

NIMS NOW

NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE

2024

No. 2

ナノアーキテクトニクス材料研究センター(MANA)

“極微”から想像の先へ



“極微”から想像の先へ

原子・分子からナノ構造をつくり、並べ、複合化する。
そして、単一の物質では成し得ない、革新的な機能を引き出す。
これを「ナノアーキテクトニクス」と呼ぶ。

物質を極小化すればするほど顕著になる、量子力学的な現象。
その高度な制御を目指す「ナノアーキテクトニクス材料研究センター（MANA）」は、
「ナノ材料」の探究によって、これまでの概念を超える技術のタネを創るのみならず、
「量子材料」の創製によって、量子技術の基盤を確かなものとする。

未来像の実現、そしてまだ想像すら及ばない、その先の未来へ。
MANAは、ナノから世界を拡げていく。

Data：ナノアーキテクトニクス材料研究センター（MANA）

センター長：谷口 尚
Takashi Taniguchi

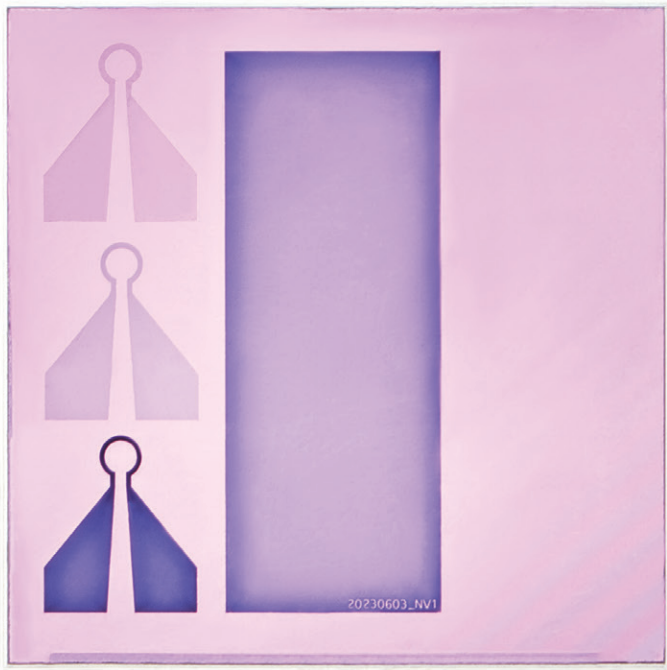
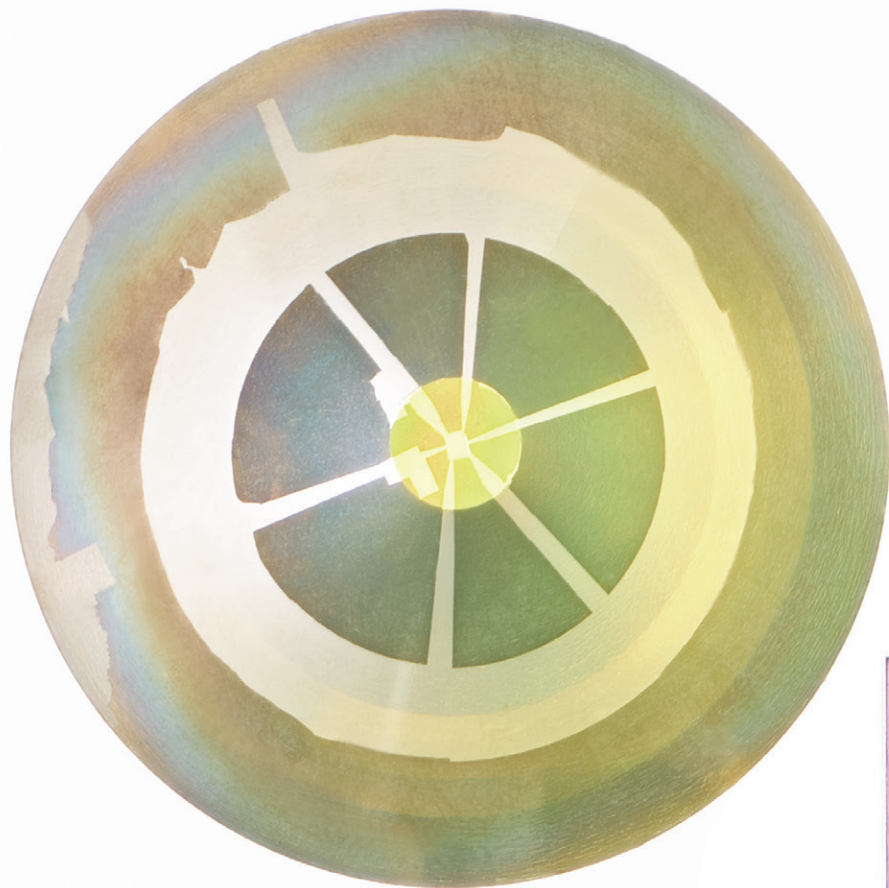
定年制研究職員 84 名

量子材料分野

- 半導体ナノ構造物質グループ
- フロンティア超伝導材料グループ
- 量子物質創製グループ
- 量子デバイス工学グループ
- 2次元系量子材料グループ
- 表面量子相物質グループ
- 量子物質特性グループ
- 量子特性モデリンググループ
- 第一原理量子物性グループ
- トポロジカル量子物性理論グループ
- ナノ光制御グループ
- 超薄膜エレクトロニクスグループ
- 量子ビット材料グループ
- イオニクスデバイスグループ

ナノ材料分野

- 熱エネルギー変換材料グループ
- ソフト化学グループ
- 機能性ナノマテリアルグループ
- 層状ナノ化学グループ
- フロンティア分子グループ
- 光機能分子材料グループ
- 超分子グループ
- ナノ粒子グループ
- 超高压構造制御グループ
- 電子活性材料チーム
- 光学ナノ構造チーム



Cover Story

「高温高压実験用のダイヤモンドアンビル」

ダイヤモンドの圧子（アンビル）を
対向させて試料を挟み、両側から
荷重をかける。すると、地球深部
にも迫る超高压を発生させること
ができる。レーザー光やX線を透
過するため、超高压下での加熱や
結晶構造解析、特性評価が可能
だ。表紙写真のアンビルにおいて
特筆すべきは、下側のアンビルの先端付近に、電気抵
抗測定用の電極がパターンニングされている点だ（左写
真①は上から見たところ）。松本凌は、ダイヤモンドア
ンビルの先端に、ホウ素を高濃度に添加したダイヤモ
ンドの回路を形成する技術を確立。超伝導材料をは
じめとした物質探索に活用している（P.10参照）。ちな
みに、この黄みがかったダイヤモンドは、共同研究者の
愛媛大学・入舩徹男教授から提供を受けた“世界一硬
い物質”「ヒメダイヤ」だ。通常のダイヤモンドよりも
高い圧力の印加に耐える。



① 回路を形成したダイヤモンドアンビルを上か
ら見たところ。② 電気抵抗測定用の電極を
パターンニングした「ヒメダイヤ」（上に解説）。
③ ブリリアントカットが施されたダイヤモ
ンドは単結晶（③④も同様）。電極のほか、加
熱用のヒーターと温度計をパターンニングしている（P.10
に模式図）。先端平面の直径はわずか0.3mmで、約
100万気圧の印加が可能。④ 紫色のダイヤモンドは、
量子センサへの応用が期待されている「NVセンタ」を
含有している。東京工業大学の荒井慧悟准教授と進
めている超高压下での量子センシングに向け、ホウ素
濃度や形状を変えたダイヤモンド電極を形成した試作
段階のもの。④ 平面型のダイヤモンドは、形成した電
極により初めて電気抵抗測定に成功した初期型。その
後、①②の円錐型への回路形成に成功した。

Key Projects

ナノアーキテクトニクス材料研究センターが推進するプロジェクトをご紹介します。

#1 量子アーキテクトニクスによる 新機能創出のための基礎基盤研究



Project leader
深田 直樹
Naoki Fukata

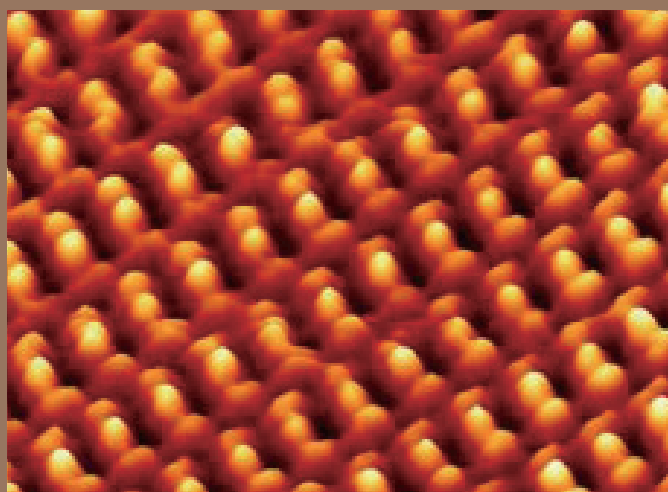
量子イノベーションの原動力を生み出す 物質創製と物性理論

物質をナノスケールまで突き詰めていくと、量子力学の法則に支配された特異な現象が立ち現れる。そうした量子現象を積極的に利用する「量子材料」の創出は、NIMSが重点的に取り組むテーマの1つだ。MANAIはその中心的な役割を担う。超伝導物質や強相関物質、低次元物質などを対象に、ナノテクノロジーにより界面を緻密に制御することで、未知の量子現象の発見と、新物質の創製に挑む。また、異種ナノ材料の接合や融合により新たな機能の創出をねらうほか、極低温下での量子現象探索をはじめとした先端評価技術を高度化していく。また、理論や数値シミュレーションを組み合わせることにより、量子状態の源である電子や光子、スピンなどのふるまいをつぶさに描き出し、物質の構造との関係を解き明かしていく。

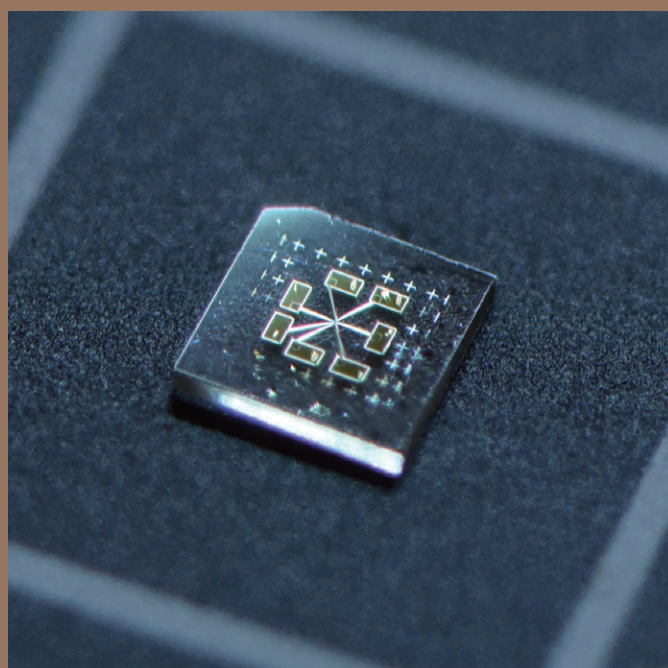
RESEARCH1 … P.6参照

RESEARCH2 … P.9参照

RESEARCH3 … P.10参照



シリコン基板表面に成長したインジウム原子層の走査トンネル顕微鏡像



ゲート絶縁体にh-BN薄膜を用いて高移動度化を実現した「ダイヤモンドトランジスタ」

量子デバイス応用に向けた礎を築く 量子機能の実現

量子材料の創出を目指す本プロジェクトの中では、量子デバイス応用に主眼を置いた研究開発も推進中だ。たとえば、量子コンピュータの情報処理や量子暗号通信の光子発振を担う「量子ドット」、従来のエレクトロニクスデバイスを凌駕する性能をもたらす「薄膜トランジスタ」はその一例だ。

さらには、物質中のイオン輸送現象を利用した脳型情報処理用の素子など、革新的な量子デバイスの実現に向けた萌芽的な課題にも取り組むほか、それらのデバイス化を実現するための高度微細加工技術の高度化を進める。日本の国家政策である「量子技術イノベーション戦略」の礎を築くとどまらず、既存の概念を打ち破り新たな価値を創造していく。

#2 ナノアーキテクトニクスを基軸とする 新機能材料創製



Project leader
森 孝雄
Takao Mori

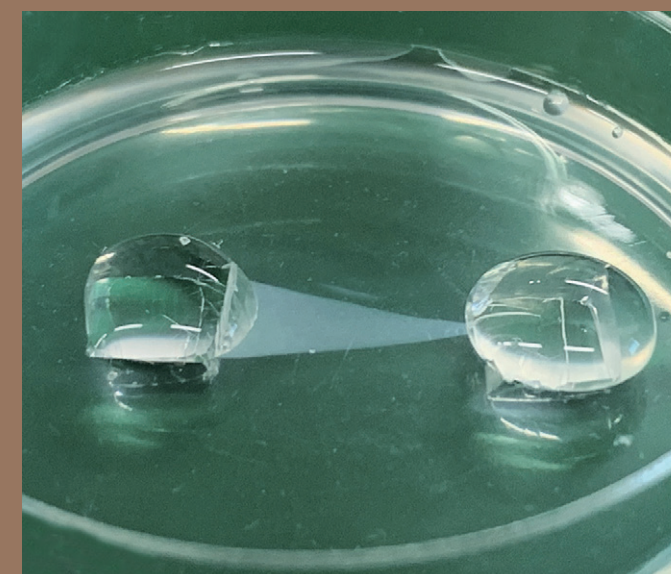
ナノ構造の設計と制御による物質創製 構造デザイン

量子材料のプロジェクト（左ページ #1参照）では量子技術の基礎基盤研究に収れんするのに対し、本プロジェクトではより広範な機能性ナノ材料を対象に「ナノアーキテクトニクス」を実践していく。ナノ構造のサイズや形状、積み重ね方——これらのほんのわずかな違いからダイナミックな物性の変化が生まれる極微の世界。自在なマテリアルデザインを可能にし、新奇機能を引き出すために、ナノ構造の作製技術・制御技術の高度化を推し進める。ケミカル合成技術を駆使したナノメッシュや超分子、鉄オリゴマーなどの構造化・集積化から、超高压印加による物質の構造制御まで、そのターゲットやアプローチは実に多彩。ナノ空間や界面などの精緻な制御で、独創的な物質の創製に挑む。

RESEARCH6 … P.15参照



液滴を撥水性の粉末で被覆したカプセル化した「リキッドマール」



世界最高の陰イオン伝導度を示すナノシートを用いた、イオン輸送デバイス (中央の三角形が開発材)

材料機能の増強と革新的な機能の創出へ 機能デザイン

ナノ材料の機能は、電子状態や光子の波動、フォノンの伝搬といった現象が司る。それらを操ることで、熱電変換材料やセンサ、触媒材料、光電変換材料といった各種材料の高性能化や、機能の大幅な増強を実現していく。そのために、理論・シミュレーション・データ科学を導入し戦略的な研究開発を進めるほか、最先端の評価機器の開発とその場解析を実施。新奇機能の探索も進める。さらには、構造デザイン分野（左上参照）との融合、すなわち新たな物質を機能発現の戦略に積極的に取り込み、異種材料・異種機能の相乗効果を狙う、新融合領域を創出する。ゲームチェンジングな物質・デバイスの開発へとつなげ、幅広い技術分野の発展と社会課題の解決に貢献していく。

RESEARCH4 … P.11参照

RESEARCH5 … P.14参照

RESEARCH 1

原子レベルの薄膜を舞台とした
量子というサイエンス

北浦 良

Ryo Kitaura

2次元系量子材料グループ
グループリーダー

原子1個から数個分の厚みしかない「低次元物質」は、通常の物質には見られない稀有な量子力学的特性が現れる。北浦良は、その構造と物性をデザインし、新たな動作原理で駆動するデバイスの開発につなげたいと考え、研究を推進している。

2018年に発表された
驚きの発見

2004年に発見されたグラフェンは、炭素原子がハチの巣状に並んだシート状の物質だ。厚さは炭素原子1個分しかない。強度と柔軟性を兼ね備え、電気と熱の伝導性にも優れることから、さまざまな応用研究が進められている。グラフェンのような、厚さ1ナノメートル以下、原子数個分程度の厚さしかない「2次元物質」が今、多くの科学者の好奇心を掻き立てている。

その1人、2次元物質をはじめとした低次元物質のサイエンスを探究し続けている北浦は、こう振り返る。

「2018年に、マサチューセッツ工科大学とハーバード大学の研究グループがアメリカ物理学会（APS）でセンセーショナルな研究

成果を発表しました。私はたまたま会場でその発表を聞いていたのですが、驚くべき内容で、以来私もその研究にすっかり魅了されてしまったのです」

その発表とは、2枚のグラフェンの角度をずらして積層し「モアレ超格子（図1）」と呼ばれる構造をつくると、1枚のグラフェンとはまったく異なる性質を示す、という内容だった。モアレとは、周期的な構造のずれによって発生する干渉模様のこと。ずらす角度をわずかに変えるだけで、電子状態がガラリと変わり、超伝導を発現するなど、面白い物性が見えてくるというのだ。

「この特性は、グラフェンに限ったものではありません。原子が周期的に並ぶ物質を2枚重ねてちょっとずらせばモアレは生じ、通常の物質には見られない量子力学的性質が現れます。それを利用した新たな技術、

すなわち量子技術を生み出す、というのが、現在私たちが注目しているテーマです」（北浦）

2次元物質の重なりで生まれる
「人工原子」とは

現在、北浦が率いる「2次元系量子材料

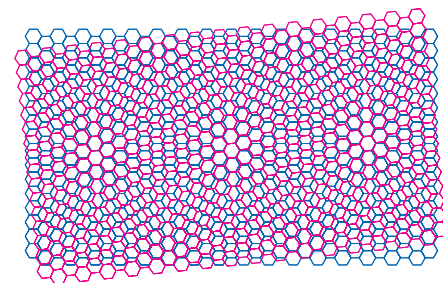


図1 モアレ超格子の模式図
周期構造を持つ2枚の低次元物質を積層することで現れる干渉模様。

顕微分光計測システムを使い、MOCVD装置で作製したTMDのモアレ超格子にレーザーを照射し、発光特性を調べている様子。左は学生の浦野裕斗。NIMS-北海道大学連携大学院において教授も務める北浦のグループには、現在6名の学生が在籍している。

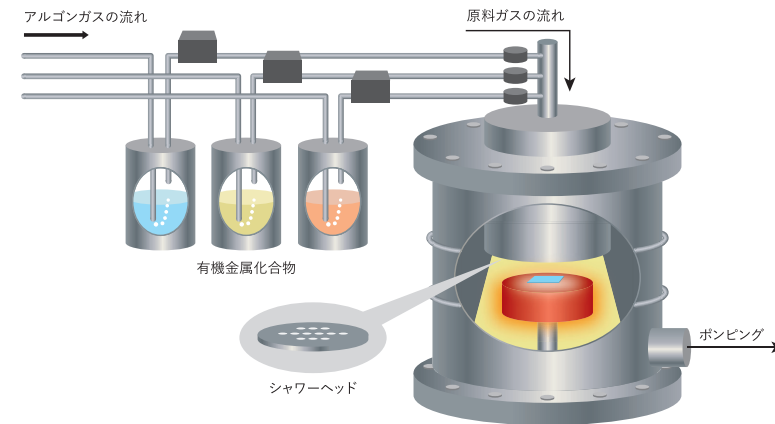
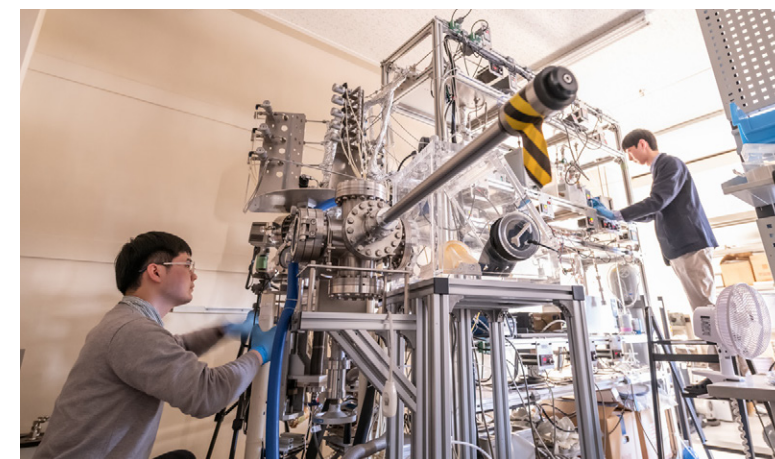


図2 MOCVD装置の模式図

原料の金属（タングステン（W）やモリブデン（Mo）など）を含んだ液体状の有機金属化合物を、アルゴンガスを送り込むことによってガス化し、蒸気圧を高めた状態で反応炉に供給する。ガスは、基板の真上にあるシャワーヘッドから供給される。基板上で分解・化学反応が進み、結晶が成長する仕組み。



MOCVD装置を操作するNIMS-北海道連携大学院の学生、張 楓（左）と奥田純平（右）。写真左側が反応炉。

グループ」は、「遷移金属ダイカルコゲナイド（TMD）」という2次元物質のモアレ超格子構造に着目しているという。これは、遷移金属原子でできた層をカルコゲン原子層ではさんだような構造をもつ物質だ。グラフェンとは異なり、単層でも半導体の性質を示すことから、圧倒的に小型なデバイスの創製につながる物質として、近年、盛んに研究が行われている。

「2次元物質のモアレ模様を遠くから見ると、大きなパターン（長周期構造）が並んでいます。面白いことに、この大きなパターンに対応して、数十という原子の集まりがあたかも1つの原子かのようにふるまいます。これは『人工原子』と呼ばれていて、さまざまな物性を生む土壌になります。たとえば、人工原子に電子と正孔のペアを閉じ込めることで（量子閉じ込め）単一の光子を発生さ

せられることが確認されており、それを利用すれば、量子暗号通信における情報の担い手、光子を発信する『量子光源』にもなり得ると期待しています」（北浦）

量子光源といえば、2023年、3人のアメリカ人科学者にノーベル化学賞が授与された「量子ドット」が記憶に新しい。量子ドットとは、ナノメートルサイズの半導体の微粒子のことだ。半導体の粒子のサイズが小さくなるにつれて、電子の波が存在できる範囲が制限される。その結果、量子力学的な効果により、微粒子が発光・吸収する光の色が微粒子のサイズに依存して変化するので（P.11に関連研究）。

それと同様に、モアレ超格子の人工原子に閉じ込めた電子の波を制御し、新たな量子光源として利用しようというわけだ。

高度な薄膜製造技術で
思い通りのナノ構造を実現する

とはいえ、思い描いた通りに原子を並べ、ナノ構造をつくるには、極めて高度な技術を要する。原子1つ1つの相互作用を利用し、機能として昇華しようというのだから、欠陥のない高品質な結晶が不可欠だ。

これまで北浦は、「分子線エピタキシー法」や「有機金属化学気相成長（MOCVD）法」と呼ばれる薄膜製造技術の高度化を進めてきた。これらは主に、TMDをはじめとした化合物半導体の作製で使われる手法だ。

MOCVD装置（写真）は、原料として有機金属やガスを供給しながら成膜を行う仕組みであり、特にTMDの成膜に適している。北浦はこの装置に対し、扱うことができる

Ayako
Nakata

中田 彩子

第一原理量子物性グループ
主幹研究員

NIMS NOW

未来の
担い手たち大規模かつ高精度な計算を実現！
第一原理計算でナノ材料に迫る

原子スケールでの物質の構造や電子状態を高精度に再現できる「第一原理計算」。中田彩子らは、原子の数に応じて膨れ上がる計算量を抑えながら、より幅広い材料に適用可能な計算手法の開発に成功。実際にナノ材料への適用も進めている。

大規模第一原理計算プログラム
「CONQUEST」の進化

量子力学に基づき、原子や電子の間で生じる相互作用を求める第一原理計算は、超高温や超高压といった実験が容易でない条件であっても物質の構造や電子状態を高精度に再現できる。しかし、最大の課題は、原子の数が増えるほど、計算量が膨大になることだ。扱う原子の数を10個から100個に増やすだけで、計算量は原子の数の3乗程度、つまり約1000倍に膨れ上がってしまうのだ。どのように計算量を抑え、扱える原子の数を増やすか。計算科学者が抱える課題を乗り越えるために、NIMSと英・ロンドン大学、仏・ボルドー大学が共同開発しているのが大規模第一原理計算プログラム「CONQUEST」だ。このプログラムに導入されている「オーダーN法」では、通常的第一原理計算と比べ、計算量を約100分の1にまで抑えることができる。開発者の1人に名を連ねる中田はこう語る。「CONQUESTは2020年にリリースし、その後もバージョンアップを重ねています。最近では、私たちが開発した『マルチサイト法』の導入により、材料の適用範囲が各段に広がりました」

特筆すべきは、「マルチサイト法」の導入により、従来は大規模化が困難だった金属やバンドギャップのない物質についても大規模第

一原理計算が可能になったことだ。絶縁体・半導体・金属といった種類を問わず、原子数千個レベルの大規模第一原理計算を高精度かつ手軽に行うことが可能になったのである。

金属ナノ粒子触媒の
詳細な解析に成功

中田らは、自らもCONQUESTを使い、各種材料の数値計算を実行している。その一例が「金属ナノ粒子触媒」だ。これは、金属酸化物(担体)の表面に、金属ナノ粒子を固定化した物質で、水素の生成など、さまざまな反応に用いられている。ナノ粒子のサイズや、担体とナノ粒子との相互作用により、触媒活性が大きく変化する。

「特に、触媒反応の場合、電子の移動がその活性を大きく左右するため、材料の開発指針を得る上で第一原理計算は有効です。マルチサイト法の導入により、実用材料と同程度のサイズでの計算が実現したのです」(中田)

中田は今回、直径2nmの金(Au)ナノ粒子を酸化マグネシウム(MgO)担体に乗せた材料について、Auナノ粒子のサイズや形状を変化させた場合の構造と電子状態を、マルチサイト法を用いて求めた(図)。その結果、Auナノ粒子と担体との相互作用により双方に構造変化が生じることや、Auナノ粒子のサイズや形状が電子状態に及ぼす影響も明らかになったという。

「とはいえ、大規模第一原理計算によって得られる結果は複雑で、材料の特性向上に寄与する因子の抽出は容易ではありません。今後、それを効率的に抽出できるよう、機械学習を取り入れるなど、さらに研究を發展させていきたいと考えています」(中田)

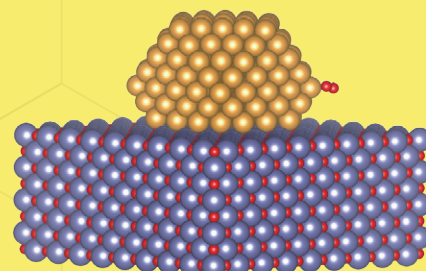


図 金属ナノ粒子触媒のシミュレーション図

直径1nmおよび2nmサイズのAuナノ粒子をさまざまな形状に切り出し、MgO担体に吸着させた状態での安定構造、電子状態計算を行った。図は、2nmのAuナノ粒子にO₂分子(赤丸)が吸着している場合について計算したもの。



スーパーコンピュータ「材料数値シミュレータ」

て、革新的な量子デバイスにつなげていきたいと思っています。NIMSには最先端の微細加工装置が揃っていますから、それらを活用してナノスケールの超微細な配線にも挑戦していく計画です。我々にしかできない技術を使って、こんな可能性があるんだというのを1つでも多く残したい。そのために、無限の可能性を秘める低次元物質の基礎研究と応用研究の両面を推し進めていきます」と北浦は力強く語る。

元素種を増やす、成膜中のモニタリングを可能にすることで制御性を高めるなど、さまざまな改良を施してきた。それにより、厚さを原子レベルで精密に制御した、高品質なTMDの作製に成功している。

「現在、これを発展させ、MOCVD装置を用いて二次元物質同士を接合させたり、接合させたものをさらに積層したりと、新たなモアレ超格子の形成を進めています(図3)。実際にこれまでの研究では、独自に発展させたMOCVD装置を使い、単層の二

硫化モリブデン(MoS₂)と二硫化タングステン(WS₂)を接合し、原子レベルで平坦な界面を得ることに成功しています。さらには、それら接合構造の積層にも成功していて、積層体の人工原子において量子閉じ込め効果が生じることや、新たな光学応答が現れることを、第一原理計算や顕微分光計測システム(P.6写真)を活用して確認しました。今後はより一層、接合・積層の精度を向上させて人工原子の配列をデザインし、そこで生じる量子力学的な現象を利用し

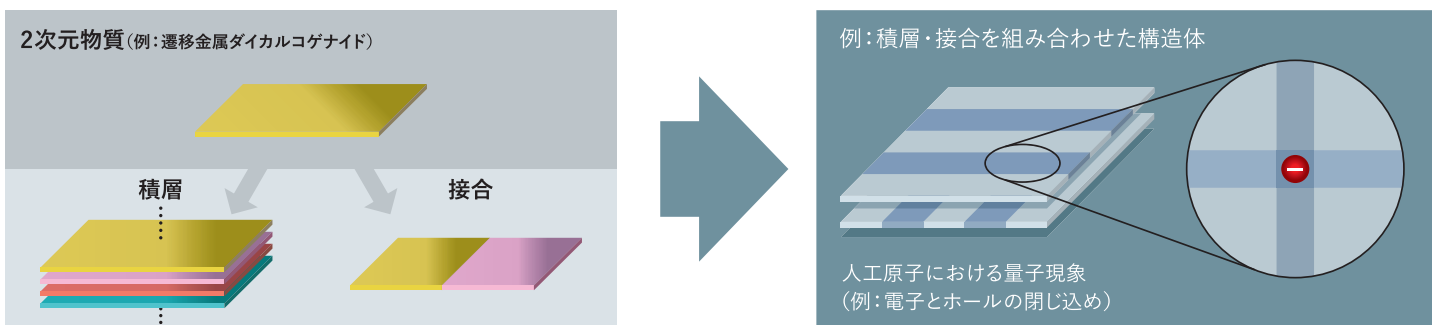


図3 低次元状態(人工原子)の埋め込みに基づく物質・機能のデザイン

About MANA

MANAは、2007年に文部科学省の事業として開始された「世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)」の支援を受けて、NIMSの中に設置された国際研究センターです。

2016年度をもってプログラムによる10年間の拠点支援期間を終了し、2017年より世界トップレベルに到達した「WPIアカデミー」拠点として、世界をリードするナノテクノロジー材料拠点として躍進しています。

MANAサテライトネットワーク

拠点の国際化を実現するための取り組みのひとつが「MANサテライト」の設置です。MANAは、世界的に著名な研究者をサテライト主任研究者(PI)として招聘し、各研究機関にMANAの研究を推進するサテライトを設置することでグローバルな研究活動の礎を築き上げることに成功しています。サテライトは、MANAの若手研究者の修行の場としても機能しており、サテライトPIは彼らのメンターの役割も果たしています。

					
■量子材料分野	■量子材料分野	■ナノ材料分野	■ナノ材料分野	■ナノ材料分野	■ナノ材料分野
大規模計算と その実験的検証	分子ゲート理論と 実証	ファジーナノ集積	高分解能電子顕微鏡法・ ナノチューブ	ナノスケール化学	無機全合成化学 導電性多孔体
デイビッド ボウラー	クリスチャン ヨアヒム	ゲロ デシェ	デミトリ ゴルバーク	トーマスマルレーク	山内 悠輔
 ユニバーシティ カレッジロンドン	 フランス国立 科学研究センター	 ストラスブール大学	 クイーンズランド 工科大学	 ペンシルベニア大学	 クイーンズランド大学



NIMS NOW
未来の
担い手たち

ダイヤモンドに回路を描き 高温高温の世界で材料を探索する！

地球深部のような数十万気圧を超える超高压を生み出し、そのもとで物質の合成や、物性測定を行うことができるまでに発展を遂げてきた高温高压実験。松本 凌 は、超高压下での測定や試料の温度調整を容易にする新しい装置をつくり出し、新材料の効率的な探索を進めている。

高温高压実験装置の課題

「物質にかかる温度と圧力を変えると、結晶構造が変化します。これは、結晶構造の異なる物質を新たに合成するのと似ています。高温高压実験は、新材料を効率良く探索できる有力な手段なのです」

こう語るのは、超伝導体の探索を主目的として、高温高压実験装置の開発に取り組んでいる松本だ。

数十万気圧を超える高温高压実験では、一般的に「ダイヤモンドアンビルセル (DAC)」と呼ばれる装置が使われる。対向する2つのダイヤモンドの間に試料を挟み、両側から圧力をかけるのだ。透明なダイヤモンド越しにレーザーを照射すれば試料を加熱でき、高温高压合成が可能となる。また、X線を照射して結晶構造を解析したり、電極を設置して電気抵抗を測定したりと、超高压下での観察に活用されてきた。

「しかし、従来の装置では、温度の精密な制御には多くの制約がありました。また、より高い圧力を発生させるためには、ダイヤモンド同士の接触面を小さくする必要がありますが、それに伴って極小化する試料に物性測定用の電極を取り付けるのは至難の業でした。そこで私は、ダイヤモンドアンビルの表面に電極やヒーター、温度計といった回路を直接形成することにしました」(松本)

唯一無二のダイヤモンドアンビル

回路に選んだ物質は、ホウ素を高濃度で添加した「ホウ素ドーパダイヤモンド (BDD)」だ。BDDは、ホウ素の濃度を高めるほど電気伝導度が高まり、低温下では超伝導体となるユニークな物質で、NIMSにはその物性や成膜方法に関する知見の蓄積があった。

松本はそれを活かし、ダイヤモンドアンビルの表面に「電子線リソグラフィ」で回路の形状をしたマスクをパターニングした後、「化学気相成長 (CVD) 法」でBDDの薄膜を成長させる手法を確立。温度の精密な制御と高精度な測定を可能にした(図)。

「とはいえ、円錐型のダイヤモンドの表面にそれらを施すのは困難の連続でした」と松本は振り返る。ダイヤモンドの先端から側面まで、均一に成膜するために、CVD装置のパラメータを幾度も変え、条件を洗い出した。また、ダイヤモンドは熱伝導率が高く、加熱しても熱が逃げてしまうため、測定部の周辺に用いる材料も選定を重ねた。多くの研究者や学生の協力のもとに完成したDACは、約4年に及ぶ試行錯誤の結晶だ。実際に、松本は開発したDACを使い、超伝導体の探索を進めている。

「第一原理計算により新規の超伝導体が数多く予測されていますが、中には高温高压下でしか合成できないため手つかずのものがいくつもあります。私はその1つ、『硫化スズ (Sn₃S₄)』

を合成し、超伝導特性と結晶構造との関係を明らかにしました。このセルは、予測を迅速に検証する上で大きな戦力になります」(松本)

超伝導という現象が発見されてから100年余り。いまだに超伝導体を使った身近な製品は実現していない。画期的な超伝導体を見つけ出し、いつか製品化を果たしたいというのが、研究者としての松本の夢だ。独自のセルを携え、挑戦の一步を踏み出した。



セルの上蓋にダイヤモンドアンビルを接着剤で固定。セル内にもう1つのダイヤモンドと試料をセットしたら蓋を閉め、加圧器にかける。

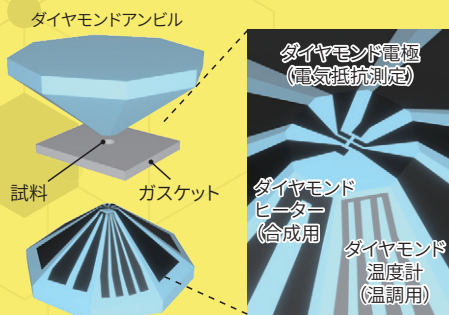


図 ホウ素ドーパダイヤモンドで描いた回路の例
合成時に試料を加熱するためのヒーターと、その温度を調整するための温度計も備える。アンビルも回路もダイヤモンド製のため、耐久性が極めて高く、繰り返し使用可能だ。先端平面の直径はわずか0.3mm (実物はP.2-3参照)。

RESEARCH 3

Ryo
Matsumoto
松本 凌
フロンティア超伝導材料グループ
研究員

RESEARCH 4

精密合成技術で拓く 「ナノ粒子」が輝く未来



白幡 直人

Naoto Shirahata

ナノ粒子グループ
グループリーダー

直径わずか数ナノメートルの微粒子「量子ドット」。ごく微小な空間に閉じ込められた電子のふるまいにより、特異な光学特性を示す。白幡直人らは、量子ドットそのものや、その表面を修飾した「ハイブリッドナノ粒子」の研究開発において多数の実績を挙げてきた。そして今、光電子工学からバイオまで、幅広い分野への応用を目指している。

ゼロ次元物質 「量子ドット」

半導体結晶をうんと小さく、ナノサイズの微粒子にすると、光を放ち始める――。そんなユニークな性質を示す半導体微粒子を「量子ドット」という。ナノサイズの“点”であることから、ゼロ次元物質とも呼ばれている。

一般に、物質が決まると発光色は一義的に決まってしまう。一方、量子ドットはサイズを変えるだけで、発光波長や光吸収波長がさまざまに変化する。これは「量子閉じ込め効果」と呼ばれる現象によるものだ。しかも色の純度が高く、発光効率に優れるという特長から、すでにディスプレイなどに応用されている。

しかし、既存の製品中の量子ドットには、カドミウム (Cd) や鉛 (Pb) など、毒性の高

い元素が含まれる。そこで白幡らは、毒性の低い元素を使って高い発光効率 / 吸光度を持つ量子ドットをつくり出すとともに、再現可能な色域の拡張に挑んでいる。また、デバイスのプロトタイプの作製も推進中だ。

環境と生体に やさしい材料を目指して

1990年頃に、シリコン (Si) 結晶を微粒子化すると、暗赤色の光を放つことが発見された。発光するシリコンの発見によって、従来の電子回路に比べて高速処理が可能な技術として期待を集めるシリコンフォトニクス向けの光源が実現できるのではないかという、大きな期待が生まれた。また、シリコンは地球上に豊富で、環境や生体にとって無毒なため、たとえばバイオ分野など、

量子ドットの応用範囲を拡げる存在としても期待されている。しかしながら当時、その発光効率は数パーセントと小さく、実用化にはほど遠いものだった。以降、「シリコン量子ドット」は半導体研究における一大トピックとなり、白幡らも発光効率の向上に取り組んできたという。

その中で白幡が注力したのは、発光効率を低下させている「欠陥」を特定することだった。さまざまな解析技術を駆使し、量子ドット表面が、原子の規則的な配列を持たない非晶質膜に覆われていることを明らかにした。そして、その非晶質構造中にある、共有結合の相手を失った未結合手こそ、欠陥として発光効率を低下させているとらんだ白幡は、欠陥に他の分子やイオン (リガンド) を結合させることにより、シリコン量子ドットを安定化させようと考えた。白幡はこう振り返る。

コロイド状ナノ粒子の合成に広く適用されている「ホットインジェクション法」と呼ばれる方法で量子ドットを作製している様子。量子ドットの原料となる有機金属を高温の溶媒へと急速に投入。加熱時間によって粒子サイズの調整が可能。

「解決策となったのが、シリコン表面を有機分子で修飾処理するという方法です。有機分子がシリコン表面を終端する役割を担うことで、非晶質膜の形成を抑制できることを見出したのです。一方で、有機分子と結合しないシリコン最表面層のみを酸化させることで、シリコン結晶内に電子やホールといった光励起キャリアを閉じ込めることができました。2010年には、シリコン量子ドットの発光効率を60%まで引き上げることに成功しました。これら量子ドットを発光ダイオード（LED）の活性層に用いた電流注入型素子の波長領域は、従来の700～800nmという限られた領域から、590～1000nmまで広がりました」

このように、有機物と無機物を精密に組み合わせることで発光効率などの機能を非線形的に増強させた量子ドットのことを、白幡は「ハイブリッドナノ粒子」と呼んでいる。以降、そのコアである量子ドットと、それをハイブリッド化するための処理方法の開発、これが白幡らの研究の中心となった。

シリコン量子ドットの発光色を拡張

量子ドットそのものに関する成果としては、2020年に発表した、シリコン量子ドットの発光色の拡張が挙げられる。

「シリコンのような、本来は発光特性を持たない間接遷移型半導体がナノサイズ化によって強発光体へと変化を遂げる、という科学的なインパクトに加え、有害物質の規制を背景に、世界中でシリコン量子ドットの研究が進みました。そうした中、2014年頃に『理論上、シリコン量子ドットのサイズ制御によって変調可能な発光色は、590～1050nmに相当するオレンジ色、赤色および近赤外が限界で、それよりも短波長域を実現することはできない』という論文が発表されました。しかし、私はその内容に大きな疑問をもちました」（白幡）

赤色を発するシリコン量子ドットの直径は約2nm。白幡らは、それよりもサイズの小さい量子ドットの合成に挑み、直径1.1～2 nmの間で6サイズをつくり分けることで、

サイズに依存して緑色、緑黄色、黄色の光を放射する新しい量子ドットの開発に成功。ライブラリーを拡充した(写真)。

今やシリコン量子ドットは、近赤外光～可視光～近紫外光という幅広い発光領域を再現するに至り、実用化に向け、キャリア移動度の増大と長期間安定して発光させる手法の開発へとステージが移行している。

III-V族半導体量子ドットの高品質化を導いた「コヒーレントコアシェル構造」

また2022年には、III-V族半導体の一種であるリン化インジウム（InP）を使った量子ドットの高品質化を実現している。

III-V族半導体は光励起キャリアの移動度が高いことから、受光素子の活性層に適しているが、III-V族半導体を量子ドット化すると表面に欠陥が生成され、キャリアの捕捉源として働いてしまうため光電流として取り出せず、デバイス化には至っていない。

この問題を解決するために、白幡らは「コヒーレントコアシェル」と称した新しいナノ構造を発表した。これは、あたかも卵のように、コア(核)結晶をシェル(殻)結晶で覆った構造のこと(図)。コアとシェルは互いに異種半導体であるにも関わらず、同一の格子定数を取るように、互いの結晶格子が相対的に膨張・収縮して疑似単結晶化した構造を形成する。

白幡らは、コアにリン化インジウム量子ドットを、シェルに硫化亜鉛を用いたハイブリッドナノ粒子をフォトダイオードの活性層に用いて、外部電極へ光電流として取り出すことに成功した。これは、コア結晶中に生成した光励起キャリアがコアシェル構造全体に存在できるためである。

「リン化インジウムの方が硫化亜鉛よりも格子定数が大きく、その差は7%もあります。そのため、ただ単に硫化亜鉛で覆うだけでは界面に欠陥が数多く発生してしまいます。そうした中、コンピュータシミュレーションによって、『硫化亜鉛の厚さを3原子程度にすれば、界面で格子定数の整合が

起こり、欠陥のない構造ができる』ということを確認していました。そのとおりに、硫化亜鉛を3原子程度の厚さにしてきれいに覆う合成プロセスを開発し、その課題を解決したのです」（白幡）

この技術の確立により、ほかのIII-V族系など、量子ドットに利用可能な半導体の選択肢が広がった。

ナノバイオへの応用に注力

自身の強みについて「ナノ結晶の精密合成技術にある」と語る白幡。今後、独自に開発してきた量子ドットの応用にも注力していく。

「量子ドットに光を当てたとき、電気に変換したいのか、熱を出したいのか、あるいは電気から熱に変換したいのか……目的とする機能によって、コアとなる量子ドットの表面修飾法は異なります。あらゆる合成手法の知見を蓄積してきた今、社会に貢献できる材料を世に送り出したいと思っています」（白幡）

見据えている応用先は、LEDや光検出器などの光エレクトロニクス素子に加え、光を熱に変換する光熱変換素子、さらには、がんセラノスティクス素子など多岐にわたる。たとえば、ドラッグデリバリーシステムと組み合わせたがんワクチンなどの用途を念頭に、ハイブリッドナノ粒子の最適化に挑んでいる最中だ。

「資源性に富み、環境にも人体にもやさしい材料という特長を生かして、ぜひナノバイオへの応用を実現していきたいですね」と白幡は語る。

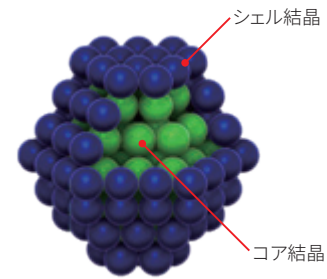
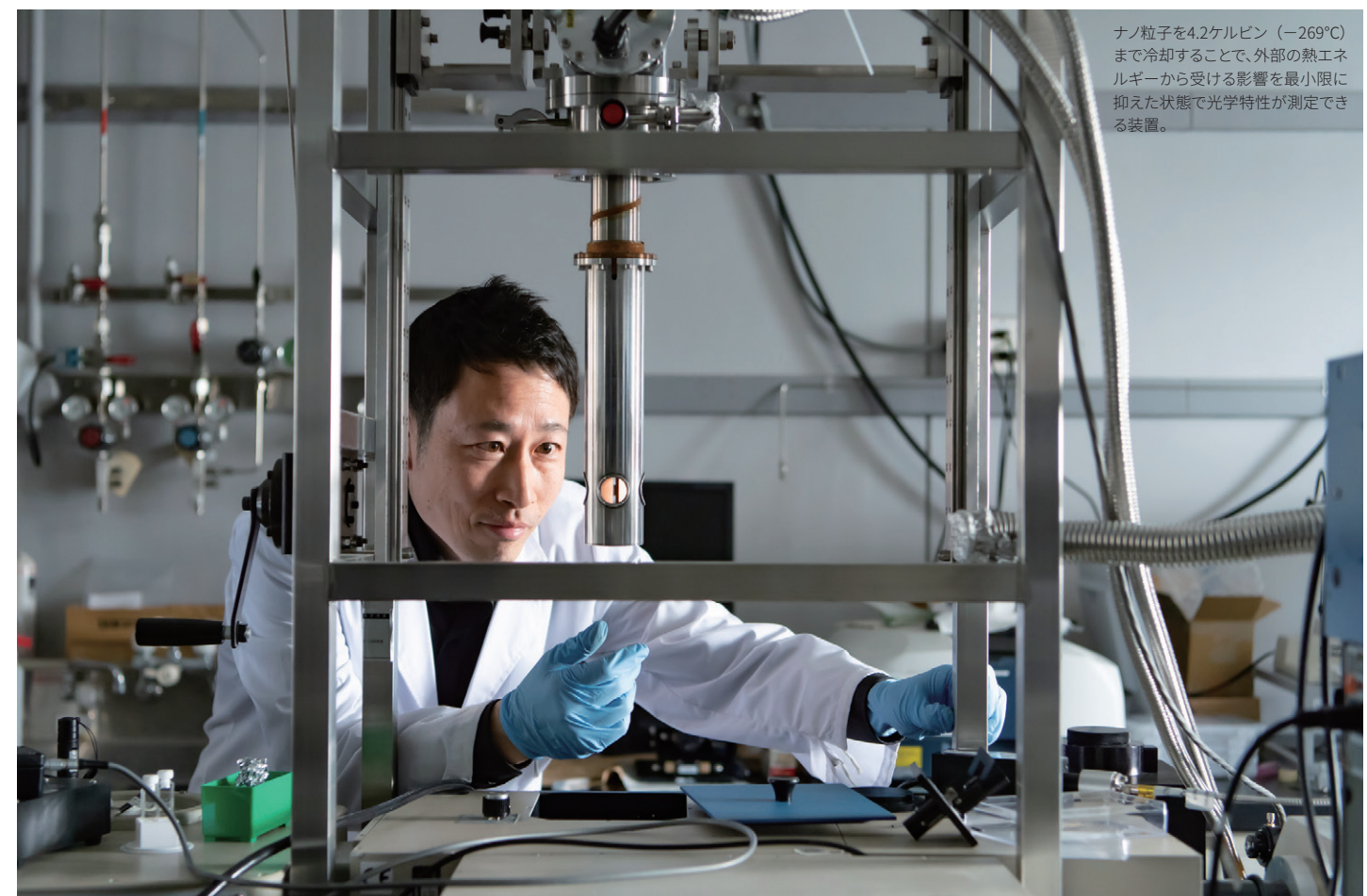
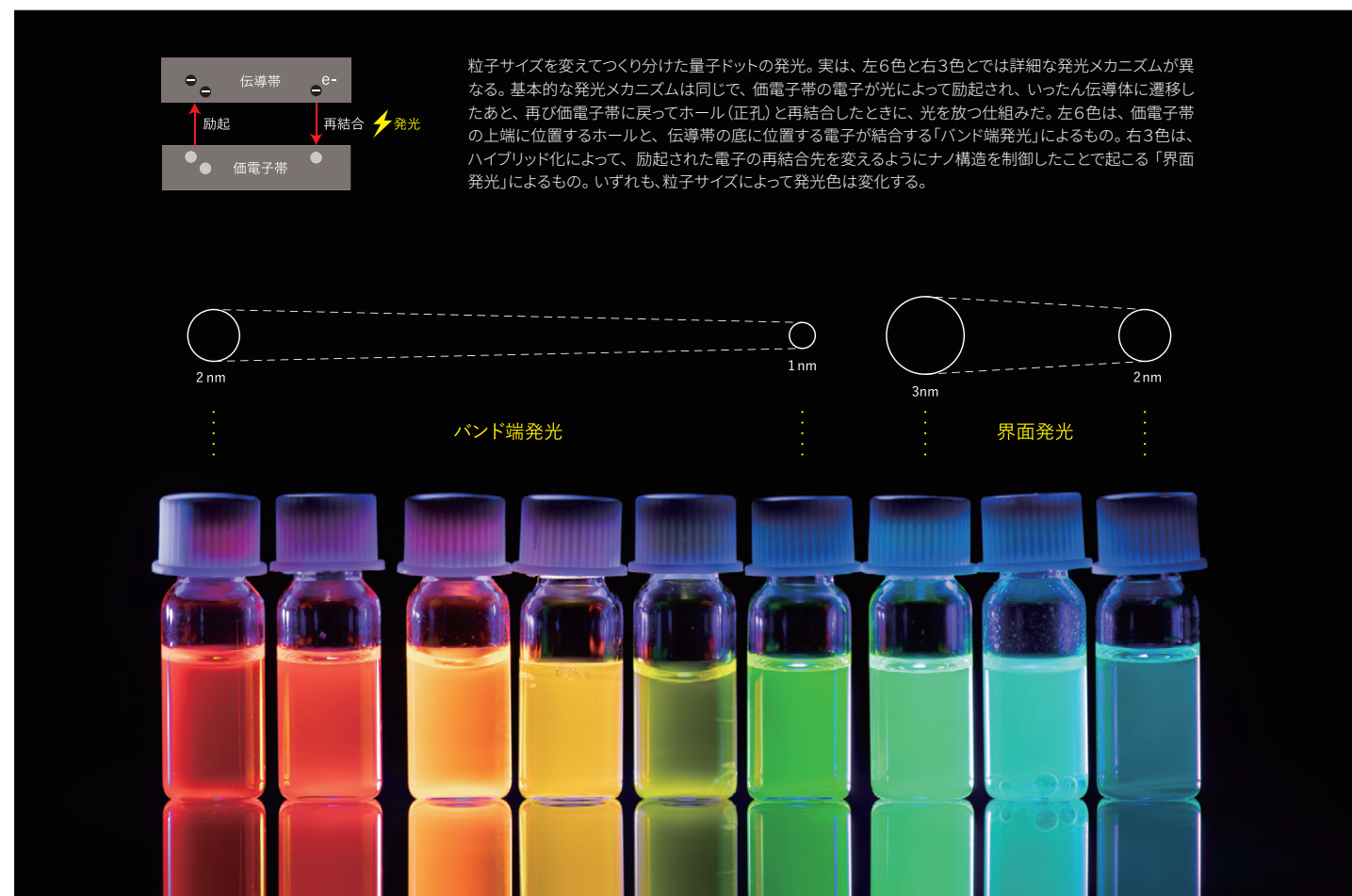


図 コヒーレントコアシェル構造の模式図



Yu Yamashita

山下 侑
超分子グループ
研究員

NIMS NOW

未来の
担い手たち水溶液に浸すだけ!という革新。
有機半導体のドーピング技術

軽量でフレキシブル、安価な半導体デバイスを印刷プロセスにより実現できるとして期待が高い有機半導体だが、ドーピング技術が確立されていないことが産業応用の障壁となっている。2023年10月、山下侑らはその突破口となる基盤技術を発表した。

性能向上に不可欠なドーピング技術

半導体デバイスの多くには、無機材料であるシリコン半導体が使われている。ホール（正孔）をもつp型と、電子をもつn型は、いずれもシリコンの結晶に微量の他元素を添加（ドーピング）することでつくられる。高性能な電子デバイスを実現するには、半導体中の電気の流れやすさを制御するドーピングのプロセスが不可欠だ。

一方で、有機半導体の社会実装に適したドーピング技術は確立されていない。そうした中、山下らは2023年10月に、有機半導体を水溶液中で精密にドーピングする基盤技術の開発に世界で初めて成功したと発表し、注目を集めている。

「これまで有機半導体のドーピングは、酸化還元試薬との反応を利用した化学ドーピングが試行されてきました。酸化還元試薬は空気中の水などと反応して劣化しやすいため、不活性ガスや真空環境が不可欠でした。そして、そうした環境を整えてもなお、ドーピングの精度や安定性に課題が残ります。また、弱い分子間力だけで形成されている有機半導体の結晶構造を乱すことなくドーパント分子を導入するのは容易ではありません。これらの課題をすべてクリアする酸化還元試薬の開発は至難の技であり、有機半導体の実用化に向けた大きな障壁の1つになっていました」（山下）

光合成などの生化学反応に着目

それに対し、山下がヒントを得たのは、生体内で行われている生化学反応だ。生物の体内では、水分の多い大気下であっても、酸化還元反応が精密かつ安定に行われているのだ。

山下は生化学反応の1つ、プロトン（水素イオン H^+ ）を用いた「プロトン共役電子移動」に着目。これは、正電荷をもつプロトン（水素イオン H^+ ）と負電荷をもつ電子が協奏的に移動する反応で、その反応性は、pHとして表されるプロトンの濃度に依存する。このことは、水溶液のpHを調整することにより、水中で起こる酸化還元反応を精密に制御できることを示唆していた。

そこで、プロトン共役電子移動反応を示す2つの化合物、ベンゾキノン（BQ）と、ヒドロキノン（HQ）を用いて、水溶液中での有機半導体の

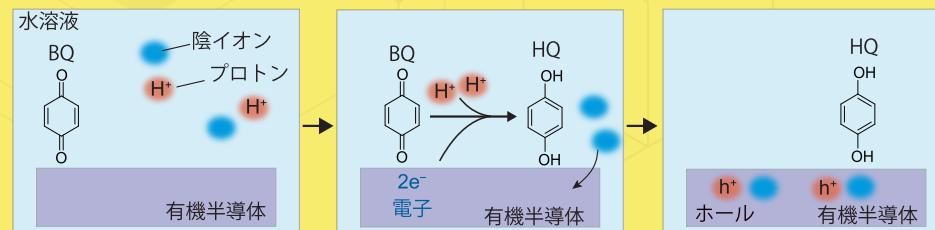


図 水溶液中における有機半導体の化学ドーピングのメカニズム

ベンゾキノン（BQ）とヒドロキノン（HQ）という2つの有機化合物、およびTFSI⁻という陰イオンを溶かした水溶液の中に、有機半導体である高分子薄膜を浸した（図左）。すると、プロトン共役電子移動反応により、BQが有機半導体から2電子、水溶液から2プロトンを受け取りHQに変化する（図中央）。その反応に伴い、有機半導体にホールが導入される。一方、有機半導体の薄膜に安定的にとどまることができる陰イオンのTFSI⁻も電氣的に引きつけられ、薄膜内に取り込まれる。それにより、p型ドーピングが完了する（図右）。

Naoki Sato

佐藤 直大

熱エネルギー変換材料グループ
研究員

NIMS NOW

未来の
担い手たち熱を劇的に阻害するメカニズムを解明！
理論計算で迫る熱電材料の高性能化

日々、大量に放出されている排熱。その有効利用に向け、熱を電気に直接変換できる「熱電材料」の研究開発を進めるNIMSは、希少元素を大幅削減しながらも世界最高レベルの熱電変換効率を示す材料の開発に成功。材料中の熱の伝わり方の理論的解明を担った佐藤直大に話を聞いた。

熱電材料のつまずき

200年以上前に、物質の温度差が電圧に直接変換される現象「ゼーベック効果」が発見されて以来、熱電材料の研究開発が世界中で進められてきた。しかし、いまだ一般に広く普及するまでには至っていない。

電気と比べて、熱の制御は圧倒的に難しい。熱を余すことなく電気に変えるためには、物質の熱伝導率を下げる一方で、電気伝導率を高める必要がある。しかし、物質の多くは、電気伝導率を高めると熱伝導率までも高まってしまうのだ。

それでも研究者たちの努力により、ビスマス・テルル系（Bi-Te系）や鉛・テルル系（Pb-Te系）といった熱電材料が開発されてきた。特にBi-Te系の材料は、室温付近における最高性能の記録を守り続けて50年以上が経つ。しかし、Teには人体にとって毒性がある上、希少元素であることが普及の妨げとなってきた。

そうした中、2016年に日本企業が、より資源豊富で毒性が低い、マグネシウム・アンチモン系（Mg-Sb系）の熱電材料を発表し、世界中の関心を集めた。ただし、その熱電変換効率は室温付近ではBi-Te系に遠く及ばず、性能向上に向けたMg-Sb系材料の探索が熾烈化している。

シミュレーションで見出した
熱を阻害する「隙間原子」

固体中における熱の主たる担い手は「フォノン」だ。フォノンとは、原子の振動、いわゆる格子振動であり、原子スケールからメートルオーダーまで極めて広範囲の特性長を持ったフォノンが熱を輸送する。しかも、熱伝導には結晶中の欠陥や微細な材料組織などが複雑に関与しており、それらを同時に制御しなければならないところに熱制御の難しさがある。そうした中、「熱エネルギー変換材料グループ」は2021年に、わずかな銅（Cu）を添加したMg-Sb系材料を開発。従来のMg-Sb系材料を凌ぐとともに、Bi-Te系材料にも匹敵する熱電特性を実現した。それはすなわち、電気伝導率を高める一方で、熱伝導の大幅な抑制に成功したことを意味する。どのようにして開発材の中で熱が阻害されているのか、佐藤はその謎の解明に取り組んだ。

「私は、原子や電子のふるまいについて、第一原理計算によるコンピュータシミュレーションを実施しました。従来のMg-Sb系材料では、構成元素の一部を他元素に置き換えることで高性能化が実現していました。ところがシミュレーションの結果、私たちのグループで開発した材料では、他元素への“置き換え”ではなく、結晶格子の隙間に原子が“挿入”されている可能性が見出されました」

そこで、再び第一原理計算を行い、最もCuが挿入されやすい結晶格子中の位置を特定した上で、フォノンの状態の変化をシミュレーションした。すると、挿入されたCuによって局所的に結晶が歪むことで、効果的に熱を阻害するフォノン状態が実現していることが示唆された（図）。

「観測された極めて低い熱伝導率は、結晶格子の隙間へのCu挿入という、原子スケールのわずかな変化によって引き起こされたものです。また、熱電材料はナノからミクロンまで幅広いスケールの制御を要し、そこではシミュレーションが大いに力を発揮します。さまざまな手法を組み合わせることで、広く普及するような新しい高性能材料を見出したいと思っています」と語る佐藤。200年以上に及ぶ科学者たちの夢に、理論計算の活用によって迫ろうとしている。

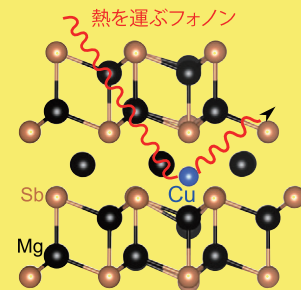


図 結晶格子の隙間に挿入された原子が熱伝導を阻害するイメージ図

Mg-Sb系材料の結晶格子中の特定の位置にCu原子を挿入することで、熱を運ぶフォノンの伝導を効果的に阻害し、劇的に熱伝導率を減少させることができる。

材料科学の国際学術誌

STAM Science and Technology of Advanced Materials

掲載料無料キャンペーン 〈プラチナオープンアクセス〉

NIMSとスイスの国立研究所Empaが刊行を支援する

国際的な材料科学専門の英文学術誌『Science and Technology of Advanced Materials(STAM)』。
創刊25周年を迎える2025年3月末までの期間限定で、掲載料無料キャンペーン実施中です！

『STAM』アドバイザー委員
東京工業大学 特命/栄誉教授
物質・材料研究機構 特別フェロー
細野秀雄氏

『STAM』にはいくつかの総説・原著論文を掲載しました。2010年のアモルファスIGZO-TFTの総説はすでに1,600回も引用されています。また、新超伝導物質探索について不成功例も含め結果を公開できたのは『STAM』ならではのようです。

期間限定
2025年
3月末まで！



Empa

※NIMSは、材料科学分野における研究成果の公平な普及を進め、オープンサイエンスの拡大に貢献します。

詳しくはSTAM公式ウェブサイトへ

STAM tandfonline



NIMS NOW vol.24 No.2 通巻205号 2024年3月発行

国立研究開発法人 物質・材料研究機構

R270

古紙配合率 70% 再生紙を
使用しています

植物油インキを使用しています

ISSN 2436-3502

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1 TEL 029-859-2026 FAX 029-859-2017 E-mail inquiry@nims.go.jp Web www.nims.go.jp

定期購読のお申し込みは、上記FAX、またはE-mailにて承っております。 禁無断転載 © 2024 All rights reserved by the National Institute for Materials Science

表紙：高温高圧実験用のダイヤモンドアンビル (P.3に解説) 撮影：塚田直寛 (STASH) (表紙、P.2-3)、石川典人 (P.6-15) 文：山田久美 (P.6-15) デザイン：Barbazio 株式会社