

「ナノ製造技術の探索と展開」研究領域 領域活動・評価報告書
 —平成23年度終了研究課題—

研究総括 横山 直樹

1. 研究領域の概要

本研究領域は、ナノテクノロジーの本格的な実用化時期に必須となる「ナノ製造技術」の基盤を提供することを目的とし、ナノデバイスやナノ材料を高効率に製造するための技術群に関わる様々な現象を、ナノスケール科学により解明することを目指す独創的な研究を対象としている。具体的には、応用を目的としたナノ構造の設計・創製技術、ナノ材料の高再現性・大規模生産技術、様々なナノ加工技術の統合など、ナノスケール科学に基づき製造の効率化・低環境負荷化をもたらす研究であり、新しいナノスケール科学に基づく方法論の創出や革新的な技術展開に資するための独創的な研究が含まれる。

2. 研究課題・研究者名

別紙一覧表参照

3. 選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

- 1) 選考は「ナノ製造技術の探索と展開」領域に設けた領域アドバイザー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、研究構想が本領域の戦略目標や趣旨に合致していること、特に高い独創性を有し、新規性があること、また工学的な発展性が期待できること、さらに提案者の目的意識や意欲をも重視した。

4. 選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザー3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、採用候補者を選定した。

選考	書類選考	面接選考	採択数
対象数	75件	20件	10件

備考:

- 1) 平成20年度採択課題のうち、以下は今年度事後評価を実施しない。

・鈴木 健二 研究者

本人死亡(平成23年1月8日)により、研究を中止したため。

・内田 建 研究者、寺尾 潤 研究者、柳田 剛 研究者

内閣府の「最先端・次世代研究開発支援プログラム」への採択に伴い、同プログラムの規定により平成23年3月末をもって研究を終了したため。

5. 研究実施期間

平成20年10月～平成24年3月

6. 領域の活動状況

1) 領域会議: 7回

2) 研究報告会(公開): 1回

3) 研究総括(または技術参事)の研究実施場所訪問:

研究開始時のH20年10月～11月にかけて、総括と技術参事・事務参事が研究者を訪問し、研究内容や研究計画および目標に対する方向性等のヒアリング・討論を実施し、総括からの激励も行なった(なお米カルテックの池田輝之研究者に関しては、H23年2月にて総括によるサイトビジットを実施)。続いて研究環境、主要設備等の確認ならびに研究費関連の相談対応を行い、さらに上司に対してさきがけ研究への協力要請を行った。その後は、研究実施場所の研究環境の確認、物品確認等の際に、技術参事、事務参事が適宜訪問し、

研究状況の把握と支援に役立てた。また最終年度に入る前後にて、研究者6名に対して総括ヒアリング(領域ADも一部参加)を実施し、最終年度における研究計画と遂行に対するアドバイスをを行い、研究まとめの方向付けを行った。

7. 評価の手続き

研究総括が研究者からの報告・自己評価を基に、各領域会議での報告や討議内容、また領域アドバイザーの意見を参考にして評価を行った。さらに研究報告会での参加者の意見も参考とした。

(評価の流れ)

平成23年5月 第10回領域会議(総括・アドバイザーによる進捗評価とアドバイス)

平成23年12月 研究報告会開催(総括・アドバイザーによる評価)

平成24年 研究報告書及び外部発表特許出願一覧の提出

平成24年3月 研究総括による評価

平成24年3月 研究期間終了

8. 評価項目

- (1) 研究計画書の目標に対する研究課題の達成度
- (2) 得られた研究成果の科学技術への貢献度
- (3) 外部発表(学術論文、口頭発表など)、特許など研究成果の発信状況
- (4) 学術賞、学会招待講演、新聞記事発表など外部からの評価状況

9. 研究結果

本研究領域では、半導体スピントロニクス技術、熱電材料技術、ナノワイヤ構造技術などのナノテクノロジー分野におけるカレントピックを含むナノテクノロジーを代表する分野の研究課題が採択されている。とくにスピントロニクス基礎分野での画期的なスピン制御の手法の確立が見られ、また熱電材料技術として、バルク材料におけるナノ構造化の知見向上とともに、二次元伝導層による巨大熱起電力の実証など基礎分野におけるさきがけ貢献が多く見られる。さらに東日本大震災による研究中断等の影響を受けたにも関わらず、高強度カーボンワイヤー研究における技術進展も見られた。これらの研究には、ナノテクノロジーに関する様々な分野の連携協力が必要であったが、各専門分野の領域アドバイザーのご指導ならびに研究者間の交流や共同研究の結果により、多くの研究課題の進展が見られた。いずれの研究に関しても高いレベルのさきがけ研究に相応しい成果が得られ、今後の有用な技術進展に結びつくと期待される。

○池田 輝之 研究者

「相変態を利用したバルク熱電材料のナノ構造化」

熱電変換技術は、発電効率にして10%程度と効率が低く普及のためには材料の高性能化が不可欠であり、高性能化の一手段として、熱電材料の格子熱伝導率を低下させることが必要である。本研究では、相変態の原理を利用してバルク材料にナノ構造を自発的に形成させ、ナノ構造による高密度界面の導入により格子熱伝導率を低下させ、性能向上をはかることを目標とした。その結果、溶解度の温度依存性を利用して、PbTe 基材料(SbTe, BiTe, AgTe)においてウイドマンステッテン構造(板状析出物)を導入できることを明らかにし、またPbTe-Sb₂Te₃系では、共析変数を利用してラメラ構造を導入できることを明らかにした。そして与えられた系にてどのような相変態を利用できるかを見極めるには、急温度勾配下・低速ブリッジマン法による一方向凝固が有効であり、状態図・微細構造・熱電特性などのバルク・コンビナトリー研究としての有用性を明らかにした。さらに固相相変態で得られるナノコンポジット構造により熱伝導率を低下させることができ、界面密度が大きいほど熱伝導率の低下が大きいことを明らかにした。これらにより、ナノ構造サイズの定量化・制御、界面密度を制御することで、擬三元PbTe-AgSbTe系探索により、PbTe系に比べて格子熱伝導率として50-70%程度低下し、0.5W/mK レベルなる値を得た意義は大きい。さらに新たなナノ構造化法の提案として、メカニカルアロイング法を利用した非平衡プロセスを提案し、実際、環境親和性に優れた新しい熱電材料として注目を集めているMg₂Siを用いた実験により、Mg₂Si中に球状のナノSi粒を均一に分散させることに成功し、ナノ構造化の寄与がない従来のMg₂Siに比べて格子熱伝導率が3割低下したことを実証した。熱電材料分野にて新たな有用な手段を提供できた意義は大きいと言える。今後も引き続き、熱電材料の詳細探索とナノ構造化技術により、熱電材料指数が大きく、かつ実用化に耐えられるバルク構造探索を期待する。

○太田 裕道 研究者

「電界誘起二次元伝導層の熱起電力と制御」

クリーンエネルギー技術の一つとして注目されている熱電変換技術により、廃熱の再資源化を効率よく行うためには、熱起電力と導電率が共に大きく、熱伝導率が小さな熱電変換材料が必要不可欠である。研究者はすでに、酸化物熱電材料であるSrTiO₃を用いて超格子構造を作製し、それによる二次元伝導層の量子サイズ効果により、バルク三次元伝導体に比べて5倍余りの巨大熱起電力(ゼーベック係数、熱電能)が生じることを実験的に初めて見出している。本研究では、より実用的でかつ簡便な視点から、独創的なアイデアとして電界効果トランジスタ構造を採用することで、高電界印加による伝導層厚さを制御して二次元伝導層を形成し、これにより生じる巨大ゼーベック係数を利用した高効率熱電変換材料の創製を目指した。その結果、酸化物熱電材料であるSrTiO₃を用い、ゲート絶縁膜としてアルミナセメントの主成分である12CaO・7Al₂O₃(C12A7)を用いることで良好なSrTiO₃-FETの作製に成功した。しかしながら本構造だけでは、三次元伝導から二次元伝導層へ繋がる熱起電力(熱電能)の回復増大は見られなかったが、改めて水を含む多孔性ガラスを開発することで、水の電気分解を利用して10E15レベルの高濃度シートキャリア(薄層金属)の蓄積効果を発現出来た意義は非常に大きい。新たな含水ナノ多孔性ガラスを開発してゲート絶縁膜とすることで、熱電能のV字型回復が観測され、バルクの5倍に相当する熱電能の電界変調の実証に成功したことは、新しい熱電変換材料の探索加速に対して、大きな貢献があったと認められ学術的な視点も含めて大きく評価できる。今後は、これを利用した熱電材料の開発を含めてさらなる展開を期待したい。

○佐藤 義倫 研究者

「グラフィン融合助剤を用いた高強度軽量カーボンワイヤーの創製」

カーボンナノチューブの複合体は、応力が作用したときに母材とカーボンナノチューブが滑りあい、荷重がナノチューブに伝達しないという問題を抱えており、カーボンナノチューブ本来の強度特性をバルク体まで引き出しているとは言い難い。本研究では、余計な母材を入れずに、カーボンナノチューブ同士を結合もしくは融合させ、1本のカーボンナノチューブが有する優れた強度特性をバルク体まで引き出すという研究者の独創的な概念を基に、グラフィン面結合・融合助剤としてホウ素を用いることで、高強度軽量カーボンワイヤーを創製・実現することを目標とした。その結果、ホウ素の効果を確認するために放電プラズマ焼結法を用いて、ホウ素添加カーボンナノチューブの固化強度特性を調べることで、固化温度の上昇と添加量の増加に伴い、3点曲げ強度と弾性率が数倍へと増加し、また1800°Cの固化温度では、スティック状グラファイト物質が観測されたことで、ホウ素がナノチューブの構造変形に寄与していることを実験的に明らかにした。次にカーボンナノチューブ繊維を作製するために、Fe触媒厚さやアセチレン濃度・温度・反応時間などの各パラメータを制御することで、垂直配向したマルチウォールカーボンナノチューブの合成を可能とし、これら合成したチューブの側面からナノチューブを引き出し、回転・伸張により約8ミクロンの直径サイズをもつカーボンナノチューブの繊維を作製することに成功した。さらにこの繊維にホウ素分散液を通した後、ねじりながら繊維を引き出し、荷重をかけて2,000°C程度の熱処理を施したカーボンワイヤー繊維につき機械強度特性を評価した結果、ホウ素無添加の未処理繊維と比較して、比強度1.5倍、比弾性率1.8倍、また破壊エネルギーとして従来の炭素繊維トレカと比べて2.5倍の強度比を得た。これらの繊維強度は、従来のトレカなどの炭素繊維に比べて同程度以上の強度繊維を創製できたと言え、独創性ととも実用に向けた一歩を踏み出したことで大いに評価したい。本研究は、東日本大震災の被害を受け半年余りの遅延を蒙ったものの研究者の負けじ魂により、最終成果レベルに漕ぎ着けることが出来たことは、さきがけ研究に相応しい姿勢が示されたと言えよう。

○長浜 太郎 研究者

「強磁性絶縁体超薄膜を用いた新規スピントロニクスデバイスの創製」

Si半導体によって支えられてきたエレクトロニクス産業の発展は、消費電力の増大やテクノロジー限界などが見え始めていることより、“Beyond CMOS”としての新しい動作原理に基づくデバイス技術の開発が必要不可欠である。電子スピンを用いるスピントロニクスデバイスはその最有力な候補であるものの、次世代スピントロニクスデバイスであるスピントランジスタの技術開発が停滞ぎみであり、画期的なブレークスルーが求められる。本研究では、強磁性絶縁体トンネルバリアを用いた高機能スピンフィルター接合を開発することで、新規スピントロニクスデバイスとしてスピンフィルタートランジスタ(SFT)の実現を目指した。その結果、スピンフィルター材料としてスピネルフェライト酸化物であるNiFeO₄を主体に成膜法の検討を行い、RHEEDや磁気光学測定より、4nm以上の薄膜を比較的低温で成膜し、400°C程度で熱処理することでスピンフィルターに適する磁性絶縁膜が得られ、さらにスピンフィルター接合を作製することで、ダウンスピンに偏極したマイナスのスピンフィルター効

果が得られることが分かった。さらに本接合で得られた磁気抵抗の比は0.06%と小さかったものの、結晶の逆位相界面が原因と考えられるため、(110)結晶方位を用いることで12%の負の磁気抵抗効果を観測することに成功した意義は大きいと言える。さらに半導体へのスピン注入の予備的試みとして、アモルファスのアルミナ障壁層を通して半導体Ge中へスピン注入する実験を行い、ハンレ効果および逆ハンレ効果を観測することで、半導体へのスピン注入を改めて確認することが出来た。スピントランジスタの実現に向けて、高スピン偏極電流源である高機能スピンフィルター開発への見通しが得られ、また高効率スピン注入への第一歩を示すことができたことは、成膜技術の難しさの観点からも評価する。今後は、さらなる高性能化およびスピントランジスタ開発の強い牽引となり得ることを期待したい。

○野崎 隆行 研究者

「ナノ構造スピン系の電界制御」

微小磁性層のスピン状態を制御する方法としては、従来より古典的な電流磁場が用いられており、他方、直接的な交換相互作用を利用したスピントランスファーが実現されたものの、動作エネルギー密度は $\sim 10^6$ K_BT程度と、スピントロニクスデバイスの大容量化・低消費電力化の妨げとなっているのが現状である。本研究では、膜厚1nmオーダーの極薄ナノ構造磁性体に絶縁体を介して電界を印加することにより、磁気異方性の起源となっている電子軌道を直接操作し、磁化反転を含めたスピンをダイナミックに制御できる革新的技術を確認することを目指したものである。その結果、1nm以下の超薄膜強磁性層を有するトンネル接合素子を作製し、膜面内方向へ外部磁場を加えることで、負バイアス下で飽和磁界の増大、すなわち垂直磁気異方性の増大等を観測することで、電圧磁気異方性制御に初めて成功し、スピン制御の現実的で新たな手段を獲得できた意義は非常に大きい。さらに、同様な素子を用いて高周波電界印加による強磁性共鳴励起にチャレンジしホモダイナ検波測定を行うことで、電界による磁気異方性変化を起源とする分散型のスペクトルを観測できたことで、電界による強磁性共鳴励起の実証に世界で初めて成功し、また消費電力として従来のスピントルク励起と比べて約1/1000の低電力動作であることを実証できた。これらスピン制御と強磁性共鳴励起手法を新たな手段で獲得できたことは、スピントロニクス分野への多大な貢献であり、今後のスピン関連応用展開も十分に期待され、大きく評価できるものである。今後のさらなる飛躍と世界のトップランナーを引き続き堅持して頂きたい。

○堀 顕子 研究者

「異種分子接合型ナノワイヤーの精密構造制御と機能」

有機分子や金属錯体が自己組織化により集積し、その集積構造特有の物性や機能が見出されているが、金属の集積化の駆動力の多くは、金属と有機分子を直接つなぐ配位結合形成によるものである。本研究では、芳香族化合物の面と面で働く静電的相互作用(アーレン・フルオロアーレン相互作用)を駆動力として金属を並べることを目的とし、金属を内包した異なる二種類の分子ブロックを混ぜるだけで交互に配列させ、結合を介せずに近接させた異種金属ナノワイヤーを創製することで、新しい結晶性ナノデバイスの高効率な合成と新しい機能発現を目指したものである。その結果、2種類の分子ブロックとしてフッ素置換金属錯体と無置換金属錯体を用い、とくに平面性の高い β -ジケトン金属錯体を主に用いてフッ素置換が及ぼす分子間相互作用を検討し、新たに共結晶としてPtF5(β -ジケトナ白金錯体)を導入することでCu<Pd<Ptと金属イオン径が大きくなるほど混合後速やかに生成し、細い針状晶が得られるなどの知見が得られ、共結晶成長として数10nmから数百 μ mの幅、最長数cmの長さの異方性結晶の合成に成功した。さらに白金のファンデルワールス径が配位子の厚さを超えると予想される新規PtF0-PtF5共結晶は、発光特性が見られ、かつ柔らかく曲がった結晶成長が観測されるなどの有意義な知見が得られ、さらに伝導度測定では 10^{-7} S/cm程度の導電率を示し、別途、亜鉛フタロシアニン錯体系では 10^{-4} S/cmの半導体特性を示したことより、伝導率を保持したままで共結晶化やナノデバイス作製への可能性を示すことが出来たことで、ナノワイヤー創製に向けての第1歩を進めた意義は評価できる。他方、基礎的考察として、フェニル基上にどのようにフッ素を置換すれば静電的相互作用が発現するかを β -ジケトナ銅錯体を対象に系統的に調べた結果、一つのフェニル基上のフッ素置換数が2以下ではいかなる分子認識も見られなく、フッ素置換数(オルト位)が3以上でゲスト有機分子の包摂が起こること、また置換数5(結合手以外の全てのフェニル基上の水素をフッ素に置換)でアーレン・フルオロアーレン相互作用によるナノワイヤー型共結晶化が発現することを明らかにした意義は、大きいと言える。今後のさらなるナノワイヤー創製による新機能を有する電気・磁気・光複合材料への展開に期待したい。

以上のように、専門領域の異なる幅広い分野から応募参加頂いた現6名の研究者が、各々さがし研究を真摯に着実に遂行した。3年半という短い期間ではあったものの、半分の研究者は各々の自己目標に到達した

と言える。目標達成が充分ではなかった研究者も、今後の方向性や次なる技術展開を深く考察しており、近い将来かならずや一定の成果が見込まれるものと、研究代表者の立場から判断できる。各研究者がさがけ終了後も、研究連携も踏まえてこれからのナノ製造技術の進歩へ、さらなる貢献ができるものと確信する。

10. 評価者

研究総括 横山 直樹 産業技術総合研究所 連携研究体 グリーン・ナノエレクトロニクスセンター
 連携研究体長／(株)富士通研究所 フェロー

領域アドバイザー氏名(五十音順)

雨宮 好仁 北海道大学 大学院情報科学研究科 教授
 居城 邦治 北海道大学 電子科学研究所 教授
 上田 修 金沢工業大学 大学院工学研究科 教授
 魚崎 浩平 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
 主任研究者／北海道大学 名誉教授
 大島 まり 東京大学 大学院情報学環/生産技術研究所 教授
 木村 紳一郎 超低電圧デバイス技術研究組合 副プロジェクトリーダー
 谷口 研二 奈良工業高等専門学校 校長
 鳥光 慶一 NTT 物性科学基礎研究所 主席研究員
 中村 志保 東芝 研究開発センター 記憶材料・デバイスラボラトリー 研究主幹
 平本 俊郎 東京大学 生産技術研究所 教授
 福井 孝志 北海道大学 情報科学研究科 教授
 /量子集積エレクトロニクス研究センター長
 堀池 靖浩 物質・材料研究機構 名誉フェロー
 松本 和彦 大阪大学 産業科学研究所 教授

(参考)

(1)外部発表件数

	国内	国際	計
論文	3	34	37
口頭	98	51	149
その他	8	2	10
合計	109	87	196

※平成 24 年 3 月現在

(2)特許出願件数

国内	国際	計
11	1	12

(3)受賞等

・太田 裕道

応用物理学会 第 32 回応用物理学会優秀論文賞(2010 年 9 月)
 薄膜材料デバイス研究会 第 7 回研究集会 ベストペーパーアワード(2010 年 11 月)
 薄膜材料デバイス研究会 第 8 回研究集会 ベストペーパーアワード(2011 年 11 月)
 平成 23 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 優秀講演賞(2011 年 12 月)

(4)招待講演

国際 11 件
 国内 18 件

別紙

「ナノ製造技術の探索と展開」領域 終了評価実施 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成24年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
池田 輝之 (専任)	相変態を利用したバルク熱電材料の ナノ構造化 (カリフォルニア工科大学)	JST さきがけ研究者 (カリフォルニア工科大学 博士研究員)	40
太田 裕道 (兼任)	電界誘起二次元伝導層の熱起電力と 制御 (名古屋大学)	名古屋大学 大学院工学研究科 准教授 (同上)	40
佐藤 義倫 (兼任)	グラフィン融合助剤を用いた高強度軽 量カーボンワイヤーの創製 (東北大学)	東北大学大学院環境科学研究科 准教授 (同上 助教)	34
長浜 太郎 (兼任)	強磁性絶縁体超薄膜を用いた新規ス ピントロニクスデバイスの創製 (北海道大学)	北海道大学 大学院工学研究院 准教授 (産業技術総合研究所 研究員)	42
野崎 隆行 (兼任)	ナノ構造スピン系の電界制御 (産業技術総合研究所)	産業技術総合研究所 ナノスピ ントロニクス研究センター 任期付研究員 (大阪大学 助教)	36
堀 顕子 (兼任)	異種分子接合型ナノワイヤーの精密 構造制御と機能 (北里大学)	北里大学 理学部 助教 (同上)	41

研究報告書

「相変態を利用したバルク熱電材料のナノ構造化」

研究期間：平成20年10月～平成24年3月

研究者：池田輝之

1. 研究のねらい

熱電変換は、熱エネルギーを固体素子を用いて直接に電気エネルギーに変える（あるいは電気エネルギーを用いて温度勾配を作る）技術である。温度差があればどこにでも利用でき、コジェネレーションの一つの形態として、あるいは自動車エンジンやマフラーをはじめいたるところに存在する廃熱の利用に向け、実用化を目指した研究・開発が最近急激に活発化してきた。可動部がなくメンテナンスフリーであること、静謐な動作、高い信頼性等が長所である。これが、これまで代替えのきかない技術として宇宙開発に利用されてきた理由である。しかし、現状では効率が低く、普及が進んでいない。高い効率を得るには熱電材料の高性能化が必要であり、熱伝導率を低下させることは有力な手段の一つである。最近、薄膜材料が優れた熱電特性をもつことが報告されているが、熱電デバイスとして環境・エネルギー問題の解決の一助となるような広い用途に使われるためには、優れたバルク材料が不可欠である。本研究では、さまざまな相変態の原理を利用して、バルク熱電材料にナノ構造を自発的に形成させ、それを制御するプロセスを確立する。このことにより、格子熱伝導率を低下させ熱電材料の性能を向上させる。バルク材料であるため高い製造効率が見込め、デバイスへの組み込みも容易になる。また、ナノ構造のどのような因子が格子熱伝導率の低下、熱電性能指数の向上に効果的かを学術的に追究し、体系的な知見を得て今後の研究・開発のための基盤を構築する。

2. 研究成果

熱電変換デバイスの効率は無次元性能指数 zT （ $\equiv S^2\sigma/\kappa$ ）の関数であり、高い効率を得るには高い zT を示す材料が必要である。 S はゼーベック係数、 σ は電気伝導度、 κ は熱伝導率、 T は温度である。 κ は、電子成分 κ_E と格子成分 κ_L の和である。 zT を向上させるには、電力因子 $S^2\sigma$ を増大させるか、熱伝導率 κ を低下させる必要がある。ヴィーデマン-ランツ則により κ_E は σ と比例するため、 κ_E の低下は有効ではない。電気伝導率を下げずに格子熱伝導率 κ_L を低下させる必要がある。“phonon-glass and electron-crystal” (Slack (1995)) のコンセプトは、熱電材料を高性能化するための方向性を示唆する標語として浸透している。

2001年に発表された薄膜人工超格子材料 ($\text{Sb}_2\text{Te}_3/\text{Bi}_2\text{Te}_3$) (Venkatasubramanian et al., *Nature*, 413, 597) はそれまでの常識を破る $zT = 2.4$ を示した画期的な成果である。しかし、実用の観点からは、薄膜であるがゆえの低い製造効率や大きな接触抵抗などの欠点がある。これらの薄膜材料が示す低熱伝導率の原因は超格子構造の周期性ではなく、高密度の「界面」の存在にある。バルク材料で高密度の界面の導入により優れた特性が得られれば、高い製造効率が期待でき実用化への道は近い。

ナノ構造化の方法として相変態を利用すると次のような利点がある。組織の形態やサイズに関わる様々な因子を、これまで金属・合金をはじめ様々な物質で蓄積された知識体系を土

台に精密制御でき、より効果的に κ_L を低下される。次に、相変態で作られる異相界面は、二相が何らかの結晶学的方位関係をもち（半）整合であることが多いが、このことは薄膜超格子材料のエピタキシャルな積層構造と類似で、電気伝導率を低下させないために重要な機能を果たす可能性がある。また、相変態で得られる相は熱力学的に安定である。

擬二元系 PbTe 基化合物一体系的な基盤の構築

本研究では、まずともに優れた熱電材料からなる PbTe-Sb₂Te₃ をモデル系とし、バルク熱電材料にナノ構造を導入・制御する方法、及び熱電特性への効果を調べた。目的は、ナノ構造の熱電特性への影響について体系的な知見を得て、 zT を向上させる基盤とすることである。

中間化合物 Pb₂Sb₆Te₁₁ が共析変態により PbTe と Sb₂Te₃ に分離しラメラ構造を呈す（図 1a）ことを見だし、新しいラメラ間隔分布の測定法を提案し、ラメラ間隔を制御した。さらに κ_L がラメラ間隔の減少に伴い低下することを見出した（図 1c）。バルク材料への高密度異相界面の導入により、 κ_L を低下させられることを定量的に示す初めての結果である。

PbTeに近い組成では Sb₂Te₃ が板状に固相析出しウイドマンステッテン構造を形成する。この形態のナノ構造は、PbTe-Bi₂Te₃ 系（図 1 b）および PbTe-Ag₂Te 系においても形成される。板状析出物は他の形態より大きな界面積をもち、 κ_L の低下に有利であると期待される。また、高い zT を得るにはドーピングによるキャリア濃度の調節が不可欠である。析出を利用すれば、第二相の体積分率を小さく制御することができるため、ドーピングの際母相のみを考慮すればよく都合が良い。本研究では板状析出構造の単位体積あたりの界面積（界面密度）の評価法を確立し、古典核生成理論に則って析出物の数密度を制御、さらに数密度と界面密度の関係性を明らかにした。この制御に有効なパラメータは、等温アニールにおいては温度、時間、等速冷却においては冷却速度と組成、異なる化合物系の比較においては、溶解熱である。さらに、 κ_L が界面密度の増大に伴い低下することをバルク熱電材料で初めて定量的に明らかにした（図 1d）。

また、粒界の κ_L への影響を排除するため、組成を制御しつつ結晶を育成できるゾーン・レベリング法による試料作製法も確立した。

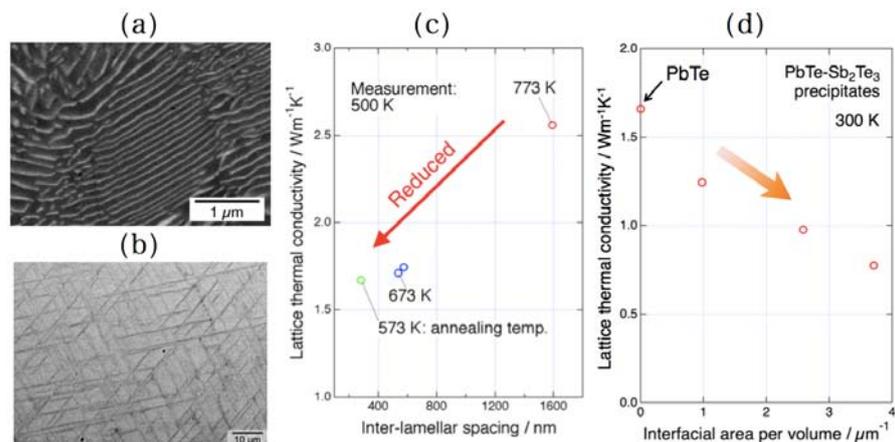


図 1. 共析変態による PbTe/Sb₂Te₃ ラメラ構造 (a) と析出による PbTe/PbBi₂Te₄ ウイドマンステッテン構造 (b). ラメラ間隔の減少 (c) あるいは界面密度の増加 (d) に伴い格子熱伝導率が低下する。

擬三元系 PbTe-Sb₂Te₃-Ag₂Te-高 zT の探索とバルク・コンビナトリー法の提案

PbTe-Ag₂Te-Sb₂Te₃ 擬三元系は高い zT を示すことが知られている。特に

(PbTe)_{0.9}(Ag_{0.5}Sb_{0.5}Te)_{0.1} の組成では、バルク熱電材料として最高の zT が報告されている (Hsu *et al.*, Science 2004). この高い zT はナノ析出物による低い κ_L に起因するとされる。一方で、均質性、再現性の問題が指摘され、状態図の確立と組織制御が喫緊の課題である。

本研究では、大温度勾配、低速度におけるブリッジマン法による一方向凝固が、試料中に状態図を反映した組成勾配を与えることに着目し、状態図研究、組織・熱電特性のコンビナトリー研究に利用してきた (図 2). 広大な組成空間で状態図-組織-特性間の関係を少ない労力で明らかにするためにこの手法は非常に有効であり、広く利用できる。本手法で、例えば従来完全固溶体を形成するとされてきた PbTe-Ag_{0.5}Sb_{0.5}Te が、組成によっては相分離することが明らかになった (図 2). また、試料中の熱電特性分布を測定すると、試料内に意図的に作り込んだ組成変化との対応を示すマッピング図 (図 2) が得られる。

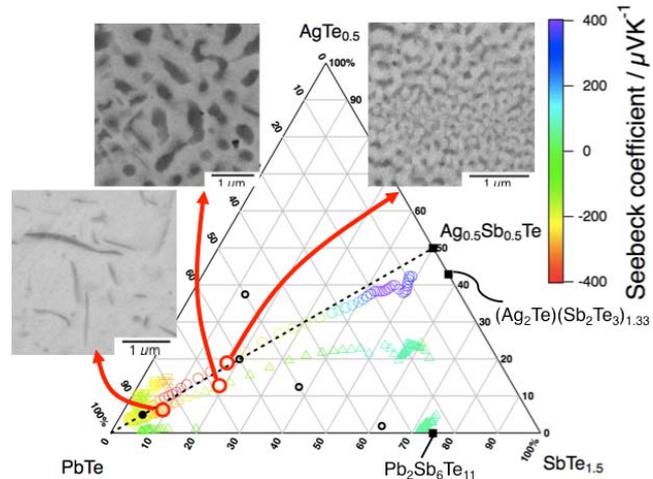


図 2. PbTe-Sb₂Te₃-Ag₂Te 系バルク材の組織と特性のコンビナトリー研究。ブリッジマン法により組成勾配を作り込んだ試料を使用し、組織と熱電特性の組成依存性を調べる。

非平衡プロセス –新しいナノ構造化法の提案

Mg₂Si はありふれた元素で構成され環境親和性に優れた新しい熱電材料として注目を集めている。存在組成範囲はほぼ化学量論組成に限られる。このような「ラインコンパウンド」に、相変態を利用してナノ構造を導入する新しい方法としてメカニカルアロイング (MA) 法を利用した非平衡プロセスを提案した。MA 法の大きなエネルギーを利用して強制固溶体を実現し、その後熱処理により大きな析出の駆動力により細かい組織を得る方法である (図 3). この方法で Mg₂Si 中に球状のナノ Si 粒を均一に分散させることに成功した。X線小角散乱法で得られる Si の直径分布は 7 nm 付近にピークをもつ。

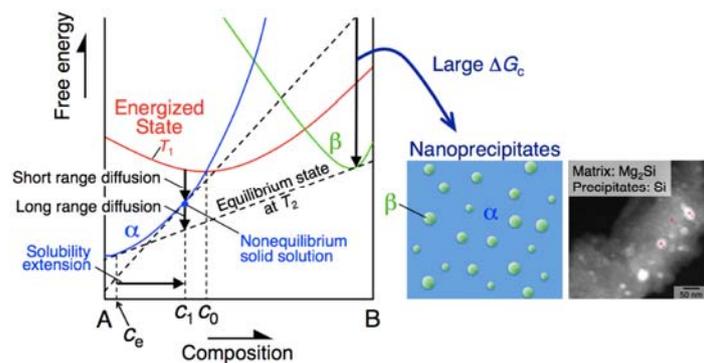


図 3. A-B 二元系の自由エネルギー模式図。“energized state” は、MA 後の非平衡状態である。α 相の自由エネルギー曲線の勾配が大きければ (ラインコンパウンド等), 過飽和固溶体を得るため高いエネルギーが必要である一方、平衡状態へ遷移する駆動力が大きいため、細かい組織が得られる。

このようなナノ構造は κ_L を低下させるために理想的であり、実際に格子伝導率の低下が見られた。

3. 今後の展開

本研究で、熱電材料中の母相・析出物間に形成される異相界面はフォノン散乱を散乱し、格子熱伝導率を効率的に低下させることが明らかになった。界面密度が重要な因子の一つであることがわかったが、今後、その他の因子（アコースティックコントラストや界面構造など）の影響についてさらに基礎的な知見を蓄積し、体系化していく必要がある。また、高い zT を実現するには適切にドーパントを選定しキャリア濃度を最適化する必要がある。この際、ドーピングがナノ構造に影響を与える可能性があるため、ナノ構造とキャリア濃度の双方を最適化するために有効なドーピングの戦略を構築しなければならない。

相変態を利用してナノ構造を導入し格子熱伝導率を低下させるという手法は、本研究で対象とした PbTe 基熱電材料にとどまらず、他の化合物系に対しても有効である。本研究では PbTe 基熱電材料をモデルケースとして状態図をもとに適切な相変態を選択し、制御するための一つの道筋を示した。今後、熱電変換技術を、環境・エネルギー問題の解決の一助とすべく広く普及させるには、構成元素が安価で環境親和性に優れ、かつ高性能を有する材料が必要であろう。そのような材料で本手法を利用した zT の向上が期待される。その際、物質系によっては、平衡状態図がナノ構造を導入するために有効な固相相変態を有していない場合も多々あり得る。本研究ではそのような場合にも有用な「状態図の制約が小さい」非平衡プロセスも提案した。

4. 自己評価

本研究の当初の目標は、1) バルク熱電材料にナノ構造を導入・制御する戦略を構築すること、2) ナノ構造を定量的に評価すること、3) ナノ構造の熱電性能指数に対する影響を体系的に明らかにすること、4) それをもとに既存の優れた熱電材料の熱電性能指数をさらに高めることである。

1)及び 2) については、構想通りいかにしてナノ構造を導入し、どのようにそれを定量的に評価するか、また、サイズ、形態をどのようにして精密に制御するかを示すことができた。また、これらの研究項目に分類される成果として、バルク熱電材料のコンビナトリ的な研究手法の提案、及びナノ構造を得るための非平衡プロセスの提案は、当初の構想になかった成果である。3) ナノ構造の熱電性能指数に対する影響の体系化については、現段階で界面密度の影響を明らかにした段階であり、まだ途上にある。4) 既存の熱電材料の性能指数の向上については、優れた性能が報告されている PbTe 基四元系熱電材料のナノ構造の精密制御に着手しており、現在ナノ構造発現のメカニズムが明らかになりつつある段階である。まだ高い zT を得るには至っていないが、今後それに焦点をおいた研究に移行する。

5. 研究総括の見解

本研究では、相変態の原理を利用してバルク材料にナノ構造を自発的に形成させ、ナノ構造による高密度界面の導入により格子熱伝導率を低下させ、性能向上をはかることを目標とした。その結果、溶解度の温度依存性を利用して、PbTe 基材料(SbTe,BiTe,AgTe)において

ウイドマンステッテン構造(板状析出物)を導入できることを明らかにし、また PbTe-Sb₂Te₃ 系では、共析変数を利用してラメラ構造を導入できることを明らかにした。そして与えられた系にてどのような相変態を利用できるかを見極めるには、急温度勾配下・低速ブリッジマン法による一方向凝固が有効であり、状態図・微細構造・熱電特性などのバルク・コンビナトリー研究としての有用性を明らかにした。さらに固相相変態で得られるナノコンポジット構造により熱伝導率を低下させることができ、界面密度が大きいほど熱伝導率の低下が大きいことを明らかにした。これらにより、ナノ構造サイズの定量化・制御、界面密度を制御することで、擬三元 PbTe-AgSbTe 系探索により、PbTe 系に比べて格子熱伝導率として 50-70%程度低下し、0.5W/mK レベルなる値を得た意義は大きい。さらに新たなナノ構造化法の提案として、メカニカルアロイング法を利用した非平衡プロセスを提案し、実際、環境親和性に優れた新しい熱電材料として注目を集めている Mg₂Si を用いた実験により、Mg₂Si 中に球状のナノ Si 粒を均一に分散させることに成功し、ナノ構造化の寄与がない従来の Mg₂Si に比べて格子熱伝導率が 3 割低下したことを実証した。熱電材料分野にて新たな有用な手段を提供できた意義は大きいと言える。今後も引き続き、熱電材料の詳細探索とナノ構造化技術により、熱電材料指数が大きく、かつ実用化に耐えられるバルク構造探索を期待する。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Bergum, T. Ikeda, G.J. Snyder, Solubility and microstructure in the pseudo-binary PbTe-Ag₂Te system, *J. Solid State Chem.*, 184 (2011), 2543-2552.
2. T. Ikeda, M.B. Toussaint, K. Bergum, S. Iwagana, G.J. Snyder, Solubility and formation of ternary Widmanstätten precipitates in PbTe in the pseudo-binary PbTe-Bi₂Te₃ system, *J. Mater. Sci.*, 46 (2011), 3846-3854.
3. T. Ikeda, N.J. Marolf, K. Bergum, M.B. Toussaint, N.A. Heinz, V.A. Ravi, G.J. Snyder, Size control of Sb₂Te₃ Widmanstätten precipitates in thermoelectric PbTe, *Acta Mater.*, 59 (2011), 2679-2692.
4. T. Ikeda, G.J. Snyder, Nanostructure formation in bulk thermoelectric compounds in the pseudo binary PbTe-Sb₂Te₃ system, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 1267 (2010), 1267-DD06-07.
5. F. Yang, T. Ikeda, G.J. Snyder, C. Dames, Effective thermal conductivity of polycrystalline materials with randomly oriented superlattice grains, *J. Appl. Phys.*, 108 (2010), 034310.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件(米国仮出願)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【招待講演】

1. T. Ikeda, N.J. Marolf, M.B. Toussaint, N.A. Heinz, V.A. Ravi, G.J. Snyder, "Nanostructure formation in bulk PbTe-base compounds via phase transformation," MRS Spring Meeting, April 5-9, 2010, San Francisco.

2. G.J. Snyder, T. Ikeda, Formation and control of thermoelectric composites at the nanoscale, 28th International Conference on Thermoelectrics, ICT'09, July 26–30, 2009, Freiburg, Germany.

【国際会議における口頭発表】

1. T. Ikeda, N. Bansal, N.J. Marolf, E.S. Toberer, Y. Pei, G.J. Snyder, Nanostructure control and lattice thermal conductivities of PbTe-base materials, The 30th International Conference on Thermoelectrics, July 17–21, 2011, Traverse City, Michigan, United States.

2. T. Ikeda, N. Bansal, E.S. Toberer, K. Bergum, M.B. Toussaint, N.J. Marolf, G.J. Snyder, Formation of Widmansätten precipitates and thermal conductivities in bulk PbTe-base compounds, MRS Spring Meeting 2011, April 25–29, 2011, San Francisco, United States.

3. T. Ikeda, N.J. Marolf, M.B. Toussaint, N.A. Heinz, K. Bergum, V.A. Ravi, G.J. Snyder, Nanoprecipitation size control in bulk PbTe-base compounds, The 29th International Conference on Thermoelectrics, May 30–June 3, 2010, Shanghai, China.

4. N.A. Heinz, D.L. Medlin, T. Ikeda, G.J. Snyder, Interfacial Defect Structure of Sb₂Te₃ Widmanstaetten Precipitates in Thermoelectric PbTe, MRS Spring Meeting 2010, April 5–9, 2010, San Francisco, United States.

5. T. Ikeda, N.A. Heinz, V.A. Ravi, G.J. Snyder, Nanoscale precipitation in bulk PbTe-based alloys, 28th International Conference on Thermoelectrics, ICT'09, July 26–30, 2009, Freiburg, Germany.

【著作物】

池田輝之, PbTe 基ナノコンポジット材料, 「熱電変換技術の基礎と応用—クリーンなエネルギー社会をめざして—」シーエムシー出版 pp. 102–108 (2011).

研究報告書

「電界誘起二次元伝導層の熱起電力と制御」

研究期間：平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

研究者：太田 裕道

1. 研究のねらい

本研究の目的は、チタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) 電界効果トランジスタ (FET) の二次元電子ガス (2DEG) の厚さを、高いゲート電圧印加によって熱的 de Broglie 波長 (数 nm) 以下に制御することにより (図 1)、三次元伝導体である SrTiO_3 バルクの 5 倍以上の巨大熱電能 (= Seebeck 係数) を示し、従来の重金属熱電材料 (Bi_2Te_3 など) を上回る高効率熱電変換材料を創製することである。クリーンエネルギー技術の一つとして近年注目されている熱電変換技術により廃熱の再資源化を効率よく行うためには、伝導電子を熱的 de Broglie 波長よりも薄い量子井戸 (二次元伝導層) に閉じ込めることによって得られる巨大熱電能を利用すればよいが、この手法は人工超格子の作製が困難な熱電材料には適用できないという問題があった。本研究の最大の特徴は、電界効果トランジスタのゲート電圧印加により二次元伝導層を作製する点である。電界で二次元伝導層を誘起する本手法は、人工超格子の作製が困難な材料にも適用可能であるため、巨大熱電能を引き出す画期的な手法となる。すなわち、本手法が確立されれば、ある物質が熱電変換材料としての素質を持つかどうかのスクリーニングが容易になり、新しい熱電変換材料の探索研究にも貢献できる。なお、熱電変換材料の創製に電界誘起二次元伝導層を用い、ゲート電圧で量子サイズ効果を引き起こし、熱電能を増大させるという試みはこれまでに全く報告例はなく、学術的インパクトは極めて高いと考えている。

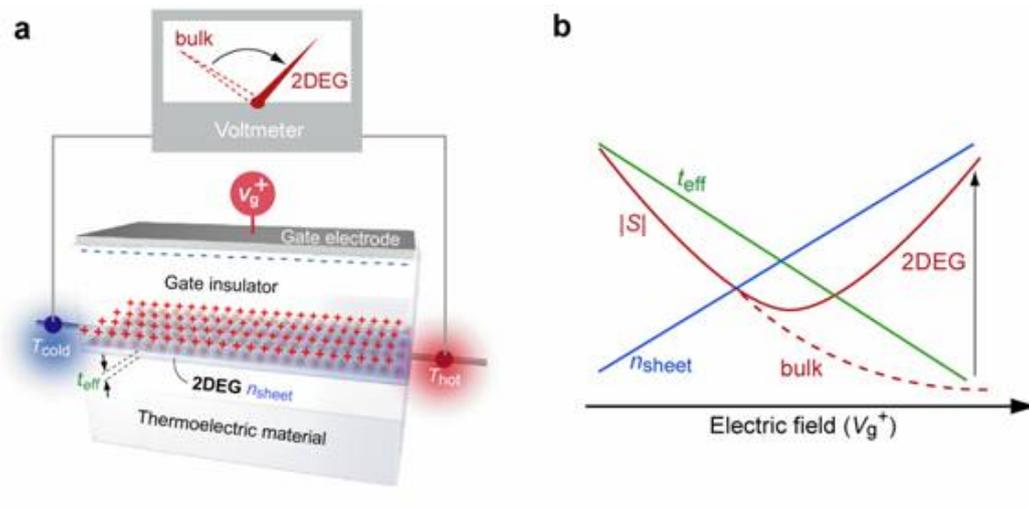


図 1 熱電能電界変調法の作業仮説。(a) n型熱電材料上に形成されたFET構造にゲート電圧 (V_g^+) を印加することで誘起される 2DEG に温度差を付与して熱起電力を計測する方法、(b) V_g^+ の増加に伴って電子濃度 n_{sheet} は増加するが、逆に有効厚さ t_{eff} は減少する。バルクの場合、 $|S|$ は電子濃度の増加に伴い絶対値が減少するが (図中の破線)、有効厚さが数ナノメートルに薄くなった時、V字回復現象が観測できると予想した。

2. 研究成果

2. 1. 優れた FET 動作のためのゲート絶縁体の探索－巨大熱電能が観測されない－

熱電能を電界変調するためには優れた動作特性を示す SrTiO₃-FET が必要不可欠である。本研究では、種々の絶縁体酸化物をゲート絶縁体とした SrTiO₃-FET を作製し、最適なゲート絶縁体の探索を行った。その結果、アルミナセメントの主成分として知られる 12CaO·7Al₂O₃ (C12A7) をゲート絶縁体として用いることで(図 2ab)、しきい値電圧 ~0.3 V、ON/OFF 比 ~10⁶、実効移動度 ~2 cm²/Vs、サブスレシールドスイング ~0.5 V/decade といった、過去の報告値を上回る優れた特性(室温)を示す SrTiO₃-FET の作製に成功した(図 2c)。しかし、熱電能 |S| はゲート電圧印加に伴って単調減少(1150 → 600 μV/K) だけで、期待していた V 字回復は観測されなかった(図 2d)。これは、電界誘起可能なキャリア濃度が不十分(~10¹³/cm²)であり、2DEG の有効厚さが熱的 de Broglie 波長に比べ分厚い(~10 nm) ためである。なお、イオン液体や電解液を用いる電気二重層トランジスタでは ~10¹⁴/cm を超える濃度のシートキャリアが蓄積可能であることが知られているが、液体の介在による熱電能計測への悪影響を考慮して本研究には使用しなかった。

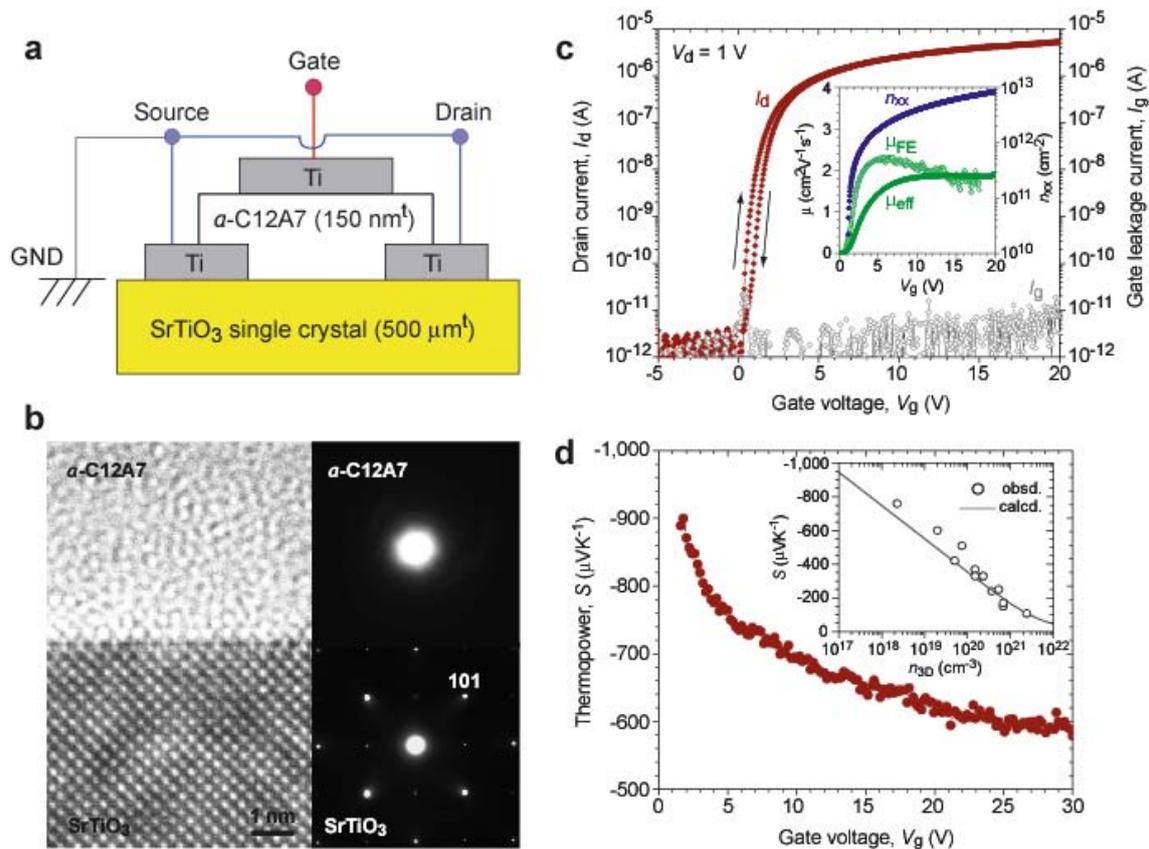


図2 アモルファスC12A7ゲートSrTiO₃-FET。(a) デバイス構造の模式図。厚さ0.5 mmのSrTiO₃単結晶板上に、厚さ150 nmのゲート絶縁体C12A7をPLD法により、20 nmのTi電極をEB蒸着法により作製した(室温)。デバイスサイズはチャネル長L/チャネル幅W=200/400 μmである。(b) 原子レベルで急峻なゲート絶縁体/SrTiO₃界面のTEM像。(c) SrTiO₃-FETの伝達特性(室温)。10¹³/cm²のシートキャリアを誘起でき、実効移動度は~2 cm²/Vsであった(挿入図)。(d) 熱電能Sのゲート電圧依存性。|S|値はゲート電圧の増加に伴って単調減少しただけであった。

2. 含水ナノ多孔性ガラスの発見—液体の水が固体ゲート絶縁体に—

ゲート絶縁体C12A7 薄膜の作製条件を種々検討した結果、直径約 10 nmのナノポアを体積分率 40%含有するナノ多孔性ガラスが作製できることを見出した(図 3)。各種分析の結果、このナノポアは超純水で満たされていることが分かった(図 3b-d)。大気中の湿気を毛細管効果で吸い込んだ、いわばスポンジである。この含水ナノ多孔性ガラス(以下CAN: Calcium Aluminate with Nanopore)をゲート絶縁体として用いてSrTiO₃-FETを作製したところ、伝達特性(図 3e)には大きな反時計回りのヒステリシスが観測され、同時に通常のFETと比較して数桁大きなゲート電流も観測された(図 3f)。またゲート容量にも反時計回りのヒステリシスが観測された(図 3g)。このようなFET特性は可動イオンがゲート絶縁体に介在する場合に見られることが良く知られている。すなわち、ゲート電圧を印加するとナノポア中の水の電気分解が起こり、SrTiO₃表面に押し付けられたH⁺(=H₃O⁺)イオンがSrTiO₃中の伝導電子を引き付け、SrTiO₃表面は極薄金属に変化する。CANを用いることで液体の水を固体のように扱うことができ、かつ電気二重層トランジスタを超える高濃度シートキャリアが蓄積可能であることが分かった。

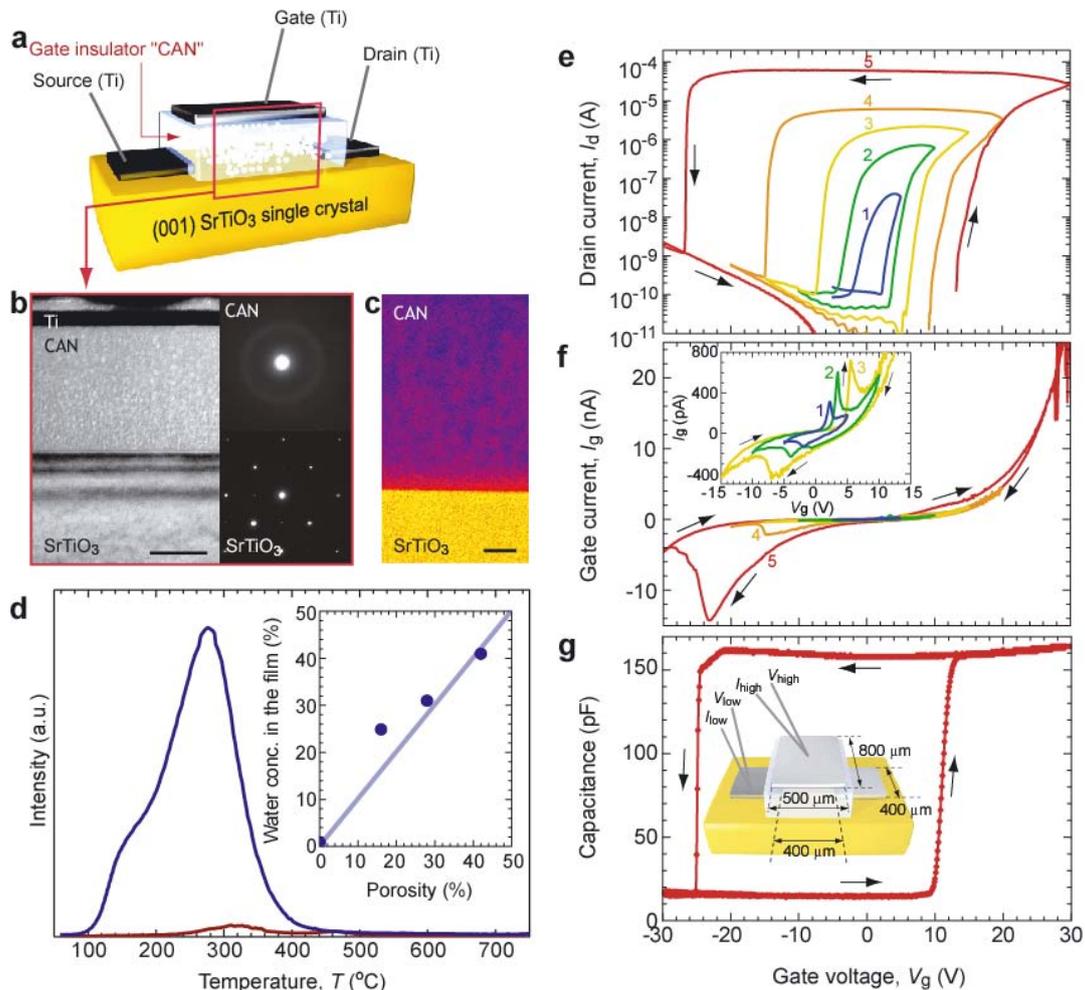


図 3 含水ナノ多孔性ガラスCANゲートSrTiO₃-FET。(a) 厚さ 0.5 mmのSrTiO₃単結晶板上に直径約 10 nmのナノ水を体積分率 40%含有するCAN(b, c)をゲート絶縁体としてFETを作製した。(d) CAN薄膜中のH₂OのTDSスペクトル(青)には巨大なピークが観測される。(e-g) CANゲートSrTiO₃-FETの(e) ドレイン電流、(f) ゲート電流、(g) ゲート容量のゲート電圧依存性。

2. 3. 電界誘起二次元電子ガスの巨大熱電能電界変調ーバルクの5倍の熱電能を達成ー

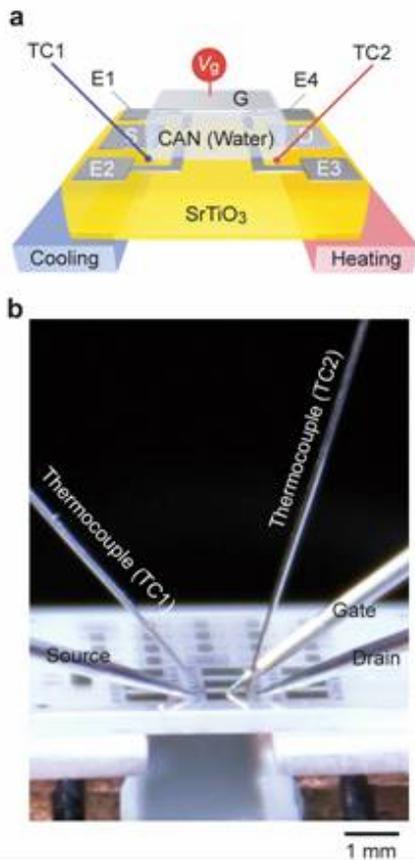


図 4 熱電能電界変調の計測方法。(a) CANゲートSrTiO₃-FETの模式図。図 3aに示すFET構造に加えvan der Pauw配置の電極(E1-E4)を備える。ゲート電圧を印加して2DEGを形成した後、デバイスの下にセットした二つのペルチェ素子を用いてチャネル両端に温度差を付与し、極細K熱電対(TC1、TC2)で温度差を計測すると同時に、ソース-ドレイン電極間に発生する熱起電力を計測した。その後、van der Pauw配置の電極を用いてHall効果測定を行い、シートキャリア濃度を計測した。(b) 実際の熱電能計測の様子。

CANをゲート絶縁体として作製したSrTiO₃-FETにゲート電圧を印加したときの熱電能とシートキャリア濃度(Hall効果)を詳細に調べた(図 4)。CANゲートSrTiO₃-FETは図 3eに示すようにメモリ効果を示すことから、計測はゲート電圧印加→熱電能→Hall効果のように逐次的に行った。図 5 に熱電能とシートキャリア濃度の(a) ゲート電圧依存性と(b)電圧印加時間依存性を示す(室温、比較のために水を含まないC12A7=dry C12A7 ゲートSrTiO₃-FETの結果も示す)。CANゲートSrTiO₃-FETのシートキャリア濃度はゲート電圧・印加時間の増加に伴って増加し、dry C12A7で誘起可能な濃度を二桁も上回る $\sim 2 \times 10^{15} / \text{cm}^2$ の高濃度シートキャリアが誘起できることが分かった。また、熱電能 $|S|$ はシートキャリア濃度の増加に伴い一旦減少したが、シートキャリア濃度が $2.5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ のときに $270 \mu\text{V}/\text{K}$ を極小として、それ以上のシートキャリア濃度になると増大する、V字回復を示した。このV字回復現象を検証するため、デバイスシミュレータによるキャリアデプスプロファイル計算を行い、バルクSrTiO₃のキャリア濃度と熱電能の関係(図 2dの挿入図)を用いて2DEG層の熱電能を算出し、実験データと比較した(図 6)。シートキャリア濃度が $2.5 \times 10^{14} / \text{cm}^2$ 以下の領域においては熱電能の実測値は計算値とほぼ一致したが、それ以上のシートキャリア濃度になると熱電能はバルクの5倍に増大し、その巨大熱電能が電界変調できることが分かった。また、そのときの2DEG層の有効厚さは $\sim 2 \text{ nm}$ と見積もられ、熱的de Broglie波長よりも薄くなっていることが分かった。二桁上回るCANを用いることにより、C12A7(SiO₂やAl₂O₃なども同様)ゲート絶縁体で、2DEG層の有効厚さを2 nmまで薄くすることができた。以上のように、本研究ではバルクの5倍の巨大熱電能の電界変調に世界で初めて成功した。

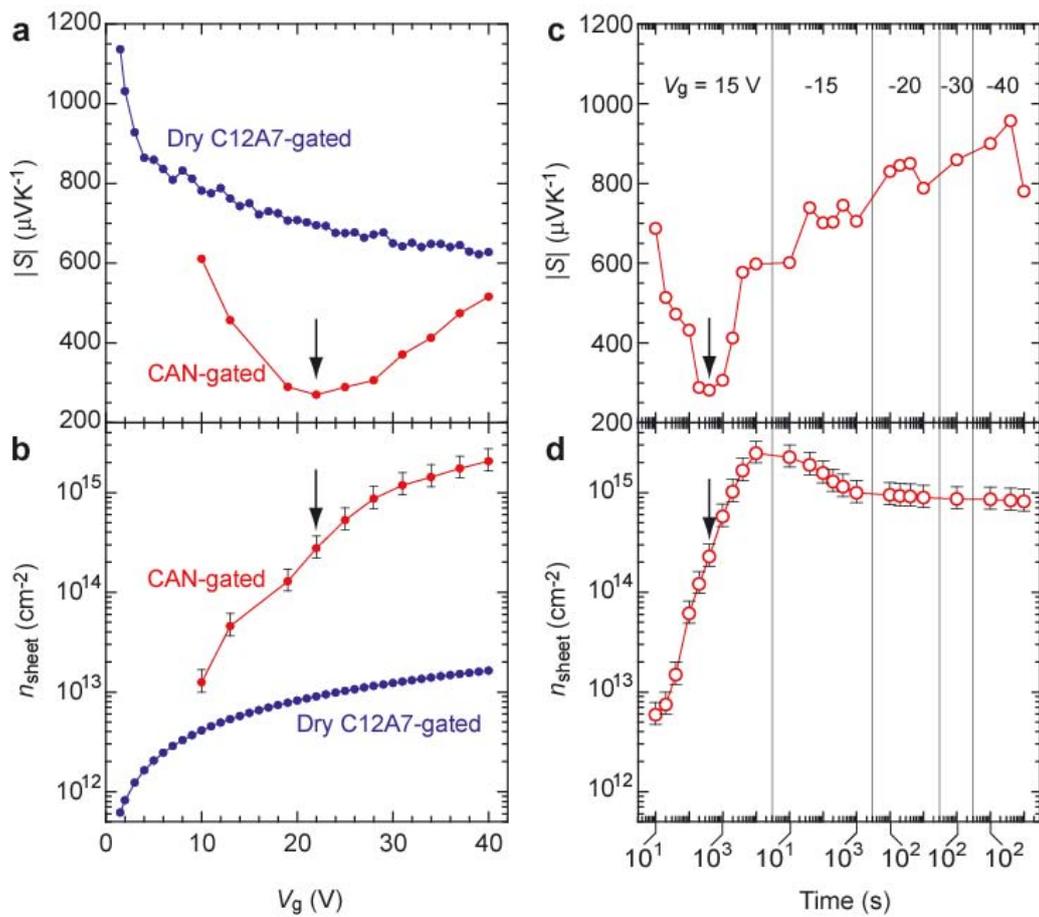


図 5 CANゲートSrTiO₃-FETの室温における熱電能 $|S|$ とシートキャリア濃度 n_{sheet} の印加ゲート電圧依存性(a、b)とゲート電圧印加時間依存性(c、d)。

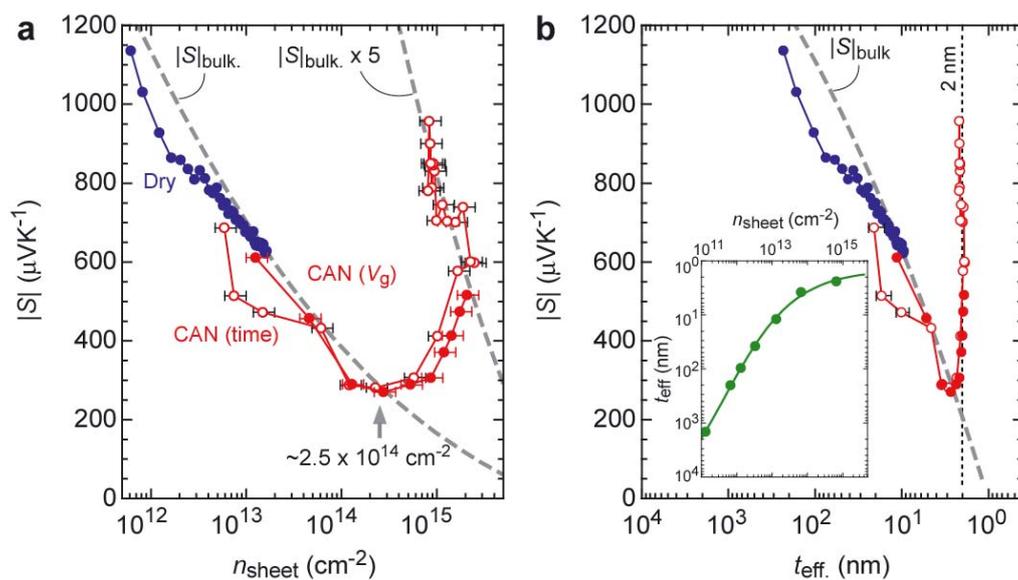


図 6 CANゲートSrTiO₃-FETの熱電能 $|S|$ の(a)シートキャリア濃度 n_{sheet} 依存性と(b)チャンネル有効厚さ t_{eff} 依存性。

ナノメートルオーダーの極細半導体細線に蓄積される一次元電子ガス(1DEG)は伝導帯電子状態密度の離散化に伴う量子サイズ効果に起因したユニークな光・電子・磁気物性を示すことから、1DEG 形成により金属酸化物半導体の物性を化合物半導体以上に高めることが可能と考えられる。今後は、AFM リソグラフィー技術などを利用して、金属酸化物半導体上にナノメートルオーダーの極細 1DEG を電界誘起することで超巨大熱電能の観測を試みたい。

4. 自己評価

巨大熱電能の電界変調に成功したことにより、熱電材料の探索研究に新たな手法を提案できたと考えている。偶然にも含水ナノ多孔性ガラスを発見し、理想的な電界変調に繋がった。当初目標は概ね達成できたと考えている。

5. 研究総括の見解

本研究では、より実用的でかつ簡便な視点から、独創的なアイデアとして電界効果トランジスタ構造を採用することで、高電界印加による伝導層厚さを制御して二次元伝導層を形成し、これにより生じる巨大ゼーベック係数を利用した高効率熱電変換材料の創製を目指した。その結果、酸化物熱電材料であるSrTiO₃を用い、ゲート絶縁膜としてアルミナセメントの主成分である12CaO・7Al₂O₃(C12A7)を用いることで良好なSrTiO₃-FETの作製に成功した。しかしながら本構造だけでは、三次元伝導から二次元伝導薄層へ繋がる熱起電力(熱電能)の回復増大は見られなかったが、改めて水を含む多孔性ガラスを開発することで、水の電気分解を利用して10E15レベルの高濃度シートキャリア(薄層金属)の蓄積効果を発現出来た意義は非常に大きい。新たな含水ナノ多孔性ガラスを開発してゲート絶縁膜とすることで、熱電能のV字型回復が観測され、バルクの5倍に相当する熱電能の電界変調の実証に成功したことは、新しい熱電変換材料の探索加速に対して、大きな貢献があったと認められ学術的な視点も含めて大きく評価できる。今後は、これを利用した熱電材料の開発を含めてさらなる展開を期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表: 10件

1. **H. Ohta**, Y. Masuoka, R. Asahi, T. Kato, Y. Ikuhara, K. Nomura, and H. Hosono, "Field-modulated thermopower in SrTiO₃-based field-effect transistors with amorphous 12CaO·7Al₂O₃ glass gate insulator", *Appl. Phys. Lett.* **95**, 113505 (2009)
2. **H. Ohta**, Y. Sato, T. Kato, S-W. Kim, K. Nomura, Y. Ikuhara, and H. Hosono, "Field-induced water electrolysis switches an oxide semiconductor from an insulator to a metal", *Nature Commun.* **1**:118 (2010)
3. **H. Ohta**, T. Mizuno, S. Zheng, T. Kato, Y. Ikuhara, K. Abe, H. Kumomi, K. Nomura, and H. Hosono, "Unusually large enhancement of thermopower in an electric field induced two-dimensional electron gas", *Adv. Mater.* DOI: 10.1002/adma.201103809

(2)特許出願

研究期間累積件数: 4件

国内出願: 4件

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【招待講演 13 件】

1. **太田裕道**、「金属酸化物による熱電変換 —エピタキシャル薄膜によるアプローチ」、第 70 回応用物理学会学術講演会(『機能性酸化物研究グループ・合同セッション: ワイドギャップ酸化物半導体材料・デバイス・応用電子物性分科会』企画「社会の持続的発展を目指す酸化物研究開発の現状と未来」)、富山大学(富山)、2009 年 9 月 8 日
2. **Hironmichi Ohta**, "Thermoelectric Seebeck effect of SrTiO₃ - Electron doped bulks, superlattices and field effect transistors", The 16th Workshop on Oxide Electronics, Tarragona (Spain), 2009 年 10 月 6 日
3. **Hironmichi Ohta**, "Electric Field Modulation of Thermopower for SrTiO₃", MRS 2010 spring meeting (Symposium M), San Francisco (USA), 2010 年 4 月 5 日-9 日

【学会発表】 10 件、学生 36 件

1. **太田裕道**、増岡優美、旭 良司、加藤丈晴、幾原雄一、野村研二、細野秀雄、「アモルファス 12CaO・7Al₂O₃をゲート絶縁膜とするSrTiO₃電界効果トランジスタ」、第 70 回応用物理学会学術講演会(酸化物エレクトロニクス)、富山大学(富山)、2009 年 9 月 8 日(口頭)
2. **太田裕道**、増岡優美、旭 良司、野村研二、細野秀雄、安部勝美、雲見日出也、「熱起電力計測によるSrTiO₃電界効果トランジスタチャンネルの可視化」、第 70 回応用物理学会学術講演会(酸化物エレクトロニクス)、富山大学(富山)、2009 年 9 月 8 日(口頭)
3. **H. Ohta**, Y. Sato, T. Kato, S-W. Kim, K. Nomura, Y. Ikuhara, and H. Hosono, "Field-Induced Water Electrolysis Switches SrTiO₃ from an Insulator to a Metal", The 17th Workshop on Oxide Electronics, Awaji Yume Butai (Hyogo, Japan), 2010 年 9 月 20 日(口頭)
4. **太田裕道**、水野 拓、Shijian Zheng、加藤丈晴、幾原雄一、安部勝美、雲見日出也、野村研二、細野秀雄、「電界誘起二次元電子ガスの巨大熱電能変調」、第 72 回応用物理学会学術講演会(応用物性・熱電変換)、山形大学小石川キャンパス(山形)、2011 年 8 月 30 日(口頭)
5. **H. Ohta**, Y. Sato, T. Kato, S-W. Kim, K. Nomura, Y. Ikuhara, and H. Hosono, "Water Electrolysis Induced 2D Metal Formation in SrTiO₃", the XX International Materials Research Congress 2011 (IMRC 2011), Cancun (Mexico), 2011 年 8 月 14 日-19 日(口頭)

【解説 4 件】

1. **太田裕道**、「「たかが水、されど水」—水の電気分解を利用して絶縁体を大きな熱電効果を示す金属に—」、現代化学 480、23 (2011)
2. **太田裕道**、「JST戦略的創造研究推進事業個人型研究さきがけ 電界誘起二次元伝導層の熱起電力と制御」、未来材料 11、54 (2011)

【受賞 4 件】

第 32 回(2010 年度)応用物理学会優秀論文賞

薄膜材料デバイス研究会 第 7 回研究集会 ベストペーパーアワード(2010 年)

薄膜材料デバイス研究会 第 8 回研究集会 ベストペーパーアワード(2011 年)

平成 23 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 優秀講演賞(2011 年)

【プレス発表 2 件、関連報道 13 件】

プレス発表： 水を使って絶縁体から効率のよい熱電材料を作ること成功 -希少・毒性金属を含まない安価・簡便な熱電材料創製に新たな道- 2010 年 11 月 15 日、科学技術振興機構、名古屋大学 共同発表

(関連報道)

1. 「工場や車の廃熱→電気に変換材料低コスト製造—名大など、水を使う技術開発」、中日新聞(2010 年 11 月 17 日)

2. 「熱を電気に。新材料」、NHK おはよう日本(2010 年 11 月 17 日)

プレス発表： 試料 1 個で熱電材料の性能を最適化することに成功 -高性能な熱電材料探索を加速- 2011 年 12 月 28 日、科学技術振興機構、名古屋大学 共同発表

(関連報道)

3. 「名大など、電界効果を利用した熱電材料の性能最適化手法を開発」、Yahoo! JAPAN ニュース(Web)(2011 年 12 月 28 日)

研究報告書

「グラフィン融合助剤を用いた高強度軽量カーボンワイヤーの創製」

研究期間：平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

研究者：佐藤 義倫

1. 研究のねらい

カーボンナノチューブ(carbon nanotube: CNT)複合体では、応力が作用したときに、母材とCNT(円筒状グラフィン構造)が滑りあい、荷重がナノチューブに伝達しないという問題を抱えており、CNTの本来の機械強度特性をバルク体まで引き出しているとは言えない。余計な母材を入れずに、CNT同士を共有結合もしくはグラフィン融合させ(グラフィン面結合・融合法)、1本のCNTが所有する優れた機械強度特性をバルクまで引き出す技術が必要である。本研究では、グラフィン面結合・融合助剤を用いて、1本のCNTの持つ高強度機械特性をバルクまで反映させたカーボンワイヤーを作製することを目的とした。研究の方針としては、まず、①グラフィン面結合・融合助剤として使用する「ホウ素」がCNTを結合・融合可能であることを確認するために、放電プラズマ焼結法を用いて、ホウ素が添加された多層カーボンナノチューブ(multi-walled carbon nanotube: MWCNT)を固化し、その固化体の構造および特性を評価する。次に、②垂直配向したMWCNTを合成し、ナノチューブの側面からナノチューブを引き出し、回転・伸張しながらカーボンナノチューブ繊維を作製する(配向したCNT繊維の作製)。③この繊維にグラフィン面結合・融合助剤のホウ素を添加し、荷重を与えて熱処理することにより、個々のMWCNT同士を結合・融合させ、高強度軽量カーボンワイヤーを作製し、構造および特性を調べる。上記の研究を通して、「ナノ物質の特性をバルクまで引き伸ばすための界面設計とその技術開発」への知見を得る。

2. 研究成果

2.1 ホウ素添加 MWCNT 固化体の機械強度特性とその構造に関するホウ素添加量の影響

1、5、10 wt%のホウ素を混合したMWCNTについて、放電プラズマ焼結法(spark plasma sintering: SPS)を用いて、SPS圧力:20 MPa(一定)、SPS温度:1400、1600、1800°Cで作製した固化体の機械強度を調べた。固化雰囲気は真空(10^{-2} torr)、固化保持時間は10分とした。ホウ素添加量が一定である場合、固化温度が高くなるにつれて、またホウ素添加量が増加するにつれて、固化体の3点曲げ強度とヤング率は大きくなった。一方、ホウ素添加量5、10 wt%の3点曲げ強度とヤング率はほとんど変化がなかった。ホウ素添加量5、

10 wt%の固化体の機械特性に大きな違いが見られないことから、ホウ素添加量の閾値が存在す

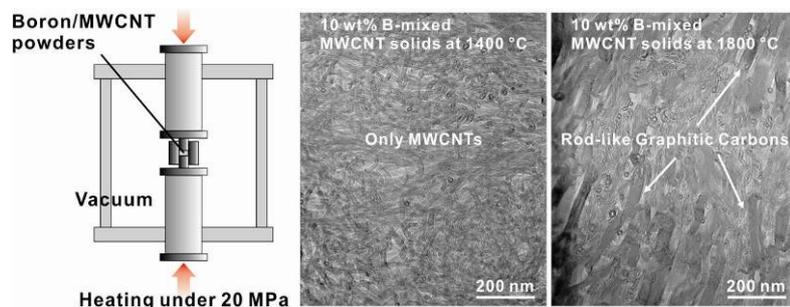


図1 10wt%ホウ素を添加したMWCNT固化体のTEM像。(中央)1400°Cで固化、(右)1800°Cで固化。(左)固化イメージ図。

ることが示唆された。固化温度 1400、1800 °Cでのホウ素 10 wt% 固化体では、明らかにナノチューブが変形したと考えられる「グラファイトスティック状物質」が観察された(図 1)。ホウ素を添加しない場合、MWCNTsはグラファイトスティック状物質に変形しないことから、ホウ素が構造変形に寄与していると推測されるが、ナノレベルでのホウ素の情報を得ることはできなかった。

2.2 垂直配向 MWCNTs の合成と MWCNT 繊維の作製

Fe触媒の厚さ、アセチレン濃度、温度、反応時間をパラメータとして、MWCNT繊維作製の垂直配向MWCNTsの合成を行った。各種パラメータから、Fe蒸着膜 3 nm(SiO₂/Si基板 30 × 30 mm)、反応温度 660°C、反応時間 15 分間で合成すると、MWCNTsを引き出すことができる「垂直配向 MWCNTs」を合成できた。

垂直配向 MWCNTs からの MWCNT 繊維を作製する装置を作製した(図 2)。左側のラボジャッキの上に「垂直配向 MWCNTs」をセットし、引き出して、右側の回転モーターに取り付けた。モーターは右側に移動することができ、MWCNT を回転させながら引き出すことが可能である。モーターの回転(1360 rpm)、引き出し速度(5 cm/min)で、MWCNT 繊維の作製を行った(図 3)。滑車の部分で繊維に負荷がかかるようにしてあり、滑車の左側にあるエタノールが入っているテフロンボートに繊維を通過させることによって、MWCNT 繊維を凝集させることができる。

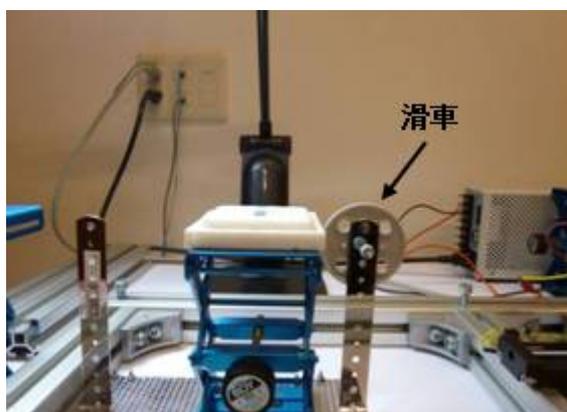


図 2 MWCNT 繊維の作製装置の写真。

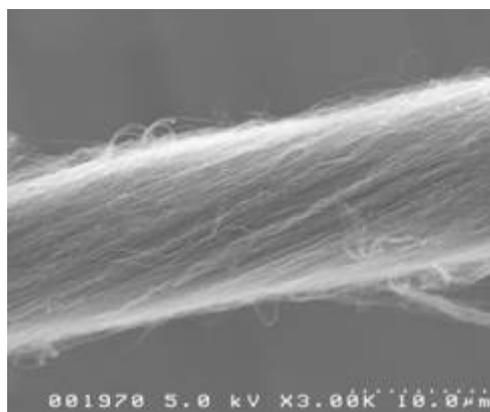


図 3 MWCNT 繊維の SEM 像。

2.3 ホウ素添加による MWCNT 繊維の高強度化

MWCNT 繊維を濃度 0.001 mol/L のアモルファスホウ素分散エタノール液に通過させた後、ツイストしながら繊維を引き出した。この繊維に荷重をかけながら真空下で 2000°C の熱処理を行い、その機械強度を測定した。図 4 は、真空下で 2000°C の熱処理を行った MWCNT fibers(a-Boron MWCNT fibers (2000 deg)) の SEM 写真である。図 3 の表面と比較すると、「溶媒による繊維直径の減少」と「ナノチューブの凝集」が観察され、ホウ素添加処理によって繊維表面の状態が変化

していることはわかった。図 5 は α -Boron MWCNT fibers の比強度－ひずみ曲線である。ホウ素添加無し
の 2000 °C で熱処理を行った MWCNT fibers (EtOH-condensed MWCNT fibers (2000 deg))と比較すると、比強度が大きくなっていることがわかる。表 1 に各 MWCNT fibers の比強度、比弾性率、破断エネルギー、R 値を示した。R 値はナノチューブの構造に起因する情報で、低い値ほどグラファイト化が発達していることを示す。比較サンプルとして、未処理のもの (as-prepared MWCNT fibers)、エタノール溶液に含浸しただけのもの (EtOH-condensed MWCNT fibers)、炭素繊維 (Torayca T300B; Toray) も示した。 α -Boron MWCNT fibers (2000 deg)の機械特性は、未処理繊維と比較して比強度 1.5 倍、比弾性率 1.8 倍、破壊エネルギーは従来の炭素繊維の 2.5 倍であった。 α -Boron MWCNT fibers (2000 deg) の R 値は 0.19 と小さく、グラファイト化が発達している。これらの結果から、ホウ素添加が繊維を構成するナノチューブの凝集構造あるいはナノチューブ同士の構造に何らかの影響を与えていることがわかった。一方で、高濃度 (0.1 mol/L) のホウ素エタノール溶液で添加した繊維は、表面上で多くの炭化ホウ素を形成しており、比強度も低下した。これはチューブの炭素とホウ素が反応し、炭化ホウ素になり、その部分が欠陥となるために、強度が弱くなったと考えられる。図 6 は α -Boron MWCNT fibers (2000 deg)の破断後の SEM 写真である。ナノチューブ同士が強固に凝集している部分が観察されている。現段階では、添加されている「ホウ素」がナノチューブのどこに分布しているか、またどのような効果をもたらしているのか、よくわかっておらず、今後の研究課題である。

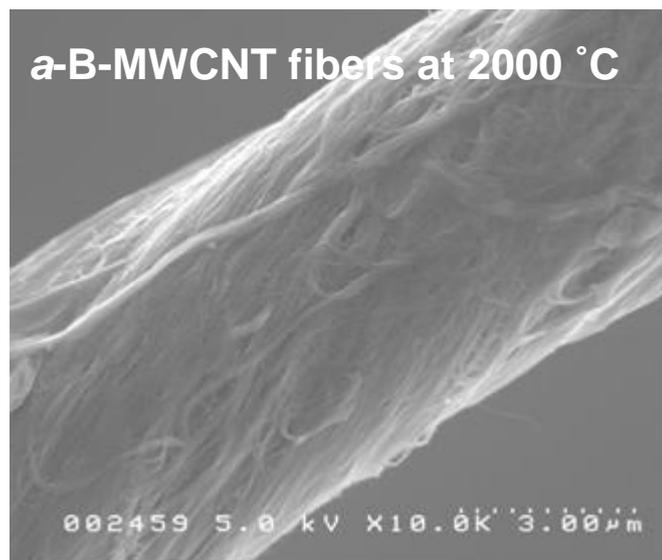


図 4 MWCNT fibers の SEM 写真.

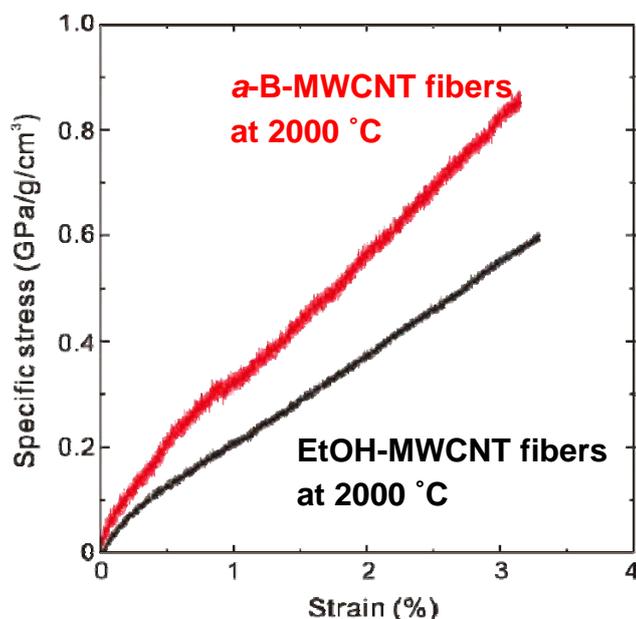


図 5 MWCNT fibers の比強度－ひずみ曲線.

表 1 各 MWCNT fibers の比強度、比弾性率、破断エネルギー、R 値.

Materials	Specific stress (GPa/g/cm ³)	Specific stiffness (GPa/g/cm ³)	Toughness (J/g)	R value (I _D /I _G)
as-prepared MWCNT fibers	0.65~0.68	32.5~37.4	11~15	0.59
EtOH-condensed MWCNT fibers	0.59~0.65	10~27	15~22	0.58
EtOH-MWCNT fibers (2000 deg)	0.61~0.69	21~37	7~14	0.24
a-Boron MWCNT fibers (2000 deg)	0.87~0.90	28~77	14~19	0.19
Carbon fibers (Torayca(T300B)) Toray 製	1.07	127	6.2	0.91

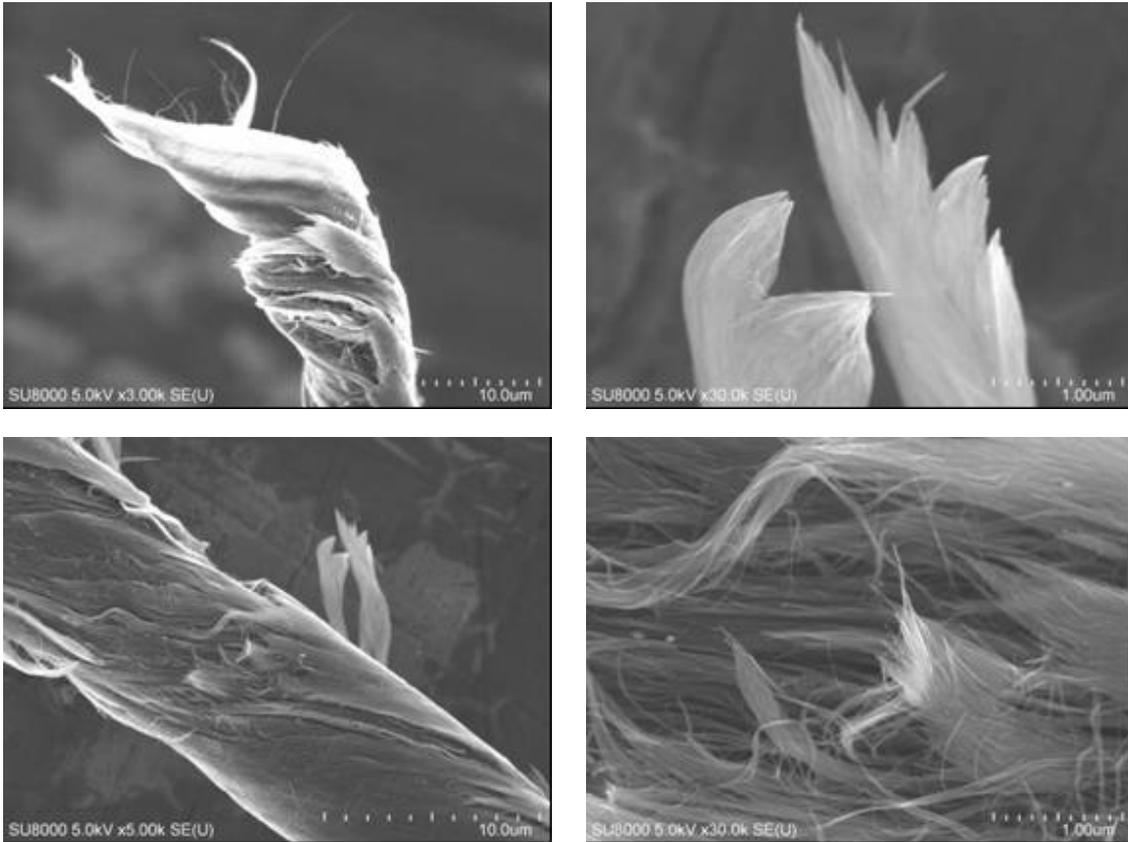


図 6 a-B MWCNT fibers の破断後の SEM 像

2.4 まとめ

まとめると、本研究から以下のことを明らかにした：

- 固化温度の上昇、ホウ素添加量の増加に伴い、固化体の3点曲げ強度と弾性率が大きくなった。固化温度 1800 °Cのホウ素添加固化体では、ナノチューブが変形したと考えられる「スティック状グラファイト物質」が観察され、ホウ素がナノチューブの構造変形に寄与していることが示唆された(ホウ素の分布に関しては不明)。
- Fe蒸着膜厚 3.0 nm (SiO₂/Si基板 30×30 mm)、5%-C₂H₂/Heガス(512 sccm)、反応温度 660°C、反応時間 15 分間のCVD条件により、垂直配向MWCNTsを合成した。
- モーター回転数 1360 rpm、引き出し速度 5 cm/min により、MWCNT 繊維の作製に成功した。
- ホウ素添加 MWCNT 繊維の機械特性は、未処理繊維と比較して比強度 1.5 倍、比弾性率 1.8 倍、破壊エネルギーは従来の炭素繊維の 2.5 倍であった(ホウ素の分布と添加効果による強度向上のメカニズムに関しては不明)。

3. 今後の展開

今後は、ナノチューブ繊維の断面のTEM観察、およびTEM-EELSによるホウ素の情報の計測などの「ホウ素」の効果を明らかにする研究を行う。これと同時にホウ素の添加方法の改善し、より高強度のカーボンナノチューブ繊維の作製を行う。

4. 自己評価

最終的にナノチューブ繊維を作製し、ホウ素添加による繊維の機械強度の向上が確認されたが、それに至るまでの研究計画、研究方針に問題があり、総合点数は50点とする。

5. 研究総括の見解

本研究では、余計な母材を入れずに、カーボンナノチューブ同士を結合もしくは融合させ、1本のカーボンナノチューブが有する優れた強度特性をバルク体まで引き出すという研究者の独創的な概念を基に、グラフィン面結合・融合助剤としてホウ素を用いることで、高強度軽量カーボンワイヤーを創製・実現することを目標とした。その結果、ホウ素の効果を確認するために放電プラズマ焼結法を用いて、ホウ素添加カーボンナノチューブの固化強度特性を調べることで、固化温度の上昇と添加量の増加に伴い、3点曲げ強度と弾性率が数倍へと増加し、また1800°Cの固化温度では、スティック状グラファイト物質が観測されたことで、ホウ素がナノチューブの構造変形に寄与していることを実験的に明らかにした。次にカーボンナノチューブ繊維を作製するために、Fe触媒厚さやアセチレン濃度・温度・反応時間などの各パラメータを制御することで、垂直配向したマルチウォールカーボンナノチューブの合成を可能とし、これら合成したチューブの側面からナノチューブを引き出し、回転・伸張により約8ミクロンの直径サイズをもつカーボンナノチューブの繊維を作製することに成功した。さらにこの繊維にホウ素分散液を通した後、ねじりながら繊維を引き出し、荷重をかけて2,000°C程度の熱処理を施したカーボンワイヤー繊維につき機械強度特性を評価した結果、ホウ素無添加の未処理繊維と比較して、比強度1.5倍、比弾性率1.8倍、また破壊エネルギーとして従来の炭素繊維トレカと比べて2.5倍の強度比を得た。これらの繊維強度は、従

来のトレカなどの炭素繊維に比べて同程度以上の強度繊維を創製できたと言え、独創性ととも
 実用に向けた一歩を踏み出したことで大いに評価したい。本研究は、東日本大震災の被害を受け
 半年余りの遅延を蒙ったものの研究者の負けじ魂により、最終成果レベルに漕ぎ着けることが出
 来たことは、さきがけ研究に相応しい姿勢が示されたと言えよう。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. Yoshinori Sato <i>et al.</i> , “Boron-Assisted Transformation to Rod-Like Graphitic Carbons from Multi-Walled Carbon Nanotubes in Boron-Mixed Multi-Walled Carbon Nanotube Solids”, <i>ACS Applied Materials & Interfaces</i> 2011, 3, 2431-2439. |
| 2. Yoshinori Sato <i>et al.</i> , “Influence of the structure of the nanotube on the mechanical properties of binder-free multi-walled carbon nanotube solids”, <i>Carbon</i> 2012, 50, 34-39. |
| 3. 石黒 三岐雄, 佐藤 義倫, 田路 和幸, 我妻 和明, “カーボンナノチューブ - ホウ素焼結体中に含まれる無定形ホウ素と炭化ホウ素の形態別分離定量”, 分析化学 2011, 60, 807-811. |
| 4. 佐藤 義倫, “カーボンナノチューブ固化体の高機能高強度化”, セラミックデータブック 2011, 2011, 39, 143 – 147. |
| 5. Hikaru Nishizaka, Yoshinori Sato* <i>et al.</i> , “Influence of carbon structure of the anode on the production of graphite in single-walled carbon nanotube soot synthesized by arc discharge using a Fe-Ni-S catalyst”, <i>Carbon</i> 2011, 49, 3607-3614. |

(2) 特許出願

研究期間累積件数:6件 (国内出願5件、PCT出願1件)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【招待講演】

1. Yoshinori Sato, “New Carbon Materials: Fullerenes, Carbon Nanotubes, and Graphenes”, 8th International Workshop: WATER DYNAMICS, Sendai, Japan (March 9th, 2011)
2. Yoshinori Sato, “Properties of Multi-Walled Carbon Nanotube Blocks Solidified by De-fluorination”, Frontier 2010: Third French Research Organizations Tohoku University, Joint Workshop on Frontier Materials and Processes, Albi, France (October 8th, 2010)
3. 佐藤 義倫, “高強度・高弾性を持つカーボンナノチューブ固化体の探索”, 平成 21 年度 化学系学協会東北大会プログラムおよび講演要旨集、P106、福島県、郡山市 (September 19th, 2009)

研究報告書

「強磁性絶縁体超薄膜を用いた新規スピントロニクスデバイスの創製」

研究期間：平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

研究者：長浜 太郎

1. 研究のねらい

スピントロニクスはこれまで大きな発展を遂げてきたエレクトロニクス技術に新たな機能を付与し、新規な素子開発を可能とする技術として大きな注目を浴びている。とくに情報の不揮発性は将来の省エネルギー素子として期待される。スピントロニクスは電子の持つ自由度の一つであるスピンを利用した技術である。スピン自由度は物質の磁性の起源であり、これまでは磁気記録などの分野で主に活用されてきた。さらに 1988 年の巨大磁気抵抗効果の発見以来、電気伝導とスピンの相互の関連性が注目され、スピン(磁性)と伝導を制御・活用する電子デバイスの開発が盛んとなり、現在のスピントロニクス発展へとつながった。とくに低消費電力が可能となる情報の不揮発性は大きく注目され、MRAM(磁気抵抗型ランダムアクセスメモリ)などが開発された。

そのスピントロニクス素子の開発においてもっとも重要なのは、高スピン偏極電流を得ることである。電流はアップスピン電子とダウンスピン電子の 2 種のスピンを持つ電子で構成されるが、両者の存在数が異なればスピニングナルを得ることができる。また、スピン偏極率が大きいほど大きなシグナルが得られるため、高機能な素子作製が可能となる。本研究ではこれまでの強磁性金属を用いたスピン偏極源とは一線を画し、片方のスピン電子のみを透過させるスピントロニクスと呼ばれるスピン偏極源の開発を行った(図 1)。そのために、フェリ磁性酸化物の数ナノメートルという薄さの高品質膜の実現、およびそれを用いたトンネル接合素子の作製を目指した。

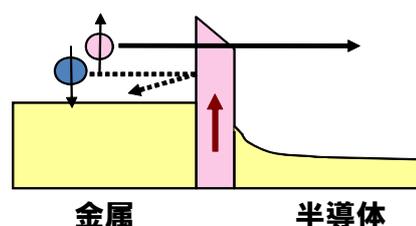


図 1 スピントロニクスデバイスの概念図。上向きスピンのみを通し、下向きスピンはね返す。

スピントロニクスのさらなる発展には、既存のエレクトロニクス技術との融合がもっとも近道である。しかし、その実現にはコンダクタンスミスマッチという問題を解決しなければならない。これは、半導体と強磁性体金属では電気抵抗が大きく異なるため、半導体中へのスピン偏極電流の注入効率が著しく低下するという問題である。この困難を解消するため、金属と半導体の界面にスピントロニクス接合挿入し、スピン注入の高効率化を試みた。半導体への高効率なスピン注入が実現すれば、スピントランジスタなどの新機能素子開発への大きな足がかりとなる。

2. 研究成果

1. はじめに

本研究では、強磁性絶縁体をトンネル障壁として利用する。材料として主に考えられるのはEuカルコゲナイド系と酸化物系(主にフェライト)である。前者は成膜が比較的容易でこれまで作成例があるが、キュリー点が非常に低く、液体ヘリウムを用いなければスピントロニクスは実現しない。一方、フェライト系は構造が複雑で成膜は容易ではないが、キュリー点は室温よりも十分

に高い。室温動作は実用上重要なポイントであると考え、本研究では NiFe_2O_4 というスピネル型フェライトを主に用いた。本材料は逆スピネル構造を持ち、酸化物系の中では比較的単純な構造といえる。スピネルフェライト系としては他に CoFe_2O_4 など同様の構造を持つ物が多くあるが、Niは価数が固定されておりサイト間置換が起こりにくいと考えて採用した。また、下部電極層としては格子定数が NiFe_2O_4 (8.34 Å) の約半分であるTiN (4.24 Å) を用いた。

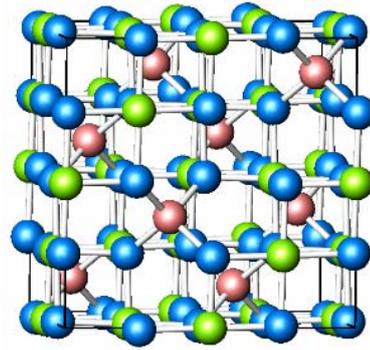


図2 スピネルの結晶構造 赤がAサイト (四面体サイト) 緑がBサイト (八面体サイト)、青は酸素イオン。
<http://wikis.lib.ncsu.edu/>より転載

2. NiFe_2O_4 超薄膜の作製

成膜法としては反応性MBE法を用いた。蒸着源としては NiFe_2O_4 焼結体を用い、電子銃加熱することによって成膜した。成膜中には分解による酸素欠乏を補うため酸素分子ガスを 4×10^{-4} Pa 導入した。下部電極のTiNは窒素雰囲気中でTi蒸着することにより作製した。超薄膜化に際して留意すべき点は2点ある。一つは、一般に磁性体を超薄膜化するとキュリー点の低下などを招くことがあり、室温でも磁性を示す条件を探ることである。2点目は、デバイス化、とくにトンネル障壁として用いる際には膜厚の均一性と表面の平坦性が重要である。表面ラフネスが大きければピンホールとなり良好なデバイス特性を得ることはできない。以上のについて膜厚、成膜温度など野条件の最適化を行った。図3に示すのは、 T_{sub} (基板温度) = 200°C、300°C、400°Cでの反射高速電子線回折 (RHEED) 像および磁気光学効果の測定結果である。磁気光学効果に関しては t_{NFO} (NiFe_2O_4 膜厚) = 2, 4, 6nmの測定データを示した。RHEED像を見ると、基板温度が低い方がストリークパターンを得られ、 T_{sub} が高くなるにつれて縞状成長を示すスポット状パターンに変化することが分かる。すなわち表面の平坦性という観点からは成長温度は低い方がよいということになる。一方磁気光学効果では、 $T_{\text{sub}}=400^\circ\text{C}$ の試料でのみ

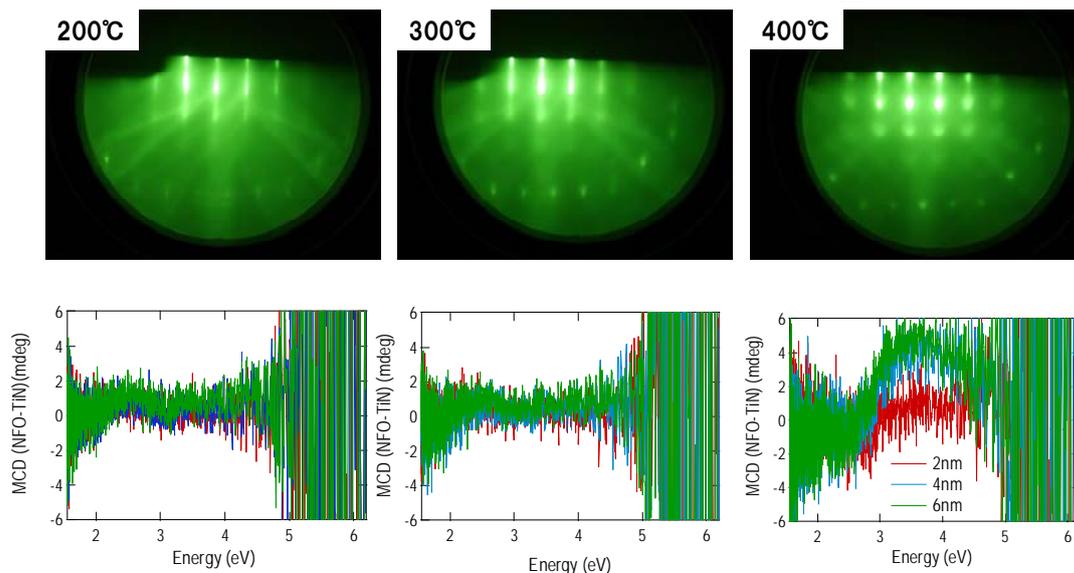


図3 MgO(001)/TiN/ NiFe_2O_4 (2,4,6nm)膜の各成長温度でのRHEED像及び各膜厚での磁気光学効果。

磁気的なシグナルが得られている。すなわち磁気特性という観点では成長温度は高い方が望ましいということになる。このように表面形状と磁気特性の成長温度依存性はトレードオフの関係にあり、所望の特性に合わせて条件の最適化が必要であることが分かった。さらに膜厚としては4nm程度以下ではキュリー点の低下により室温でフェリ磁性を示さないことも分かった。

また反応性スパッタ法を用いたNiFe₂O₄超薄膜の作製を試みた。スパッタターゲットとしてNiFe₂O₄焼結体ターゲットを用い、酸素雰囲気中での成膜を行った。反応性スパッタでは、プラズマ中のArイオンがターゲットに衝突する際に酸素原子の脱離を起こしターゲット表面を金属より還元する結果、成膜レートに大きく影響を与える。また、プラズマ中に多く酸素イオンが含まれれば逆に表面の酸化をすすめる。さらに、成膜レート・膜質は投入電力にも敏感に依存する。このように制御パラメーターが多いため、成膜レート及び膜質を再現性よく得ることができなかった。酸化イオンの基板表面への衝突も膜質に影響するといわれており、反応性スパッタで良好な磁性酸化物を得るためには緻密な成膜パラメーター制御が必要であると思われる。

2. スピンフィルター接合

上記で得られたスピネルフェライト超薄膜を用いてトンネル接合を作製し、スピンフィルター素子特性の評価を行った。図4(a)にMgO(001)/Fe₃O₄(50nm)/NiFe₂O₄(4nm)/AlO_x(2nm)/Fe(20nm)の磁気抵抗曲線を示す。抵抗変化は非常に小さいが、明らかな負のMR効果を示している。下向きのピーク位置は上部電極であるFe層の保磁力である。このように保磁力が小さいのは、NiFe₂O₄層の磁化過程の角形性が小さいため、低磁場での磁化の反応が鈍くNiFe₂O₄の磁化があまり動いていないためと考えられる。実際にNiFe₂O₄超薄膜の磁化曲線を測定すると、ゼロ磁場下での残留磁化は大変小さい。スピネルフェライト膜のこのような外部磁界に対する鈍感性はこれまでも報告されており、構造的な逆位相界面に起因する物であるといわれている。下地層がスピネルの格子定数の半分であるために、半ユニットセルだけずれた積層が可能となり、そのような界面を逆位相界面と呼ぶ。スピネルの逆位相界面では磁気的な結合が反強磁性的となるため、全体の磁化過程は外部磁界に対して鈍感となる。

磁化過程の改善を図り、より大きな磁気抵抗効果を得るために結晶磁気異方性を利用することを試みた。具体的には成長方位を(001)方位から(110)方位に変えることによって、磁化過程の改善を期待した。図4(b)に(110)方向に成長した場合の磁気抵抗効果を示す。なお図4(b)ではスピンフィルター層としてFe₃O₄を用いたため測定温度はFe₃O₄が絶縁

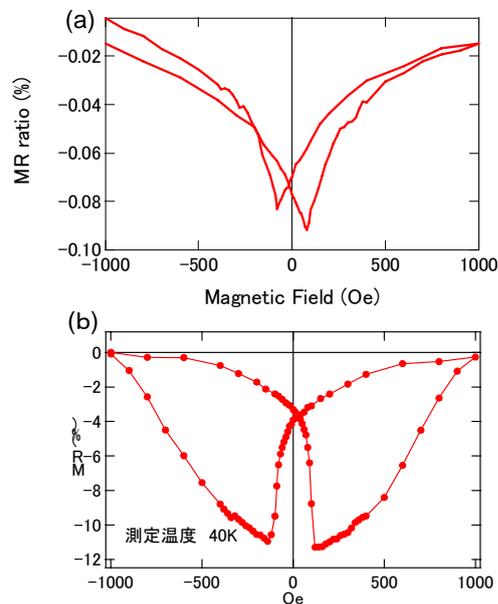


図4 スピンフィルター接合の磁気抵抗効果。(a) MgO(001)/Fe₃O₄(50nm)/NiFe₂O₄(4nm)/AlO_x(2nm)/Fe(20nm) スピンフィルター接合。測定温度は室温。(b) MgO(001)/TiN(50nm)/Fe₃O₄(4nm)/AlO_x(2nm)/Fe(20nm) スピンフィルター接合。測定温度40K。

体となる低温での測定結果である。あきら
 化過程は大きく改善し、12%の負の磁気
 果を得た。このように結晶磁気異方性を利
 ことにより、逆位相界面による磁化過程の
 抑制することができることが分かった。

本研究で得られた磁気抵抗効果は負の
 持つが、一般によく見られるトンネル磁気
 果は正の符号を持つ。この違いは、材料の
 態に起因する。図5にNiFe₂O₄の電子状態
 計算結果を示す。フェルミ面では両スピン、
 ドギャップで、絶縁体となる。フェルミ面から
 の下端までが障壁高さとなるが、アップス
 数スピン)の方が障壁高さが高いことが分
 なわち得られるスピン偏極電流は障壁の低いダウ
 ンスピン(少数スピン)に偏極しており、
 磁化方向とは逆向きのスピンを持つ。そ
 のため、通常のFeと組み合わせた本研
 究の場合は磁気抵抗は負に出る。フェラ
 イト層の品質が低いと通常の正の磁気
 抵抗が得られることが報告されており、
 負の磁気抵抗効果はフェライト層の品質
 の高さを示す物である。

3. 半導体へのスピン注入

半導体へのスピントラバー層を介し
 たスピン注入の可能性を探るため、モデ
 ル計算を行った。モデル計算は、
 Fert-Jaffres のモデルに基づいて行った。
 このモデルはボルツマン方程式にスピン
 に関する二流体モデルを組み込んだ物

である。パラメータとしては、金属、半導体層の電気伝導率、各層でのスピン拡散長と伝導率の
 スピン非対称度 β 、界面の抵抗と界面透過率のスピン非対称度 γ である。スピントラバーのモ
 デル計算として、 $\beta = 0$ 、 $\gamma = 0.8$ として計算した結果を図6に示す。計算値は図中に示したような
 金属/半導体/金属2端子素子で得られる磁気抵抗比で、半導体中のチャンネル長を20nm、
 200nm、2 μ mとして計算を行った。横軸は界面抵抗の値である。200nmのチャンネル長で150%程
 度の磁気抵抗が得られることが分かった。また、大きな磁気抵抗を得る最適な界面抵抗の値が
 あることも分かった。このようなモデル計算から、スピントラバー層を金属/半導体界面に挿入
 することにより、効率的にスピンを注入することが原理的には可能であることが分かった。

スピントラバー層を挿入する予備実験として、Fe/AIO/Geという構造で、Ge中にスピン注入
 できるか実験を行った。Geはp型半導体でありキャリア密度は 10^{17} 程度である。AIOはアモルファ

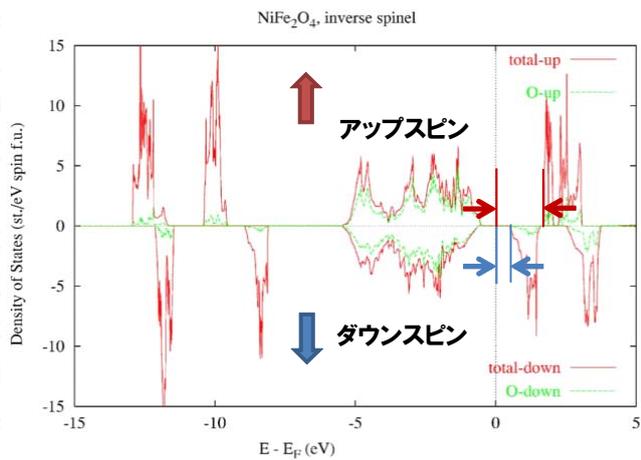


図5 NiFe₂O₄の電子状態密度。Z. Szotek *et al*, Phys. Rev. B
 74, 174431 (2006)

図7 半導体へのスピン注入のモデル計算結果

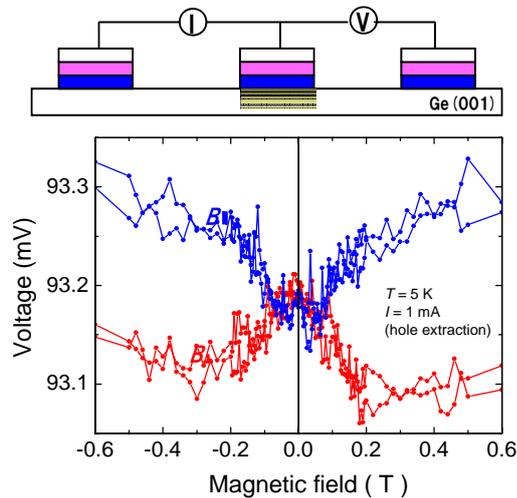


図6 Ge(001)/AIO(2nm)/Fe のスピン注入実験。青い
 プロット(面内磁場)と赤いプロット(面直磁場)の差が
 スピン注入シグナル。

スで 2nmとした。結果を図 7 に示す。測定は図中にあるような三端子構造で行い、直流電流を注入して、スピン注入により生じた化学ポテンシャルのずれを電圧として測定した。横軸は磁場で、試料面に平行方向と垂直方向に磁化を掃印した結果を記している。磁場を印加すると電圧値が変化し、その変化の方向は磁場の方向に依存する。この現象はHanle効果あるいは逆Hanle効果と呼ばれ、半導体中にスピンが注入されていることを示している。ここから見積もられるトンネル電流のスピン分極率は、Fe電極のスピン分極率から予想される値よりもかなり小さい。今後、スピンフィルター層を挿入することにより、スピン流入効率の増強を試みる。

3. 今後の展開

本研究では磁性酸化物絶縁体、特にスピネルフェライトの高品質超薄膜の作製が可能となった。また、それを用いた。今後の展開としては、研究成果で述べた半導体とスピントロニクスとの融合を目指し、高機能磁気抵抗素子や高スピン偏極注入源としてスピントランジスタなどへ発展させたいと考えている。もう一点は、近年スピントロニクスあるいはスピン流物理の発展により、磁性絶縁体を介したスピン情報の伝達が脚光を浴びつつある。電流が流れないため、大変省電力なデバイスとしての可能性を秘めている。そのためには高品質な磁性絶縁体薄膜が不可欠である。本研究で得られた高品質スピネルフェライト薄膜作製技術は、今後のスピントロニクス発展に欠かせない技術となると考えている。今後も薄膜作製技術と新機能デバイス構造の実現を両輪に研究を進めていきたい。

4. 自己評価

本プロジェクトのマイルストーンは①高品質スピネル膜作製技術 ②スピンフィルター接合素子の作製と評価 ③半導体へのスピン注入 である。①②についてはある程度達成されたが、③に関しては一部やり残した形となってしまった。以下に各項目について詳細を述べる。

①高品質スピネル膜作製技術については、開始当初はスパッタ方による成膜に力を入れていた。しかし、酸素ガスを導入した反応性スパッタ法は制御パラメーターが多く、再現性などに難があったため、途中から反応性 MBE 法に切り替えた。当初見通しが甘く、無駄に時間を費やしたといえる。ただし途中で潔く MBE に切り替えたことは正解だったと思う。MBE 法においては系統的に条件の最適化を行うことができた。

②スピンフィルター接合素子の作成と評価については、よく達成されたのではないかと思う。結晶方位などにより、逆位相界面の問題を抑制することもできた。正しく負の磁気抵抗効果を得ることができた点も評価できる。ただし、原理的に考えられるほどの大きな磁気抵抗効果が得られなかった点は残念である。

③半導体へのスピン注入については、実際にスピンフィルター層を挿入することができなかった。前半の薄膜作製技術に時間がかかったために、到達する前に時間切れとなってしまった。モデル計算などによって、原理的な可能性が確認できたので、さきげ後も研究を続け、ぜひとも実現を目指したい。

全体としては材料開発の難しさを痛感した研究であった。特にスパッタでの開発につまづいたことはその後の展開を遅らせる原因となった。その後の素子特性以降に関してはある程度満足できるものであった。

成果発表、特に論文発表に関しては貧弱な物となり、力不足を痛感した。先を急ぐあまり、細

部を詰めて論文にまとめることを怠って、次のテーマに取りかかってしまったことが原因である。現在は大学に異動したため、今後、大学院生の協力も得つつ研究成果をまとめていきたい。

5. 研究総括の見解

本研究では、強磁性絶縁体トンネルバリアを用いた高機能スピンフィルター接合を開発することで、新規スピントロニクスデバイスとしてスピンフィルタートランジスタ(SFT)の実現を目指した。その結果、スピンフィルター材料としてスピネルフェライト酸化物である NiFeO_4 を主体に成膜法の検討を行い、RHEEDや磁気光学測定より、4nm以上の薄膜を比較的低温で成膜し、400°C程度で熱処理することでスピンフィルターに適する磁性絶縁膜が得られ、さらにスピンフィルター接合を製作することで、ダウンスピンに偏極したマイナスのスピンフィルター効果が得られることが分かった。さらに本接合で得られた磁気抵抗の比は0.06%と小さかったものの、結晶の逆位相界面が原因と考えられるため、(110)結晶方位を用いることで12%の負の磁気抵抗効果を観測することに成功した意義は大きいと言える。さらに半導体へのスピン注入の予備的試みとして、アモルファスのアルミナ障壁層を通して半導体Ge中へスピン注入する実験を行い、ハンレ効果および逆ハンレ効果を観測することで、半導体へのスピン注入を改めて確認することが出来た。スピントランジスタの実現に向けて、高スピン偏極電流源である高機能スピンフィルター開発への見通しが得られ、また高効率スピン注入への第一歩を示すことができたことは、成膜技術の難しさの観点からも評価する。今後は、さらなる高性能化およびスピントランジスタ開発の強い牽引となり得ることを期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. T.Nagahama, H.Kubota S.Yuasa “Growth and magnetic properties of ultrathin $\text{Ni}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ films for spin filter junctions” Thin Solid Films 519 (2011) 8239–8242

(2)特許出願

特になし

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【国際会議発表】

1. T.Nagahama, A.Sugihara S.Yuasa “Ultrathin NiFe_2O_4 films for spin-filter junctions” International symposium on Advanced Magnetic Materials and Applications(2010)
2. T.Nagahama, H.Kubota S.Yuasa “Growth and magnetic properties of ultrathin $\text{Ni}_{1+x}\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ films for spin filter junctions” International conference of the Asian union of Magnetic Societies(2010)

【招待講演】

1. 長浜太郎 薬師寺啓 福島章雄 久保田均 湯浅新治 「スピントロニクス素子としての高機能トンネル磁気抵抗素子の開発」粉体粉末冶金協会平成23年度春季大会

【著作物】

1. 長浜太郎 「スピン偏極トンネリングの最前線」
月刊パリティ 2011 年 4 月号(翻訳)

研究報告書

「ナノ構造スピン系の電界制御」

研究期間：平成20年10月～平成24年3月

研究者：野崎 隆行

1. 研究のねらい

電子が有する電荷とスピンの2つの自由度を同時に制御することによって、これまでの半導体デバイスに無い特徴を有する新規デバイスの創製を目指す研究分野を“スピントロニクス”と呼ぶ。これまでに強磁性トンネル接合における大きな磁気抵抗効果などの物理現象が発見され、固体磁気メモリなどの適用が進められている。スピントロニクスデバイスの最たる特徴の1つは強磁性を利用した不揮発性であり、待機電力の劇的な低減が期待されることである。一方で、情報の書き込みに対応するスピン状態の制御に関しては電流駆動が現在の主流であり、その高い消費電力が本質的な問題となっている。スピントロニクスデバイスが真に大容量、低電力駆動な不揮発性デバイスを提供するためには、電界によるスピン状態制御法の確立が将来的に重要となる。

本研究では、数原子層オーダーに超薄膜化した強磁性金属層における電圧誘起磁気異方性変化に着目し、応用上重要な磁気抵抗素子における電圧スピン状態制御技術の基盤確立を目指した。まずは超薄膜強磁性層を磁性電極とする強磁性トンネル接合素子を作製し、静電圧印加による磁気異方性変化を電氣的に検出することを試みた。さらに、スピンダイナミクスの基本現象である強磁性共鳴を高周波電圧印加によって励起することを試み、その基本物理解明を目指した。

2. 研究成果

1) 強磁性トンネル接合素子における電圧誘起磁気異方性変化の観測

電圧によるスピン状態の制御が可能となったとしても、磁気抵抗効果などの信号を出力する素子への適用が難しければ真に“使える”技術とはならない。そこで、超薄膜磁性層における電圧磁気異方性制御技術のトンネル磁気抵抗素子への導入を試みた。

原子レベルで平坦な超薄膜強磁性層を有するエピタキシャルトンネル磁気抵抗(TMR)素子を作製するため、分子線エピタキシー法を用いた。素子構造はMgO基板 / Cr / Au / 超薄膜 $\text{Fe}_{80}\text{Co}_{20}$ (t_{FeCo}) / MgO (t_{MgO}) / Fe(10 nm) / Auであり(図 1(a)参照)、AuとMgOでサンドイッチされた超薄膜FeCo層は界面磁気異方性による垂直磁気異方性を有する。この素子はキャパシタンスと見なせるため、電圧を印加するとFeCo / MgO界面には蓄積電荷が生じる。この蓄積電荷により強磁性層の3d軌道占有状態が相対的に変調され、スピン軌道相互作用を介して磁気異方性の変化が誘起される。

電圧印加による垂直磁気異方性を電氣的に検出するため、トンネル磁気抵抗(TMR)曲線のバイアス電圧依存性を調べた。トンネル磁気抵抗はMgOを介した上下強磁性層の相対角度に依存するため、TMR曲線の形状からFeCo層の磁化状態を知ることができる。

図 1(b)に $t_{\text{FeCo}} = 0.4 \text{ nm}$ 、 $t_{\text{MgO}} = 1.9 \text{ nm}$ のMTJ素子に膜面内方向に磁界(H_{ex})を印加して測定したTMR曲線の例を示す。バイアス電圧の符号は上部側がプラスとなる場合を正バイアスと定義した。トンネル抵抗、および磁気抵抗比の大きさはバイアス電圧に依存して変化するため、MR曲線の形状変化のみに着目することを目的として、縦軸は抵抗最大値($H_{\text{ex}} = 0 \text{ Oe}$)、最小値($H_{\text{ex}} = 5000 \text{ Oe}$)を用いて規格化した。超薄膜FeCo層は $t_{\text{FeCo}} = 0.4 \text{ nm}$ において垂直磁化膜となるため、ゼロ磁界において磁化相対角が90度となり、抵抗値は最大値を示す。面内磁界印加によってFeCo層の磁化は膜面内方向に磁化され、その磁化過程が抵抗の飽和挙動として観察される。つまり、この面内方向への飽和に必要な磁界がFeCo層の垂直磁気異方性の大きさを反映している。図 2(b)に示すように、飽和磁界は印加バイアス電圧に依存して明瞭に変化し、負バイアス印加が飽和磁界の増大、つまり垂直磁気異方性の増大を誘起することが確認された。これは磁気抵抗素子における電界スピン制御の初めての実証である。

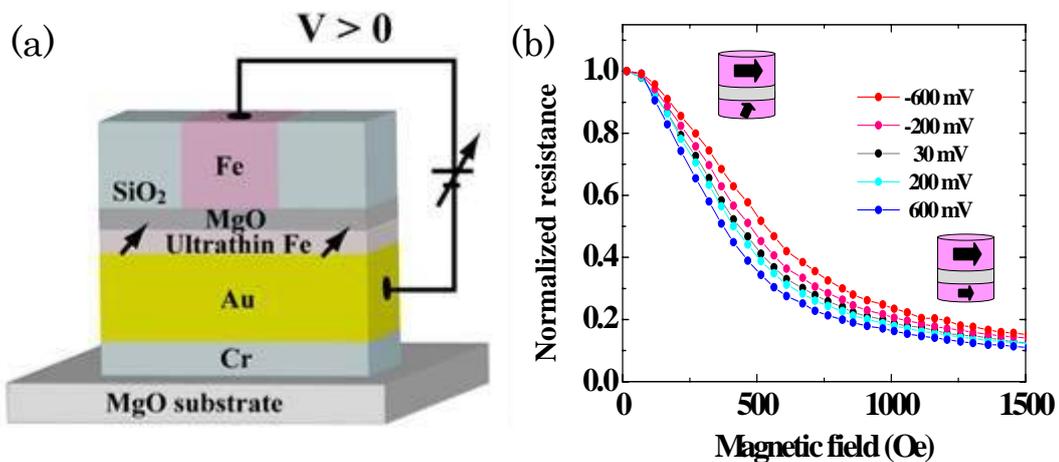


図 1 (a)超薄膜 FeCo 層を磁性電極とする強磁性トンネル接合素子模式図、(b)トンネル磁気抵抗曲線のバイアス電圧依存性

2) 電圧磁気異方性変化の定量評価

電圧印加による異方性エネルギー変化量の定量評価は電圧制御法の効率を見積もるためだけでなく、電圧効果の起源を理解する上で重要となる。1)において議論した TMR 曲線の飽和磁界変化からも半定量的な評価は可能であるが、共鳴周波数から異方性磁界を見積もる方法がより正確な評価と考え、マグノイズを用いた電気 FMR 測定を利用した評価を試みた。室温においては、熱エネルギーによりランダムな磁化ダイナミクスが励起されている。これは、磁気抵抗素子に直流電流を印加することで発生する高周波出力成分の測定により検出できる。特に強磁性層の共鳴周波数においては効率的にダイナミクスが励起されるため大きなノイズ(マグノイズ)が発生し、そのピーク値から共鳴周波数を知ることができる。

図 2(a)に $t_{\text{FeCo}} = 0.68 \text{ nm}$ 、 $t_{\text{MgO}} = 1.5 \text{ nm}$ のMTJ素子におけるマグノイズスペクトルのバイアス電圧依存性の例(正バイアスのみ。定義は1)と同じ)を示す。外部磁界(H_{ex})は面直方向に2500 Oe印加した。この膜厚ではFeCo層の磁化容易軸は膜面内であるが、有効反磁界が約

1500 Oe程度の垂直磁気異方性を有しているため、この測定条件下では磁化は膜面直方向に飽和している。図 2(a)より、バイアス電圧印加によってノイズのピーク値、つまり共鳴周波数が明瞭にシフトしていることが分かる。ピーク周波数をバイアス電圧に対してプロットすると、線形に変化していることが確認された(図 2(b))。

この測定条件下における強磁性共鳴周波数は以下の式で表わされる。

$$f_0 = \frac{\gamma}{2\pi} \sqrt{(H_{ex} - H_{d,eff})(H_{ex} - H_{d,eff} + H_c)}$$

ここで、 γ はジャイロ磁気定数、 $H_{d,eff}$ は有効反磁界、 H_c は形状磁気異方性に起因する膜面内の反磁界成分である。固定バイアス電圧下において共鳴周波数の外部磁界強度依存性を調べることに、 H_c を見積もることができるため、バイアス電圧依存性では $H_{d,eff}$ のみがフィッティングパラメータとなり、各電圧印加下における垂直磁気異方性磁界を知ることができる。見積もられた $H_{d,eff}$ から、垂直磁気異方性エネルギー E_{perp} は以下の式により求められる。

$$E_{perp} = -\frac{1}{2} \mu_0 M_s H_{d,eff} \times t_{FeCo}$$

M_s はFeCo層の飽和磁化(1.52 T)である。見積もられた E_{perp} に t_{FeCo} をかけた値を図 2(b)の右縦軸に示す。この傾きが電圧による界面磁気異方性エネルギー変化率を示すことになり、本実験の場合は 37 fJ/Vmと見積もられた。この値は第1原理計算による理論予測(約 20 - 33 fJ/Vm)とほぼ同じオーダーである。本手法により、定量的に信頼性の高い異方性変化量の評価が可能であることが実証された。

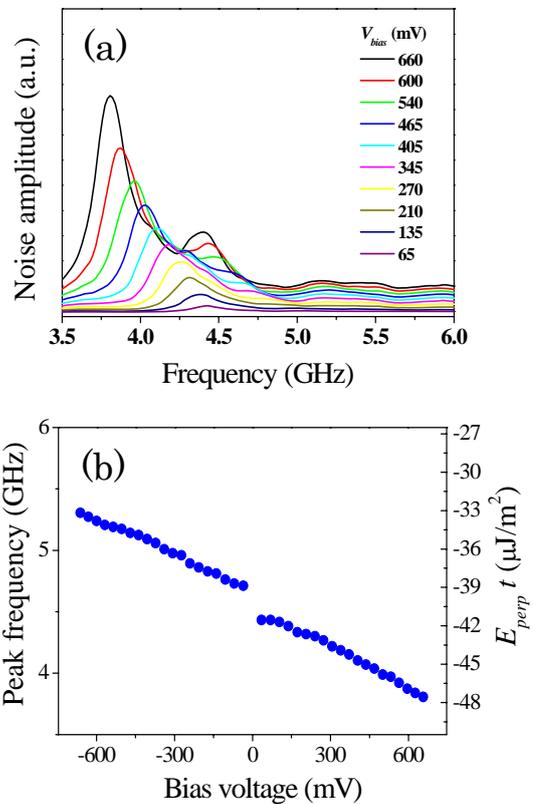


図 2 (a)バイアス電圧印加下におけるマグノイズスペクトルの例、(b) ノイズピーク周波数のバイアス電圧依存性

3) 電圧印加による強磁性共鳴励起

強磁性共鳴(FMR)はスピンのダイナミクスを理解する上で重要な基礎現象である。一方で、近年では磁気記録分野における高周波アシスト磁化反転や、スピン波・純スピン流の生成技術として応用分野でもその重要性が高まっている。本研究テーマでは、1)~2)において確立した強磁性トンネル接合素子における電圧磁気異方性制御技術を用いて、高周波電圧印加により FMR ダイナミクスを励起し、それを電気的に検出することを試みた。通常 FMR の励起には、静磁界下において、それと直交する方向に共鳴周波数に一致する高周波磁界を印加する。電圧印加によって生じる異方性変化は有効磁界の変化であるため、高周波電圧印加は高周波垂直磁界を印加することと等価であり、共鳴励起が可能であると期待される。FMR ダイナミクスの検出方法としては、磁気抵抗効果を介したホモダイン検波法を用いた。測定回

路模式図を図 3 に示す。静磁界下において、シグナルジェネレーターから印加された高周波電圧により FMR ダイナミクスが励起された場合、トンネル磁気抵抗効果を介して抵抗の振動成分が発生する。同じ周波数で素子に流れる微小トンネル電流とこの抵抗成分の積は直流電圧成分を生む。この信号をボルトメーターで検出することによって FMR ダイナミクスを電氣的に検出することができる。電流起因(電流磁界、スピントルク等)のダイナミクスによってもこの信号は生じるが、この影響を無視できるように本実験では素子の面積抵抗値を約 $10 \text{ k}\Omega\mu\text{m}^2$ と高くし、かつ素子面積を $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ と大きく設計した。また、効率的に共鳴励起を行うため、FeCo膜厚は垂直磁気異方性の臨界膜厚(磁化容易軸の面内-面直間遷移が生じる膜厚)である 0.54 nm に設計した。

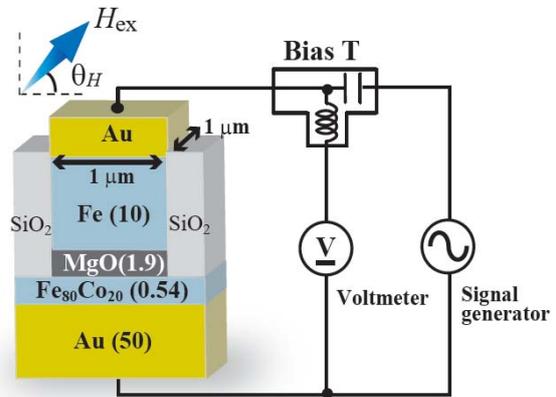


図 3 (a)バイアス電圧印加下におけるマグノイズスペクトルの例、(b) ノイズピーク周波数のバイアス電圧依存性

図 4(a)にホモダイン検波信号の外部磁界強度依存性の例を示す。高周波電力 -15 dBm 、外部磁界(H_{ex})仰角を 55 度に固定して測定を行ったところ、明瞭な分散型のスペクトルが観測された。図 4(b)は共鳴周波数の外部磁界依存性であり、実験結果は仰角磁界下における強磁性共鳴の理論式で再現できることが分かった(赤線)。

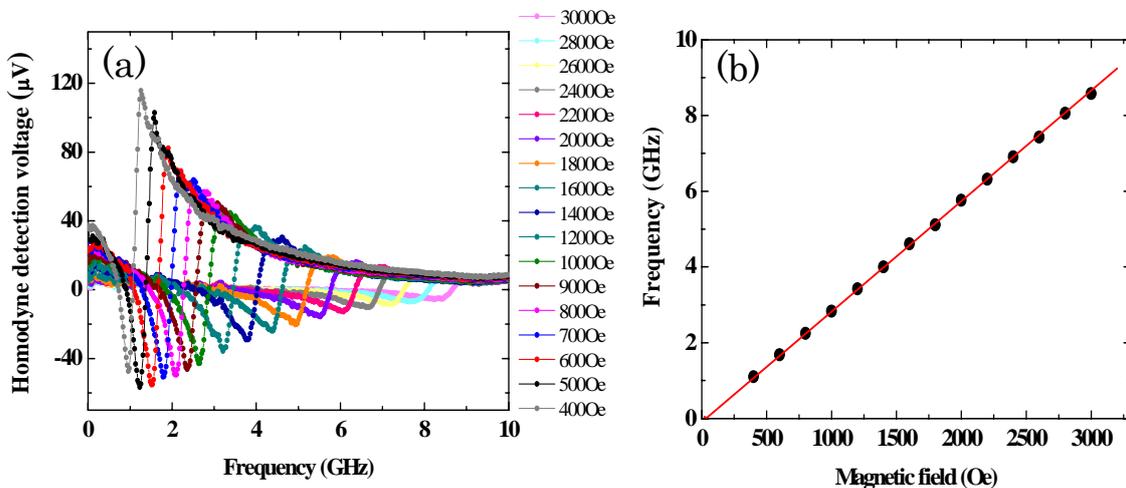


図 4 (a)ホモダイン検波信号スペクトルの外部磁界強度依存性、(b)外部磁界に対する共鳴周波数変化。赤線は理論式によるフィッティング結果を示す。

上述の通り、本実験条件では電流による影響が十分小さくなるように設計しているが、観測された信号が電圧効果を起源とすることをより厳密に議論するために、信号強度の外部磁界印加仰角依存性を調べた。

電圧効果を駆動力とする場合、信号のピーク強度は、以下の式で表わされる。

$$V_{dc,peak} \propto MR \frac{\gamma \partial H_{d,eff}}{\partial V} \cos \theta \sin^2 \theta V_p^2$$

ここでMRIは磁気抵抗比、 $\frac{\gamma \partial H_{d,eff}}{\partial V}$ は電圧による垂直磁気異方性変化率、 θ は仰角、 V_p は印

加高周波電圧のピーク値である。この仰角依存性は電圧トルクが $\sin \theta \cos \theta$ に依存し、TMR効果による信号検出感度が $\sin \theta$ に依存することによる結果である。一方、電流(スピントルク)を起源とする場合、その依存性は $\sin^2 \theta$ となるため、信号強度の仰角依存性を調べることで、信号の起源を明らかにすることができる。

図5に外部磁界強度2000 Oe、高周波電力-15 dBm条件下におけるホモダイン検波信号強度の仰角依存性結果を示す。仰角約55度において信号強度は最大値を取り、 $\sin^2 \theta \cos \theta$ 関数で説明できることが確認された。

以上の議論より、本実験で電圧を駆動力とする強磁性共鳴励起に成功したと結論づけることができる。共鳴歳差角を基準として共鳴ダイナミクスの励起効率を見積もった所、電圧効果によって素子内で消費される消費電力は電流駆動型の約1/1000であることも確認され、電圧制御の有効性を実証することができた。電圧印加による強磁性共鳴励起実験は材料、測定温度によらずこれまでに例が無く、本研究が初めての報告である。

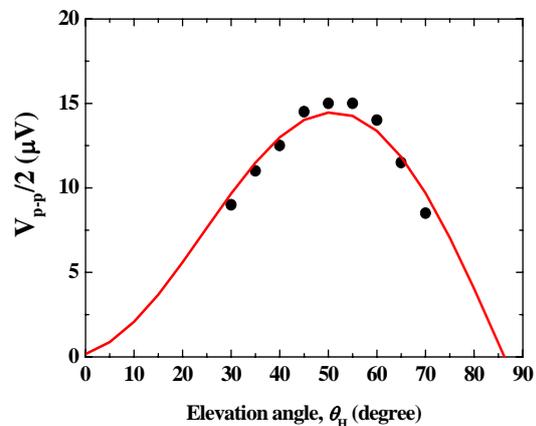


図5 ホモダイン検波信号強度の外部磁界印加仰角依存性。フィッティングパラメーターとして仰角シフト $\Delta\theta = 3.7$ 度を用いている。

3. 今後の展開

本研究により、電圧磁気異方性制御を利用したFMRダイナミクス励起に成功した。今後はこのFMR励起を利用した低電力スピン波・純スピン流生成の実証を目指したい。また、より高効率なスピンダイナミクス制御を実現するために、強磁性層/絶縁層界面構造制御やhigh-k絶縁層の適用などにより電圧誘起異方性変化の増大を目指す。また、ゲート電圧印加によるスピン制御を利用した新規3端子スピントロニクスデバイスの基本動作実証も試みたい。これらの基盤技術の確立により、待機電力だけでなく、駆動電力も低電力でかつ大容量、高速動作可能なスピントロニクスデバイスの実現に近づくと期待している。

4. 自己評価

さきがけ研究がスタート時は、固体素子における電圧磁気異方性制御に成功したばかりであったが、絶縁層に数 μm オーダーのポリイミドを含んでいたため、異方性変化の観測に数100Vの高電圧を必要とし、応用とはかけ離れた技術のイメージが強かった。本研究期間において、まず最初に応用上重要な強磁性トンネル接合素子において、1V以下の低電圧印加による磁気異方性制御の実現、さらに異方性変化量の定量評価技術の確立を行った。これらの

開発技術を駆使することにより、研究提案時の大きな第1目標であった電圧強磁性共鳴励起に世界で初めて成功した。電圧による異方性制御は今まさに世界的なブームとなりつつある技術であるが、本さきがけ研究による強力な推進を受け、本研究分野をけん引することができたと言える。一方で、第2目標に掲げていた電圧純スピン流もしくはスピン波励起に関しては、Kaiserslautern 工科大学の Hillebrands 教授との共同研究を進めたが、観測にまでは至らなかった。1つの理由は電圧効果が 1nm 以下と超薄膜で観察される現象であるのに対し、スピン波の伝搬距離は膜厚に反比例して短くなることが挙げられる。今後の電圧効果増大の研究により、数 nm オーダーの比較的厚い薄膜において効率的な電圧効果を実現し、伝搬距離を長くすることでこれらの技術を実現したい。

5. 研究総括の見解

本研究では、膜厚1nmオーダーの極薄ナノ構造磁性体に絶縁体を介して電界を印加することにより、磁気異方性の起源となっている電子軌道を直接操作し、磁化反転を含めたスピンをダイナミックに制御できる革新的技術を確立することを目標としたものである。その結果、1nm以下の超薄膜強磁性層を有するトンネル接合素子を作製し、膜面内方向へ外部磁場を加えることで、負バイアス下で飽和磁界の増大、すなわち垂直磁気異方性の増大等を観測することで、電圧磁気異方性制御に初めて成功し、スピン制御の現実的で新たな手段を獲得できた意義は非常に大きい。さらに、同様な素子を用いて高周波電界印加による強磁性共鳴励起にチャレンジしホモダイン検波測定を行うことで、電界による磁気異方性変化を起源とする分散型のスペクトルを観測できたことで、電界による強磁性共鳴励起の実証に世界で初めて成功し、また消費電力として従来のスピントルク励起と比べて約1/1000の低電力動作であることを実証できた。これらスピン制御と強磁性共鳴励起手法を新たな手段で獲得できたことは、スピントロニクス分野への多大な貢献であり、今後のスピン関連応用展開も十分に期待され、大きく評価できるものである。今後のさらなる飛躍と世界のトップランナーを引き続き堅持して頂きたい。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. T. Nozaki, Y. Shiota, M. Shiraishi, T. Shinjo, and Y. Suzuki, Voltage-induced perpendicular magnetic anisotropy change in magnetic tunnel junctions, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 022506 (2010).
2. T. Nozaki, Y. Shiota, M. Shiraishi, T. Shinjo, and Y. Suzuki, Electrical Detection of Changes in Voltage-induced Magnetic Anisotropy in Magnetic Tunnel Junctions, *J. Magn. Soc. Jpn.* **34**, 289 (2010).
3. Y. Suzuki, H. Kubota, A. Tulapurkar, and T. Nozaki, Spin control by application of electric current and voltage in FeCo-MgO junctions, *Phil. Trans. R. Soc. A* **28**, 3658 (2011).

(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、著作物等)

【招待講演】

1. T. Nozaki, Voltage-control of perpendicular magnetic anisotropy in fully epitaxial magnetic tunnel junctions, SPIE 2010 NanoScience+Engineering, San Diego, United States, August, 2010.
2. T. Nozaki, Voltage-induced magnetic anisotropy change in ultrathin Fe(Co)/MgO junctions, MRS Spring Meeting and Exhibit, San Francisco, California, United States, April, 2011.
3. T. Nozaki, Voltage control of magnetic anisotropy in an ultrathin ferromagnetic metal film, 5th International Workshop on Spin Currents, Sendai, Japan, July 2011.
4. T. Nozaki, Voltage induced magnetization dynamics in an ultrathin FeCo layer, 56th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Scottsdale, Arizona, United States, October, 2011.
5. 野崎隆行、FeCo/MgO 接合系における電界誘起磁気異方性制御、日本物理学会 2011 年秋季大会 領域 3,5,9 合同シンポジウム「垂直磁気異方性はどこまで理解されたか」、富山、2011 年9月

【学術講演】

<国際会議>

1. T. Nozaki, T. Maruyama, Y. Shiota, M. Shiraishi, T. Shinjo, and Y. Suzuki, Voltage control of perpendicular magnetic anisotropy in epitaxial Au/ultrathin Fe/MgO/Fe junctions, ICMFS2009, Berlin, Germany, July 2009. (口頭)
2. T. Nozaki, S. Murakami, Y. Shiota, T. Shinjo, and Y. Suzuki, Voltage control of magnetic anisotropy in Au/ultrathin Fe(Co)/MgO and Au/ultrathin Fe/Au/MgO junctions, 55th Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, Atlanta, United States, November, 2010. (ポスター)
3. T. Nozaki, Y. Shiota, S. Murakami, F. Bonell, T. Shinjo, and Y. Suzuki, 2nd ASRC International Workshop on Magnetic Materials and Nanostructures, Tokai, Japan, January 2012. (ポスター)

<国内会議(口頭発表)>

1. 野崎隆行、塩田陽一、白石誠司、新庄輝也、鈴木義茂、bccFe(001)/MgO/接合における電圧誘起磁気異方性変化 II、2009 年春季応用物理学会学術講演会、筑波、2009 年 3 月
2. 野崎隆行、塩田陽一、白石誠司、新庄輝也、鈴木義茂、Au/Fe/MgO/Fe トンネル接合における電圧誘起磁気異方性変化、2009 年日本磁気学会学術講演会、長崎、2009 年 9 月
3. 野崎隆行、塩田陽一、白石誠司、新庄輝也、鈴木義茂、FeCo/MgO/Fe トンネル接合におけるバイアス電圧誘起磁気異方性変化、2010 年春季日本物理学会学術講演会、岡山、2010 年 3 月
4. 村上真一、塩田陽一、野崎隆行、白石誠司、新庄輝也、鈴木義茂、Au/Fe/Au/MgO 構造における垂直磁気異方性とその電圧制御、2010 年春季日本物理学会学術講演会、岡山、2010 年 3 月
5. 村上真一、塩田陽一、野崎隆行、新庄輝也、白石誠司、鈴木義茂、Ag/超薄膜 Fe/MgO 接合における電界誘起磁気異方性制御、2010 年秋季応用物理学会学術講演会、長崎、2010 年、

9 月

6. 野崎隆行、塩田陽一、村上真一、Frederic Bonell、新庄輝也、鈴木義茂、超薄膜 FeCo 層における電界強磁性共鳴励起、2011 年日本磁気学会学術講演会、新潟、2011 年 9 月

研究報告書

「異種分子接合型ナノワイヤーの精密構造制御と機能」

研究期間：平成 20 年 10 月～平成 24 年 3 月

研究者：堀 顕子

1. 研究のねらい

二種類以上の金属イオンが連続し高度に配列した異種金属ナノワイヤーを、静電的相互作用を駆動力として選択的かつ瞬時に組み上げる。

金属錯体の表面に、芳香族炭化水素と芳香族フッ素を分子認識部位としてプログラムした二種類の独立した「分子ブロック」を設計し、溶液中ただ混ぜるだけでプログラム（静電的相互作用）に基づき分子ブロックが速やかに交互に配列する方法論〈共結晶化〉を開拓する（図 1）。本手法において、中心金属はワイヤー形成には関与しないため、自在に金属イオンの種類を組み合わせることができ、また金属と金属はファンデルワールス接触にまで近接する。得られた金属ナノワイヤーはさらに瞬時にバラバラにすることができる。このような異種金属イオンが配列した異種分子接合型ナノワイヤーの精密構造制御法は前例が無く、新しい結晶性ナノデバイスの高効率合成と多核金属イオン種の協同効果に基づく機能発現を同時に達成する新手法として開発が期待される。



図 1

近年、さまざまな有機分子や金属錯体が自己組織化（自己集合）により精密に集積し、集積構造特有の物性や機能が見いだされている。これらの分子認識の駆動力として、水素結合や配位結合など比較的弱い相互作用が注目されている。しかしながら、結晶中における集積構造を制御することは未だ難しく、より弱い相互作用を的確に制御し、活用する方法論の開発が必要である。そのような背景のもと、本研究では芳香族化合物の「静電的相互作用」に注目し、結晶中における金属錯体の位置制御を行うことを目指した。静電的相互作用は、ほぼ全ての分子性化合物に存在する相互作用であり、最も良く知られた相互作用はベンゼン分子間でみられる π - π スタッキングである。ベンゼン類の π - π スタッキングは分子内の静電荷分布により、ずれた配向や CH- π と呼ばれる立ち上がった構造が安定化するため、集積後のベンゼン類の位置と方向性を明確に制御することは困難である。そこで、芳香族炭化水素の水素をフッ素に置き換えることから静電荷を制御し、アレーン・フルオロアレーン相互作用と呼ばれる静電的相互作用を駆動力として、金属錯体自体の配列及び有機分子との配列（分子認識）を厳密に制御した共結晶の作製が必要であると考えた。このような研究は、強い電荷の影響を受ける金属錯体では開発例が極めて限られたものであり、本方法論を一般化することができれば、錯体化学、フッ素化学、結晶工学をまたぐ新しい研究領域として、化学や材料の分野に貢献すると考える。

2. 研究成果

〈フッ素を導入した金属錯体の合成〉 本研究では、集積化に適する「分子ブロック」としてフッ素置換／無置換の複数の金属錯体及びその原料の合成を行った。金属錯体は一次元に集積化が有利な、平面性の高い β -ジケトン類（図 2）、ピペリジン誘導体、ポルフィリン及びフタロシアニン誘導体等を幅広く合成し、フッ素置換が及ぼす分子間相互作用を単結晶構造解析から明らかにした。また、研究当初はフッ素置換化合物の有機合成を主に行い、共結晶化や分子認識に必要なフッ素置換数を調べた。とくに、ナフタレン類では 1:1 及び 2:1 共結晶の作り分けに成功し（論文執筆中）、有機化合物における本相互作用の設計指針をほぼ確立した。

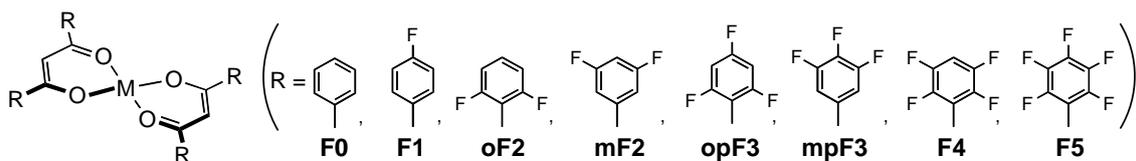


図 2. フッ素置換した β -ジケトナト銅錯体の例 (M = metal).

<異種金属錯体の交差集合> 図 2 に示す二種類の β -ジケトナト金属錯体 MF0 及び MF5 を用いると金属イオンが交互に配列した異種金属ナノワイヤー (CuF0-CuF5, PdF0-CuF5, PtF0-CuF5 共結晶) が生成する [A. Hori et al., *ACIE*, 2007]. 本研究では、生成する共結晶の組み合わせに PtF5 を導入し、金属イオンの組み合わせと混合速度に基づく共結晶の成長制御を行った。目的とする共結晶は金属イオン径が大きくなる程 (Cu < Pd < Pt)、混合後速やかに生成し、細い針状晶が得られた (図 3a)。CuF0-CuF5 及び PtF0-CuF5 共結晶は幅 50 ナノメートル (AFM により観測) からミリメートルサイズまで、いずれも高い結晶性と一軸方向 (スタッキング方向) への顕著な伸長が見られた (図 3b-d)。白金のファンデルワールス径が配位子の厚みを上回ることが予想される新規 PtF0-PtF5 共結晶は、他に比べて発光特性と柔らかく曲がった結晶成長が観測された (図 3d)。

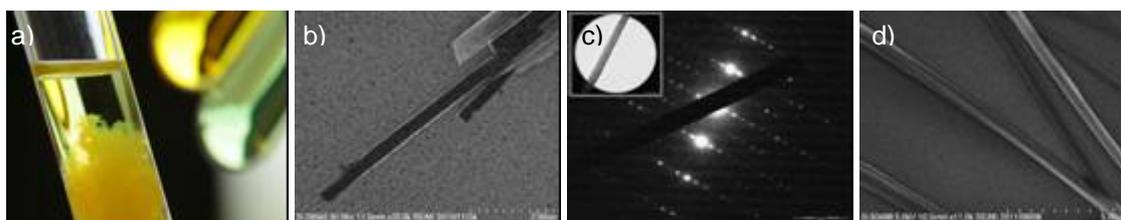


図 3. (a) 二種類の金属錯体を混合した際の共結晶、(b)(c) PtF0-CuF5 共結晶の SEM 及び TEM 像、(d) PtF0-PtF5 共結晶の SEM 像。

いずれの結晶も、結晶の成長方向に金属錯体がスタッキングしており、幅 1.3 nm \times 1.4 nm 単位に一本の金属鎖が並んだ構造が集積している。CuF0-CuF5 共結晶では銅イオン間に弱い反強磁性的相互作用が働いており、得られた針状結晶の単結晶及び粉末ペレットの伝導度計測では、常温常圧でわずかに結晶表面を導電することが分かった (およそ 10^{-7} S cm^{-1})。今後は、別途調製した亜鉛フタロシアニン錯体が、およそ 10^{-4} S cm^{-1} の半導体特性を示すことから、共結晶化により結晶成長方向を制御することで、高い伝導性を示す共結晶ナノデバイス作製を目指す。

<フッ素置換の影響> どのようにフェニル基上にフッ素を置換すると特異な静電的相互作用が発現するか理解することは重要である。そこで、顕著な共結晶化が見られた β -ジケトナト銅錯体を対象に系統的なフッ素置換を行い (図 2)、得られた錯体の結晶中における様々な有機分子 (ゲスト 6-10) の認識能を調べた。その結果、1つのフェニル基上のフッ素置換数が 3 以上でゲストの包接が、置換数 5 (CuF5) でナノワイヤー型共結晶が発現することを明らかにした (論文執筆中)。置換数 2 (CuF2) 以下では、いかなる分子認識挙動も見られないことを明らかにした。さらに、CuF5 で

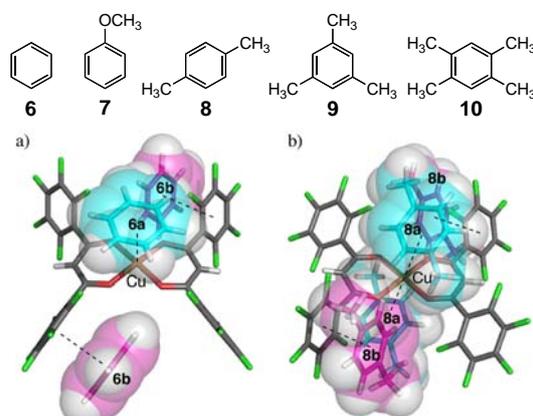


図 4. CuF5 の赤が π - π 、青が metal- π による (a) ベンゼン及び (b) トルエン包接結晶。

はナノワイヤーを形成するだけでなく、有機分子部位との π - π (arene-perfluoroarene) 及び銅イオンとの metal- π 相互作用により最大 32wt% ものゲストを包接することが分かった (図 4)。また、ベンゼン **6** と銅錯体のゲスト包接を詳細に調べると、銅錯体 1 分子に対して、0 分子 (CuOF2) < 2 分子 (CuopF3)、2 分子 (CuF4) < 3 分子 (CuF5) のベンゼンが取り込まれた結晶が得られ、フッ素置換数に応じて取り込み能が増幅すること、また metal- π 相互作用が強まることが分かった。同様にアニソール **7** も銅錯体に 0 分子 (CuOF2) < 2 分子 (CuopF3)、2 分子 (CuF4)、2 分子 (CuF5) が包接され、結晶構造からフッ素置換数が多くなるとアニソールの酸素が銅中心に配位する新しい現象が見られた (図 5)。キシレン **8** も同様の包接が確認され、0 分子 (CuOF2) < 1 分子 (CuopF3)、1 分子 (CuF4) < 4 分子 (CuF5) とフッ素置換数に依存していた。サイズが大きく、銅イオン上に近づくことができないメチレン **9** では、0 分子 (CuOF2)、0 分子 (CuF4) < 2 分子 (CuopF3)、2 分子 (CuF5) の包接が見られ (図 6)、テトラメチルベンゼン **10** では、0 分子 (CuOF2)、0 分子 (CuF4) 0 分子 (CuopF3) < 2 分子 (CuF5) の包接が見られ、この場合でもフッ素置換及び位置の対称性が影響したゲスト包接であることを明らかにした。このような、系統的なフッ素置換の効果を実験的に明らかにした報告例はなく、フッ素を置換するだけで新しい分子包接材料の作製を達成した (論文執筆中)。本研究成果を元に、今後は柔軟にゲストを包接するために自ら構造変換を起こすインテリジェントキャビティー型包接結晶の開発を行う。

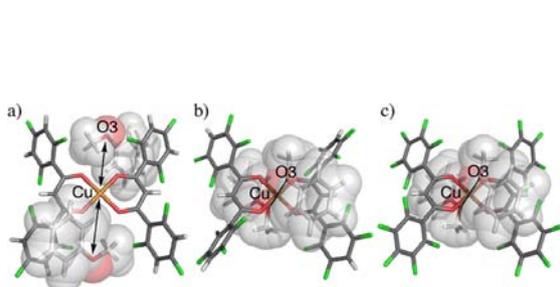


図 5. アニソール **7** を取り込んだ (a) CuopF3、
(b) CuF4、(c) CuF5 の結晶構造

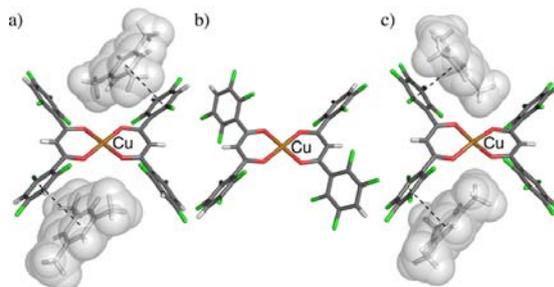


図 5. メチレン **9** を取り込んだ (a) CuopF3、
(b) CuF4、(c) CuF5 の結晶構造

3. 今後の展開

フッ素置換効果は、通常ハメット則により置換位置の影響が大きいと予測されるが、本研究では実験的にフッ素置換数が共結晶ナノワイヤーの作製や有機分子の認識に重要であることを明らかにした。とくに、共結晶ナノワイヤーは金属イオンを静電的相互作用で配列させた最初の例であり、分子包接の研究はこれまでにない柔軟な偽多形結晶をつくる手法として新規である。一方、予備的な電気伝導度測定から、結晶自体の伝導性は一般の π 共役有機結晶に比べて小さく、また結晶界面での伝導特性が示唆されている。そこで、今後は (1) 伝導性向上に向けた π 共役表面の拡張と (2) 金属イオンの協同効果に向けた多核錯体の合成が重要になると考える。 β -ジケトナト銅錯体が一連の金属錯体の中で飛び抜けて高い分子間相互作用による分子認識挙動を示したことから、今後はトリケトンやテトラケトンを基本コアに用いて π 共役の拡張と多核化を同時に達成した分子設計を行い、分子配列から伝導特性までを明らかにする。とくに、混ぜるだけで金属イオンを配列させる手法については継続して実験を進め、一般化を目指す。

4. 自己評価

研究開始時に、(1)静電的相互作用を用いた共結晶ナノワイヤーの開発、(2)共結晶ナノワイヤーの物性及び電気伝導度計測、(3)共結晶ナノワイヤー鎖の微小化(液晶や単分子鎖への展開)の三項目を目標としていたが、(1)で掲げた共結晶ナノワイヤーの作製が想像以上に困難であること、弱い静電的相互作用の制御が難しいことが実験を行った結果として分かった。合成学的には手探りのまま実験を進めることになったが、その中で得られた多くの化合物は独自性の高い新規化合物であり、錯体化学だけでなく、フッ素化学や結晶工学において重要な知見を供したと考えている。とくに、本研究の地道な成果は Frontiers in Crystal Engineering (Wiley)にまとめることができ、「分子間相互作用の制御」を掲げる本研究が結晶工学における先導的な研究として位置づけられたことは評価できる。また、(2)電気伝導度や表面観察において、さきがけ2期生及び3期生との共同研究が展開できたことは重要な成果であり今後の研究展開へと期待できる。そこで、共結晶ナノワイヤー作製の見通しの甘かった部分を-20 ポイント、伝導度への展開が遅れた点(-10ポイント)及びこれから主要論文の投稿(執筆済及び執筆中)を行う点(-10ポイント)を踏まえ、現時点では 60/100 と評価する。本研究内容が終了1年以内に論文投稿され、伝導度の発展が見られた場合には 80 とする。

5. 研究総括の見解

本研究では、芳香族化合物の面と面で働く静電的相互作用(アーレン・フルオロアーレン相互作用)を駆動力として金属を並べることを目的とし、金属を内包した異なる二種類の分子ブロックを混ぜるだけで交互に配位させ、結合を介せずに近接させた異種金属ナノワイヤーを創製することで、新しい結晶性ナノデバイスの高効率な合成と新しい機能発現を目指したものである。その結果、2種類の分子ブロックとしてフッ素置換金属錯体と無置換金属錯体を用い、とくに平面性の高い β -ジケトン金属錯体を主に用いてフッ素置換が及ぼす分子間相互作用を検討し、新たに共結晶としてPtF5(β -ジケトナト白金錯体)を導入することでCu<Pd<Ptと金属イオン径が大きくなるほど混合後速やかに生成し、細い針状晶が得られるなどの知見が得られ、共結晶成長として数 10nmから数百 μ mの幅、最長数cmの長さの異方性結晶の合成に成功した。さらに白金のファンデルワールス径が配位子の厚さを超えると予想される新規PtF0-PtF5 共結晶は、発光特性が見られ、かつ柔らかく曲がった結晶成長が観測されるなどの有意義な知見が得られ、さらに伝導度測定では 10^{-7} S/cm程度の導電率を示し、別途、亜鉛フタロシアニン錯体系では 10^{-4} S/cmの半導体特性を示したことより、伝導率を保持したままで共結晶化やナノデバイス作製への可能性を示すことが出来たことで、ナノワイヤー創製に向けての第1歩を進めた意義は評価できる。他方、基礎的考察として、フェニル基上にてどのようにフッ素を置換すれば静電的相互作用が発現するかを β -ジケトナト銅錯体を対象に系統的に調べた結果、一つのフェニル基上のフッ素置換数が2以下ではいかなる分子認識も見られなく、フッ素置換数(オルト位)が3以上でゲスト有機分子の包摂が起こること、また置換数5(結合手以外の全てのフェニル基上の水素をフッ素に置換)でアーレン・フルオロアーレン相互作用によるナノワイヤー型共結晶化が発現することを明らかにした意義は、大きいと言える。今後のさらなるナノワイヤー創製による新機能を有する電気・磁気・光複合材料への展開に期待したい。

6. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. A. Hori* & M. Mizutani,
“Synthesis and Crystal Structure Differences between Fully and Partially Fluorinated β -diketonate Metal (Co^{2+} , Ni^{2+} , and Cu^{2+}) Complexes”
Int. J. Inorg. Chem. **2011**, 291567, 1-8.
2. A. Hori,* Y. Inoue, H. Yuge
“The effect of $\text{Cl}\cdots\pi$ interactions on the conformations of 4-Chloro-5-(2-phenoxyethoxy)phthalonitrile and 4-chloro-5-(2-pentafluorophenoxyethoxy)phthalonitrile”
Acta Cryst. **2011**, C67, o154-o156.
3. Y. Marushima, Y. Uchiumi, K. Ogu, A. Hori*
“Intermolecular π -Stacking and $\text{F}\cdots\text{F}$ Interactions of Fluorine Substituted meso-Alkynylporphyrin”
Acta Cryst. **2010**, C66, o406-o409.
4. A. Hori* & M. Mizutani
“Benzene-rich Pseudopolymorph of Bis[*m*-1,3-bis(pentafluorophenyl)propane-1,3-dionato]- $k^3\text{O},\text{O}':\text{O}';k^3\text{O}:\text{O},\text{O}'$ -bis(aqua[1,3-bis(pentafluorophenyl)propane-1,3-dionato- $k^2\text{O},\text{O}'$] nickel(II)) Benzene Tetrasolvate”
Acta Cryst., **2009**, C65, m415-m417.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1 件

発明者: 堀 顕子

発明の名称: フッ素置換ジベンゾイルメタニドを配位子とするアルミニウム錯体

出願人: 北里研究所

出願日: 2010/9/15

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物等)

【招待講演】

1. 堀 顕子
“静電的相互作用の精密設計に基づく共結晶成長制御”
新学術領域「配位プログラム」第1回若手フォーラム、東京大学(東京)、**2011. 5. 20.**
2. 堀 顕子
“フッ素置換に基づく分子間相互作用と結晶構造の制御”
SOC(エス・オー・シー)株式会社新人研修会、SOC 高輪ビル(東京)、**2011. 5. 10.**
3. A. Hori
“Fluorinated Complexes toward Self-Assembled Materials”
IMS Symposium, Current Status and Future Prospects of Coordination Chemistry, Okazaki Conference Center (Aichi), **2011. 1. 9.**
4. 堀 顕子
“静電的相互作用を用いた金属錯体の共結晶化と分子配列制御”
表面技術協会第 122 回講演大会、シンポジウムセッション「機能を生み出すナノスケールの表面処理技術」、東北大学(宮城)、**2010. 9. 6.**

5. A. Hori

“Cross-Assembled Metal Nanowires through Arene-Perfluoroarene Interactions”
Asia International Symposium, The Division of Coordination and Organometallic Chemistry, Nihon Univ. (Chiba), **2009. 3. 29.**

【著書】

1. A. Hori

“7. Arene-Perfluoroarene Interactions in Coordination Architectures”
Eds. Edward R. T. Tiekink and J. J. Vittal, *Frontiers in Crystal Engineering Vol. III: The Importance of π -Interactions in Crystal Engineering*, Wiley, **2011**, p. 163-185, in press.

2. 堀 顕子

“2.2 節 カテナン・ロタキサン”

藤田・塩谷編、錯体化学会選書(5)超分子金属錯体(三共出版) **2009**, 132-146.