, 関真一郎, 十倉好紀

発明の名称: 電磁波透過率制御素子

出願人: 理化学研究所

出願日: 2013/12/12

出願番号: 2013-257354

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

■学会発表(招待講演):

1. “Magnetoelectric Skyrmions in Multiferroics”

(2015 年5月 INTERMAG, Beijing)

S. Seki

2. “Observation and Manipulation of Magnetic Skyrmions”

(2015 年3月 Annual Meeting of German Physical Society (DPG), Berlin)

S. Seki

3. “Skyrmions in Multiferroic Insulator”

(2014 年8月 Congress and general assembly of International Union of Crystallography (IUCr), Montreal)

S. Seki

4. “Observation and manipulation of skyrmions in multiferroics”

(2013 年11月 Annual Magnetism and Magnetic Materials (MMM) Conference, Denver)

S. Seki

5. “Observation of Skyrmions in a Multiferroic Material”

(2013 年3月 American Physical Society (APS) March Meeting, Baltimore)

S. Seki

他に海外招待講演4件、国内招待講演5件

■学会発表(一般講演)[原著論文として未出版のもの]:

1. 「キラルな強磁性絶縁体 Cu_2OSeO_3 におけるスピン波スピン流の非相反伝播特性」

関真一郎, 岡村嘉大, 近藤浩太, 柴田基洋, 久保田将司, 高木里奈, 賀川史敬, 川崎雅司, 多々良源, 大谷義近, 十倉好紀

日本物理学会 2015 年秋季大会(9月)

2. 「キラルな強磁性金属 B20 合金におけるスピン波スピン流の非相反伝搬特性」

高木里奈, 関真一郎, 岡村嘉大, 近藤浩太, 金澤直也, 森川大輔, 柴田基洋, 吉川明子, 多々良源, 大谷義近, 十倉好紀

日本物理学会 2015 年秋季大会(9月)

3. 「マルチフェロイクス Cu_2OSeO_3 におけるスキルミオン相の電場制御」

岡村嘉大, 賀川史敬, 関真一郎, 十倉好紀

日本物理学会 2015 年秋季大会(9月)

■著作物:

1. “Skyrmions in Magnetic Materials” (書籍)

S. Seki, M. Mochizuki

Springer, ISBN 978-3-319-24649-9 (2015 年 12 月)

2. “Dynamical magnetoelectric phenomena of multiferroic skyrmions”(レビュー論文)

M. Mochizuki, S. Seki

J. Phys.: Condens. Matter 27, 503001 (2015 年 12 月).

3. “Multiferroics of spin origin”(レビュー論文)

Y. Tokura, S. Seki, N. Nagaosa

Rep. Prog. Phys. 77, 076501 (2014 年 7 月).

4. 「絶縁体中の磁気スキルミオン相が示す電気磁気ダイナミクス」(解説記事)

望月維人、関真一郎

日本物理学会誌 69, 132 (2014 年 3 月)

5. 「マルチフェロイックス物質中の磁気スキルミオン」(解説記事)

関真一郎、于秀珍、石渡晋太郎、十倉好紀

固体物理 48, 179 (2013 年4月)

■受賞:

1. 科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手科学者賞(2014 年 4 月・文部科学省)

「電場による磁性の制御に関する研究」

2. 日本物理学会若手奨励賞(2014 年 3 月・日本物理学会)

「マルチフェロイックス物質中における磁気スキルミオンの発見」

研究報告書

「自発分極変調を機軸とする物質探索と機能開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 24 年 10 月～平成 28 年 3 月

研究者: 塚崎 敦

1. 研究のねらい

本研究では、薄膜化技術を駆使して連続的な組成変化や非対称な超格子構造を作製し、元来的には結晶構造の空間反転対称性から一義に決定される自発分極量を構造制御によって拡張することを目的とする。このような薄膜成長方位の構造を非対称に作製することで、自発分極量の活用方法を機能として拡張的に引き出すことが期待できる。従来、2 層の均一組成膜を積層した界面での分極量制御によって、新しい物質系にも二次元電子系の機能性付与が可能となることが知られていた。さらに、非対称な積層構造とすることで、構造内に電場を内在的に生み出し、電子系の機能だけでなく、空乏層に似た電界としての機能を引き出す。これは、ドナーやアクセプタなどのドーパントフリーでの半導体発光ダイオードや太陽電池などへの光電変換素子として、物質の可能性を広げられる可能性がある。

通常、物質を構成する元素が決まると、自ずと構造も大気圧下ではほぼ一義的に規定される。しかしながら、構成元素をそのままに、超格子構造の非対称性や組成の連続的な変化を操ることで、薄膜構造としての機能を拡張できると期待される。従来の一定組成、対称超格子構造での機能を大きく凌駕すると同時に、新規の物性制御法として物質科学の指針ともなりうる重要な課題と言える。本研究では、元素と構造の一義的関係性を打破すべく、自在な薄膜設計指針による機能開発を目指す。

上記の研究コンセプトの実証研究として、最初に二次元電子系を用いたトランジスタの立ち上がり電圧制御に取り組む。立ち上がり電圧が、非対称超格子構造を導入することによって、正負に制御可能となれば、ノーマリーオンとノーマリーオフの電界効果トランジスタを、同一成長装置内での構造制御のみで選択的に作製可能となる。特に、本研究のチャネル材料として選択した酸化亜鉛(ZnO)は窒化ガリウム(GaN)と同じ結晶構造であり、性質や特徴も似通っている。そのため、この技術は、GaN 系パワーデバイスの立ち上がり電圧制御技術としてもそのまま適用可能である。

続いて、分極変調構造の適用で正孔活性化技術へと展開する。ZnO 系電流注入発光素子は、青色もしくは紫外線領域の発光ダイオードとして期待され、長年の研究が継続的に行われている研究課題である。安価かつ安定な酸化物である ZnO 系で高効率な電流注入発光ダイオードを実現することは、インジウムを用いた GaN 系高効率発光素子の一部置き換えとして大変有用と期待される。しかしながら、正孔濃度の低さゆえの発光効率の低さや発光素子安定性についての未熟な技術が課題となっており、高効率化が目下の課題となっている。特に、活性化エネルギーの大きなアクセプタを活性化させる作用として、分極効果に期待し、発光素子特性の大幅な改善に取り組んだ。アクセプタの活性化に向けて、構造制御と Zn 極性および O 極性成長を検証し、発光素子の大幅な特性改善を目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

実験の概要について述べる。非対称超格子構造の適用によって、界面に生じる 2 次元電子濃度の制御とトランジスタ構造における立ち上がり電圧の制御に成功した。その結果、ノーマリーオンとノーマリーオフの動作状態を試料の構造だけで制御可能な技術として活用できることが実証された。この技術は GaN 系パワーデバイスにも適用可能と期待される。

続いて、正孔の高濃度生成に取り組み、発光素子特性の改善を観測した。特に、pn 接合における立ち上がり電圧のシフトと同時に、オン抵抗の低減を観測したことから、分極制御のコンセプトが有効に働いた結果、正孔濃度が増大したと期待される。また、発光素子の構造最適化を実施し、紫外線領域 390nm の明瞭な発光を観測することにも成功した。この点からも構造制御によって、正孔濃度増大と発光特性改善の成果を得た。しかしながら、ZnO 単結晶基板の導電性や接触抵抗の問題から、正孔濃度の増大を Hall 効果測定などの直接的な評価比較によって確認するには至っていない。今後、さらに分極効果を活用した薄膜化技術を改善していくことで、既存の物質群においても、デバイス特性としての性能向上や新しい機能開発に発展していく可能性を示した。

(2) 詳細

以下に実験の詳細を記載する。

まず、設定した研究課題に共通する、薄膜作製について記載する。超格子構造を構成するのは、ZnO と Mg 添加 ZnO(MgZnO)である。マグネシウム(Mg)添加を行うことで、単層膜における物質中の自発分極量が制御可能である[2]。試料作製には分子線エピタキシー法を用い、Mg 濃度制御や最適成長温度はすでに確立している。この技術を用いて、ZnO と MgZnO の 2 層積層構造を作製すると、2 つの物質の持つ自発分極量の差から、界面に二次元電子ガスが生成される。この基盤技術は、申請者らの研究グループが見出した知見である[1]。さらに、界面の二次元電子系輸送現象を制御するための新しいゲート電界印加技術についても、air-gap 型構造の作製と輸送特性の制御を実証した[4]。2 層積層構造を対称な超格子構造へと展開すると、量子閉じ込めシュタルク効果の発現が光学特性によって示されている。本研究では、上記の背景技術をさらに発展的に活用することで、物質自身が持つ自発分極という性質を、構造としての機能で活用すべく、(1)電界効果トランジスタと(2)発光ダイオードに適用した。

研究課題 1「分極量変調超格子構造の設計と電気的手法による構造内在電場の実証」

非対称超格子構造の作製による内在電場の制御実証に用いた試料構造を図 1(a)–(c)に示す。本研究では、(a)に示す単調 2 層積層構造の上に、(b)では分極効果を増大させる構造、(c)では分極効果を低減させる構造を堆積した。図に示す赤い領域が MgZnO 層であり、Mg 添加量で自発分極量が制御されている。ZnO に比べて MgZnO の自発分極が大きいので、[0001]方位での積層界面に白点線で示す二次元電子が生成される。この MgZnO と ZnO の膜厚をそれぞれ制御することで、自発分極および超格子構造内に内在する電場の制御が可能であることを実証する。まず、試料構造作製にあたり、様々な構造での Mg 分布について調査したところ、高濃度 Mg 添加では、拡散を生じることがわかった[3]。したがって、本研究では、Mg 濃度を 10%

以下に抑えた構造で膜厚制御を行った。これら3つの積層試料を用いてショットキー型の電界効果素子を作製し、低温でトランジスタ特性を評価した。図 1(d)に、ドレイン電流のゲート電圧依存性を示す。2層積層膜(Bilayer)では、立ち上がり電圧がほぼゼロボルトであることがわかる。この構造を基本特性として比較すると、(b)に示す MgZnO の厚い超格子構造では立ち上がり電圧がマイナス側にシフトしていることがわかる。また、MgZnO の薄い(c)の構造では、プラス側にシフトしていることもわかる。対称な超格子構造(25/25)は2層積層構造よりプラスとなっている。この結果から、非対称な超格子構造を設計・制御することで、構造内に電場を生成していることが、電界効果型トランジスタとしての立ち上がり電圧のシフトとして検出された。この技術は、GaN 系パワーデバイスの立ち上がり電圧制御にも有効な技術と考えられる。

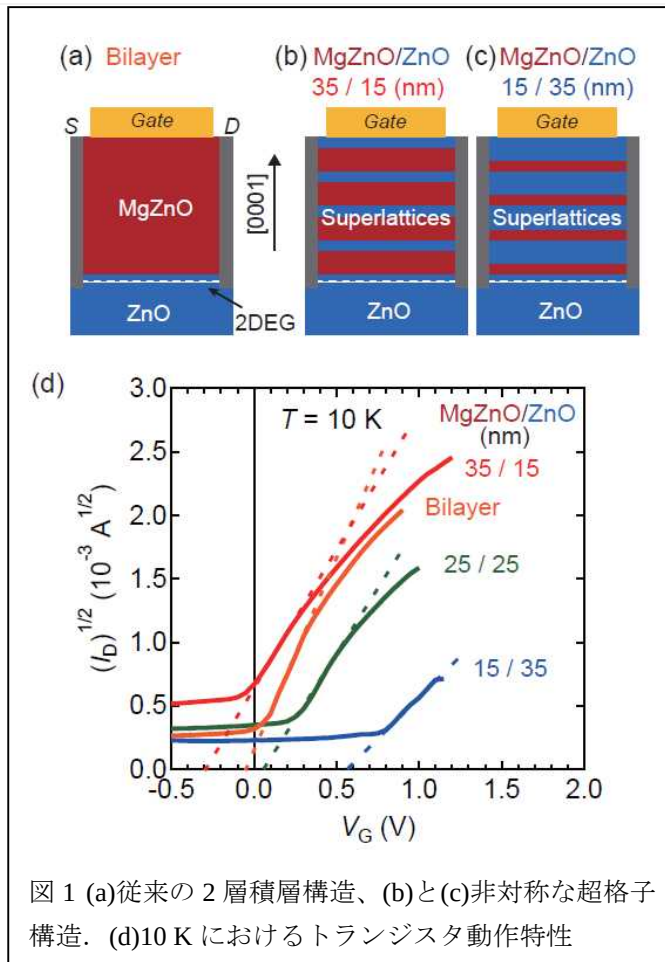


図 1 (a)従来の2層積層構造、(b)と(c)非対称な超格子構造、(d)10 Kにおけるトランジスタ動作特性

研究課題 2「pn 接合発光素子への超格子構造適用と電流注入発光特性評価」

分極効果の活用による正孔濃度の増大と発光ダイオードの特性改善に取り組んだ。課題 1 において、非対称超格子構造が構造内に電場を有することが示されたため、超格子構造に窒素を添加することで正孔の活性化が期待される。実験では、アンモニアガス、一酸化窒素プラズマと窒素プラズマの同時供給といった手法を検討し、窒素の高濃度添加と同時に活性化について検討した。一酸化窒素のプラズマ導入によって 10^{19}cm^{-3} 程度の窒素が添加されることを二次イオン質量分析計(SIMS)で確認した。同時に、Mg の組成分布が設計どおりに行われていることも確認した。図 2 に、作製した試料構造と発光特性の関係を示す。試料構造の特徴は、(1)窒素添加層に正孔の活性化が期待される超格子構造を採用し、(2)電子と正孔を効率的に再結合させるための電子ブロッキング層を導入している点である。構造最適化に向け、東北大学の秩父研究室の共同研究で素子設計および評価に取り組んだ。2つの超格子構造の特性を比較すると、立ち上がり電圧のシフトと立ち上がり後のオン抵抗に改善が見られた。立ち上がり電圧のシフトは発光層である量子井戸構造の導入によるものと考えられる。黒で示した超格子構造を用いない素子特性と比較して、立ち上がり後の電流－電圧特性の傾きが、赤で示す超格子導入試料では、急峻となっていることがわかる。これはオン抵抗の低減を示す結果である。このオン抵抗の低さは窒素添加層を通した伝導特性の改善を反映するため、正孔濃度

が実効的に増大していると期待される。また、発光特性においては、390nm を発光中心とするバンド端での電流注入発光が観測された。これらの結果から、ZnO 系発光素子特性の改善に超格子構造が有効であると期待される。しかしながら、正孔濃度の増大をより直接的な手法で検出するなど、今後の継続的な研究が必要である。

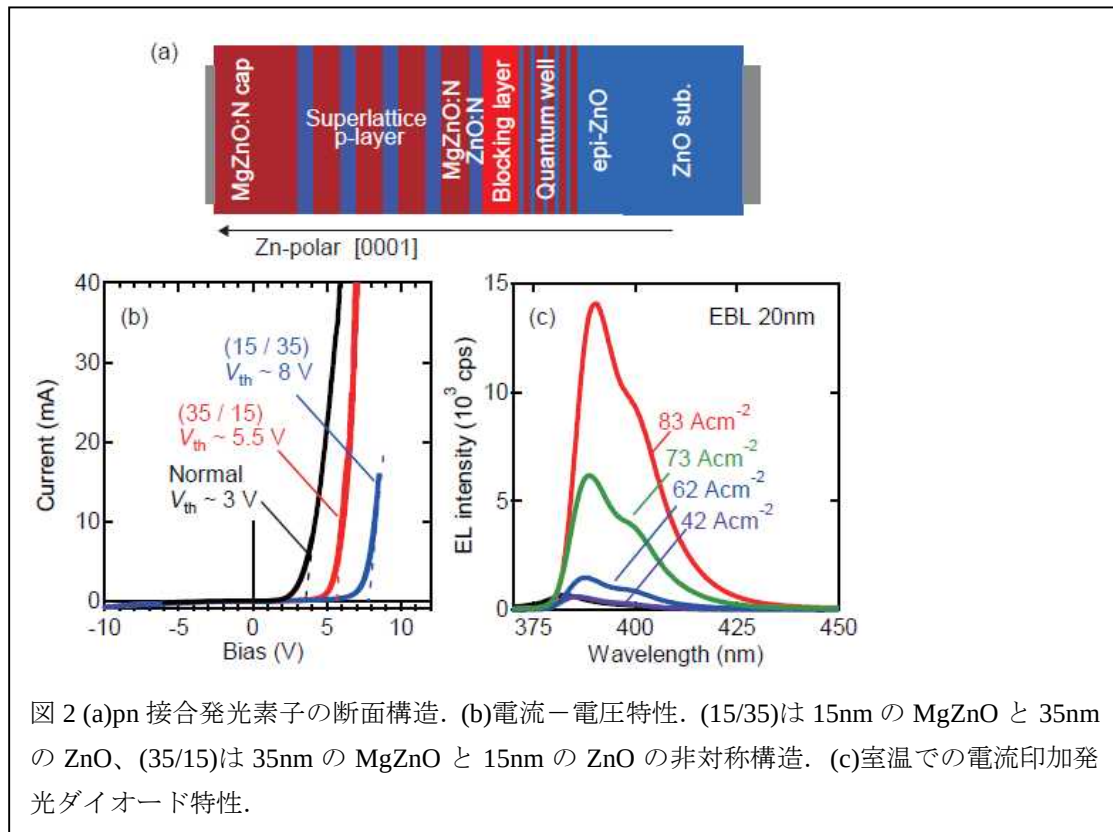


図 2 (a)pn 接合発光素子の断面構造. (b)電流－電圧特性. (15/35)は 15nm の MgZnO と 35nm の ZnO、(35/15)は 35nm の MgZnO と 15nm の ZnO の非対称構造. (c)室温での電流印加発光ダイオード特性.

3. 今後の展開

本研究において、分極効果を構造制御によって広く活用できることが実証された。結晶内だけでなく、超格子構造内に電場を誘起する技術は、今後様々な展開が期待される。一つには、ウルツ鉱構造物質群の超格子構造における物性開拓で、太陽電池や発光素子などの光電変換素子の変換効率向上にも役立つ技術と考えられる。しかしながら、最も重要な技術は ZnO 系酸化物の発光素子や電界効果トランジスタ素子、または二次元電子系を用いた量子輸送素子への適用によって、その機能を発展させる技術へと深化していくことと考えられる。また、違った観点では、電界効果を適用する下地層として、真空一貫で磁性を有する物質や二次元層状物質との界面を形成すれば、ノーマリーオンでの物性発現を誘起できる可能性がある。元素と結晶構造のみならず、超格子構造の空間反転対称性を制御することで、構造内に自発分極を誘起できた実証結果は、今後の他の物質設計にも指針を与えることが期待される。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

研究の進め方としては、検証すべき事項を順序立てて確認しながら順調にステップアップし

たと考えている。予算執行については、異動があったものの、評価機器と薄膜成長用機器を順次導入することで、作製した試料の最適化実験や特性評価実験を円滑に進められた。

課題[1]の、二次元電子系を利用した電界効果トランジスタの動作と制御の結果では、結晶内に電場が生成されていることを実験的に確認できた。このことは、非対称構造の制御による自発分極などの特性制御が可能であることを意味しており、元素と結晶構造の一義的な性質だけではない、新しい機能開発の可能性としての超格子構造の一面を見出せたと言える。また、表面状態や絶縁体、金属との接合界面状態に影響されやすいトランジスタの立ち上がり電圧を、素子構造として制御できる技術となることから、今後有用になっていく可能性があると感じている。特に、GaN パワーデバイスの立ち上がり電圧制御は重要な技術であり、この知見が検討されていくことを期待する。しかしながら、課題[2]については、当初計画した内容まで深くは取り組みなかったと言わざるを得ない。Zn 極性において、非対称超格子の pn 接合と電子ブロッキング層の活用による、紫外線 390nm での電流注入発光観測には最低限到達できた。到達できなかった課題としては、O 面成長への窒素添加、Mg の異常拡散現象の理解と制御、発光特性の絶対評価、Hall 効果測定による正孔伝導の直接的な実験検証などが挙げられる。これらの知見こそ、半導体素子特性の基本的な性質理解と将来的な発展に向けた基盤情報であり、総括して反省すべき点である。

元素戦略と新物質科学の視点から見て、酸化物に限らず、全ての元素における結晶構造制御や超格子化による構造での新規性を引き出す技術開発は、将来的に重要な技術になると考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

薄膜化技術を駆使して連続的な組成変化や非対称な超格子構造を作製し、元来的には結晶構造の空間反転対称性から一義に決定される自発分極量を構造制御によって拡張することを目的とする。対象物質としてはユビキタス元素からなる酸化物半導体 ZnO。ZnO と ZnO:Mg では、自発分極量の差によって界面に2次元電子ガス(2DEG)が生成する。超格子構造を形成することでこの内部電場を利用し、TFT と LED の特性の制御を試みている。TFT に関しては閾値電圧の制御に成功し、後者では発光に閾値の変調を観測している。ZnO 薄膜で豊富な経験を有する本研究者ならではのよく考えた狙いであったが、最終目的である ZnO の優れた LED の実現に必要な高濃度の正孔の生成には残念ながら、現時点では成功していない。正孔生成が期待できる分極界面では、むしろ Mg イオンの拡散が誘発されており、ZnO という物質の本性として高濃度の正孔生成がかなり困難であることを思わせる。このレベルまで実験的に詰めた研究は、膨大な数の論文が報告されている ZnO 中でもこれまでなかったのではないかと考えられる。この研究で実証したコンセプトは GaN など他の半導体でも適用可能であり、本研究者のみならず、波及効果が期待できる。ZnO で性能のいい LED やレーザーダイオードができるかどうかは、酸化物半導体の本来のポテンシャルと限界を探る重要なテーマであり、実現できるとしたら本研究者が最右翼であろう。さらなるチャレンジに期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. A. Tsukazaki, A. Ohtomo, M. Kawasaki, Surface and interface engineering of ZnO based heterostructures fabricated by pulsed-laser deposition. Journal of Physics D: Applied Physics. 2014, 47, 034003-1-19. 2014 年 1 月
2. Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, Challenges and opportunities of ZnO-related single crystalline heterostructures. Applied Physics Review. 2014, 1, 011303-1-18. 2014 年 1 月
3. K. Imasaka, J. Falson, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, Spontaneous polarization driven Mg concentration profile reconstruction in MgZnO/ZnO heterostructures. Applied Physics Letters. 2014, 104, 242112-1-5. 2014 年 6 月
4. T. Tambo, J. Falson, D. Maryenko, Y. Kozuka, A. Tsukazaki, M. Kawasaki, Air-gap gating of MgZnO/ZnO heterostructures, Journal of Applied Physics. 2014, 116, 084310-1-5. 2014 年 8 月

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

- 1, 第 5 回物質科学セミナー 2012 年 11 月
酸化物半導体 ZnO の魅力(国内/招待)
- 2, 「強磁場コラボラトリーが拓く次世代の強磁場サイエンスの展望」 2012 年 11 月
酸化物界面における量子ホール効果研究の現状と将来展望(国内/招待)
- 3, 第 6 回物性科学領域横断研究会 2012 年 11 月
高品質 ZnO 薄膜の作製と酸化物エレクトロニクスへの応用(国内/招待)
- 4, The 40th international symposium on Compound Semiconductors, Kobe, 2013. 5. 23
Interface enegineering for high mobility 2DEG on polar-oxide semiconductors (国際/招待)
- 5, JSAP-MRS symposium, Kyoto, 2013.9.19
Polar discontinuity effect in Wurtzite ZnO based heterostructures (国際/招待)
- 6, MRS Fall meeting, Boston, 2013. 12. 4
High mobility 2D transport in well-regulated ZnO based wurtzite heterostructures (国際/招待)

受賞

- 1, 凝縮系科学賞 2012 年 11 月
「高品質 ZnO 薄膜の作製と酸化物エレクトロニクスへの応用」

解説記事

1, ZnO ヘテロ構造を用いた光・電子素子応用への展望

塚崎敦、小塚裕介、川崎雅司

電子情報通信学会誌 3 月号 p. 227 (2014).

2, 酸化亜鉛ヘテロ界面の高品質化と二次元量子輸送現象

フォルソン・ジョセフ、小塚裕介、塚崎敦、川崎雅司

応用物理 84 巻、11 月号、p. 984 (2015).

研 究 報 告 書

「スピンのナノ立体構造制御による革新的電子機能物質の創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成24年10月～平成28年3月

研 究 者: 中辻 知

1. 研究のねらい

コンピュータやスマートフォンに使われている揮発性メモリは、電力を供給しないと情報を保持できないため消費電力が大きいという欠点があり、記憶保持に電力を必要としない不揮発性メモリの開発が行われている。磁性材料を用いた不揮発性メモリ「磁気メモリ」は実用段階にきているが、記憶素子の材料として強磁性体というスピンの向きが揃った、言わば小さな磁石を使っているため、記憶素子同士の磁気的な干渉などにより、高密度化に限界があるという問題が実用化促進のうえで大きなハードルとなっている。そこで、本研究では、磁性体のホール効果メモリの特性を持つことに着目し、従来型の強磁性によるホール素子ではなく、スピンのナノスケールの構造、特に、スピнкаイラリティによるホール効果の持つ不揮発性のメモリ特性を利用することを狙いとする。これにより、クラーク数上位の遷移金属のみによる素子開発が可能となると期待される。特にマンガン等の遷移金属を母体とした反強磁性体でのスピンのナノスケールの磁気構造を制御して、この新しいホール素子の室温での実現を目指す。さらに、革新的な低消費電力を実現する不揮発性メモリとして有用なホール素子物質群を開拓するのみならず、基礎学術的に重要な課題である量子輸送現象の機構解明にもつなげることを目標とする。

2. 研究成果

(1)概要

一般に反強磁性体は、磁化を持たないために、強磁性体でみられるような磁気抵抗効果や異常ホール効果などの巨視的応答がないと考えられ、その素子応用を目指した研究があまり進んでいない。これまで、起電力効果のひとつである異常ホール効果も、強磁性体でのみで観測され、磁化に比例するものとして理解されてきた。今回、ホール効果のメモリ素子応用を目指して、反強磁性体でのホール効果の可能性を追求してきた結果、スピンのナノサイズのカイラルな構造を有する反強磁性体においては、巨大なホール効果を実現しうることを見出した。さらに、その発現温度は室温以上に及び、実際に反強磁性ドメインの反転に伴って符号を変える、すなわち、メモリ特性を有することを見出した。特にそのような特性を、 Mn_3Sn 、 Mn_3Ge の単結晶を用いた実験から確認した。これらは、非常に安定な物質で、比較的簡便な方法で物質合成が可能であり、さらに安価で毒性の無い元素で構成されているなど、実用材料として優れた特性を兼ね備えていることから、今後、メモリ素子開発などの実用化を目指した研究が急速に進んでいくことが期待される。

(2)詳細

19 世紀の発見以来、異常ホール効果の発現には、これまで磁場、あるいは、強磁性磁

化が必要とされてきた。そのような状況のなか、我々はゼロ磁場で磁化のない状態で自発的に現れる新しいホール効果をパイロクロア型酸化物 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ において発見した。(町田 et al., Nature Vol. 463, p. 210 (2010).) これは幾何学的フラストレーションにより安定化されたカイラルなスピンのナノ構造の巨視的秩序が巨大な仮想磁場を作るために現れると考えられる。(町田 et al., Phys. Rev. Lett. Vol. 98, 057203 (2007).) さらに、そのスピнкаイラリティとゼロ磁場ホール効果が磁場の強度と方位により制御可能であることを見出した (Balicas et al., Phys. Rev. Lett. Vol. 106, 217204/1-4 (2011).)。そこで本研究では、よりクラーク数上位の遷移金属を用い、スピンのナノスケールの磁気構造を制御して、反強磁性体による革新的なホール素子やメモリ材料の創製を目指して研究を行ってきた。

「パイロクロア型酸化物における特異なスピン・電子状態の解明」

上記のパイロクロア型酸化物 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ で実現したスピン液体状態でのホール効果の起源を明らかにするべく、純良単結晶を用いた物性測定を多角的に行った。その結果、関連する絶縁体量子スピンアイス系 $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ の開発に成功し、この物質が低温でスピン液体に特徴的な量子モノポールを有することを大型純良単結晶を用いた中性子散乱実験から明らかにした (木村 et al., Nature Communications (2013).)。さらに、上記のカイラルスピン液体 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 磁性体において、高温超伝導体等にも現れる量子臨界性を発見した。この量子臨界性は、磁場や圧力の制御を必要としないことが著しい特徴である (常盤 et al., Nature Materials (2014))。また、ホール効果を発現する $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ において、東京大学・物性研究所 辛研究室、近藤研究室と共同で、光電子分光実験を行ったところ、時間反転対象性を破った際には、グラフェンと同様なディラック点(ワイルノード)が3次元物質に現れるワイル半金属状態を誘起する電子構造を有していること、さらには、逆格子空間にワイルノード対がつくる大きな仮想磁場が存在し、その仮想磁場こそが、巨大異常ホール効果をゼロ磁場において誘起している可能性を明らかにした(近藤 et al., Nature Communications (2015).)。また、類縁物質 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ において、無機物質では初めて磁場誘起による量子金属・絶縁体転移を見出した (Z. Tian et al., Nature Physics (2015))。

「カイラル反強磁性体における反強磁性スピン構造の制御技術の開発」

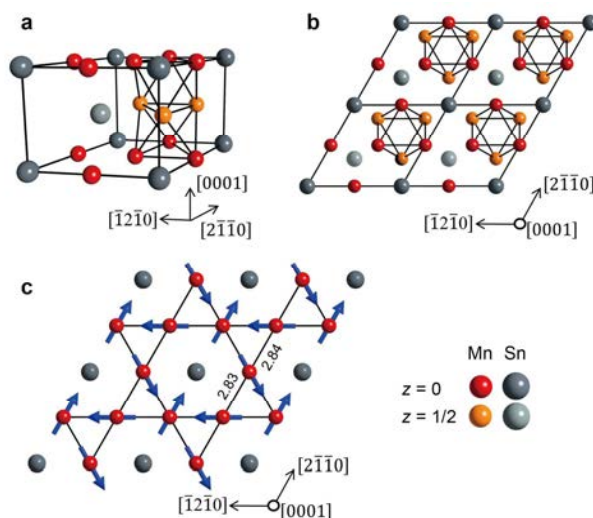
$\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ において、我々が発見したスピンのナノ立体構造によるカイラルホール効果の発現する温度を上げるべく、同様なカイラルなスピン構造を持つカイラル反強磁性体について、反強磁性スピン構造の制御と、そのホール効果の研究を系統的に行った。特に、パイライト型硫化物 NiS_2 において、40 K 以下において磁場制御可能な形で実現した。その研究により、反強磁性体でのメモリの読み書きの新機構を見出した(肥後, 中辻, J. Phys. Soc. Jpn. (2015).)。即ち、反強磁性ドメインを磁歪効果により現れる弱い強磁性を用いて磁場制御可能であること、また、ドメイン制御によりカイラルホール効果としてメモリ効果を読み取れることを発見した。

「反強磁性体における室温における巨大なホール効果の実現とその磁場制御技術の開発」

上記の新しい機構に基づき、常圧また高温で動作する材料を開発することを目指し、バルク

材料の探索を行った結果、我々は Mn_3Sn と Mn_3Ge がまさに上記の性質を満たす反強磁性体であることを発見した（図1, 2）。(中辻, 清原, 肥後 Nature (2015).) この物質は、カゴメ格子が積層した構造を持ち、430 K 以下でカゴメ格子に起因した幾何学的フラストレーションを反映して、120 度構造を基調としたカイラルなスピン構造をとる（図1）。さらに、この転移温度以下において、通常の強磁性体を大きく凌ぐ異常ホール効果が現れることを発見した（図2）。反強磁性体において異常ホール効果の発見はこれが世界初であり、強磁性体にはない新しい機構が期待される。

近年の理論的研究 (Wan et al., Phys. Rev. B 83, 205101(2011).) によると、カイラルなスピン構造が、グラフェンと同様なディラック点（ワイルノード）を形成すれば、逆格子空間にワイルノード対がつくる大きな仮想磁場が存在し、その仮想磁場による巨大異常ホール効果および巨大スピン流がゼロ磁場において現れることが期待される。実際、 Mn_3Sn についての理論計算によると、ワイルノードを持つ状態が実現し、それによる大きなホール効果が提案されており、この巨大ホール効果の発見は、まさにワイルノード対とその間の大きな仮想磁場の存在を強く示唆するものである。



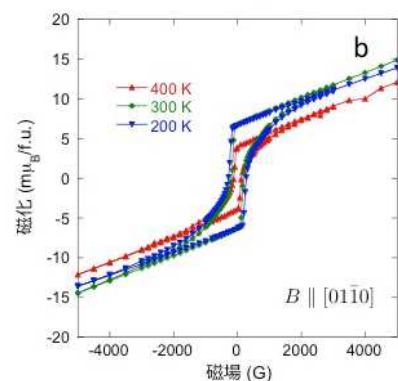
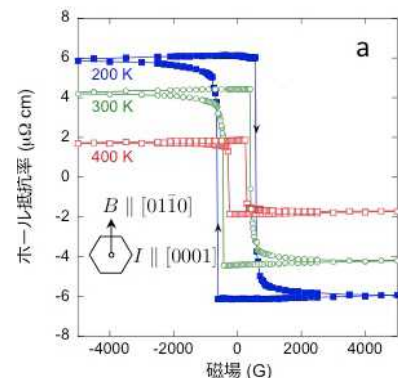
三角形の一边に沿って配置されておりお互いは 120 度ずれている。

図2(右) ホール抵抗率と磁化の磁場変化。

温度が 200K (-73°C) 300K (27°C) 400K (127°C) での測定結果で、磁場がゼロのときホール抵抗率が有限な値を持ち、自発的な異常ホール効果を示すことがわかる (a)。また、磁場が数百ガウスの値でホール抵抗率と磁化の符号が反転している (b)。

図1 (左) Mn_3Sn の結晶構造(a,b)と磁気構造(c)。

マンガン Mn は正三角形の頂点に位置し、Mn のスピンは正



これらの成果は、東京大学物性研究所 肥後友也、清原直樹、Zhaoming Tian、辛 埴、近藤 猛、金道浩一、小濱芳允、石川 洵の各氏（敬称略）、名古屋大学 澤研究室、ジョンズホプキンス Broholm 研究室、カリフォルニア州立大学サンタバーバラ校 Balents 研究室、アウグスブルグ大学 Gegenwart 研究室との共同研究による。ここに感謝いたします。

3. 今後の展開

今回の室温での反強磁性体における異常ホール効果の発見を踏まえて、以下のような基礎および応用での展開が考えられる。基礎的には、反強磁性体での異常ホール効果はこれまで例がなく、その発現機構の解明と、同様な現象を示す反強磁性体の開拓が重要となる。その研究は、強相関電子系における電子構造の持つトポロジカルな構造の理解とその応用につながる。特に、ホール効果は、この電子構造の持つトポロジカルな性質である仮想磁場が作るひとつの巨視的性質に過ぎず、さらには、電流、スピン流、熱流、光とのカップリングにより、さまざまな新しい巨視的効果が発見されると期待される。また、その効果が室温で実現するため、その研究は即応用に資するものとなる可能性が高い。反強磁性スピン構造の様々な方法での制御は、さまざまなスピントロニクス効果の発見につながる。反強磁性構造のスピン流による制御や、スピン構造の変化の電子的検出が可能になれば、そのままメモリやセンサーの開発につながる。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

研究目的である室温でのホール素子材料の開発は、反強磁性体での初めての異常ホール効果を Mn_3Sn での発見という形に結実した。また、ホール効果の発現機構については、研究当初の指針として考えていたスピン構造の有するカイラリティがホール効果の発現に重要な要素であることに加えて、そのカイラリティの作る電子構造の理解の重要性が本研究から明確にできたことは、今後のホール素子材料の開発、さらには、磁性体材料の開発全般に重要な指針を与えたことになる。その意味で、ホール効果の機構の解明というもう一つの目標もある程度、達成できたと評価できる。

研究の進め方としては、当初、メモリ素子への展開も含めて薄膜による材料開発の展開も考えられた。しかし、室温で使えるホール素子材料の探索のためにも、そして、ホール効果の発現機構の解明を目指した多角的測定のためにもバルク材料の開発が重要であるという観点から、予算執行に当たってはバルク材料の探索の効率化を目指すように測定系の整備を進めた。このことは、今回の成果につながったという意味で大切な選択であった。

今回の室温ホール材料 Mn_3Sn の発見は、これまでのホール効果の常識を覆す成果と言えるだけでなく、メモリ材料としても全く新しい可能性を与えるものである。加えて、 Mn_3Sn は非常に安定な物質で、比較的簡便な方法で物質合成が可能であり、さらに安価で毒性の無い元素で構成されているなど、実用材料として優れた特性を兼ね備えていることから、今後実用化を目指した研究開発が急速に進んでいくことが期待される。今後の課題のひとつとしては、磁気メ

メモリ素子の書き込み動作として、磁気構造の反転をもたらすスピン注入磁化反転の適用の可能性について研究を進めていく必要があり、これが可能となれば更に実用化の道が見えてくることになる。

反強磁性体において異常ホール効果が現れる機構については、学術的にも大変興味もたれているテーマである。 Mn_3Sn のスピン構造はカイラリティを有しており、これに起因する電子構造のトポロジカルな性質が自発的異常ホール効果の機構に関与していることが理論的に提案されており、今後その機構解明に向けた研究は新しい強相関電子系における新しい分野創生に繋がると期待される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

低消費電力を実現する不揮発性メモリとして有用なホール素子を、マンガン系などの遷移金属の反強磁性体中におけるナノスケールでのスピン構造の制御で実現しようというのが目的。結果として以下の3つの成果を得ている。1. パイロクロア型酸化物における特異なスピン・電子状態の解明、2. カイラル反強磁性体における反強磁性スピン構造の制御技術の開発、3. 反強磁性体における室温における巨大なホール効果の実現とその磁場制御技術の開発。特に3. の成果は室温で、ジャロシンスキ・モリヤ相互作用と一軸異方性の競合で現れる弱い強磁性を用いて磁場で制御が可能でかつ、ドメイン制御によりカイラルホール効果としてメモリー効果を読み取れる反強磁性物質 Mn_3Sn と Mn_3Ge を見出している。反強磁性物質で異常ホール効果の発見は世界初でかつ、通常の強磁性体で見られるものよりも大きい。よって、その発現の機能の解明は物質科学として新しい学術が開ける可能性があるのみならず、反強磁性構造のスピン流による制御やスピン構造の変化が簡便な手段で検出できれば、磁気メモリーやセンサーとしても応用が有望になると思われる。さきがけ終了時に「量子力学的な波動関数の位相を利用した、仮想的な磁場(「仮想磁場」)が物質の中に存在するという認識に至り、現在はそれをどのように制御するのがその応用に資する技術に育てるために大きな課題」というスケールの大きな構想が本研究から出てきたことは、新物質科学を標榜した本領域に相応しいジャンプだと高く評価したい。この構想の一部を切り出した熱電材料の提案が CREST に採択となったのは喜ばしいが、これから数年間が最も大事な時期になるであろうことを自覚して全体像を見失わないように、精進して頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. 著者. 発表論文タイトル. 掲載誌名. 発行年, 巻号, 始頁-終頁, その他

1. S. Nakatsuji, N. Kiyohara, T. Higo,

Large anomalous Hall effect in a non-collinear antiferromagnet at room temperature
Nature, Vol. **527**, 212-215 (2015 年 10 月).

2. Zhaoming Tian, Yoshimitsu Kohama, Takahiro Tomita, Hiroaki Ishizuka, Timothy H.

	Hsieh, Jun J. Ishikawa, Koichi Kindo, Leon Balents, Satoru Nakatsuji, Field-induced quantum metal-insulator transition in the pyrochlore iridate $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ <i>Nature Physics</i> DOI:10.1038/nphys3567 (2015 年 11 月).
3.	K. Kimura, S. Nakatsuji, J-J. Wen, C. Broholm, M. B. Stone, E. Nishibori, and H. Sawa, Quantum fluctuations in spin-ice like $\text{Pr}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, <i>Nature Communications</i> 4 , 1934/1-6 (2013 年 6 月).
4.	T. Higo and S. Nakatsuji, Magnetization Anomaly due to the Non-Coplanar Spin Structure in NiS_2 <i>J. Phys. Soc. Jpn.</i> 84 053702/1-5 (2015 年 4 月).
5.	Takeshi Kondo, M. Nakayama, R. Chen, J.J. Ishikawa, E.-G. Moon, H. Kanai, Y. Nakashima, T. Yamamoto, Y. Ota, W. Malaeb, Y. Ishida, R. Yoshida, H. Yamamoto, M. Matsunami, S. Kimura, N. Inami, K. Ono, H. Kumigashira, S. Nakatsuji, L. Balents, S. Shin, Observation of a Quadratic Fermi Node in a 3D Strongly Correlated Semimetal <i>Nature Communications</i> DOI: 10.1038/ncomms10042 (2015 年 12 月).

(2)特許出願

研究期間累積件数:2件

(2)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表(すべて招待講演)

1. American Physical Society March Meeting, (Baltimore, USA, 2013 年 3 月). “**Spin-orbital short-range order in the honeycomb-based quantum magnet $\text{Ba}_3\text{CuSb}_2\text{O}_9$** ” 国際
2. APCTP workshop "Bad Metal Behavior and Mott Quantum Criticality" (APCTP, Pohang, Korea, 2013 年 7 月) “**Quantum Fluctuations, Chirality and Anomalous Metallic Behavior in Spin Ices**” 国際
3. International Workshop on “Spin Orbit Entanglement: Exotic States of Quantum Matter in Electronic Systems” (Max Planck Institute for the Physics of Complex Systems, Dresden, Germany, 2013 年 7 月) “**Quantum Fluctuations and Anomalous Semi-metallic Behavior in Pr based Spin Ices**” 国際
4. Autumn Meeting of Japanese Physical Society, Symposium “QED in Magnetism: Quantum

- Spin Ice" (Tokushima Univ. Japan, 2013 年 9 月) **"Quantum Fluctuations and Quantum Criticality in Pr-based Spin Ice Materials"** 国内
5. International Conference on conference on "Quantum Criticality: Experiment and Theory" (Freudenstadt-Lauterbad, Germany, 2013 年 9 月)**"Anomalous metallic phases without magnetic criticality"** 国際
 6. CIFAR Quantum Materials Program Meeting, (Vancouver, Canada, 2013 年 10 月,) **"Quantum fluctuations, spin chirality, and anomalous metal phase in spin ice materials"** 国際
 7. Workshop on Frustration and Topology in Condensed Matter Physics, (National Cheng Kung University, Tainan, 2014 年 2 月) **"Quantum Fluctuations, Chirality Anomalous Metallic Behavior in $\text{Pr}_2\text{Tr}_2\text{O}_7$ "** 国際
 8. OIST International Workshop on Novel Quantum Materials and Phases (OIST, Okinawa, Japan, 2014 年 5 月) **"Topological excitations and anomalous semi-metallic phase in Pr based pyrochlore oxides"** 国際
 9. Aspen Summer Workshop 2014 "Modern Trends in Quantum Magnetism" (Aspen Center for Physics, Aspen CO, USA, 2014 年 6 月) **"Strange metal without magnetic criticality"** 国際
 10. Gordon Research Conference, "Correlated Electron Systems: Textures, Topology, and Strong Interactions" (Mount Holyoke College, South Hadley MA, USA, 2014 年 6 月) **"Emergent Non-Fermi-Liquid Phases Without Magnetic Criticality"** 国際
 11. 7th International Conference on Highly Frustrated Magnetism 2014 (Cambridge University, UK, 2014 年 7 月) **Plenary Talk "Emergent excitations in spin liquids through coupling with electrons and orbitals"** 国際
 12. Edgar Lüscher Seminar 2015 "Neues aus der Festkörperphysik", (Hotel-Sport Klosters/Schweiz, Switzerland 2015 年 2 月) **"Quantum Melting of Spin Ice"**
 13. 2015 American Physical Society March Meeting, Invited Session: Emergent Quantum Phases and Their Transitions in Correlated Electron Systems, (2015 年 3 月; San Antonio, Texas, USA) **"Strange metal without magnetic instability in $\beta\text{-YbAlB}_4$ "** 国際
 14. KITP conference on Novel States in Spin-Orbit Coupled Quantum Matter: from Models to Materials (KITP, UC Santa Barbara, USA, 2015 年 7 月) **"Fermi node, Chiral Spin Liquid, and Quantum Metal-Insulator Transition in Correlated Semimetals"** 国際
 15. Symposium on strongly correlated electron materials (Rice University, Houston, Texas, 2015 年 11 月) **"Exotic topological states near a quantum metal-insulator transition in pyrochlore iridates"** 国際

受賞

平成27年 2月 日本学士院学術奨励賞 「強相関電子系における新しい量子物性の開拓」 日本学士院（受賞者：中辻 知）

平成27年 2月 日本学術振興会賞 「強相関電子系における新しい量子物性の開拓」 日本学術振興会（受賞者：中辻 知）

プレスリリース

平成 27 年 12 月 7 日

「次世代デバイス開発の扉を開く電子構造を発見

～トポロジカルな舞台での「強相関スピントロニクス」時代の幕開けへ～」

http://www.isssp.u-tokyo.ac.jp/isssp_wms/DATA/OPTION/release20151207.pdf

平成 27 年 12 月 1 日

磁場で絶縁性を持つ磁石を金属に

～ 金属―絶縁体転移を利用した次世代メモリやセンサーへの応用に期待 ～

http://www.isssp.u-tokyo.ac.jp/isssp_wms/DATA/OPTION/release20151201.pdf

平成 27 年 10 月 29 日

「革新的磁気メモリ材料の発見

～世界で初めて反強磁性体での異常ホール効果を観測～」

http://www.isssp.u-tokyo.ac.jp/isssp_wms/DATA/OPTION/release20151029.pdf

平成 27 年 7 月 31 日

「超伝導に隠された異常金属相の発見」

―量子臨界「点」ではなく「相」として振舞う不思議な金属状態―

http://www.isssp.u-tokyo.ac.jp/isssp_wms/DATA/OPTION/release20150731.pdf

平成 27 年 7 月 14 日

極低温まで軌道自由度が凍結しない銅酸化物を実現

―『量子スピン軌道液体』状態の実現に道を拓く―

http://www.isssp.u-tokyo.ac.jp/isssp_wms/DATA/OPTION/release20150714.pdf

平成 26 年 3 月 22 日

巨大ホール効果を示すキラルスピン液体における量子臨界性

～低エネルギー消費メモリ機構の解明に向けて～

http://www.isssp.u-tokyo.ac.jp/isssp_wms/DATA/OPTION/release20140322.pdf

平成 25 年 6 月 17 日

磁気モノポールの量子ダイナミックスの発見

<http://www.jst.go.jp/pr/announce/20130617/index.html>

平成 25 年 6 月 17 日

電子のスピンと軌道の絡み合った共鳴状態の世界初の解明

新しい量子状態の存在を示唆する成果

http://www.issp.u-tokyo.ac.jp/issp_wms/DATA/OPTION/release20130617-1.pdf

著作物

和文

1. 澤 博、中辻 知,
銅酸化物磁性体におけるスピン・軌道の特異な量子状態,
固体物理 Vol. 49 pp. 533-543 (2014 年 9 月).

著書

1. 中辻 知, 澤 博
銅酸化物における乱れに強い量子液体状態
「超伝導現象と高温超伝導体」新日本編集企画, (NTS 出版社) 475-481 (2013 年 3 月).
2. Y. Kao, S. Onoda and S. Nakatsuji, eds
Special Issue on Quantum Spin Ice and Liquid in Geometrically Frustrated Magnets
SPIN Vol. 5, No.2 1540001-1540006 (2015 年 7 月).

研 究 報 告 書

「ユビキタス量子ドットの創製と光エネルギー変換材料への展開」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 24 年 10 月～平成 28 年 3 月

研 究 者: 宮内 雅浩

1. 研究のねらい

光子によるエネルギー変換は損失が少なく、光触媒による環境浄化や人工光合成、太陽光発電など、益々の普及が期待されている。特に光触媒では、光源のスペクトルに応じた光吸収材料の設計と、光励起で生成したキャリアを分離し、適切な化学反応を起こすことが不可欠である。本研究では、実用化へのブレイクスルーに欠かせない以下の 3 つの条件を満たす高感度な光触媒を開発することを目的とした。

- ① 従来のアイデアの単なる延長ではなく、科学的に新しい設計指針を示すこと。
- ② ユビキタス元素からなる材料・デバイスであること。
- ③ 大面積、低コスト製造が可能な湿式プロセスで合成、製造すること。

上記目標のため、本研究では数ナノメートルの大きさの酸化物や硫化物の微粒子に着目し、特異な量子効果を発現させることによって性能を大幅に向上させることを試みた。すなわち、量子効果が発現するようにナノ粒子の構造を制御し、その粒子を担体に適切に複合化することで光触媒の高効率化を目指した。応用用途として、室内照明による環境浄化光触媒の開発を第一目標とし、エネルギー製造のための水素生成反応も検討した。

環境浄化型光触媒では、臭いやウイルスを分解するために強い酸化力を必要とするため、価電子帯の深い酸化物をベースに検討をおこない、特に室内照明に含まれる青色の光に高感度な材料の設計を狙った。従来のドーピングや Z-スキーム型などのアイデアではなく、異種半導体間の界面の光励起現象に着目し、高度な酸化分解活性を発現する光触媒の開発を検討した。一方、水分解による水素生成反応では、太陽光に含まれる広範な可視光を吸収するべく、酸化物よりも価電子帯の浅い硫化物に着目し、ユビキタス元素からなる組成物を量子ドット化することで太陽光とのスペクトルマッチを図った。

2. 研究成果

(1) 概要

● Cu(II), Fe(III)酸化物ナノクラスターを担持した TiO₂ の開発 (室内の環境浄化)

数ナノメートルの Cu(II)ないし Fe(III)からなる酸化物ナノクラスターを TiO₂ 粉末の表面に担持することで、青色の光吸収が可能となり、特に白色 LED に含まれる青色の光照射で高い有機物分解活性を示した。¹⁾⁻³⁾ Cu(II)クラスター/TiO₂ の界面構造をパルスレーザー堆積 (PLD) 法とリソグラフィ法による薄膜で再現、すなわち、極薄の CuO パターン膜をルチル方型 TiO₂ 単結晶基板に成膜し、界面での電荷移動を Ag の光電着プローブ反応によって可視

化した。これらの実験結果から、青色の光吸収は TiO_2 の価電子帯から CuO の空軌道への界面を介した許容電子遷移によるものであることが示唆され、 Cu(II) クラスタに励起された電子が高度な還元反応に寄与していることも明らかになった。⁴⁾ こうした電荷移動モデルを粉末系の開発にフィードバックし、粉末合成条件を最適化することによって、室内照明で高い抗菌・抗ウイルス活性を示す材料を開発することにつながった。また、 Cu(II) に注入された電子は数時間オーダーで貯蔵されて Cu(I) 種が生成し、この Cu(I) 種が暗所での抗菌・抗ウイルス効果を発揮することも見出した。³⁾ 開発した材料の実証試験をおこなった結果、室内照明で高度な抗菌・抗ウイルス活性を示し、暗所でもその効果が持続することが明らかになった。

● 硫化スズ(SnS)量子ドットの開発（水分解水素生成）

2 価のスズからなる硫化物 SnS は太陽電池用の薄膜材料として以前から検討されてきたが、本研究では湿式プロセスで SnS 量子ドットの合成に初めて成功した。⁵⁾ バルクの SnS のバンドギャップは 1.1 eV であるが、量子ドット化することで 1.5 eV まで広げることができ、光触媒水素生成能はドットサイズが数ナノメートルで 1.3 eV 程度のバンドギャップを持つもので最高活性を示した。 SnS 量子ドットが優れた光触媒水素生成能を示す一方、多くの硫化物と同様に光溶解してしまい、耐久性の改善を今後の課題とする。

(2) 詳細

● 研究テーマ A Cu(II) 、 Fe(III) 酸化物ナノクラスターを担持した TiO_2 による環境浄化

Cu(II) クラスタを担持した TiO_2 は 400~500 nm の可視光を吸収し、青色の光照射で有機物分解活性を示した (Fig. 1)。¹⁾⁻³⁾ Cu(II) クラスタの構造を X 線吸収で解析した結果、2 価で 5 配位のアモルファス状であった。励起キャリアを解析するために光照射前後の電子スピン共鳴分光 (ESR) を酸素、真空、ないし 2-propanol 雰囲気で評価した。真空中での可視光の照射によって $\text{Cu(II)} \rightarrow \text{Cu(I)}$ に変化するとともに、 TiO_2 の価電子帯に正孔が生じた。一方、酸素中では光照射下でも Cu(II) が安定に存在し、2-propanol 雰囲気では正孔が観測できなかった。これらの結果から、可視光の照射によって、 TiO_2 の価電子帯の電子が Cu(II) に励起し、 Cu(I) 種が酸素を還元する一方、価電子帯に生成した正孔が 2-propanol を酸化していることが示唆された。

次に、 Cu(II) と TiO_2 の界面における励起キャリアや電子構造を解析するため、 Cu(II) クラスタ担持 TiO_2 粉末を薄膜構造で再現した。数ナノメートルの厚さの CuO 薄膜を PLD 法で酸化チタンの単結晶基板に堆積し、フォトリソグラフィ法でアイランド状のパターン膜を形成した。この薄膜を硝酸銀水溶液中に浸漬し、青色 LED 照射下で光還元反応によって析出する Ag 微粒子を AFM で観察した。結果を Fig. 2 に示したが、 Ag 微粒子が CuO 薄膜のエッジに沿って析出している

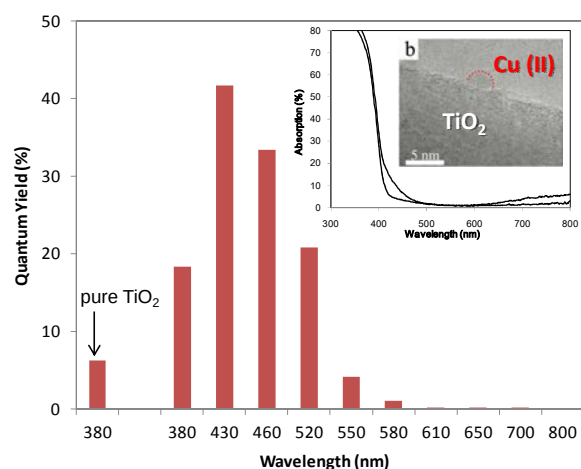


Fig. 1. Cu(II)-TiO_2 の TEM 像、吸収スペクトル、アクションスペクトル(2-propanol の酸化)

様子が観察された。⁴⁾ CuO 自体の光吸収が関わっていれば、CuO 膜全体に Ag が析出すると予想されるが、Fig. 2 の結果は CuO/TiO₂ の界面での光励起が関わっていることを強く示唆している。すなわち、CuO/TiO₂ の界面での光励起によって電子が CuO に正孔が TiO₂ に生成するが、CuO 膜のエッジから遠い部分では正孔が反応基質と接することができずに電子と再結合するのに対し、CuO 膜エッジ近傍では TiO₂ 露出面で酸化、CuO 膜で還元反応が起こり、結果として CuO 膜のエッジに沿って Ag 微粒子が析出した。粉末系と薄膜系の実験結果から予想される電子構造を Fig. 3 に示す。今後の課題として、界面でのバンドの屈曲の影響を調べることでより詳細な設計指針につなげたい。

本研究によって、ユビキタス元素からなる CuO/TiO₂ の複合体といった極めてシンプルな構造で、界面での光励起を用いた新たな光触媒を提案することができた。大量合成も可能で、実証試験においても室内照明の照射で高度な抗菌・抗ウイルス活性を示し、室内用光触媒部材として実用化が期待できる。

●研究テーマ B SnS 量子ドットによる水素生成

SILSR (successive ionic layered adsorption and reaction) 法により、SnS 量子ドットを多孔質 TiO₂ に担持する方法を確立し、SILAR 法の回数によって SnS 量子ドットのサイズをコントロールすることができた (Fig. 4)。⁵⁾ 量子ドットのサイズにより、バンドギャップが 1.0~1.5 eV の範囲で制御可能となった。SnS 量子ドットの光触媒活性を評価したところ、バンドギャップが 1.3 eV 程度の量子ドットが高度な水素生成能を示した (Fig. 5)。量子サイズ効果によって伝導帯が卑にシフトし、水素生成能が向上したものと予想される。しかしながら、多くの硫化物と同様、光溶解が起こってしまい、安定性の付与を今後の課題としたい。

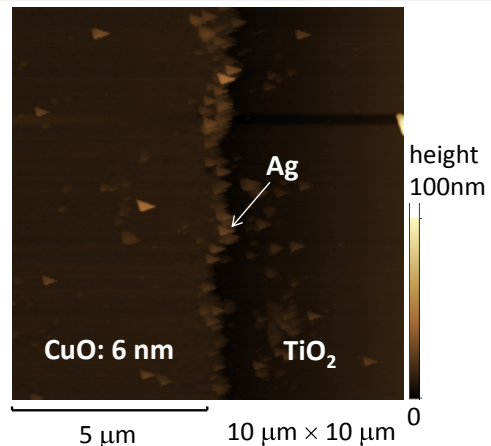


Fig. 2. PLD 法で成膜した CuO/ TiO₂ における Ag 光電着後の AFM 像

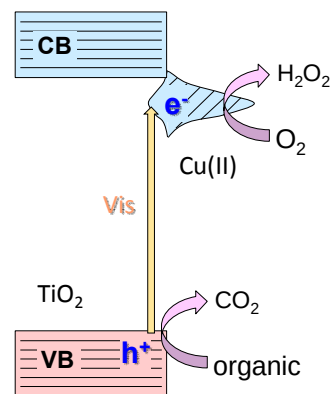


Fig. 3. 開発した光触媒のモデル

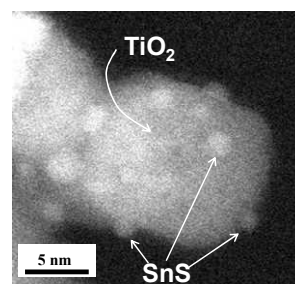


Fig. 4. SnS 量子ドットの TEM

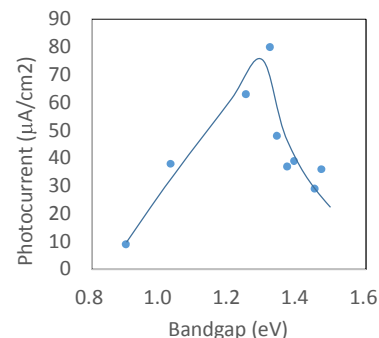


Fig. 5. 水素生成特性

3. 今後の展開

さきがけ研究で開発した光触媒は、無毒で安価なユビキタス元素からなる材料で極めて高い可視光活性を示した。作動原理も、界面での光吸収と多電子還元反応といった二つの新しいコンセプトをベースとしたもので、様々な材料系に適用でき、より多様な高感度化光触媒の開発に展開できる。特に、これまでの光触媒開発の歴史で、ドーピングや固溶体をベースに多くの研究が為されてきた中、酸化チタンに酸化物クラスターを付け、界面の許容遷移を使う新しい原理を見出した今回の開発の意義は大きいと考えている。合成方法も、温和な水溶液中でグラフトするといった極めてシンプルな方法で大量合成も可能なプロセスであり、室内照明を利用した抗菌・抗ウイルス機能を付与した様々な建築部材に展開できることが期待できる。今回開発した光触媒が、「安全・安心」という新しい付加価値が付与された部材として、新しいマーケットへ展開されることを大きく期待している。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

元々エンジニアリング寄りの宮内が、サイエンスを追及する研究者と交流でき、新しい光触媒の設計に際してより深化した考察や議論ができる環境を与えていただいた。先ずは粉末系で界面での電子励起現象を解析し、更に、さきがけ研究を通じて統括・アドバイザーの助言により、薄膜系で作用機構を検証した意義は大きい。CuO/TiO₂ 界面でのバンドの屈曲など、今後明らかにするべき課題は残っているが、引き続き、さきがけ研究のコラボレーションを発展させ、より深い考察をおこない、より Universal な材料設計指針を提案したい。また、本研究で見出した界面での光励起プロセスと多電子還元プロセスは、環境浄化用光触媒の設計のみならず、エネルギー製造型の水分解や CO₂ 還元といった人工光合成の反応にも有用であることが期待できる。

本研究成果の社会貢献として、開発した室内用光触媒が、粉末・コーティング液製造メーカーに採用していただき、既にパイロットプラントが確立され、これらの素材をコートしたフィルムやガラス部材が上市されようとしている。現在、光触媒の国内市場規模は約 1000 億円程度であるが、今回室内照明で機能する光触媒を開発したことで、更なる市場規模の拡大が期待される。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

(研究総括)

ユビキタス元素からなる量子ドットを作製し、光変換材料への展開を狙った研究。具体的には、Cu²⁺の酸化物のナノ粒子を酸化チタンの表面に担持し、可視光応答性の付与に成功した。すなわち、可視光によってTiO₂の価電子帯から電子をCu²⁺へ励起し、生じたTiO₂の正孔で有機物の酸化を、Cu²⁺に移動した電子で酸素を還元することを実現した。この仮説をTiO₂単結晶基板上にCuO薄膜を堆積し、それをリソグラフィーでナノサイズのアレイ化し、これに可視光を照射することでモデル化した。そして添加した銀イオンが光照射で金属銀の微粒子としてCuOのエッジに優先的に析出することによって仮説を実証している。従来の光触媒の可視光応答性

の付与は、専らバルクのバンドギャップの調整の方向で研究がなされてきたが、ここで採用した異種界面での電荷移動吸収を利用したアプローチは、 Fe^{3+} 系でも有効性が確かめられているように、作製が容易で、かつ、いろいろな系への拡張が可能という点で、応用上の意義が大きい。今後、この機構に関する学理を解明しつつ、光触媒活性を最大化できるシステムの構築に注力をして欲しい。その際にはここで採用した薄膜のヘテロエピと微細加工を組み合わせたような、考えやすい実験モデルを設定するなどして、この分野に新しい機軸を持ち込んで欲しい。

本領域のメンバーとのコラボから始まった構想が、CRESTのPJに採択されたようなので、これまでのアプローチからさらに発展させた発想で、研究をジャンプさせていただきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. M. Liu, X. Qiu, M. Miyauchi*, K. Hashimoto*, "Energy-level matching of Fe(III) ions grafted at surface and doped in bulk for efficient visible-light photocatalysts"; *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 10064-10072. (2013 年 6 月)
2. M. Liu, R. Inde, M. Nishikawa, X. Qiu, D. Atarashi, E. Sakai, Y. Nosaka, K. Hashimoto, M. Miyauchi*, "Enhanced Photoactivity with Nanocluster-Grafted Titanium Dioxide Photocatalysts"; *ACS Nano*, 2014, 8, 7229-7238. (2014 年 6 月)
3. M. Liu, K. Sunada, K. Hashimoto, M. Miyauchi*, "Visible-light sensitive Cu(II)-TiO₂ with sustained anti-viral activity for efficient indoor environmental remediation"; *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 17312-17319. (2015 年 7 月)
4. K. Osako, K. Matsuzaki, H. Hosono, G. Yin, D. Atarashi, E. Sakai, T. Susaki*, M. Miyauchi*, "Examination of interfacial charge transfer in photocatalysis using patterned CuO thin film deposited on TiO₂"; *APL Mater.*, 2015, 3, 104409-1-3. (2015 年 7 月)
5. M. Miyauchi*, Y. Shiga, N. Srinivasan, D. Atarashi, E. Sakai, "Ubiquitous Quantum Dot-sensitized Nanoporous Film for Hydrogen Production under Visible-light Irradiation"; *Mater. Chem. Phys.*, 2015, 160, 383-388. (2015 年 5 月)

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

発 明 者: 宮内 雅造、橋本 和仁、邱 曉清、砂田 香矢乃、黒田 靖、細木 康弘、李 定、下平 祥貴

発 明 の 名 称: 銅化合物担持酸化チタン光触媒及びその製造方法

出 願 人: 昭和電工株式会社

出 願 日: 2012/6/22

公 報 番 号: 特許第 5129897 号

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. 学会発表: 宮内雅浩、S. Nagarajan、第14回光触媒討論会、「量子ドット電極による無バイアス条件での安定な水素生成」、2014/7/8 (招待講演、国内)
2. 学会発表: 宮内雅浩、第21回光触媒シンポジウム、「環境浄化型可視光応答光触媒の開発」、2014/12/12 (招待講演、国内)
3. 学会発表: K. Osako, K. Matsuzaki, H. Hosono, D. Atarashi, E. Sakai, M. Miyauchi, STAC-9 & TOEO-9, "Interfacial Excitation between Two Semiconductors in Patterned CuO Thin Film Grown on Rutile TiO₂ by Pulsed Laser Deposition", 2015/10/19 (国際)
4. 学会発表: 志賀祐寛, S. Nagarajan, 新大軌, 坂井悦郎, 宮内雅浩、日本セラミックス協会 2015 年年会、「ユビキタス元素を用いた硫化物による光触媒の開発」、2015/3/19 (国内)
5. 学会発表: 宮内雅浩、ウプサラ大・東工大合同シンポジウム, "Visible-light-sensitive photocatalyst for indoor use", 2015/11/17 (招待講演、国際)