

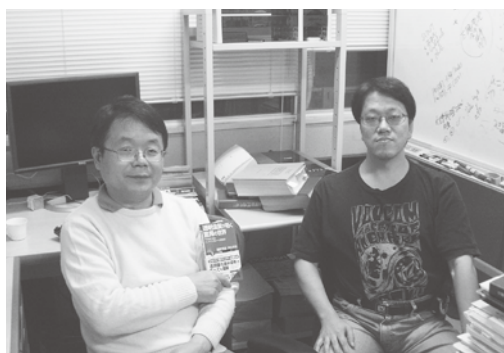


In Laboratory Now

研究室訪問 2

常識を覆す新材料

細野 研究室～フロンティア研究センター
神谷 研究室～応用セラミックス研究所



細野 秀雄 教授

神谷 利夫 准教授

私たち人類の身の周りには、人工的に作られたものを含めて、数え切れないほどの物質が存在している。しかし、その中で性質が明らかになっているものはあまり多くない。材料科学や材料工学と呼ばれる学問は、性質の明らかにされていない物質の中から、人類に有益な物質を見つけ出すことを目的としている。

今回、話を伺った細野・神谷研究室では、斬新な研究手法により、世界を驚かせる発見をいくつもしてきている。そのような発見のいきさつと、材料研究のこれからについて紹介しよう。



新しい材料の発見に向けて

材料工学における材料とは、金属やセラミックスなど人間の生活を支えている物質を指し、材料は金属材料と無機材料、有機材料に大きく分けられる。これらのうち、細野・神谷研究室で主に扱っている材料は無機材料に含まれるセラミックスという物質だ。セラミックスは主に酸化物から構成される固体であり、身近なものとしては、陶磁器やガラス、セメントなどがある。

長年、電気伝導性をもつセラミックスは見つかっていなかったため、セラミックスは絶縁体であると考えられていた。しかし、1954年に電気伝導性をもったセラミックスである酸化インジウム (In_2O_3) が発見された。また、1986年には銅酸化物系であるセラミックスの中から超伝導を示すものが見つかった。そのほかにも半導体であるセラミックスも発見され、現在ではセラミックスの研究が盛んに行われている。

さて、新しい材料を作るときには、多くの研究者はまず使用する元素を決めてから構造を変えていく。それに対して、細野・神谷研究室では物質の構造を決めてから使用する元素を決めているのだ(図1)。このように研究を進める背景には、

細野先生が提唱する「ユビキタス元素戦略」というものがある。これは希少金属でしか実現することができなかった機能を、ありふれた元素を使って実現しようとする考えである。材料に用いることができる元素は50種類程度しかないが、構造の種類はそれをはるかに上回る。先生は、元素の性質だけによらない材料の機能設計を目指して、構造に着目して研究を進めているのだ。

ここからは、多岐にわたる先生の研究のうち、鉄系高温超伝導物質と高性能な薄膜トランジスタ、そして電気の流れる透明なセメントについて紹介する。

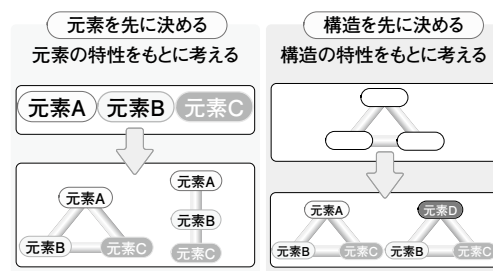


図1 新しい材料の探し方



偶然から生まれた超伝導物質

2006年、細野先生のグループは磁性元素を含む超伝導物質を発見し注目を浴びた。それまで、磁性元素を含む物質は超伝導を示すことはないと考えられていたからだ。細野先生も初めからこのような物質を見つけようとしていたわけではない。この発見は偶然によるものだったのだ。

研究の当初、細野先生は透明な半導体を作り出そうとしていたのだが、この研究中に興味深い構造を持つ半導体、酸化ランタンセレン化銅(LaCuSeO)を発見した。そこで、いったん透明な半導体を作ることをやめ、この構造を利用して磁性を持つ半導体を作ろうと研究の方針を転換した。その際に、まず細野先生は LaCuSeO を構成する元素を性質の近い他の元素に置き換え、その物質の性質を順次調べていった。

ここで、超伝導現象について説明しておこう。超伝導現象とは、一部の物質をある温度まで冷却すると起こる、電気抵抗がゼロになる現象だ。他にも、超伝導状態にある物質は、完全反磁性を示すことが知られている。この反磁性とは、外部から磁場をかけられたとき、それを打ち消すように表面に電気が流れる性質である。この性質自体はどの物質も持っているが、通常は非常に弱い。しかし、超伝導を示している際は、この性質が著しく強くなり、内部の磁場がゼロになる。これを完全反磁性という。また、超伝導現象が起き始める温度を超伝導の転移温度と呼ぶが、この転移温度は極低温であることが多い。

超伝導現象は、1911年に水銀(Hg)が4 Kで示すことが初めて発見されて以来、多くの物質で確認されている。2001年に超伝導現象を示すことが確認された二ホウ化マグネシウム(MgB_2)は、金属系の超伝導物質の中で最も高い39 Kという転移温度を持つ。また、銅酸化物系の超伝導物質の中には、高压条件下ではあるが、160 Kでも超伝導を示す物質が発見されている。

超伝導物質が発見されたのは酸化ランタンリン化鉄(LaOFeP)の性質を調べていた時である。温度を下げながらこの物質の磁性と電気伝導性を測定していると、4 K付近で抵抗がゼロになり、完全な反磁性状態が観測された。つまり、 LaOFeP が超伝導を示したのだ。

細野先生の発見以前、磁性元素を内部に含む物質は超伝導現象を起こさないと考えられていた。通常の物質では、電子スピンは図2左のようにばらばらな方向を向いているが、磁性元素の電子スピンは全て同じ向きであり、互いに束縛し合っているためである。スピンが束縛されていると超伝導は起こり得ないため、磁性元素を含む物質は超伝導を示さないと考えられていた。

では、磁性元素を含む物質が超伝導を示したのはなぜだろうか。酸化ランタンヒ化鉄(LaOFeAs)を例にとって説明しよう。

LaOFeAs は、電気が流れる FeAs 層と電気が流れない LaO 層が交互に積み重なった結晶構造をもつ層状化合物である(図2右)。純粋な

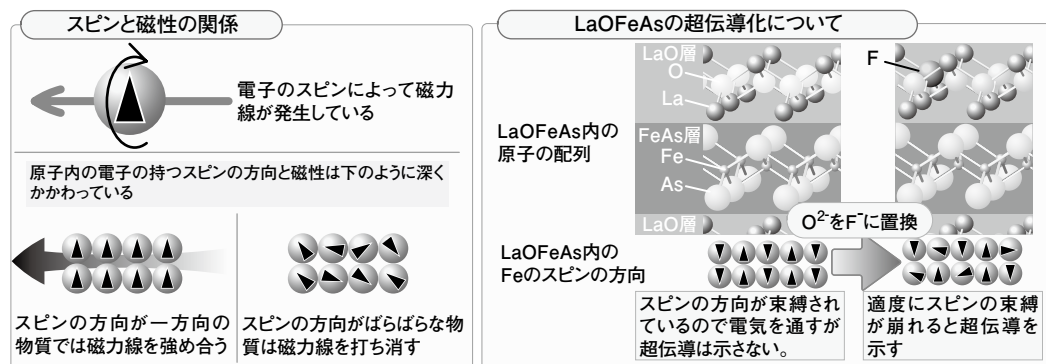


図2 超伝導とスピンの関係性

LaOFeAs では、図のようにスピンの束縛し合っており、このままでは温度を下げてでも超伝導を示さない。

細野先生のグループでは LaOFeAs 中の酸化物イオン (O^{2-}) の一部を、ドーピングによりフッ化物イオン (F^-) で置き換えた。ドーピングとは、適当な不純物を少量入れて物質中の原子の一部を置換することによって、人為的に物質中のキャリア (注1) を増やす操作のことである。LaOFeAs の場合、 F^- から電子が供与されることにより、Fe の電子スピンの束縛が崩れた。この結果、超伝導を示すことができる状態になったのだ。この発見は、Hg や MgB_2 といった既知の物質に加え、超伝導物質に利用できる物質の幅を大きく広げたという点で高い価値がある。

先に述べたように、転移温度は極低温であることが多いが、どんな物質がどの程度の転移温度を

示すかという理論は未だ確立されていない。そのため、超伝導物質の研究者は、自分の指針に従いながら手探りの状態で研究を進めている。

細野先生が最初に発見した鉄系超伝導物質である LaOFeP の転移温度は 4 K 程度でしかなかった。しかし、同じ鉄系の物質の研究を続けたところ、2008 年 2 月に転移温度が 26 K となる物質を発見し、4 月には高压下でその物質が 43 K という転移温度を示すことを見出した。この後にも、中国で 54K という転移温度を持つものまで発見されている。このように、2006 年の最初の発見以来、鉄系超伝導物質が示す転移温度の最高値は次々と更新されている。一方、銅酸化物系は 1993 年以降、金属系は 2001 年以降、転移温度の最高値が更新されていない。現在の最高値は、あまり高くないものの、このようなことから鉄系超伝導物質の研究は今後が期待されている。



低温で作れる高性能な薄膜トランジスタ

トランジスタとは、スイッチの働きをする半導体素子であり、電子機器の重要な部品として我々の生活を支えている。トランジスタのうち、その主要部である半導体層に薄膜の半導体を用いたものを薄膜トランジスタといい、液晶ディスプレイなどさまざまなところで用いられている。

薄膜トランジスタで代表的なものに、アモルファスシリコンを用いたものがある。アモルファスとは、結晶構造を持たず、原子が規則正しく並んでいない状態のことをいう。トランジスタの性能はその半導体層に流せる電流量やオン・オフの切り替え速度に左右されるため、アモルファスの薄膜を用いたものは、結晶構造の薄膜を用いたものに比べて電子が動きにくく、性能が劣る。しかし、大面積で均一な薄膜を作る際、アモルファスならば結晶構造に比べて低温で容易に作製できるという利点がある。

そこで先生は、アモルファスの薄膜を用いて、高性能なトランジスタを作ろうと考えた。アモルファス半導体の研究に用いられてきた物質を調べてみたところ、イオン結合性が高い物質について

はほとんど研究されていないことがわかった。そこで、先生はイオン結合性が高い物質を用いてアモルファスの研究を行った。

共有結合性の高い物質で作った従来のアモルファスが、半導体としての性能で劣っているのは、結合する方向性が強い、すなわち、結合に用いられる軌道の方向が決まっているためである (図3)。電子はこの軌道を通して移動するため、結晶構造では電子は任意の軌道を通して動くこと

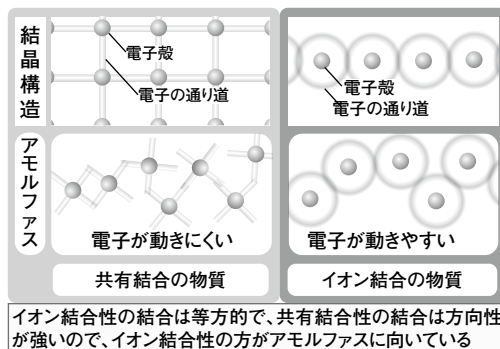


図3 イオン結合性と共有結合性

注1：キャリアとは電流の担い手のことであり、電子や正孔などがある。

ができるが、アモルファスでは原子の並びに規則性がないため電子は動きにくい。しかし、イオン結合性の高い物質では結合の方向性が弱く、等方的である。そのため結合を作る軌道が球形となり、方向にかかわらず結合を形成することができるのだ。これは、共有結合性の高い物質でできたアモルファスよりも、イオン結合性の高い物質でできたアモルファスのほうが、格段に電子が動きやすいことを意味している。先生はさらに、電子を動きやすくするため、結合に用いられている軌道が大きい物質を用いることを考えた。イオン結合性の高い酸化物では、ほとんどの場合、電子が移動に利用するのは金属イオンの s 軌道だ。もし、その金属の s 軌道の空間的広がりが大きければ、アモルファスでも球状の s 軌道同士が重なって電子がよく動けるのではないかと予測したのだ。

これらの考えをもとに、先生は酸化インジウム (In_2O_3)、酸化ガリウム (Ga_2O_3)、酸化亜鉛 (ZnO) からなる In-Ga-Zn-O という物質を用いて薄膜

トランジスタを作製した。このトランジスタの性能は、アモルファスシリコンを用いたものの 10 倍以上であった。

また、アモルファスシリコンは、高温で加工しなければ高い性能を示す薄膜が得られなかったが、In-Ga-Zn-O 系の材料は室温での加工で十分な性能が得られるため、熱に弱いプラスチックの基板上にこの薄膜トランジスタを作製することもできる。そのため、下敷きのように曲げられるディスプレイを作ることも可能になった。

さらに、この新しい薄膜トランジスタはアモルファスシリコンのものとは違い、素材自体が透明なので、鮮明度が格段に高い液晶や透明なディスプレイを作製することが可能である。他にも透明な CPU やメモリ等を作ることができれば、将来的には一枚の曲がる透明なプラスチック板がパソコンになるかもしれない。このように、新しい透明な薄膜トランジスタは、今までにない性質を持った機器を生み出す可能性を持っているのだ。



電気の流れるセメント

2002 年、細野・神谷研究室で電気の流れるセメントが作られた。それまでセメントは絶縁体の代表格と考えられていたため、電気の流れるセメントの発見は驚くべきものであった。先生が電気を流すことに成功したのは、セメントの中でもアルミナセメントを構成する物質の 1 つである C12A7 である。C12A7 とは、酸化カルシウムと酸化アルミニウムから成る $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ のことだ。この物質は、透明な絶縁体であるということとよく知られている。

細野先生が C12A7 に目をつけたのは、20 年以上前に、アルミナセメントを作るというテーマの学生実験を監督していた時のことである。先生は、この実験の過程でアルミナセメントを焼いてその色の変化を観た。どろどろに溶かした C12A7 は赤いが、冷やしていくと次第に黄色くなり、最終的には白くなった。このような色の変化は C12A7 だけではなく他の酸化物にも共通していることだが、通常酸化物は 200℃ 付近で白くなるのに対し、C12A7 は 200℃ 付近でも黄色かった。細野先生はこの性質に興味を覚え、研究対象にしようと考えた。

2002 年 3 月、先生は、乾燥した酸素を流しながら C12A7 を焼くと、大量の酸素マイナスイオン (O^-) が C12A7 中に安定に生成することを発見した。C12A7 は、図 4 のように、直径 4 nm 程度の球状のケージが連なった構造をしており、単位格子である 12 個のケージのうち 2 個のケージの中に酸化物イオン (O^{2-}) が閉じ込められている。C12A7 を乾燥した酸素を流しながら焼くと、この O^{2-} と乾燥した酸素が反応し、 O^- と超酸化物イオン (O_2^-) がケージ内に生成する。 O^- と O_2^- はともに酸化力が強く、特に O^- は白金を酸化してしまうほど強い酸化力を持つイオンである。 O^- は通常、反応性が高いために、安定した状態では存在することができない。しかし、この方法を用いることにより、 O^- が C12A7 のケージの中に閉じ込められ、室温で安定した状態で存在することができるようになった。

そこで、同様に C12A7 の持つケージ構造を利用することで、何か別の特別な物質を作れないかと考え、先生は C12A7 を用いてさまざまな研究を行った。そして、ある時 C12A7 に水素を流しながら焼いてみた。

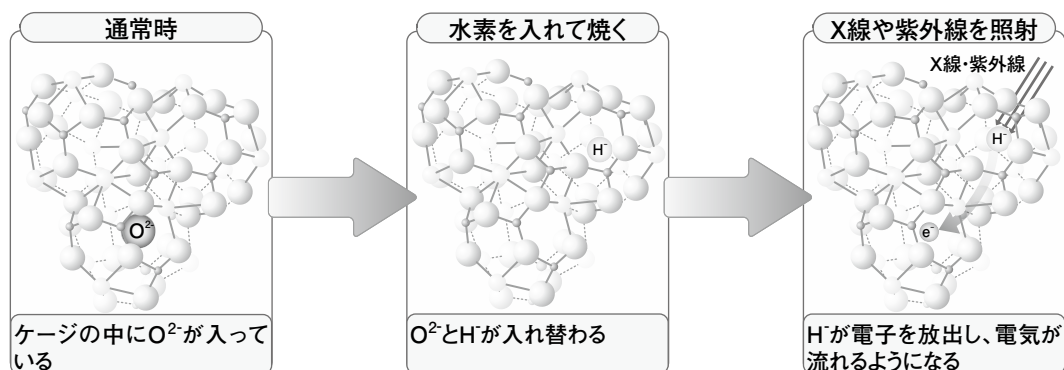


図4 C12A7で電気が流れた理由

こうして得ることのできたC12A7に対し、内部の分子やイオンの構造を調べるためにX線解析を行った。通常C12A7はX線を当てることによって黄色を帯びるが、水素を流して得られたC12A7にX線を当てたところ緑色を帯びた。そこで、このC12A7は他のものと大きく異なる特徴があるのではないかと考え、X線を当てたものに対してさらに吸収スペクトルの測定を行った。通常の測定では紫外線領域から可視領域までしか行わないが、当時博士研究員だった林克郎氏（現応用セラミックス研究所准教授）はさらに範囲を広げて赤外線領域まで測定した。その結果、このC12A7は赤外線をほとんど吸収することが判明したのだ。赤外線を吸収する物質は電気を流す傾向があるため、細野先生はこのC12A7についても電気を流すかどうかを調べたところ、確かに電気を流したのだ。

絶縁体であるはずのC12A7に電気が流れるようになった仕組みは以下の通りであると先生は考えている。水素を流してC12A7を焼くと、ケージ内の酸化物イオンが水素化物イオン（H⁻）に置き換えられる。このC12A7にX線を当てると、H⁻がX線のエネルギーを吸収する。すると、エネルギーを得たH⁻から電子が放出され、この電子はトンネル効果によりケージ間のポテンシャルの壁を通り抜けるので電気が流れるようになる。トンネル効果とは、量子力学の分野で粒子が本来ならば越えられないはずのポテンシャルの壁を通り抜ける現象である。またこの変化は、X線だけ

でなく、紫外線でも起こせることがわかった。

この電気の流れるC12A7を利用する方法も考えられている。例えば、新しい電子回路作りが挙げられる。水素を流して焼いたC12A7に、マスクと呼ばれる型を通して、電気の流したいところだけに紫外線を当てる（図5）。すると、C12A7を電子回路にすることができる。C12A7は透明で光を通すこともできるので、新たな電子機器作りへの応用が期待される。

今日では、C12A7の研究はさらに進んでいる。C12A7に電気が流れるようになったのは、H⁻から放出された電子によるものだった。そこで、先生は、O²⁻をH⁻ではなく直接電子で置き換えようと試み、その結果、光をあてずに金属のように電気がよく流れる状態にすることに成功した。さらに、2007年6月には、C12A7を超伝導状態にすることに成功した。絶縁体であったC12A7を電気がよく流れる状態に、そして極低温では超伝導物質にすることができたのである。C12A7の秘める幅広い可能性に、世界中が注目している。

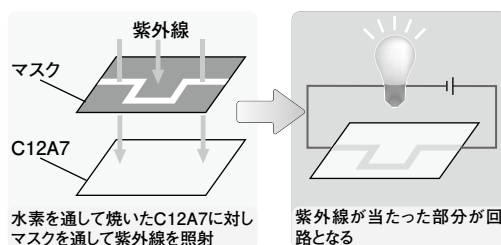


図5 C12A7で電子回路を作成

今回の取材で伺ったお話は大変興味深いものばかりでした。お忙しい中、度重なる取材に快く応

じて下さった細野先生と神谷先生に心より御礼を申し上げます。（小林 大斗）