「新物質科学と元素戦略」研究領域 領域活動・評価報告書
－平25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

※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13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/info666/shiryou4.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
・何故元素戦略か明確に説明できる
・テーマ自体のオリジナリティー
・裏打ちする研究業績とベースデータがある
・ジャンプが期待される人材（先の長い人）

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・外部評価者19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。

<table>
<tr><th>選　考</th><th>書類選考</th><th>面接選考</th><th colspan="4">採択数</th></tr>
<tr><td rowspan="2">対象数</td><td rowspan="2">228件</td><td rowspan="2">30件</td><td rowspan="2">12件</td><td rowspan="2">内訳</td><td>3年型</td><td>12件（1件）</td></tr>
<tr><td>5年型</td><td>0件（0件）</td></tr>
</table>

（ ）内は大挑戦型としての採択数。

※本領域においては、5年型、大挑戦型を公募しなかった。

備考:
1） 平成22年度採択課題のうち、以下は今年度事後評価対象としない。

・遠藤研究者
大挑戦型として採択され、期間延長審査の結果、2年間延長することが決まったため。

5. 研究実施期間
平成23年4月～平成26年3月（3年型）

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:
阿部研究者 1回、有田研究者 1回、上野研究者 1回、梅澤研究者 1回、遠藤研究者 1回、中村研究者 1回、一杉研究者 1回、水口研究者 1回、守谷研究者 2回、山田研究者 1回

7. 事後評価の手続き
研究者の研究報告書を基に、評価会（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26年 2月 評価会開催（第6回領域会議併催）
平成26年 3月 研究総括による事後評価
平成26年 3月 被評価者への結果通知と確認

8. 事後評価項目
（1）外部発表（論文、口頭発表等）、特許、研究を通じての新たな知見の取得等の研究成果の状況
（2）得られた研究成果の科学技術への貢献

9. 評価結果
本領域では、「物質科学でジャンプを狙う研究」か「元素戦略として明確な研究」を強く求めているが、総じて提案書に記載された目標のかなりの部分が達成されたと判断する。特に有田研究者の非 BCS タイプの超伝導臨界温度の第一原理計算による定量的評価の試みは、これぞ「さきがけ」という大志を抱いた挑戦的研究であり、世界を先導する成果を挙げつつある。もちろん、これから本丸に挑むところであり、一層の精進を期待したい。また、中村研究者は、シリコンウエハーから独自の技術でシリコンの結合量子ドットを自己組織的に形成し、アモルファス状態よりの低い熱伝導度を達成し、熱電素子の可能性を示した。今期の修了生の中で最も元素戦略の観点から明確な成果を挙げたと判断する。
一期生は予算成立の遅れから、例年よりも研究開始で5か月ほどの遅延が生じ、研究期間がその分だけ短くなってしまったのは残念であった。しかし修了生は、領域会議の他に有志が自主検討会を立ち上げ、領域内の多くの研究者とフランクに議論をし、コラボレーションを積極的に進めるべく努力をした。その効果は、一期生間に留まらず、領域内のメンバーにかなり広がりつつある。専門の異なる研究者同志が真に連携し、それが成果に繋げるのはそう容易なことではなく、時間を要する。今後も継続して成果に結び付けて頂きたい。さきがけの期間はこれで終了となったが、本当の成果はこれから数年後に結集すると思われる。引き続き研究に精進し、大輪の花を咲かせて欲しい。大いに期待している。

1. 阿部 英樹 研究者 「金属間化合物を活性点とする貴金属フリー排ガス清浄化触媒の開発」
目標に掲げた白金などの希少金属を使わない排ガス浄化触媒を生み出すことを、Ni3Nb という物質で実現した。そして、TEM（領域内の共同研究の成果）や放射光を用い、反応中にニッケルナノ細線とアモルファス酸化ニオブ（NbO_x: x ～ 5/2）から成るナノコンポジットが生成し、両者の協奏によって効率的に NO の分解反

応が促進されるという動作機構を明らかにした。また、この動作機構に基づき、熱力学的考察から、新たな触媒となりうる物質を得る設計方針を確立した。以上の成果から、本提案は初期の目的を達成したと評価される。実際の自動車の排ガス清浄触媒としての検討はこれからであり、多くの予期せぬ障害が生じることもあろうが、引き続きサイエンスをベースに困難を克服して頂くことを期待している。

2. 有田　亮太郎　研究者 「非バルク的環境を活用した次世代材料の理論設計」

ゼオライトを鋳型とした複雑なカーボンの電子状態をたった4つのパラメータで表現できることを示した研究は見事であった。しかし、それ以上に大きな進展があったのは2つの第一原理計算の方法論の開拓に成功したことである。すなわち、被バルク環境下の系を精密にかつ現実的時間で計算するための downfolding の手法を電子―格子系に適用できるようにしたこと、および、超伝導体の Tc を定量的に評価する SCDFT 理論を拡張し、強電場下のバンド絶縁体での超伝導化に適用できるようにしたことである。これによって、強誘電体や興味ある超伝導体への適用の道が開けるものと期待される。本領域は物性理論から物質科学の新しい領域を切り開くことを大きな目的の一つとしているが、本研究者の成果はそれに相応しいものであると高く評価される。

3. 上野　和紀　研究者 「希少元素を含まない新規超伝導体の電場誘起キャリアドーピング法による開発」

本研究者は、電気2重層トランジスタ（EDL）構造を用いて電界誘起で無機酸化物半導体の超伝導化を実現した研究のパイオニアである。このさきがけプロジェクトでは、層状の酸化物半導体を中心に EDL－TFT で新たな超伝導体の探索を行ったが、結果として残念ながら、新超伝導物質の発見には至らなかった。他の研究者による EDL－TFT で超伝導化を実現した報告は、他のドーピング手法で Tc の発現が既に報告されている物質に殆ど限定されている現状を鑑み、かつ、研究期間とマンパワーを考えるとやむを得ないと判断される。透明半導体である Ga_2O_3 と $CuAlO_2$ においては電界効果でほぼ金属状態を実現しており興味深い。超伝導化が生じるかどうかを今後できるだけ迅速に明らかにしてほしい。

4. 梅澤　直人　研究者 「ユビキタス元素を用いた高活性光触媒の開発」

酸化チタンを凌ぐ水分解活性をもつ新しい光触媒材料を、インバースマテリアルデザインで実現しようという目論見。当初は既知の光触媒材料の改良から始まり、実験に不慣れなため、研究の遂行に不安を憶えたが、NIMS 内の本領域のアドバイザー、メンバーの助言や共同研究により研究を進めるうちに、可視光に応答するための独自のアイディアが得られ、Sn_3O_4 でこれを実現した。また、$SrTiO_3$:Cr の可視光活性を増強させるための共ドーパントの選択の指針は、半導体の理論に精通している本研究者ならではのものといえよう。以上の成果により所期の目的はおおむね達成されたと判断される。今後も独自の基軸での研究の展開を期待している。

5. 小西　玄一　研究者 「新しい電子移動パラダイムに基づく有機触媒の創製」

色素増感太陽電池の心臓部に使われているルテニウムービピリジン錯体を、同等の光触媒効果のある有機化合物のみで実現しようという試み。弱いドナーとアクセプターを連結した共役π系物質が、長寿命の励起3重項と大きな酸化還元ポテンシャルをもつことに着目し、TOTF を骨格としてアプローチし、ある程度の成果を挙げた。しかしながら、実用的な小分子の活性化（水、二酸化炭素、窒素酸化物）までには至っていない。この点はもう少し物質設計に時間を費やしていれば、本研究者の力量をもってすれば違った展開が可能であったかもしれない。代って後半に注力した同上の有機触媒分子の有機合成(とりわけ医薬品)への展開は、金属イオンフリーなので、実用的観点からも新しい展開が期待できる。本研究者はこの領域で自主研究会を立ち上げ、分野の壁を越えた研究を積極的に推進したことは評価できる。このような試みが具体的成果に繋がるまでは時間を要するので、是非とも継続して新しい機軸を拓いてほしい。

6. 佐藤　和則　研究者 「ナノスピノダル分解による高効率太陽電池材料の設計」

スピノダル分解による相分離を利用した高効率太陽電池材料の設計を、計算によっておこなうのが目的。そのために、第一原理計算とモンテカルロシミュレーションを組み合わせた多階層連結シミュレーターを開発した。光励起で生じたキャリアの再結合確率が現状では定量的に計算できないため、残念ながらその計算結果をもって実験家を動かすまでには至らなかった。マルチスケールの計算のプログラムの作成にかなりの時間を要したが、出来上がったプログラムは、相分離をともなう他の材料物性の評価にも適用が可能であり、今後の展開を期待したい。

7. 中村　芳明　研究者 「ユビキタス元素を用いた高性能熱電変換ナノ材料の創成」
　本研究の目的は、多存元素を使って高効率の熱電特性の実現をすることであったが、極薄シリコン酸化膜を使って、シリコン基板上にエピ成長させた結合シリコンナノドットでそれをほぼ達成した。すなわち、3nm の量子ドットでは、熱伝導度がバルクシリコンの～1/200、極限と考えられていたアモルファスの値をも下回るレベルまで低下した。一方、キャリアの移動度は～1/3 にとどまり、結果として性能指数が大幅に増大した。結合量子ドットの熱伝導度の評価のために、2ω法という独自の手法を考案するなど、オリジナリティーの高い研究が展開された。これらの成果の知財化も終了したので、相応しいインパクトのあるジャーナルに早急に発表して頂きたい。

8. 一杉　太郎　研究者 「酸化物エレクトロニクスのパラダイムシフトを目指したアトムエンジニアリング」
　ペロブスカイト型3d遷移金属酸化物の最表面構造の原子配列の解明とそれに立脚したヘテロ構造形成による物性発現を狙った研究。自ら設計した世界トップクラスの STM-PLD 複合装置を駆使し、SrTiO3（100）の再構成された最表面構造の解明や、強磁性金属（La、Ca）MnO3の表面が再構成によって半導体化しており、これがデッドレーヤーの形成に繋がるなどの新しい知見を見出している。また、再構成された STO 表面上にヘテロ構造を形成する際、初期に大きな表面構造変化が生じることを明らかにしている。未だ、明確な物性制御まで至っていないが、この3年間で提案した大きなスケールの研究の基礎固めが終わったと思われる。かなりレベルの高いジャーナルに論文が掲載されはじめ、本格的な収穫期に入りつつある。是非とも大輪の花を咲かせてもらいたい。

9. 水口　将輝　研究者 「ナノ自己組織化を用いたスピン注入型超高効率熱電素子の開発」
　ナノサイズでありふれた磁性材料を組み合わせ、オリジナルな熱電素子を生み出すことが目的。具体的には FePt エピタキシャル薄膜を作製し、異常ネルンスト効果の測定を行った。その結果、磁気異方性が小さい試料の方が異常ネルンスト効果の大きさが大きいことを見出している。特に高温領域ではスピン波が励起され、スピン流が異常ネルンスト効果に寄与していることを示唆する結果となっている。これらの知見は、異常ネルンスト効果に基づく、高効率な熱電素子の可能性に繋がるものと評価される。今後は、デバイス構造の最適化だけでなく、キーとなるより効果の大きな物質の探索に注力することで、性能的にもインパクトのある仕事に仕上げて頂きたい。

10. 守谷　誠　　研究者 「イオン伝導パスを有する分子結晶電解質の創製」
　二次電池用の革新的な固体電解質を、構造多様性に富む有機系の分子性結晶や柔粘性結晶という結晶質材料を用いて実現することを目的とした研究。当初のストリーを検討する過程で、新しいタイプの複合電解質が、高いイオン導電率を持つ固体と同様のハンドリングが可能という利点を併せ持つことを見出したことは興味深い。室温付近でかなり高いナトリウムイオン伝導度を示す物質も見出しているので、特性を維持できる温度範囲の拡大なども課題の解決とともにより優れた伝導特性をもつこのタイプの電解質を見出して欲しい

11. 山田　幾也　研究者 「新規異常高原子価物質における革新的機能の開発」
　異常高原子価の鉄と銅を含むペロブスカイト酸化物 $ACu_3Fe_4O1_2$ (A:2 価のアルカリ土類金属イオンまたは 3 価の希土類金属イオン)を超高圧合成法により合成に成功した。そしてそれらの中で負の熱膨張を示す物質を見出し、温度範囲・膨張係数を制御することに成功した。また、その物性が温度による原子価の変化に起因することを実験的に明らかにした。これらはよくまとまった成果となっており評価できる。やや残念なことは、時間とマンパワーの制約からか物性の検討が熱膨張だけにとどまってしまったことである。本研究者にはそのポテンシャルの高さから、今後のジャンプを期待したい。

10.　評価者
　研究総括　細野　秀雄　東京工業大学フロンティア研究センター／応用セラミックス研究所・教授

　領域アドバイザー（五十音順。所属、役職は平成 25 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
　　北川　宏＊1　京都大学大学院理学系研究科・教授
　　佐々木　高義　物質・材料研究機構国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・フェロー
　　瀬戸山　亨　　三菱化学株式会社　フェロー

（株）三菱化学科学技術研究センター合成技術研究所／無機系機能材料研究所　所長
田中　勝久＊2　京都大学大学院工学研究科・教授
田中　健＊3　　東京農工大学大学院工学研究院・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　　文部科学省元素戦略プロジェクトプログラムオフィサー
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
若井　史博＊4　東京工業大学応用セラミックス研究所・教授
＊1 平成 22 年 10 月～平成 23 年 11 月まで参画
＊2 平 24 年1月から参画
＊3 平 24 年12 月から参画
＊4 平 25 年 2 月から参画

（参考）
件数はいずれも、平成26年3月末現在。

（1）外部発表件数

	国　内	国　際	計
論　文	12	107	119
口　頭	100	95	195
その他	2	0	2
合　計	114	202	316

（2）特許出願件数

国　内	国　際	計
12	1	13

（3）受賞等
・阿部　英樹
無し
・有田　亮太郎
文部科学大臣表彰若手科学者賞（H24.4）
・上野　和紀
第 21 回トーキン科学技術財団研究奨励賞（H23.6）
・梅澤　直人
無し
・小西　玄一
無し
・佐藤　和則
無し
・中村　芳明
第二回大阪大学総長奨励賞（H25.8）
・一杉　太郎
ゴットフリード・ワグネル賞　（H25.6）

・水口　将輝
船井情報科学振興財団,“平成 23 年度 船井学術賞”,(H24.4)
日本磁気学会,“平成 24 年度 論文賞”(H24.10)
インテリジェント・コスモス学術振興財団,“第 12 回 インテリジェント・コスモス奨励賞”(H25.5)
本多記念会,“第 34 回 本多記念研究奨励賞”(H25.5)
・守谷　誠
無し
・山田　幾也
2012 年度日本高圧力学会奨励賞(H24.11)
第 68 回日本セラミックス協会進歩賞(H25.11)

(4)招待講演
国際　52件
国内　31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 25 年 3 月末現在） （応募時所属）	研究費 （百万円）
阿部　英樹 （　兼任　）	金属間化合物を活性点とする貴金属フリー排ガス清浄化触媒の開発 （物質・材料研究機構半導体材料センター）	物質・材料研究機構半導体材料センター　主任研究員 （　同上　）	34
有田　亮太郎 （　兼任　）	非バルク的環境を活用した次世代材料の理論設計 （東京大学大学院工学系研究科）	東京大学大学院工学系研究科・准教授 （同上）	40
上野　和紀 （　兼任　）	希少元素を含まない新規超伝導体の電場誘起キャリアドーピング法による開発 （東京大学総合文化研究科）	東京大学総合文化研究科・准教授 （東北大学原子分子材料科学高等研究機構・助教）	38
梅澤　直人 （　兼任　）	ユビキタス元素を用いた高活性光触媒の開発 （質・材料研究機構環境エネルギー材料部門）	物質・材料研究機構半導体材料センター　主任研究員 （同上　光触媒材料センター　主任研究員	39
小西　玄一 （　兼任　）	新しい電子移動パラダイムに基づく有機触媒の創製 （東京工業大学大学院工学研究科）	東京工業大学大学院工学研究科・准教授 （　同　上　）	38
佐藤　和則 （　兼任　）	ナノスピノダル分解による高効率太陽電池材料の設計 （大阪大学大学院工学研究科）	大阪大学大学院工学研究科・准教授 （大阪大学基礎工学研究科・特任准教授）	15
中村　芳明 （　兼任　）	ユビキタス元素を用いた高性能熱電変換ナノ材料の創成 （大阪大学基礎工学研究科）	大阪大学大学院基礎工学研究科・准教授 （　同上　）	40
一杉　太郎 （　兼任　）	酸化物エレクトロニクスのパラダイムシフトを目指したアトムエンジニアリング （東北大学原子分子材料科学高等研究機構）	東北大学原子分子材料科学高等研究機構・准教授 （　同上　）	38
水口　将輝 （　兼任　）	ナノ自己組織化を用いたスピン注入型超高効率熱電素子の開発 （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　）	40
守谷　誠 （　兼任　）	イオン伝導パスを有する分子結晶電解質の創製 （名古屋大学エコトピア科学研究所）	名古屋大学エコトピア科学研究所・助教 （　同上　）	39
山田　幾也 （　兼任　）	新規異常高原子価物質における革新的機能の開発 （大阪府立大学 21 世紀科学研究機構）	大阪府立大学 21 世紀科学研究機構・講師 （愛媛大学大学院理工学研究科・助教）	40

研　究　報　告　書

「金属間化合物を活性点とする貴金属フリー排ガス清浄化触媒の開発」

研究タイプ:通常型
研究期間:平成 23 年 4 月～平成 26 年 3 月
研 究 者 :阿部　英樹

1.　研究のねらい

白金（Pt）を代表とする貴金属は、触媒材料や医療材料として社会生活に欠かせない材料であると同時に、鉱物資源の偏在性が高く産出量が低い希少金属（レアメタル）のひとつでもある。現在、貴金属需要の過半は自動車排気ガス清浄化触媒（排ガス触媒）に占められている。将来的に起こりうる貴金属資源供給の不安定化を見据え、従来の貴金属系排ガス触媒と同等以上の活性を備え、しかも貴金属を一切使用しない「貴金属フリー排ガス触媒」の実現が喫緊の課題となっている。

本研究は、貴金属以外の安価な遷移金属と第２元素から成る金属間化合物を活物質とする「貴金属フリー排ガス触媒」の開発に挑む。第１に、網羅的な物質探索を展開し、貴金属と同等以上の排ガス清浄化活性を備えた新規触媒化合物を探し出す。第２に、表面科学・材料科学・理論科学との連携によって、新規触媒化合物における触媒活性発現機構を解明する。本研究の成果によって、排ガス清浄化技術における貴金属使用量の大幅削減が可能になる（元素戦略）と同時に、表面ナノ組織制御による触媒材料設計を中核とする新たな研究領域が切り拓かれる（新物質科学）。

2.　研究成果

（１）概要

最も高い生体・環境毒性を示す排ガス成分のひとつ：一酸化窒素（NO）の清浄化反応（$NO + CO \rightarrow 1/2\ N_2 + CO_2$）を対象として、ニッケル基金属間化合物（$NiT_x$:$T$= 貴金属以外の遷移金属、またはメタロイド）の触媒活性を網羅的に調べた結果、ニッケルとニオブから成る金属間化合物：Ni_3Nb が、白金（Pt）を上回る触媒活性を発揮することを発見した（図１）。触媒材料の表面ナノ構造を詳細に調べた結果、反応雰囲気中の Ni_3Nb 触媒表面には、ナノ細線状のニッケルとアモルファス状のニオブ酸化物から成る特殊なナノコンポジット相が自発的に形成されることが明らかになった（項目２－（２）を参照のこと）。Ni_3Nb 触媒は、触媒表面のナノコンポジット相が NO 分子を窒素分子（N_2）へ高効率転換するおかげで、貴金属元素を一切含有しないにもかかわらず、貴金属を超える優れた排ガス清浄化活性を発揮する。さらに、Ni_3Nb 触媒は、200 時間以上にわたり安定して NO ガスを清浄化する（図２）など、実用排ガス清浄化触媒活物質として優れた能力を備えていることから、排ガス清浄化技術における貴金属消費量の削減に大きく貢献するものと期待される。

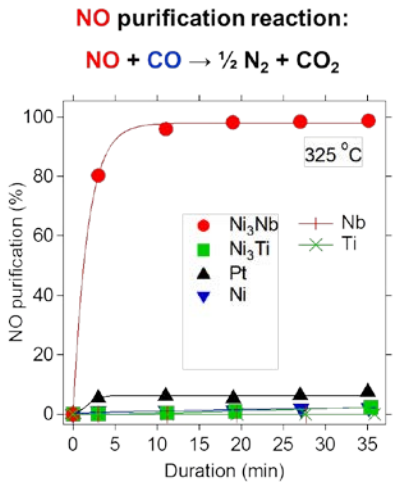


図１　Ni_3Nb 触媒の NO 清浄化活性。

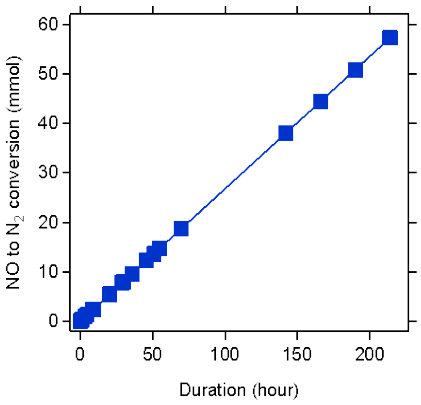
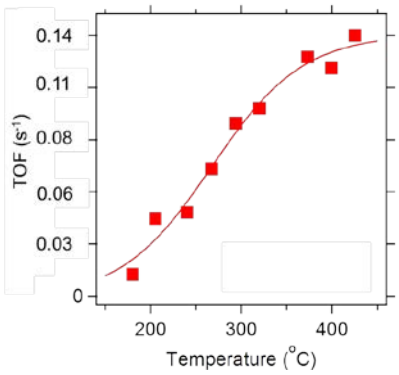


図２　Ni_3Nb 触媒による NO 清浄化。

（2）詳細



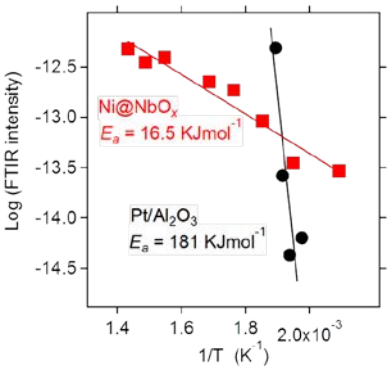
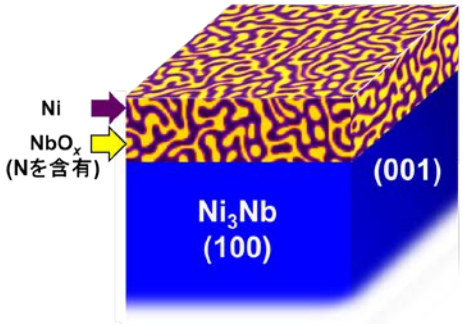


図３　NO 清浄化反応に対する Ni_3Nb 触媒の TOF（左）および活性化エネルギー（右）。

CO 化学吸着法による活性点密度測定結果と、異なった温度における NO 清浄化触媒活性測定結果を基に、反応回転数（Turnover Frequency：TOF）および活性化エネルギーを算出した結果、Ni_3Nb 触媒は貴金属系触媒と同等以上の TOF（400 ℃において 0.14（s^{-1}）：図３左）に加え、Pt と比較して 10 分の 1 以下という極めて低い活性化エネルギー（E_a）を備えていることが明らかになった（図３右）。



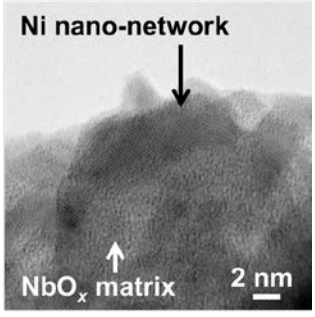


図４　Ni_3Nb 触媒表面に形成されるナノコンポジット相の模式図（左）および透過電子顕微鏡像（右）。

Ni_3Nb 触媒は、従来の貴金属系排ガス触媒とは全く異なる独自のメカニズムによって NO 清浄化触媒特性を発現する。透過電子顕微鏡観察の結果、NO 清浄化反応雰囲気中の Ni_3Nb 触媒表面には、3 次元網目状の Ni ナノ細線（線幅 ～ 2 nm)とアモルファス状の酸化ニオブ（NbO_x：x ～ 5/2）マトリックスとから成るナノコンポジット相が自発的に形成されることが明らかになった（図４）。

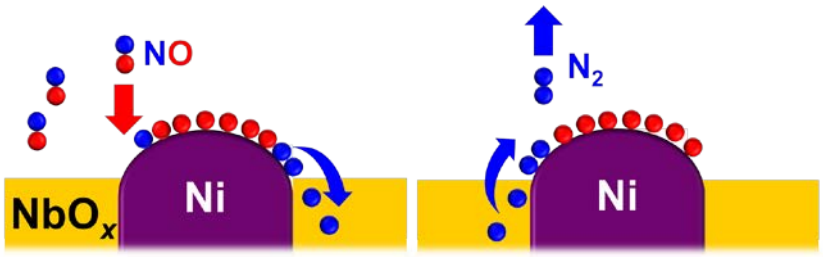


図５ Ni_3Nb 触媒表面における NO 清浄化メカニズム。

ナノコンポジット相表面における NO 分子の吸着・昇温脱離過程を X 線光電子分光法で追跡した結果、NO 分子は NbO_x マトリックス表面に露頭した Ni ナノ細線の表面に吸着した後、100 ℃以下の温度領域で原子状の窒素と酸素に解離すること、窒素原子は 100 ℃～300 ℃の温度領域で Ni 表面からスピルオーバーし、NbO_x マトリックス内に拡散すること（図５左)、さらに、NbO_x マトリックス中に拡散した窒素は 300 ℃以上の温度領域で Ni ナノ細線表面に析出し、最終的に窒素分子として脱離する（図５右）ことが明らかになった。

ニッケルなどの遷移金属は、排ガス雰囲気中の反応分子（NO、CO、O_2 など）の表面吸着による触媒被毒を受けやすいため、貴金属に比べて排ガス清浄化触媒活性に乏しい。一方 Ni_3Nb 触媒は、Ni ナノ細線表面と NbO_x マトリックスが界面で原子をやり取りしながら協働的に働く結果、触媒被毒を抑制し、優れた排ガス清浄化活性を発揮することができる。

3. 今後の展開

今後本研究は、Ni_3Nb 触媒の社会実装に向けた応用科学的研究、ならびに、Ni_3Nb 触媒を超える排ガス清浄化特性を持つ新物質の探索研究へと展開する予定である。応用科学的研究においては、自動車メーカーとの連携により、Ni_3Nb 触媒の自動車実装技術の確立を目指す。具体的には、実際の自動車排ガスを用いた耐久試験・特性評価を行い、その結果をフィードバックすることにより、材料特性の向上を図る。新物質探索研究においては、Ni_3Nb 触媒において明らかにされた触媒活性発現メカニズムを踏まえ、Ni_3Nb 触媒と同様のナノコンポジット相（金属ナノ細線/金属酸化物マトリックス）を反応雰囲気下において自発的に生成すると予想される元素の組み合わせを重点的・網羅的に探る。さきがけ研究を通して構築された表面科学・顕微科学・理論科学との連携を駆使し、新規触媒材料の触媒活性発現メカニズムを解明、最終的には、表面ナノ組織制御による触媒材料設計を中核とする新たな研究領域の開拓・確立を目指す。

4. 評価

（1）自己評価

貴金属フリー排ガス触媒活物質の開発を目標に掲げた3年間のさきがけ研究の結果、貴金

属を一切含まず、しかもPtを超えたNO清浄化活性を発揮する新物質:Ni_3Nbを発見、元素戦略課題に応えた。さらに、さきがけ研究者との連携により、Ni_3Nb 触媒における触媒活性が従来の貴金属系触媒材料と全く異なる新規なメカニズム(金属ナノ細線・金属酸化物ナノコンポジットによる協同的 NO 清浄化:項目2を参照のこと)に基づくものであることを解明、表面ナノ組織制御による触媒材料設計という新たな研究領域へ切り込むことに成功した。

(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)。

目標に掲げた白金などの希少金属を使わない排ガス浄化触媒を生み出すことを、Ni3Nb という物質で実現した。そして、TEM(領域内の共同研究の成果)や放射光を用い、反応中にニッケルナノ細線とアモルファス酸化ニオブ(NbO_x:x ～ 5/2)から成るナノコンポジットが生成し、両者の協奏によって効率的にNOの分解反応が促進されるという動作機構を明らかにした。また、この動作機構に基づき、熱力学的考察から、新たな触媒となりうる物質を得る設計方針を確立した。以上の成果から、本提案は初期の目的を達成したと評価される。実際の自動車の排ガス清浄触媒としての検討はこれからであり、多くの予期せぬ障害が生じることもあろうが、引き続きサイエンスをベースに困難を克服して頂くことを期待している。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. F. M. Auxilia, S. Ishihara*, S. Mandal, T. Tanabe, G. Saravanan, G. V. Ramesh, N. Umezawa, T. Hara, Y. Xu, S. Hishita, Y. Yamauchi, A. Dakshanamoorthy, P. Hill, K. Ariga* and H. Abe*, "Low-temperature Remediation of NO Catalyzed by Interleaved CuO Nanoplates", *Adv. Mat.*, accepted for publication.
2. M. Manikandan, T. Tanabe, P. Li, S. Ueda, G. V. Ramesh, R. Kodiyath, J. Wang, T. Hara, A. Dakshanamoorthy, S. Ishihara, K. Ariga, J. Ye, N. Umezawa* and H. Abe*, "Photocatalytic Water Splitting under Visible Light by Mixed-valence Sn_3O_4", *ACS Appl. Mater. Interfaces,* accepted for publication.
2. G.V.Ramesh*, R.Kodiyath, T.Tanabe, M.Manikandan, T.Fujita, F.Matsumoto, S.Ishihara, S.Ueda, Y.Yamashita, K.Ariga and Hideki Abe*, "$NbPt_3$ Intermetallic Nanoparticles: Highly Stable and CO Tolerant Electrocatalyst for Fuel Oxidation", *ChemElectroChem,* to appear online on 4/14/2014.
4. G. Saravanan*, T. Hara, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi and Hideki Abe*, "Post-synthesis Dispersion of Metal Nanoparticles by Poly(amidoamine) Dendrimers: Size-selective Inclusion, Water Solubilization", *Chem. Comm. 2012*, **48**, 7441-7443.

(2)特許出願

研究期間累積件数:7件

1.

発　明　者: 阿部英樹 他
発明の名称: 排ガス浄化触媒およびその製造方法
出　願　人: 物質・材料研究機構/トヨタ自動車
出　願　日: 2011/9/26
出 願 番 号: 2011-209600
2.
発　明　者: 阿部英樹 他
発明の名称: ナノ粒子包摂デンドリマー集積電極触媒及びその製造方法
出　願　人: 物質・材料研究機構
出　願　日: 2012/4/11
出 願 番 号: 2012-090413
3.
発　明　者: 阿部英樹 他
発明の名称: ナノ単結晶板材集積触媒及びその製造方法
出　願　人: 物質・材料研究機構
出　願　日: 2012/5/21
出 願 番 号: 2012-115599
4.
発　明　者: 阿部英樹 他
発明の名称: 非水溶媒中の無電解めっき方法
出　願　人: 物質・材料研究機構
出　願　日: 2012/5/21
出 願 番 号: 2012-115600

（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）
主要学会発表:
資源・素材関係学協会合同秋季大会 2012/9/11
IUMRS-ICAM2013 International Conference on Advanced Materials 2013/9/22

プレスリリース:
“燃料電池電極触媒活性 15 倍向上:金属ナノ粒子可溶化技術の開発に成功”
2012/4/23.

研　究　報　告　書

「非バルク的環境を活用した次世代材料の理論設計」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成23年4月～平成26年3月
研 究 者：　有田　亮太郎

1.　研究のねらい

革新的次世代デバイスを実現するために、「非バルク的環境」と「クラーク数上位（ユビキタス）元素」をキーワードに、新しい理論手法の開発も視野にいれつつ、非経験的理論設計を行う。

「非バルク的環境」とは、3 次元的に一様等方でない、物質の表面や異なる物質同士の界面といった環境を指す。ナノスケールでの挙動が鍵となる次世代材料では、電子のバルクにおける振る舞いよりも非等方的特殊環境下における振る舞いが重要となる。一方、一般に非バルク的環境ではバルクの物性とは全く異なる興味深い物性が現れ得ることが知られている。絶縁体と絶縁体の界面で金属状態が実現する現象などはそのよい例である。本プロジェクトでは非バルク的環境下における、次世代材料の開発につながる第一原理的研究を行う。

実際の設計にあたっては、環境負荷の少ない新材料の実現を目標として、できるだけクラーク数が上位の元素からなる系を優先して検討する。計算は、概念先行型の机上の空論にならないように個々の物質の個性を忠実に反映した現実的なものを目指し、すべて第一原理計算を基礎におく。

超伝導については、その転移温度の定量評価に焦点をあて、計算方法として超伝導密度汎関数理論(SCDFT)を採用する。SCDFT は、これまで比較的単純な金属にのみ適用されてきたが、強電場下のバンド絶縁体など特殊環境下の物質への適用には標準的な従来型超伝導体に対する仮定が成立しないため、様々な限界がある。そこで、より広範な超伝導物質設計を可能にするため、SCDFT の適用範囲の拡充を念頭においた方法論開発も行う。

非バルク的環境下にある系は、一般に計算規模が大きくなり、精密な解析を直接行うことが困難なことが多い。このため、フェルミ面近傍の電子およびそれと結合する格子の自由度を正確に表現する有効模型を第一原理的に導出し(downfolding)、解析するアプローチが有効である。これまで電子の自由度に関する downfolding 法は多く開発されてきたが、格子の自由度は無視されてきた。格子の自由度も重要になる誘電体や熱電材料などの開発を念頭に置き、電子格子結合系の downfolding 法の開発も行う。

2.　研究成果

（1）概要

クラーク数上位の元素の組み合わせから通常期待されない物性の実現の可能性を検討した。ゼオライトやエレクトライドといった系は、数十の原子がユニットセルを構成し、この単位を一つの大きな超原子と見なせる。この超原子の電子状態を制御することで特異な機能を付与するという設計指針のもと、ゼオライトを鋳型にした炭素のネットワークについて考察した。この系はユニットセルに 360 個の原子を含むが、低エネルギーの電子状態はわずか 4 つのパラメーターを含む強束縛近似で正確に記述できること、特異な電気磁気効果が期待できること

を示した。(文献 1)

超伝導体の物質設計のための基礎基盤技術として超伝導密度汎関数理論(SCDFT)の方法論開発を行った。SCDFT は DFT の拡張のひとつで、正常密度の他に異常密度を考慮する。これまでアルミニウムやニオブ、鉛といった従来型超伝導体の超伝導転移温度を 1K の精度で再現することに成功しているが、その適用範囲は狭く限定されていた。一方、本さきがけ領域では、バンド絶縁体に強い電場をかけ、少量の電荷を注入することによって比較的高い転移温度の超伝導転移が実現されている。このような特殊環境下にある系では、従来の枠組みで仮定されていた条件が成立しない。例えば、電子密度が希薄であるとフェルミエネルギーのエネルギースケールが小さくなり、誘電関数に特徴的な周波数依存性があらわれる。この動的構造によって超伝導転移温度が増大することが知られているが(プラズモン機構)、このような効果は従来の枠組みでは取り扱えない。そこで従来の方法論を拡張することで SCDFT の適用範囲を広げることに成功した。(文献 2,3,4)

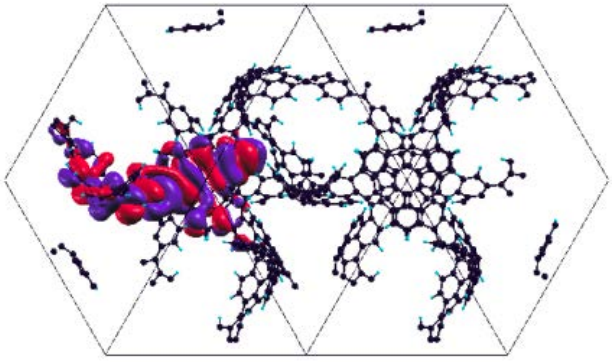
非バルク的環境下にある系は、一般に計算規模が大きくなり、物理量の精密な解析を直接行うことが困難なことが多い。そこで低エネルギー電子の自由度を第一原理的に抽出し有効模型を構築するアプローチ(downfolding 法)の開発が進められている。しかしながら、格子の自由度は無視されてきたため、電子格子結合系の精密な取り扱いが満足に進められていない。これは格子の自由度が重要な誘電体や熱電材料の設計などの際に深刻な問題となる。そこで、格子の自由度に対する downfolding 法の開発を行った。ベンチマークとして鉄系超伝導体を解析し、電子格子結合が軌道揺らぎ媒介超伝導に与える影響を調べた。(文献 5)

(2)詳細

研究テーマ A「軽元素物質の電気磁気効果の設計」

物質の磁気的性質、電気的性質をそれぞれ電場、磁場で制御するためには、通常、電子の軌道運動の自由度とスピンの自由度を結合するスピン軌道相互作用が重要な役割を果たす。このスピン軌道相互作用は相対論効果によってもたらされるため、特異な電気磁気効果をもつ物質の合成を軽元素だけで行うことは一般に非常に難しい。

しかしながら、軽元素のみからでも特殊なユニットセルを3次元的に適切に配列することで特異な電子状態を作り、興味深い電気磁気効果を発現させる可能性がある。この可能性を、ダイヤモンド、グラフェン、ナノチューブ、フラーレンなど多彩な構造を持つ炭素原子を材料に考察することは興味深い。



そこでゼオライト鋳型炭素(右図)についてその電子状態を第一原理計算によって調べた。この系では8つの $C_{36}H_9$ がユニットセル中でダイヤモンド格子を構成している。ユニットセルに 360 個の原子が含まれるため、バンド構造はきわめて複雑であるが、この系は各サイトに 3 つの p 軌道(そのうち一つを赤と青で

位相を表現して図に示す)をもつ超原子からなる超結晶と見なせることがわかった。GaAs などの通常の物質との違いは、軌道角運動量がゼロの状態と有限で chiral な状態にレベル差があること、フェルミ面近傍の状態は chiral な状態のみから構成されること、である。この系には反転対称性がないので、電場によって二つの chiral な状態の population に差をつけることによって current 誘起軌道磁性を実現させる可能性が期待できる。

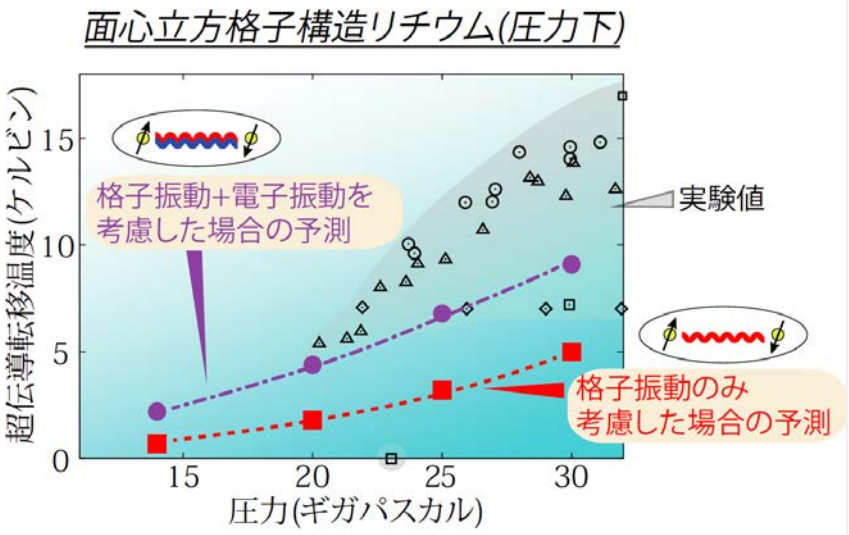
研究テーマ B「超伝導体物質設計基盤技術の確立」

超伝導体を特徴づける物理量の中でもっとも注目される物理量の一つは転移温度である。しかしながら、その定量評価は一般に非常に困難で、実際の理論研究においては避けられることが多い。一方で新奇超伝導体、特に高温超伝導体を理論的に設計することを目指すならば転移温度を非経験的に見積もる理論手法を確立しなければならない。

この問題について、10 年ほど前に超伝導密度汎関数理論(SCDFT)の定式化がなされ、アルミニウムや鉛やニオブといった従来型超伝導体の転移温度が 1K の精度で再現できることが示された。この SCDFT の適用範囲を標準的な従来型超伝導体から非従来型超伝導体へと広げていくことは新奇高温超伝導体の設計につながりえる魅力的な挑戦的課題といえる。しかしながら、2000 年代半ばから SCDFT の方法論開発の進展は滞り、その適用範囲も狭く限られたものにとどまっていた。

そこで、非従来型超伝導体に対する SCDFT の開発の第一歩として、フォノン媒介の電子間引力だけでなく、電荷揺らぎ媒介の引力を記述する方法論の構築を行った。この機構(プラズモン機構)は、フェルミエネルギーのエネルギースケールが小さくなり、誘電関数に特徴的な周波数依存性が低エネルギー領域に現れるときに重要になる。本さきがけ領域で研究されている、電場によってバンド絶縁体に電荷を薄くドープしたときに実現する超伝導などにおいてこの機構が重要となる。

この方法論の最初の適用として、圧力下のリチウムの超伝導を扱った。リチウムは常圧下では 1mK より低い転移温度をもつが、圧力下で転移温度が 20K 近くに上昇する。電子状態が比較的単純で、電子密度が低く、新手法のベンチマークとして最適な系である。



従来の方法論ではこの転移温度の圧力依存性が再現されなかったが、新しい手法では実験値との一致が格段に向上した(右図)。

この結果をうけて、母物質がバンド絶縁体である層状窒化物超伝導体などにも適用が進められ、実験値との一致の向上が得られた。

研究テーマ C「電子格子結合系の強相関第一原理計算基盤技術の確立」

非バルク的環境下にある系は、一般に計算規模が大きくなり、物理量の精密な解析を直接行うことが困難なことが多い。そこで低エネルギー電子の自由度を第一原理的に抽出し有効模型を構築するアプローチ(downfolding 法)の開発が進められてきた。しかしながら、格子の自由度は無視されてきたため、電子格子結合系の精密な取り扱いが満足に進められていない。これは格子の自由度が重要になる誘電体や熱電材料の設計などの際に深刻な問題となる。そこで、格子の自由度に対する downfolding 法の開発を行った。

格子の振動スペクトルや電子格子相互作用の大きさを見積もる方法として、密度汎関数摂動論と呼ばれる方法がある。この手法は、密度汎関数理論において物理量が基底状態の電子密度の汎関数でかけているため、原子の移動に対する電子密度の応答がわかれば格子振動スペクトルや電子格子相互作用の情報が計算できるというアイデアに基づく。しかしながら、この手法で有効模型を構築すると低エネルギー電子による遮蔽効果を二重にカウントしてしまうという問題がある。そこで密度の応答から低エネルギー電子の寄与を適切に取り除く方法(制限密度汎関数摂動論)を考案した。

さらに新しく開発した手法を鉄系超伝導体に適用した。鉄系超伝導体では、電子格子相互作用が軌道揺らぎ媒介超伝導を誘起するという理論的提案がなされ、注目されている。しかしながら、電子格子相互作用の非経験的見積もりがなかったため、このシナリオの妥当性が検証できなかった。新手法による解析の結果、電子格子相互作用は軌道揺らぎ媒介超伝導を誘起することはないということが明らかになり、鉄系超伝導体の発現機構の理解に重要な進歩をもたらした。

3. 今後の展開

本プロジェクトでは物質設計に関わる基礎基盤技術の開発が重点的に進められた。

電荷揺らぎが重要となる超伝導体に対する超伝導密度汎関数理論の開発については、いくつかの化合物については実験値を非常によく再現する結果が得られており、今後幅広い応用を計画している。$SrTiO_3$ や MoS_2 など電界誘起超伝導が観測されている系はもちろん、トポロジカル絶縁体など基礎理学の観点からも興味が持たれている系への応用はこの分野に大きなインパクトを与えるものと考えている。非従来型超伝導発現機構については電荷揺らぎだけでなく、スピン揺らぎや軌道揺らぎ等の機構も提案されている。より長期的には、これらの機構をすべて正確に記述する超伝導密度汎関数理論の構築を目指したい。適用範囲の広い方法論が構築できれば、どの物質をどのような環境においたときに転移温度がどれくらい変化するかだけでなく、全く未知の物質を予言することも視野に入ってくる。

電子格子結合系の Downfolding 法については、熱電材料の設計への活用が計画されている。方法論の基本アイデアは非常に単純なもので、プログラム開発にもそれほど技術的困難をともなわないため、今後この分野の標準技術になることが期待される。海外の研究グループからいくつか共同研究の問い合わせがあり、誘電体やマルチフェロイクス系、格子自由度が重要になる C_{60} などの超伝導体への適用が計画されている。

4. 評価

(1)自己評価

当初の予定に比べ、既存の方法論による物質設計よりも、物質設計のための新しい基盤技術の開発に重心がおかれた。これは方法論開発の進展が予想外に順調に進んだためであるが、領域会議を通してこの方針を支持してくださった研究総括、アドバイザーの先生方に感謝したい。期間内に達成された基盤技術は今後幅広い応用が期待され、得られた成果には満足している。

（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）。

ゼオライトを鋳型とした複雑なカーボンの電子状態をたった4つのパラメータで表現できることを示した研究は見事であった。しかし、それ以上に大きな進展があったのは2つの第一原理計算の方法論の開拓に成功したことである。すなわち、被バルク環境下の系を精密にかつ現実的時間で計算するための downfolding の手法を電子―格子系に適用できるようにしたこと、および、超伝導体の Tc を定量的に評価する SCDFT 理論を拡張し、強電場下のバンド絶縁体での超伝導化に適用できるようにしたことである。これによって、強誘電体や興味ある超伝導体への適用の道が開けるものと期待される。

本領域は物性理論から物質科学の新しい領域を切り開くことを大きな目的の一つとしているが、本研究者の成果はそれに相応しいものであると高く評価される。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. Y. Nomura, K. Nakamura and R. Arita, “Effect of electron-phonon interactions on orbital fluctuations in iron-based superconductors”, Phys. Rev. Lett., in press
2. R. Akashi and R. Arita, “Nonempirical study of superconductivity in alkali-doped fullerides based on density functional theory for superconductors”, Phys. Rev. B 88, 054510-1~5 (2013)
3. R. Akashi and R. Arita, “Development of Density-Functional Theory for a Plasmon-Assisted Superconducting State: Application to Lithium Under High Pressures”, Phys. Rev. Lett., 111, 057006-1~5 (2013)
4. R. Akashi and R. Arita, “Density functional theory for superconductors with particle-hole asymmetric electronic structure”, Phys. Rev. B 88, 014515-1~13 (2013)
5. T. Koretsune, R. Arita and H. Aoki, “Magneto-orbital effect without spin-orbit interactions in a noncentrosymmetric zeolite-templated carbon structure”, Phys. Rev. B 86, 125207-1~5 (2012)

（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）

受賞

文部科学大臣表彰若手科学者賞（2012 年 4 月）

プレスリリース
「超伝導体の物質設計に道を開く新たな理論計算手法の開発」（2013 年 7 月）
http://www.jst.go.jp/pr/announce/20130731/index.html

研　究　報　告　書

「希少元素を含まない新規超伝導体の電場誘起キャリアドーピング法による開発」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成２３年４月～平成２６年３月
研 究 者：　上野　和紀

1．　研究のねらい

銅酸化物超伝導体を初め、多くの新規超伝導体は絶縁体の母材料に微量の不純物を加え、伝導キャリアを誘起する「化学ドーピング」の手法で実現されてきた。化学ドーピングには多様な構成元素を必要とするため、高温超伝導体には希少元素を含む物質が多い。一方、半導体シリコンで広く使われている電界効果トランジスタ（FET）は半導体に電圧を印加することで物理的に伝導キャリアを誘起するデバイスである。とくに、イオン伝導性の電解液を FET の絶縁層に用いる電気二重層トランジスタは、半導体一格子あたり 0.1 個を超える伝導キャリア量制御が可能である。この電気二重層トランジスタを超伝導母材料に応用することで希少元素を用いない「電場誘起キャリアドーピング」が可能となり、研究代表者らは酸化物半導体 $SrTiO_3$ や $KTaO_3$ での超伝導を報告してきた。本研究では新たな半導体材料で電気二重層トランジスタの開発することで、希少元素を含まない新超伝導体を作り出すことを目的とする。

新たな超伝導材料のターゲットとして、主に軽元素から構成されたワイドギャップ半導体と、層状構造をもつ半導体・モット絶縁体(銅酸化物高温超伝導体の母物質)を対象とした。軽元素から構成された物質はダイアモンドに代表されるようにデバイ温度が高く、BCS 機構による高温での超伝導が期待される。一方、層状構造をもつ半導体は二次元性の高い伝導面をもち、金属的な伝導を誘起することで強い電子相関やフェルミ面での大きな状態密度による高温での超伝導が期待される。具体的にはワイドギャップ半導体として化合物半導体 SiC と酸化物半導体 Ga_2O_3 への電気二重層トランジスタの開発を試みた。また、層状物質として p 型酸化物半導体 $CuAlO_2$ 単結晶への電気二重層トランジスタの開発を試みた。

2．　研究成果

（1）概要

電場誘起キャリアドーピングによる新物質の開発は、(1) 絶縁性母材料へ電気二重層トランジスタの開発と (2) キャリアドーピングによる絶縁体の金属化、超伝導化の二つのステージから構成される。研究開始の時点では酸化物半導体 $SrTiO_3$, $KTaO_3$ や有機半導体など、一般的な FET デバイスが広く報告されている物質でのみ電気二重層トランジスタは作製されていた。そのため、電場誘起キャリアドーピングによる新物質開発のためには、トランジスタを作製するための良質な表面を対象とする物質に作り出すことから始める必要があった。

本研究では第一のステージとして化合物半導体とバルク単結晶へトランジスタの開発を試みた。その結果、(a) 安定な表面を持つ化合物半導体では室温でのデバイス動作は容易なものの、電極のショットキー性が高いために低温での測定が壁になること (b) バルク単結晶では不活性ガス中でへき開した表面を用いることでトランジスタ動作に適した表面が得られることを見出した。さらに、 Ga_2O_3 バルク単結晶のへき開面を用いてインピーダンス法を用いた電気二重層の解析を行い、大気暴露によりすみやかに電気二重層が消失し、トランジスタ動作も失われることと、不活性ガス中のアニールにより元の状態に復帰することを見出した。これらの知見を活かし、Ga_2O_3 と$CuAlO_2$で初めて蓄積型のトランジスタ動作をするデバイスを再現性よく作製した。

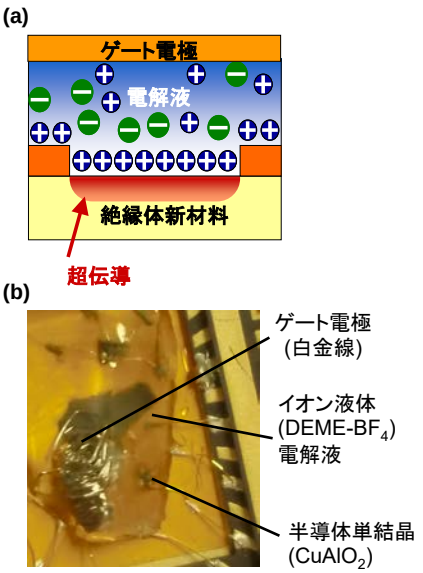


図 1 (a) 電気二重層トランジスタ (EDLT) の概念図。材料表面に集まった陽イオン(⊕)が電気二重層を作る。(b) 半導体単結晶を用いた EDLT の写真

研究の第二ステージである低温での金属化は道半ばである。良好なトランジスタ動作の得られた SiC, Ga_2O_3 ではゲートの印加とともに絶縁体的伝導から金属的伝導へ徐々に変化することが確認された。半導体はキャリア濃度の上昇とともに絶縁体から金属へ転移し、さらに超伝導に転移することが知られている。したがって、キャリア濃度をさらに向上することで、これらの物質が超伝導を示すと期待される。

(2)詳細

研究テーマ A「化合物半導体を用いた電気二重層トランジスタの開発」

構成されるワイドギャップ半導体 SiC を用い、電気二重層トランジスタの作成を行った。SiC はホウ素を p 型ドープすることで 2.5×10^{20}cm^{-3} 程度の比較的低いキャリア濃度で T_c = 1.5 K の超伝導になることが知られているが、単結晶での超伝導は報告されておらず、またキャリア濃度に対する超伝導相図も作成されていない。一方、半導体としてはパワーデバイス用の半導体として広く使われているため、室温でのオーム性電極の作成手法が確立しており、良好な単結晶基板の入手が容易である。今回、n 型 SiC として 4H 構造を持ちキャリア濃度 $n = 3 \times 10^{18}$cm^{-3} の薄膜を、p 型 SiC として 6H 構造を持ち半絶縁性の $p = 8 \times 10^{12}$cm^{-3} の半絶縁性単結晶基板を用いた。まず、熱蒸着によって 70 nm の Ni 薄膜を作成し、1200℃の赤外加熱炉で 10 分加熱することでソース、ドレイン電極を作成した。この電極は n 型 SiC では良好なオーム性電極として振舞う。さらにイオン液体 DEME-BF_4 を電解液とし、白金線をゲート電極として用い、電気二重層トランジスタを作成した。

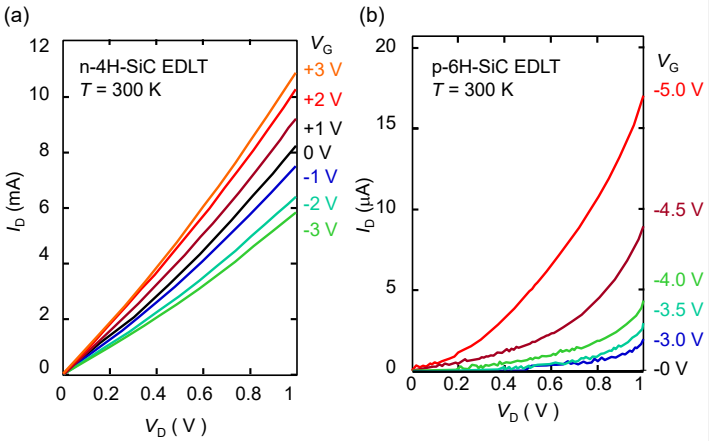


図 2　SiC 電気二重層トランジスタの室温特性。(a) 4H-SiC の n 型動作 (b) 6H- SiC の p 型動作

図 2 にそれぞれのデバイスの室温での特性を示す。n 型 SiC は正のゲート電圧印加とともにドレイン電流が上昇し、負のゲート電圧印加とともにドレイン電流が減少するノーマリーオン型の n 型トランジスタ動作を示した。一方、p 型 SiC はゲート電圧を印加しない状態ではほとんど電流を流さず、負のゲート電圧印加とともにドレイン電流が上昇する p 型動作を示した。

さらに低温での伝導特性を得るため、n 型の素子について四端子抵抗の温度依存性をさまざまなゲート電圧で評価した。ゲート電圧 0 V, −5 V ではそれぞれ 100 K, 150 K 程度で急激に抵抗が上昇し、絶縁体となった。一方、ゲート電圧 +5 V でキャリア蓄積を行った場合、温度降下とともにゆるやかに抵抗が上昇し、50 K で室温の 10 倍程度の抵抗となった。50 K 以下では電極のオーム性が失われ、四端子抵抗の測定ができなかった。

本測定では室温でのゲート電圧印加を行ったが、イオン液体 DEME-TFSI などでは低温でゲート電圧印加することで室温の 2 倍以上のキャリア濃度蓄積が可能になることが報告されている。また、Ni 電極でなく、ホウ素などをイオン打ち込みすることでさらに接触抵抗の低い電極を作製できることが知られている。極低温までオーム性を保つ電極を作成し、電解液を工夫することで本物質でゲート誘起の絶縁体−金属転移が生じると期待される。

研究テーマ B「ワイドギャップ n 型酸化物半導体を用いた電気二重層トランジスタの開発」

β−Ga2O3 は 4.7−4.9 eV というダイアモンド並みのバンドギャップを持つ透明酸化物半導体である。広いバンドギャップから高耐圧、高温用半導体素子が実現できると期待され、MESFET や MOSFET などのデバイス開発が報告されている。これらのデバイスは Sn や Si を

ドーパントとした n 型半導体の Ga_2O_3 単結晶を用いており、空乏層の厚さを制御することでトランジスタ動作を実現してきた。一方、半導体シリコンで一般的な界面での反転層や蓄積層を用いたトランジスタは報告されていない。本研究では電気二重層トランジスタを用いた高濃度のキャリア蓄積層の形成と金属伝導を目指し、界面評価とデバイス作製を行った。

Ga_2O_3 は(001)面で容易にへき開し、原子レベルで平坦かつ清浄な面を作製できる。また、Al や Ti を用いて低温までオーム性の電極を作製できる。そこで、これらのオーム性電極とイオン液体 DEME-BF_4,白金ゲート電極により電気二重層トランジスタを作製した。

まず、表面の評価を行うため、空気中でのへき開表面と純アルゴンの不活性雰囲気下でへき開した表面について、ゲート-Ga_2O_3 間のインピーダンス評価を行った。図 3(a)に示すように、どちらの表面でも広い周波数範囲で周波数に反比例してインピーダンスが減少するキャパシタ的な特性をしめした。容量から見積もった絶縁層の厚さは 1 nm 以下であり、測定されたインピーダンスは界面電気二重層を反映していると考えられる。また、不活性ガス雰囲気では空気中に比べてインピーダンスは約 4 倍大きい。空気中のへき開面には付着物などが存在し、実効的な電気二重層の厚みが増加したためだと考えられる。

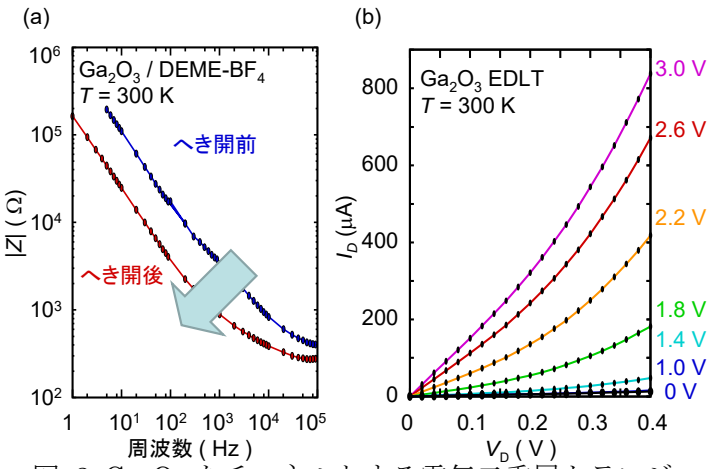


図 3 Ga_2O_3 をチャネルとする電気二重層トランジスタの室温特性。(a)電気二重層インピーダンスの周波数依存性(b) n 型 FET 動作

不活性雰囲気下で作製した電気二重層トランジスタのデバイス特性を図 3(b)に示す。ゲート電圧の印加とともにほぼ絶縁体の状態からシート抵抗 1kΩ 程度まで Ga_2O_3 の抵抗は大きく減少した。これは典型的な n 型動作であり、Ga_2O_3 で初めて蓄積型のトランジスタ動作が得られた。一方、このデバイスを数秒、空気に暴露することでトランジスタ動作が消失した。また、空気に暴露後に不活性ガス中で 200℃以上でアニールすることでトランジスタ動作が回復した。これは空気暴露により電気二重層の厚みが増加し、蓄積するキャリア濃度が大きく減少したためにデバイス動作が妨げられたと考えられる。また、アニールによりイオン液体中、あるいは界面での付着物がかい離し、元の特性が回復したと考えられる。今後、不活性雰囲気を保ったままで低温でのデバイス測定を行うことで金属的な伝導や、さらには超伝導が期待される。

研究テーマ C「層状構造を持つ p 型酸化物半導体を用いた電気二重層トランジスタの開発」

$CuAlO_2$ は p 型伝導を示す酸化物半導体である。Cu-O 層と Al-O 層が交互に積み重なった六方晶のデラフォサイト構造という層状構造をもち、Cu-O 層がキャリア伝導を担っていると考えられる。銅酸化物高温超伝導体と同じ構造であり、金属伝導を起こすことで高温での超伝導が期待される。一方、Al や Cu への不純物の固溶限が小さく、化学ドーピングでの金属伝導

は報告されていない。

我々は Cu フラックス法により作製したバルク単結晶を用い、電気二重層トランジスタの開発を試みた。単結晶は大きいもので 2mm 程度の大きさであり、(0001)面の広い平坦面と(100)面のへき開面を持つ平板形状を持つ。この単結晶にオーム性電極として Ni,Au 薄膜を作製し、イオン液体 DEME-BF_4、またはポリエチレンオキシド(PEO)に塩素酸カリウムを溶解したものを電解液、白金線をゲートとしたトランジスタを作製した。

イオン液体を用いたデバイスの室温特性を図 4(a)に示す。負のゲート電圧の印加とともにドレイン電流が増加する p 型動作が得られた。一方、単結晶作製後、1か月程度空気中に放置した試料ではデバイス動作は得られなかった。また、デバイス動作が消失した単結晶について、(100)方位へのへき開、および塩酸、硝酸で数分程度エッチング処理することで良好な表面の回復を試みた。その結果、へき開表面でのみ単結晶作製直後とほぼ同様のデバイス動作が得られた。したがって、Ga_2O_3 の結果と合わせ、現状ではバルク単結晶でデバイス動作を得るためにはへき開が最適な表面作製手法であるといえる。

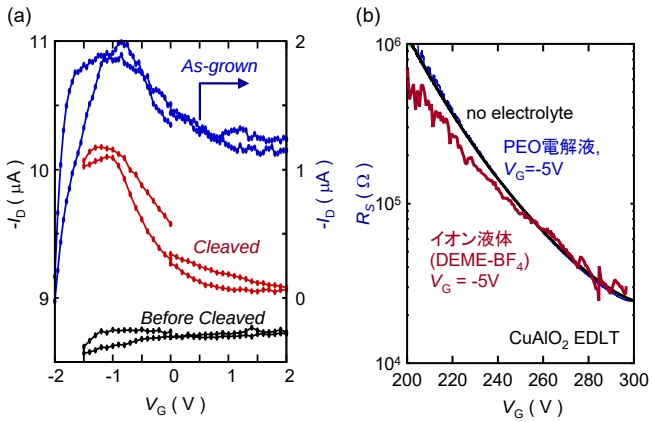


図 4 $CuAlO_2$ をチャネルとする電気二重層トランジスタの特性。(a) 室温での p 型 FET 動作 (b) 様々なゲート電圧でのシート抵抗の温度依存性

さらに、様々なゲート電圧でデバイスを冷却し、抵抗の温度依存性を評価した結果を図 4(b)に示す。PEO を用いたデバイスではゲート電圧の印加に関わらずほとんど抵抗は変化せず、イオン液体を用いたデバイスでもきわめて絶縁体的な振る舞いが得られた。したがって、イオン液体を用いた場合も $CuAlO_2$ の金属伝導にはキャリア濃度が不足であると考えられる。また、イオン液体の種類をさまざまに変えた場合でも金属伝導は得られていない。金属伝導が得られない理由はキャリア濃度が不足である、キャリアの局在により温度とともにキャリア濃度が減少するなどがかんがえられる。今後、表面作製技術の改善とホール測定などの輸送特性評価が $CuAlO_2$ の金属化には不可欠である。

3. 今後の展開

さまざまな半導体単結晶を用いて電気二重層トランジスタの開発を行った。その結果、SiC, Ga_2O_3, $CuAlO_2$ といった様々な半導体単結晶で初めて電気二重層トランジスタを動作させることができた。半導体としての表面作製技術の確立されている SiC 単結晶では室温、空気中で p, n それぞれの安定なデバイス動作が確認された。一方、Ga_2O_3, $CuAlO_2$ ではバルク単結晶の表面作製がデバイス動作に不可欠であった。Ga_2O_3 では不活性ガス中でのへき開、あるいは高温アニールを行うことで良好に動作するデバイスを作製した。また、$CuAlO_2$ では結晶作製直後の表

面、もしくはへき開面をもちいることでデバイス動作が得られた。

一方、どの物質についても極低温での金属伝導は得られなかった。もっとも大きな理由は大気中で再現性よく安定なデバイス動作が得られなかったことである。もう一つの理由は、極低温までオーム性の電極作成が難しいことである。今後、単結晶のへき開直後の表面を用い、また大気中にデバイスをさらすことなく低温測定を行うことで電解液や電極の最適化を進める必要がある。特に SiC,Ga_2O_3 ではあと一息で金属伝導が得られる状況に来ており、近いうちに極低温での二次元電子ガスの絶縁体—金属転移と、その先の電場誘起超伝導へ研究が展開できると考えている。

4. 評価

（1）自己評価

従来の電界効果トランジスタは界面欠陥の少ない半導体・絶縁体ヘテロ構造の作製が壁となり、半導体シリコンなどのごく限られた物質でしか実用的な動作が得られていなかった。電気二重層トランジスタはその蓄積キャリア濃度の高さから広い物質へトランジスタを構築できると期待されてきた。本研究により、電気二重層トランジスタが様々な物質のバルク単結晶へ構築できることが実証された。n 型半導体 Ga_2O_3,p 型半導体 $CuAlO_2$ という従来の蓄積型トランジスタ動作が難しい物質できれいな動作を得られたことは本研究の重要な成果である。

一方、電場誘起による新しい超伝導の発見という目標へは研究の第一段階が終了した段階である。研究代表者が行ってきた $SrTiO_3$ や $KTaO_3$ の超伝導研究では、すでに電界効果トランジスタの研究の蓄積があり、電極作製や界面作製のレシピが整った状況から研究を開始した。そのため、デバイス動作が得られてから半年程度で超伝導が実現した。その経験から本研究ではデバイス動作する物質探索に重きを置き、短いタイムスパンで金属伝導の得られない物質については見切りをつけ、他の物質に軸足を移してきた。その結果、様々な物質に共通して良好な表面作製技術がデバイス動作の鍵であること、へき開やアニールのような基本的な手法を用いた地道な表面作製が良好なデバイス動作に不可欠であることを経験してきた。一方、今から振り返ると、超伝導体の開発には限られたマンパワーを一つの物質により集中する必要があったと言える。今後、第二段階である超伝導体の開発を進め、最終目標である電場誘起物質開発という新しい分野の形成を目指したい。

（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）。

本研究者は、電気2重層トランジスタ（EDL）構造を用いて電界誘起で無機酸化物半導体の超伝導化を実現した研究のパイオニアである。このさきがけプロジェクトでは、層状の酸化物半導体を中心に EDL－TFT で新たな超伝導体の探索を行ったが、結果として残念ながら、新超伝導物質の発見には至らなかった。他の研究者による EDL－TFT で超伝導化を実現した報告は、他のドーピング手法で Tc の発現が既に報告されている物質に殆ど限定されている現状を鑑み、かつ、研究期間とマンパワーを考えるとやむを得ないと判断される。透明半導体である Ga_2O_3 と $CuAlO_2$ においては電界効果でほぼ金属状態を実現しており興味深い。超伝導化が生じるかどうかを今後できるだけ迅速に明らかにしてほしい。

５．　主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. ○K. Ueno, T. Nojima, S. Yonezawa, M. Kawasaki, Y. Iwasa, Y. Maeno ″Effective thickness of two-dimensional superconductivity in a tunable triangular quantum well of $SrTiO_3$″,2014, Physical Review B **89**, 020508 (R) -1-5.

2. ○K. Ueno, H. Shimotani, H. Yuan, J. T. Ye, M. Kawasaki, Y. Iwasa, “Field-induced superconductivity in electric double layer transistors”, 2014, Journal of Physical Society Japan, **83**, 032001-1-16.

3. F. Liu, T. Makino, T. Yamasaki, ○K. Ueno, A. Tsukazaki, T. Fukumura, Y. Kong and M. Kawasaki,”Ultrafast Time-Resolved Faraday Rotation in EuO Thin Films”,2012, Physical Review Letters **108**, 257401-1-4.

4. Y. Yamada, T. Fukumura, ○K. Ueno, M. Kawasaki,” Control of ferromagnetism at room temperature in $(Ti,Co)O_{2-\delta}$ via chemical doping of electron carriers”, 2011,Applied Physics Letters, **5**, 011201-1-3.

5. Y. Matsubara, T. Makino, H. Hiraga, C. Chen, S. Tsukimoto, ○K. Ueno, Y. Kozuka, Y. Ikuhara, M. Kawasaki,” High Crystallinity $CuScO_2$ Delafossite Films Exhibiting Ultraviolet Photoluminescence Grown by Vapor-Liquid-Solid Tri-phase Epitaxy”, Applied Physics Express, 2011, **99**, 242502-1-3

（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）

著作物、日本語総説

平成 25 年 3 月 22 日「超伝導現象と高温超電導体」（分担執筆、３－１－４節）、(株)NTS

平成 24 年 11 月 1 日「電場誘起キャリアドーピングによる新規超伝導材料の開発」
日本磁気学会会報「まぐね」 **6**, 300.

平成 23 年 10 月 15 日「酸化物単結晶の電場誘起超伝導」固体物理 **46**, 507.

受賞（一件）

第 21 回トーキン科学技術財団研究奨励賞「電場誘起超伝導の発見」（平成 23 年 6 月）

研　究　報　告　書

「ユビキタス元素を用いた高活性光触媒の開発」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成23年4月～平成26年3月
研 究 者：　梅澤　直人

1．　研究のねらい

本研究では、酸化チタンの性能を遥かに凌ぐ高活性光触媒をユビキタス元素のみを用いて設計・開発し、太陽光エネルギーを利用した光水分解反応の高効率化を目的とする。クラーク数の比較的大きな元素の組み合わせによって、光触媒の高活性化に適したバンド構造を理論的に設計し、実験的に合成・評価する。更に、光触媒効率を劣化させる格子欠陥の不活性化、ありふれた材料のナノ粒子化・凝集化による新機能発現、波動関数分布の解析による高活性表面の予測等、限られた元素の組み合わせから光触媒活性を最大限に引き出すことのできる設計指針を提案する。最先端の第一原理計算に基づいた理論予測に沿って戦略的に設計を進める事で、新規材料の開発効率を格段に高める。本研究の成果を、光水分解による水素製造、可視光を利用した環境浄化等に応用し、持続可能社会の実現に必要な技術の創出を目指す。

2．　研究成果

（1）概要

1000字未満で記載してください。

可視光応答型光触媒の設計指針として「2価のスズを狙え」という明確な方向性を打ち出した。2価のスズはワイドギャップ酸化物半導体のギャップ中に Sn^{2+} に起因する占有準位を形成するため、光吸収端を可視光領域に調整する事ができる。本指針に基づき、阿部英樹さきがけ研究員と共同研究を進めた結果、Sn_3O_4 という材料の発見に至った。実際に合成・評価したところ、可視光照射下で高い水素発生効率を示すことが観測された。本材料の光水分解反応は過去に報告されておらず、新規高活性光触媒であることが判明した。

$SrTiO_3$ は光触媒としての応用が期待されているが、太陽光の大部分を占める可視光を吸収できない。そこで、クロム（Cr）などの遷移金属を添加することで可視光吸収を増幅する試みがなされている。我々の詳細な理論的解析から、系のフェルミ準位を高くすることで3価のクロムが安定化され、光触媒活性が高くなることが示唆された。この設計指針に基づき、様々な元素と Cr を共に添加した場合のフェルミ準位の変化を計算し、最適な組み合わせを検討した結果、$SrTiO_3$ 中に伝導電子を生成する能力の高い La を Cr と共に添加した場合に最も活性が高くなることが理論的に予測された。実際、この材料の水素発生効率が高いことが実験的に確認され、理論の正当性が実証された。（日刊工業新聞、科学新聞掲載）

高い光酸化力を有するリン酸銀（Ag_3PO_4）の活性を更に引き出すために特定の面方位を露呈する試みを実施した。Ag_3PO_4 の（110）面と（100）面の表面エネルギーに大きな差があり、（110）面の方が高活性であることが理論的に予測された。実際、（110）面は、（100）面よりも光触媒活性が高いことが実験的に確認された。後の計算から、(111)面の表面エネルギーが更に大きいことも明らかとなり、高活性リン酸銀表面の設計に大きく貢献した。また、リン酸銀の固有欠陥

関する詳細な理論研究から、キャリア再結合中心となる欠陥が形成されないことが高活性に寄与していることが理解された。

更に、窒素ドープ酸化チタンの光酸化力に関する新たな理論を提案した。酸素サイトを置換した窒素（N_O）と格子間チタン（Ti_i）が結合した複合欠陥（N_OTi_i）の形成によって可視光応答化されるだけでなく、ホールの伝導パスが構築されるという新たな解釈を提案した。

（2）詳細

研究テーマ A 「Sn_3O_4 高活性光触媒の発見」

第一原理計算の結果から、ワイドギャップ酸化物半導体中に2価のスズを導入することで可視光応答化できることを理論的に見いだした。この設計指針に基づき、阿部英樹さきがけ研究員と共に材料探索を実施した結果、2価のスズ Sn^{2+} と4価のスズ Sn^{4+} から成る Sn_3O_4 の発見に至った[1]。ハイブリッド汎関数法を用いて Sn_3O_4 の詳細な密度汎関計算を実施した結果、Sn^{2+} に起因する占有バンドが形成されることで、SnO と SnO_2 の中間的なバンドギャップ（2.5eV）を有する半導体になることが理解された（図1a）。価電子帯の上端は酸素の p 軌道と Sn^{2+} の sp 軌道で形成されており、可視光照射下において酸素からスズへの電荷移動型光励起が可能である。よって電荷分離が比較的容易に起こることが期待される。バンド分散は比較的小さく、平なバンドを有しており、光吸収に有利な電子状態を有している。更に、各組成の酸化スズの仕事関数を見積もり、バンド端の位置関係を調べたところ、Sn_3O_4 伝導帯の位置は、水の還元準位よりも高く、十分な還元力を有することが理解された（図1b）。実験的に Sn_3O_4 を合成、評価したところ、TiO_2 や SnO_2 が有為な活性を示さない可視光照射下において、高い水素発生効率を示すことが観測された（図1c）。尚、本実験では、各光触媒に Pt 助触媒を担持し、メタノール犠牲試薬を添加した水溶液中からの水素発生効率を評価した。これまでに知られている可視光応答型光触媒には希少元素や有毒な元素が含まれているものが多く、応用上の障害になっていた。スズは毒性が低く、安価であり、鉱物資源が豊富なため、今後の応用が強く期待される。（平成26年3月プレス発表予定）

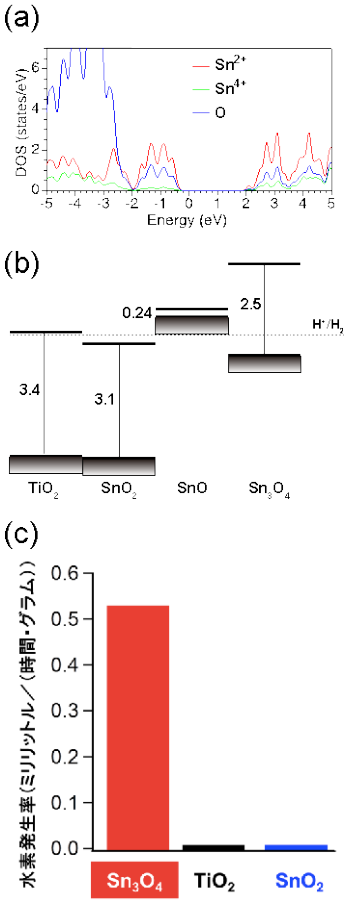


図1：(a) Sn_3O_4 の状態密度。(b)第一原理計算から得られた酸化スズのバンド端の位置関係。(c)水素発生効率の比較。

研究テーマ B 「可視光応答型光水分解水素生成光触媒の理論設計」

酸化チタンに代表される光触媒は、防汚・抗菌などの環境浄化を目的とした商品に広く応用されていますが、次世代エネルギー源である水素を大量に製造できる程の強い光水分解反応

は実現されていません。これまでの光触媒の開発は、明確な設計指針の無いまま研究者の直感に基づいて進められてきたため、系統的に光触媒活性を向上させることが困難でした。そこで近年、計算機を用いた模擬実験を駆使し、有望な材料をあらかじめ割り出すことで材料探索の負担を軽減する試みがなされています。本研究では、可視光照射下において高い水分解能を発揮する光触媒の理論設計に成功しました。

チタン酸ストロンチウム（$SrTiO_3$）は光照射下での高い安定性や光還元力の強さから、太陽光のみを利用した水素製造を可能にする光触媒として期待されています。しかし、その光吸収端は紫外光領域に位置しており、太陽光の大部分を占める可視光を有効に利用できていません。そこでクロム（Cr）などの遷移金属を $SrTiO_3$ 中にドープすることで吸収端を可視光領域に調整する研究が行われてきました。近年は他の元素を遷移金属と共にドープすることで、光触媒活性を更に向上させる研究が盛んにおこなわれています。

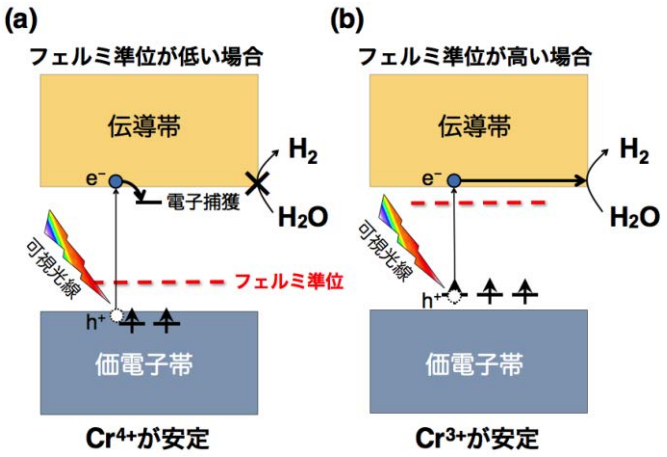


図2：フェルミ準位の位置がCrの価数と光触媒活性に与える影響 [2]。(a)フェルミ準位が低い場合には、4価の Cr に起因する非占有準位に光励起電子が捕獲されるために活性が低下する。(b)フェルミ準位が高い場合には、3価の Cr が支配的となり、電子捕獲が抑制されるために水分解反応が促進される。

$SrTiO_3$ に Cr をドープした場合、その水素発生効率は Cr が 3 価（Cr^{3+}）のときに高くなることが知られています[2]。これは、Cr が4価（Cr^{4+}）の場合には電子捕獲によって光触媒反応が阻害されることが原因です（図2）。そこで本研究では、Cr と共に他の元素をドープすることでフェルミ準位を引き上げ、Cr^{3+}を安定化する方法を試みました。密度汎関数理論に基づく電子状態計算を用いて、$SrTiO_3$ 中の Sr を La, Y で、Ti を Ta, Sb, Nb で、O を F で置換したときのフェルミ準位の位置を電荷中性の条件から見積もり、Cr と共ドープした場合に最も光触媒活性の高くなる組み合わせを検討しました[3]。その結果、$SrTiO_3$ 中に伝導電子を生成する能力の高い La をドープした場合に、フェルミ準位の大幅な上昇が見込まれ、Cr^{3+}の濃度が高くなることが予測されました（図3a）。我々の実験から、La と Cr を共ドープした $SrTiO_3$ は、他の元素を共ドープした場合よりも可視光照射下での水素発生効率が高いことが確認され、理論予測の正当性が実証されました（図3b）。尚、本研究に触発されて、S. A. Chambers 教授（Pacific Northwest National Laboratory）等のグループが本材料の薄膜合成を実施しており、2014年米国物理学会にて研究成果を発表している。

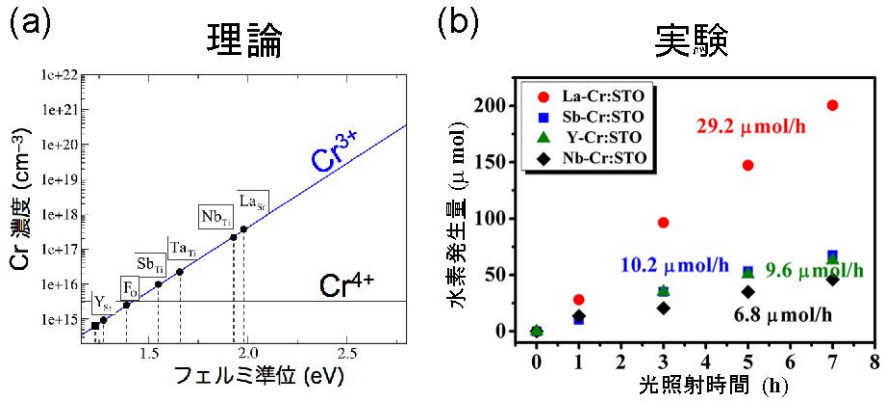


図3：水素発生効率の理論予測と検証実験 [3]。(a)各種元素をドープした場合のフェルミ準位の位置とCr^{3+}濃度の関係。光触媒活性を促進するCr^{3+}の濃度は、SrをLaで置換した場合に最も高くなることが理論的に予測された。(b)Crと各種元素（La, Sb, Y, または Nb）を$SrTiO_3$中に共ドープした試料による可視光照射下での水分解水素発生実験。LaとCrを共ドープした場合に活性が最も高い事が実験的に確認され、理論の正当性が実証された。

研究テーマ C 「リン酸銀光触媒の高活性表面の研究」

高活性光触媒として知られるリン酸銀の活性を更に引き出すために特定の面方位を露呈する試みを実施しました。触媒活性は表面エネルギーと深い関係があり、一般に、表面エネルギーの大きい面は不安定であるため触媒活性が高い。Ag_3PO_4 の場合、(110)面と(100)面の表面エネルギーはそれぞれ、1.31J/m^2及び1.12J/m^2であり、(110)面の方が大きいことが我々の計算から明らかとなった。実際、(110)面を露呈した rhombic dodecahedron 結晶は、(100)面を表面にもつ cube よりも光触媒活性が高いことが実験的に確認された。また、それぞれの面に対して酸素欠損を導入した場合の表面エネルギーを計算し、理想表面との安定性の比較か

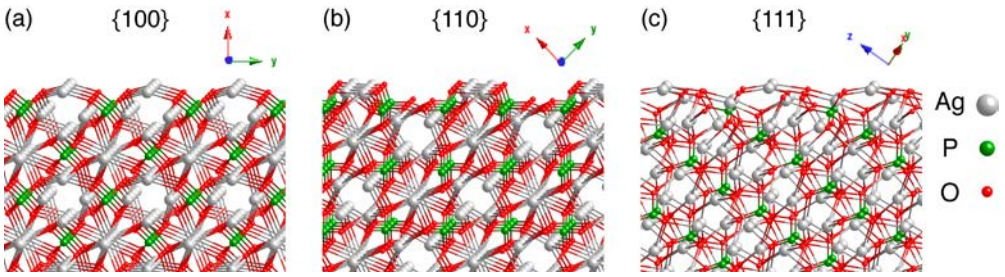


図4：第一原理計算に用いたリン酸銀各面方位の表面構造。{111}面の触媒活性が最も高い事が表面エネルギーの値から示唆された [4]。

ら、(110)面では比較的酸素欠損が出来やすい事が理論的に示唆され、このことも高い活性に寄与していることが理解された。後の計算から、(111)面の表面エネルギーが更に大きいことも明らかとなり [4]、理論と実験の連携によって高活性リン酸銀表面の設計に大きく貢献した。

研究テーマ D 「窒素ドープ酸化チタンの光酸化力の新理論」

可視光照射下における窒素ドープ酸化チタンの光触媒活性は、酸素サイトを置換した窒素（N_O）に起因する占有準位がバンドギャップ中に形成されることがその起源であると考えられている。しかし、N_O に起因する準位は価電子帯の上端から 0.8 eV 程度上方に位置していることが最近の計算から明らかとなった。このようにバンド端から離れた深い準位は、キャリアの捕獲中心になることが知られており、窒素ドープ酸化チタンの高い酸化力を説明できない。そこで本研究では、N_O と格子間チタン（Ti_i）が結合した複合欠陥（N_OTi_i）に着目した。密度汎関数法に局在クーロン相互作用（U）を導入した DFT+U 法を用いて、格子間チタンの拡散障壁、及び複合欠陥の安定性について調べた。その結果、格子間チタンは容易に拡散して窒素と結合することが明らかとなった。また、複合欠陥の形成によって、価電子帯と連結した欠陥−不純物準位が形成され、ホール捕獲を抑制する効果があることが示唆された [5]。

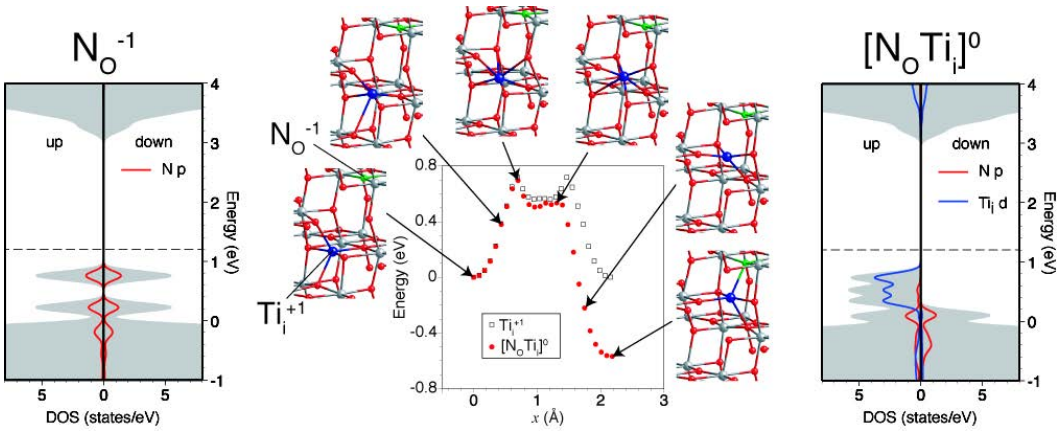


図5：アナターゼ TiO_2 における(a)孤立窒素の状態密度(b)格子間チタンが拡散して窒素と結合する様子と拡散バリアの見積もり(c)窒素と格子間チタンが結合した複合欠陥の状態密度 [5]。

[1] Maidhily Manikandan, Toyokazu Tanabe, Peng Li, Shigenori Ueda, Gubbala V. Ramesh, Rajesh Kodiyath, Junjie Wang, Toru Hara, Arivuoli Dakshanamoorthy, Shinsuke Ishihara, Katsuhiko Ariga, Jinhua Ye, **Naoto Umezawa, and Hideki Abe**, "Photocatalytic Water Splitting under Visible Light by Mixed-Valence Sn_3O_4 "*ACS Applied Materials & Interfaces, doi.org/10.1021/am500157u.*

[2] Pakpoom Reunchan, **Naoto Umezawa**, Shuxin Ouyang, and Jinhua Ye, "Mechanism of photocatalytic activities in Cr-doped $SrTiO_3$ under visible-light irradiation: an insight from hybrid density-functional calculations", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 1876-1880, 2012.

[3] Pakpoom Reunchan, Shuxin Ouyang, **Naoto Umezawa**, Hua Xu, Yuanjian Zhang, and Jinhua Ye, "Theoretical design of highly active $SrTiO_3$-based photocatalysts by a codoping scheme towards solar energy utilization for hydrogen production" *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 4221-4227, 2013

[4] David James Martin, **Naoto Umezawa**, Xiaowei Chen, Jinhua Ye, and Junwang Tang, "Facet engineered Ag_3PO_4 for efficient water photooxidation" *Energy & Environmental Sci.* **6**, 3380-3386 (2013).

[5] **Naoto Umezawa** and Jinhua Ye, "Role of complex defects in photocatalytic activities of

nitrogen-doped anatase TiO_2", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 5924-5934, 2012.

3. 今後の展開

本研究で打ち出された設計指針に沿って更なる新規材料の探索を続けると同時に、開発した新規光触媒の面方位の制御、他の半導体とのコンポジットの形成、最適な助触媒の探索、などあらゆる方法で活性を更に引き出す方法を検討し、実用に資する材料の開発を試みる。

4. 評価

(1)自己評価

目標の8割は達成できたと考えられるが、もう少し早い段階で、既存光触媒の改良ではなく、新規光触媒の発見に照準を定めて研究を開始するべきであった。

(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)。

酸化チタンを凌ぐ水分解活性をもつ新しい光触媒材料を、インバースマテリアルデザインで実現しようという目論見。当初は既知の光触媒材料の改良から始まり、実験に不慣れなため、研究の遂行に不安を憶えたが、NIMS 内の本領域のアドバイザー、メンバーの助言や共同研究により研究を進めるうちに、可視光に応答するための独自のアイディアが得られ、Sn_3O_4でこれを実現した。また、$SrTiO_3$:Cr の可視光活性を増強させるための共ドーパントの選択の指針は、半導体の理論に精通している本研究者ならではのものといえよう。以上の成果により所期の目的はおおむね達成されたと判断される。今後も独自の基軸での研究の展開を期待している。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Maidhily Manikandan, Toyokazu Tanabe, Peng Li, Shigenori Ueda, Gubbala V. Ramesh, Rajesh Kodiyath, Junjie Wang, Toru Hara, Arivuoli Dakshanamoorthy, Shinsuke Ishihara, Katsuhiko Ariga, Jinhua Ye, **Naoto Umezawa, and Hideki Abe**, "Photocatalytic Water Splitting under Visible Light by Mixed-Valence Sn_3O_4" *ACS Applied Materials & Interfaces*, doi.org/10.1021/am500157u.
2. David James Martin, **Naoto Umezawa**, Xiaowei Chen, Jinhua Ye, and Junwang Tang, "Facet engineered Ag_3PO_4 for efficient water photooxidation" *Energy & Environmental Sci.* **6**, 3380-3386 (2013).
3. Pakpoom Reunchan and **Naoto Umezawa**, "Native defects and hydrogen impurities in Ag_3PO_4" *Phys. Rev. B* **87** (24), 245205 (1-5), 2013.
4. Pakpoom Reunchan, Shuxin Ouyang, **Naoto Umezawa**, Hua Xu, Yuanjian Zhang, and Jinhua Ye, "Theoretical design of highly active $SrTiO_3$-based photocatalysts by a

	codoping scheme towards solar energy utilization for hydrogen production" *Journal of Materials Chemistry A*, **1**, 4221-4227, 2013
5.	**Naoto Umezawa** and Jinhua Ye, "Role of complex defects in photocatalytic activities of nitrogen-doped anatase TiO_2", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 5924-5934, 2012.

（2）特許出願

研究期間累積件数：2件

発　明　者：加古哲也、葉金花、梅澤直人

発明の名称：チタン酸化物とそれを用いた黄色顔料及び光触媒

出　願　人：独立行政法人物質・材料研究機構

出　願　日：2012 年 5 月 25 日

出願番号：特願 2012-119634

（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）

国際会議口頭発表

1. **Naoto Umezawa,** "Photocatalysts modeled with density-functional theory" Energy Materials and Nanotechnology Spring meeting, March 2014, Las Vegas, NV, USA (invited)

2. **Naoto Umezawa**, Adisak Boonchun, Pakpoom Reunchan, Shuxin Ouyang, and Junhua Ye, "Theoretical study of photocatalysis from defect, interface, and surface physics" International Union of Materials Research Societies, September 2013, Qingdao, China (invited)

3. **Naoto Umezawa**, Pakpoom Reunchan, Shuxin Ouyang, Xu Hua, Yuanjian Zhang, and Jinhua Ye, "Theoretical Design of Highly Active $SrTiO_3$-based Photocatalyst from Doping Scheme toward Solar Energy Utilization for Hydrogen Production", 10th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology, The American Ceramic Society, June 2013, San Diego, CA, USA (invited)

4. **Naoto Umezawa**, Pakpoom Reunchan, Shuxin Ouyang, Xu Hua, Yuanjian Zhang, and Jinhua Ye, "Theoretical design of highly active $SrTiO_3$-based photocatalysts by a codoping scheme towards solar energy utilization for hydrogen production", The 8th Siam Physics Congress, Thai Physical Society, March 2013, Chiangmai, Thailand (invited)

5. **Naoto Umezawa,** "Theoretical perspectives in defect an impurity physics toward materials design for oxides" PRiME 2012, The Electrochemical Society, October, Honolulu, Hawaii, USA (invited)

解説・総説

（1）応用物理8月号（2011年）「リン酸銀：画期的な光酸化特性の謎とその可能性」葉　金花・梅澤　直人・加古　哲也

（2）光技術コンタクト誌2011年10月号「リン酸銀の画期的な光酸化特性：その起源の究明とナノ構造制御による高機能化」葉　金花、梅澤　直人、畢　迎普

プレスリリース2件

太陽エネルギー循環社会実現に道
豊富・安価・無毒な水分解光触媒物質を発見

平成26年3月24日
独立行政法人科学技術振興機構
独立行政法人 物質・材料研究機構

http://www.jst.go.jp/pr/announce/20140324/

水素の大量製造を可能にする光触媒の理論設計に成功
－太陽光を利用して水から水素を取り出す技術の促進に期待－

平成25年1月22日
独立行政法人 物質・材料研究機構
独立行政法人科学技術振興機構

http://www.jst.go.jp/pr/announce/20130122/index.html?utm_medium=twitter
日刊工業新聞 平成25年1月23日 23面掲載
科学新聞 平成25年2月1日 4面掲載

研　究　報　告　書

「新しい電子移動パラダイムに基づく有機触媒の創製」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成23年4月～平成26年3月
研 究 者：　小西　玄一

1．　研究のねらい

ルテニウム－ビピリジン錯体（$[Ru(bpy)_3]^{2+}$）およびその誘導体は、古くから可視光駆動型光触媒として知られており、（湿式）色素増感太陽電池（Grätzel セル）の心臓部分としても知られている。最近ではフォトレドックス触媒として有機合成化学分野での応用が進められており、その重要性は増す一方である。このルテニウム錯体と同様の触媒作用を有機化合物のみで実現できれば、元素戦略として有用である。本研究では、可視領域に吸収を持つ弱いドナーとアクセプターによる共役型連結系分子が、励起三重項状態で、長寿命（約 300 μs 程度）でかつ励起状態での強力な酸化還元力（酸化電位 1.05 V、還元電位 -0.62 V (vs SCE)）を持つ光触媒となることを見出し、そのメカニズムの解明と反応化学への応用を行った。さらに、本研究の特徴である弱いドナーとアクセプターの組み合わせによるπ電子系化合物の光物理的性質の解明と触媒作用以外の光機能の開拓をあわせて行った。

2．　研究成果

（1）概要

古くから可視光駆動型光触媒として知られており、（湿式）色素増感太陽電池（Grätzel セル）の心臓部分であるルテニウム－ビピリジン錯体（$[Ru(bpy)_3]^{2+}$）と同様の触媒作用を有機化合物のみで実現できれば、元素戦略として有用である。本研究では、可視領域に吸収を持つ弱いドナーとアクセプターによる共役型連結系分子が、励起三重項状態で、長寿命（約 300 μs 程度）でかつ励起状態での強力な酸化還元力（酸化電位 1.05 V、還元電位 -0.62 V (vs SCE)）を持つ光触媒となることを見出し、そのメカニズムの解明と反応化学への応用を行った。触媒のプロトタイプとなる分子は、弱いドナーと弱いアクセプターの組み合わせであるフルオレノン－フルオレン三連結系分子(TOTF)である。この有機光触媒は、非局在化したラジカルカチオン上に局在化したラジカルアニオンが存在することにより、長寿命化と強い酸化還元力とが同時に達成されるというユニークなメカニズムの上に成り立っている。そして、この系は、マーカスの逆転領域には入らず、よく知られている長寿命電荷分離系の光触媒とは異なるメカニズムである。さらに TOTF の類縁体として、fluorenone の 2,7 位を p 位に置換基を有するベンゼンで共役拡張した化合物群を合成し、p 位の置換基により酸化還元力、起電力を制御できることを明らかにした。代表的な三重項増感剤やフォトレドックス触媒との性能を比較すると、酸化還元力は同等であり、既存の光触媒の多くがイオン性の化合物であるのに対して、本触媒は基底状態で中性の化合物であり、分子設計の自由度も高いなどの利点が明らかとなった。有機反応への応用として、TOTF は、ルテニウム錯体と同様に、フォトレドックスサイクルのプロトタイプである 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide（BANH）、hexylviologen（HV）を用いた光レドックス反応の触媒となることがわかった。量子収率は、0.10 であり、ター

ンオーバー数は 20 程度であった。このような新しいタイプの光触媒を用いて、光還元的 C-X 結合開裂反応や光トリフルオロメチル化反応など、有機合成化学的に有用な反応への応用を進めている。

（2）詳細

研究テーマA「有機光触媒の概念の確立」

触媒のプロトタイプとなる分子は、弱いドナー・アクセプターの組み合わせであるフルオレノン－フルオレン三連結系分子（9,9,9",9"-Tetraoctyl-9*H*,9"*H*-[2,2';7',2"]terfluoren-9'-one）(TOTF)である。TOTF は、450 nm 付近に比較的強い CT 吸収を示す。TOTF のベンゾニトリル中での励起三重項状態の寿命は、300 μs であり、時間分解 ESR により、活性種が三重項状態であることを確認した。サイクリックボルタンメトリー（PhCN 中）より E^0ox = 1.38, 1.54 V (vs SCE)および E^0_{red} = -1.40 V (vs SCE)で、酸化・還元とも可逆であり、励起三重項状態の酸化還元力は、典型的なドナーまたはアクセプターとの反応をナノ秒時間分解過渡吸収スペクトルから算出し、E^0_{ox} = 1.05 V (vs SCE)および E^0_{red} = -0.62 V (vs SCE)であった。なお、アクセプターへの電子移動速度の測定から ΔG を測定したところ、この系は、マーカスの逆転領域には入らないことがわかった。このことから、弱いドナー・アクセプターの光触媒は、電荷分離せず三重項で安定化し、よく知られている長寿命電荷分離系の光触媒とは異なるメカニズムに立脚していることが明らかとなった。

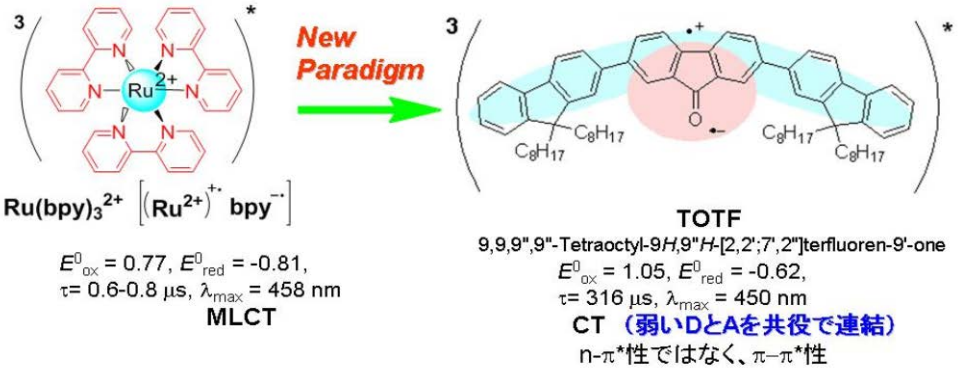


図1．光触媒の概念と性質

この有機光触媒は、非局在化したラジカルカチオン上に局在化したラジカルアニオンが存在することにより、強い酸化還元力が達成されるというユニークなメカニズムの上に成り立っている。そして、ドナーの上にアクセプターが乗っているので、励起錯体形成の際の再配列エネルギーが極めて小さいことがわかった。また、$[Ru(bpy)_3]^{2+}$と同様に、三重項の励起活性種である。また TOTF の励起三重項状態の寿命は、ルテニウム錯体の約 400 倍に達しており、低濃度の基質にも対応できる点で有利である。

代表的な三重項増感剤・ベンゾフェノン、フォトレドックス触媒・ローズベンガル、ルテニウム錯体（$Ru(bpy)_3^{2+}$）と TOTF との性能比較を図2に示す。酸化および還元電位はずれるものの、これまで知られているフォトレドックス触媒（ローズベンガルやルテニウム錯体）と同等の能力を有する。また光触媒がイオン性の化合物であるのに対して、本触媒は基底状態で中性

の化合物であり、分子設計の自由度も高いなどの利点が明らかとなった。

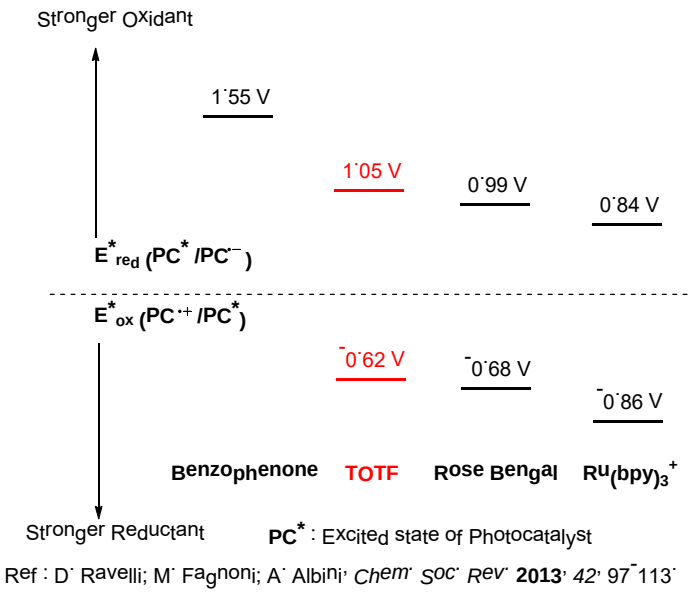


図2. ルテニウム錯体および三重項増感剤との比較

さらに TOTF の類縁体として、fluorenone の 2,7 位を p 位に置換基を有するベンゼンで共役拡張した化合物群を合成し、その光触媒能を検討した。p 位の置換基により酸化還元力、起電力をある程度制御できることがわかった。特に置換基を電子吸引性にすると酸化電位を向上させることができ（0.2 V 程度）、TOTF の欠点である酸化力を補うことができる。

溶媒効果を検討したところ、アセトニトリルのように高極性のものほど電子移動効率が増加し、触媒活性が向上することがわかった。そこで、高極性溶媒への高い溶解性を示す側鎖に PEG 鎖を有する TOTF 誘導体を創製した。

研究テーマB「光触媒の反応化学への展開」

最近、$Ru(bpy)_3]^{2+}$を用いた触媒的光レドックス反応の有機合成化学への応用が盛んである。TOTF は、ルテニウム錯体と同様に、フォトレドックスサイクルのプロトタイプである 1-benzyl-1,4-dihydronicotinamide（BANH）、hexylviologen（HV）を用いた光レドックス反応の触媒となることがわかった。量子収率は、0.10 であり、ターンオーバー数は 20 程度であった。新型の有機光触媒は、酸化・還元反応を同時に行えることに加えて、長寿命電荷分離系よりも酸化力は低いものの、逆に基質に対する許容性が高いといった利点が明らかとなった。このような新しいタイプの光触媒を用いて、光還元的 C-X 結合開裂反応（MacMillan らの有機触媒を用いた不斉合成へ応用可能）や光トリフルオロメチル化反応など、有機合成化学的に有用な反応への応用を進めている。

また TOTF 誘導体は、励起状態で三重項π–π*性が優勢であるが、量子収率が低いが三重項ケトン特有の水素引き抜き反応も起こる。そこで、反応マトリックスにスカンジウムイオン（Sc^{3+}）を共存させたところ、励起状態で生成する TOTF ラジカルアニオンに Sc^{3+}が配位し、

TOTF が活性化されることがわかった。9,10-Dihydro-10-methylacridine（$AcrH_2$）との反応では、Sc^{3+}が存在しないと水素引き抜き反応が起こり、Sc^{3+}が存在すると電子移動反応のみが起こることがわかった。（図3）このような反応場による制御は、選択的な有機合成反応を設計する上で有用である。

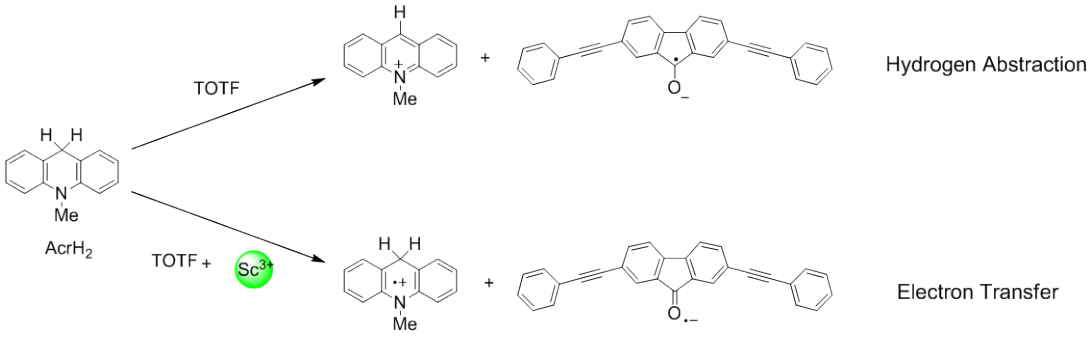


図3. 反応場による電子移動反応の制御

研究テーマC「軌道操作による励起状態の光物理的性質の制御」

弱いドナー・アクセプター連結系分子の励起状態の性質の制御は、三重項の生成効率の向上、光触媒に適した三重項π–π*軌道の安定化、発光性（発光波長および量子収率）の向上に寄与する。本研究では、励起状態の構造の推定や超共役効果による軌道制御など、上記を実現するための手法を開発した[3, 4]。

研究テーマD「弱いドナー・アクセプター連結系による光機能分子の開発」

光触媒の設計指針である弱いドナー・アクセプター連結系の光物理的性質の追究から、触媒以外に種々の機能分子を開発した。その一例を示す[1]。蛍光ソルバトクロミック分子は、分子イメージングや極性センサーとして幅広く利用されているが、発光色の大きな変化と高量子収率の両立は難しいとされてきた。本研究では、代表的ソルバトクロミック蛍光色素であるプロダン（Prodan）を改良して、無極性溶媒（ヘキサン）からプロトン性溶媒（メタノール）まで幅広い極性条件下で、発光色を大きく変化させながら高い蛍光量子収率（> 85%）を維持することに成功した。本研究では、先に述べたような巧みな官能基の導入による分子軌道の操作により、この問題を解決した。さらに、様々な溶媒でソルバトクロミズムを示しかつ95%前後の量子収率で光る分子の開発、pH 感受性色素、および生体膜のイメージングなどの研究が進行中である。

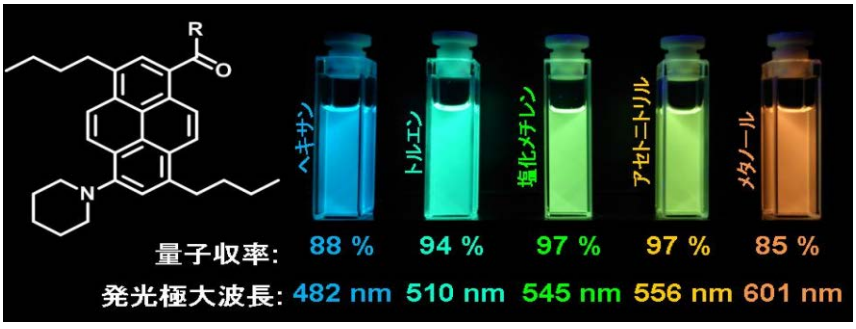


図4．無極性から極性溶媒まで色彩を変化させながら強く光る蛍光色素

3．　今後の展開

本研究において、弱いドナー・アクセプター連結系から成る新しいタイプの有機光触媒のコンセプトを提案することができた。今後の最重要課題は、有機合成化学への応用である。レアメタルを使わず、残存金属の危険性の少ない有機触媒による触媒的フォトレドックス反応は、特に医薬合成に貢献できる。また、実用性を考えると、光触媒のエンジニアリングプラスチック化が鍵となる。TOTF 以外の系も含めて、高分子または繊維化、ナノマテリアル化を進めたい。残念ながら、実用的な小分子の活性化（水、二酸化炭素、窒素酸化物）は、現状では困難である。なお、弱いドナー・アクセプター連結分子の励起状態の性質に関する研究を深化させて、分子イメージング材料の開発を行っている。実際に、生体組織に導入する実験も進んでおり、診断への応用検討が始まった系もある。

4．　評価

（1）自己評価

弱いドナー・アクセプター連結系および三重項励起状態に着目し、ルテニウム錯体に匹敵する機能（強い酸化・還元能）を持つ有機光触媒の創製を目標として研究を行ってきたが、メカニズムの解明という物理化学的な項目が前半の中心課題となった。先行する長寿命電荷分離系とは異なるシステムであることを実証できた。物質科学への貢献は、まだ道半ばであるが、レアメタルを用いない触媒的フォトレドックス反応の実現は、元素戦略（領域が目指すもの）に貢献できたと思う。そして、将来的に微量の重金属の残存を嫌う医薬合成に応用が叶えば、大きなアウトプットを達成できる。また、研究が完全に終了していないのでここに載せていないが、TOTF とは異なる有機光触媒の設計指針がいくつか生まれつつあり、研究者のもう1つの専門である高分子科学やナノ構造との融合も始まっている。さらに、本領域の研究者との共同研究（複数）にも着手した。元素戦略領域は、物理と化学の広い領域から人が集まっているため、お互いを理解するのに時間がかかるが、ここで得たフィロソフィーを生かして、今後も本研究を実りあるものに発展させたい。

（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）。

色素増感太陽電池の心臓部に使われているルテニウムービピリジン錯体を、同等の光触媒効果のある有機化合物のみで実現しようという試み。弱いドナーとアクセプターを連結した共役π系物質が、長寿命の励起3重項と大きな酸化還元ポテンシャルをもつことに着目し、TOTF を骨格としてアプローチし、ある程度の成果を挙げた。しかしながら、実用的な小分子の活性化（水、二酸化炭素、窒素酸化物）までには至っていない。この点はもう少し物質設計に時間を費やしていれば、本研究者の力量をもってすれば違った展開が可能であったかもしれない。代って後半に注力した同上の有機触媒分子の有機合成(とりわけ医薬品)への展開は、

金属イオンフリーなので、実用的観点からも新しい展開が期待できる。本研究者はこの領域で自主研究会を立ち上げ、分野の壁を越えた研究を積極的に推進したことは評価できる。このような試みが具体的成果に繋がるまでは時間を要するので、是非とも継続して新しい機軸を拓いてほしい。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. Y. Niko, S. Kawauchi, G. Konishi,* Solvatochromic Pyrene Analogs of Prodan Exhibiting Extremely High Fluorescence Quantum Yields in Apolar and Polar Solvents. *Chem. Eur. J.*, 2013, vol. 19, 9760–9765. [DOI: 10.1002/chem.201301020]
2. K. Sumi, Y. Niko, K. Tokumaru, G. Konishi,* Three-Dimensional Assembly of Pyrene Dye on Tetraphenylethane Scaffold Enhances Fluorescent Quantum Yield. *Chem. Commun.*, 2013, 3893–3895. [DOI:10.1039/C3CC41312H]
3. Y. Niko, S. Kawauchi, S. Otsu, K. Tokumaru, G. Konishi,* “Fluorescence Enhancement of Pyrene Chromophores Induced by Alkyl Groups through □□□□ Conjugation: Systematic Synthesis of Primary, Secondary, and Tertiar Alkylated Pyrenes at the 1, 3, 6, and 8 Positions and Their Photophysical Properties” *J. Org. Chem*. 2013, vol. 78, 3196–3207. [DOI: 10.1021/jo400128c]
4. Y. Niko, Y. Hiroshige, S. Kawauchi, G. Konishi,* “Additional Insights into New Luminescence Process of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons with Carbonyl Groups: Photophysical Properties of Secondary *N*-Alkyl and Tertiary *N,N*-Dialkyl Carboxamides of Naphthalene, Anthracene, and Pyrene” *J. Org. Chem*., 2012, vol. 77, 3986-3996. [DOI: 10.1021/jo300317r]
5. Y. Niko, G. Konishi,* “Polymer-Chain-Induced Tunable Luminescence Properties: Amphiphilic Poly(2-oxazoline)s Possessing a *N,N*-Dialkylpyrene-1-carboxamide Chromophore in the Side Chain” *Macromolecules*, 2012, vol. 45, 2327-2337. [DOI: 10.1021/ma3001252]

（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）

蛍光ソルバトクロミズムに関する論文（Y. Niko et al. *Chem. Eur. J*., 2013, 19, 9760.）が、最新の科学論文を紹介する Chem ASAP で 2013 年 6 月 25 日付で紹介された。（http://blog.livedoor.jp/chemasap/archives/28828504.html）これを受けて、東京工業大学の最先端研究を紹介する「研究最前線」で紹介された。

（「無極性から極性溶媒まで色彩を変化させながら強く光る蛍光色素の開発」（http://www.titech.ac.jp/news/2013/003715.html））

研　究　報　告　書

「ナノスピノダル分解による高効率太陽電池材料の設計」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成 23 年 3 月～平成 26 年 3 月
研 究 者：　佐藤　和則

1．　研究のねらい

太陽光エネルギーは膨大で無尽蔵なエネルギー源でありなおかつ環境調和性が高いことから、その有効利用への社会的要請は非常に高い。しかしながら、現時点では太陽電池の変換効率は十分大きくなく、また製造コストが高いこともあって、その普及は十分とは言えない。本研究では、スピノダル分解による自己組織化を用いた高効率太陽電池材料のマテリアルデザインを第一原理電子状態計算とモンテカルロ法を駆使して展開する。高効率化のシナリオは以下の通りである。まず、半導体混晶系においてナノスケールで発現するスピノダル分解や相分離を利用して、半導体材料中に半導体ナノ構造を配置と形状を制御した状態で自己組織化させる。このとき、相分離で形成した 2 つの半導体の界面が Type2 のバンド整列となる系を選んでおく。太陽光の照射により生成された電子−正孔対は界面のバンドオフセットにより空間的に分離されるため、再結合が抑制され効率的な電子−正孔の回収が可能となり効率の上昇が見込まれる。

このようなシナリオに基づき、本研究ではまず第一原理計算とモンテカルロシミュレーションを組み合わせた多階層連結シミュレーターを開発する。混晶半導体をイジング様モデルで記述し、モデルパラメータである原子間相互作用を Generalized Perturbation Method およびそれと相補的なクラスター展開法で計算する。得られた原子間相互作用を使ってモンテカルロ法により結晶成長をシミュレートする。II-VI 族化合物半導体系やカルコパイライト型半導体系に注目し系統的にシミュレーションを行うことで、自己組織化の制御法について指針を与える。つぎに、相分離した系について光吸収係数や電子と正孔の密度分布を、第一原理から計算する。得られた結果から Shockley-Queisser 理論に基づき太陽エネルギー変換効率を計算し、相分離による効率上昇を定量的に評価する。

2．　研究成果

（1）概要

本研究課題では混晶半導体の相分離を利用してナノ構造を自己組織化させ、太陽電池材料の高効率化を図る。研究テーマ A では、Korringa-Kohn-Rostoker coherent potential approximation （KKR-CPA）法による混合エネルギー計算と相図の計算、generalized perturbation method およびクラスター展開法による原子間相互作用の計算、モンテカルロシミュレーション法を連結する多階層連結シミュレーション法を開発した。その方法を、Cd(S, Te)， Cd(Se, Te)， Cd(S, Se)，Cu(In, Ga)Se_2 および $Cu_2ZnSn(Se, S)_4$ の系に適用し、Layer-by-layer の結晶成長条件を選ぶことで母体半導体中にナノ超構造のコラム構造を自

己組織化できることを示した。とくに Cd(S, Te)の系では、CdS 基板を用いて圧縮応力を加えることで相安定性を制御でき、その結果、結晶成長方向に垂直な面を持つ層状構造が自己組織化することがわかった。研究テーマ B では本方法を、相分離を用いた高効率化が望める新しい系(Cu 空孔 2 個と Cu 位置を置換した In の複合欠陥を多量に含む CIS)のデザインに使用した。

研究テーマ C では、相分離により形成されたナノ構造と母体半導体との界面を超格子構造でモデル化し、効率の上昇について定量化を試みた。(a)CdS/CdTe, (b)ZnS/ZnTe, (c)ZnO/ZnS 半導体超格子について、VASP コードに実装されている HSE06 ハイブリッド法を用いて光吸収係数を計算し、Shockley-Queisser 理論に基づきエネルギー変換効率を計算した。これらの系は Type2 のバンド整列のため超格子化によりバンドギャップは低下するが、CdS/CdTe の組み合わせでは、E_g は最適値付近にとどまっており 30%程度の高い変換効率はを維持する。(b), (c)では元の半導体は E_g が大きすぎて太陽電池には不適であるが、超格子にすることで E_g が減少しエネルギー変換効率が上昇する。これらの系は環境調和性の観点から Cd 系より有利な材料系であると考えられる。また、それぞれの系で価電子帯トップの波動関数と伝導帯ボトムの波動関数をプロットすること、電子-正孔の空間的な分離が確かめられ、再結合の抑制を示唆する結果が得られた。

(2)詳細

研究テーマ A「多階層連結シミュレーターの開発と混晶半導体太陽電池材料の相分離シミュレーション」

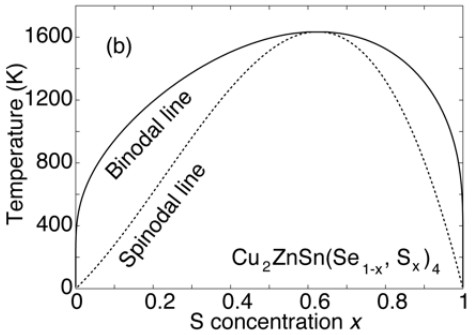


図 1: $Cu_2ZnSn(Se_{1-x}, S_x)_4$ の相図。バイノーダル線（実線）とスピノーダル線（点線）を示した

多階層連結シミュレーションの第一段階として、比較的計算の速い KKR-CPA 法により候補材料の探索を行った。Cd(S, Te), Cd(Se, Te)や Cd(S, Se)等の II-VI 族化合物半導体やカルコパイライト系太陽電池材料, Cu(In, Ga)Se_2 および $Cu_2ZnSn(Se, S)_4$ について混合エネルギーが正になりこれらの系は相分離を起こす系であることがわかった。図 1 には、配置のエントロピーを考慮して求めた $Cu_2ZnSn(Se, S)_4$ の相図を示す。

次に、上記の系のうち特に環境調和性の高い $Cu_2ZnSn(Se_{1-x}, S_x)_4$ に注目し、クラスター展開法を用いて Se, S 原子間に働く有効原子対相互作用の計算を行った。正の混合エネルギーに対応して原子対相互作用は負の値となり同種原子間に引力的な相互作用が働いていることが分かった。計算で得られた対相互作用を用いモンテカルロ法によりナノスケールでの相分離をシミュレートした。モンテカルロシミュレーションの結果、図 2 に示すようなナノ構造が自己組織化することが分かった。分離した 2 相間のバンド整列を見積もったところ Type2 であることが分かった。2 相の界面のバンドオフセットを用いてナノスケールで電子と正孔を分離できるため高効率化が期待できる [発表論文 1-3]。

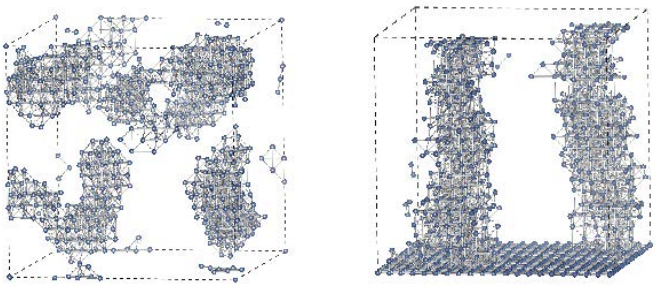


図 2: $Cu_2ZnSn(Se_{1-x}, S_x)_4$ の相分離のモンテカルロシミュレーション（S 濃度 15%、温度 300K）。S 原子のみを点で示した。左図は S が 3 次元的に拡散する場合、右図は Layer-by-layer 成長を仮定した場合の結果。

KKR-CPA 法は高速な計算が可能であるため候補材料の絞り込みには適しているが、格子緩和の影響等を取り入れられないため、高精度の計算には不向きである。そのような計算に適したクラスター展開法の計算コード開発をおこなった。計算に必要なスーパーセルとクラスターを群論や遺伝的アルゴリズムを用いて効率よく生成するプログラムを開発した。開発したコードを用いて、Cd(S, Te)の系において相分離のシミュレーションを行い、圧縮応力が組織形成に及ぼす影響を調べた。CdS と CdTe は 10%程度の格子不整合があり、CdS 基板上に Cd(S, Te)を成長させると、成長方向に垂直な平面内に大きな圧縮応力が加わる。この圧縮応力のため安定相が変化し、相分離による組織形成に影響を与える。その結果、応力が加わっていない場合は球形に近い形の CdS 析出物が出現するのに対し、応力印可により層状構造が現れるのがわかった。CdS-CdTe の界面は Type2 のバンド整列を示すため、相分離により形成された界面で電子-正孔の分離が促進される。

研究テーマ B「$CuInSe_2$(CIS)での規則配列した複合欠陥を用いた高効率太陽電池材料の提案」

多階層連結シミュレーションを CIS 中に規則的に複合欠陥が配置した ordered vacancy compound(OVC)の系に適用した。様々な複合欠陥のうち最も安定な Cu 空孔(V_{Cu})2 個と Cu 位置を置換した In(In_{Cu})を取り上げ、それらが CIS に均一に分布した場合の混合エネルギーを計算した。本計算では OVC の終端物質として In_2Se_3 を考えている。配置のエントロピーを考慮して自由エネルギーを算出しその温度依存性から相図を計算した。この系は図 3 に示すように幅の広い溶解度ギャップをもち、CIS 中に OVC が析出する。相図の予測により得られたスピノダル温度は 1000K 程度で通常の CIS の生成温度で相分離が速やかにおこることが示唆される。CIS-In_2Se_3 のバンドオフセットについては 1×1×6 のスーパーセルを用いて計算した結果、CIS のバンドが高エネルギー側にずれたタイプ 2 のバンド整列が予測され、効率的な電子-正孔分離が期待できることがわかった［発表論文 4］。

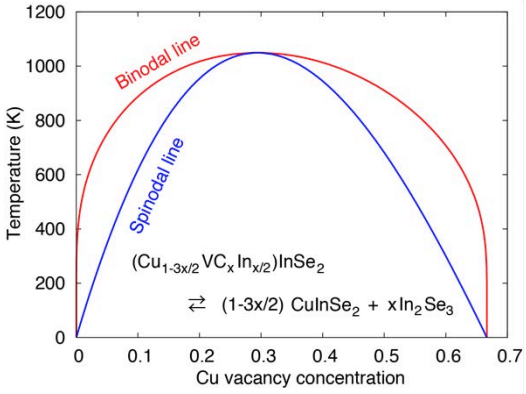
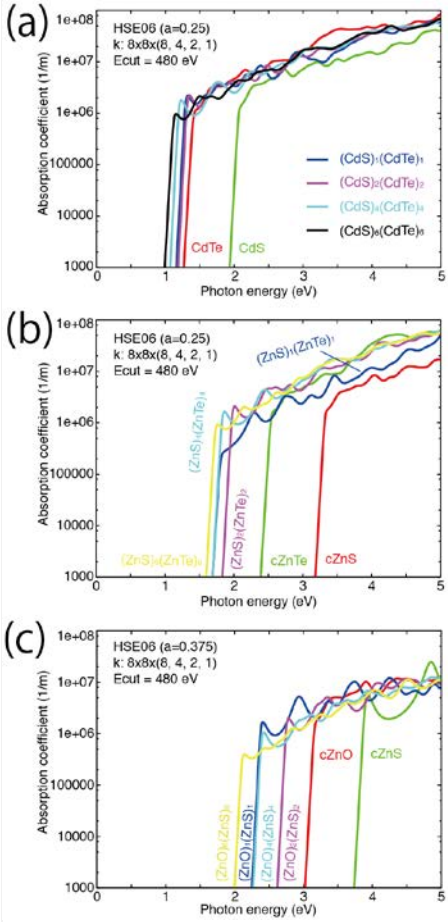


図 3: OVC を含む $CuInSe_2$ の相図。終端物質は CIS と In_2Se_3

研究テーマ C「半導体超格子の光吸収係数の第一原理計算と Shockley-Queisser (SQ) 理論によるエネルギー変換効率の計算」

相分離により形成されたナノ構造と母体半導体との界面を超格子構造でモデル化し界面のバンドオフセットがどのように効率上昇に寄与するか検討した。光吸収係数を VASP コードに実装されている HSE06 ハイブリッド法（GGA 汎関数を Hartree-Fock 交換エネルギーで補正する方法）を用いて計算し、SQ 理論に基づきエネルギー変換効率を計算した。

(a)CdS/CdTe, (b)ZnS/ZnTe, (c)ZnO/ZnS の組み合わせで、1 原子層から 6 原子層の厚さまでの超格子について電子状態を計算し、得られた光吸収係数を用いてエネルギー変換効率を計算した。図 4 に、(a), (b), (c)それぞれについて左欄に光吸収係数のエネルギー依存性のグラフを、右欄にそれぞれの超格子についてバンドギャップと Shockley-Queisser 理論による効率の計算値を表にまとめたものを示す。すべての系について界面は Type2 のバンド整列を示し超格子の E_g は元の母体半導体より小さくなる。 (b), (c)では環境調和性の観点から Cd を Zn に置換しているが、元の半導体は単独ではどれも E_g が大きすぎて太陽電池には不適である。しかし、超格子にすることで(b)では E_g を 1.7eV 程度、(c)では 2.1eV にまで変化させることができ、結果としてそれぞれ 22%、10%程度のエネルギー変換効率を実現できる可能性がある。効率は決して高くないが環境調和性の観点から有利な系であると考えられる。



CdS	CdTe	Eg (eV)	Efficiency
1	0	2.06	0.20
0	1	1.41	0.30
1	1	1.29	0.30
2	2	1.32	0.30
4	4	1.20	0.28
6	6	1.12	0.27

ZnS	ZnTe	Eg (eV)	Efficiency
1	0	3.33	0.02
0	1	2.54	0.11
1	1	1.80	0.16
2	2	1.98	0.20
4	4	1.83	0.22
6	6	1.73	0.22

cZnO	ZnS	Eg (eV)	Efficiency
1	0	3.15	0.03
0	1	3.90	0.00
1	1	2.38	0.12
2	2	2.76	0.07
4	4	2.39	0.09
6	6	2.11	0.10

それぞれの系について、価電子帯上端の波動関数と伝導帯下端の波動関数の絶対値の 2 乗を計算した結果、type2 のバンド整列により電子-正孔は空間的に分離されていることが分かった。このことは、再結合の抑制と電子-正孔の効率的な回収によるエネルギー変換効率の上昇を示唆している。

図 4: (a) CdS/CdTe, (b) ZnS/ZnTe, (c) ZnO/ZnS 超格子の光吸収係数のハイブリッド法による計算（左欄）と、それぞれの超格子のバンドギャップと SQ 効率の計算（右表）。表の左 2 列は各系について、超格子中のそれぞれの半導体のモノレイヤー数を示す。

3.　今後の展開

本研究で開発した多階層連結シミュレーションでは、エネルギー変換効率の計算に再結合抑制の効果は考慮されておらず、この部分に関しては定量的な議論に達することは出来なかった。今後の展開としては、SQ 理論を拡張して再結合抑制の効果を取り入れ効率計算を行い、より定量的な計算の実行が考えられる。また、Layer-by-layer 結晶成長条件下で現れた、図2のようなナノ構造（コラム型構造）の系についても同様の計算を行い、ナノ構造の自己組織化で効率上昇の可能性があるのかどうか明らかにする必要がある。特に、図 2 に見られるようにナノ構造と母体半導体の界面には非常に強い乱れがある。また、ナノ構造自体の母体中での分布もランダムである。このような不規則性は、キャリアをトラップして再結合を促進したり、キャリアのスムーズな輸送を妨げる可能性がある。このような、バンドオフセットによる電子−正孔分離と競合する過程についても定量的に評価する必要がある。

本研究は一口に言えば相分離を利用した機能制御法の提案といえるが、構造材料や永久磁石材料では既に知られている研究の方向性の一つである。本研究では太陽電池材料に特化して計算を進めたが、それ以外のエネルギー変換材料の高効率化や、電子材料、触媒科学、光科学材料等へ本方法と同様のアプローチが波及すれば、材料特性の制御法として一般化する可能性がある。

4.　評価

（1）自己評価

本研究で行ったシミュレーションには、第一原理による混合エネルギーの評価、原子間相互作用の計算、相分離のモンテカルロシミュレーション、相分離した系の光吸収係数の評価、SQ 理論による効率の見積もり等、多くのステップが含まれている。個々の計算結果はある程度評価でき有意義なものと考えているが、それぞれのステップでの計算のフレームワークはまちまちで最終目標である効率の上昇については定性的な議論しか行うことが出来なかった。実験家を動かして実証実験にまで持っていくには、電子−正孔の分離と競合する再結合過程の評価を定量的に行う必要があると考える。

（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）。

スピノダル分解による相分離を利用した高効率太陽電池材料の設計を、計算によっておこなうのが目的。そのために、第一原理計算とモンテカルロシミュレーションを組み合わせた多階層連結シミュレーターを開発した。光励起で生じたキャリアの再結合確率が現状では定量的に計算できないため、残念ながらその計算結果をもって実験家を動かすまでには至らなかった。マルチスケールの計算のプログラムの作成にかなりの時間を要したが、出来上がったプログラムは、相分離をともなう他の材料物性の評価にも適用が可能であり、今後の展開を期待したい。

5.　主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. Y. Tani, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Computational Nano-Materials Design of Low Cost and High Efficiency $Cu_2ZnSn(Se_{1-x}S_x)_4$ Photovoltaic Solar-Cells by 2-Dimensional Spinodal Nanodecomposition, Jpn. J. Appl. Phys., 2012, 51, 050202-1-3.

2. Y. Tani, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, First-principles materials design of CuInSe2-based high-efficiency photovoltaic solar cells, Physica B, 2012, 407, 3056-3058.

3. Y. Tani, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Materials design of $CuIn_{1-x}Zn_{0.5x}Sn_{0.5x}Se_2$ for Low Cost for low cost photovoltaic solar cells, J. Non-crystalline Sol., 2012, 358, 2420-2423.

4. K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Ordered Defect Compounds in $CuInSe_2$ for Photovoltaic Solar Cell Application, AIP conference proceedings, 2013, in press.

（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. Y. Tani, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, First-Principles Materials Design of $CuInSe_2$ and $Cu_2ZnSnSe_4$-Based High Efficiency Solar Cells, The 26th international conference on defects in semiconductors (ICDS26), 2011/7/18.

2. K. Sato, Y. Tani, and H. Katayama-Yoshida, Computational Design of Co-Doping Method for Indium-Reduced Chalcopyrite-Type Photovoltaic Materials, American Physical Society March Meeting, 2012/2/27.

3. Y. Tani, K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Materials design of Materials Design of CIGS- and CZTS-based Photovoltaic Materials with Self-organized Nano-structures, 8th Handai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, 2012/12/10.

4. K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Computational design of photovoltaic materials with self-organized nano-structures, American Physical Society March Meeting, 2013/3/20.

5. K. Sato and H. Katayama-Yoshida, Ordered defect compounds in CuInSe2 for Photovoltaic solar cell application, 27th International conference on Defects in Semiconductors (ICDS27), 2013/7/23.

研　究　報　告　書

「ユビキタス元素を用いた高性能熱電変換ナノ材料の創成」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成23年4月～平成26年3月
研 究 者：　中村　芳明

1．　研究のねらい

無駄に発生する熱エネルギーを利用可能な電気エネルギーに変換する熱電材料において、その高効率化を目指した研究が盛んに行われてきた。重い元素（レアメタルなど）を導入することで熱電変換性能の向上が可能となるが、そうした材料は、毒性、環境負荷、資源の豊富さの点で社会のニーズに合わない。しかし、シリサイドなどの低環境負荷材料を用いた場合、熱電変換性能は低いものとなってしまう。一方、近年では、超格子、ナノワイヤーなどのナノ構造を導入すると、熱伝導率が低減して変換性能が向上することが報告された。また、ナノ構造においては、この熱伝導率低減効果のほかに、量子効果によるパワーファクター増大効果も以前からDresselhaus らにより提案されている。こういった背景から、最近では熱電ナノ構造という新しい研究分野が誕生し、ホットなトピックとなりつつある。

本研究では、性能向上を可能とするナノ構造を導入することで、ユビキタス元素から構成される（レアメタルフリーの）高性能熱電変換材料を創成することにある。現在では、そもそも最適な低次元ナノ構造がわかっておらず、それを構築する必要がある。電子状態密度の急峻化によるゼーベック係数の増大という観点では、理想的な場合においてデルタ関数的状態密度をもつ量子ドットを利用するべきであるが、そのキャリアの3次元的閉じ込め構造のために電気伝導率が本質的に低い。擬0次元構造、すなわち3次元的にキャリアが閉じ込められた量子ドットを用いて電気伝導性を高めるということは本質的に矛盾しているからである。私は、この一見不可能な要請を満たす構造として、複数の量子ドットを近接させて配置することによって形成される量子ドットミニバンド或いは量子ドット間キャリア輸送に注目し、熱電材料の高性能化を実現することを考案した。本研究では、高い電子状態密度を有する超高密度量子ドット・擬 0 次元系と電子輸送を可能とする量子ドット結合系を提案した。具体的には、①既存の Si プロセス技術が利用可能な Si 基板上に、②ユビキタス元素である Si と遷移金属(Fe など)からなる Si 及びシリサイド半導体の、③超高密度量子ドット結合系を作製する技術を開発し、高性能化したユビキタス元素半導体熱電材料の創成をねらう。

2．　研究成果

（1）概要

ユビキタス元素である Si だけで高性能熱電材料を構成することが理想的であることから、まず Si ナノドットの結合構造に注目した。熱電変換の無次元性能指数 ZT は、ゼーベック係数 S、電気伝導率 σ、熱伝導率 κ、絶対温度 T を用いて、$S^2\sigma T/\kappa$ として表される。電子素子材料として優秀な Si を熱電材料として見直すと、実は、ゼーベック係数が 200–400 $\mu V/K$（キャリア密度 10^{19}－10^{20} cm^{-3})と高いが、熱伝導率も約 90–150 W/mK と高いため、ZT が低減してしまい、熱電変換材料としては使えない。従って、熱伝導率の低減が重要な課題である。

本研究では、極薄 Si 酸化膜技術を応用することで、Si 基板上にエピタキシャル成長した Si ナノドット結合構造を形成した。反射高速電子回折法（RHEED）、断面透過型顕微鏡法（TEM）を用いて、エピタキシャル成長したナノドットが積層されていることを確認している。

次に、開発したナノドット結合構造の熱伝導率を2ω法を用いて測定した。その結果、熱伝導率は、ナノドットサイズに大きく依存し、直径 3 nm のナノドットにおいては、熱伝導率が 1W/mK を下回った。一般に、アモルファスがその材料の熱電率の最低値と言われており（アモルファスリミット）、Si の場合はその値が、約 1-2 W/mK である。本研究で開発した Si ナノドット結合構造は、アモルファスリミットを下まわり、現在までに報告されているナノ結晶 Si の熱伝導率の最低値を更新した。当初の目的である熱伝導率低減に成功したといえる。

熱伝導率が低減しても、キャリア移動度が減少しては、*ZT*は大きくならない。そのため、この Si ナノドット結合構造にイオン注入を行ってドーピングすることで、電気特性評価を行った。B をイオン注入した Si ナノドット結合構造のホール移動度は、10^{19} cm^{-3} 程度で、バルクに比べて 1/3 程度となることがわかった。移動度は、減少してしまったが、熱伝導率低減効果の方がこの減少に比べてはるかに大きい（3nm ナノドットで 1/200 倍以上低減）ことがわかる。今後、ドーピング条件をパワーファクターの観点で最適化していく必要があるが、本研究の結果は、本 Si ナノドット結合構造が、Si 熱電材料開発のブレークスルーとなる可能性を示したといえる。

（2）詳細

研究テーマA 「Si基板上へのSiナノドット結合構造のエピタキシャル成長技術開発」

Si(001)基板上に極薄 Si 酸化膜を形成し、その後 Si を分子線エピタキシーで蒸着することで Si ナノドットを形成する。その後、極薄 Si 酸化膜形成プロセスと Si 蒸着を繰り返し、エピタキシャル成長した Si ナノドットの積層構造を作製した。（図 1）

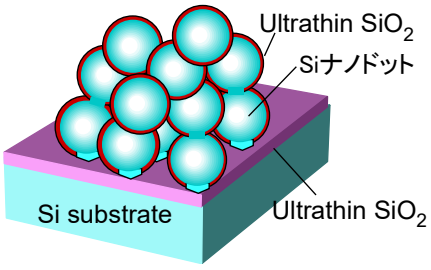


図 1　極薄 Si 酸化膜を用いた Si ナノドット結合構造

RHEEDは、積層するすべての段階のSiナノドットにおいてエピタキシャル成長を示す回折図形を示した。また、作製した試料の断面TEM観察を行い、実際に数 nm の直径の円形のナノドットが極薄Si酸化膜を隔てて結合し、エピタキシャル成長していることを確認した。ナノドットサイズは、蒸着量を変えることで制御可能であった。ナノドットの間隔は、約 10nm 程度であるので、ナノドットのサイズを 10nm 以上にすると、ナノドットのコアレッセンスが生じ、ドーム状のナノドットが積層した構造が形成された。この場合でもドーム状Siナノドットは極薄Si酸化膜を隔てて結合し、エピタキシャル成長していることを観察した。Siナノドットはアモルファスの Si 酸化膜で隔てられているにもかかわらず、エピタキシャル成長しているという特異な構造ができている。これは、Siナノドット形成時に極薄Si酸化膜にナノ開口が形成し、そこを核としてSi

ナノドットがエピタキシャル成長したものだと考えられる。これらより、極薄Si酸化膜を用いてSi ナノドット結合構造をSi基板上へエピタキシャル成長する技術の開発に成功したといえる。

研究テーマB 「Siナノドット結合構造ナノ薄膜の熱伝導率測定」

ナノ構造の熱伝導率を測定するのは困難である。このSiナノドット結合構造は巨視的にみると、薄膜をなしているといえる。そこで、数十ナノメートルの膜厚のナノ薄膜の熱伝導率が測定可能である2ω法を用いて、Siナノドット結合構造ナノ薄膜試料の熱伝導率を測定した。また、ナノ薄膜の熱伝導率の測定は、難しいため、その確からしさを示すことは重要である。そこで、作製した試料を、ピコ秒パルス―熱フレクタンス(TR)法により熱伝導率測定も行った。その結果、2ω法で測定した結果とほぼ同じ値を示すことを確認し、2ω法で測定した熱伝導率の確からしさ示すことができた。

2ω法による測定の結果、直径 3nm の Si ナノドット結合構造をもつ薄膜においては、熱伝導率が約 0.78 W/mK と求まった。この値はバルク Si の～150 W/mK と比べて非常に小さい値になっている。他のSiナノ構造(ナノワイヤー、ナノストラクチャードバルクなど)[Nature 451, 06381 (2008).]の結果などと比べても小さい値である。一般に、アモルファスの熱伝導率は、その材料の熱伝導率の最低値として言われる。本研究のSiナノドット結合構造は、Siアモルファスのそれ(1－2 W/mK)を下回り、アモルファスリミットを越えて低減されたという非常に興味深い結果を得た。

また、Siナノドット結合構造の熱伝導率のナノドットサイズ依存性を調べたところ(3-40 nm)、ナノドットサイズに強く依存し、サイズが小さくなるほど、熱伝導率が低下することがわかった。一般に、ナノ構造を含む材料では、ナノ構造の界面熱抵抗のために、熱伝導率が低減されるといわれている。そこで、一界面あたりの熱抵抗を調べた。一界面あたりの熱抵抗は、ナノドットサイズに強く依存し、サイズが小さくなるほど熱抵抗は大きくなった。通常、界面熱抵抗は、結晶サイズによらず一定であると考えられるため、このナノドットサイズ依存性は、初めて観測された結果である。また、現在の系には、Siナノドットの間に、極薄Si酸化膜が存在する。そのために熱伝導率が低減するという単純なモデルを考慮するために、SiとSiO_2の超格子の熱伝導率を、Diffusion mismatch model で予想される界面熱抵抗を含めて、有限要素法により計算した。その結果、本研究で、求められる熱伝導率の低減効果は説明できず、また一層あたりの熱抵抗のナノドットサイズ依存性も説明できないことがわかった。これらの結果から、今までの単純なモデルでは説明できない機構を有するフォノン散乱が、ナノドット界面で誘起されて熱伝導率が低減したのだと考えられる。(図2)

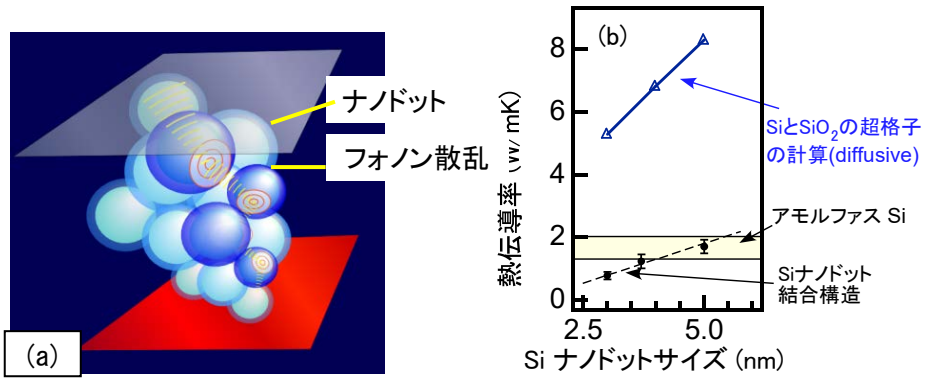


図 2　(a)ナノドット界面でフォノン散乱による熱伝導率低減の模式図.
(b)Si 結合構造の熱伝導率.

研究テーマC 「Siナノドット結合構造ナノ薄膜へのドーピングと電気特性」

Siナノドット結合構造へのドーピングとして、Bのイオン注入を行った。ドーム状の Si ナノドットの場合、10^{18}－10^{19} cm^{-2} のドーピングに成功した。移動度はバルクのそれに比べて、約 1/3 程度に低下した。しかし、この低下は、熱伝導率の低減の程度に比べてはるかに小さいものであることがわかる。

研究テーマ D 「鉄シリサイドナノドット結合構造の形成」

鉄シリサイドは、ゼーベック係数が高く、ユビキタス元素からなる熱電材料の内の一つである。ゼーベック係数増大を狙って、Si ナノドットの代わりに、鉄シリサイドナノドットの結合構造の作製を行った。その結果、Si 層をバリア層とした鉄シリサイドナノドットの積層構造のエピタキシャル成長技術の開発に成功した。

3.　今後の展開

（1）Si ナノドット結合構造へのドーピング

Siナノドット結合構造へのドーピングの最適化を行っていく。ドーピングを行い、電気伝導率と熱伝導率の観点で熱電性能の最大化を図る。これが成功すれば、熱電材料としてのSiのブレークスルーが実現可能となる。

（2）Si 以外のナノドットを用いた結合構造

Si以外のナノドットを用い、ゼーベック係数の大きい構造を作製する。これは、熱電材料の実用化を考えた場合、まだまだ、熱電変換性能を上げる必要がある。電気伝導率と熱伝導率の観点では、（1）で作製したナノ構造を用いることで理想化が実現したといえる。そこで、さらに熱電変換性能を上げるには、ゼーベック係数を増大させる必要がある。具体的には、鉄シリサイドなどのもともとゼーベック係数の高い材料のナノドットを用いて、これを狙う。

4.　評価

（1）自己評価

エピタキシャルナノドット結合構造の形成技術開発とそれを用いた熱伝導率低減という観点では、予想を超えて、成功したのではないかと考えられる。電気伝導率、ゼーベック係数の観点においては、熱電特性の最適化には、いたらなかったと思われる。しかし、この点に関しても、今後この分野の研究を進めていく指針を与えられたのではないかと思われる。

（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）。

本研究の目的は、多存元素を使って高効率の熱電特性の実現をすることであったが、極薄シリコン酸化膜を使って、シリコン基板上にエピ成長させた結合シリコンナノドットでそれをほぼ達成した。すなわち、3nm の量子ドットでは、熱伝導度がバルクシリコンの～1/200、極限と考えられていたアモルファスの値をも下回るレベルまで低下した。一方、キャリアの移動度は～1/3 にとどまり、結果として性能指数が大幅に増大した。結合量子ドットの熱伝導度の評価のために、2ω法という独自の手法を考案するなど、オリジナリティの高い研究が展開された。これらの成果の知財化も終了したので、相応しいインパクトのあるジャーナルに早急に発表して頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. S. Amari, Y. Nakamura, and M. Ichikawa, “Luminescence properties of Si-capped β-$FeSi_2$ nanodots epitaxially grown on Si(001) and (111) substrates”, J. Appl. Phys. **115**, 4, 084306-1-5 (2014).

2. Y. Nakamura, R. Sugimoto, T. Ishibe, H. Matsui, J. Kikkawa, and A. Sakai, “Control of epitaxial growth of Fe-based nanocrystals on Si substrates using well-controlled nanometer-sized interface”, J. Appl. Phys. **115**, 4, 044301-1-5 (2014).

3. H. Hamanaka, Y.Nakamura, T. Ishibe, J. Kikkawa, and A. Sakai, “Influence of nanometer-sized interface on reaction of iron nanocrystals epitaxially grown on silicon substrates with oxygen gas”, J. Appl. Phys. **114**, 11, 114309-1-5 (2013).

4. Y. Nakamura, “High Density Iron Silicide Nanodots Formed by Ultrathin SiO_2 Film Technique”, Procedia Engineering **36**, 382-387 (2012).

5. Y. Nakamura and M. Ichikawa, “Nanocontact Epitaxy of Thin Films on Si Substrates Using Nanodot Seeds Fabricated by Ultrathin SiO_2 Film Technique”, ECS Trans. **45**, 3, 41-45 (2012).

6. Y. Nakamura, K. Fukuda, S. Amari, and M. Ichikawa, “Fe_3Si nanodots epitaxially grown on Si(111) substrates using ultrathin SiO_2 film technique”, Thin Solid Films **519**, 8512-8515 (2011).

（2）特許出願

研究期間累積件数：1 件

1.
発　明　者: 中村芳明、五十川雅之、上田智広、吉川純、酒井朗、細野秀雄
発明の名称: 熱電材料及びその製造方法並びにそれを用いた熱電変換モジュール
出　願　人: 科学技術振興機構
出　願　日: 2012/5/31
出 願 番 号: 特願 2012-124940
2.
発　明　者: Y. NAKAMURA, M. ISOGAWA, T. UEDA, J. KIKKAWA, A. SAKAI, H. HOSONO, ,
発明の名称: THERMOELECTRIC MATERIAL, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND THERMOELECTRIC CONVERSION MODULE USING SAME
出　願　人: JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY
出　願　日: 2013/5/31
出 願 番 号: 2013JP063580

（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. 招待講演

1.1. Yoshiaki Nakamura, “High density Iron silicde nanodots formed by ultrathin SiO_2 film technique”, 12th IUMRS International conference in Asia (IUMRS-ICA 2011)、Taiwan Sep. 2011.

1.2. Yoshiaki Nakamura and Masakazu Ichikawa, ” Nanocontact Epitaxy of Thin Films on Si Substrates Using Nanodot Seeds Fabricated by Ultrathin SiO_2 Film Technique”, 221st ECS Meeting, USA May. 2012.

1.3. Yoshiaki Nakamura, and Masakazu Ichikawa, ” Epitaxial growth of iron-silicide nanodots on Si substrates using ultrathin SiO_2 film technique and their physical properties”, ECS meeting PRiME 2012, USA Oct. 2012.

1.4. Yoshiaki Nakamura, “Si-based epitaxial nanodots for thermoelectric material”, 日中若手科学者フォーラム Effective Utilization of Elements and its Chemical Applications、Japan Mar. 2012.

1.5. 中村芳明、「Si基板上へのナノ構造エピタキシャル成長技術とその応用」、第14回シリサイド系半導体・夏の学校、2012年7月

1.6. 中村芳明、「ナノドットを用いて歪制御した Si 基板上への高品質エピタキシャル薄膜成長法」、第22回格子欠陥フォーラム・励起ナノプロセス研究会合同シンポジウム「材料科学のための欠陥制御・評価」、2012年9月

1.7.中村芳明、「ナノドットを用いたSi熱電材料の開発」、応用物理学会関西支部セミナー「先端半導体デバイスのシミュレーション」 大阪大学吹田市, 2013 年3月

1.8. 中村芳明、「シリコンナノ構造を利用した熱電素子の開発」, 第 22 回シリサイド系半導体研究会, 京都大学 2013年9月.

1.9. Y. Nakamura and A. Sakai, “Anomalous reduction of thermal conductivity of stacked epitaxial Si nanodot structures”, 1st. Kansai Nanoscience and Nanotechnology International Symposium, Japan Feb. 4 2014.

2. 国際会議発表

2.1. Yoshiaki Nakamura, Hironobu Hamanaka, Kazuki Tanaka, Jun Kikkawa, and Akira Sakai, ” Formation of iron oxide nanodot structures on Si substrates by controlling nanometer-sized

interface using ultrathin SiO_2 film technique", 11th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures (ACSIN 11), Russia Oct. 2011

2.2. Yoshiaki Nakamura, Masayuki Isogawa, Tomohiro Ueda, Jun Kikkawa, Akira Sakai, "Formation Technique of Stacked Epitaxial Si Nanodot Structures and Their Thermal Conductivity", Materials research society fall meeting, USA Nov. 2012.

2.3. Shuto Yamasaka, Yoshiaki Nakamura, Tomohiro Ueda, S.Takeuchi, Y. Yamamoto, S. Arai, T. Tanji, N. Tanaka, and A. Sakai, "Introduction of Ge nanodots in Si films as phonon scatterers and the thermal conductivity reduction", The 32nd international conference on thermoelectrics, Japan July 2013.

2.4. M. Isogawa, Y. Nakamura, J. Kikkawa , S. Takeuchi and A. Sakai, "Epitaxial growth of stacked β-$FeSi_2$ nanodots on Si substrates and their thermoelectric properties", Asia-Pacific conference on Green technology with Silicides and related materials, Japan Sep. 2013.

2.5. S. Yamasaka, Y. Nakamura, T. Ueda, S. Takeuchi and A. Sakai, "Reduction effect of thermal conductivity by introduction of epitaxial Ge nanodots in Si", ACSIN-12 & ICSPM21, Japan Nov. 2013.

2.6. T. Ishibe, Y. Nakamura, H. Matsui, S. Takeuchi and A. Sakai, "Epitaxial growth of iron oxide nanodots on Si substrate and their electronic states", ACSIN-12 & ICSPM21, Japan Nov. 2013.

2.7. R. Sugimoto, Y. Nakamura, H. Matsui, J. Kikukawa and A. Sakai,"Formation of ultrahigh density Fe-based nanodots on Si substrates by controlling Ge nuclei on ultrathin SiO_2 film", ACSIN-12 & ICSPM21, Japan Nov. 2013.

3. 国内学会発表

3.1. 杉元 亮太, 中村 芳明, 吉川 純, 酒井 朗、 "Ge 核制御を施した Si 基板上超高密度鉄系ナノドットの形成"、第 59 応用物理学関係連合講演会、2012 年3月.

3.2. 五十川雅之, 中村芳明, 吉川 純, 竹内正太郎, 酒井 朗、"Si 基板上エピタキシャル β-$FeSi_2$ ナノドットの積層技術開発"、第 73 回応用物理学会学術講演会、2012 年9月.

3.3. 上田智広, 中村芳明, 五十川雅之, 吉川 純, 酒井 朗、"Si 基板上のエピタキシャル Si ナノドット積層構造の形成と熱伝導率評価"、第 73 回応用物理学会学術講演会、2012 年9月.

3.4. 石部貴史, 中村芳明, 松井秀紀, 竹内正太郎, 酒井朗、"Si 基板上への鉄酸化物ナノドットのエピタキシャル成長とその電子状態測定"、第 59 応用物理学関係連合講演会、2013年3月.

3.5. 五十川雅之, 中村芳明, 吉川純, 竹内正太郎, 酒井朗、"エピタキシャル β-$FeSi_2$ ナノドット積層構造の形成とその熱電物性"、第 59 応用物理学関係連合講演会、2013年3月.

3.6. 山阪司祐人, 中村芳明, 上田智広, 竹内正太郎, 酒井朗、"Si 系熱電材料におけるエピタキシャルナノドット散乱体の形成とその熱伝導率評価"、第 59 応用物理学関係連合講

演会、2013 年３月

3.7.　中村芳明、五十川雅、上田智広、山阪司祐人、吉川純、池内賢朗、酒井朗、“エピタキシャル Si ナノドット積層構造の形成とその熱伝導率”、第十回日本熱電学会学術講演会、2013 年９月.

3.8 山阪司祐，中村芳明，上田智広，竹内正太郎，酒井朗、” Si 中エピタキシャル Ge ナノドット散乱体の熱伝導率低減効果“、第 74 回応用物理学会学術講演会、2013 年９月.

4. 受賞

第二回大阪大学総長奨励賞、(H25 年８月)

研　究　報　告　書

「酸化物エレクトロニクスのパラダイムシフト を目指したアトムエンジニアリング」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成 23 年 4 月～平成 26 年 3 月
研 究 者：　一杉 太郎

1.　研究のねらい

ペロブスカイト型遷移金属酸化物は、高温超伝導、強磁性、強誘電性、巨大磁気抵抗効果等、多彩な物性が発現する興味深い物質群である。近年では、単結晶基板上に作製した薄膜の格子歪みを利用した物性制御や、$LaAlO_3/SrTiO_3$ 界面における電気伝導に代表される、無数の組み合せが可能な**ヘテロ構造を利用した、“薄膜”および、”表面・界面”に着目した研究が活発化**している。

これらヘテロ構造での新奇物性の発現は、低消費電力エレクトロニクスへの展開に加え、二次電池や燃料電池の電極/電解質界面における課題解決等、エネルギー分野にも密接に関係し、元素戦略の見地から非常に重要な研究分野である。

ヘテロ構造の物性開拓と制御には、高品質エピタキシャル薄膜の作製と電子状態評価が不可欠である。さらに、物性発現の起源を探る上で、薄膜の成長過程とそれに伴う電子状態変化を、原子レベル空間分解能にて観察・理解することが重要である。しかし、原子レベル空間分解能での酸化物薄膜の理解は極めて乏しいのが現状である。

そこで、本研究では、走査トンネル顕微鏡/スペクトロスコピー(STM/STS)技術と、精密な薄膜作製技術(パルスレーザー堆積法:PLD)を駆使して、ペロブスカイト型遷移金属酸化物薄膜の構造と電子状態を、原子レベル空間分解能で明らかにすることに取り組んだ。

その結果、以下の点を達成した。

1. **様々な酸化物薄膜($SrTiO_3$, $LaAlO_3$, SrO, $(LaCa)MnO_3$, $SrVO_3$)について、原子レベル空間分解能、かつ、エネルギー分解能 1 meV 以下で、エネルギーに依存する電子密度分布を明らかにした**。

2. 原子一層の厚さの TiO_x シート構造の作製に成功した。原子レベルで薄膜成長を制御することにより、新規ナノ構造が合成できることを示した。

3. **以上より、酸化物薄膜を原子レベルで探るという研究分野が確立した。今後、膜厚依存性、方位依存性、ドーピング効果等の検証が期待できる。複雑な酸化物の原子レベルでの真の姿が、理解できるようにした意義は大きいと考えている。**

2. 研究成果

（1）概要

本研究では、STM/STS 技術の有する高い空間分解能とエネルギー分解能を活用し、様々なペロブスカイト型遷移金属酸化物について、以下の研究を行った。

① STM と PLD を超高真空中で接続した STM–PLD 複合装置の構築。
- PLD を搭載しながら、STM は世界有数の高分解能を達成[成果リスト 1、一杉・走査トンネル顕微鏡技術・岩波書店 (2011).]。

② $SrTiO_3$(100)–(√13 × √13)–*R*33.7° 再構成表面の原子配列に関する研究。
- 酸化物薄膜を活用したエレクトロニクス(酸化物エレクトロニクス)において、$SrTiO_3$ 基板は半導体デバイス技術の Si 基板に対応する役割を果たす。そこで、その原子配列を第一原理計算結果と比較・検討を行った。
- $SrTiO_3$(100)–(√13 × √13)–*R*33.7° 再構成表面が薄膜成長条件下において安定であることを実証[成果リスト 2]。

③ $SrTiO_3$(100)–(√13 × √13)–*R*33.7° 基板上における $SrTiO_3$ ホモエピタキシャル成長の STM 観察。
- 酸化物薄膜成長の初期過程を原子スケールで解明[成果リスト 3, 4]。

④ 同再構成基板上における $LaAlO_3$ 薄膜の初期成長過程の観察。
- 1 層の厚みを有する TiO_2 シートが $LaAlO_3$ 薄膜上に形成されることを見いだした[一杉他、応用物理(2013)、表面科学(2013)]。
- さらに、同再構成基板上に $LaAlO_3$ 薄膜を 2 ユニットセル作製すると、電気伝導性が現れることを見いだした。

⑤ $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 薄膜の STM 観察
- 最表面では再構成が起き、半導体化していることを明らかにした。デッドレイヤーの形成要因になっていることが考えられる。

⑥ $LiCoO_2$ の STM 観察
- Li の分布が表面電子状態に大きく影響を与えることが明らかになった。Li イオン電池の界面に対する理解が深まった[成果リスト 5]。

（2）詳細

酸化物に関する薄膜成長、および薄膜物性の理解は、Si や GaAs 上の薄膜作製技術に比べて遅れていると言わざるを得ない。酸化物を土台としたエレクトロニクス(酸化物エレクトロニクス)において、半導体デバイス技術における Si 基板の役割を果たすべき $SrTiO_3$ 基板でさえ、その表面の原子配列が明確ではなかった。そこで我々は、最初に、基板に関する知見を蓄積し、$SrTiO_3(100)-(\sqrt{13}\times\sqrt{13})-R33.7°$ 基板上における $SrTiO_3$ や $LaAlO_3$ 薄膜の初期成長や電子状態を明らかにした。そして、それらの結果をもとに、$(LaCa)MnO_3$ や $SrVO_3$ など、様々な酸化物薄膜に研究を展開した。

上記の①–⑥のうち、いくつかを抜粋して詳しく記す。

① STM と PLD を超高真空中で接続した STM–PLD 複合装置の構築。

薄膜を STM/STS で探るには、成膜装置と STM を組み合わせて、大気曝露することなく薄膜表面の原子像観察を行う必要がある。室温測定に関する報告は数例あるものの、極低温 STM を用いた原子スケール分解能での構造や電子状態測定には、我々の試み以前には誰も成功していなかったのが実情である。

PLD を搭載しながら、世界有数の高分解能を達成した[成果リスト 1、一杉・走査トンネル顕微鏡技術・岩波書店 (2011).]。

②③⑤ 様々な酸化物薄膜について、原子像観察に成功した。これにより、劈開できないためにこれまで探ることができなかった多くの酸化物について、原子スケール空間分解能で探る道が拓かれた。図 1 にその原子像の一例を示す。

$SrTiO_3(100)-(\sqrt{13}\times\sqrt{13})-R33.7°$ 基板については、原子配列を明らかにし、酸化物薄膜初期成長過程の解明に活用した。

$La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 薄膜については最表面に再構成構造が観察され、それが電子状態を大きく変化させていることがわかった。薄膜全体では強磁性金属であるのだが、最表面は半導体的である。つまり、デッドレイヤーになっており、再構成の寄与が考えられる。

$SrVO_3$ 薄膜については、強相関電子系金属の原子像観察に成功した。

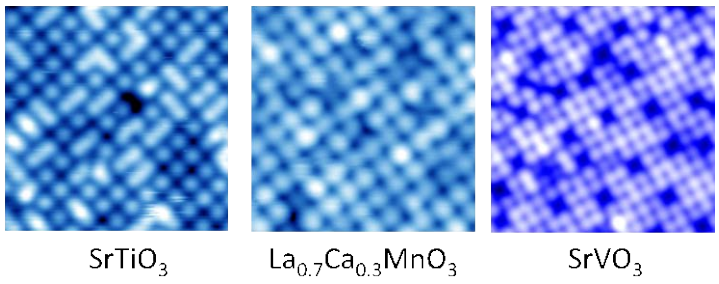


図 1 本研究で取り組んだ遷移金属酸化物の STM 像。(左) $SrTiO_3(100)-(\sqrt{13}\times\sqrt{13})-R33.7°$ 基板。(中央) $La_{0.7}Ca_{0.3}MnO_3$ 薄膜。(右) $SrVO_3$ 薄膜。サイズや測定条件は省略。

④ $SrTiO_3$(100)-($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)-R33.7° 基板上における $LaAlO_3$ 薄膜の初期成長過程の観察。

→ 1 層の厚みを有する TiO_2 シートが $LaAlO_3$ 薄膜上に形成されることを見いだした[一杉他、応用物理(2013)、表面科学(2013)、右図]。

→ さらに、同再構成基板上に $LaAlO_3$ 薄膜を 2 ユニットセル作製すると、電気伝導性が現れることを見いだした。

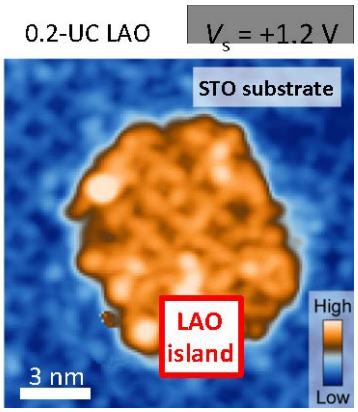


図 2 $SrTiO_3$(100)-($\sqrt{13}\times\sqrt{13}$)-R33.7° 単結晶基板上に成膜した、一ユニットセル厚みの $LaAlO_3$(LAO)アイランドの STM 像。$SrTiO_3$(STO)基板表面と同様のメッシュ構造が観察される。これは、LAO 表面に二次元的な TiO_2 シートが形成されたということを意味している。

本研究により、ペロブスカイト酸化物について、原子レベルで精密に制御しつつ薄膜成長、そして、STM 観察することが可能になった。さらに、極低温における STM/STS 測定の結果、新物性を明らかにすることに成功した。

今後、多様な酸化物薄膜に展開し、劈開面を有しない物質や、バルク単結晶体作製が困難であるが薄膜相でのみ安定に存在する物質、あるいはヘテロ界面等へと測定対象を飛躍的に拡張し、議論を深める予定である。さらには低次元ナノサイズ酸化物の物性をはじめ、強相関酸化物全般におけるナノ・原子スケール物理の包括的理解にも大きく貢献していきたい。

3. 今後の展開

本研究を開始する前は、様々な遷移金属酸化物薄膜について、原子レベル空間分解能で観察できるのか、という不安があった。それは、薄膜表面で原子は周期的に並ぶのか、自信が無かったためである。しかし、今では物質のバラエティが広がり、様々な酸化物薄膜を探る研究領域を開拓できたと手応えを感じている。

したがって、今後、様々な展開が期待できる。

(1) 物質選択の多様性。原子レベルで電子状態を観察したい物質が多数ある。

- 劈開できない試料に展開する。たとえば、$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ や $YBa_2Cu_3O_y$ 等。また、スピネル構造やコランダム構造、パイロクロア構造を有する酸化物も考えられる。
- ペロブスカイト型 Ir 酸化物等、スピン軌道相互作用が強い系。

(2) 酸化物ナノ構造の物性開拓

- 原子レベルで調べていくと、表面には一次元構造や二次元構造が多数観察される。それらにはバルク体とは異なる物性が期待でき、遷移金属酸化物ナノ構造の物性は非常に興味深い。
- $SrVO_3$ は強相関金属であることが知られている。その厚みに依存した電子状態や、アイランドに閉じ込めた電子系の振る舞いなど、ナノ効果に関する研究が期待される。

(3) 結晶異方性の開拓

- これまで、ペロブスカイト構造の(100)面が観察対象であった。しかし、今後、(111)、(110)

面に広げていく。(111)面では 3 角格子上に原子が並び、(100)の正方格子状とは異なる物性が期待できる。一方、(110)面では、A サイトイオンと B サイトイオンが共存し、ストライプ状の構造が観察されるはずで、低次元構造の物性が興味深い。

- ペロブスカイト構造の類似構造である A_2BO_4 構造では、適切な基板の選択により、層状構造の向きを制御することが可能である。たとえば、$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ 高温超伝導体の CuO_2 面を基板表面に対して垂直に成膜し、STM で探ることが期待できる。これにより、ダイレクトに CuO_2 面の情報をとらえ、超伝導のメカニズムに切り込むことができる。

4. 評価

(1)自己評価

本研究では以下の 2 点で大きな進展があったと考えている。

1. 酸化物薄膜作製に関して、ユニットセルレベルから原子レベルの理解へのパラダイムシフトを図った。
   - A) 本研究では、世界にさきがけて原子スケール空間分解能で酸化物薄膜の物性を明らかにすると目標に掲げた。実際、極低温 STM を用いて、エネルギー分解能 1 meV 以下で電子状態を計測することに成功した。
   - B) $SrTiO_3$, $LaAlO_3$, (LaCa)MnO_3, $SrVO_3$ など、様々な酸化物薄膜について研究を進めることに成功した。
   - C) 以上の点の意義については、研究者コミュニティの中で理解されつつあるという手応えを感じる。
2. 極薄膜の形成過程と物性について切り込む。
   - A) デッドレイヤーと呼ばれる、狙い通りに機能が発現しない層について、原子レベルでの理解が深まった。さらに、薄膜作製の際に原子が基板表面に飛来後、その原子がどのように移動して薄膜や界面が形成されていくのか、はじめて明らかにすることができた。
   - B) 数 nm の大きさの酸化物については、全くの未開拓領域であった。そのような構造を作製して、電子状態にアプローチすることに成功した。

以上を総括すると、今後の酸化物の研究に、大きな広がりが見えるようになったと言える。
今後、腰を据えて研究を進めていく予定である。

(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)。

ペロブスカイト型3d遷移金属酸化物の最表面構造の原子配列の解明とそれに立脚したヘテロ構造形成による物性発現を狙った研究。自ら設計した世界トップクラスの STM-PLD 複合装置を駆使し、SrTiO3(100)の再構成された最表面構造の解明や、強磁性金属(La、Ca)MnO3の表面が再構成によって半導体化しており、これがデッドレーヤーの形成に繋がるなどの新しい知見を見出している。また、再構成されたSTO表面上にヘテロ構造を形成する際、初期に大きな表面構造変化が生じることを明らかにしている。未だ、明確な物性制御まで至って

いないが、この３年間で提案した大きなスケールの研究の基礎固めが終わったと思われる。かなりレベル高いジャーナルに論文が掲載されはじめ、本格的な収穫期に入りつつある。是非とも大輪の花を咲かせてもらいたい。

５．　主な研究成果リスト

（１）論文（原著論文）発表

1. Katsuya Iwaya, Ryota Shimizu, Tomihiro Hashizume, and Taro Hitosugi
"Systematic analyses of vibration noise of a vibration isolation system for high-resolution scanning tunneling microscopes"
Rev. Sci. Instrum. 82, 083702 (2011).

2. Ryota Shimizu, Katsuya Iwaya, Takeo Ohsawa, Susumu Shiraki, Tetsuya Hasegawa, Tomihiro Hashizume, and Taro Hitosugi,
"Effect of oxygen deficiencies on $SrTiO_3$(001) surface reconstructions"
Appl. Phys. Lett. 100, 263106 (2012).

3. Ryota Shimizu, Katsuya Iwaya, Takeo Ohsawa, Susumu Shiraki, Tetsuya Hasegawa, Tomihiro Hashizume, Taro Hitosugi
"Atomic-scale visualization of initial growth of homoepitaxial SrTiO3 thin film on an atomically ordered substrate"
ACS Nano 5, 7967-7971 (2011).

4. Katsuya Iwaya, Takafumi Ogawa, Taketoshi Minato, Kiyotaka Miyoshi, Jun Takeuchi, Akihide Kuwabara, Hiroki Moriwake, Yousoo Kim, and Taro Hitosugi
"Impact of lithium-ion ordering pattern on surface electronic states of a lithium-ion-battery cathode material"
Phys. Rev. Lett. 111, 126104 (2013).

5. Takeo Ohsawa, Ryota Shimizu, Katsuya Iwaya, Taro Hitosugi
"Visualizing atomistic formation process of SrO_x thin films on $SrTiO_3$"
ACS Nano (2014), *in press.*

（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）

受賞

ゴットフリード・ワグネル賞　秀賞(2013 年 6 月 18 日)

著作

1. 一杉太郎
”原子操作による表面物質創製“
現代表面科学シリーズ　表面新物質創製
共立出版株式会社　2011 年　　分担執筆

2. 一杉太郎、橋詰富博
物理の世界　走査トンネル顕微鏡
岩波書店　2011 年

3. 一杉太郎、清水亮太、大澤健男、岩谷克也
“走査トンネル顕微鏡を用いた酸化物薄膜成長のその場観察”
応用物理　82, 141 (2013).

4. 大澤健男、岩谷克也、清水亮太、一杉太郎
“ペロブスカイト酸化物薄膜の初期成長過程”
表面科学　33, 357–362, 2012 (2012).

5. 岩谷克也、大澤健男、清水亮太、一杉太郎
“$SrTiO_3$ホモエピタキシャル薄膜成長初期過程の原子スケール観察”
日本結晶学会誌　53, 353–358 (2011).

プレス

日本経済新聞　2013 年 9 月 24 日
日経産業新聞　2013 年 9 月 24 日

研　究　報　告　書

「ナノ自己組織化を用いたスピン注入型超高効率熱電素子の開発」

研究タイプ：通常型
研究期間：　平成23年4月～平成26年3月
研 究 者：　水口　将輝

1．　研究のねらい

近年、電子のスピンと熱との相関が注目されている。特に、スピンゼーベック効果と呼ばれる新しい現象が発見されたのを契機として、“スピンカロリトロニクス”の分野に関する研究が精力的になされている。スピン流と熱流の関係も次第に明らかになってきており、物理的にも興味深い報告がなされている。一方、応用面では、コンピュータ等に内在する各種デバイスの内部構造が微細化するのに伴い、その発熱の問題が深刻化している。例えば、CPU の配線幅は数十ナノメートル程度まで狭小化しており、すでにデバイスへの熱の影響が無視できない程度の致命的な問題が生じている。これらは、主に用いられているペルティエ素子の発熱部と冷却部の距離が素子の大きさ自体と比較して離れているという点に加え、局所的に素子を冷却する場合の熱電変換効率が十分でないという問題に起因する。また、逆に熱から電気への変換素子として普及しているゼーベック素子では、性能指数の大きさが十分でないことに加え、素子を構成する材料が希少元素や毒性元素を含んでいるという問題がある。これらの背景から、本研究では、電子スピンの自由度を取り入れることによって、高効率で多機能性を有する新しいタイプの熱電変換素子の開発を目指した。特に、元素戦略的な観点から、ナノサイズでありふれた磁性材料を組み合わせ、これまでになかった機能を創出し、オリジナルな熱電素子を生み出すことを目的とした。

2．　研究成果

（1）概要

電子スピンの自由度を取り入れることによって、高効率で多機能性を有する新しいタイプの熱電変換素子の開発を目指した。特に、元素戦略的な観点から、ナノサイズでありふれた磁性材料を組み合わせ、これまでになかった機能を創出し、オリジナルな熱電素子を生み出すことを目的とした。スピン流と関連づけて異常ネルンスト効果の微視的メカニズムを明らかにするため、大きな磁気異方性定数を有する FePt エピタキシャル薄膜を作製し、異常ネルンスト効果の測定を行った。その結果、磁気異方性定数の異なる FePt 薄膜について、異常ネルンスト効果の大きさを比較したところ、全ての測定温度領域について、磁気異方性が小さい試料の方がその大きさは大きいことが明らかになった。特に高温領域ではスピン波が励起され、スピン波スピン流が異常ネルンスト効果に寄与していることが示唆された。続いて、FePt 規則合金薄膜をナノサイズに加工した素子における同効果の大きさと、有限要素法による熱分布シミュレーションから予想される同効果の大きさとの定量的な比較を行った結果、両者に良い一致が見られ、異常ネルンスト効果を用いたナノサイズ熱電素子の開発が可能であることが明らかになった。実際に、ナノサイズの幅を持つ FePt ワイヤを折り返して直列に接続したサーモパイル素子を作製し、熱勾配によりどの程度の電圧が生じるのかを確かめた結果、FePt ワイ

ヤの折り返し数に比例して、発生する異常ネルンスト電圧は単調に増加することが分かった。この結果から、同効果を用いた高い効率をもつ熱電変換素子の実現性が示された。また、磁性体から非磁性体に擬一次元的にスピン注入を行うことにより、スピンエントロピーの増大を伴う高い冷却効果が期待されることから、Fe あるいは Co の強磁性体ナノドットを基板膜厚方向に積層することによりナノサイズの強磁性細線を作製し、その冷却効果を調査することを試みた。その結果、MgO 下地層の厚さや、Fe 緩衝層(8 nm)の熱処理温度を適切に選択することにより、歪みを制御し、ナノドットの分散度や整列条件を制御することが可能であることを明らかにすることができた。また、これらのナノドットと MgO 層の交互積層膜を作製することにより、膜厚方向に複数の細線が形成されたナノ強磁性細線集合体を創製することに成功した。

（2）詳細

研究テーマ A.「強磁性金属薄膜における熱磁気効果と熱電素子への応用」

古くから知られる熱流磁気効果の一つに、ネルンスト効果がある[1]。この効果は、物質に温度勾配を付けて熱流を流し、熱流と垂直方向に磁場を印加した場合に、磁場と熱流の双方に垂直な方向に電圧が生じる現象である。物質が強磁性体のように自発磁化を有する場合には、磁場が無くても電圧が生じる。これを特に異常ネルンスト効果と呼んでいる[2,3]。ネルンスト効果はゼーベック効果と並んで代表的な熱電効果の一つであるが、ゼーベック効果と比較して、磁場あるいは磁化という自由度を含んでいるので、より高効率で多機能な熱電変換素子あるいは発電システムに応用される可能性があると考えられる。そこで、異常ネルンスト効果の諸特性を様々な金属磁性材料について調べ、本効果の熱電素子への応用の可能性を追求した。試料の作製は、主にスパッタ法を用いて行った。磁性材料として、3*d* 遷移金属や、高い垂直磁気異方性を有する規則合金などを用いた。異常ネルンスト効果の測定温度は 4～300 K とした。試料を適当な大きさに切り出し、ヒーターを用いて両端に一定の温度勾配をつけた。薄膜の面直方向に対象とする磁性体の保磁力以上の外部磁場を印加し、試料面内の外部磁場に直交する方向に発生する起電力を測定した。まず、スピン流と関連づけて異常ネルンスト効果の微視的メカニズムを明らかにするため、大きな磁気異方性定数を有する FePt エピタキシャル薄膜を作製し、異常ネルンスト効果の測定温度依存性を調べた結果を図 1 に示す。異常ネルンスト係数の大きさは温度の増加に伴い、単調に増加することが分かった。また、磁気異方性定数の異なる FePt 薄膜についてその大きさを比較したところ、全ての温度領域について、磁気異方性が小さい試料の方が異常ネルンスト効果の大きさは大きいことが明らかになった。さらに、Mott の式を用いて実験結果のフィッティングを行ったところ、50 K 以下の低温域では理論値によく整合するのに対し、50 K 以上の高温域では異常ネルンスト効果の大幅な増大が見られることが分かった。これらの結果は、高温領域ではスピン波が励起され、スピン波スピン流が異常ネルンスト効果に寄与していることを示唆する結果である。

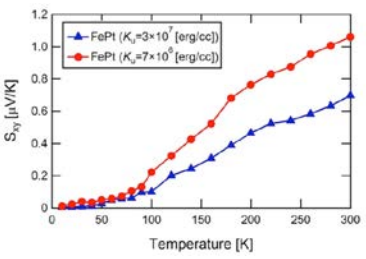


図1. 異なる磁気異方性定数を有するエピタキシャル FePt 薄膜における異常ネルンスト効果の温度依存性。

続いて、FePt 規則合金薄膜をナノサイズに加工した素子における熱磁気効果の測定から、異常ネルンスト効果の大

きさを見積もり、有限要素法による熱分布シミュレーションから予想される同効果の大きさとの定量的な比較を行った。図 2 に Au の縦細線部分に 0.75 mA の電流を流した場合の、素子の温度分布をシミュレーションした結果を示す。FePt の細線が Au の横細線と交差する部分の左右両端間に約 1.3 K の温度差が生じることが分かった。実験から算出された異常ネルンスト係数を用いて、この温度差により FePt 細線の上下両端間に生じる異常ネルンスト電圧を求めると 0.7 μV となり、実験値 (1.0 μV)と良く一致することが分かった。この結果は、ナノサイズの素子においても異常ネルンスト効果について定量的な議論が可能であることを示すものであり、異常ネルンスト効果を用いたナノサイズ熱電素子の開発が可能であることが強く示唆された。この結果に基づき、実際にナノサイズの幅を持つ FePt ワイヤを折り返して直列に接続したサーモパイル素子を作製し、熱勾配によりどの程度の電圧が生じるのかを確かめた。その結果、図 3 に示すように、FePt ワイヤの折り返し数に比例して、発生する異常ネルンスト電圧は増加することが分かった。この結果は、同効果を用いた高い効率をもつ熱電変換素子の実現を示唆するものである。さらに、保磁力の異なる 2 種類の FePt ワイヤを交互に直列接続することにより、発生電圧をより高めることにも成功した。

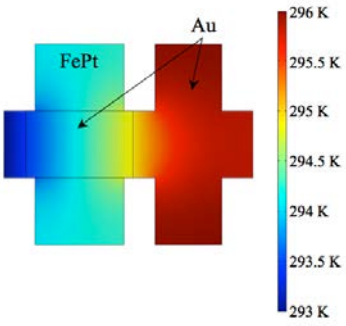


図 2. Au の縦細線に 0.75 mA の電流を流した場合の、素子の温度分布シミュレーション結果。

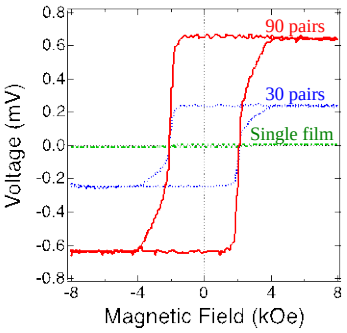


図 3. FePt-Cr サーモパイル素子における異常ネルンスト効果の測定結果。ワイヤの折り返し数を増やすと異常ネルンスト電圧も増加する。

研究テーマ B.「ナノ自己組織化を用いた新規熱電素子の開発」

磁性体から非磁性体に擬一次元的にスピン注入が行われた場合、通常のペルチェ効果に加えてスピンエントロピーの増大を伴う高い冷却効果が期待される[4]。このとき、Fe などのありふれた元素の細線構造をありふれた非磁性体中に制御性良く作製することができれば、既存のペルチェ素子に用いられている希少元素の代替効果に加え、配線などに能動的な熱電変換機能を付与することができるという点において、その意義は大きい。そこで、Fe あるいは Co の強磁性体ナノドットを基板膜厚方向に積層することにより、ナノサイズの強磁性細線を作製し、その冷却効果を調査することを試みた。MgO 基板上に Fe の自己組織化ドット集合体を作製し、歪み制御による Fe ドットの分散度の制御法および整列条件を明らかにすることを目指した。まず、MgO 下地層の膜厚を変化させることによる Fe ナノ粒子の形態制御の可能性を調べた。成膜後の Fe ナノ粒子の表面構造を AFM により観察したところ、膜厚 0.4 nm および 0.7 nm の MgO 下地層上の Fe ナノ粒子では、比較的粒径の揃った粒子(直径が 2～3 nm 程度)が分散している様子が確認されたが、膜厚 1.5 nm 上の Fe では、粒子の粗大化と粒径のばらつきが確認された。MgO 下地層の膜厚の変化が Fe ナノ粒子に与える歪みの効果の半定量的な評価を試みたところ、MgO 下地層が Fe シード層上に転位を導入しないで成長できる臨界膜厚は、0.83 nm であることが分かった。この臨界膜厚以下の膜厚の MgO 下地層上の Fe ナノ

粒子では転位が導入されないで分散度の高いナノ粒子形成されている一方、臨界膜厚以上の MgO 上に成長した Fe ナノ粒子では、格子不整合による歪みに起因した転位がナノ粒子に導入され、Fe の粒径の粗大化と粒径分布の広がりがもたらされたことが分かった。次に、MgO 下地層の膜厚を 0.7 nm に固定し、Fe 緩衝層(8 nm)の熱処理温度を変化させることにより、Fe ナノ粒子の整列性を促すことを試みた(図 4(a))。その結果、熱処理温度を 400℃とした場合、Fe ナノ粒子が一方向に整列しやすい傾向があることが明らかになった(図 4(b))。これらの結果は、半導体のナノ粒子系で行われている格子不整合による粒子の形態制御が、強磁性金属ナノ粒子でも可能であることを示した初めての結果である。また、同様に Co ナノ粒子の作製も行ったところ、Co ドットの平均直径は 5 nm 程度であり、同膜厚で作製した Fe ドットと比較してサイズが大きいことが分かった。これは、Co の方が孤立したナノ粒子を形成する可能性が高いことを示しており、ナノ細線集合体を作製する目的には適していると想定された。

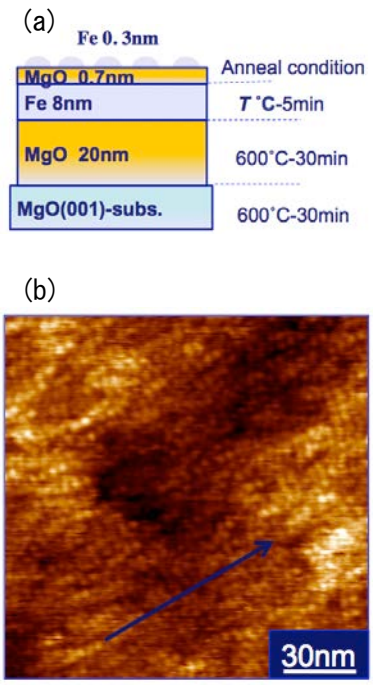


図 4. (a) MgO 基板上に作製した Fe の自己組織化ドット集合体の構造。(b)Fe 緩衝層の成膜温度を 400℃とした場合の Fe ナノ粒子の AFM 像。

上記の歪み制御によるナノドット集合体の作製方法に基づいて、磁性金属ナノ粒子の積層構造を作製した。Fe あるいは Co のナノ粒子と MgO の交互積層を行い、RHEED で表面構造の解析を行った結果、エピタキシャル成長していることが分かった。実際に断面構造を確認できてはいないが、金属ナノ粒子が MgO 層に与える周期的な歪みの影響を受け、金属ナノ粒子が膜厚方向に連結した集合体になっていると考えられる。この集合体に微細加工を施して素子化し、縦方向の電流−電圧測定を行うことにより、室温における電気伝導特性を明らかにすることができた。

参考文献:

[1] W. Nernst, Ann. Phys. **267** (1887) 760.
[2] T. Miyasato, N. Abe, T. Fujii, A. Asamitsu, S. Onoda, Y. Onose, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Phys. Rev. Lett. **99** (2007) 086602.
[3] Y. Pu, D. Chiba, F. Matsukura, H. Ohno, and J. Shi, Phys. Rev. Lett. **101** (2008) 117208.
[4] H. Katayama-Yoshida, T. Fukushima, and K. Sato, Jpn. J. Appl. Phys. **46** (2007) L777.

3. 今後の展開

FePt 薄膜における異常ネルンスト効果にスピン波スピン流が寄与していることが分かった。今後は、薄膜の材料依存性を詳細に調べ、伝導電子スピン流とスピン波スピン流それぞれの寄与の割合を明らかにしていく。続いて、理論的にスピン波スピン流がもたらす異常ネルンスト電圧を見積もり、実験結果との比較を行うことにより、本現象の総合的な機構解明を目指し

ていきたい。また、異常ネルンスト効果の熱電素子応用については、より大きな異常ネルンスト効果を示す材料の探索を行うと同時に、素子構造の最適化を図ることにより実用的な熱電素子の開発を進めていく。さらに、磁性金属ナノ粒子の積層構造からなるナノワイヤの熱電特性についても、構造と冷却効果の相関などに着目し、並行して調べていく。これにより、ありふれた磁性材料のナノサイズな組み合わせにより、オリジナルな熱電素子を生み出すという本研究の最終目標を達成したい。

4. 評価

（1）自己評価

強磁性金属薄膜における熱磁気効果と熱電素子への応用という観点からは、まず磁性エピタキシャル薄膜の異常ネルンスト効果を詳細に調べ、その特性とスピン流との相関を明らかにすることができた。また、同効果がナノスケールレベルまで応用できることを明らかにし、実際にサーモパイル構造の熱電素子を試作することにより、その有用性を示すことができた。対象物質は、現時点では FePt などが中心であり、元素戦略的な観点から必ずしも好ましいものではないが、Fe などの磁性元素についても異常ネルンスト効果の観測に成功しており、今後、ありふれた磁性材料の組み合わせにより素子を構成するための道筋をつけることができたと考えている。一方、ナノ自己組織化を用いた新規熱電素子の開発に関しては、歪み制御によるナノドット集合体の作製方法とナノドットの分散度の制御法および整列条件を明らかにすることができた。特に、Fe あるいは Co などのナノドットの積層化に成功し、ありふれた磁性材料からなるナノワイヤの集合体の作製に成功し、擬一次元的にスピン注入を行う素子の創製につながった。本研究の最終目標として設定した、実際に冷却効果の詳細を明らかにすることまでには至らなかったが、今後、材料依存性などの調査も含めて、加速的に研究を継続して行きたい。

（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）。

ナノサイズでありふれた磁性材料を組み合わせ、オリジナルな熱電素子を生み出すことが目的。具体的には FePt エピタキシャル薄膜を作製し、異常ネルンスト効果の測定を行った。その結果、磁気異方性が小さい試料の方が異常ネルンスト効果の大きさが大きいことを見出している。特に高温領域ではスピン波が励起され、スピン流が異常ネルンスト効果に寄与していることを示唆する結果となっている。これらの知見は、異常ネルンスト効果に基づく、高効率な熱電素子の可能性に繋がるものと評価される。今後は、デバイス構造の最適化だけでなく、キーとなるより効果の大きな物質の探索に注力することで、性能的にもインパクトのある仕事に仕上げて頂きたい。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. M. Mizuguchi, S. Ohata, K. Hasegawa, K. Uchida, E. Saitoh, and K. Takanashi, “Anomalous Nernst Effect in an $L1_0$-Ordered Epitaxial FePt Thin Film”, Applied Physics Express, **5**, 093002-1 – 093002-3 (2012).
2. K. Sato, M. Mizuguchi, R. Tang, J. G. Kang, M. Ishimaru, K. Takanashi, and T. J. Konno, “Direct imaging of atomic clusters in an amorphous matrix: A Co-C granular thin film”, Applied Physics Letters, **101**, 191902-1 – 191902-3 (2012).
3. T. Kaihara, M. Mizuguchi, K. Takanashi, and H. Shimizu, “Magneto-optical properties and size effect of ferromagnetic metal nanoparticles”, Japanese Journal of Applied Physics, **52**, 073003-1 – 073003-6 (2013).
4. Y. Sakuraba, K. Hasegawa, M. Mizuguchi, T. Kubota, S. Mizukami, T. Miyazaki, and K. Takanashi, “Anomalous Nernst Effect in an $L1_0$-FePt/MnGa Thermopiles for New Thermoelectric Applications”, Applied Physics Express, **6**, 033003-1 – 033003-4 (2013).
5. D. H. Lee, T. Moriki, M. Takeda, S. Kang, D. S. Bae, M. Mizuguchi, and K. Takanashi, “Relationship between the Microstructure and the Magnetic Properties of Nano-scale Magnetic Particles Formed in a Cu-10 at% Ni-5 at% Co Alloy”, Journal of the Korean Physical Society, **63**, 555 – 558 (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）

【主な学会発表（招待講演）】

1. “Thermomagnetic effects in perpendicularly magnetized epitaxial FePt thin films”, 4th International Workshop on Spin Caloritronics, Sendai, Japan, June 4 (2012).
2. “$L1_0$規則合金を用いた熱磁気効果の実験と新奇 $L1_0$規則合金材料の開発”, 第 14 回 九州・山口・沖縄 磁気セミナー, 鹿児島, 2013 年 5 月 10 日.
3. “強磁性規則合金における異常ネルンスト効果と熱電応用”, 日本熱電学会第 17 回研究会, 東京, 2013 年 8 月 27 日.
4. “強磁性金属薄膜における熱磁気効果”, 日本磁気学会 第 193 回研究会, 東京, 2013 年 12 月 17 日.
5. “Thermomagnetic effects in ferromagnetic metallic thin films and their application”, Energy Materials Nanotechnology (EMN) Spring Meeting, Las Vegas, USA, March 2 (2014).
6. “タイトル未定”, 2nd International Workshop on Spin Mechanics, Sendai, Japan, June 21-24 (2014) *発表予定*.

【受賞】

1. 船井情報科学振興財団, “平成 23 年度 船井学術賞”, 平成24年4月14日.
2. 日本磁気学会, “平成 24 年度 論文賞”, 平成24年10月3日.
3. インテリジェント・コスモス学術振興財団, “第 12 回 インテリジェント・コスモス奨励賞”, 平成25年5月20日.

4. 本多記念会,“第 34 回 本多記念研究奨励賞”, 平成25年5月31日.

【著作物】

1. “強磁性金属薄膜における熱磁気効果”, 日本磁気学会 第 193 回研究会資料, **193**, 7 – 11 (2013).

研　究　報　告　書

「イオン伝導パスを有する分子結晶電解質の創製」

研究タイプ:通常型
研究期間:　平成 23 年 4 月～平成26 年3月
研 究 者:　守谷　誠

1.　研究のねらい

本研究の狙いは次世代二次電池の実現に貢献する革新的な固体電解質を開発することである。固体電解質を用いた全固体電池は二次電池の安全性を向上させ、電池の小型軽量化に貢献することが期待されることから、セラミックス（無機系結晶質）、ガラス（無機系非晶質）、ポリマー（有機系非晶質）といった材料が主要な候補として研究されてきたが、有機系結晶質材料を用いた固体電解質の開発はこれまでほとんど検討されていなかった。これは同じく有機系材料であるポリマー電解質において、結晶化は避けるべき課題として認識されてきたことに由来する。ポリマー電解質では、高分子鎖のセグメント運動を駆動力としてイオン伝導が起きていることから、この分子運動の凍結を意味する結晶化は絶縁体となることを意味するためである。

その一方、無機結晶性材料であるセラミック電解質では、結晶構造中にイオン伝導パスが構築されることにより現行のリチウムイオン電池に使用されている電解液と同等のイオン伝導特性を示す材料が得られている。これを考慮すると、たとえ有機物であっても結晶化により高速イオン伝導を可能にするパスが構築されれば、既報の材料とは一線を画す固体電解質が得られることとなり革新的な二次電池の実現に貢献することが期待される。

このような観点から、本研究では結晶性を示す有機物として分子結晶と柔粘性結晶に着目し、これらを固体電解質として応用することを試みた。具体的には、構造多様性に富む分子を用い、結晶化を利用して秩序的な配列構造を構築することにより、適度な柔軟性とイオン伝導パスを併せ持ち内部抵抗と界面抵抗の両者が抑制された分子結晶・柔粘性結晶電解質を開発することを目指した。

分子結晶に関しては合成例自体が非常に稀であることから、イオン伝導パスを構築するための基本概念を構築すること、さらに伝導パスの構造と伝導特性の相関を調べることにより材料設計指針を確立することを検討した。また結晶と液体の中間相である柔粘性結晶に関しては、相転移挙動が材料としての特性を決定する重要な要素となっていることから、構造と相転移挙動の相関を精査し広範な温度範囲で柔粘性結晶として振る舞う材料を得るための指針を得ることを試み、そのうえで固体電解質用マトリックス材料としての特性評価を検討した。

2. 研究成果

(1)概要

本研究では固体電解質としてこれまで注目されることの無かった分子結晶と柔粘性結晶を用いることを試みた。これは、既存の固体電解質材料であるセラミックス、ガラス、ポリマーといった材料の特性改善を試みるのではなく、これらの材料とは一線を画す材料を開発することを目的としたためである。

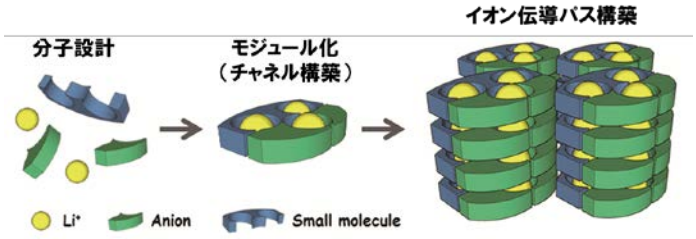


Figure 1. 分子結晶での伝導パス構築の概念図

分子結晶にイオン伝導性を発現させるためには、イオン伝導パスを構築することが必須と考えられることから、伝導パスを構築する一般性の高い手法を確立することを本研究の第一の課題とした。そのうえで、伝導パスの構造と伝導特性の相関を詳細に比較し、伝導特性を向上させるための材料設計指針を得ることを第二の課題とした。このような考えに基づき、まず伝導パスを効率良く構築するため、リチウム塩と配位子として働く分子の自己集積化を利用しリチウムイオンを内包したチャネル構造を持つモジュールを構築するとともに、結晶化を利用しこのモジュールを配列させることによりチャネルが連結した構造を生み出すことによりイオン伝導パスを形成させるという手法を確立した(Figure 1)。この手法を用い、構成要素となる分子や塩の種類を変化させることにより、種々の分子結晶をその構造を系統的に変化させながら合成することに成功した。得られた分子結晶のイオン伝導特性を詳細に評価したところ、分子結晶中では選択的なリチウムイオン伝導がホッピング機構によって起きるという、既報のポリマー電解質とは全く異なる挙動を示すことを確認した。また、モジュールの構造や配列とイオン伝導特性の関係を精査した結果、伝導特性を向上させる指針として伝導パスの径を広げながらモジュール間の間隔を狭めることが重要であるという知見が得られた。

柔粘性結晶については広範な温度範囲で利用可能な材料の開発を目的に、結晶から柔粘性結晶への相転移点を室温以下に示しながら融点は 150 度以上に示す試料の合成を試みた。このような相転移挙動を示す試料を得るため、有機イオン柔粘性結晶の構造制御を検討した。既報の有機イオン柔粘性結晶のほとんどは融点が 100 度付近にあるため、固体電解質として利用するには不十分であったが、環状構造を有するスルホニルアミドアニオンを利用することにより、−30 度から 250 度という広範な温度領域で柔粘性結晶として振る舞い、固体状態でイオン伝導性を示す材料を得ることに成功した。

（2）詳細

研究テーマ A「分子結晶電解質の開発」

分子結晶中にイオン伝導パスを構築するため、伝導パスの構成要素となるグライム鎖と結晶化を促進する部位として芳香環に着目し、分子そのものをリチウム塩にするという考えのもと、この二種類の成分をホウ素で連結したリチウムボレート[Li{B($C_6H_4O_2$){(OCH_2CH_2)$_3$$OCH_3$}$_2$] (**1**)を合成した(Figure 2)。この化合物 1 は極めて粘性の高い液体となったことから、ここへリチウム塩を添加することを検討した。その結果、**1** に対して二倍モル量の Li{$N(SO_2CF_3)_2$} (LiTFSA)を作用させたところ、結晶化が徐々に進行し白色粉末として生成物 [Li_3(TFSA)$_2${B($C_6H_4O_2$){(OCH_2CH_2)$_3$$OCH_3$}$_2$] (**2**)が得られることを見出した。この試料の X 線構造解析から、Figure 3 のようにリチウムイオンを内包したチャネル構造がグライム鎖によって形成されていることが確認された。この結晶のパッキング図には、結晶格子中でこのチャネル構造が規則的に配列した結果、イオン伝導パスに相当する構造が構築されている様子が見られた。種々の電気化学測定から得られた **2** は室温で 10^{-8} S cm^{-1} 程度のイオン伝導性と 0.9 という高いリチウムイオン輸率を示したことから、室温下、固体状態で選択的なリチウムイオン伝導性を示すことを明らかにした。

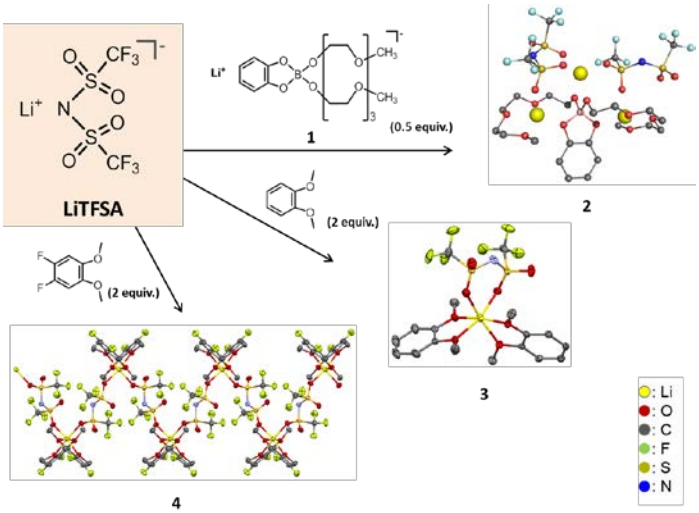


Figure 2 開発した分子結晶電解質の結晶構造

この結果を基に、用いる分子の構造を変化させ伝導パスの構造を制御することによりイオン伝導特性の特性向上を試みた。**2** の伝導度が 10^{-8} S cm^{-1} 程度となっている理由として、グライム鎖が四座配位子として機能していることからキレート効果が大きくなり、リチウムイオンがチャネル構造中に強く捕捉されイオン伝導が阻害されていることが考えられる。これを参考に、この四座配位子を二つの二座配位子に置き換えキレート効果を低減することで、伝導度を上昇させることを目論んだ。二座配位子として機能する分子として、ジメトキシベンゼン骨格に注目し、これを用いて分子結晶を合成したところ、リチウム塩には先ほどと同様に LiTFSA を用い、ここへ二倍モル量の 1,2-ジメトキシベンゼンまたは 1,2-ジフルオロ 4,5-ジメトキシベンゼンを作用させた際に、新規分子結晶 [Li(TFSA){$C_6H_4(OCH_3)_2$}$_2$] (**3**), [Li(TFSA){$C_6H_2F_2(OCH_3)_2$}$_2$] (**4**)をそれぞれ得ることに成功した。単結晶 X 線構造解析の結果

から、**3** は単核構造をとるが **4** は配位高分子となっていることを確認した(Figure 2)。イオン伝導度は **3** のほうが **4** よりも 10 倍弱高く室温でおよそ 10^{-7} S cm^{-1} となっており、一方でイオン伝導に関する活性化エネルギーは同程度の値となっていた。**3**, **4** の構造を詳しくみると、リチウム周りの構造を表すリチウムの配位数や Li—O 間距離には大きな差は見られないが、**3** の最近接位にある分子間の Li—Li 間距離と 4 の Li—Li 間距離に間には 1 オングストロームほどの差が見られた。これらの結果から、分子結晶中でのリチウムイオン伝導では、リチウム周りの構造に反映されるモジュールの構造が活性化エネルギーを左右し、Li—Li 間距離が表すモジュールの配列がイオン伝導度に大きな影響を与える因子となっていることが示唆される。これは、伝導特性の向上にはモジュール内に形成さえるチャネルの径を拡大し、モジュール間距離は短縮させることが伝導特性向上には有効であるという材料設計指針に相当するものである。

このほかに、エチレンジアミン骨格を持つ分子とLiTFSA から新規分子結晶を合成し、ジアミン上の置換基を種々変化させることでモジュールの構造と配列をより精密に制御することで、構造と伝導性との相関を調べた。その結果からも、モジュールの構造が活性化エネルギーに関与し、配列が伝導度を左右する要因となっていることを支持する結果を得ている。なお、本研究で検討している分子の構造と配列の制御というコンセプトはイオン伝導体の開発に限らず、機能発現の手法として応用範囲の広いものと考えられる。このような観点から、新規配位高分子の開発も試み、非線形光学効果や圧電性を示す試料を得ることにも成功している。

研究テーマ B「柔粘性結晶電解質の開発」

柔粘性結晶とは結晶と液体の中間相にあたり、位置に関する秩序は保ちながら、配向に関する秩序を失った状態を指す。この柔粘性結晶を、動的機能を有する結晶性化合物としてとらえ、柔粘性結晶の持つ構成要素の規則的配列と動的機能の両者をイオン伝導に応用するため、新規有機イオン柔粘性結晶の開発を検討した。既報の有機イオン柔粘性結晶の開発では、イオン液体でも広く用いられている TFSA アニオンが広く利用されている。これはこのアニオンが示す高い解離度が伝導度の向上に有効に働くことに由来する。しかし、TFSA アニオンの持つ鎖状構造は立体配座の自由度が高く、これは融点低下を招く要因となる。二次電池用固体電解質材料として利用するには、開発した有機イオン化合物が−30 度付近から 150 度以上の温度範囲で柔粘性結晶として振る舞うことが求められるが、既報の TFSA を有する柔粘性結晶では融点が 100 度以下にあるものがほとんどとなっている。

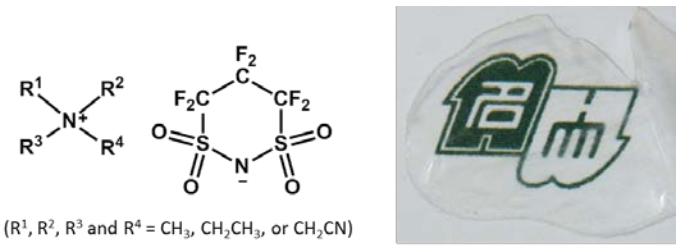


Figure 3 開発した有機イオン柔粘性結晶の分子構造(左)と外観(右)

そこで本研究では、アニオンの解離度は高く保ったまま立体配座に制約を与えることを目論み、環状構造を持つスルホニルアミドアニオン $\{N(SO_2CF_2)_2CF_2\}^-$ (CPFSA)を構成要素とす

ることを検討した。ここでは、四級アンモニウムイオンをカチオンとし、アニオンに CPFSA を持つ新規有機イオン[$N(CH_3)_n(CH_2CH_3)_{4-n}$][CPFSA] (**5a**: n = 1, **5b**: n = 2, **5c**: n = 3)を一般的なアニオン交換反応を利用して合成した。得られた試料は柔軟性を示す白色粉末として得られ、この粉末は加圧することにより容易に柔軟性を示す自立膜に加工可能であることを確認した(Figure 3)。**5a** の示査走査型熱量測定から、この試料は-30 度から 250 度という非常に広範な温度領域で柔粘性結晶として振る舞うことを確認した。また、この試料は柔粘性結晶相となる温度範囲で安定に存在し固体状態のままイオン伝導性を示すことから、固体電解質用マトリックスとしては魅力的な材料が得られたといえる。シアノ基を導入したアンモニウム塩を用いた系の合成も行っており、こちらの試料では単結晶 X 線構造解析を行いその構造を確認した。これは、CPFSA アニオンの結晶構造を明らかにした初めての例である。

3. 今後の展開

本研究では、これまでイオン伝導体としてほとんど注目されることが無かった分子結晶を利用し、選択的なリチウムイオン伝導性を示す材料を得ることに成功した。さらに、その分子構造や配列が伝導特性に与える影響を精査することにより、分子結晶を用いた電解質開発について一定の指針を得ることができた。柔粘性結晶の開発に関しては、構成要素の立体的特徴という従来の分子設計では見落とされていた項目に着目することで、既報の柔粘性結晶には見られない非常に広範な温度範囲でマトリックス材料として利用可能な材料を得た。

セラミック電解質では複数種の原子が組み合わさってイオン伝導パスが生みだされており、その構成要素となる原子を変化させることで伝導パスの構造制御と伝導特性の向上が果たされてきた。本研究で取り組んだ分子結晶電解質開発の根幹をなす「分子の構造制御と秩序配列によって伝導パスを生み出す」という概念は、セラミックスに見られる「原子の組み合わせ」を分子によって置き換えることで元素戦略に貢献しようと提案したものである。

分子の特徴はその構造多様性にある。この特徴を活かしながら、これまでに得られた知見を基に、分子結晶、柔粘性結晶ともに、構成要素の分子構造と配列が機能に与える影響の評価と構造最適化を進めることにより、固体電解質としての特性を実用化の目安と言われる水準まで向上させる。さらに、開発した電解質材料を用いたデバイスの作製にも着手し、材料としての特性評価に留まらず、デバイスとして利用する際に必要な課題の収集にも取り組む。

4. 評価

(1)自己評価

分子の自己集積によってチャネル構造をもつモジュール生み出し、結晶化を利用しモジュール内のチャネルを配列させることによりイオン伝導パスを生み出すという、従来の固体電解質の開発には見られない新たなコンセプトを確立することができた。得られた分子結晶のイオン伝導度は未だ十分ではないものの、構成要素となる分子を系統的に変化させながら分子結晶の構造と伝導度の相関を精査することにより、特性改善の指針も得られている。柔粘性結晶に関しては、分子構造と配列制御といった観点から材料設計を行った結果、従来の有機イオン柔粘性結晶には見られない広範な温度範囲で利用可能な材料を得ることもできた。未発表

となっている成果も含めると、当初計画の 7 割程度は達成していると考えている。論文での発表が遅れている結果に関しては、成果発表を急ぎ行う。

（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）。

二次電池用の革新的な固体電解質を、構造多様性に富む有機系の分子性結晶や柔粘性結晶という結晶質材料を用いて実現することを目的とした研究。当初のストリーを検討する過程で、新しいタイプの複合電解質が、高いイオン導電率を持つ固体と同様のハンドリングが可能という利点を併せ持つことを見出したことは興味深い。室温付近でかなり高いナトリウムイオン伝導度を示す物質も見出しているので、特性を維持できる温度範囲の拡大なども課題の解決とともにより優れた伝導特性をもつこのタイプの電解質を見出して欲しい

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. Makoto Moriya, Takaaki Watanabe, Shohei Nabeno, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo, “Crystal Structure and Solid-state Ionic Conductivity of Cyclic Sulfonylamide Salts with Cyano-substituted Quaternary Ammonium Cations” *Chemistry Letters,* **2014**, *1*, 108-110.
2. Makoto Moriya, Daiki Kato, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo, “Structural Design of Ionic Conduction Paths in Molecular Crystals for Selective and Enhanced Lithium Ion Conduction” *Chemistry A European Journal,* **2013**, *19*, 13554-13560.
3. Makoto Moriya, Hiro Kitaguchi, Eiji Nishibori, Hiroshi Sawa, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo. “Molecular ionics in supramolecular assemblies with channel structures containing lithium ions” *Chemistry A European Journal,* **2012**, *18*, 15305-15309.
4. Makoto Moriya, Takaaki Watanabe, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo. “Combination of organic cation and cyclic sulfonylamide anion exhibiting plastic crystalline behavior in a wide temperature range” *RSC Advances*, **2012**, *2*, 8502-8507.
5. Makoto Moriya, Shingo Tominaga, Takayoshi Hashimoto, Kazuki Tanifuji, Tsuyosi Matsumoto, Yasuhiro Ohki, Kazuyuki Tatsumi, Junichi Kaneshiro, Yoshiaki Uesu, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo. “Non-centrosymmetric coordination polymer with a highly hindered octahedral copper center bridged by mandelate” *Inorganic Chemistry*, **2012**, *51*, 4689-4693.

（2）特許出願

研究期間累積件数：1 件

1.
発　明　者：守谷　誠、坂本　渉、余語　利信
発明の名称：イオン伝導性固体電解質およびそれを用いたリチウムイオン電池
出　願　人：名古屋大学、三菱化学株式会社

出　願　日: 2013/3/8
出 願 番 号: 特許公開 2013-214510

（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. Makoto Moriya, Kuniyoshi Nomura, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo, “Lithium ion conductive molecular crystals composed of lithium salt with diamine” The 19th International Conference on Solid State Ionics (SSI-19), June 2-7, 2013 Kyoto, Japan

2. Makoto Moriya, Kuniyoshi Nomura, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo, “Lithium conductive molecular crystals having diamine and bis(trifluoromethanesulfonyl)amide framework” International symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (8-ISMSC), July 7-11, 2013 Arlington, USA

3. Makoto Moriya, Takaaki Watanabe, Wataru Sakamoto, Toshinobu Yogo, “Synthesis of Organic Ionic Plastic Crystals Using Cyclic Sulfonylamide Anion” The 3rd Asian-Pacific Conference on Ionic Liquids and Green Processes (APCIL’12), September 16-19, 2012, Beijing, China (The excellent poster presentation award)

研　究　報　告　書

「新規異常高原子価物質における革新的機能の開発」

研究タイプ：通常型
研究期間：平成23年4月～平成26年3月
研 究 者：山田　幾也

1.　研究のねらい

超高圧合成法(10 万気圧以上・1000℃以上の超高圧高温条件における物質合成法)を活用した新物質探索を行い、結晶構造・電子物性・電子状態を調べた。ユビキタス元素である鉄を主なターゲットとし、通常よりも高い原子価である異常高原子価イオン(Fe^{4+}など)を含有する新規化合物において、電荷不均化・電荷移動などの異常な電子状態が絡んだ電子物性・機能を見出すことを目指した。

2.　研究成果

（1）概要

超高圧合成法を用いることで、異常高原子価イオンを含有する新物質群の合成に成功した。化学式 $ACu_3Fe_4O_{12}$（A:2 価のアルカリ土類金属イオンまたは 3 価の希土類金属イオン)で表されるペロブスカイト型酸化物において、既知物質において報告されていたサイト間電荷移動とは異なる相転移である電荷不均化・電荷秩序化が起こること、結晶構造解析に基づき各金属イオン−酸化物イオンの結合歪みがこれらの電子相転移と相関することなどを見出した。また、$SrCu_3Fe_4O_{12}$と$LaCu_3Fe_4O_{12}$において、Fe の一部を Mn で置換することで、負の熱膨張の温度範囲・膨張係数を制御することに成功した。

（2）詳細

研究テーマ A「$A^{3+}Cu_3Fe_4O_{12}$における電子相図と構造・電子状態の相関解明」

例えば、Fe^{4+}を含有する A サイト秩序型ペロブスカイト酸化物 $CaCu_3Fe_4O_{12}$（結晶構造・図1(a)を参照)は電荷不均化($2Fe^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Fe^{5+}$)・電荷秩序化・強磁性磁気秩序などの電子状態・構造・物性変化を示し、通常の原子価の Fe 酸化物とは振る舞いが異なる。また、類縁物質の$LaCu_3Fe_4O_{12}$において、Fe とは異なる結晶学的サイトを占有する Cu との間で電荷のやりとりを行うサイト間電荷移動相転移($3Cu^{2+} + 4Fe^{3.75+} \rightarrow 3Cu^{3+} + 4Fe^{3+}$)が起こることが報告されているが、同一の結晶構造・類似の電荷状態を持つ両物質において、どうしてこのように全く異なる電子状態が発現するのか、これまでの研究では明らかにされていなかった。これらの電子相をコントロールする因子が解明できれば、異常高原子価イオンに由来する電子機能の開発へと繋がると期待される。本テーマでは、上記の電子状態変化の起源を明らかにするため、一連の類縁物質の合成を行い、放射光 X 線粉末回折データに基づく結晶構造解析、X 線

吸収分光法による電子状態評価、電気抵抗・磁化などの電子物性評価を系統的に行った。

イオン半径の異なる 3 価の希土類金属イオン A^{3+} (A = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Y)を含有する一連の化合物 $ACu_3Fe_4O_{12}$ の電子相図を図 1(b)に示す。大きなイオン半径を持つ A=La–Tb の化合物では電荷移動転移が起こり、またイオン半径の減少に従って転移温度が減少している。一方、小さなイオン半径を持つ A=Dy–Lu, Y の化合物では、ほぼ一定の温度 250～260 K で電荷不均化転移が起こり、イオン半径と転移温度に相関は見られない。いずれの転移も、高温相の $Fe^{3.75+}$イオンの不安定性を解消することによるものであると考え、各化合物の構造不安定性を解析するため、高温相(室温付近)における各化合物の結晶構造を、放射光粉末 X 線回折データに基づくリートベルト解析により精密化した。精密化された結晶構造から、各金属–酸素結合距離を算出し、ボンド・バレンス・サム(BVS)法によって各金属イオンの BVS を導き出した。図 2 に BVS の A イオン半径依存性を示す。A イオンの BVS は、Lu から La までイオン半径が大きくなるのに従って、+2.61 (A=Lu) から+3.60 (A=La) まで単調に増大している。一方、Fe イオンの BVS は、A イオン半径の増大にしたがって、+3.80 (A=Lu) から+3.47 (A=La) まで単調に減少している。Cu イオンの BVS は、いずれの化合物においてもイオン価数から期待される理想の値+2 に近く、A イオン半径依存性は見られない。これらの BVS から各金属–酸素結合の歪みに対応する bond discrepancy(BVS とイオン価数の差)を算出し、図 2 の右軸にプロットした。正の値は理想より短い結合状態(オーバーボンディング)を示しており、その結合には圧縮応力が働いているとみなされる。一方、負の値は理想よりも長い結合状態(アンダーボンディング)を示しており、引っ張り応力が働いているとみなされる。これらの結合歪みの相関を整理したのが図 3(a)である。A=La–Tb の化合物では、A–O のオーバーボンディング・Fe–O のアンダーボンディングがカップルしており、上記の電荷移動転移する化合物は全てこの組み合わせに分類される。A=Dy–Lu, Y の化合物では、逆の結合歪みの場合も同様にカップルしており、電荷不均化転移する全ての化合物が分類される。A=La–Tb の化合物における A イオンのオーバーボンディング、Fe イオンのアンダーボンディングは、いずれも電荷移動転移に伴う構造変化によって解消される傾向にあるため、これらの結合歪みが電荷移動の起源であることが示唆される。各化合物中に含まれる結合歪みの総和を評価するため、global instability index(GII, 化学式中の全イオンの bond discrepancy の二乗平均)を算出した結果を図 3(b)に示す。GII は A=Tb～Dy で最小値を取り、A イオンのイオン半径が Tb, Dy より離れるにつれて(イオン半径が大きくなっても、小さくなっても)GII は増大する傾向を示した。GII の大小

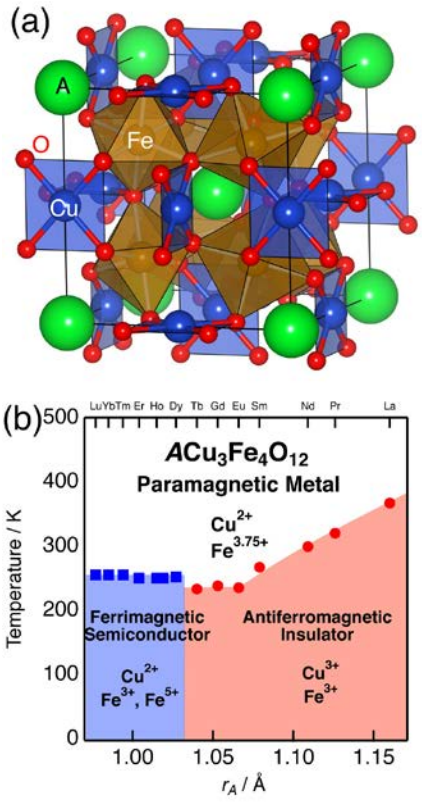


図 1 : (a) A サイト秩序型ペロブスカイト $ACu_3Fe_4O_{12}$ の結晶構造。(b) $A^{3+}Cu_3Fe_4O_{12}$ の電子相図。

は構造不安定性を示しているが、電荷不均化転移温度とは無関係である一方、電荷移動転移温度とは強い相関が認められた。

上記の結果は、遷移金属化合物における電子状態と bond discrepancy・global instability index という結合歪みの相関を明らかにした初めての例である。ペロブスカイト型酸化物の構造・物性の相関を議論する上で、トレランス・ファクター、B–O 結合長、B–O–B 結合角度などが考慮されているが、本研究テーマでは金属–酸素結合における歪みも電子状態を左右する重要な因子となり得ることが実証された。これは、将来の物質設計において新たな指針を与えるという点でも非常に画期的な発見である。

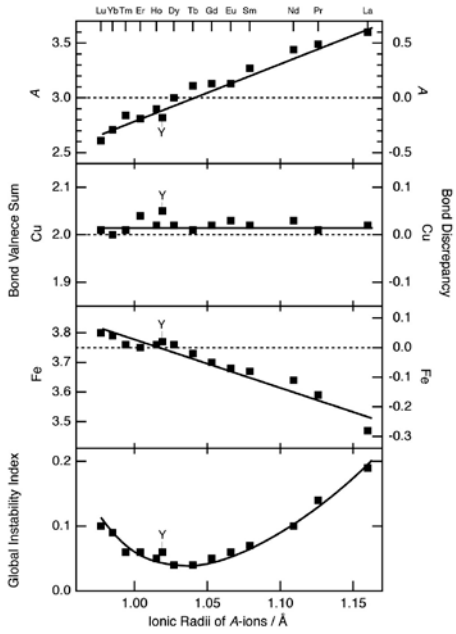


図 2：$A^{3+}Cu_3Fe_4O_{12}$ における BVS、結合歪み bond discrepancy、global instability index の A イオン半径依存性。

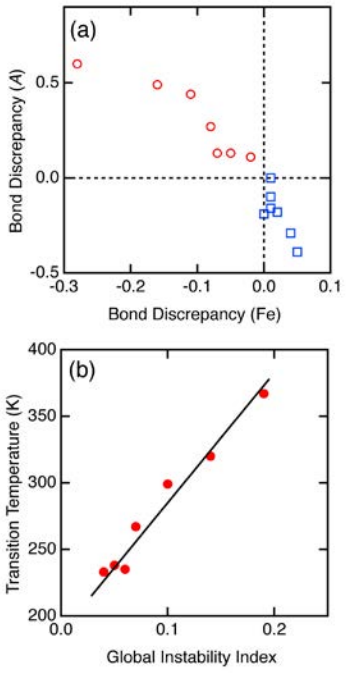


図 3：$A^{3+}Cu_3Fe_4O_{12}$ における A イオン・Fe イオンの bond discrepancy の相関。(b) GII と電荷移動相転移温度の相関。

研究テーマ B「電荷移動メカニズムを利用した熱膨張制御技術の開発」

さきがけ研究の開始前に見出した $SrCu_3Fe_4O_{12}$ における巨大な負の熱膨張(図 4)について、化学組成による熱膨張の制御を行うことで、電荷移動メカニズムに基づく熱膨張制御材料としての評価を行った。また、巨大な不連続体積変化を伴う一次相転移を起こす $LaCu_3Fe_4O_{12}$ に対して、化学組成による相転移の緩慢化を行い、幅広い温度範囲にわたる負の熱膨張として評価できる特性を得た。

$SrCu_3Fe_4O_{12}$ と $LaCu_3Fe_4O_{12}$ おいて Fe の一部を Mn で置換した $SrCu_3(Fe_{4-x}Mn_x)O_{12}$ と $LaCu_3(Fe_{4-x}Mn_x)O_{12}$ (x = 0～4)をそれぞれ合成することに成功した。粉末 X 線回折法に基づき決定された格子体積の温度変化は図 4 のとおりである。$SrCu_3(Fe_{4-x}Mn_x)O_{12}$ では負熱膨張温度域が上昇・拡大し、室温を含む幅広い温度域においてゼロ熱膨張が発現した。一方、$LaCu_3(Fe_{4-x}Mn_x)O_{12}$ では Mn 置換によって、元々の一次相転移による不連続な体積変化が徐々に緩和されることで、数 10K にわたる温度域での負の熱膨張とゼロ熱膨張が発現した。これらの結果は、電荷移動メカニズムによる負の熱膨張においても、部分元素置換によって

負の熱膨張が起こる温度域や熱膨張係数を制御できることを実証しており、熱膨張制御技術の開発に寄与するものである。

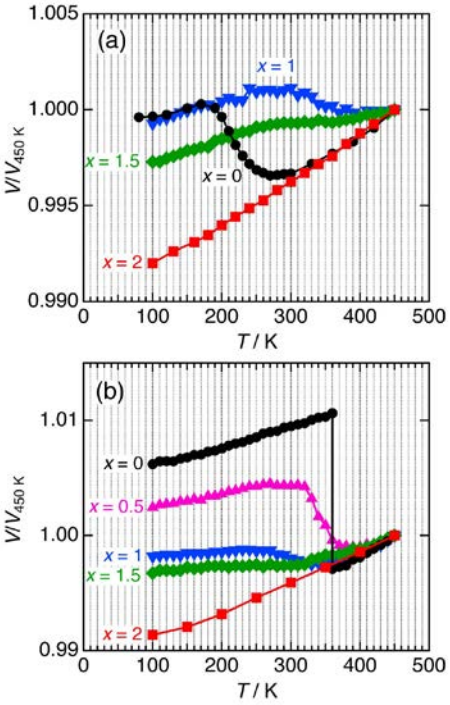


図 4：(a) $SrCu_3(Fe_{4-x}Mn_x)O_{12}$ と(b) $LaCu_3(Fe_{4-x}Mn_x)O_{12}$ の格子体積の温度依存性。450 K における値(V_{450K})で規格化してある。

3. 今後の展開

本研究では、異常高原子価 Fe イオンが示す振る舞いについて、結合の歪みという観点から整理を行うことに成功した。今後は、光電子分光と第一原理計算による詳細な電子状態評価を行い、結晶構造と電子状態の相関についてより一般的な知見を得ることで、将来の物質設計や電子物性制御技術へと展開することができると期待される。

4. 評価

(1)自己評価

研究提案書で掲げた当初の研究テーマが多岐にわたるものであったため、研究開始時点において総括や多くのアドバイザーから研究テーマを絞るように助言をいただいた。そこで、研究計画を練り直し、新物質において異常高原子価イオンが示す振る舞いについて、基礎的な構造・物性・分光データを収集し、包括的な解釈を行うことに注力した。超高圧合成法を用いた新物質の合成については、ほぼ狙い通りに行うことができた。論文発表を予定している物質を含めると、ほぼ全てのターゲット物質を網羅することに成功した。合成法に改良を加えることで不純物の少ない純良な試料が得られたため、結晶構造について精密な議論・解釈を行うことができた。分光データに基づく電子状態解析については、X 線吸収分光の一部と光電子分光が現在も進行中であるが、近い将来に完了する見込みである。第一原理計算による電子状態評価については、領域内の研究協力者によって進行中である。このようにさきがけ研究とし

て遂行することで、当初予定していた以上の研究展開へと繋がった。なお、研究期間内に見出された機能としては熱膨張の制御に留まるため、研究課題に掲げたような革新的機能の実現には至らなかったが、鉄を含む新物質を舞台に将来の物質設計に繋がる新しい知見を構築できたことは、新物質科学の進展に寄与するもの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）。

異常高原子価の鉄と銅を含むペロブスカイト酸化物 $ACu_3Fe_4O1_2$（A:2 価のアルカリ土類金属イオンまたは 3 価の希土類金属イオン)を超高圧合成法により合成に成功した。そしてそれらの中で負の熱膨張を示す物質を見出し、温度範囲・膨張係数を制御することに成功した。また、その物性を温度による原子価の変化に起因することを実験的に明らかにした。これらはよくまとまった成果となっており評価できる。やや残念なことは、時間とマンパワーの制約からか物性の検討が熱膨張だけにとどまってしまったことである。本研究者にはそのポテンシャルの高さから、今後のジャンプを期待したい。

5. 主な研究成果リスト

（1）論文（原著論文）発表

1. H. Etani, I. Yamada, K. Ohgushi, N. Hayashi, Y. Kusano, M. Mizumaki, J. Kim, N. Tsuji, R. Takahashi, N. Nishiyama, T. Inoue, T. Irifune, and M. Takano, “Suppression of Intersite Charge Transfer in Charge-Disproportionated Perovskite $YCu_3Fe_4O_{12}$”, J. Am. Chem. Soc. 2013, 135, pp. 6100–6106.

2. I. Yamada, H. Etani, K. Tsuchida, S. Marukawa, N. Hayashi, T. Kawakami, M. Mizumaki, K. Ohgushi, Y. Kusano, J. Kim, N. Tsuji, R. Takahashi, N. Nishiyama, T. Inoue, T. Irifune, M. Takano, “Control of Bond-Strain-Induced Electronic Phase Transitions in Iron Perovskites”, Inorg. Chem. 2013, 52, pp. 13751–13761.

3. I. Yamada, K. Shiro, K. Oka, M. Azuma, T. Irifune, “Direct observation of negative thermal expansion in $SrCu_3Fe_4O_{12}$”, 2013, J. Ceram. Soc. Jpn. 121, pp. 912–914.

4. Y. Akizuki, I. Yamada, K. Fujita, N. Nishiyama, T. Irifune, T. Yajima, H. Kageyama, K. Tanaka, “A-site Ordered Perovskite $MnCu_3V_4O_{12}$ with a 12-Coordinated Manganese(II)”, Inorg. Chem. 2013, 52, pp. 11538–11543.

5. Y. Akizuki, I. Yamada, K. Fujita, H. Akamatsu, T. Irifune, K. Tanaka, “$AgCu_3V_4O_{12}$: a Novel Perovskite Cotaining Mixed-Valence Silver Ions”, Inorg. Chem. 2013, 52, 13824–13826.

（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. (依頼講演) 山田幾也「異常高原子価鉄ペロブスカイトの構造・物性」日本セラミックス協

会 第 26 回秋季シンポジウム(長野)、2013 年 9 月 4 日

2. I. Yamada, K. Shiro, Y. Kusano, M. Mizumaki, Hideki Abe, Tetsuo Irifune, “Crystal Structure, Electronic State, and Negative Thermal Expansion in Fe^{4+}-based Perovskite $SrCu_3Fe_4O_{12}$” The 11th International Conference on Ferrites (Naha), April 16, 2013.

3. I. Yamada, K. Shiro, H. Etani, N. Hayashi, K. Ohgushi, Y. Kusano, R. Takahashi, N. Nishiyama, T. Inoue, T. Irifune. M. Takano “High-pressure synthesis, structural and physical properties of $ACu_3Fe_4O_{12}$ perovskites” The 4th International Symposium on Structure-Property Relationships in Solid State Materials (Bordeaux, France), June 28, 2012.

（受賞）

1. 2012 年度日本高圧力学会奨励賞「高圧合成法を用いた新奇機能性材料の開拓」(H24.11)

2. 第 68 回(平成 25 年度)日本セラミックス協会進歩賞「異常高原子価イオンを含有する遷移金属酸化物の創製と機能開発」(H25.11)