



Materials research Center for Element Strategy

元素戦略研究センター

**Materials Research Center
for Element Strategy**



Tokodai Institute for Element Strategy



Tokyo Tech

東京工業大学

Tokyo Institute of Technology

元素戦略研究センター

(Materials Research Center for Element Strategy: MCES)

目次

メンバー	1
センター長からのメッセージ	
新材料の創出拠点としての元素戦略研究センター (細野 秀雄)	2
元素戦略研究センターの概要	3
研究プロジェクト	
東工大元素戦略拠点 (TIES)	4
日本学術振興会研究拠点形成事業	6
オンサイトアンモニア製造のパイオニア：つばめ BHB 株式会社	8
研究成果	
環境にやさしい両極性半導体 Cu_3N の理論設計と開発	9
超水素高感度昇温熱脱離分析装置の開発	10
独自の機能性光半導体の化学設計指針から見いだした ペロブスカイト型硫化物 SrHfS_3	11
90%の高い発光効率を有する Pb フリー青色発光 OD $\text{Cs}_3\text{Cu}_2\text{I}_5$	13
$9 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ の高移動度を有する新しい P 型アモルファス透明半導体	15
中温域高速水素化物イオン伝導体 $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$	17
新材料探索；MAX 相の新しい仲間	18
新しいエレクトライド系触媒の開発	19
新材料探索；エレクトライド	21
研究グループ	
独自の概念に基づくパイオニアとなる材料に向けた努力 (細野秀雄、飯村壮史、金 正煥)	22
水素化物と金属元素アニオンを活用した材料研究 (松石 聡)	24
アンモニア合成触媒に関するエレクトライドと水素化物材料 (北野政明)	25
計算材料設計 (多田朋史)	26
フロアガイド	27

Resident Staff		
Director	細野 秀雄: Hideo Hosono	(502)
	松石 聡: Satoru Matsuishi	(501)
	北野 政明: Masaaki Kitano	(401)
	多田 朋史: Tomofumi Tada	(402, 2019年9月より九州大学に異動)
	Silvia Haindl	(201, WRHI program)
	飯村 壮史: Soushi Iimura	(203)
	金正煥: Junghwan Kim	(203)
	雲見 日出也: Hideya Kumomi	(301, TIES プロジェクト PM)
	横山 壽治: Toshiharu Yokoyama	(204, つばめ BHB 株式会社 CTO)
	藤津 悟: Satoru Fujitsu	(304)
	井下 猛: Takeshi Inoshita	(403)
	笹瀬 雅人: Masato Sasase	(205)
	溝口 拓: Hiroshi Mizoguchi	(205)
	劉 富才: Fucan Liu	(205, 日本学術振興会特別研究員)
	魯 楊帆: Yangfan Lu	(205, 日本学術振興会特別研究員)
	叶 天南: Tiannan Ye	(205, 日本学術振興会特別研究員)
	方 俊皓: Joonho Bang	(205, 2019年8月より成均館大学(韓国)に異動)
	松崎 功佑: Kousuke Matsuzaki	現在カリフォルニア大学サンディエゴにて研究活動
	李 江: Jian Li	(205)
	郎 家臻: Jianzhen Wu	(205)
	应 天平: Tianping Ying	(201)
	伊里古瑪: Yiliguma	(205)
	半沢 幸太: Kota Hanzawa	(504)
	永井 隆之: Takayuki Nagai	(205)
	李 江伟: Li Jiangwei	(201)
	梁 凌燕: Lingyan Liang	(201, 2019年8月まで若手客員研究員)
	事務支援員: 2名	
	技術支援員: 14名	
	博士課程学生: 8名	
	修士課程学生: 21名	
	学部学生: 9名	
	研究生: 1名	

Visiting Staff		
Vice Director	神谷 利夫: Toshio Kamiya	東京工業大学フロンティア材料研究所
	真島 豊: Yutaka Majima	東京工業大学フロンティア材料研究所
	大友 明: Akira Ohtomo	東京工業大学物質理工学院
	伊藤 満: Mitsuru Itoh	東京工業大学フロンティア材料研究所
	舟窪 浩: Hiroshi Funakubo	東京工業大学物質理工学院
	斎藤 晋: Susumu Saito	東京工業大学理学院
	村上 修一: Shuichi Murakami	東京工業大学理学院
	大場 史康: Yasufumi Oba	東京工業大学フロンティア材料研究所
	平松 秀典: Hidenori Hiramatsu	東京工業大学フロンティア材料研究所
	片瀬 貴義: Takayoshi Katase	東京工業大学フロンティア材料研究所
	井手 啓介: Keisuke ide	東京工業大学フロンティア材料研究所
	大橋 直樹: Naoki Ohashi	東京工業大学フロンティア材料研究所
	村上 洋一: Youichi Murakami	高エネルギー加速器研究機構
	和田 智志: Satoshi Wada	山梨大学大学院医学工学総合研究部
	金光 義彦: Yoshihiko Kanemitsu	京都大学化学研究所
	若林 裕助: Yusuke Wakabayashi	東北大学理学研究科
	山浦 淳一: Junichi Yamaura	高エネルギー加速器研究機構
	山本 明保: Akiyasu Yamamoto	東京農工大学工学府
	近藤 剛弘: Takahiro Kondoh	筑波大学 数理物質系
	谷口 博基: Hiroki Taniguchi	名古屋大学大学院理学研究科
	山田 智明: Tomoaki Yamada	名古屋大学大学院工学研究科
	王 俊杰: Junjie Wang	西北工学院: 中国
	雷 和暢: Hechang Lei	中国人民大学: 中国
	吉松 公平: Kohei Yoshimatsu	東北大学多元物質科学研究所
	河智 史朗: Shiro Kawachi	高エネルギー加速器研究機構
	小寺 正徳: Masanori Kodera	東京工業大学物質理工学院

Message from director

新材料の創出拠点としての元素戦略研究センター

センター長 細野秀雄



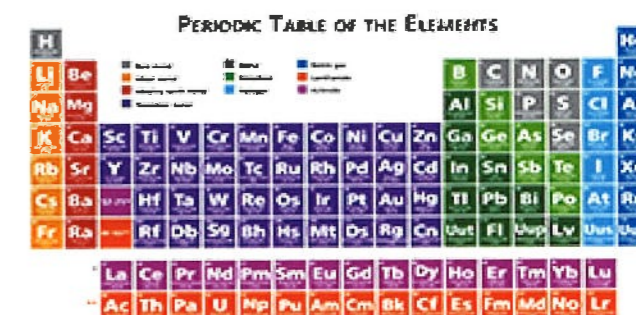
私たちの提案が文部科学省の元素戦略プロジェクト<研究拠点型>に採択されたのが、2012年7月。それに合わせて元素戦略研究センター (Materials Research Center for Element Strategy: MCES) が8月に設置され、2015年4月には概算要求により地上5階・地下1階の専用の建屋(S8棟)が完成しました。これにより全国で初めての名実ともに元素戦略の研究拠点がスタートしました。元素戦略プロジェクトでは、電子材料領域の拠点であるが、電子材料の範囲は固体の中の電子を活用する機能をもつ物質と捉えられるので、新機能材料の創出が拠点のミッションとなっています。また、MCESは、すずかけ台キャンパスの産学連携を積極的に実施することが設立当初から期待されており。センターの構成メンバーは、東工大だけでなく物質・材料研究機構、高エネルギー加速器研究機構、名古屋大、九大、山梨大、東北大、京大と全国に広がっています。

現在、同社は産学連携のための建物で、当センターとは相補的かつ連携を密にして活動しています。

また、当センターは元素戦略研究の国内拠点としてだけでなく、国際共同研究を組織的に進めています。日本学術振興会の先端拠点形成事業 (Core-to-Core Program) に、英国の University College London (リーダー: Alexander Shluger) とカナダ McGill University (リーダー: Peter Grutter) と組んで応募し採択されました。2018年からこの3極で相互乗り入れをして活発な共同研究が始まっています。

発足以来、元素戦略プロジェクトだけでなく、JST ACCEL プログラムの第一号課題「エレクトライドの物質科学と応用展開」(2013.10-2018.3) を推進しました。このプロジェクトは「期待以上の成果が得られた」と高い評価を得て成功裏に終了しました。このプロジェクトから生まれた成果の一つが、温和な条件下で働くアンモニア合成触媒。この成果を実用化に繋げることを目的としたベンチャー企業「つばめ BHB」が、政府系ファンド UMI と味の素(株)が主体となって2017年4月に設立されました。そして、その研究場所は、キャンパス内に設置が認められました。これは、東工大発ベンチャー企業の活動場所をキャンパス内に設置した初めてケースです。

「新・元素戦略」は、本学が指定国立大学に採択される際に、内外に掲げた3つの重点研究領域の筆頭になっています。当センターはその研究の重要な部分を担うこととなります。これまで以上にインパクトにある研究成果の創出に精進したいと思います。ご支援のほど宜しくお願い申し上げます



元素戦略研究センターの概要

材料科学の進化と革新に寄与する独立研究機関として、元素戦略研究センター（Materials Research Center for Element Strategy: MCES）は細野秀雄教授の指揮の下、東京工業大学研究拠点組織の一つとして2012年8月1日に設立されました。

設立以来、MCESは文部科学省元素戦略プロジェクトによる電子材料に関する国家プロジェクト：“東工大元素戦略拠点（Tokodai Institute for Element Strategy: TIES）”を推進してきました。また2013年から2016年において科学技術振興機構による“エレクトライドの物質科学と応用展開に関するACCELプログラム”と名付けられた国家プロジェクトを完遂しました。

上記のように、東京工業大学に委託された国家プロジェクトの推進は、研究それ自体に加えてMCESの主要なミッションの一つであり、これにはプロジェクトにおける有形資産、財務、人的資源、特許に代表される知的財産のような無形資産の管理を含んでいます。MCESにとってもう一つの重要なミッションはプロジェクトの成果の優先的な使用者である企業との共同研究を

推進することであり、産業界の先駆者がプロジェクトの成果を円滑に商品化するための特許出願の推進です。

2019年4月時点においてMCESには60人以上のメンバーが所属しており、これには東工大常勤教員および特任教員、外部研究機関所属の客員教員、博士研究員、熟達した技能を有する技術補佐員を含みます。代表的な研究成果の詳細を9-21ページに紹介します。MCESの活動はセンター長と教員からなる運営委員会が企画・運営しています。

MCESの研究室、設備、事務局は東工大すずかけ台キャンパスにある元素戦略研究センター専用棟（2015年竣工）に置かれています。MCES専用棟は下の写真のように地上5階、地下1階からなる建物です。棟内には元素戦略材料研究のための最先端の研究設備、企業共同研究のためのセキュリティースペース、レクチャーホールを有しています。



研究プロジェクト

東工大元素戦略拠点：Tokodai Institute for Element Strategy (TIES)

“元素戦略”は材料科学の新しいパラダイムの創造による卓越した夢の材料を創り出すための国家政策の大きなコンセプトとして、2004年に日本で誕生しました。この概念は文部科学省、経済産業省、科学技術振興機構が支援するいくつかの国家プロジェクトを通じて、希少元素を資源的に豊富な元素に置き換えることにより、それら元素の国際的供給リスクを回避するという別の側面も組み込んで、現実的な施策を生むよう成長してきました。

2012年、文部科学省は“元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>：Elements Strategy Initiative to Form Core Research Centers”と名付けた10年にわたる元素戦略に基づく最新プロジェクト（磁性、触媒と電池、電子材料と構造材料の4分野）をスタートしました。各分野のプロジェクトは3つの研究グループ；材料創製、分析と評価、電子論とから構成されます。3つのグループは図1に示すように材料選択、合成、最先端の評価と分析の研究サイクルを加速するために緊密に連携しています。東京工業大学は代表研究者細野秀雄教授の指揮のもとに電子材料に関する研究プロジェクトの遂行を文部科学省から委託され、MCESにおいて運営推進される東工大元素戦略拠点(Tokodai Institute for Element Strategy: TIES)を立ち上げました。

図1に示される研究サイクルを推進するために、TIESは東京工業大学、物質材料研究機構(NIMS)、高エネルギー加速器研究機構(KEK)、東

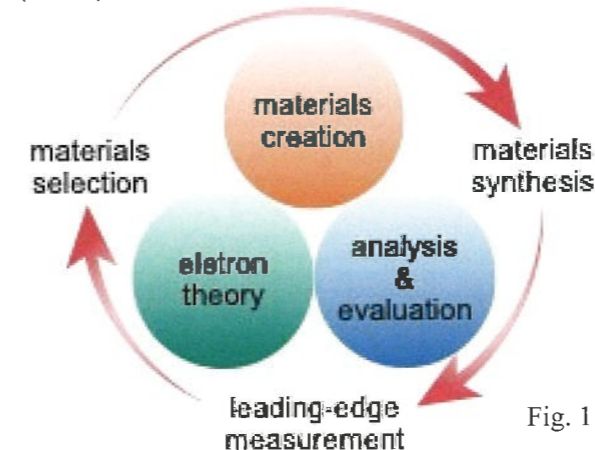


Fig. 1

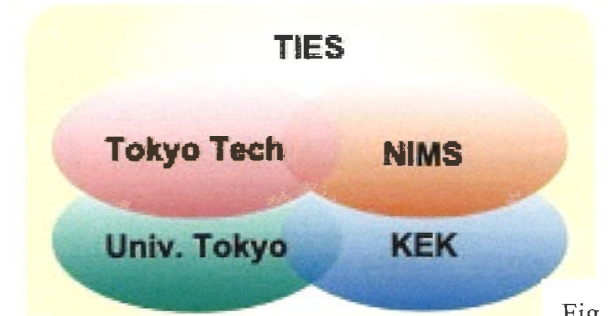
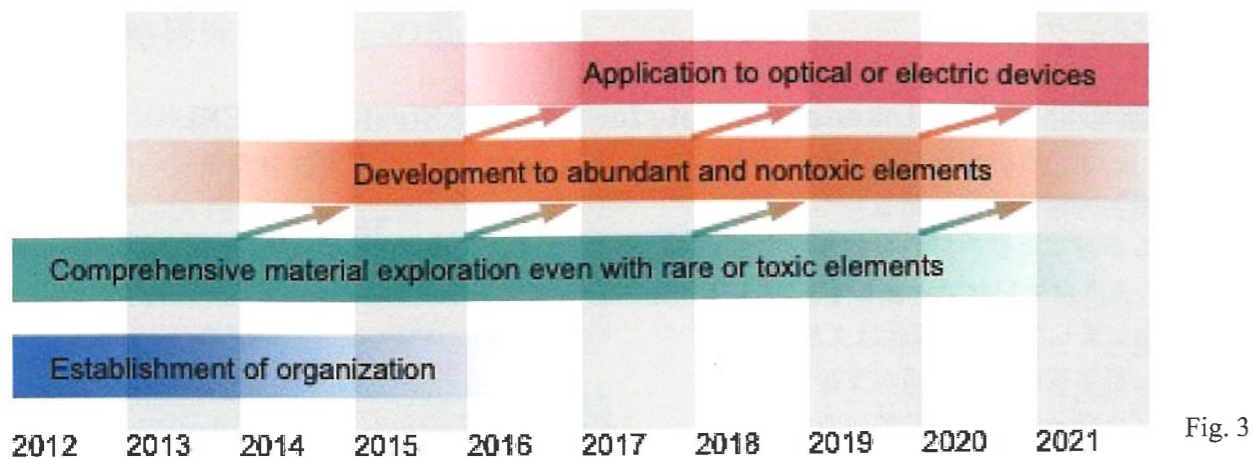


Fig. 2

京大学から研究者を集めました。すなわちTIESは4つの研究機関（図2）からの100人以上の参加が連携する共同研究プロジェクトとなっています。TIESにおける研究活動は主席研究者、グループリーダー、企画マネージャーによりけん引されています。彼らは洞察力ある直感に優れた材料探索者、最先端解析と評価を探究する材料科学者、物理的モデル化に豊かな才能を有する固体物理学者、マテリアルズインフォマティクスを含めた最先端の計算化学をリードする計算科学者です。彼らのTIESでの連携と共同研究は研究成果を最大化します。

TIESのゴールは新しい材料科学を開拓することです。これは(1)過去の成功体験の基づく旧態然とした材料設計概念の呪縛から離れ、(2)電子材料の元素フロンティアを探索し、(3)全く新しい材料設計法および材料開発のための指針を確立して、(4)新奇で夢の、しかし資源豊富で毒性のない元素を活用した実用材料を創製することです。このゴールのために、TIESは新しく広範な材料系に対し効果的に適用することができる材料科学を新たに創造し、固体物理、計算科学や最先端分析の支援の下に、高性能・高機能で低コストな希少元素や毒性元素を含まない新奇な電子材料を探究する。これによりTIESの視野は半導体、超伝導体、透明導電体、誘電体などの電子産業を支えるあらゆる電子材料をも包括する広い分野を見据えています。特に資源枯渇、環境保護、持続可能性といった喫緊の課題に向き合った半導体、強誘電体、透明導電体や超伝導体に



関し、TIES は“新奇アニオン”、“特異な自然ナノ構造”、“特異な電子構造”にフォーカスしています。

ゴールに向けて、TIES はプロジェクト期間 10 年を 3 つのフェーズに分割しました(図 3)。第 1 フェーズとなる最初の 3 年間(2012-2014)では、希少元素や毒性元素を試すことにも躊躇せず、新しいアイデア、構造、組成を有する様々な材料を対象を拡張することで広範な材料探索の包括的研究を実施します。これらのチャレンジを通して、TIES は、材料の機能、原子局所構造や電子構造の下に潜んでいた、これまで以上に広い材料系に適用することができる不変的な法則や概念を解明することにより、材料設計の新しいコンセプトを確立します。第 2 フェーズの 3 年間(2015-2017)には、元素戦略材料に向けて、第 1 フェーズで見出した新しい材料中の希少元素や毒性元素を元素戦略材料である豊富で毒性のない元素に置き換えていきます。続く第 3 フェーズの 4 年間(2018-2021)では、先のフェーズでの材料探索の継続とともに、新材料の実用化を目指した企業との共同研究の中で、光学・電子デバイスへの新材料の応用研究に踏み出します。

2014 年末、TIES は第 1 フェーズでの成果を総括し、プロジェクトのリソースを重点的に振り向ける集中すべき研究分野を決定しました。それらは図 4 に示されるように、(1) 半導体；特に情報ディスプレイ応用、(2) パワー電子応用のための熱的に安定で高誘電率の誘電体/強誘電体、(3) 凝集物質における水素の役割と機能、(4) 候補物質のより高速なスクリーニングのための電子理論と材料創製との連携の強化、

です。これらフォーカス領域において TIES が達成したものには、(1) 両極性 ZrOS や電子輸送用非晶質 Zn-Si-O、p 型非晶質 Cu-Sn-I 系のような新奇高性能半導体、(2) 蛍石型 HfO₂:Y、ケイ酸塩 (Bi_xLa_{1-x})₂SiO₅、ランガサイト型 Ca₃TaAl₃Si₂O₁₄ のような高温で高い誘電率を示す非ペロブスカイト型誘電体、(3) 超高感度(10¹⁶ cm⁻³)水素定量装置、非晶質 In-Ga-Zn-O 中の水素化物イオンとその役割、鉄ヒ化物超伝導体中の安定な水素化物イオン、(4) 赤色発光直接遷移型 CaZn₂N₂、太陽電池用 p 型 Ca₃N:F のような新奇窒化物半導体、などがあります。現在、これらの候補物質と知見は TIES の第 3 フェーズにおいて多くの産業界のパートナーとの共同研究において実用化の準備がされています。

2018 年、東京工業大学は優先研究領域の筆頭に元素戦略を置きました。TIES の 10 年プロジェクトの実り多い成果とともに、研究拠点である MCES に拠る元素戦略研究機関は TIES の後の未来においてもさらに発展すると期待されています。

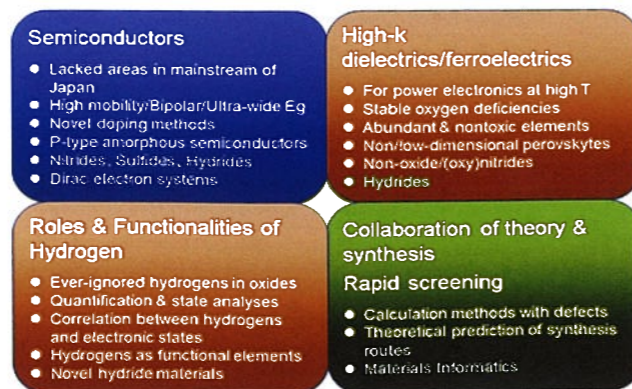


Fig.4

日本学術振興会 研究拠点形成事業

日本学術振興会(JSPS)は 2012 年より研究拠点形成事業を行っています。この事業は国際的に優先順位が高い課題に関して、先端分野での研究を進めている世界中の他の拠点研究機関と長期間にわたりパートナーとなる世界トップクラスの連携研究拠点を創出するように設計されています。この事業のプログラムは日本側の学術研究センターに資金を提供し、各国で対応する基金を持つ 2 つ以上の海外研究センターと国際的かつ持続可能な協力スキームを形成することにより、“先進研究ネットワーク”を確立する。基金は若手研究者や学生を含めた各研究センターからの研究者間の協力を支援するものです。

2017 年、MCES は“欠陥誘起機能を利用した持続可能エネルギー材料：材料設計の新概念から素子応用まで(Defect Functionalized Sustainable Energy Materials: Design to Devices Application)”と題した国際協力スキームを英国のロンドン大学(University College of London)、カナダのマギル大学(McGill University)とともに 2018 年から 2021 年の 4 年間について JSPS に申請しました。MCES



Fig. 2: Laboratory tour in the 1st workshop at McGill University.

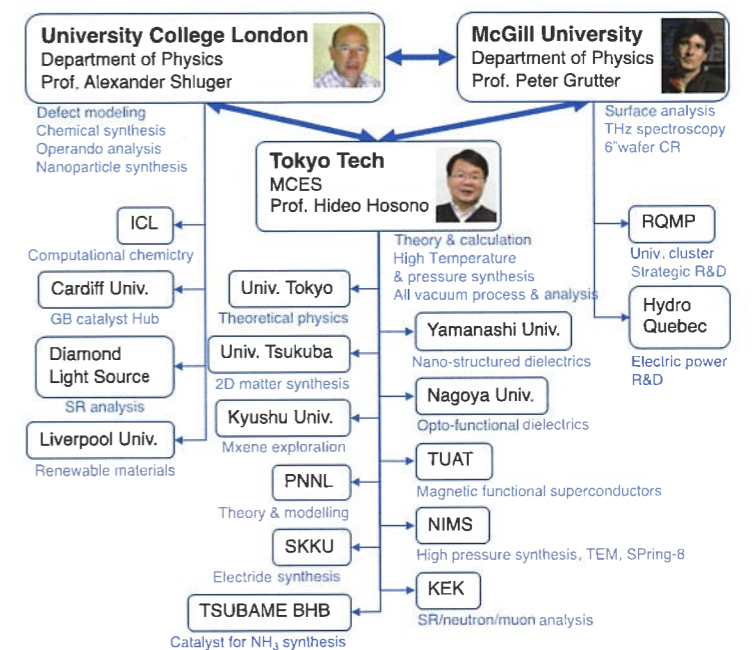


Fig. 1: International collaboration scheme under JSPS Core-to-Core Program

により推進され、細野秀雄教授によりコーディネートされる日本側組織は、客員も含めた MCES 所属の研究者と TIES プロジェクトを基とする国内ネットワーク、すなわち東京工業大学、物質材料研究機構、高エネルギー加速器研究機構、東京大学の研究者からなります。ロンドン大学は Alexander Shluger 教授により、マギル大学は Peter Grutter 教授によりそれぞれ組織され、それぞれに彼らの国内ネットワークを持つ(図 1)。申請は 2018 年 3 月に採択され、これは東京工業大学が



Fig. 3: Brainstorming in the 2nd workshop at UCL.



Fig. 4: Oral presentations in the 3rd workshop at MCES, Tokyo Tech.



Fig. 5: The 1st symposium at UCL Wellcome Collection.



Fig. 6: Poster session in the 4th workshop at McGill University.

ら JSPS に申請され、採択された最初の研究拠点形成事業となりました。

この国際関係共同研究の普遍的ゴールは旧来の材料研究や開発とは切り離された新しいアイデアによる革新的材料の創造を可能にする世界有数の国際共同研究拠点を創ることにあります。特に、我々は低消費電力エレクトロニクス用電子材料、高効率発電材料、高効率省エネルギー触媒材料などのような持続可能エネルギー材料に焦点を当てています。通常、凝集物質中の欠陥は材料の欠点として認識されてきました。一方、我々は一部の欠陥により作られた特異な電子構造が材料の新しい機能を打ち出す起源となっていることに気づきました。このアイデアを共通認識として持ち、日本、英国、カナダの機関に属する研究者は新機能を見出すため、すなわち革新的エネルギー材料を創造するためのキー要素となる新奇材料設計概念を、この共同研究ネットワークを通して確立していきます。これらの概念とアプローチは元素戦略プログラムに合致するばかりでなく、むしろ元素戦略の次のステージに向けてその視野を広げるものであります。さらに、現在の共同研究における活発な研究交流に加え、この共同研究プログラムの後に、革新的材料の継続的創成を担う国際的若手研究者が育成されることもまた重要なゴールとなっています。

国際関係研究ネットワーク活動は 2018 年 4 月

に始まり、これは(1) 研究者による口頭、ポスター発表によるワークショップ、(2) 研究室見学、(3) (1)及び(2)に基づく共同研究創成のためのブレインストーミング、(4) 共同研究実施のための若手研究者および学生のトレーニング、(5) ネットワーク外に向けて共同研究の成果を公開するシンポジウム、(6) ディスカッションと実験のための個々の研究者の相互訪問、からなります。2018 年 5 月、第 1 回のワークショップ (参加者 25 人) をモントリオールのマギル大学で実施した(図 2)。2018 年 7 月、第 2 回のワークショップ (参加者 24 人) をロンドン大学で実施しました(図 3)。2018 年 11 月、第 3 回ワークショップ (参加者 40 人) を東京工業大学 MCES にて実施しま

した(図 4)。2019 年 2 月、第 1 回のシンポジウム (参加者 40 人) をロンドン大学 Wellcome Collection にて開催しました(図 5)。2019 年 5 月には第 4 回ワークショップと第 1 回トレーニングセミナー (参加者 50 人) をマギル大学にて行いました。これらの結果、現在 36 の具体的な共同研究テーマが提案されその共同研究が遂行されています。

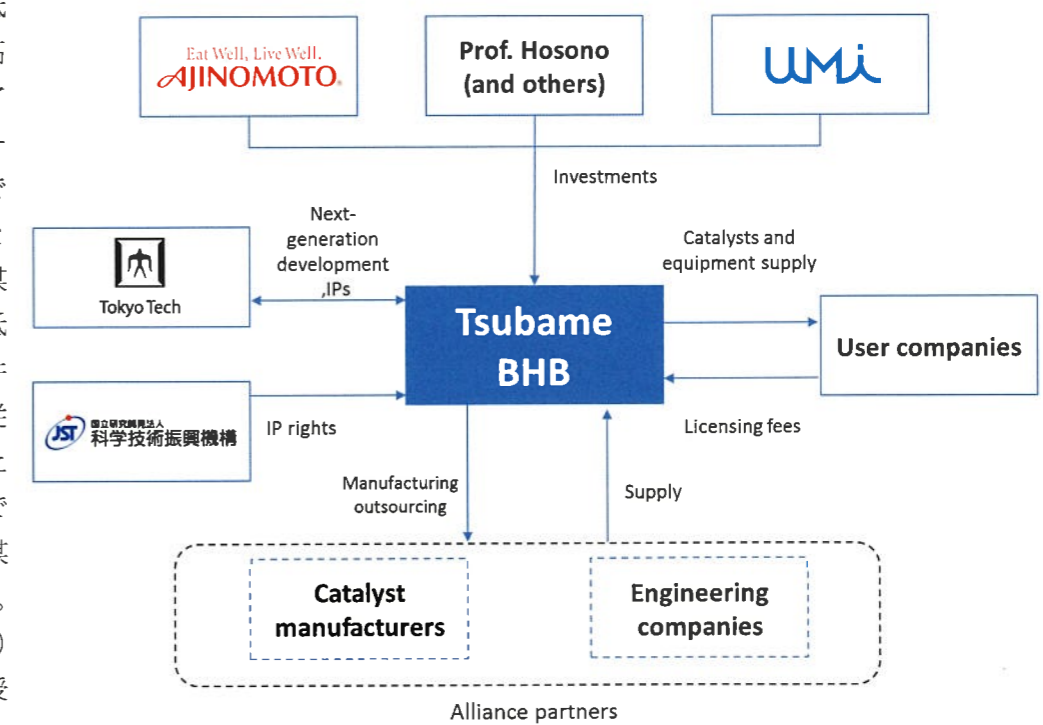
研究拠点形成事業の下での多くの共同研究を伴う研究ネットワークは 2021 年 3 月まで実施され、事業の後にでもさらに進化する。事業の成果は MCES や元素戦略の次のステージの推進にも寄与すると期待されています。

オンサイトアンモニア製造のパイオニア：つばめ BHB 株式会社

細野教授らは、低温・低圧条件下で高効率のアンモニア合成が可能な、ハーバー・ボッシュ法で用いられる触媒とは全く異なる触媒を開発しました。低温・低圧の反応条件であることから、従来難しいとされた小型のプラントでの生産がこの触媒で可能になります。

つばめ BHB (株) は東工大・細野教授等、味の素 (株) およびユニバーサルマテリアルズインキュベーター (株) (UMI)^(※1)により、オンサイトアンモニア製造システムを開発するために 2017 年初頭に設立されました。

※1: 日本政府系ファンド(INCJ)からスピンアウトしたベンチャーキャピタル



つばめ BHB (株) は概ね味の素 (株) の国内外工場に本技術を導入し、2021 年ごろを目途に世界初のオンサイトアンモニア生産を開始する予定です。将来、つばめ BHB(株)株式会社は、味の素(株)に加え、いろいろなパートナー企業と連携し、農業肥料、食品・医薬品、化成品等への適用拡大を図ります。

環境にやさしい両極性半導体 Cu₃N の理論設計と開発

我々は高移動度で両極性キャリアドーピング可能な半導体、Cu₃N (Fig. (a))、を開発した。これは毒性を持たない環境やさしい元素のみからなり、ドーピングにより両極性電導を示す。Si や化合物半導体デバイスに見られるように、両極性キャリアドーピングは高性能、高効率光電子デバイスの開発にとって重要である。一方、n 型酸化半導体(a-In-Ga-Zn-O)は市販の平面ディスプレイに採用されているが、光発電に適したバンドギャップ(~1.5 eV)を持つ実用的な両極性半導体は見つかってはいなかった。Cu₃N は欠陥を生成しにくい半導体であり、成長条件によって Cu 過剰または N 過剰を制御することによりそれぞれ n 型、p 型の半導体特性を示すことが報告されている¹⁾。しかしながら、その伝導特性の任意な制御はできてはいなかった。

Cu₃N へのドーピング制御を可能にするために、我々は高品質なエピタキシャル Cu₃N (100)膜を SrTiO₃ (100)単結晶基板上にプラズマアシスト分子線エピタキシー法により成長させた。ドーピングは、Cu/N 供給速度により制御されることを見出し、p 型ドーピングは Cu 不足条件により、ホール密度 10¹⁸ - 10²⁰ cm⁻³、移動度 6×10⁻² - 3×10¹

cm²V⁻¹s⁻¹ が得られた。n 型ドーピングは N 不足条件で不純物ドーピングなしに、電子密度 10¹⁹ - 10²⁰ cm⁻³、移動度 6×10⁻² - 6×10⁻¹ cm²V⁻¹s⁻¹ が得られた²⁾。

さらに、微量の O₂ を添加した NH₃ ガスによって Cu 膜を窒化することにより、質が劇的に改善された Cu₃N エピタキシャル膜を得ることができた³⁾。この膜は弱いサブギャップ光吸収を伴うが 1.0eV の真性間接バンドギャップを示した。さらに効果的な不純物ドーパントを第一原理計算によりスクリーニングした。Fig. (b)は格子間ドーパントの生成エネルギーを示し、逆 ReO₃ 型構造の Cu₃N の中心の空隙サイト (Fig. (a)の赤い球) へのハロゲンドーピングが低いエネルギーを持ち、バンドギャップ全域で浅いアクセプターとして働くことを予測した。多結晶 Cu 膜を NH₃ / NF₃ 混合ガスでアニールすることにより、F ドープで p 型になることが実験的に確認され、電子およびホール移動度がそれぞれ 200 および 80 cm²V⁻¹s⁻¹ の良好な p 型電導が示された(Fig.(c))。中心空隙サイトへの F ドーピングは STEM-EELS 測定により確認された(Fig. (c))。

ZnO のような他のイオン性半導体と異なり、電子、ホールともに高い移動度を示し、それぞれの値は近いものとなっている。これは Cu₃N が CMOS デバイスを開発するのに適していることを意味している。実際に我々、はガラス上に多結晶 Cu₃N 両極性薄膜トランジスタと CMOS インバーターを作製し、高い対照動作をする両極性駆動と良好なインバーター動作 (電圧ゲイン~100) を確認した (未公表)。

引用文献と MCES からの主な報告 (太字)

- 1) A. Zakutayev, C. M. Caskey, A. N. Fioretti, D. S. Ginley, J. Vidal, V. Stevanovic, E. Tea, and S. Lany, *J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 1117 (2014).
- 2) **K. Matsuzaki, T. Okazaki, Y.-S. Lee, H. Hosono, and T. Susaki, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 222102 (2014).**
- 3) **K. Matsuzaki, K. Harada, Y. Kumagai, S. Koshiya, K. Kimoto, S. Ueda, M. Sasase, A. Maeda, T. Susaki, M. Kitano, F. Oba, and H. Hosono, *Adv. Mater.* **30**, 1801968 (2018).**

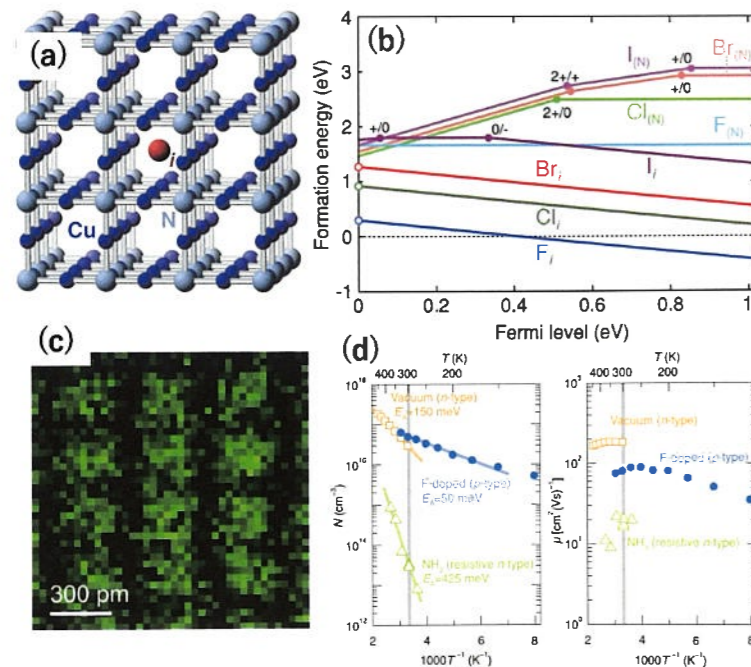


Fig. Bipolar doping in Cu₃N. (a) Structure of F_i doping, (b) confirmation of F_i doping by STEM-EELS, (c) theoretical prediction of doping, and (d) experimentally confirmed bipolar doping.

超水素高感度昇温熱脱離分析装置の開発

【背景・目的】半導体中の水素は、物性に大きな影響を及ぼすことから、これまで様々な定量分析が行われてきた^{1,2)}。近年、酸化物半導体「薄膜」中の水素は、薄膜トランジスタ特性との関係が注目され始めており、2次イオン質量分析法 (SIMS) や昇温熱脱離ガス分析装置 (TDS) による定量が既に行われている³⁾。しかし、薄膜試料中の高感度な水素の定量分析に適用される SIMS や共鳴核反応法などは、約 10¹⁸ cm⁻³ が検出限界であり^{4,5)}、現在制御可能な試料中の最低濃度を上回っている。そのため、より水素高感度な分析手法の開発が急務である。本研究では、水素高感度でかつ定量分析が可能な革新的な TDS 装置の開発を行ったので報告する。

【装置開発と性能 (図 1)】従来の TDS における水素の検出限界は、主に (I) 測定室中の高い残留水素分圧と、(II) 質量分析器の低い検出感度によって決まっていた。そこで、まず (I) の低減のため、(i) 測定室の材料 (BeCu 製) の選

定、(ii) 超低ガス放出質量検出器 (WATMass, 真空実験室製) の採用、(iii) 加熱ステージの最適化を行い、測定室の到達真空度が 10⁻¹⁰ Pa 台の低残留水素化に成功した。そして、(II) については、(ii)だけでなく、(iv) 測定室の小型化、(v) 真空排気速度の抑制 (1 L/s (N₂)) によって克服した。

定量分析のための検量線は、水素をイオン注入した Si 基板と、H₂ および D₂ ガスを用いて作製した。m/z = 2 シグナルの S/N 比から見積もった本 TDS 装置の水素感度は、従来の市販の TDS と比較し 1300 倍以上高く、この結果は 1 μm 厚の「薄膜」試料から、10¹⁶ cm⁻³ の水素の定量分析が可能であることを示しており、本 TDS 装置の高い水素検出感度と定量精度を実証した。

【実験】実際に SIMS では検出限界以下の水素濃度である 4.5×10¹⁷ cm⁻³ を含むアモルファス InGaZnO₄ 薄膜中の水素濃度の定量分析に成功し、その性能を証明した⁶⁾。

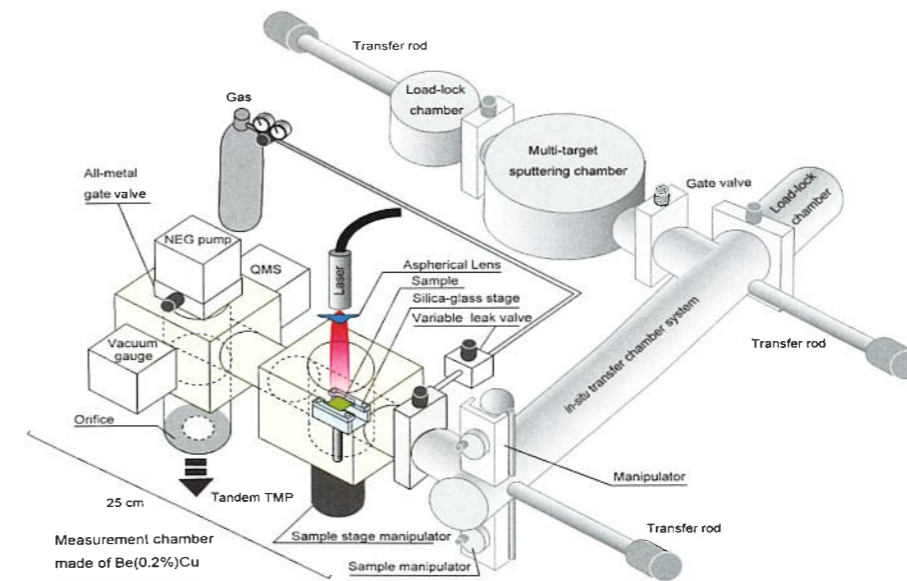


Fig. 1. Schematic illustration of the HHS-TDS system, to which an in situ transfer chamber, manipulators, and an rf magnetron sputtering deposition chamber are connected. This system is set up in the 3rd floor of S8 bldg. at Suzukake-Dai Campus of TITech.

引用文献と MCES からの主な報告 (太字)

- 1) T. Shimizu, *J. Non-Cryst. Solids* **59**, 117 (1983).
- 2) M. H. Brodsky *et al.* *PRB* **16**, 3556 (1977).
- 3) T. Miyase *et al.* *ECS J. Solid State Sci. Technol.* **3**, Q3085 (2014).
- 4) M. H. Brodsky *et al.* *APL* **30**, 561 (1977).
- 5) G. J. Clark *et al.* *APL* **31**, 582 (1977).
- 6) **T. Hanna, H. Hiramatsu, I. Sakaguchi, and H. Hosono, *Rev. Sci. Instrum.* **88**, 053103 (2017). DOI: 10.1063/1.4982255**

独自の機能性光半導体の化学設計指針から見いだしたペロブスカイト型硫化物 SrHfS₃

【背景】高輝度、長寿命、低消費電力で光を発する発光ダイオード(LED)は、フラットパネルディスプレイ、照明などの生活に欠かせない光源として幅広く用いられている。そのLEDは、正孔が動くp型半導体と電子が動くn型半導体を接合した構造をもつ。ここに、電圧を印加し正孔と電子を再結合させることでバンドギャップに応じた発光を得ている。現在、青色と赤色のLEDにはInGaN系とAlGaInP系のIII-V族半導体を用いられている。しかし、人間の視感度が最も高い緑色域においては光変換効率が大幅に低下してしまうという「グリーンギャップ問題」を抱えており、小型で高効率、高輝度、高精細が要求されている次世代テレビやプロジェクターを実現するためには、p、n型両方に制御可能であり、かつ高効率に緑色発光する全く新しい半導体材料が強く求められている。

【独自の化学設計指針】p、n型の両方の電気伝導性と高効率な緑色発光という二つの機能を新材料によって両立するため、(1) 高対称性結晶中の非結合軌道の利用と、(2) バンドの折り畳みを利用した直接遷移型バンドギャップを有

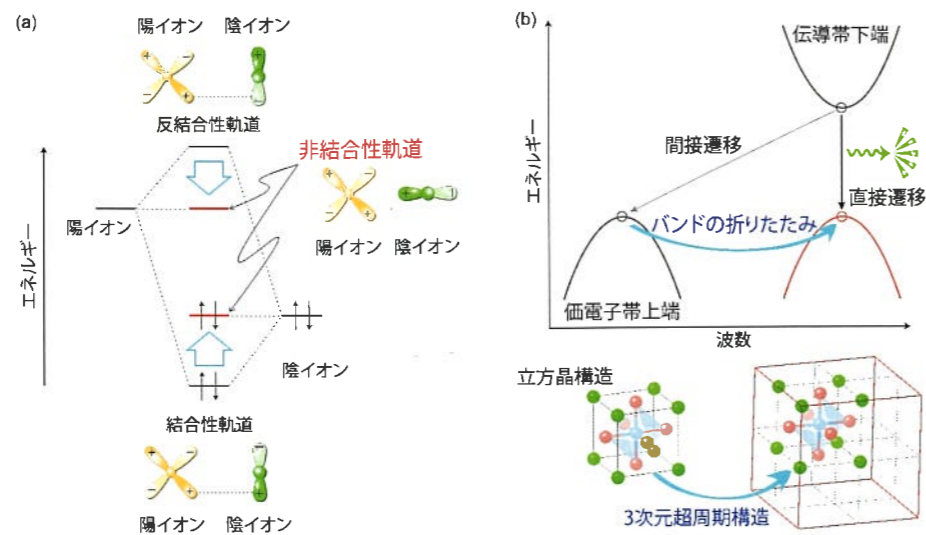


図1: 物質内の化学結合に着目した材料設計指針。(a) 半導体中における化学結合と非結合性軌道が占有するエネルギー準位の模式図。(b) 長周期構造をとることによるバンドの折りたたみ。

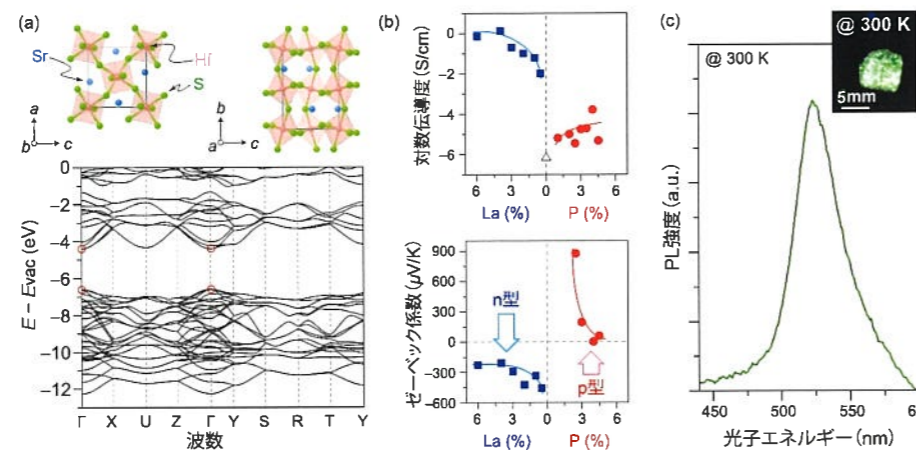


図2: SrHfS₃の電子構造と電気・発光特性。(a) 斜方晶系の結晶構造と直接遷移型のバンド構造。(b) 電気伝導度(上)・ゼーベック係数(下)とドーピング濃度の関係。(c) 室温における緑色発光スペクトルと実際の写真。

する結晶構造の選定、という二つの化学設計指針を提案し、その後候補材料のスクリーニングを行った(図1)

図1aに分子軌道図を示す。通常、半導体中の正孔はエネルギー準位の深い結合性軌道を占有し、電子は浅い反結合性軌道を占有する。そのため、p、n型の電気伝導性を実現するためには、電子が占有する準位のエネルギーを深くしつつ、正孔の準位を浅くする必要がある。そこで我々

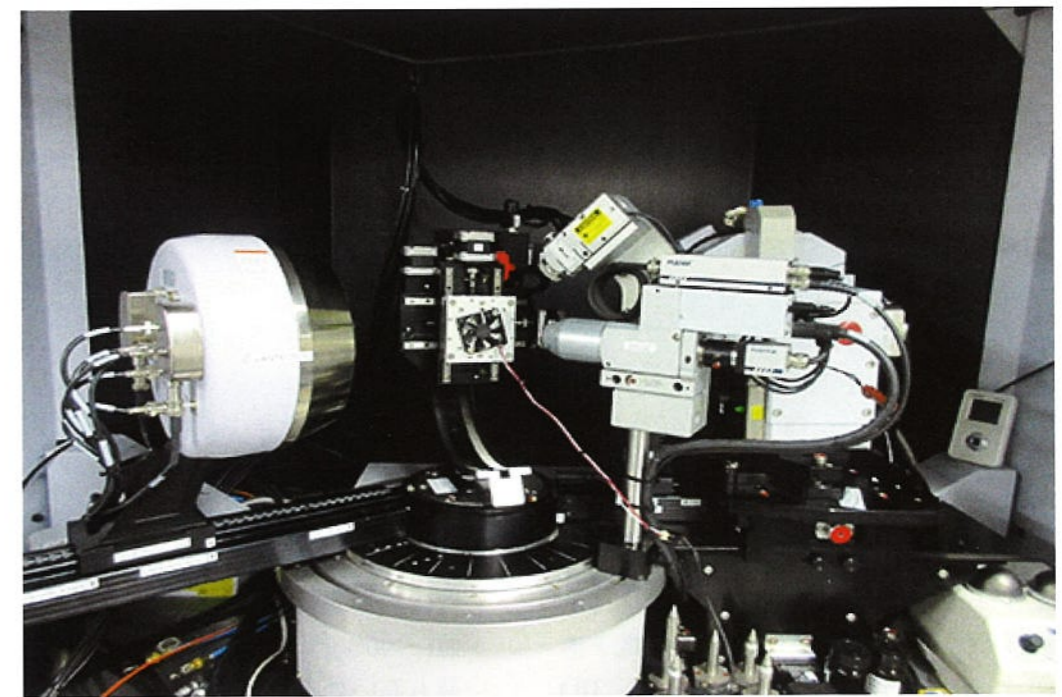
は、まず「非結合性軌道」を利用することを考えた。高対称性の結晶構造中では、金属や非金属元素の電子軌道が正味の結合・反結合軌道を作ることができず、非結合性軌道を形成することがある。そういった金属と非金属元素の非結合性軌道は浅い価電子帯上端と深い伝導帯下端を形成するため、正孔と電子両方の電気伝導キャリアを安定化させることができると考えた。

次に、高対称性を持つ立方晶ペロブスカイト型構造を有する化合物は正孔、電子共に非結合性軌道から成る価電子帯上端と伝導帯下端を占有するため、p、n型伝導に適したエネルギーバンド構造をもつ。しかし、その立方晶ペロブスカイトの価電子帯上端と伝導帯下端は間接遷移型のバンド構造を持つため、高効率の発光は望めない。そこで、立方晶ペロブスカイトの長周期構造を選択することにより、バンドを物質内部で意図的に折りたたみ、直接遷移型のバンド構造を得ることを考えた(図1b)。図2aにこれらの設計指針をもとに選定した斜方晶SrHfS₃の結晶構造とバンド構造を示します。SrHfS₃は立方晶ペロブスカイトの格子定数a、b、cをそれぞれ $\sqrt{2} \times \sqrt{2} \times 2$ 倍した長周期構造を有する。この長周期構造に起因して、第一原理計算により求め

たSrHfS₃のバンド構造は直接遷移型となっており、高効率な光の吸収、発光が期待できた。また硫黄(S)のp軌道とハフニウム(Hf)のd軌道でそれぞれ形成される価電子帯上端と伝導帯下端は、真空準位から見てそれぞれ-6から-4 eV付近に位置しており、いずれもp、n型ドーピングに適した準位となっており、設計指針に合致した新材料候補であることが明らかになった。

【実験による実証】そこで我々は、そのSrHfS₃試料を合成した。リン(P)およびランタン(La)をそれぞれS、ストロンチウム(Sr)位置に適量で置換することにより、p型およびn型の電気伝導性を制御できることを実験的に実証した(図2b)。また、フォトルミネッセンス(PL)測定からは、室温においても目視可能なほど明るい緑色発光(波長520 nm)が観測された(図2c)。これらの結果は、SrHfS₃が緑色発光ダイオード用の半導体材料として有望であることを示しているのと同時に、今回の材料設計の有用性も実証している。

K. Hanzawa, S. Iimura, H. Hiramatsu, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 5343–5349 (2019).



90%の高い発光効率を有するPbフリー青色発光体0D Cs₃Cu₂I₅

近年、CsPbX₃ (X=Cl, Br, I)ハライドペロブスカイト物質は、優れた電気光学的性質と低価格な溶液プロセスによる薄膜作製のしやすさから、発光デバイスや太陽電池の有力な候補となっている。しかしながら、毒性元素のPbが主成分になっており実用化が難しい。さらに、3次元ペロブスカイト物質(CsPbX₃)はPLQY (PL量子効率)が低いといった問題点もある。

このような問題点を克服するためにこれまで様々な研究がされてきた。PLQYを高める方針の一つとしては電子構造的次元性を下げこれによる励起子束縛エネルギーを高めることである。CsPbX₃のようなペロブスカイト型ハロゲン化物は金属8面体([PbX₆]⁴⁻)が3次的に繋がった構造を持っておりエキシトンが比較的バルク内を自由に動き回れる。このような3次的電子構造によりCsPbX₃の励起子束縛エネルギーは小さい(<50meV)。一方、Cs₄PbBr₆のような低次元性ペロブスカイト型ハロゲン化物は発光に寄与する[PbX₆]サイトがCsイオンによって完全に隔離されたような構造を持っておりこれによって生成された励起子は[PbX₆]サイトに強く束縛される。よって生成された励起子はハロゲン化金属サイト中に補足され、3Dペロブスカイト物質より大きなエキシトン結合エネルギー(E_b)が生じる(CsPbBr₃: < 50 meV, Cs₄PbBr₆: ~353 meV)。本研究では上記のコンセプトに基づいたPbフリー低次元性材料の探索を行い、0次元電子構造を有するCs₃Cu₂I₅ (0D Cs₃Cu₂I₅)を見つけることに成功した。Cs₃Cu₂I₅は、光活性サイトの[Cu-I]がCsによって隔てられたような構造を有する。結果的に0D Cs₃Cu₂I₅単結晶及び薄膜は445nmの青色発光や高いPLQY (単結晶>90%、薄膜>60%)を示した。

図1(a)に示すように、0D Cs₃Cu₂I₅は空間群Pnmaの斜方晶である。Cu四面体とCu平面三角形のサイトがCs⁺イオンによって完全に隔離されたような構造を示す。さらに、0D Cs₃Cu₂I₅の電子構造を解明するためDFT計算を行った。0D Cs₃Cu₂I₅の計算によるバンド構造を図1(b)に示

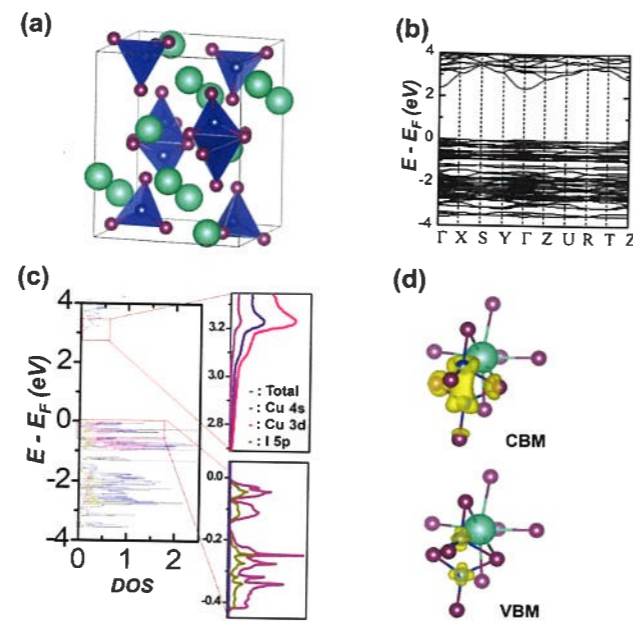


Figure 1. (a) Crystal structure of 0D Cs₃Cu₂I₅ material. (b) The projected density of states (PDOS) plots of the 0D Cs₃Cu₂I₅ material. The isosurface plots of the wave function $|\Psi|^2$ of (c) CBM and VBM. E_F : Fermi level. (d) Calculated electronic band structure of 0D Cs₃Cu₂I₅.

す。0D Cs₃Cu₂I₅はΓ点に直接遷移型のバンドギャップを持つことがわかる。図1(c, d)に示されるように、Cu3d軌道よりVBMが、Cu4sとI5pの混成軌道からCBMが形成されることがわかる。一方、Csは伝導帯や価電子帯にほとんど寄与していないことがわかる。よって、Cs₃Cu₂I₅は0D光活性サイトである[Cu₂I₅]³⁻とアイソレーターとしてのCs⁺イオンの2つの部分から成ると考えることができる。

0D Cs₃Cu₂I₅の光学特性をより確かにするため、~5mmのサイズの0D Cs₃Cu₂I₅単結晶を合成した。図2(a)は合成された0D Cs₃Cu₂I₅単結晶の単結晶線回折(SC-XRD)を示す。SC-XRDから0D Cs₃Cu₂I₅が空間群Pnmaの斜方晶であることが明確になった。一方、この0D Cs₃Cu₂I₅の単結晶は極めて高いPLQY(~90%)を有する。このPLQY値(~90%)はこれまでに開発された物質の中で最も高い効率である。一方、薄膜におけるPLQYは実用の観点から、より興味深い。従来の

CsPbX₃薄膜で用いられる方法と同様のスピコーティング法を用いて0D Cs₃Cu₂I₅薄膜を作製した。0D Cs₃Cu₂I₅薄膜は室温で~62%のPLQYを示した。図2(b)は薄膜のPLEとPLを示す。PLEおよびPLのピークは290nmと445nmにそれぞれ存在する。また、大きなストークスシフト(~155nm)が観測されている。これは0DのSn系ペロブスカイトに近く、発光機構が直接遷移発光ではなく励起子のセルフトラッピングや励起状態での構造再構成が有力な発光機構となる。

本研究で我々は鉛フリーの高効率青色発光体、Cs₃Cu₂I₅の開発に成功した。Cs₃Cu₂I₅は高いPLQY (単結晶>90%、薄膜>60%)を有し、これはユニークな結晶構造に起因する。さらに、溶液法を用いた薄膜作製の容易さから、フレキシブルおよびプリンタブルエレクトロニクスへの応用が大きく期待される。

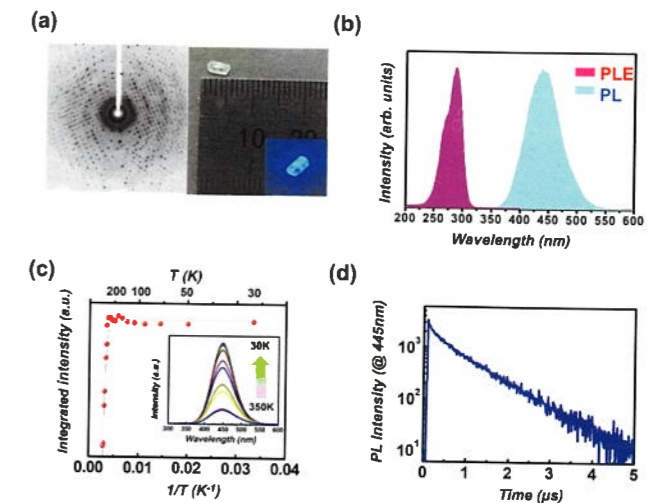


Figure 2. (a) SC-XRD and photograph of 0D Cs₃Cu₂I₅ single crystal under photoexcitation (245 nm light). (b) The photoluminescence (PL) and photoluminescence excitation (PLE) spectra of the 0D Cs₃Cu₂I₅ thin film on a glass substrate. (c) Integrated PL intensity as a function of reciprocal temperature from 30 K to 350 K. The inset of (c) shows the temperature-dependent PL spectra. (d) Time-resolved PL decay curve at room temperature.

T. Jun, K. Sim, S. Iimura, M. Sasase, H. Kamioka, J. Kim, H. Hosono. *Advanced Materials* 30 (2018) 1804547.



9 cm²/Vsの高移動度を有する新規P型アモルファス透明半導体

アモルファス透明酸化半導体(TAOS)は様々な利点を持つことから大きな注目を集めてきた。現在、TAOSを用いた薄膜トランジスタ(TFT)がすでに平面ディスプレイなどに使われている。しかし、これまで報告されたTAOSはすべてn型のみであり、n、p両方を必須とするCMOSのような応用は難しい。このようなp型TAOSの実現が難しい理由としてはTAOSの電子構造から容易に説明できる。TAOSの場合、p型伝導に寄与する価電子帯が酸素イオン(O²⁻)の2p軌道によって形成される。しかし、この酸素イオン(O²⁻)の2p軌道は非常に小さいため空間的重なり合いによるバンド分散がほとんどない。反対に、金属カチオンのns軌道(n>4)は十分に大きく、伝導帯は大きなバンド分散を持つ。故にTAOSはn型半導体としてのみ高性能を示す。また、このことからp型アモルファス透明半導体(TAS)を実現するには価電子帯を大きなs軌道で構成することがわかる。しかし、非晶質において占有されたs軌道のカチオンを使うことは極めて難しい。従って我々は大きなp軌道を用いることでs軌道的挙動を得るといった新たな材料設計指針を提案する。このような設計指針に我々はヨウ化銅(CuI)に注目し、最終的に非晶質Cu-Sn-I(a-CuSnI)の作製に成功した。ヨウ素(I)はs軌道的挙動を示すほど空間的に大きな5p軌道を持つ。結果的に、我々はスピコーティング法を用いた非晶質Cu-Sn-I(a-CuSnI)薄膜作製に成功した。Snは非晶質CuIを形成するために用いられた。a-CuSnI薄膜の電気的性質はHall効果測定により調べられ、多結晶CuIに匹敵する比較的大きなホール移動度 (~9cm²V⁻¹s⁻¹) が得られた。また、a-CuSnI薄膜は非常に平坦な表面とピンホールフリーな密な構造を持つことが明らかになった。

大きな移動度を持つp型TASを実現するためには、無秩序さに敏感でない軌道を使ったホール通路を提供できるようなVBMを設計することが必要である。最外殻のp軌道の空間的広がり

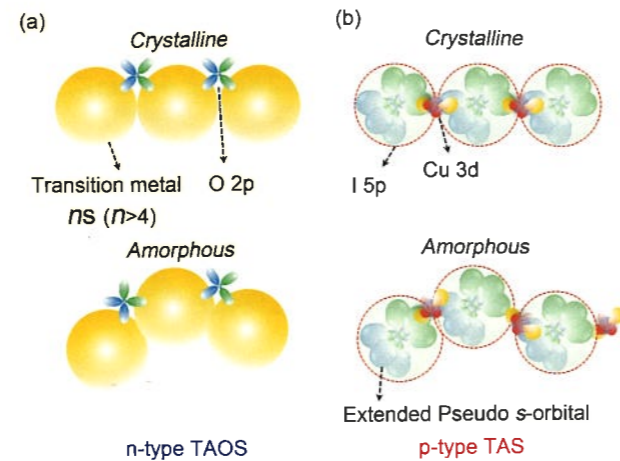


Figure 1. (a) Schematic orbital drawing of the CBM in crystalline and amorphous n-type transparent amorphous oxide semiconductors (TAOSs) based on a post-transition metal cation with an electronic configuration $(n-1)d^{10}ns^0$, where $n > 4$. (b) Schematic orbital drawing of the valence band maximum (VBM) in new p-type transparent amorphous semiconductor (TAS). Three p-orbitals with a large spatial spread may be regarded as a pseudo s-orbital similar to the 5s orbital with a large spread and a spherical shape.

によって決められるこれらアニオンの半径は大きく (>200 pm)、その電気陰性度はポスト遷移金属と大きく変わらない。これらアニオンの最外の3つのp軌道は空間的に広がっているため、大きく広がった疑似s軌道と同様とみなすことができる。ヨウ素の空間的広がり半径>200 pmであり、この半径はn型TAOS材料 (例えばa-CdO-GeO₂やa-IGZO) のCBMを構成するCd²⁺やIn³⁺の空の5s軌道の半径(~180 pm)よりも大きい。よって、占有されたp軌道の大きな空間的広がりを有するアニオンを使うことにより、多結晶薄膜に匹敵する大きな移動度のp型非晶質半導体が期待できる。図1は上記の材料設計概念をn型TAOS材料と比較して描いたものである。

一方、a-CuSnI薄膜においてHall移動度とキャリア濃度の強い相関が観察された。キャリア濃度が $\sim 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ から $\sim 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ に増加すると共にHall移動度は3.1 cm²/Vsから8.9 cm²/Vsに増加した。この現象は従来のn型TAOSも同様に

見られており、これはa-CuSnIでのキャリア輸送特性がパーコレーション伝導に支配されていることを示唆する。一方、結晶質半導体では不純物散乱によりキャリア移動度がキャリア濃度の増加に伴い減少する。一方、ホール濃度の増加は雰囲気中の何らかの分子が表面吸着したことにより起こっているように見える。最大のHall移動度とキャリア濃度は大気中で2か月放置された試料で得られ、これに対し、最小の値はグローブボックスから取り出した直後に得られた。我々はまた、電気物性が不活性雰囲気(Ar)で熱処理(140°C)により回復したことを確認し、これは表面吸着効果の可能性を支持する。O₂/OH表面吸着による同様な挙動は旧来のTAOSにおいてよく調べられている。結論として、~9 cm²/Vsという大きなHall移動度はa-CuSnIで得られ、これは多結晶CuI薄膜のそれに同等なものであった。

本研究ではVBMが疑似的s軌道から形成され高い移動度を示すアモルファスp型透明半導体の設計指針を提案した。このような設計指針から、我々はヨウ化物のみでなく臭化物を用いて

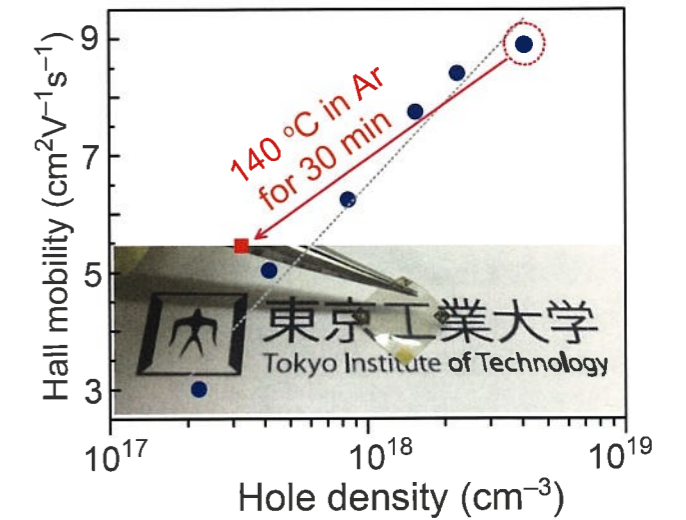
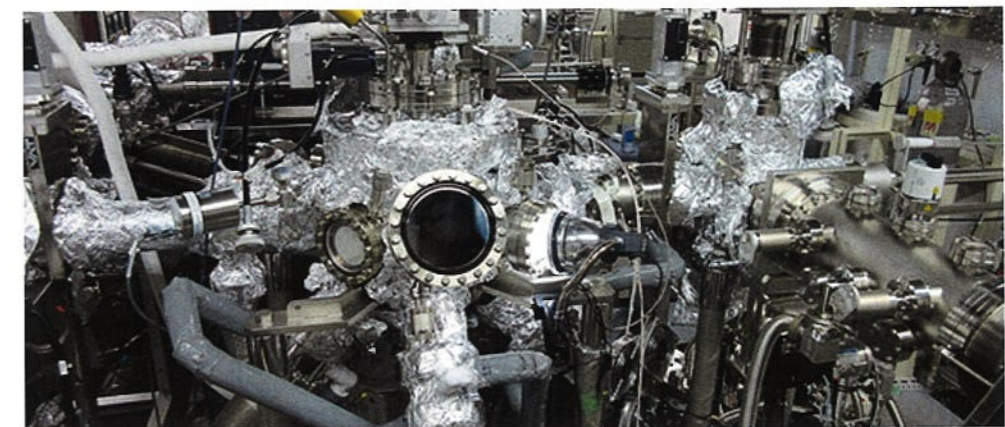


Figure 2. Dependence of the Hall mobility of a-CuSnI on the carrier concentration.

も同様な結果が得られると考えている。また、アモルファスCuSnIの優れた電気的性質は今後、透明フレキシブルエレクトロニクスなどへの応用に繋がると期待している。

T. Jun, J. Kim, M. Sasase, H. Hosono, *Advanced Materials* 30 (2018) 1706573.



中温域高速水素化物イオン伝導体 $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$

水素の陰イオンである H^- (水素化物イオン) は高い還元電位 (-2.23V vs SHE) とイオン伝導に適した小さなイオン半径、価数を持つことから次世代の電気化学デバイスや化学合成プロセスへの応用が期待されている。反応速度と選択率の両立という観点から見ると、化学反応を用いるこれらのプロセスは $200\text{-}400^\circ\text{C}$ 程度の中温域で運用されるのが望ましい。しかし、中温域でイオンを高速に動かす固体電解質の欠如、所謂、Norby gap がこれら新規反応プロセスの開発を妨げる要因の一つとなっている^[1]。

新規 H^- 伝導体の候補として酸水素化ランタン ($\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$) に着目した (図 1a)^[2]。La は fcc 格子をとり、 H^- は近接した La4 四面体サイトと La8 八面体サイトの両方を占有する。 O^{2-} は二つの H^- と置換するため、格子内に H^- の空孔が生成し、 H^- の伝導経路が形成される。 $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ は 340°C において 10^{-2} Scm^{-1} を超える世界最高の H^- 伝導度を示し、Norby gap を克服する初めての

H^- 伝導体となった (図 1b)。高伝導度実現の要因はしばしばみられる活性化エネルギーの低下ではなく、これまで大幅な変化に乏しかった前指数因子が数桁にわたり増加したことによる (図 1c)。その原因は水素化物イオンの特徴 (小さな質量と大きな分極率) と水素同士の距離が極めて近くに來るといふ結晶構造に起因することを解明した。

引用文献と MCES からの主な報告 (太字)

- [1] T. Norby, *Solid State Ion.*, **125**, 1-11 (1999).
 [2] **K. Fukui, S. Iimura, T. Tada, S. Fujitsu, M. Sasase, H. Tamatsukuri, T. Honda, K. Ikeda, T. Otomo, and H. Hosono, *Nat. Commun.*, **10**, 2578-1-8 (2019).**
 [3] M. C. Verbraeken, C. Cheung, E. Suard, J. T. S. Irvine, *Nat. Mater.* **14**, 95-100 (2015).
 [4] G. Kobayashi, *et al.*, *Science* **351**, 1314-1317 (2016).

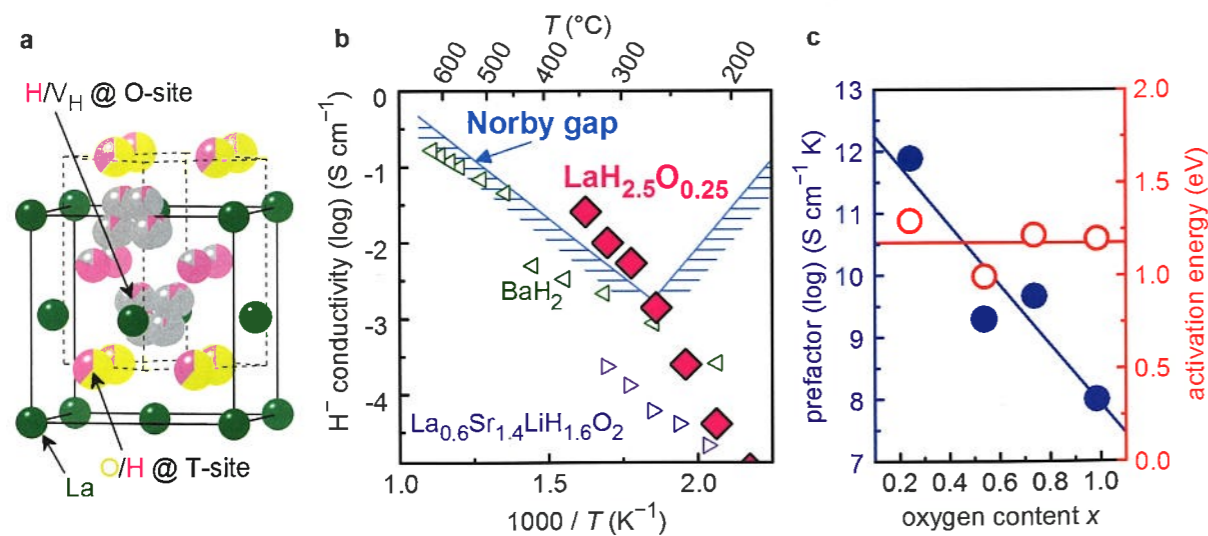


Fig.1 (a) Crystal structure of $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$. (b) Arrhenius plots of ionic conductivity for $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ ($x = 0.25$) and H^- conductors reported to date^[2-4]. (c) x dependence of prefactor and activation energy.

新材料探索 ; MAX 相の新しい仲間

$\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ (MAX)相はセラミックスと金属の性質的な組み合わせと共有結合と金属結合との混合を呈するユニークな物質である。よって、MAX相は硬さ、強度、耐熱性というセラミックスの様相を有する一方、電気伝導度や熱伝導度は温度上昇に伴い金属の様に直線的に低下する。報告されている MAX 相に関して見れば、M は前期遷移金属、A は 13 または 14 族の金属元素であり、X は C か N に限定されている。金属的な M-A 結合と共有結合的な M-X 結合の強度の違いを利用して、A 層は選択的にエッチングされて MXenes として知られる 2 次元物質を作る。これは熱力学的準安定性から直接合成することができない。それゆえ、MAX 相およびそこから導かれる MXenes は特徴的な形状、構造の豊富さと広範な応用性から強い興味を集めている。しかしながら、これまでの研究では X が C か N に限定されており、それ以外の元素を用いた新しい MAX 相および対応する MXenes 物質を創ることは可能かどうか、という新たな方向性が注目さ

れるようになってきた。

今回我々は X として B を選択して第一原理計算と遺伝的アルゴリズムを用いた結晶構造探索を行い、Ti-In-B 系から安定な B 系 3 成分相である新 MAX 相、 Ti_2InB_2 (図 1(a))、を見つけ出した。予想された Ti_2InB_2 は固相反応法で合成に成功し、空間群は P-6m2(No.187)と確認された。この空間群は実質的には旧来の $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ 相の空間群 P63/mmc (No.194)の六方晶サブグループである。さらに、 $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$ から MXenes の合成が試みられ、高真空下、高温で母相の Ti_2InB_2 から、In 層を除去することにより層状ホウ化物 TiB が得られた。我々は TiB 単層が旧来の Ti_3C_2 (図 1(b)) のような炭化物 MXenes よりも Li/Na 電池のアノード材料として優れた可能性を示すことも理論的に明示した。

J. Wang, T.-N. Ye, Y. Gong, J. Wu, N. Miao, T. Tada, H. Hosono, *Nat. Commun.*, **10, 2284 (2019).**

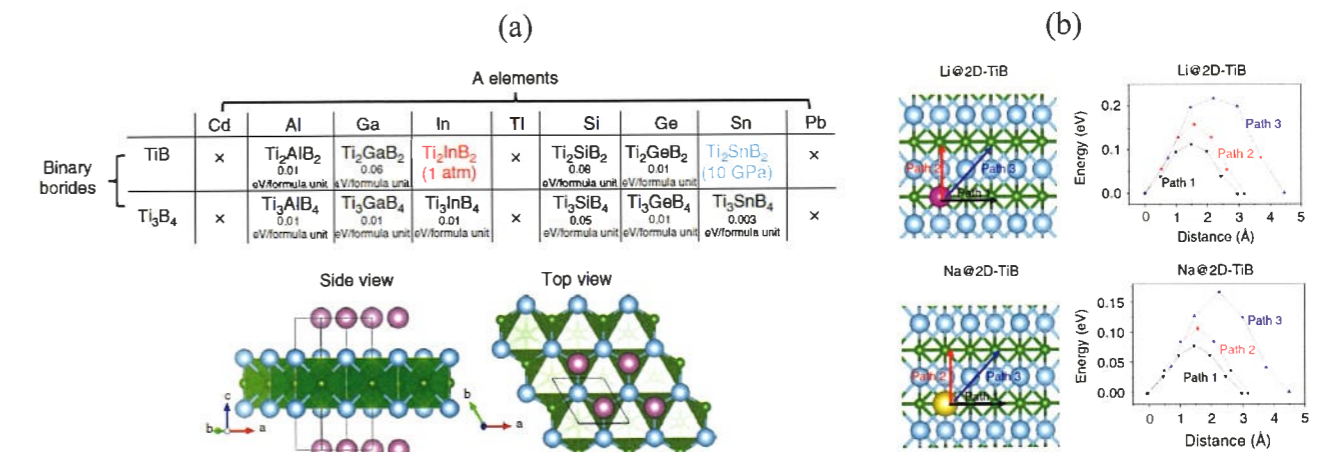


Figure 1 (a) Summary of structure search results using binary and ternary variable-composition methods, where the distances for metastable phases to the convex hull are labelled in the unit of eV per formula, and the crystal structure of Ti_2InB_2 . (b) Calculated diffusion paths for Li and Na on the TiB monolayer, and calculated diffusion energy barriers along the several migration paths. The purple and yellow atoms represent Li and Na atoms, respectively

新しいエレクトライド系触媒の開発

我々は新しい様々な金属間化合物エレクトライドを開発してきた。これらの金属間化合物エレクトライドは様々な化学反応を効果的に促進する。格子中にアニオン電子を含むため、金属間化合物エレクトライドは低仕事関数、可逆的な水素の吸蔵放出を含め多くの魅力的な性質を有する。

Y_5Si_3 は初めて見つけられた耐水性を持つエレクトライドである¹⁾。有名な Mn_5Si_3 型構造を有する結晶であり、イットリウム原子からなる八面体に囲まれた周期的空孔 (X と表記) を伴う。密度関数計算により電子が X サイトに束縛され、形式電荷は $[Y_5Si_3]^{0.8+}:0.8e^-$ と表されることが示された。 Y_5Si_3 は 3.5eV 程度の低い仕事関数を有している。さらに、水素の吸蔵放出をもととの構造を大きく変えることなく可逆的に行うことができる。Ru を担持した Y_5Si_3 のアンモニア生成速度は 0.1MPa、340°C で $1.45 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ (活性化エネルギーは 52.3kJ/mol) であり、これは Y_5Si_3 ナノ粒子では $4.48 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ に促進され、触媒活性の改善と化学的安定性を証明している。 Y_5Si_3 は非酸化物、非窒化物系エレクトライドであり、この発見は物質のより広いレンジでの、特に金属間化合物系でのエレクトライド探索に新たな道を開いた。

我々は新エレクトライド物質として RTX (R: 希土類元素、T: 遷移金属元素、X: p ブロック元素) 金属間化合物を開発した。

この化合物群はエレクトライドの様相を持つ正方晶構造を持ち、電子はアニオンとしての役割を担って La_4 四面体の中に局在化している。 $LaCoSi^{2)}$ および $LaRuSi^{3)}$ を例とした図 2 に示されるように、負に帯電した遷移金属原子に N_2 は強く吸着し、 N_2 の吸着に伴い放出される熱

(hot-atom 効果) を使って容易に $N \equiv N$ 結合を解離させる。この効率的な N_2 の活性化は、主に RTX のエレクトライドの様相と独特の結晶構造による。すなわちこの構造は触媒活性のきっかけとなる活性中心 (Ru/Co) 周囲 (不活性な Co についても) に好ましい幾何学的配置を提供している。一方、N の吸着はあまりにも強いため、容易に起こる N_2 の活性化のみがアンモニア合成活性の要因ではない。触媒反応にあつて、アニオン電子は H^+ イオンと素早く交換し (図 2)、これが強吸着した N と反応し NH_3 を作ることにより活性点が再生される。よって、 $LaCoSi$ や $LaRuSi$ はアンモニア合成に関して従来の触媒よりも一桁高い活性を呈する。より重要なことは、全く新しい材料系とそこから生じる機構は触媒を設計するための有用な指針を与えることであろう。

さらに、RTX 金属間化合物エレクトライドは選択的な水素化反応に効果的であることが見いだされた⁴⁾。我々は新しい銅系金属間化合物エレクトライド触媒である $LaCu_{0.67}Si_{1.33}$ 、がカルボニル

化合物やニトロアレンの選択的な水素化に効果的な触媒機能があることを明らかにした。この結晶は六方晶構造を呈し、Cu と Si は 2 次元ハニカムネットワークを構成し、La 層は各ハニカム層間に存在する。 $LaCu_{0.67}Si_{1.33}$ の仕事関数は 3.5eV であり、自由電子は $LaCu_{0.67}Si_{1.33}$ から H_2 (3.6eV) の LUMO に効率よく注入されるため、 H_2 解離の活性化エネルギーが低下する。よって $LaCu_{0.67}Si_{1.33}$ は中間物や副生成物を生成することなくニトロベンゼンを水素化し、 5084 h^{-1} の高

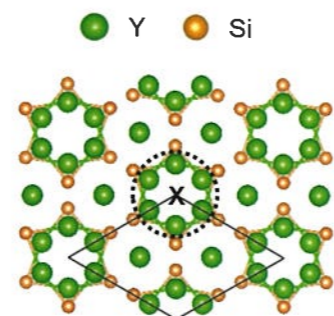


Figure 1. Crystal structure of Y_5Si_3 .

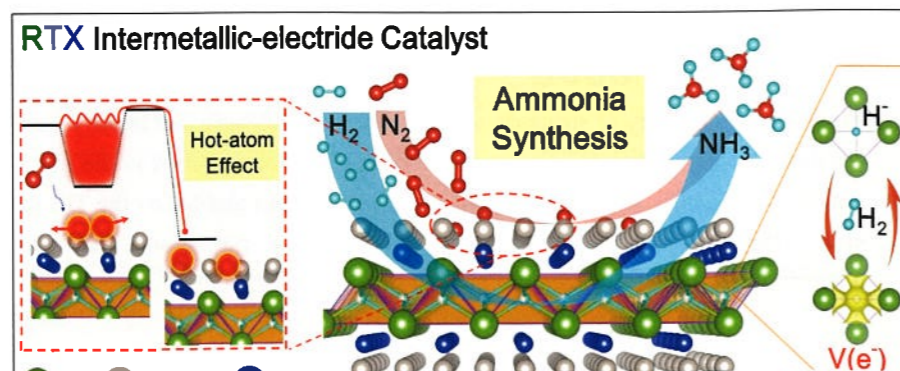


Figure 2. The schematic reaction mechanism of ammonia synthesis over RTX intermetallic electrides by emphasizing the hot-atom effect on the left side and the reversible H_2 absorption/desorption capability of RTX on the right side.

化合物やニトロアレンの選択的な水素化に効果的な触媒機能があることを明らかにした。この結晶は六方晶構造を呈し、Cu と Si は 2 次元ハニカムネットワークを構成し、La 層は各ハニカム層間に存在する。 $LaCu_{0.67}Si_{1.33}$ の仕事関数は 3.5eV であり、自由電子は $LaCu_{0.67}Si_{1.33}$ から H_2 (3.6eV) の LUMO に効率よく注入されるため、 H_2 解離の活性化エネルギーが低下する。よって $LaCu_{0.67}Si_{1.33}$ は中間物や副生成物を生成することなくニトロベンゼンを水素化し、 5084 h^{-1} の高

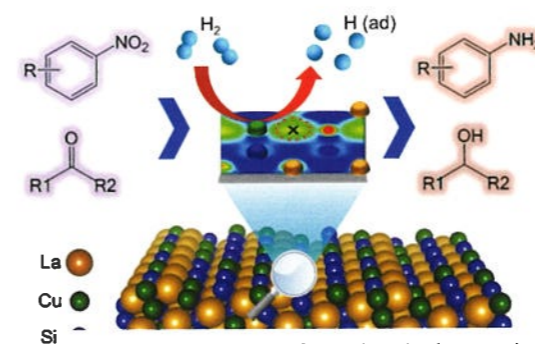


Figure 3. $LaCu_{0.67}Si_{1.33}$ for various hydrogenation reactions.



い TOF 値をもって 9 時間でアニリンの収率 99% を達成した。

引用文献と MCES からの主な報告 (太字)

- 1) **Y. Lu, J. Li, T. Tada, Y. Toda, S. Ueda, T. Yokoyama, M. Kitano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc. (Commun.)*, 138, 3970-3973 (2016).**
- 2) **Y. Gong, J. Wu, M. Kitano, J. Wang, T-N. Ye, J. Li, Y. Kobayashi, K. Kishida, H. Abe, Y. Niwa, H. Yang, T. Tada, and Hideo Hosono, *Nat. Catal.*, 1, 178-185 (2018).**
- 3) **J. Wu, J. Li, Y. Gong, M. Kitano, T. Inoshita, and H. Hosono, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 58, 825-829 (2019).**
- 4) **T-N. Ye, Y. Lu, J. Li, T. Nakao, H. Yang, T. Tada, M. Kitano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.*, 139, 17175-17180 (2017).**

エレクトライド(電子化物)は格子間位置に分布した電子が個々の軌道を形成し、原子核に付随することなく、電子自身がアニオンとしてふるまう、といったユニークな物質であり、我々はこの裸の電子をアニオン電子と呼んでいる。エレクトライドは初めに有機化合物として得られたが、室温や大気中での不安定性によりその応用利用を困難にしてきた。近年、無機エレクトライドは、従来の有機エレクトライドのユニークな特性と、大きく改善された安定性とが結びついて、理論的観点から、また新奇な材料概念としてますます注目を集めている。例えば C12A7 無機エレクトライドは温和な条件でのアンモニア合成に高い活性を示し¹⁾、新しいエレクトライドを見つけることは無機化学にとって最もエキサイティングな課題の一つとなっている。

第一原理電子構造計算と遺伝的アルゴリズムを組み合わせた構造探索は、未知の物質を探索する最も有力な方法の一つである。目的とする物質を構成する元素を指定することで、安定組成とその構造が本計算により決定される。よって、遺伝的アルゴリズムを用いた未知化合物探索における元素選択が所望の性質を持つ新物質を見出すための最もクリティカルなステップである。新しいエレクトライドを見つけるために、我々はアニオン電子の次元に注目し、無機エレクトライドにおけるアニオン電子の安定性が 0D

> 1D > 2D (図. 1(a))の序列になると仮定した。C12A7 は 0D、Ca₂N は 2D エレクトライドである。この安定性戦略は、2D エレクトライドとしては安定化されない未知物質でも 1D あるいは 0D では安定化される可能性を持つ。我々は Ca₂N と同じ空間対称性を持つ仮想的 2D エレクトライドに関して全エネルギー計算を実施して、Sr と P が 2D、1D および 0D 型の新しいエレクトライドを構成する元素となることを見極めた。我々は新エレクトライドの目的化合物を Sr_nP_m に固定し、遺伝的アルゴリズム計算 (USPEX) および VASP コードを使った第一原理遺伝的アルゴリズム計算を実施し、1D エレクトライド Sr₅P₃ をみごと見出した (図 1(b))。この物質は実験的に合成され、X 線回折による構造解析からも同一物質であることが確かめられた²⁾。これらの結果は未知物質に関し、遺伝的アルゴリズムが強力であることを示している。

引用文献と MCES からの主な報告 (太字)

- 1) M. Kitano, Y. Inoue, Y. Yamazaki, F. Hayashi, S. Kanbara, S. Matsuishi, T. Yokoyama, S. W. Kim, M. Hara, H. Hosono, *Nat. Chem.* **4**, 934 (2012).
- 2) **J. Wang, K. Hanzawa, H. Hiramatsu, J. Kim, N. Umezawa, K. Iwanaka, T. Tada, H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 15668-15680 (2017).**

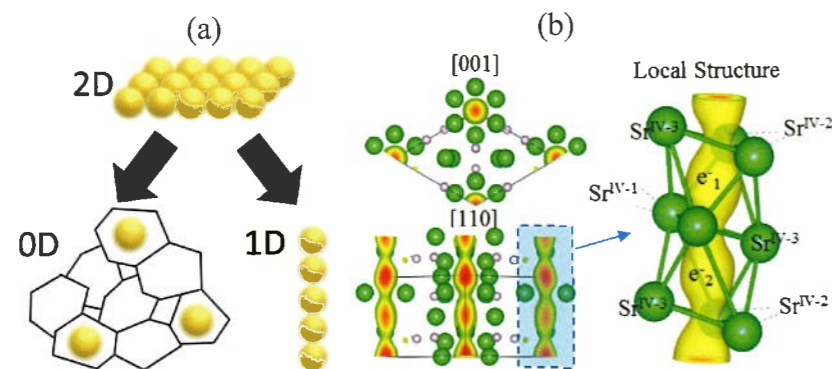


Figure 1 (a) A schematic of the dimensional strategy for finding new electrides, and (b) discovered 1D electride, Sr₅P₃.

独自の概念に基づくパイオニアとなる材料に向けた努力

細野秀雄 (特命教授)
飯村壮史 (助教)
金正煥 (助教)



1. 私たちは

材料は実用に供されるために意図された物質である。私たちの研究室は私たち自身の設計概念に基づき新しい材料を開発してきた(図 1)。私たちの研究の目指すところは、材料科学のフロンティアを開拓し、研究成果を通して社会的課題の解決に寄与することである。ここで強調し

たいことは機能性材料に関する独自の設計概念を創造することである。研究活動は計算、合成、特性評価、キャラクタリゼーション、デバイスのプロトタイプ作成までをカバーし、アカデミックや企業との共同研究を広く行っている。

2. 研究分野

2-1. 透明非晶質トランジスタ

1997 年、私たちは初めての p 型透明酸化物半導体 CuAlO₂ を報告し(*Nature* (1997))、これは酸化物エレクトロニクスという新しい分野を拓いた。これに続き、結晶質を使った高性能薄膜トランジスタ(TFT)を(*Science* 2003)、さらに非晶質酸化物半導体 In-Ga-Zn-O (いわゆる IGZO) (*Nature* (2004))を実現した。これらの TFT は液晶ディスプレイ

プレイ (例えばスマートフォンやタブレットに搭載されて) の駆動に利用されてきた。現在では大型の OLED テレビにも使われている。

IGZO は非晶質状態においても多結晶薄膜のそれに匹敵する高い電子移動度を実現するように設計されている。次に私たちはイオン結合性を持つポスト遷移金属酸化物に注目している。こ

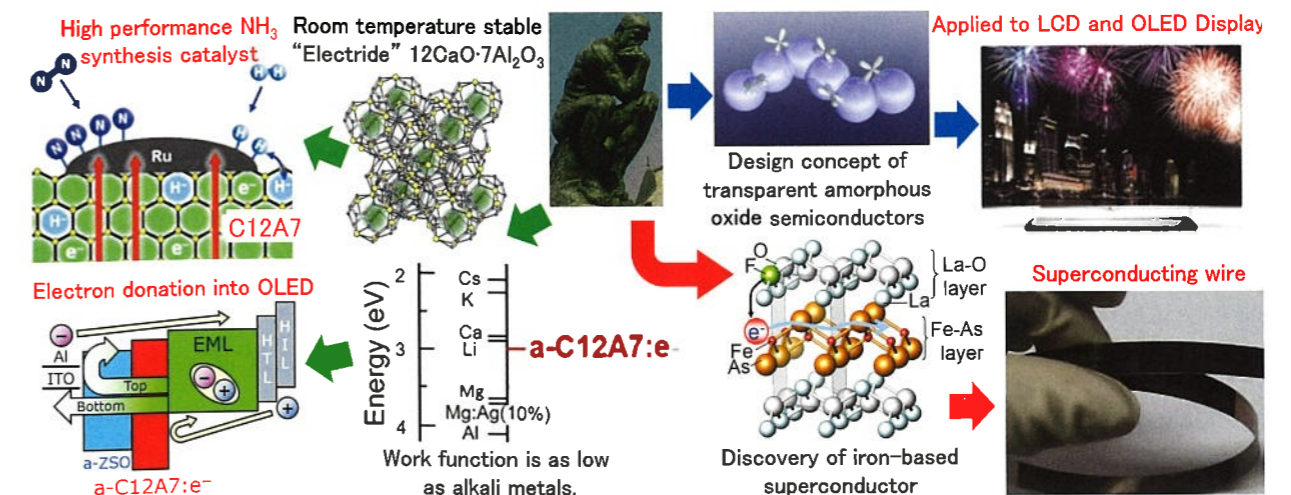


Fig.1: Function cultivation based on our own materials design concept.

の物質系において、伝導帯の底は空間的に大きく広がって、3次元的につながった金属のs軌道によって作られている。これら金属のs軌道の大きな重なりは非晶質物質にあっても電子の動き

2-2. 新しい概念の材料：エレクトライド

エレクトライド(電子化物)は電子がアニオンとして働くユニークな物質である。12CaO・7Al₂O₃ (C12A7)はCaOとAl₂O₃からなり、いずれもありふれた物質であり、典型的な絶縁体である。私たちが注目したのはO²⁻を取り込んで正に帯電したケージからなる特徴的な結晶構造である。いろいろな化学的/物理的処理を行った結果、これらのO²⁻イオンはH⁻, F⁻, Au⁻および電子のような、いろいろなアニオンと置換することができた(*Nature* (2002), *Science* (2003))。C12A7エレクトライド(C12A7:e⁻)は絶縁体ではなく金属であり、低温では超伝導を示す。正に帯電した層やトンネルを選ぶことにより、2次元や1次元のエレクトライドもまた作ることができる(*Nature* (2013), *JACS* (2014)) (図2)。

ケージ中での緩く結合した電子故に、C12A7:e⁻はアルカリ金属のそれと同じくらい低い仕事関数を呈し、しかし化学的に安定である。エレクトライド本来の性質を活用して、C12A7:e⁻をアンモニア合成触媒に用いて、C12A7:e⁻表面に担持した

2-3. 元素戦略

もしありふれた元素のみからできる新しい機能性材料が開発されれば、大きな強みを与えられるだろう。最近私たちはペロブスカイト発光デバイス(PeLED)の電子輸送層(ETL)として非常に良好に作用する非晶質 Zn-Si-O(a-ZSO)を開発した。a-ZSOは高い電子移動度(1 cm²/Vs)と低い電子親和力(~3.2 eV)を有する。このa-ZSOは電子注入効率と励起制限効果を著しく高める。これらの特徴により高性能PeLEDが達成されている。作られたPeLEDは非常に低い動作電圧(2.9 V at 10,000 cd/m²)と5Vで500,000 cd/m²という非常に高い輝度を発揮している。

を容易にする。

2018年、私共はこの概念をp型非晶質材料Cu-Sn-Iに広げた。ここでホール伝導はIの大きな5p軌道を介して行われる(*Adv. Mater.* (2018))。

Ru ナノ粒子上に吸着した窒素のエネルギーが高い反結合性軌道に電子を挿入することにより、アンモニア生成を加速することを見出した(*Nat. Chem.* (2012))。最近では、エレクトライドの概念をイオン性化合物から金属間化合物に広げ、希少金属を使わずに高エネルギー多重結合を活性化できる新しい触媒を探索している(*Nat. Catal.* (2018))。また、有機発光層のLUMOは通常浅いので、C12A7:e⁻の低い仕事関数という性質はOLEDの電子注入層としても有用であることも報告した。(*PNAS* (2017))。

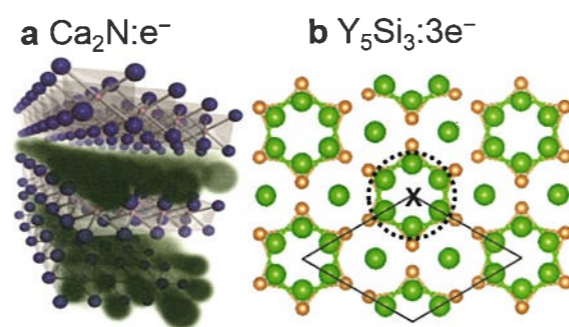


Fig.2: Example of crystal structures of 2D (a) and 1D electride (b)

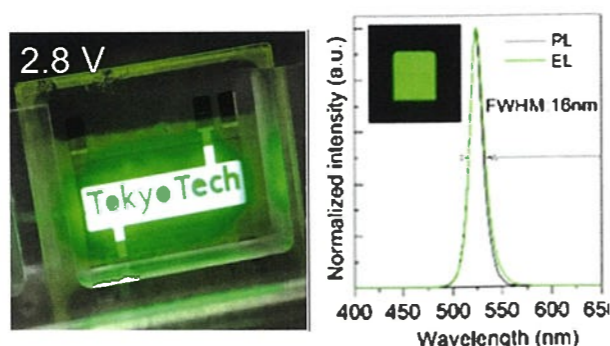


Fig. 3: Green PeLED with a-ZSO ETL.

水素化物と金属元素アニオンを活用した材料研究

松石 聡 (准教授)



動測定を用いて、重金属元素Pbのアニオン状態によるDirac半金属状態を明らかにした。この様に、水素や金属アニオンのイオン性固体への置換および挿入はユビキタス元素化合物を新奇な電子材料に変換するキーテクノロジーになるだろう。

これまで、イオン性固体材料の性質は遷移金属や希土類金属のような金属カチオンの電子状態に大きく依存していると考えられてきた。それに対して私たちは、“異常なアニオン”の長所を生かして新奇な性質を持つ材料を探索している。

水素は多くの酸化物中に、カチオンであるプロトンH⁺として存在しているが、稀にアニオンであるH⁻として存在する場合がある。酸化物中のO²⁻の一部をH⁻で意図的に置換すると、高濃度の電子ドーピングが可能である。(O²⁻ ↔ H⁻ + e⁻)。このテクニックを鉄系超伝導体の母相LaFeAsOに適用することで、従来電子ドーピングに用いられていたF置換では到達できない高濃度電子ドーピング領域に新たな超伝導相が存在することを発見した[1]。また、H置換は蛍光体の発光波長のチューニングにも応用できる。例えば、Eu²⁺賦活蛍光体のホストとして知られているSr₂LiSiO₄F中のFはH⁻に置換可能であり、[2] Srサイトを占めるEu²⁺周囲の配位球内のFをH⁻に置換すると、Eu²⁺の4f→5d遷移による励起・発光バンドがレッドシフトする。これにより緑色蛍光体であるSr₂LiSiO₄F:Eu²⁺に対し、Sr₂LiSiO₄H:Eu²⁺は黄色発光体となり、紫色LEDチップで効率的に励起することができる(図1)。

一般的に、金属元素は陽イオンになりやすいが、金のように大きな電気陰性度を持つ重金属の元素はアルカリやアルカリ土類金属との化合物中ではアニオンになる。Ca₃PbO(Ca²⁺₃Pb⁴⁻O²⁻)は鉛のアニオンPb⁴⁻(6p⁶)を含む逆ペロブスカイト型結晶であり、Pb6pとCa3dバンドによるDirac半金属状態が理論的に予想されている。角度分解光電子分光スペクトルとShubnikov-de Haas振

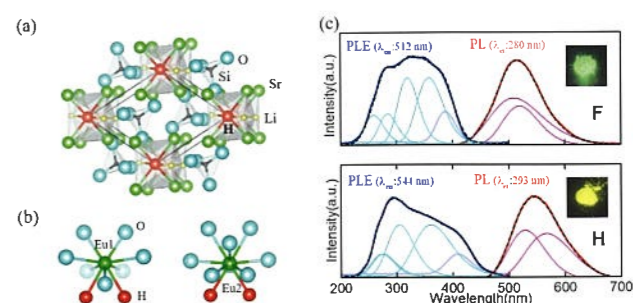


Figure 1. (a) Crystal structure of Sr₂LiSiO₄H. (b) Coordinate Structures around Eu²⁺. (c) Photoluminescence emission and excitation spectra of Sr₂LiSiO₄F:Eu²⁺ (upper) and Sr₂LiSiO₄H:Eu²⁺ (lower).

北野政明 (准教授)



アンモニア(NH₃)は人工肥料、硝酸および窒素を含む化学品製造の原料として使われるため、NH₃を作るための窒素の活性化は人類生活を支えるキーテクノロジーである。N≡N結合が非常に強固であるため、工業的 NH₃ 合成(ハーバーボッシュ法)は高温(400-500°C)および高圧(10-30MPa)条件下で促進鉄系触媒を使って実施されねばならない。高効率に NH₃ を得るには、低温は熱力学的に好適であり、小スケールでの NH₃ 合成プロセスはオンサイトアンモニア製造のために現在需要がある。

最近、我々は低温アンモニア合成のために様々なエレクトライドや水素化物系触媒を開発した。低仕事関数(2.4 eV)を有する 12CaO·7Al₂O₃ エレクトライド(C12A7:e)は、Ru 触媒に対し効率よく電子供与できるため高いアンモニア合成活性を実現できる(Nature Chem. 2012)。加えて、水素化物イオン(H⁻ イオン)は C12A7:e のケージ(籠)の中で作られ、H⁻イオンとアニオン電子間の可逆的交換反応は NH₃ 合成において Ru-担体界面において起こる。このスムーズなアニオン交換能は Ru 表面上の H₂ 被毒を防ぐ。これらユニークなエレクトライドの性質は、アンモニア合成における律速反応を N₂ 解離から N-H 結合形成過程へとシフトさせる(Nature Commun. 2015)。エレクトライドのみでなく、Ca₂NH や CaH₂ のような水素化物もまた触媒担体として使われたときに、低い活性化エネルギー(50-60 kJmol⁻¹)を実現し、低温で Ru 触媒の活性を劇的に促進させる。

ごく最近、バリウムを添加したカルシウムアミド(Ba-Ca(NH₂)₂)が 300°C 以下の温度で Ru や Co 触媒上でのアンモニア合成の効率を従来の Ru 触媒と比較して 2 桁以上促進することを明らかにした(Angew. Chem. Int. Ed. 2018)。さらに、この触媒は工業的鉄触媒よりも優れている。本

触媒では、反応中に自己組織的に担体がメソポーラス構造へと変化し高表面積化(>100 m²g⁻¹)するとともに、ナノサイズの Ru-Ba コア-シェル構造が形成される。また、金属-担体界面において Ca(NH₂)₂ は Ca₂NH に変化する。これらの自己組織化ナノ構造が低温アンモニア合成における高い触媒機能を示す要因である(図 2)。

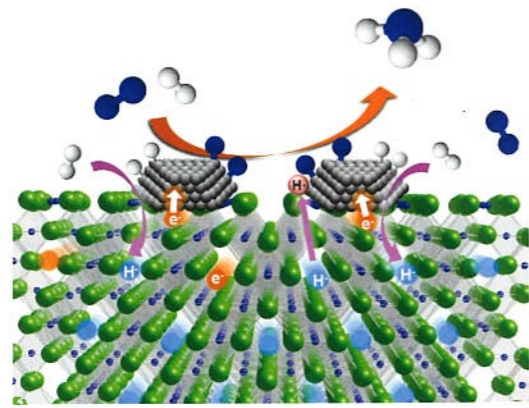


Figure 1. Schematic illustration of ammonia synthesis over Ru/Ca₂NH.

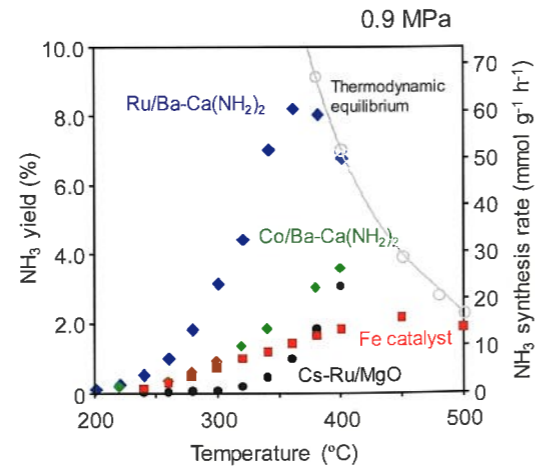


Figure 2. Ammonia synthesis over Ba-Ca(NH₂)₂ based catalysts.

多田朋史 (准教授)



研究目的

近年、コンピュータと計算アルゴリズムは急速に進歩し、計算による材料設計は材料科学の分野で基本的研究計算手法へと成長してきた。特に、第一原理電子構造法は既知、未知に関わらず最も信頼できる計算ツールの一つであり、それは第一原理計算が原理的にはいかなる実験パラメータも必要としないことによる。加えてモンテカルロ法、遺伝的アルゴリズム、ニューラルネットワークなどのような最先端のアルゴリズム

ムが材料の探索領域と材料の動力学的サイズ-時間ドメインを広げてきた。この研究室で我々は第一原理計算を用いた最先端のアルゴリズムを使って新しい材料設計を行い、将来の材料設計を見据えた計算アルゴリズム(量子アルゴリズムを含めて)を開発している。

研究のトピックス

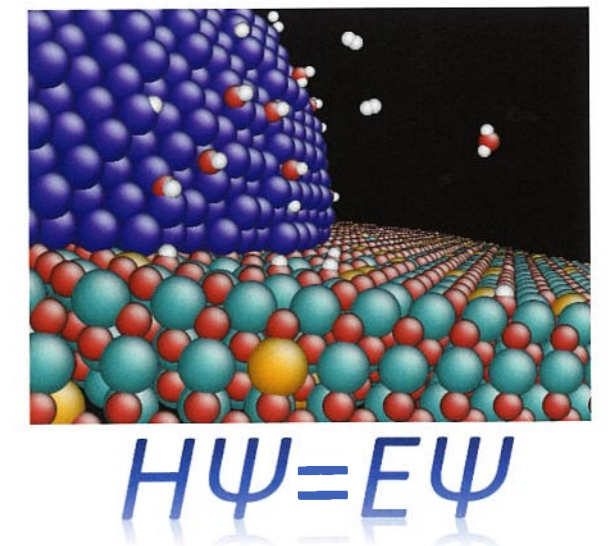
- 材料設計#1: 新材料: エレクトライド、水素化物、MAX 相など
- 材料設計#2: 高イオン電導体: 酸化物、水素化物など
- 材料設計#3: 触媒: エレクトライド、水素化物、酸化物など
- 材料設計#4: 分子エレクトロニクス: 単分子ダイ

研究装置

- Xeon マルチ-コアプロセッサ
- GPU アクセラレータ
- TSUBAME スーパーコンピュータシステム
- 想像力

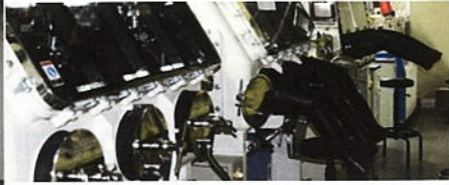
メッセージ

材料計算はあなたに多くの可能性を与えます。あなたが興味を持ったなら、私たちの研究室をお訪ねください。充実した時間をシェアしませんか。



フロアガイド

5F: 材料合成
(電気炉, グローブボックス, 単結晶育成, SPS など)



4F: 材料評価と触媒化学
(分光機器(IR, Raman, vis-UV, ESR, Ellipsometer, ESR), XRD, PPMS, SQUID-VSR)
(化学反応分析システム)



3F: 成膜および評価
(PLD, Sputtering, MBE, ARPES, XRD, AFM, XRF)



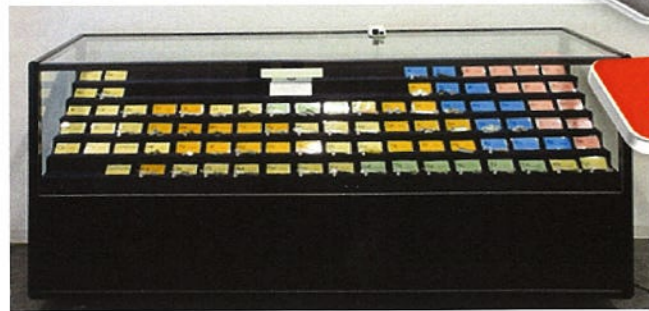
2F: 触媒およびディスプレイに関する企業共同研究



1F: アメニティー
(玄関、レクチャーホール、ロビー)

BF: 顕微鏡群
(STEM, EPMA, FE-SEM, FIB, STM)





東京工業大学元素戦略研究センター
Materials Research Center for Element Strategy
(MCES)

Tokyo Institute of Technology

センター事務局

226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町 4259 SE-6

電話：045-924-5843 FAX：045-924-5196

e-mail: ties@lucid.msl.titech.ac.jp

(2019年(令和元年)8月)