

(独)科学技術振興機構  
戦略的創造研究推進事業  
チーム型研究(CREST)  
追跡評価用資料

研究領域「高度情報処理・通信の実現に  
向けたナノ構造体材料の制御と利用」  
(2002-2007年度)

研究総括 福山 秀敏

2013年10月



## 目次

|  |    |
|--|----|
| 要旨 .....                                     | 1  |
| 第 1 章 追跡調査概要.....                            | 3  |
| 1.1 研究領域概要.....                              | 3  |
| 1.1.1 戦略目標.....                              | 3  |
| 1.1.2 研究領域概要.....                            | 3  |
| 1.1.3 研究総括.....                              | 3  |
| 1.1.4 領域アドバイザー.....                          | 3  |
| 1.1.5 研究課題および研究代表者.....                      | 4  |
| 1.2 研究領域終了後の進展と波及効果.....                     | 6  |
| 1.2.1 研究成果の発展状況や活用状況.....                    | 6  |
| 1.2.2 研究成果の科学技術的および社会・経済的な波及効果.....          | 7  |
| 第 2 章 追跡調査 .....                             | 11 |
| 2.1 追跡調査について.....                            | 11 |
| 2.1.1 調査の目的.....                             | 11 |
| 2.1.2 調査の対象.....                             | 11 |
| 2.1.3 調査の方法.....                             | 11 |
| 2.2 アウトプット概要.....                            | 13 |
| 2.2.1 研究助成金.....                             | 13 |
| 2.2.2 論文 .....                               | 16 |
| 2.2.3 特許 .....                               | 18 |
| 2.3 アウトカム.....                               | 23 |
| 2.3.1 科学技術的アウトカム.....                        | 23 |
| 2.3.2 社会・経済的アウトカム.....                       | 23 |
| 第 3 章 各研究課題の主な研究成果および波及効果.....               | 25 |
| 3.1.1 超伝導ナノファブリケーションによる新奇物性と応用 (石田 武和) ..... | 25 |
| 3.1.2 新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築 (小林 速男) .....     | 30 |
| 3.1.3 新世代カーボンナノチューブの創製、評価と応用 (篠原 久典) .....   | 35 |
| 3.1.4 精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構築 (田中 一義) .....     | 40 |
| 3.1.5 次世代光磁気材料を指向したナノデザイン制御 (中嶋 敦) .....     | 44 |
| 3.1.6 相関電子コヒーレンス制御 (永長 直人) .....             | 49 |
| 3.1.7 量子スピン系ナノ分子磁石の創製 (山下 正廣) .....          | 54 |
| 3.2 2004 年度採択課題 .....                        | 58 |
| 3.2.1 単一分子伝導・接合シミュレーション (浅井 美博) .....        | 58 |
| 3.2.2 電子内部自由度制御型ナノデバイス創製原理の構築 (前川 禎通) .....  | 63 |

|  |    |
|--|----|
| 第 4 章 科学技術イノベーションに資する研究成果の状況.....        | 68 |
| 4.1 研究領域からの成果事例.....                     | 68 |
| 4.1.1 新世代カーボンナノチューブの創製、評価と応用（篠原 久典）..... | 68 |
| 4.1.2 相関電子コヒーレンス制御（永長 直人）.....           | 74 |
| 4.2 外部有識者の所見等.....                       | 80 |
| 4.2.1 新世代カーボンナノチューブの創製、評価と応用（篠原 久典）..... | 80 |
| 4.2.2 相関電子コヒーレンス制御（永長 直人）.....           | 81 |
| 4.2.3 本領域の今後の展望.....                     | 82 |
| 4.3 まとめ.....                             | 83 |

## 要旨

本資料は、戦略的創造研究推進事業のチーム型研究 CREST の研究領域「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用」(2002～2007 年度)において、研究終了後一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況等を明らかにし、独立行政法人科学技術振興機構(JST)事業及び事業運営の改善等に資するために、追跡調査実施した結果をまとめたものである。

本領域は、バルクとは異なるナノ構造体において、微細な構造・組織等を制御することにより、高度情報処理・通信の実現に向けたこれまでにはない特徴的な物性・高機能・新機能を有する材料等の創製や、その利用を図る研究を対象とし、基礎科学の立場から、新しいナノ物質の可能性と材料としての可能性を探索し、物質科学全体の発展にも寄与することをねらいとして、研究を推進した。

主に、バルクとして存在している物質の「ナノ化」、すなわち薄膜・微粒子等の極微細構造、ナノ粒子やクラスター原子・分子、分子性物質等、無機物質・有機物質さらにそのハイブリッド系を制御し、これまでにない機能・物性等を有する革新的新材料の創製を目指す研究、フラーレン・カーボンナノチューブ等の新機能性材料の創製やナノデバイス・システムへの利用を目指す研究が行われた。

「既にバルクとして存在している物質のナノ化」については、ナノ構造体の物性理論、ナノ構造体の物性解明、新規ナノ構造体の創製に大きな進展が見られた。

具体的には、ナノ構造体の物性理論については、「有機3角格子系におけるスピン液体」「3次元スピン液体」「トポロジカル・カレントの理論(スピンホール効果の理論、スピンカレントによる電気磁気効果の理論)」など、量子スピン系のトポロジカル秩序に関する汎用的なオリジナルな理論構築などの成果を挙げた。トポロジカル絶縁体、トポロジカル超伝導体、スキルミオンのデバイス化への理論的なバックグラウンドが構築され、スピントロニクスが目指す、発熱が大幅に少ない省電力デバイスの実現に、大きく貢献すると期待されている。

ナノ構造体の物性解明では、電気伝導に伴う非弾性散乱の結果生じる発熱や伝導・拡散の理論導出、ナノコンタクトの量子輸送特性解析による伝導チャンネルの明確化、シミュレーションを用いた表面や界面の構造や特性解明などの成果を挙げた。また、 $Pc_2Tb$  を用いて「近藤ピーク」をメモリとする単分子メモリが実現できる可能性を示し、これらの研究に不可欠な分子性化合物の熱容量測定法、磁性のガス吸着効果測定法などを確立した。さらに、理論的手法とシミュレーション手法を用いて、「スピンゼーベック効果」を見出し、スピン起電力の局所的かつリアルタイムの検出、スピン起電力を用いた磁気検出など、ナノデバイス創製に繋がるデバイス基本技術で多くの成果を挙げた。

新規ナノ構造体の創製については、単一分子性導体や分子集合体に関する研究により、分子性稀薄合金の合成、分子性物質の電子状態の解明、TFT デバイス作製と特性解明、ポーラス強誘電体の発見、分子性導体の外場応答などの成果を挙げた。また、有機金属磁性クラスター、超原子クラスター、巨大分子クラスターなど多くのナノクラスター物質の構築と物性解明、ソフトランディング法を用いたナノ物質の特異性を活かした表面デザイン法の確立などの成果を挙げた。

「新機能材料の創製やナノデバイス・システムへの利用」については、カーボンナノチューブ、ナノ電子デバイス、およびナノ電子デバイスに不可欠なパーツの開発や電極技術開発に大きな進展が見られた。

具体的には、カーボンナノチューブに関する研究は、電子デバイスや生体系に応用する場合に不可欠となる、水溶性の付与の実現、高純度半導体カーボンナノチューブの製法の開発、分離・精製法開発などの成果を挙げた。また、半導体カーボンナノチューブを用いた TFT、金属内包フラーレン・ピーポッドを使用したナノワイヤ、金属内包フラーレンのバイオメディカルへの応用など、デバイス化技術についても成果を挙げた。

「MgB<sub>2</sub> 中性子検出器」に関する研究は、実用化を目指し、バラツキのない検出素子の開発、2次元イメージ測定技術の開発、電子状態の把握のための理論計算シミュレーションプログラムの開発などに発展させた。また、分子ワイヤ・機能素子などの主要パーツの開発、ナノギャップ電極などのデバイス化に必要な技術開発を進め、物性評価に必要な測定技術を含め、基礎的な技術を確立した。

これらの研究を通じて、微細構造観察や各種分光法による界面観察、分子性化合物の微小結晶を対象とした熱容量測定、単一分子のスピン依存電気伝導度測定法などの測定技術や、電子状態の把握の理論計算シミュレーション、スピン伝導シミュレーション、電子相関を取り入れた量子モンテカルロシミュレーションなどのシミュレーション技術にも大きな進展が見られた。

## 第 1 章 追跡調査概要

### 1.1 研究領域概要

#### 1.1.1 戦略目標

情報処理・通信における集積・機能限界の克服実現のためのナノデバイス・材料・システムの創製

#### 1.1.2 研究領域概要

この研究領域は、バルクとは異なるナノ構造体において、微細な構造・組織等を制御することにより、高度情報処理・通信の実現に向けたこれまでにはない特徴的な物性・高機能・新機能を有する材料等の創製や、その利用を図る研究を対象とするものである。具体的には、既にバルクとして存在している物質の「ナノ化」、すなわち薄膜・微粒子等の極微細構造はもちろん、ナノ粒子やクラスター原子・分子、分子性物質等、無機物質・有機物質さらにそのハイブリッド系を制御し、これまでにない機能・物性を有する革新的新材料の創製を目指す研究、フラーレン・カーボンナノチューブ等の新機能材料の創製やナノデバイス・システムへの利用を目指す研究が対象となる。なお、本研究領域は戦略目標「非侵襲性医療システムの実現のためのナノバイオテクノロジーを活用した機能性材料・システムの創製」および「環境負荷を最大限に低減する環境保全・エネルギー高度利用の実現のためのナノ材料・システムの創製」にも資するものとなる。

#### 1.1.3 研究総括

福山 秀敏（東京理科大学理学部 教授）

#### 1.1.4 領域アドバイザー

表 1-1 領域アドバイザー

| 領域アドバイザー | 所属                 | 役職         | 任期               |
|----------|--------------------|------------|------------------|
| 秋光 純     | 青山学院大学理工学部         | 教授         | 2002年9月～2008年3月  |
| 川合 知二    | 大阪大学産業科学研究所        | 教授・所長      | 2002年9月～2008年3月  |
| 黒田 一幸    | 早稲田大学理工学部          | 教授         | 2002年9月～2008年3月  |
| 小林 昭子    | 日本大学文理学部           | 教授         | 2002年9月～2008年3月  |
| 高尾 正敏    | 松下電器産業（株）中央研究所     | 統括担当<br>参事 | 2002年9月～2008年3月  |
| 玉尾 皓平    | 理化学研究所フロンティア研究システム | システム長      | 2002年9月～2008年3月  |
| 寺倉 清之    | 北陸先端科学技術大学院大学      | 特別招聘教授     | 2002年9月～2008年3月  |
| 十倉 好紀    | 東京大学大学院工学系研究科      | 教授         | 2002年9月～2008年3月  |
| 北岡 良雄    | 大阪大学大学院基礎工学研究科     | 教授         | 2004年10月～2008年3月 |
| 藤原 毅夫    | 東京大学 大学総合教育研究センター  | 特任教授       | 2004年12月～2008年3月 |

（註）所属と役職は研究領域 終了時

#### 1.1.5 研究課題および研究代表者

研究課題（研究者）の公募は2002年度から2期にわたり、総計9件の研究課題を採択した。表1-2に各期の研究課題、研究代表者、採択当時の所属機関と役職、終了時の所属と役職ならびに現在の所属と役職を示した。



表 1-2 研究課題と研究代表者

| 採択年度   | 研究課題                    | 研究代表者 | 採択時の所属・役職             | 終了時の所属・役職                         | 追跡調査時の所属・役職  |
|--------|-------------------------|-------|-----------------------|-----------------------------------|--|
| 2002年度 | 超伝導ナノアプリケーションによる新奇物性と応用 | 石田 武和 | 大阪府立大学大学院工学研究科 教授     | 大阪府立大学大学院工学研究科 教授                 | 大阪府立大学大学院工学研究科 教授  |
| 2002年度 | 新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築    | 小林 速男 | 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所 教授  | 日本大学文理学部 客員教授                     | 大学共同利用機関法人自然科学研究機構分子科学研究所 名誉教授<br>日本大学文理学部 客員教授          |
| 2002年度 | 新世代カーボンナノチューブの創製、評価と応用  | 篠原 久典 | 名古屋大学大学院理学研究科 教授      | 名古屋大学大学院理学研究科 教授                  | 名古屋大学大学院理学研究科 教授   |
| 2002年度 | 精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構築    | 田中 一義 | 京都大学大学院工学研究科 教授       | 京都大学大学院工学研究科 教授                   | 京都大学大学院工学研究科 分子工学専攻 量子機能化学講座 教授                          |
| 2002年度 | 次世代光磁気材料を指向したナノデザイン制御   | 中嶋 敦  | 慶應義塾大学理工学部 教授         | 慶應義塾大学理工学部 教授                     | 慶應義塾大学理工学部 教授  |
| 2002年度 | 相関電子コヒーレンス制御            | 永長 直人 | 東京大学大学院工学系研究科 教授      | 東京大学大学院工学系研究科 教授                  | 東京大学大学院工学系研究科 教授   |
| 2002年度 | 量子スピン系ナノ分子磁石の創製         | 山下 正廣 | 東京都立大学大学院理学研究科 教授     | 東北大学大学院 理学研究科 教授                  | 東北大学大学院 理学研究科 教授   |
| 2004年度 | 単一分子伝導・接合シミュレーション       | 浅井 美博 | 独立行政法人産業技術総合研究所 グループ長 | 独立行政法人産業技術総合研究所 計算科学研究部門 グループリーダー | 独立行政法人産業技術総合研究所 ナノシステム研究部門 副研究部門長兼 分子シミュレーショングループ研究グループ長 |
| 2004年度 | 電子内部自由度制御型ナノデバイス創製原理の構築 | 前川 禎通 | 東北大学金属材料研究所 教授        | 東北大学金属材料研究所 教授                    | 東北大学金属材料研究所 教授   |

## 1.2 研究領域終了後の進展と波及効果

### 1.2.1 研究成果の発展状況や活用状況

本研究領域では「バルクとは異なるナノ構造体において、微細な構造・組織等を制御することにより、高度情報処理・通信の実現に向けたこれまでにない特徴的な物性・高性能・新機能を有する材料等の創製や、その利用を図る」ことを戦略目標とした。

この戦略目標に基づき、ナノ粒子やクラスター原子・分子、分子性物質等、無機物質・有機物質さらにそのハイブリッド系などの「既にバルクとして存在している物質のナノ化」、およびカーボンナノチューブ等の「新機能材料の創製やナノデバイス・システムへの利用」を目指す研究が行われた。

①「既にバルクとして存在している物質のナノ化」については、ナノ構造体の物性理論、ナノ構造体の物性解明、新規ナノ構造体の創製に大きな進展が見られた。

ナノ構造体の物性理論については、永長直人による「有機3角格子系におけるスピン液体」「3次元スピン液体」「トポロジカル・カレントの理論（スピンホール効果の理論、スピンカレントによる電気磁気効果の理論）」など、量子スピン系のトポロジカル秩序に関する汎用的でオリジナルな理論や、「トポロジカル絶縁体、トポロジカル超伝導体、スキルミオンのデバイス化への理論的なバックグラウンド」が構築された。

ナノ構造体の物性解明については、中嶋敦による「ナノクラスター物質の物性解明」や「ソフトランディング法を用いた表面デザイン法の確立」、山下正廣による「低次元化合物の磁化ダイナミクスと量子現象の制御」や「単分子量子磁石の近藤ピークをメモリとする単分子メモリ可能性の実証」、浅井美博による「ナノ構造材料の伝導特性」「分子表面吸着」など電気伝導に伴う発熱や伝導・拡散の解明、前川禎通による「強相関エレクトロニクス・スピントロニクスの原理」の解明や「スピン起電力に関するスピンゼーベック効果」の発見、などの新たな成果が得られた。

新規ナノ構造体の創製については、小林速男による「分子性稀薄合金の合成やポーラス強誘電体の発見」、中嶋敦による「多くのナノクラスター物質の構築」などの新たな成果が得られた。

②「新機能材料の創製やナノデバイス・システムへの利用」については、カーボンナノチューブ、ナノ電子デバイス、およびナノ電子デバイスに不可欠なパーツの開発や電極技術開発に大きな進展が見られた。

カーボンナノチューブについては、篠原久典による「水溶性の付与の実現」「高純度半導体カーボンナノチューブの製法の開発、分離・精製法開発」「半導体カーボンナノチューブを用いた TFT」「金属内包フラーレン・ピーポッドを使用したナノワイヤ」「金属内包フラーレンのバイオメディカルへの応用」などの新たな成果が得られた。ナノ電子デバイスについては、石田武和による「 $MgB_2$  中性子検出器のバラツキのない検出素子の開発や2次元イメージ測定」、前川禎通による「スピン起電力を用いた磁気検出」などの新たな成果が得られた。ナノ電子デバイスに不可欠なパーツの開発や電極技術開発については、田中一義による「分子ワイヤ・機能素子などの主要パーツの開発、ナノギャップ電極などのデバイ

ス化に必要な技術開発」、浅井美博による「STM 超伝導接合を作製する基盤技術の構築」などの新たな成果が得られた。

③上記の研究を通じて、測定技術やシミュレーション技術に大きな進展が見られた。

測定技術については、田中一義による「単一分子のスピンの依存電気伝導度測定法や磁気抵抗効果測定法」、中嶋敦による「分光測定法」、山下正廣による「分子性化合物の熱容量測定法」「磁性のガス吸着効果測定法」などの新たな成果が得られた。シミュレーション技術については、石田武和による「電子状態の把握の理論計算シミュレーション」、浅井美博による「シミュレーションを用いた表面や界面の構造や特性解明」、前川禎通による「電子相関を取り入れた量子モンテカルロ法」などの新たな成果が得られた。

## 1.2.2 研究成果の科学技術的および社会・経済的な波及効果

### (1) 科学技術の進歩への貢献

①「既にバルクとして存在している物質のナノ化」については、前項①記載の成果が新機能材料やナノデバイス創製に繋がった。

ナノ構造体の物性理論については、永長直人の「量子スピン系のトポロジカル秩序に関する理論構築」などにより、電子素子のスピンを情報処理に応用する基礎が固められた。トポロジカル絶縁体、トポロジカル超伝導体、スキルミオンなどの基礎的な理論、これらの物質を用いた小電流によるメモリスイッチングの可能性に関する理論、スピンの動きの中で粒子と波の両方をつくることのできるシミュレーション技術などを構築し、スピントロニクスに関する大きな成果を挙げた。これらの成果に基づき、永長直人は歴史あるソルベー会議への招待、英国ロイヤルソサエティでの招待講演を行うなど、国際的にも高い評価を得ている。

ナノ構造体の物性解明については、中嶋敦により新規ナノスケール物質の特異性を活かした表面デザイン法が確立され、また浅井美博による電気伝導に伴う発熱や伝導・拡散の解明により電極・分子界面接合状態や散乱・散逸過程を制御する技術が進展するなど、ナノデバイス化に不可欠な表面・界面技術の基礎が築かれた。また、山下正廣による単分子量子磁石の物性・機能性の外場（光、圧力、温度など）制御による単分子メモリ可能性の実証は、単分子量子磁石による磁気記憶媒体の究極の小型化の可能性を示唆した。さらに、前川禎通のスピンの起電力に関するスピントロニクス効果の発見により、スピンの生成やスピンの起電力の活用に関する研究が進展し、スピンの起電力を用いた磁気検出などのナノデバイス創製に繋がるデバイス基本技術を実証した。これらに関する論文は引用回数が 100 回を超える論文が多くあるなど、高い評価を得た。

新規ナノ構造体の創製については、小林速男の分子性稀薄合金の合成、ポーラス強誘電体の発見により、単一分子性導体や分子集合体のナノスペース配線材料への応用、磁性や伝導の結合や磁性と誘電性の結合など複合機能化への基礎が築かれた。また、中嶋敦による有機金属磁性クラスター、超原子クラスター、巨大分子クラスターの構築により多くのナノクラスター物質の創製の基礎が築かれた。

②「新機能材料の創製やナノデバイス・システムへの利用」については、前項①記載の成果が、素材や技術の具体的な活用化への基礎固めに繋がった。

カーボンナノチューブについては、篠原久典により、水溶性の付与など電子デバイスや生体系に応用する場合に不可欠となる素材としての機能が開発されるとともに、半導体カーボンナノチューブシートを使用した TFT、金属内包フラーレン・ピーポッドを使用したナノワイヤなど、次世代高性能ナノデバイス用素材としての基礎が固められた。半導体カーボンナノチューブシートを使用した TFT を活用し、JST の国際科学技術共同研究推進事業 (SICORP) において、日本と EU の共同プロジェクト研究領域「希少元素代替材料」の「単層カーボンナノチューブ薄膜によるインジウム代替」で、デバイスに載せるレベルのトランジスタをつくる計画が進められている。

ナノ電子デバイスについては、石田武和による  $MgB_2$  中性子検出器のバラツキのない検出素子や 2 次元イメージ測定は、大強度パルス中性子源の研究において求められる高感度高速応答性を満たす検出測定技術として活用される可能性が高いと考えられている。また、前川禎通によるスピン起電力を用いた磁気検出技術は、超伝導量子干渉計 (SQUID) をはるかに凌駕する高感度磁気センサ、強磁性体の磁壁の運動に関する高精度な測定など、高感度高精度磁気測定に応用される可能性が高いと考えられている。

ナノ電子デバイスに不可欠なパーツの開発や電極技術開発については、田中一義による分子ワイヤ・機能素子などの主要パーツやナノギャップ電極の開発は、ナノ構造体のデバイス化に不可欠な技術の基礎を築いた。また、浅井美博によるバルク系と異なるナノ系の界面や表面の構造や特性解明は、ナノ界面を介したキャリア注入問題やスピン伝導へのシミュレーションの適用を含め、ナノエレクトロニクス of デバイス開発に活用される可能性が高いと考えられている。

③測定技術やシミュレーション技術については、前項①記載の成果がナノ構造体の原理解明やデバイス開発に活用される可能性が高いと考えられている。

測定技術については、中嶋敦によるケルビンプローブ顕微鏡による素子構造観察、マルチプレックス和周波分光法・四次ラマン分光法・マイクロスポット光電子分光法による界面観察など、山下正廣による分子性化合物の微少結晶を対象に磁場・電場・圧力など外的パラメータを能動的に制御した熱容量測定、磁性のガス吸着効果測定など、田中一義による単一分子のスピン依存電気伝導度測定法、磁気抵抗効果測定法や SPM 技術を用いるナノスケール電子物性評価技術は、多くの物質創製、デバイス開発に活用される可能性が高いと考えられている。シミュレーション技術については、石田武和による「電子状態の把握の理論計算シミュレーション」は高いパフォーマンスが注目され、ライブラリ化したことにより他のアプリケーションでも活用されている。浅井美博によるスピン伝導シミュレーションはナノデバイス開発に活用される可能性が高いと考えられている。前川禎通による電子相関を取り入れた量子モンテカルロ法は世界最高性能を有し、今後スピントロニクス原理解明やデバイス開発に活用される可能性が高いと考えられている。

## (2) 社会・経済的波及効果

①「既にバルクとして存在している物質のナノ化」については、従来の限界を超える高集積素子の材料、多方面の用途に活用出来る材料、複合機能を持った材料など、エレクトロニクスデバイスの機能が飛躍的に向上させる可能性が高まる成果があった。

電子スピンを応用した素子は、超高速トランジスタや超高集積メモリとして活用することにより、現在の半導体技術の限界を突破する可能性が期待されている。永長直人による「次世代半導体素子の実現につながる物理現象の解明」が進み、電子素子のスピンを情報処理に応用できることが示唆された。これらはデバイスとしての働きに直接関わるような問題であり、デバイス化への理論的なバックグラウンドとなっている。スピントロニクスでは、デバイスの発熱を抑える（消費電力を抑える）ことが重要な課題であるが、多くの成果は、発熱が大幅に少ない省電力デバイスの実現に、大きく貢献すると期待されている。

また、前川禎通による「スピンホール効果」を用いた高感度磁気センサ、磁壁運動によるスピン起電力の安定化と素子の微細化などの成果に基づき、磁気センサや磁気読み取りヘッド、磁気ランダムアクセスメモリ、省エネルギー電子情報デバイス、ナノスケールのモータや発電機、ナノスピン電池などへの用途開発が促進されると考えられている。

単分子量子磁石は究極の高密度記憶媒体として注目されている。山下正廣による単分子量子磁石の物性・機能性の外場（光、圧力、温度など）による制御などの成果は、実装密度を飛躍的に向上できる単分子メモリの実現の可能性を示唆している。

ナノクラスターは、触媒・電子デバイス・磁気デバイス太陽電池などへの応用が期待されている。中嶋敦による「ソフトランディング法」は、ナノ構造体を予め機能性クラスターとして創成し、その非破壊、選択蒸着によって基板表面を修飾可能とする新たな機能表面の創成法に位置づけられると考えられている。

また小林速男による単一分子性物質開発の成果は、ナノスペース配線や有機デバイス配線など、新たなナノ構造材料としての様々な可能性が期待されている。分子集合体強磁性強誘電体開発などの成果は、ナノデバイスで求められる磁性・伝導・誘電性・光物性などの複合機能化への発展に活用されると考えられている。

②「新機能材料の創製やナノデバイス・システムへの利用」については、大幅な製造コストダウンや省エネルギーも期待されるカーボンナノチューブ製造方法や、ナノ構造体をデバイス化するための配線材料や電極、表面処理の研究が進展し、一部では既に活用が始まった。

カーボンナノチューブは、シリコンの性能を上回る電子デバイス用素材として、次世代高性能電子デバイス用素材の有力な候補になっている。篠原久典による素材としての性能研究とその製造方法の研究の成果に基づき、既にタッチパネルの透明電極などで実用化が始まり、また TFT としてもフレキシブルデバイスなどへ応用できる可能性が高いと考えられている。これらの成果は「希少元素代替材料」としても、大きく期待されている。金属内包フラーレンは、金属ナノワイヤなどのエレクトロニクス分野だけでなく、バイオメディカル分野への応用が進んでおり、Gd 内包フラーレンの MRI 造影剤と GdNCT（中性子捕捉療法：Gd Neutron Capture Therapy）への応用が進められている。

MgB<sub>2</sub> は、テラヘルツ帯における高感度検出器などの応用が期待されている。石田武和による MgB<sub>2</sub> をセンサとして用いた中性子検出器は、J-PARC などだけでなく物質・生命・医療分野でも、中性子散乱による高温超伝導体の機能解明、生物タンパク質の水和構造と機能発現、高分子の高次構造解析などに活用される可能性が高いと考えられている。

ナノ構造体をデバイス化するためには、配線材料や電極、表面処理も重要な課題である。

田中一義によるナノギャップ電極の歩留まりの良い製作方法は、10nm スケールの論理素子やメモリにも応用できる可能性が高く、低コスト・高効率・高性能なナノ電子デバイスに活用できると考えられている。

浅井美博による単一分子系伝導理論構築や測定技術開発やシミュレーションを用いた表面や界面の構造や特性解明は、バルク材料にはないナノ材料ならではの特性を活かしたナノデバイス開発に活用される可能性が高いと考えられている。

## 第 2 章 追跡調査

### 2.1 追跡調査について

#### 2.1.1 調査の目的

追跡調査は、本研究領域終了から一定期間を経過した後、副次的効果を含めて研究成果の発展状況や活用状況を明らかにし、科学技術振興機構（JST）の事業および事業運営の改善に資するために行うもので、本研究領域終了後の研究代表者の研究課題の発展状況等を、JST 提供資料「平成 21 年度 戦略的創造研究推進事業（ナノテクバーチャルラボ）に係る成果論文展開調査」も含めて調査した。

#### 2.1.2 調査の対象

本追跡調査は CREST 研究領域「高度情報処理・通信の実現に向けたナノ構造体材料の制御と利用（2002～2007 年度）」の研究代表者全員を対象とする。表 2-1 に調査対象と調査対象期間を示す。

表 2-1 調査対象と調査対象期間

| 採択年度    | 研究領域期間                 | 研究領域終了後<br>調査対象期間     | 研究課題数 |
|---------|------------------------|-----------------------|-------|
| 2002 年度 | 2002 年 11 月～2008 年 3 月 | 2008 年 4 月～2012 年 9 月 | 7     |
| 2004 年度 | 2004 年 10 月～2008 年 3 月 | 2008 年 4 月～2012 年 9 月 | 2     |

#### 2.1.3 調査の方法

##### (1) 研究助成金

本研究領域終了以降に、研究代表者が代表もしくはそれに相当する立場（総括研究者、プロジェクトリーダー等）で獲得した外部研究資金を調査した。

対象となる外部研究資金と調査方法は以下の通りである。

##### ① 科研費

KAKEN 科学研究費助成事業データベース (<http://kaken.nii.ac.jp/>) から、研究代表者が代表となっている研究課題を検索し、1 千万円/件以上のものを抽出した。

##### ② JST 事業

JST ホームページ (<http://www.jst.go.jp/>) のサイト内検索で研究代表者の情報を検索し、本研究領域終了以降に研究代表者が代表となって採択された事業もしくはプロジェクト（研究総括あるいは領域総括としての関与は含まない）を抽出した。

##### ③ NEDO プロジェクト

NEDO ホームページ (<http://www.nedo.go.jp/>) のサイト内検索、および成果報告書データベース (<https://app5.infoc.nedo.go.jp/disclosure/Login> 利用には ID とパスワード

ドが必要) から、研究代表者の情報を検索し、本研究領域終了以降に代表者、もしくはプロジェクトリーダー等として実施しているプロジェクトの有無を確認した。

#### ④最先端・次世代研究開発支援プログラム

最先端研究開発支援プログラム (FIRST プログラム) のホームページ (<http://first-pg.jp/about-us/about-30.html>) および最先端・次世代研究開発支援プログラムのホームページ (<http://www.jsps.go.jp/j-jisedai/life.html>) から、研究代表者の採択実績を確認した。

#### (2) 論文

本研究領域期間中および本研究領域終了以降の研究代表者の発表論文について、Scopus (Elsevier) の名寄せ機能を用いて検索を行った。なお、終了以降の論文のうち、著者名だけからは研究代表者の論文と特定できない場合には、抄録を確認し、所属機関の情報や内容から絞り込みを行った。

次に、本研究領域期間中および本研究領域終了以降の論文数を求めた。本研究領域終了以降の論文については Article と Review に絞り込み、さらに研究代表者が筆頭著者 (1st Author) もしくは責任著者 (Last Author) となっている論文 (以下「責任著者論文」) の数を求めた。

#### (3) 特許

本研究領域期間中出願特許の成立および海外出願の状況と、本研究領域終了以降の国内・海外出願特許について調査した。国内特許の出願・成立状況の検索・確認には、国内特許公報 ATMS を、海外 (国際) 出願・成立状況の検索・確認には、欧州特許庁の [esp@cenet](mailto:esp@cenet) を用いた。

本研究領域期間中出願特許については、まず国内出願特許の成立状況を国内特許公報 ATMS で確認した。次に、その出願を優先権とする国内・海外 (国際) 出願と成立状況を [esp@cenet](mailto:esp@cenet) で確認した。

本研究領域終了以降の出願特許については、研究代表者が発明者に含まれる国内出願特許を検索し、成立状況を確認した。海外 (国際) 出願と成立状況については、本研究領域期間中出願特許の確認方法に準じ、[esp@cenet](mailto:esp@cenet) を用いて行った。



## 2.2 アウトプット概要

### 2.2.1 研究助成金

研究の展開を大枠で把握するために、表 2-2 に大型研究助成金の取得状況を纏めて示した。研究代表者のほとんどは本研究領域期間中あるいは終了後、文部科学省の科研費特定領域研究、学術創成研究費、基盤研究 (A) (B) (S)、JST の CREST や ERATO の研究補助金を得て、研究をさらに展開していることが窺える。

本領域で全体では、研究代表者が獲得した研究助成金は 21 件 (科研費 17 件、JST/ERATO 1 件、JST/CREST 2 件、NEDO 1 件) であった。このほか共同研究者や後継者による研究助成金獲得も多くあった。

#### (1) 超伝導ナノファブリケーションによる新奇物性と応用 (石田武和)

研究代表者が 2 件 (そのほか 1 千万円以下が 1 件) の科研費を獲得したほか、共同研究者が CREST 研究領域「マルチスケール・マルチフィジックス現象の総合シミュレーション」における研究課題「超伝導新奇応用のためのマルチスケール・マルチフィジックスシミュレーションの基盤構築」(代表者 町田昌彦) (2006~2011 年度) を獲得し、研究を継続・発展させた。

#### (2) 新奇な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築 (小林速男)

研究代表者が退官したため、後継者や共同研究者が私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 研究拠点を形成する研究「構造制御および電子制御に基づく新物質の開発」(代表者: 小林昭子) (2009~2013 年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「分子軌道設計による新規電子相の開拓」(代表者 小林昭子) (2008~2012 年度)、科研費基盤研究(S)「分子性導体における極限  $n$  電子物性」(代表者 加藤礼三) (2010~2014 年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「新しい電子機能を目指した分子間相互作用の制御」(代表者: 森初果) (2008~2012 年度) などを獲得し、研究を継続・発展させた。

#### (3) 新世代カーボンナノチューブの創製、評価と応用 (篠原久典)

研究代表者が 3 件の科研費を獲得したほか、NEDO「低炭素社会を実現する超軽量・高強度革新的融合材料プロジェクト」に参加している。共同研究者が科研費基盤研究(A)「カーボンナノチューブにおける高温超伝導の研究」(代表者: 春山純志) (2006-2008 年度)、科研費基盤研究(A)「カーボンナノチューブの特異な光物性の開拓」(代表者: 斎藤理一郎) (2008-2012 年度) を獲得し、研究を継続・発展させた。

#### (4) 精密分子設計に基づく電子デバイス構築 (田中一義)

研究代表者が、3 件の科研費を獲得した。また共同研究者が、科研費特定領域研究「単一分子伝導性評価のためのアダマンタン分子三脚・分子ワイヤ連結系の創製」(代表者: 北川敏一) (2008~2009 年度)、科研費基盤研究(B)「単電子/正孔トンネルデバイス回路の単一分子内集積化のための分子開発」(代表者: 田中彰治) (2010~2012 年度)、科研費挑戦的萌芽研究「単一分子のスピンの依存電気伝導度計測」(代表者: 夢田博一) (2009~2010

年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「拡張 $\pi$ 電子共役系の創製に基づく高次 $\pi$ 空間の機能とエレクトロニクス応用」(代表者:安蘇芳雄)(2008~2012年度)、2009年度科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「ベンゼン渡環拡張ポルフィリン類の合成とその $\pi$ 電子の挙動」(代表者:宇野英満)(2009~2010年度)など多くの科研費を獲得し、研究を継続・発展させた。

#### (5) 次世代光磁気材料を指向したナノデザイン制御 (中嶋敦)

研究代表者が1件(そのほか1千万円以下が1件)の科研費を獲得したほか、ERATO「中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクト」(2009年度)が採択され、研究を継続・発展させた。

#### (6) 相関電子コヒーレンス制御 (永長直人)

研究代表者が4件の科研費を獲得したほか、共同研究者が科研費基盤研究(A)「スピン揺らぎと電荷揺らぎが絡み合う新しい電子相の開拓」(代表者:鹿野田一司)(2008~2010年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「分子配列自由度を利用した新規電子相の開拓」(代表者:鹿野田一司)(2008~2012年度)などを獲得し、研究を継続・発展させた。

#### (7) 量子スピン系ナノ分子磁石の創製 (山下正廣)

研究代表者が2件の科研費を獲得したほか、CREST 研究領域「新機能創出を目指した分子技術の構築」における研究課題「分子技術による単分子量量子磁石を用いた量子分子スピントロニクスの創成」(2012~2017年度)が採択され、研究を継続・発展させた。

#### (8) 単一分子伝導・接合シミュレーション (浅井美博)

研究代表者の研究助成金の獲得はないが(1千万円以下の科研費が1件)、共同研究者が科研費若手研究(A)「ナノコンタクトの量子輸送シミュレーション」(代表者:小林伸彦)(2007~2010年度)、科研費特定領域研究「新型多機能ナノチューブデバイスのデザイン」(代表者:安食博志、共同研究者:森川忠良)(2007~2011年度)、科研費基盤研究(S)「プローブ顕微鏡を用いた単分子スペクトロスコーピー」(代表者:川合眞紀)(2009~2013年度)などを獲得し研究を継続・発展させた。

#### (9) 電子内部自由度制御型ナノデバイス創製原理の構築 (前川禎通)

研究代表者が2件の科研費を獲得したほか、CREST 研究領域「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」における研究課題「数値シミュレーションによる新材料・新機能の開発」(2008~2013年度)が採択され、研究を継続・発展させた。

表 2-2 研究代表者の研究助成金獲得状況

| A. 助成金リスト |       |  |   |      |          | 年度 |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 金額 |       |
|-----------|-------|--|---|------|----------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|-------|
| 採択年度      | 研究代表者 | 研究費名称  | 研究テーマ名                                  | 開始年度 | 終了(予定)年度 | 00 | 01 | 02 | 03 | 04 | 05 | 06 | 07 | 08 | 09 | 10 | 11 | 12 | (百万円) |
| 2002      | 石田 武和 | 科研費 基盤研究(A)                                  | 微細加工超伝導検出器アレーによる中性子イメージング               | 2007 | 2010     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 47.6  |
|           |       | 科研費 基盤研究(S)                                  | 百万画素サブミクロン分解能中性子ラジオグラフィのための固体超伝導検出器システム | 2011 | 2015     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 104.7 |
| 2002      | 小林 速男 | プロジェクト終了以降データなし                              |   |      |          |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |
| 2002      | 篠原 久典 | 科研費 特定領域研究                                   | 新奇カーボンナノチューブハイブリッドの合成と評価                | 2007 | 2011     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 90.7  |
|           |       | 科研費 基盤研究(A)                                  | 糖およびDNAとカーボンナノチューブのハイブリッド物質の創製と評価       | 2007 | 2009     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 45.2  |
|           |       | NEDO 低炭素社会を実現する超軽量・高強度革新的融合材料プロジェクト          |   | 2010 | 2014     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |
|           |       | 科研費 基盤研究(S)                                  | 原子ナノワイヤー内包ナノチューブの創製と物性探索                | 2010 | 2014     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 185.1 |
| 2002      | 田中 一義 | 科研費 基盤研究(B)                                  | スピン偏極電流実現のための大環状芳香族アミン分子ワイヤーの設計と開発      | 2008 | 2010     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 19.0  |
|           |       | 科研費 基盤研究(B)                                  | 発光およびスピン伝導を実現する単一分子デバイスの創成戦略の確立         | 2012 | 2014     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 10.0  |
|           |       | 科研費 新学術領域研究(研究領域提案型)                         | 元素ブロック高分子材料の分子設計と電子物性の探索                | 2012 | 2016     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 11.4  |
| 2002      | 中嶋 敦  | 科研費 基盤研究(A)                                  | 光導波路分光法による担持有機金属ナノクラスターの光物性の解明          | 2007 | 2010     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 49.7  |
|           |       | JST ERATO「中嶋ナノクラスター集積制御」                     | 異分野融合による自然光エネルギー変換材料及び利用基盤技術の創出         | 2009 | 2014     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |
| 2002      | 永長 直人 | 科研費 特定領域研究                                   | 光・電子スピン結合の理論                            | 2007 | 2010     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 11.8  |
|           |       | 科研費 基盤研究(A)                                  | 相関電子系におけるトポロジと量子ダイナミクスの理論的研究            | 2009 | 2011     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 38.2  |
|           |       | 科研費 基盤研究(A)                                  | 磁性体におけるトポロジカル現象の理論設計学                   | 2012 | 2015     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 15.0  |
|           |       | 科研費 基盤研究(S)                                  | 磁性体における創発電磁気学の創成                        | 2012 | 2016     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 43.7  |
| 2002      | 山下 正廣 | 科研費 基盤研究(A)                                  | 強相関電子系金属錯体のナノ・ヘテロ界面における新奇非線形現象の創成とデバイス化 | 2008 | 2008     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 26.3  |
|           |       | 科研費 基盤研究(S)                                  | 超常磁性の外場応答スイッチ機構の創製                      | 2008 | 2012     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 213.7 |
|           |       | JST CREST「新機能創出を目指した分子技術の構築」                 | 分子技術による単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクス創成        | 2012 | 2017     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |
| 2004      | 浅井 美博 | プロジェクト終了以降1千万円以上の獲得実績なし                      |   |      |          |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |
| 2004      | 前川 禎通 | 科研費 特定領域研究                                   | 磁壁運動によるスピン流と超電力                         | 2007 | 2010     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 13.4  |
|           |       | 科研費 基盤研究(A)                                  | 遷移金属酸化物の電子相制御                           | 2007 | 2010     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | 38.4  |
|           |       | JST CREST「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」 | 数値シミュレーションによる新材料・新機能の開発                 | 2008 | 2013     |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |       |

## 2.2.2 論文

原著論文発表数の推移は、研究者の研究活動状況を示す最も的確かつ重要な指標の一つであると考えられるため、表 2-3 に、各研究代表者別に本研究領域開始時から現在までの原著論文数を期間等で分類して示した。表中、本研究領域期間中の論文数を①に、うち研究代表者の論文数を②に、本研究領域研究終了後の研究代表者の論文数を③に、うち研究代表者が責任著者である論文数を④に示した。

本研究領域期間中の全論文数は、終了報告書に記載のある論文のうち、2009 年に行ったナノテクバーチャルラボ (NTVL) 成果論文展開調査で、データベース (使用データベースは Web of science) に収録のあるものをカウントした結果、982 報であり、うち研究代表者の論文数②は 433 報である。本研究領域終了後の研究代表者の論文数③は 475 報であり、②と③を比較すると、研究期間終了後の論文数が期間中の論文数より 42 報も増加 (率にして 110%) しており、本研究領域終了後も研究が活発に推進されたと推測される。

各研究代表者別に比較すると、本研究領域期間中の論文数②は篠原久典が 84 報と最も多く、石田武和 68 報、前川禎通 64 報、小林速男 59 報、永長直人 53 報がそれに次いでいた。本研究領域終了後の論文数③について見てみると、永長直人と前川禎通が 83 報と最も多く、篠原久典 82 報、山下正廣 75 報の順であった。また、9 人の研究代表者の内 5 人 (山下正廣、永長直人、田中一義、前川禎通、田中一義、浅井美博) は研究期間中に比べ研究期間終了後の論文数が増加している。

本研究領域終了後の論文も「Science」や「Nature」「Nature Chemistry」「Nature Communications」など著名誌にも多く掲載されたほか、論文引用回数が 100 回を超える論文も多くあった。特に 2008 年に「Nature」に掲載された論文 (著者: 前川禎通) は 187 回、2010 年に「Reviews of Modern Physics」に掲載された論文 (著者: 永長直人) は 155 回引用され、また 2007 年に「Inorganic Chemistry」に掲載された論文 (著者: 山下正廣) は 110 回引用され同誌四半期最多アクセス論文にランクインするなど、本領域を国際的に牽引する研究成果として高い評価を得た。

また、篠原久典は 2012 年度応用物理学会解説論文賞を受賞した。

表 2-3 研究者の論文（原著論文）数

| 採択年度    | 研究課題                     | 研究代表者 | ①<br>本研究領域<br>期間中の論<br>文数 | ②<br>①のうち<br>研究代表<br>者の論文<br>数 | ③<br>本研究領<br>域終了以<br>降の論文<br>数 | ④<br>③のうち<br>責任著者<br>論文数 |
|---------|--------------------------|-------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------|
| 2002 年度 | 超伝導ナノファブリケーションによる新奇物性と応用 | 石田 武和 | 99                        | 68                             | 28                             | 22                       |
|         | 新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築     | 小林 速男 | 145                       | 59                             | 38                             | 27                       |
|         | 新世代カーボンナノチューブの創製、評価と応用   | 篠原 久典 | 180                       | 84                             | 82                             | 45                       |
|         | 精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構築     | 田中 一義 | 90                        | 22                             | 48                             | 18                       |
|         | 次世代光磁気材料を指向したナノデザイン制御    | 中嶋 敦  | 60                        | 36                             | 24                             | 24                       |
|         | 相関電子コヒーレンス制御             | 永長 直人 | 162                       | 53                             | 83                             | 55                       |
|         | 量子スピン系ナノ分子磁石の創製          | 山下 正廣 | 84                        | 42                             | 75                             | 34                       |
| 2004 年度 | 単一分子伝導・接合シミュレーション        | 浅井 美博 | 63                        | 5                              | 14                             | 10                       |
|         | 電子内部自由度制御型ナノデバイス創製原理の構築  | 前川 禎通 | 99                        | 64                             | 83                             | 52                       |
|         | 合計                       |       | 982                       | 433                            | 475                            | 287                      |

データ取得日

①、②は 2009 年 10 月（NTVL 成果論文展開調査）

③、④は 2012 年 9 月

### 2.2.3 特許

特許の出願件数ならびに登録件数は基礎研究から産業への貢献を分析する一つの指標であると考えられるため、本研究領域から研究代表者が発明人となり、出願し登録された特許を表 2-4 にまとめた。

また、表 2-5 に本研究領域期間中・終了後に成立した特許の詳細について記した。

全体として見ると、特許出願数は、本研究領域期間中が 24 件（国内出願数 21 件、国際出願数 3 件）であり、国際出願の比率は 13% である。本研究領域終了後の出願数は 10 件（国内出願数 8 件、国際出願数 2 件）であり、1 人あたり 1 件ないし 2 件の出願となっている。また特許登録数は、本研究領域研究期間中は 20 件（国内特許登録数 17 件、海外特許登録数 3 件）であり、登録割合は 85% と高く、大きな成果と考えられる。

各研究代表者の期間中および終了後の国内国際を合わせた出願件数と成立件数は下記の通りである。

石田武和は、7 件の特許出願を行い、6 件が登録されている。

小林速男は、1 件の特許出願を行い、登録はない。

篠原久典は、8 件の特許出願を行い、3 件が登録されている。

田中一義は、1 件の特許出願を行い、登録はない。

中嶋 敦は、4 件の特許出願を行い、3 件が登録されている。

永長直人は、4 件の特許出願を行い、2 件が登録されている。

山下正廣は、4 件の特許出願を行い、3 件が登録されている。

前川禎通は、5 件の特許出願を行い、2 件が登録されている。

表 2-4 本研究領域期間中・終了後の特許の出願と登録状況

| 採択年度   | 研究代表者 | 本研究領域期間中 |            |      |            | 本研究領域終了以降 |            |      |            |
|--------|-------|----------|------------|------|------------|-----------|------------|------|------------|
|        |       | 出願件数     |            | 登録件数 |            | 出願件数      |            | 登録件数 |            |
|        |       | 国内       | 海外<br>(国際) | 国内   | 海外<br>(国際) | 国内        | 海外<br>(国際) | 国内   | 海外<br>(国際) |
| 2002年度 | 石田 武和 | 4        | 1          | 4    | 3          | 2         | 0          | 0    | 0          |
|        | 小林 速男 | 1        | 0          | 0    | 0          | 0         | 0          | 0    | 0          |
|        | 篠原 久典 | 5        | 0          | 3    | 0          | 2         | 1          | 0    | 0          |
|        | 田中 一義 | 0        | 0          | 0    | 0          | 1         | 0          | 0    | 0          |
|        | 中嶋 敦  | 4        | 0          | 3    | 0          | 0         | 0          | 0    | 0          |
|        | 永長 直人 | 2        | 0          | 2    | 0          | 1         | 1          | 0    | 0          |
|        | 山下 正廣 | 3        | 0          | 3    | 0          | 1         | 0          | 0    | 0          |
| 2004年度 | 浅井 美博 | 0        | 0          | 0    | 0          | 0         | 0          | 0    | 0          |
|        | 前川 禎道 | 2        | 2          | 2    | 0          | 1         | 0          | 0    | 0          |
|        | 領域全体  | 21       | 3          | 17   | 3          | 8         | 2          | 0    | 0          |

データ取得日：2012年9月

表 2-5 本研究領域期間中および終了後の成立特許リスト

| 採択年度             | 研究代表者    | 期間      | 出願番号                  | 公開番号                  | 登録番号<br>(国内)                          | 国際公開番号         | 国際成立番号  | 発明の名称   | 出願人   | 発明者   |
|------------------|----------|---------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|----------------|---|---|---|---|
| 2002<br>年度<br>採択 | 石田<br>武和 | 期間<br>中 | 特願<br>2004-101<br>498 | 特開<br>2005-286<br>245 | 第<br>4811552<br>号<br>(2011/09<br>/02) | -              |   | 超伝導素子を用いた中性子検出装置<br>(出願時：超伝導素子、それを用いた中性子検出装置及び超伝導素子の製造方法) | 独立行政<br>法人科学<br>技術振興<br>機構、独<br>立行政法<br>人情報通<br>信研究機<br>構、大阪<br>府                         | 三木 茂人<br>石田 武和<br>王 鎮<br>島影 尚<br>四谷 任<br>佐藤 和郎          |
|                  |          |         | 特願<br>2005-307<br>141 | 特開<br>2007-114<br>104 | 第<br>4775632<br>号<br>(2011/07<br>/08) | -              |   | SQUID顕微鏡<br>による画像の解析<br>方法、及びSQUID顕微鏡による画像の解析システム         | 独立行政<br>法人科学<br>技術振興<br>機構、公<br>立大学法<br>人大阪府<br>立大学                                       | 林 正彦<br>海老澤<br>丕道<br>石田 武和                              |
|                  |          |         | 特願<br>2006-320<br>605 | 特開<br>2008-134<br>153 | 第<br>4919485<br>号<br>(2012/02<br>/10) | -              |   | 中性子検出装置及<br>びその使用方法                                       | 独立行政<br>法人科学<br>技術振興<br>機構、公<br>立大学法<br>人大阪府<br>立大学、<br>独立行政<br>法人日本<br>原子力研<br>究開発機<br>構 | 石田 武和<br>岡安 悟<br>片桐 政樹                                  |
|                  |          |         | 特願<br>2007-507<br>088 |                       | 第<br>4669996<br>号<br>(2011/01<br>/28) | W00609<br>5659 | US7767<br>965<br>(B2),<br>CN1011<br>71530(<br>B),<br>CA2600<br>414<br>(C) | 中中性子検出装置及<br>び中性子イメージ<br>ングセンサ                            | 独立行政<br>法人科学<br>技術振興<br>機構、大<br>阪府、公<br>立大学法<br>人大阪府<br>立大学                               | 佐藤 和郎<br>四谷 任<br>石田 武和<br>三木 茂人                         |
|                  | 篠原<br>久典 | 期間<br>中 | 特願<br>2005-001<br>490 | 特開<br>2006-188<br>389 | 第<br>4931168<br>号<br>(2012/02<br>/24) | -              |   | 高純度2層～5層<br>カーボンナノチュ<br>ーブの製造方法                           | 国立大学<br>法人名古<br>屋大学、<br>東レ株式<br>会社  | 篠原 久典<br>岸 直希<br>尾関 雄治<br>佐藤 謙一                         |
|                  |          |         | 特願<br>2005-092<br>409 | 特開<br>2006-273<br>622 | 第<br>4761346<br>号<br>(2011/06<br>/17) | -              |   | 2層カーボンナノ<br>チューブ含有組成<br>物                                 | 国立大学<br>法人名古<br>屋大学、<br>東レ株式<br>会社  | 篠原 久典<br>ラメッシ<br>ュ パラニ<br>サミイ<br>岸 直希<br>尾関 雄治<br>佐藤 謙一 |
|                  |          |         | 特願<br>2005-124<br>952 | 特開<br>2006-298<br>713 | 第<br>4849437<br>号<br>(2011/10<br>/28) | -              |   | 3層カーボンナノ<br>チューブの製造方<br>法および3層カー<br>ボンナノチューブ<br>含有組成物     | 国立大学<br>法人名古<br>屋大学、<br>東レ株式<br>会社  | 篠原 久典<br>ラメッシ<br>ュ パラニ<br>サミイ<br>尾関 雄治<br>佐藤 謙一         |



|      |     |                       |                       |                                       |   |  |   |   |  |
|------|-----|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------|---|--|---|---|--|
| 中嶋敦  | 期間中 | 特願<br>2003-311<br>408 | 特開<br>2005-077<br>362 | 第<br>3714671<br>号<br>(2005/09<br>/02) | - |  | 表面増強ラマン散<br>乱活性基板の作成<br>方法                  | 学校法人<br>慶應義塾  | 中嶋 敦<br>堀本 訓子<br>石川 延明   |
|      |     | 特願<br>2003-407<br>075 | 特開<br>2005-167<br>119 | 第<br>4528941<br>号<br>(2010/06<br>/18) | - |  | 一次元多層有機金<br>属錯体ナノ磁気素<br>子及び一次元多層<br>有機金属錯体  | 学校法人<br>慶應義塾  | 中嶋 敦<br>三井 正明<br>宮島 謙<br>井上健一<br>郎<br>土居 真吾<br>安藤 直人<br>岡田 英嗣<br>長岡 修平<br>マーク ニ<br>ッケルバ<br>イン<br>茅 幸二    |
|      |     | 特願<br>2005-149<br>157 | 特開<br>2006-328<br>433 | 第<br>4631095<br>号<br>(2010/11<br>/26) | - |  | 金属ナノ粒子の生<br>成方法                             | 学校法人<br>慶應義塾  | 中嶋 敦<br>許 勝憲   |
| 永長直人 | 期間中 | 特願<br>2003-185<br>848 | 特開<br>2005-019<br>894 | 第<br>4006595<br>号<br>(2007/09<br>/07) | - |  | 運動量空間におけ<br>る磁気単極子を用<br>いたホール素子             | 独立行政<br>法人産業<br>技術総合<br>研究所,<br>独立行政<br>法人科学<br>技術振興<br>機構  | 永長 直人<br>十倉 好紀<br>寺倉 清之<br>川崎 雅司<br>朝光 敦<br>方 忠<br>高橋 圭<br>山田 浩之<br>小笠原 剛<br>マシユ<br>ー・ローラ<br>ンド<br>金子 良夫 |
|      |     | 特願<br>2005-219<br>891 | 特開<br>2007-034<br>093 | 第<br>4576629<br>号<br>(2010/09<br>/03) | - |  | 光学装置  | 独立行政<br>法人科学<br>技術振興<br>機構, 独<br>立行政法<br>人産業技<br>術総合研<br>究所 | 十倉 好紀<br>有馬 孝尚<br>永長 直人<br>貴田 徳明<br>澤田 桂<br>金子 良夫  |
| 山下正廣 | 期間中 | 特願<br>2004-050<br>964 | 特開<br>2005-238<br>380 | 第<br>4636466<br>号<br>(2010/12<br>/03) | - |  | 基板に分子を固定<br>する方法                            | ヴィジ<br>ョンア<br>ーツ<br>株式会<br>社,<br>独立行政<br>法人科学<br>技術振興<br>機構 | 高見 知秀<br>山下 正廣<br>杉浦 健一<br>高石 慎也   |
|      |     | 特願<br>2004-265<br>394 | 特開<br>2006-076<br>972 | 第<br>4842528<br>号<br>(2011/10<br>/14) | - |  | マルチセンサー                                     | 独立行政<br>法人科学<br>技術振興<br>機構                                  | 山下 正廣<br>岡本 博<br>高石 慎也<br>岸田 英夫<br>松崎 弘幸   |
|      |     | 特願<br>2006-082<br>966 | 特開<br>2007-256<br>775 | 第<br>4930685<br>号<br>(2012/02<br>/24) | - |  | 一次元モット絶縁<br>体、一次元モット絶<br>縁体薄膜及びそれ<br>らの製造方法 | 独立行政<br>法人科学<br>技術振興<br>機構                                  | 山下 正廣<br>岡本 博<br>大津 英揮<br>松崎 弘幸<br>田尾 祥一<br>宮越 達三<br>高石 慎也   |

|                  |                  |             |                       |                                       |                          |  |                            |  |
|------------------|------------------|-------------|-----------------------|---------------------------------------|--------------------------|--|----------------------------|--|
| 2004<br>年度<br>採択 | 前<br>川<br>禎<br>通 | 期<br>間<br>中 | 特願<br>2007-529<br>267 | 第<br>4962889<br>号<br>(2012/04<br>/06) | W02007<br>015474<br>(A1) | 磁気メモリ(優先権<br>主張 特願<br>2005-342933)                               | 独立行政<br>法人科学<br>技術振興<br>機構 | バーンズ,<br>スチュワ<br>ート・イー<br>前川 禎通<br>家田 淳一 |
|                  |                  |             | 特願<br>2007-529<br>268 | 第<br>4817148<br>号<br>(2011/09<br>/09) | W02007<br>015475<br>(A1) | ナノ構造体を有す<br>る磁気及び電気エ<br>ネルギーの相互変<br>換素子(優先権主張<br>特願 2005-224774) | 独立行政<br>法人科学<br>技術振興<br>機構 | バーンズ,<br>スチュワ<br>ート・イー<br>前川 禎通<br>家田 淳一 |

## 2.3 アウトカム

### 2.3.1 科学技術的アウトカム

#### (1) 受賞

本研究領域終了後、数名の研究代表者は研究成果が評価され、表 2-6 に示すような賞を受賞している。本研究領域の研究者は日本化学会だけでなく日本応用物理学会へも貢献していることが窺える。前川禎通はこの分野で国際的に最も権威ある「IUPAP (国際純粋・応用物理連合) Magnetism Award and Neel Medal」を受賞しており、国際的にも高く評価された。

また、共同研究者も 1 名 (川合眞紀) が日本化学会賞を、1 名 (加藤礼三) が日本化学会学術賞を、1 名 (町田昌彦) が日本応用数学会業績賞を受賞するなど、本領域研究に携わる研究者の業績は高く評価された。

表 2-6 本研究領域終了後の研究代表者受賞リスト

| 受賞者   | 賞の名称                                   | 受賞年  |
|-------|--|------|
| 石田 武和 | 平成 20 年度 大阪府立大学 学長表彰                   | 2008 |
| 石田 武和 | 平成 24 年度 第 2 回信貴賞                      | 2012 |
| 篠原 久典 | 第 62 回 (平成 21 年度) 日本化学会賞               | 2010 |
| 篠原 久典 | 第 64 回 (平成 23 年度) 中日文化賞                | 2011 |
| 篠原 久典 | 第 34 回 (2012 年度) 応用物理学会論文賞 応用物理学会解説論文賞 | 2012 |
| 篠原 久典 | 中華民国國家科學委員會「化學研究推動中心レクチャーシップ」          | 2012 |
| 永長 直人 | Benjamin Lee Professorship             | 2012 |
| 中嶋 敦  | 日本化学会学術賞 (第 26 回)                      | 2008 |
| 浅井 美博 | 平成 23 年度科研費審査委員表彰 (日本学術振興会)            | 2011 |
| 前川 禎通 | IUPAP Magnetism Award and Neel Medal   | 2012 |

#### (2) 共同研究・連携

永長直人は、FIRST の「強相関量子科学」(中心研究者: 十倉好紀) (2009~2013 年度) におけるサブテーマ「エネルギー非散逸性電子技術原理」のリーダーとして参画した。

### 2.3.2 社会・経済的アウトカム

#### (1) 報道関係

本領域に関する報道は、期間中が 53 件、終了後が 20 件であった。

カーボンナノチューブについては一般にも関心が高く、TFT などの素子やワイヤなどのパーツへの活用や製造方法などの研究が進展したとして、篠原久典の研究成果に関する報道が、期間中に 27 件、終了後に 14 件あった。(日経産業新聞、2011 年 9 月 30 日「化学産業変化の胎動、大学が育む産業の芽、カーボンナノチューブ」)

また、次世代の高機能素子への期待から、電子スピンを利用した素子の原理解明や応用方法などの研究が進展したとして、永長直人の研究成果に関する報道が期間中 5 件、終了後 2 件あった。(日経産業新聞、2012 年 6 月 18 日「理研など、省エネ半導体へ新物理現象、理論計算で明らかに」)

同じく電子スピンを利用した素子の原理解明や応用方法などの研究が進展したとして、前川禎通の研究成果に関する報道も期間中 2 件、終了後 2 件あった。(日経産業新聞、2010 年 10 月 8 日「原子力機構など、絶縁体から発電技術、スピン振動現象を利用」)

さらに、超電導を活用した MgB<sub>2</sub> 中性子検出器の研究が進展したとして、石田武和の研究成果に関する報道が期間中 4 件あった。(日経産業新聞、2008 年 3 月 3 日「中性子検出器、超電導活用し小型化、大阪府立大など——計測時間も短縮」)

なお、各研究代表者の期間中および終了後の報道件数は下記の通りである。

石田武和は、期間中に 4 件の報道があった。

篠原久典は、期間中に 33 件、終了後に 41 件の報道があった。

田中一義は、期間中に 5 件の報道があった。

中嶋 敦は、期間中に 1 件、終了後に 1 件の報道があった。

永長直人は、期間中に 8 件、終了後に 2 件の報道があった。

前川禎通は、期間中に 2 件、終了後に 2 件の報道があった。

## (2) アウトリーチ活動

篠原久典は、NHK 教育テレビの「楽しむ科学教室」、WAO 高校生「超」教養講座で講義を行ったほか、愛知県総合教育センター研究発表会でも一般向けに講演を行った。研究成果に加え、これらの社会的貢献が高く評価され、第 64 回中日文化賞（2011 年度）を受賞した。

### 第 3 章 各研究課題の主な研究成果および波及効果

#### 3.1.1 超伝導ナノファブリケーションによる新奇物性と応用 (石田 武和)

##### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

###### ① 研究のねらい

本研究では、 $\text{MgB}_2$  の高品質薄膜の開発と微細加工による中性子検出器の実現と、その基礎として  $\text{MgB}_2$  の物性研究、d ドット (s 波マトリックス-d 波超伝導ドット) 系の実証、および超伝導微細系での磁束系での新奇秩序状態をターゲットして研究を推進した。

###### ② 研究期間中の達成状況

###### (i) $\text{MgB}_2$ センサによる中性子線の検出

本研究で開発した  $\text{MgB}_2$  中性子検出器を用いて、日本原子力研究開発機構の所有する研究炉 JRR-3M で中性子線検出の実証試験を行い、半値幅 1.3ns、ノイズレベル  $\pm 1\text{mV}$  で中性子線の測定に成功した。この  $\text{MgB}_2$  中性子検出器は、従来の中性子検出器と比べて 3 桁以上高速で作動し、世界で一番高速で動作する中性子検出器であることを実証した (図 3-1、3-2)。

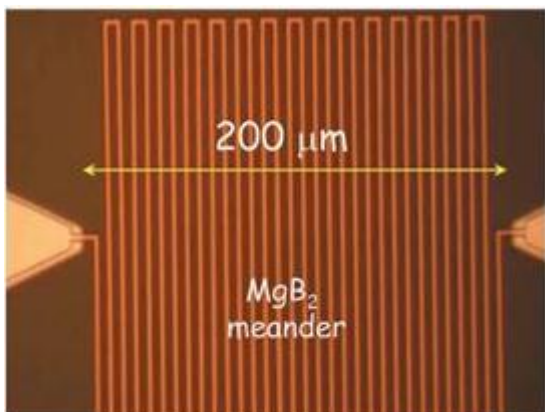


図 3-1 線幅 3  $\mu\text{m}$  の  $\text{MgB}_2$  素子の写真

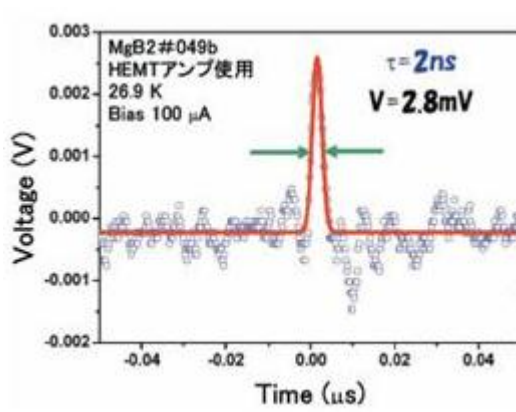


図 3-2  $\text{MgB}_2$  素子の中性子照射による検出信号

###### (ii) 高品質 $\text{MgB}_2$ 薄膜の作製

共蒸着成膜チャンバー等の設備改造を行い、 $300^\circ\text{C}$ 以上の高い基板温度において高い Mg 成膜レートが達成でき、高基板温度で転移開始温度  $T_c = 37.3\text{ K}$  の高品質  $\text{MgB}_2$  薄膜を作製することに成功した。

###### (iii) $\text{MgB}_2/\text{AlN}/\text{MgB}_2$ トンネル接合の開発

絶縁層に AlN 薄膜を用いて  $\text{MgB}_2/\text{AlN}/\text{MgB}_2$  の接合の試作を行い、4.2K において明瞭な準粒子トンネリング特性と 3.7 mV のギャップ電圧を観測した。

(iv) MgB<sub>2</sub> センサによるアルファ線と 20ps パルスレーザの検出に成功

測定系のノイズ低減に努力し、超伝導転移温度近傍で <sup>241</sup>Am 放射性同位元素が崩壊するときに放出される約 5MeV の α 線によるパルス信号の検出に初めて成功した。また、波長 1.55 μm の 20ps パルスレーザの検出に成功した。

(v) 第一原理シミュレーションによる中性子検出過程の予測

MgB<sub>2</sub> 検出器の中性子シグナルの検出過程の地球シミュレータによる大規模並列シミュレーションを実施し、シグナルの時間スケール、シグナルの温度変化、電流値依存性について定性的な一致を確認した。

(vi) 二成分 Ginzburg-Landau 方程式による d ドットの定式化

d ドットは実験家により提唱されたが、その基礎理論はなかった。2 成分 Ginzburg-Landau 方程式により半整数磁束発生の検証ができ、時間発展を入れることにより状態遷移を行う基礎理論を完成させた。

(vii) d ドットの量子ビットとしての基礎理論の構築

d ドットは、閉じた 0-π 接合系とみなすことができ、2 状態間に巨視的量子トンネル効果が生じれば、量子論的 2 準位系となるが、量子間トンネルが可能となることを示した。

(viii) 超伝導ネットワークにおけるチェッカーボード磁束結晶

正方格子超伝導ネットワークで磁束格子チェッカーボード結晶を発見した。チェッカーボード結晶は磁束量子のウィグナー結晶と位置づけられるが、非線形項を考慮した Ginzburg-Landau 方程式による数値計算と良い一致を示した。

(ix) 超伝導ネットワークにおける周期的磁束量子ジャンプ

蜂の巣格子超伝導ネットワークにおいて、各超伝導孔に整数倍磁束、さらに分数倍磁束が入った状態でマクロな磁化が急激に減少する現象を新たに発見し、擬周期的フラックスジャンプと名付けた。

(x) SQUID 顕微鏡の高分解能化に関する理論的研究

SQUID 顕微鏡における観測画像を高解像度化するために、ノイズの強度についてアルゴリズムのパラメータを自動的に最適化する方法を考案し、超伝導ネットワークで実測された SQUID 顕微鏡データで、その有効性を実証した。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Ishida T., Nishikawa M., Fujita Y., Okayasu S., Kagiri M., Satoh K., Yotsuya T., Shimakage H., Miki S., Wang Z., Machida M., Kano T. and Kato M., “Superconducting MgB<sub>2</sub> Thin Film Detector for Neutrons”, Journal of Low Temperature Physics, 151, 1074-1079 (2008)
- 2) Machida M, Koyama T., Kato M. and Ishida T., “Direct numerical experiments for

neutron detection using superconductor  $MgB_2$ ”, Nuclear Instruments and Methods in Physical Research A, 529, 409-412 (2004)

- 3) Ishida T., Fujii M., Abe T., Matsumoto M., Miki S., Kawamata S., Satoh K., Yotsuya T., Kato M., Machida M., Koyama T., Terashima T., Tsukui S. and Adachi M., “Experimental and theoretical studies of d-dot”, Physica C: Superconductivity and its Applications, 437-438, 104-110 (2006)

## (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

本研究の特筆すべき成果である「 $MgB_2$ の実用化」と「超伝導微細系の理論計算」について、本研究領域終了後も、科研費基盤研究(A)「微細加工超伝導検出器アレーによる中性子イメージング」(2008～2010年度)、科研費基盤研究(A)「サブミクロン分解能を持った固体超伝導検出器によるリニアアレー・システム」(2011年度)、科研費基盤研究(S)「百万画素サブミクロン分解能中性子ラジオグラフィのための固体超伝導検出システム」(2011～2015年度)、先端計測分析技術・機器開発事業(要素技術プログラム)(2008～2010年度)では、「単一磁束量子信号処理の超小型中性子回折装置」(名古屋大学藤巻朗代表、代表と同じ貢献度の分担者として石田武和が参画)などの研究助成金を得て、研究を継続している。

また、人材育成プログラム「地域の大学からナノ科学・材料人材育成拠点」(振興調整費、2008～2012年度)では、学内の責任者として外部資金の獲得を行い、「地域の大学からナノ科学・材料人材育成拠点」プログラム人材育成とナノ科学の研究拠点の形成に大きな貢献をして中間評価で高い評価を得た。

また本研究領域の共同研究者(町田昌彦)も研究助成金(CREST 研究代表者)を得て研究を継続した。

### ① 科学技術の進歩への貢献

「 $MgB_2$ の実用化」については、 $MgB_2$ 検出器のアレー構造を中性子のイメージングに応用することを目指し、 $MgB_2$ 検出器中の同位体  $^{10}B$  と中性子の核反応熱を利用して熱中性子を捕捉することに成功した。また、超伝導臨界温度近傍の狭い領域で感度が高く、また各物理的パラメータは温度に強い相関があるため、均一性の改善が高感度化について極めて重要な要素であることなどの結果を得た。これらの結果に基づき、多チャンネル超伝導特性評価計測システムを構築しバラツキのない素子の開発に成功した<sup>3),4)</sup>。

「 $MgB_2$ 中性子検出器」については、検出器に適した形状の研究、中性子検出器に使用する温度センサ材料の研究に取り組んだ。温度センサについては、耐放射線性に優れた材料の一つである Cr-N 薄膜を採用し、Nの含有量が電気抵抗率の温度依存性および格子間隔に影響を与えるなどの知見を得た。また2次元イメージ測定では屈曲したパターンの測定を行うなど、測定システムとしての研究も進めた。

「超伝導微細系の理論計算」についても、前述の科研費や CREST 研究領域「マルチスケール・マルチフィジックス現象の総合シミュレーション」における研究課題「超伝導新奇応用のためのマルチスケール・マルチフィジックスシミュレーションの基盤構築」(代表者:町田昌彦)(2006～2011年度)などで、超伝導および関連する現象の解明を目指し、

強相関電子の電子状態を精密に計算可能とする計算手法（厳密対角化法、密度行列繰り込み群法、量子モンテカルロ対角化法）の開発、空間スケールの約1万倍異なる媒質間での電磁波伝搬の接続問題を解決するためのマルチスケール・シミュレーション手法の開発などの結果を得た。具体的には、時間依存 Ginzburg-Landau 方程式、Maxwell 方程式、および熱伝導方程式を連立させて実際のデバイス形状や物質パラメータを入れて大規模並列計算、超伝導デバイスだけのシミュレーションだけでなく、外部電磁環境との接続を考慮したシミュレーションの枠組みの考察などを行った。また、準粒子ダイナミクス解析を目的とし、有限要素法を用いて Bogoliubov-de Gennes 方程式を解く数値計算プログラムを開発した。今後超伝導検出器内の準粒子の非平衡状態の時間展開を調べることに利用できる<sup>1), 2), 5)</sup>。

MgB<sub>2</sub> は我が国で発見された高温超伝導物質であり、その物性解析や応用は注目を集めている研究分野である。本研究では、「MgB<sub>2</sub> 中性子検出器」の実用化を目指し、バラツキのない検出素子の開発、2次元イメージ測定、理論計算による電子状態の把握などの成果を挙げた。これらの成果は、我が国の大強度陽子加速器 J-PARC など、大強度パルス中性子源の研究において求められる高感度高速応答性を満たす検出器として活用される可能性高いと考えられている。

シミュレーション手法については、スーパーコンピュータ上で高いパフォーマンスを得たことにより、ゴードンベル賞に2年連続でノミネートされた他、次世代スーパーコンピュータ「京」のライブラリ開発に活かされ、他のアプリケーションで活用されている。

SQUID 顕微鏡の画像処理に関しては、さらに発展させた手法で、SQUID コイルの大きさ 10 μm で空間分解能 2 μm を達成した<sup>7)</sup>。

## ②社会・経済的波及効果

MgB<sub>2</sub> は、現在超伝導エレクトロニクス材料の主流である Nb や NbN より高い周波数および高速動作が可能であり、また材料が安価であるため、テラヘルツ帯における高感度検出器および低損失転送線路などに応用できる可能性が高いと考えられている。

MgB<sub>2</sub> をセンサとして用いた中性子検出器は、J-PARC などだけでなく物質・生命・医療分野でも、中性子散乱による高温超伝導体の機能解明、生物タンパク質の水和構造と機能発現、高分子の高次構造解析などに活用される可能性が高いと考えられている。

研究代表者は、本研究領域期間中の研究では、国内特許4件、国際特許1件を出願し、国内特許4件、国際特許1件（3国で登録）を登録している。本研究領域終了後の研究では、国内特許2件を出願している（登録した特許の詳細は表2-5参照）。

本研究に関する報道は、「超電導を活用した MgB<sub>2</sub> 中性子検出器の研究の進展」など、期間中4件であった。（日経産業新聞、2008年3月3日「中性子検出器、超電導活用し小型化、大阪府立大など——計測時間も短縮」）

## ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Machida M., Kano T., Koyama T., Kato M. and Ishida T., “Direct numerical simulations for non-equilibrium superconducting dynamics at the transition edge: Simulation for MgB<sub>2</sub> neutron detectors”, Journal of Low Temperature Physics,



- 151(No. 1-2 PART 1), 58-63 (2008)
- 2) Nakajima S., Kato M., Koyama T., Machida M., Ishida T. and Nori F., “Simulation of logic gate using d-dot’s”, *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 468(Sep. 10<sup>th</sup>), 769-772 (2008)
  - 3) Ishida T., Nishikawa M., Fujita Y., Okayasu S., Katagiri M., Satoh K., Yotsuya T., Shimakage H., Miki S., Wang Z., Machida M., Kano T. and Kato, M., “Superconducting MgB<sub>2</sub> thin film detector for neutrons”, *Journal of Low Temperature Physics*, 151(No. 3-4 PART 2), 1074-1079 (2008)
  - 4) Sarkar P., Mandal P., Mydeen K., Bera A.K., Yusuf S.M., Arumugam S., Jin C.Q., Ishida, T. and Noguchi, S., “Role of external and internal perturbations on the ferromagnetic phase transition in Sm<sub>0.52</sub> Sr<sub>0.48</sub> MnO<sub>3</sub>”, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 79(14), 44431 (2009)
  - 5) Noguchi S., Kuribayashi A., Oba T., Iriuda H., Harada Y., Yoshizawa M., Miki S., Shimakage H., Wang Z., Satoh K., Yotsuya T. and Ishida, T., “Systematic characterization of upper critical fields for MgB<sub>2</sub> thin films by means of the two-band superconducting theory”, *Superconductor Science and Technology*, 22(5), 55004 (2009)
  - 6) T. Ishida, I. Yagi, N. Yoshioka, H. T. Huy, T. Yotsuya, K. Satoh, M. Uno, H. Shimakage, S. Miki, Z. Wang, M. Kato, M. Machida, K. Hojo, “Position Dependent Response of Superconducting MgB<sub>2</sub> Neutron Detectors Studied by Pulsed Laser Irradiation”, *J. Low Temp. Phys.*, 167, 447 (2012)
  - 7) Masahiko Hayashi, Hiromichi Ebisawa, Ho Thanh Huy, and Takekazu Ishida, “Complete tailor-made inverse filter for image processing of scanning SQUID microscope”, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 182601 (2012)

#### ④その他

本項記載の成果に基づき、研究代表者（石田武和）は大阪府立大学学長賞（2008年度）を受賞した。また、本研究領域の共同研究者（町田昌彦）が日本応用数学会第1回業績賞（2011年度）を受賞した。2012年12月、「MBE法によるMgB<sub>2</sub>薄膜の製膜」（宍戸寛明、野口悟、四谷任、石田武和ら）で第2回信貴賞を受賞した。

王鎮は、2011年4月文部科学大臣表彰科学技術賞を受賞し、2012年4月文部科学大臣表彰若手技術者賞を受賞した。

本研究領域のCREST研究員の三木茂人は、本研究領域期間中に情報通信研究機構研究員となり、現在同機構未来ICT研究所ナノICT研究室の主任研究員に就任している。同じくCREST研究員であった西山昌秀は、京都大学大学院理学研究科低温物理学研究室研究員をへて、日本電子に就職している。

### 3.1.2 新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築 (小林 速男)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

本研究では分子物質がナノサイズの構造単位である分子の集積体であるという事実に基づき、構造単位である分子の構造自由度、設計性を利用して、物質の機能をナノサイズの領域から組み立てるという方針、新規な電子機能を持つ分子ナノ構造体の構築についての研究を推進し、種々の単一分子性金属の開発、物性評価を行った。

##### ② 研究期間中の達成状況

(i) 単一分子金属、 $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$  が 3 次元フェルミ面を持っていることを証明した。このことにより (従来の分子の概念とは異なり) 同一分子が“分子性を保ちながら”自己集積し、なおかつ金属結晶となることも可能であるという「新発見」が厳密に証明された (図 3-3、3-4)。

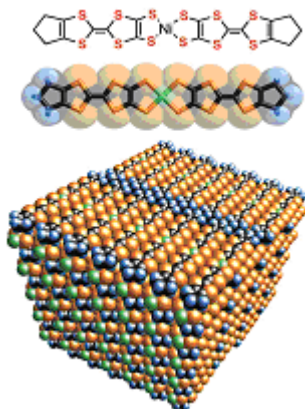


図 3-3  $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$  分子と  $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$  分子が集積して出来た初めての単一分子性金属結晶。分子が隙間なく集積している。

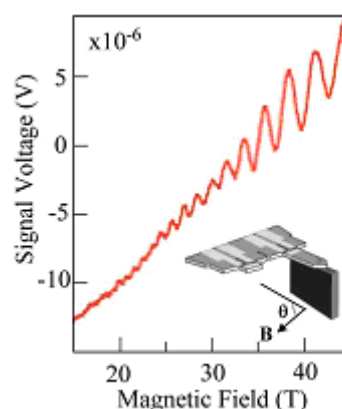


図 3-4 マイクロカンチレバーに取り付けた  $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$  結晶のドハース-ファンアルフェン振動の例。結晶がフェルミ面を持っている事を示している。

(ii) tmdt 配位子に類似した種々の配位子を合成し、多くの単一分子性伝導体を得た。特に  $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$  と同型の一連の  $[\text{M}(\text{tmdt})_2]$  ( $\text{M}=\text{Au}, \text{Pd}, \text{Pt}$ ) を得ることができたが、 $[\text{Au}(\text{tmdt})_2]$  は 110 K という、分子性伝導体としては、非常な「高温」で反強磁性金属になること、また、 $[\text{Pt}(\text{tmdt})_2]$  は粉末結晶を押し固めただけでヘリウム温度まで金属であること等を明らかにした。

(iii) 単一分子性金属の磁化測定について、AFM マイクロカンチレバーを用いた磁気トルク測定を行って  $1 \mu\text{g}$  以下の単結晶試料で磁気量子振動の観測を成功しているなど、極微量試料の物性評価のための新しい測定技術を開発した。

(iv) 分子集合体の電氣的性質をナノサイズの分子レベルで制御し、新規な電子機能を発現させることを目的に、分子の自己集積能や超分子相互作用によって分子集積形態を制御する可能性を検討し、(a) 分子導体のサイリスタ効果の発見、(b) チェッカーボード型電荷整列を示す分子導体の高圧超伝導相と巨大非線形伝導の発見、(c) ハロゲン結合によって構造制御された新規な分子性磁性伝導体の開発、などを達成した。

(v) 「有極性ゲスト分子をポーラス結晶に導入することによりゲスト分子由来の新規な誘電体を開発する試み」を行い、強誘電転移とフェリ磁性転移を示す初めてのポーラス物質の開発に成功した。また、分子の運動の自由度を利用した物質開発として、分子ローター構造を構築し、ローター部分に有極性の置換基を導入し、外部電場によって分子回転を制御することに成功した。また、同時に有極性分子の分極によって分子ローター構造を持つ強磁性体の実現にも成功した。

(vi) ナノサイズ分子特有の自己集積能を利用したデバイスの実現のための基礎研究として、LB 膜の技術を用いた分子ワイヤの構築、分子ナノドットの作製、分子ワイヤと金ナノ粒子の複合体の構築、などを通して分子ワイヤの伝導性の評価を行い、分子ナノテンプレートをを用いた金属ナノワイヤの構築を最終的に成功させてナノワイヤの導電性の評価を行った。一種類の分子のみで構築された分子性結晶は絶縁体の代表であると長い間思われてきたが、本研究により、銅やナトリウムのような典型的な金属元素の場合と同様に、自己集積して結晶を形成すると同時に、結晶中に伝導電子が自然発生し、金属（単一分子性金属）を生成するという、これまでの伝統的な分子の概念を越えた性質を持つ分子が存在することが証明された。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Tanaka H., Tokumoto M., Ishibashi S., Graf D., Choi E. S., Brooks J. S., Yasuzuka S., Okano Y., Kobayashi H. and Kobayashi A., “Observation of Three-dimensional Fermi Surface in a single-component Molecular Metal,  $[\text{Ni}(\text{tmdt})_2]$ ”, *Journal of American Chemical Society*, 126, 10518-10519 (2004)
- 2) Sawano F., Terasaki I., Mori H., Watanabe M., Ikebe N., Nogami Y. and Noda Y., “An Organic Thyristor”, *Nature*, 437, 522-524 (2005)
- 3) Cui H., Zheming W., Takahashi K., Okano Y., Kobayashi H. and Kobayashi A., “Ferroelectric Porous Molecular Crystal,  $[\text{Mn}(\text{HCOO})_6](\text{C}_2\text{H}_6\text{OH})$ , Exhibiting Ferrimagnetic Transition”, *Journal of the American Chemical Society*, 128, 15074-15075 (2006)

### (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

本研究の特筆すべき成果である「単一分子性金属の開発と物性評価」「デバイスの作製と特性解明」「分子集合体の電氣的性質の制御」について、研究代表者が退官したため研究代表者の研究資金獲得はないが、後継者や本研究領域の共同研究者（小林昭子、加藤礼三、森初果）が本研究領域終了後も研究助成金を得て研究を継続している。

## ①科学技術の進歩への貢献

「単一分子性導体の開発や物性評価」については、私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 研究拠点を形成する研究「構造制御および電子制御に基づく新物質の開発」（代表者 小林昭子）（2009～2013 年度）などで、強い  $\pi$ -d 相互作用を期待できる単一分子性金属系の利点を用い、分子性稀薄磁性合金の合成を目指した。[Ni-Cu(tmdt)<sub>2</sub>] の合成を行い、磁性および伝導性を調べ、低温領域での磁気モーメントの成長/消失現象や、抵抗が無機合金より 2～3 桁大きくスピン散乱による抵抗上昇の可能性を示す結果を得た。さらに、中心金属を銅とする四面体配位構造を持つねじれ型単一分子性金属 [Cu(dmdt)<sub>2</sub>] の低温構造と物性についても多くの知見を得た。

また科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「分子軌道設計による新規電子相の開拓」（代表者：小林昭子）（2008～2012 年度）では、内部自由度を持つ物質特有の物性の制御の可能性を利用し、分子軌道設計による新規電子相の開拓や、単一分子性金属や有機強誘電体などの分子性物質の電子状態を明らかにし、各種物性値を求めたほか、高輝度放射光と遺伝的アルゴリズムを用い新物質の構造決定を行うなどの結果を得た<sup>3),4)</sup>。

「デバイスの作製と特性解明」については、科研費基盤研究(S)「分子性導体における極限 n 電子物性」（代表者：加藤礼三）（2010～2014 年度）などで、強相関分子性導体（モット絶縁体）の薄膜単結晶を用いて電界効果トランジスタ(FET)を作製し、その特性解明と動作原理の検証を行った。フェルミ面の異方性に起因するキャリア特性を検出することを目的としてゼーベック係数を測定し、静電キャリアの注入によって結晶界面でモット転移が誘起され、ハバードバンドが壊れると同時に元の金属的バンドが復活したことを示す結果を得た。また類縁物質を用いて、常に両極性動作を示す FET を得ることに成功した。

「分子集合体の電気的性質の制御」については、私立大学戦略的研究基盤形成支援事業 研究拠点を形成する研究における研究課題「構造制御および電子制御に基づく新物質の開発」（代表者：小林昭子）（2009～2013 年度）などで、ポーラス強誘電体を発見し、ゲスト水分子を含む結晶で反強誘電性とかなり高い伝導性を示す系も見出した。(図 3-5)

また、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「新しい電子機能を目指した分子間相互作用の制御」（代表者：森初果）（2008～2012 年度）などで、分子性導体の電流印加による電圧発振、ドナー分子の立体化学の違いにより電子相関を制御できる可能性などの知見を得た<sup>1),2)</sup>。

単一分子性金属は、本研究の「一種類の分子だけで金属結晶を形成することができる」という発見で注目を集めている研究分野である。本研究では、単一分子性導体や分子集合体について、分子性稀薄合金の合成、分子性物質の電子状態の解明、TFT デバイス作製と特性解明、ポーラス強誘電体の発見、分子性導体の外場応答などの成果を挙げた。これら

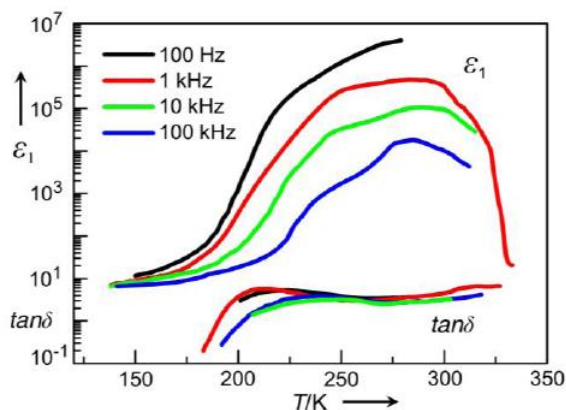


図 3-5 [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>][Cu(HCOO)<sub>3</sub>] の誘導率の温度変化と周波数依存性

の成果は多くの論文に纏められ「Journal of American Chemical Society」「Angewandte Chemie」などに掲載された（期間中および終了後を含め 183 件、内研究代表者責任著者論文 86 件）。

## ②社会・経済的な波及効果

単一分子だけでできた金属は無機金属と違い、超微粒子にしても非常に安定であり、また無機金属元素と違いナノワイヤとしても安定であると思われる。単一分子であることを利用したウェットプロセスでのナノスペース配線や、フェルミ準位の整合性の利点を利用した有機デバイス配線など、将来ナノ加工技術が発展してくれば、新たなナノ構造材料として活用される可能性が高いと考えられている。

また分子集合体や超分子系においては、磁性や伝導の結合、磁性と誘電性の結合など複合機能化を目指した研究が進められ、ポーラスな磁性分子ホストを用いた強磁性強誘電体などが開発され、エレクトロニクス分野で求められる磁性・伝導・誘電性・光物性などの複合機能化への発展する可能性が高いと考えられている。

研究代表者は、本研究領域期間中の研究で、国内特許 1 件を出願している。

## ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Cui H., Zhou B., Long L.-S., Okano Y., Kobayashi H. and Kobayashi A., “A porous coordination-polymer crystal containing one-dimensional water chains exhibits guest-induced lattice distortion and a dielectric anomaly”, *Angewandte Chemie - International Edition*, 47(18), 3376-3380 (2008)
- 2) Takahashi K., Cui H.-B., Okano Y., Kobayashi H., Mori H., Tajima H., Einaga Y. and Sato O., “Evidence of the chemical uniaxial strain effect on electrical conductivity in the spin-crossover conducting molecular system: [Fe III(qnal)<sub>2</sub>][Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>5</sub> · acetone”, *Journal of the American Chemical Society*, 130(21), 6688-6689 (2008)
- 3) Wang Z., Hu K., Gao S. and Kobayashi H., “Formate-based magnetic metal-organic frameworks templated by protonated amines”, *Advanced Materials*, 22(13), 1526-1533 (2010)
- 4) Zhou B., Kobayashi A., Cui H.-B., Long L.-S., Fujimori H. and Kobayashi H., “Anomalous dielectric behavior and thermal motion of water molecules confined in channels of porous coordination polymer crystals”, *Journal of the American Chemical Society*, 133(15), 5736-5739 (2011)

## ④その他

本項記載の成果に基づき、本研究領域の共同研究者(加藤礼三)は日本化学会学術賞(2011年度)を受賞した。また本研究を引き継いでいる研究者(小林昭子)が、すぐれた女性研究者を称えるロレアル・ユネスコ女性科学者賞(2009年)を受賞した。本賞の受賞は日本人として3人目である。

本研究領域のCREST研究員であった張斌は、中国科学院化学研究所 associate professor、

同じく CREST 研究員であった高橋一志は、東京大学物性研究所助教を経て、現在は神戸大学大学院理学研究科（化学専攻）准教授、同じく CREST 研究員であった崔亨波は、理化学研究所加藤分子物性研究室 ASI 研究員に就任している。

### 3.1.3 新世代カーボンナノチューブの創製、評価と応用（篠原 久典）

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

本研究では、研究代表者が過去十数年間推進してきたフラーレンとカーボンナノチューブ (CNT) の研究を継続し、これまでに築かれたナノカーボン創製における基礎技術と理論研究の優位性を活かして、世界に先んじるナノ炭素物質の基礎研究と応用・実用化研究を推進した。

##### ②研究期間中の達成状況

新規のフラーレン・カーボンナノチューブ物質を創製することに成功した。具体的には、名大グループでは、金属内包フラーレンをカーボンナノチューブ内部に内包したフラーレン・カーボンナノチューブ・ハイブリッド物質（通称、ピーポッド）および金属内包フラーレン・ピーポッドから金属ナノワイヤ内包ナノチューブを作製することを、また、名大・東レの共同研究チームで高純度2層カーボンナノチューブ (DWNT) の創製に世界に先駆けて成功して、これら新規物質のナノエレクトロニクスや電子デバイスへの広い応用の可能性を示した。また、理論研究においては、齋藤らによる CNT の金属・半導体特性についての提案や電子物性に関する研究は、現在、CNT 研究の最も重要な研究指針となっている。

本研究の成果の中で特に重要な主要な成果7件を以下にあげる。

(i) Gd や Er 金属内包フラーレン・ピーポッドから金属ナノワイヤ内包ナノチューブを作製することに成功した。

(ii) 新規ナノチューブ物質、特に高純度かつ高品質の DWNT の合成を、ゼオライト基盤を用いた化学気相蒸着 (CCVD) 法を用いて実現した (図 3-6)。さらに、各種の金属原子を内包したフラーレン (金属内包フラーレン) を、単層カーボンナノチューブ (SWNT) あるいは多層カーボンナノチューブ (MWNTs) に内包させ、新規のナノチューブ・金属内包フラーレンのハイブリッド物質 (通称、ピーポッド) を創製することにも成功した。また、金属外接型フラーレン・ピーポッドの初めての創製とその高分解能 TEM 観察に成功した (図 3-7)。

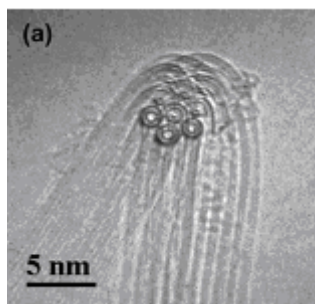


図 3-6 世界最小の直径をもつ DWNT

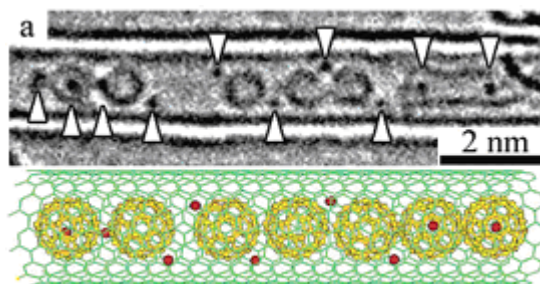


図 3-7 世界初の外接 Cs 金属フラーレン・ピーポッドの TEM 像

(iii)多層 CNT を金属電極で完全終端することで、「近接場超伝導」と「世界最高  $T_c=12\text{K}$  の超伝導」の実現に成功した。また、カーボンナノピーポッド量子ドットに単一電子を注入することに成功し、二重縮退した量子化準位の存在や強いスピン相互作用の観測に成功した。

(iv)ナノチューブの共鳴ラマンスペクトルの計算を直径、螺旋度の関数として求めた。具体的には電子格子相互作用、励起子と光の相互作用を数値的に計算するプログラムを開発した。

(v)サイズ制御触媒微粒子による CNT 直径制御法の提案、分散塗布による DWNT マルチチャンネル FET 試作、DWNT の  $590^\circ\text{C}$ 低温成長、新構造 FET の提案と特許化など世界初の成果を得た。

(vi)無機多孔質担体を用いた合成法を検討し、特殊耐熱ゼオライト、メソポーラス材料 MCM-41 などの触媒担体や金属や条件を変えることにより、直径等の形態の異なる DWNT を合成できることを見出した。試作機を導入し、スケールアップにも成功した。

(vii)CNT/触媒微粒子系での 3 次元画像を取得することに成功。CNT 成長密度を計測するための前処理技術および評価する技術を確立。Si 基板上から成長させた CNT について、断面方向から、CNT/基板界面の画像を取得する事に成功した。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Sun B.-Y., Sato Y., Suenaga K., Okazaki T., Kishi N., Sugai T., Bandow S., Iijima S. and Shinohara H., “Entrapping Exohedral Metallofullerens in Carbon Nanotubes:  $(\text{CsC}_{60})@\text{SWNT}$  Nano-Peapods”, *Journal of the American Chemical Society*, 127, 17972-17973 (2005)
- 2) Jiang J., Saito R., Samsonidze Ge. G., Chou S. G., Jorio A., Dresselhaus G. and Dresselhaus M.S., “Electron-Phonon Matrix Elements in Single-Wall Carbon Nanotubes”, *Physical Review B*, 72, 235408-1-11 (2005)
- 3) Takesue I., Haruyama J., Kobayashi N., Chiashi S., Maruyama S., Sugai T. and Shinohara H., “High- $T_c$  Superconductivity in Entirely End-Bonded Multi-Walled Carbon Nanotubes”, *Physical Review Letters*, 96, 057001-4 (2006)

### (2)本研究領域終了後の継続と発展状況

本研究の特筆すべき成果である「新規フラーレン・カーボンナノチューブ物質の創製」「カーボンナノチューブの金属・半導体特性、電子特性に関する理論」について、本研究領域終了後も、科研費特定領域研究「新奇カーボンナノチューブ・ハイブリッドの合成と評価」(2007～2011年度)、科研費基盤研究(A)「糖およびDNAとカーボンナノチューブのハイブリッド物質の創製と評価」(2007～2009年度)、科研費基盤研究(S)「原子ナノワイヤ内包ナノチューブの創製と物性探索」(2010～2014年度)、NEDO「低炭素社会を実現する



超軽量・高強度革新的融合材料プロジェクト」(2010～2014年度)などの研究助成金を得て、研究を継続している。

また、本研究領域の共同研究者(春山純志、斎藤理一郎)も研究助成金を得て研究を継続している。

### ①科学技術の進歩への貢献

科研費特定領域研究「新奇カーボンナノチューブ・ハイブリッドの合成と評価」(2007～2011年度)では、金属ナノワイヤ内包のカーボンナノチューブおよび金属ナノワイヤの電子デバイスへの応用を目指して研究を進め、高分解能電子顕微鏡観察と電子エネルギー損失分光観察により、内包された金属ナノワイヤの原子間距離と価数はバルクと大きく異なるという知見を得た。また「リサイクル・ゲル濾過法」によるCNTの半導体・金属分離方法を開発し、純度99%以上の高純度半導体CNTを得ることに成功した。さらにその高純度半導体CNTを用いてTFTを作製しデバイス評価を行った結果、多結晶シリコンに匹敵するTFT特性(移動度、オン・オフ比)を凌ぐ高性能であるという知見を得た<sup>1), 2), 4)</sup>。

科研費基盤研究(A)「糖およびDNAとCNTのハイブリッド物質の創製と評価」では、CNTを表面にダメージを与えることなく水溶性にすることを旨として研究を進め、単層および2層カーボンナノチューブにDNAを巻き付けることにより、高い水溶性を持つDNA/CNTハイブリッド物質の合成に成功した。また専用の高速液体クロマトグラフィーのカラムを用いて、DNA/CNTの長さ分離に成功した。さらにその長さ分離されたDNA/CNTハイブリッド物質を用いてTFTを作製しデバイス評価を行い、通常のTFTの特性(移動度、オン・オフ比)を凌ぐ高性能であるという知見を得た(図3-8)<sup>3)</sup>。

科研費基盤研究(A)「カーボンナノチューブにおける高温超伝導の研究」(代表者春山純志)(2006～2008年度)では、CNTにおける超伝導転移の再現性と転移温度( $T_c$ )の向上を目指して研究を進め、レーザー蒸発法を使って触媒を介したSWNTへのホウ素ドーピングに成功した。またそのSWNTを精製し、シリコン基板上に高均一で集積し薄膜構造にした試料において $T_c=12K$ のマイスナー効果を発見し、ホウ素ドーピング量とマイスナー効果との相関を解明した。

科研費基盤研究(A)「カーボンナノチューブの特異な光物性の開拓」(代表者：斎藤理一郎)(2008～2012年度)では、CNTの光励起した状態の引き起こす物性を理論的・定量的にナノチューブの立体構造の関数として求めることを目指した。CNTの励起子の環境効果については、多くの螺旋度のナノチューブの励起子の環境依存性を高い精度で計算によって

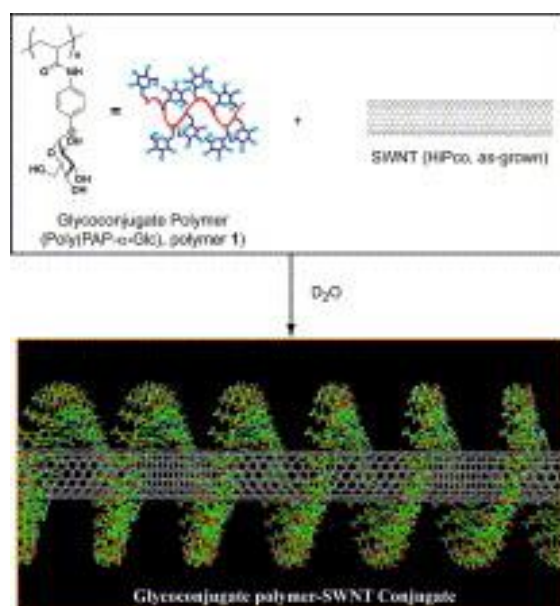


図3-8 カーボンナノチューブ-糖鎖高分子ハイブリッドのモデル図

実現した。ナノチューブおよびグラフェンのコーン異常については、コーン異常のソフト化の螺旋度依存性を明らかにし、またラマンスペクトルを直接計算しソフト化を起こすモードの強度依存性を明らかにした。

また、科研費基盤研究(S)「原子ナノワイヤ内包ナノチューブの創製と物性探索」が開始された。

CNT は、優れた電氣的・機械的特性をもつナノ物質として注目を集めている研究分野である。本研究では、CNT を電子デバイスや生体系に応用する場合に不可欠となる、水溶性の付与の実現、高純度半導体 CNT の製法の開発、分離・精製法開発などの成果を挙げた。これらの成果は「Nano Letters」「Angewandte Chemie」「Nature Chemistry」「Nature Communications」に掲載されたほか、多くの専門誌に研究代表者（篠原久典）の責任著者論文が掲載された。

## ②社会・経済的な波及効果

次世代の高性能電子デバイスに使われる、シリコンの性能を上回る電子デバイス用素材の開発が進んでいる。本研究の対象である CNT も、その有力な候補になっている。CNT は、素材としての性能研究とその製造方法の研究がともに進み、既にタッチパネルの透明電極などで実用化が始まりつつあり、TFT としてもフレキシブルデバイスなどに応用される可能性が高いと考えられている。製造方法も「塗布」であるため、従来シリコン半導体に用いられてきた真空装置が不要であり、大幅な製造コストダウンや省エネルギーができる可能性が高いと考えられている。

研究代表者は、本研究領域期間中の研究では、国内特許 5 件を出願し、国内特許 3 件を登録している。本研究領域終了後の研究では、国内特許 2 件、国際特許 1 件を出願している（登録した特許の詳細は表 2-5 参照）。

本研究の成果は一般にも関心が高く、「TFT などの素子やワイヤなどのパーツへの活用や製造方法などの研究の進展」など、期間中 33 件、終了後 41 件と多くの記事が掲載された。（日経産業新聞、2011 年 9 月 30 日「化学産業変化の胎動、大学が育む産業の芽、カーボンナノチューブ」）

## ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Kitaura R., Imazu N., Kobayashi K. and Shinohara H., “Fabrication of metal nanowires in carbon nanotubes via versatile nano-template reaction”, Nano Letters, 8(2), 693-699 (2008)
- 2) Kawauchi T., Kumaki J., Kitaura A., Okoshi K., Kusanagi H., Kobayashi K., Sugai T., Shinohara H. and Yashima, E., “Encapsulation of fullerenes in a helical PMMA cavity leading to a robust processable complex with a macromolecular helicity memory”, Angewandte Chemie - International Edition, 47(3), 515-519 (2008)
- 3) Warner J.H., Ito Y., Zaka M., Ge L., Akachi T., Okimoto H., Porfyrakis K., Watt A.A.R., Shinohara H. and Briggs, G.A.D., “Rotating fullerene chains in carbon nanopeapods”, Nano Letters, 8(8), 2328-2335 (2008)
- 4) Aoyagi S., Nishibori E., Sawa H., Sugimoto K., Takata M., Miyata Y., Kitaura R.,

Shinohara H., Okada H., Sakai T., Ono Y., Kawachi K., Yokoo K., Ono S., Omote K., Kasama Y., Ishikawa S., Komuro T. and Tobita H., “A layered ionic crystal of polar Li@C<sub>60</sub> superatoms”, Nature Chemistry, 2(8), 678-683 (2010)

#### ④その他

本項記載の成果に基づき、研究代表者は日本化学会賞（2010 年度）、応用物理学会解説論文賞（2012 年度）、中華民国國家科學委員會「化學研究推動中心レクチャーシップ」（2012 年度）を受賞した。

また、研究代表者は、NHK 教育テレビの「楽しむ科学教室」、WAO 高校生「超」教養講座で講義（YouTube に収録されている）を行ったほか、愛知県総合教育センター研究発表会でも一般向けに講演を行った。研究成果に加え、これらの社会的貢献が高く評価され、第 64 回中日文化賞（2011 年度）を受賞した。

本研究領域の CREST 研究員であった佐々木健一は、NTT 物性科学基礎研究所リサーチスペシャリストに就任している。

### 3.1.4 精密分子設計に基づくナノ電子デバイス構築（田中 一義）

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

本研究は、ナノ電子デバイスである単一分子トランジスタを有機・無機融合分子系に基づくボトムアップ方式によって合成・構築し、その動作を確認することを目的とした、従来の超分子化学では見られなかった明瞭な目的意識を持った研究である。具体的には、合成化学的見地に基づく有機・無機融合ナノパーツ合成、ナノ物理工学的見地に基づくナノ電子デバイス構築、ナノ電子工学的見地に基づくナノ電子計測の三位一体的な研究展開を図り、これに加えて理論的支援を行う方式による総合バーチャルラボ方式を採用して目的の遂行を行った。

##### ②研究期間中の達成状況

(i) 分子ワイヤの合成：標準的な分子ワイヤとしては、各種の分子長を持つ被覆置換基付きオリゴチオフェンとして、数nm から75 nm に至る分子長を持つ分子ワイヤを合成した。

(ii) 分子ドットの合成：基本的な分子ドットとしては Zn-ポルフィリンを考え、この両端にエネルギー障壁となる  $sp^3$  炭素のみから成るビシクロ環を融合させ、さらにベンゼン環を経て分子ワイヤにつなげる分子設計を行ってその合成に成功した。

(iii) 分子ワイヤをナノギャップ電極に接続するための分子アンカーとして、最終的に-SH 基あるいは-SCN 基をオリゴチオフェン分子ワイヤに取り付ける設計を行った。上述の(i) - (iii)をすべて接続して、分子全長が約 7.1 nm の分子ドット付きワイヤの合成に成功した。(図 3-9)

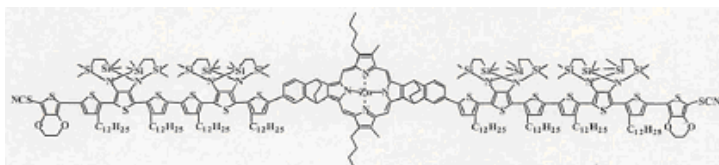


図 3-9 分子ドット付きワイヤ超分子

##### (iv) 分子架橋と計測

得られた 24T (T はチオフェンの 1 ユニットを示す記号) 分子ワイヤや分子ドット付きワイヤについて、電流電圧特性を測定した。前者については、当チームで作製した 10 nm 幅の金ナノギャップ電極に分子架橋して測定を行い、後者については STM ブレイクジャンクション法を用いて測定した。

##### (v) 非接触型 AFM 法の開発

本研究においては独自の技術として、非接触型 AFM (NC-AFM) 法を開発し、試料が導電性でなくともその可視化を行うことのできる道を開いた。

##### (vi) 精密分子設計

電極問題についての理論化学的解析のほかに、分子ワイヤにおける電気伝導における分子振動との相互作用についての解析も行い、さらに本研究で随時行われている金属基板上に吸着させたフタロシアニン分子などの合体系の SPM 観測でフェルミ準位近傍に発生す

る特異な電子状態の解析、あるいはオリゴイン分子ワイヤの分子振動解析などについて支援した。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Yoda T., Ichii T., Fukuma T., Kobayashi K., Yamada H. and Matsushige K., “Submolecular-Resolution Studies on Metal-Phthalocyanines by Nanocontact Atomic Force Microscopy”, Japanese Journal of Applied Physics, 43(7B), 4691-4694 (2004)
- 2) Kitagawa T., Idomoto Y., Matsubara H., Hobara D., Kakiuchi T., Okazaki T. and Komatsu K., “Rigid Molecular Tripod with an Adamantane Framework and Thiol Legs. Synthesis and Observation of an Ordered Monolayer on Au(111)”, Journal of Organic Chemistry, 71(4), 1362-1369 (2006)
- 3) Hatanaka N., Endo M., Okumura S., Ie Y., Yamada R., Aso Y., Tanaka K. and Tada H., “Electrical Conductance Measurement of Oligothiophene Molecular Wire Using Nanogap Electrodes Prepared by Electrochemical Plating”, Chemistry Letters, 36(2), 224-225 (2007)

### (2)本研究領域終了後の継続と発展状況

本研究の成果である「有機・無機融合ナノパーツ合成」「ナノ電子デバイス構築」「ナノ電子測定」について、本研究領域終了後も、科研費（基盤研究(B)）「スピン偏極電流実現のための大環状芳香族アミン分子ワイヤの設計と開発」（2008-2011年度）、科研費（基盤研究(B)）「発光およびスピン伝導を実現する単一分子デバイスの創成戦略の確立」（2012-2014年度）、科研費（新学術領域研究(研究領域提案型)）「元素ブロック高分子材料の電子物性の探索」（2012-2016年度）などの研究助成金を得て研究を継続している。

また共同研究者（北川敏一、田中彰治、多田博一、安蘇芳雄、宇野英満）も研究助成金を得て研究を継続している。

### ①科学技術の進歩への貢献

科研費基盤研究(B)「スピン偏極電流実現のための大環状芳香族アミン分子ワイヤの設計と開発」などでは、多環式大環状芳香族アミンを用いた分子ワイヤを開発し、強いドナー性を有すること、スピンの非局在化することなどの知見を得た。さらにこの分子ワイヤに局在スピン部位を導入した形のスピン偏極型分子ワイヤの動作確認モデル分子系を構築し、局在スピンとの磁氣的相互作用により非局在スピンのスピン偏極が生ずることなどの知見を得ている<sup>1), 2), 3), 4)</sup>。

また、科研費基盤研究(B)「発光およびスピン伝導を実現する単一分子デバイスの創成戦略の確立」（2012～2014年度）、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「元素ブロック高分子材料の電子物性の探索」（2012～2016年度）が開始された。

共同研究者による本分野の研究も下記の通り継続されており、ナノパーツ、ナノデバイス、ナノ電子測定に多くの知見を得た。

科研費特定領域研究「単一分子伝導性評価のためのアダマンタン分子三脚・分子ワイヤ連結系の創製」（代表者：北川敏一）（2008～2009年度）、科研費基盤研究(B)「単電子／正

孔トンネルデバイス回路の単一分子内集積化のための分子開発」(代表者:田中彰治)(2010～2012年度)、科研費挑戦的萌芽研究「単一分子のスピンの依存電気伝導度計測」(代表者: 夢田博一)(2009～2010年度)、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「拡張 $\pi$ 電子共役系の創製に基づく高次 $\pi$ 空間の機能とエレクトロニクス応用」(代表者:安蘇芳雄)(2008～2012年度)、2009年度科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「ベンゼン渡環拡張ポルフィリン類の合成とその $\pi$ 電子の挙動」(代表者:宇野英満)(2009～2010年度)。

ナノ電子デバイスに不可欠なパーツの開発や電極技術開発は、次世代ナノエレクトロニクスに重要な位置を占めており、注目の集まっている研究分野である。本研究では、分子ワイヤ・機能素子などの主要パーツの開発、ナノギャップ電極などのデバイス化に必要な技術開発を進め、物性評価に必要な測定技術を含め、基礎的な技術を確認するなどの成果を挙げた。これらの成果は多くの論文に纏められ専門誌に掲載された(期間中および終了後も含め138件、内責任著者論文40件)。

## ②社会・経済的な波及効果

本研究で確立した技術は、次々世代ナノ電子デバイス開発を目指したものであるが、ナノギャップ電極の歩留まりの良い製作方法は10nmスケールの論理素子やメモリにも応用できる可能性が高いと考えられている。さらに長尺の絶縁被覆付き分子ワイヤなどのパーツ、単一分子の磁気抵抗素子などのデバイスなどの開発が進められており、低コスト・高効率・高性能なナノ電子デバイスに活用される可能性が高いと考えられている。

また、SPM技術を用いるナノスケール電子物性評価技術は半導体微細素子の試作・開発に応用できる可能性が高く、既に走査型容量原子間力顕微鏡(SCFM)は、FETにおけるゲートチャネルの不純物濃度評価に用いられている。

研究代表者は、本研究領域終了後の研究で、国内特許1件を出願している。

本研究に関する報道は、期間中5件であった。

## ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Sato T., Tokunaga K. and Tanaka K., “Vibronic coupling in naphthalene anion: Vibronic coupling density analysis for totally symmetric vibrational modes”, *Journal of Physical Chemistry A*, 112(4), 758-767 (2008)
- 2) Sato T., Shizu K., Kuga T., Tanaka K. and Kaji H., “Electron-vibration interactions in carrier-transport material: Vibronic coupling density analysis in TPD”, *Chemical Physics Letters*, 458(Jan. 3<sup>rd</sup>), 152-156 (2008)
- 3) Li B., Matsuo T., Hashizume D., Fueno H., Tanaka K. and Tamao K., “Pai-conjugated phosphasilenes stabilized by fused-ring bulky groups”, *Journal of the American Chemical Society*, 131(37), 13222-13223 (2009)
- 4) Suzuki K., Matsuo T., Hashizume D., Fueno H., Tanaka K. and Tamao K., “A planar rhombic charge-separated tetrasilacyclobutadiene”, *Science*, 331(6022), 1306-1309 (2011)

#### ④その他

本研究領域のCREST研究員であった峯岸信也はJSRの研究員、同じくCREST研究員であった五島健太は、九州大学先導物質化学研究所分子集積化学部門助教、同じく平尾泰一は、大阪大学大学院理学研究科化学専攻助教、同じく荒正人は、大阪大学ナノサイエンスデザイン教育研究センター特任助教に就任している。

### 3.1.5 次世代光磁気材料を指向したナノデザイン制御（中嶋 敦）

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

本研究は、(a) 気相合成される複合ナノクラスターを機能単位核として、その電子物性や磁性といった機能性を気相中で孤立系として評価し、(b) 素性を規定した固体表面上に複合ナノクラスターを固定化し、高次の光磁気応答系の二次元物質系を構築すること、を目的としている。

##### ② 研究期間中の達成状況

###### (i) 機能複合ナノクラスターの気相創成（d-p 相互作用と構造と電子状態の協同性）

本研究では、機能複合ナノクラスターとして、本研究領域前に発見していた一次元有機金属クラスター（遷移金属または希土類金属に有機分子を配位させることによって、金属原子を孤立化させ、低次元配列させた構造体）と、この本研究領域で新たに発見したケージ型複合クラスター超原子（原子配列の対称性ならびに総価電子数の構造と電子物性の協同性を特徴とする構造体）の2つについて、その機能性を詳しく評価した。

遷移金属の一次元有機金属クラスターでは、金属原子の d 軌道を有機分子の  $\pi$  軌道と相互作用（d-p 相互作用）させることにより一次元構造が形成され、その軌道対称性に基づく整理がクラスターの電子状態の理解を与える。特に、バナジウム（V）金属原子とベンゼン分子の有機金属クラスター内に形成される強磁性的な電子スピン配列は、2 種類の d 軌道（d  $\delta$  軌道と d  $\sigma$  軌道）の挙動によって理解が得られた。

ケイ素原子のクラスター内に遷移金属原子をドーピングすると、遷移金属原子を中心としてケイ素原子 16 個のかご構造が形成され、ケージ型複合クラスターが生成される。この構造体の形成は、理論予測が先行してはいたものの、ケイ素ケージに遷移金属原子から 4 電子を供与することが重要であることを、本研究で初めて明らかにした。

###### (ii) 自己組織化単分子膜ソフトランディングと巨大芳香族炭化水素分子クラスター（ソフトランディング時の自己組織化単分子膜の融解と芳香族分子集合体の秩序化）

気相反応で生成された複合クラスターを、固体表面上に非破壊かつ組成・サイズ選択的に蒸着する手法として、自己組織化単分子膜を蒸着基板に用いるソフトランディング法を確立した。この手法の特徴は、これまでのアルゴンマトリックス法に比べて、室温程度の高い温度条件下で単離蒸着ができる上に、ナノクラスターの機能性を保持させることができる点である。さらに、単分子膜の末端分子に官能基を導入できる自由度によって、クラスターの固定に一層の制御性を付与できる拡張性をもつ。これらの自己組織化現象を基礎として、バナジウム-ベンゼン 2 : 3 組成のクラスター磁石 ( $V_2Bz_3$ ) を室温以上まで単離できることを実証した。

###### (iii) 走査プローブ顕微鏡によるソフトランディングクラスターの観察（ソフトランディングクラスターの画像観測のための可動クラスター源の開拓）



バナジウム-ベンゼン系などのさまざまなクラスターのソフトランディングと顕微鏡解析を可能にするために、基板を装置間で受け渡す手法に加えて、移送可能なクラスター源を開発して、走査プローブ顕微鏡装置内でクラスターをソフトランディングする手法を開発した。

(iv) 可視光を軸とした界面振動分光法の高度化(界面選択的 4 次ラマン分光法の開拓と二重共鳴和周波分光法の革新)

分子修飾表面にランディングさせたクラスターの結合状態を評価するために、ラマン励起したコヒーレントな分子振動を、ハイパーラマン過程を使って検出する分光装置を製作し、特に液体-液体界面の分子振動を計測することに成功した。

二重共鳴和周波振動分光法は、電子共鳴を利用することで界面選択的な赤外可視和周波(SFG)分光法の検出感度を向上させる手法であるが、これまでの 235nm 以上の紫外領域に加えて、420-790 nm という可視のほぼ全域が波長可変範囲となり、本装置を用いて金属基板上の芳香族単分子膜の二重共鳴 SFG スペクトルの測定が可能となった。

(v) 表面修飾された固体表面の電子分光の高度化 (2 光子光電子分光法を用いた吸着準位の観測と界面物質の電子物性の解明)

2 光子光電子分光法と顕微光電子分光法の高度化によって、有機金属錯体や金属ナノ粒子で修飾した固体基板の電子状態を明らかにした。有機金属錯体としては、銅一、鉛一、チタニルーフタロシアニン(CuPc, PbPc, TiOPc)を取り上げ、固体表面上に形成される占有電子状態を空間分布とともに評価し、エネルギー準位のシフト量を決定するとともに、錯体の配向性と不均一性を明らかにした。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Miyajima K., Yabushita S., Knickelbein M. B. and Nakajima A., “Stern-Gerlach Experiments of One-Dimensional Metal-Benzene Sandwich Clusters:  $M_n(C_6H_6)_m$  (M= Al, Sc, Ti and V)”, Journal of the American Chemical Society, 129(27), 8473-8480 (2007)
- 2) Koyasu K., Akutsu M., Mitsui M. and Nakajima A., “Selective Formation of  $MSi_{16}$  (M= Sc, Ti and V)”, Journal of the American Chemical Society (Communications), 127(14), 4998-4999 (2005)
- 3) Nomoto T. and Onishi H., “Fourth-order Coherent Raman Spectroscopy in a Time Domain: Application to Buried Interfaces”, Physical Chemistry Chemical Physics, 9(41), 5515-5521 (2007)

### (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

本研究の特筆すべき成果である「表面ナノデザイン制御の手法を用いた 2 次元物質系の構築」「個々のナノ構造を選別した電荷移動計測の方法論」について、本研究領域終了後も、科研費基盤研究(A)「光導波路分光法による担持有機金属ナノクラスターの光物性の解明」(2007~2010 年度)、科研費特定領域研究「巨大分子クラスターの内部温度制御と構造相

転移の解明」(2008～2009年度)、ERATO「中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクト」(2009年度)などの研究助成金を得て研究を継続している。

### ①科学技術の進歩への貢献

科研費基盤研究(A)「光導波路分光法による担持有機金属ナノクラスターの光物性の解明」では、ソフトランディング単離法を用いて、低次元ネットワーク構造を有する有機金属ナノクラスターを単離・担時し、配向を含めた吸着構造を制御することと、有機金属ナノクラスターの光物性の解明を目指した。光導波路分光システムを設計製作し有機金属ナノクラスターの担時状態を評価、希土類有機金属サンドイッチクラスターの大量合成手法を確立しユウロピウム有機金属クラスターに可視光応答性を見出す、などの結果を得た<sup>1),2)</sup>。

また、科研費特定領域研究「巨大分子クラスターの内部温度制御と構造相転移の解明」では、芳香族有機分子ナノ集合体について、内部温度を制御した有機結晶や薄膜の電子物性を微視的に理解するための構造相転移現象の解明を目指し、有機金属クラスターをプローブとすることによって表面上に形成される2次元自己組織化単分子膜の2次元融解に関する成果を得た<sup>3),4)</sup>。

さらに、ERATO「中嶋ナノクラスター集積制御プロジェクト」(2009年度)では、金属内包シリコンケージ体および有機金属サンドイッチクラスターをモデル材料として、ナノクラスターの合成・機能解析を行うとともにナノクラスターを配列集積させて太陽電池などのデバイスを作製し、これら実証データを足がかりとしてナノクラスター物質科学の基礎を確立することを目指した。具体的には「機能ナノクラスターの精密大量合成と同一環境配列集積」「精密ナノクラスター集積物質の物性計測と機能解析」「機能ナノクラスター集積物質のナノデバイス創成」の3つの課題に取り組んだ。2光子光電子分光法を用いた水素終端シリコンの電子準位測定や光子放出挙動の解明を行った。また金属クロム原子を2つの有機配位子=アニリンで

サンドイッチ状に挟んだ「クロム・アニリン・有機金属ナノクラスター」を、ナノクラスターの機能発現部位の構造を壊すことなく、有機単分子薄膜の最表面に強い結合力で蒸着・固定する「反応性ソフトランディング技術」の開発などの結果を得た。(図3-10)

ナノクラスターは、原子・分子やバルクと異なる特異的な性質や機能を有し、電子工学・光学・触媒化学などへの期待から注目を集めている研

究分野である。本研究では、有機金属磁性クラスター、超原子クラスター、巨大ソフトナ

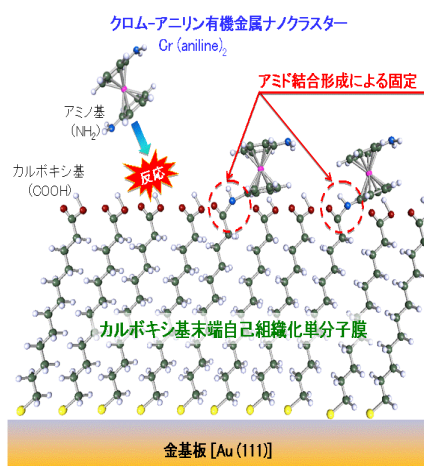


図3-10 金属クロム原子を二つの有機配位子=アニリンでサンドイッチ状に挟んだ<クロム・アニリン・有機金属ナノクラスター>

ノクラスターといった多くのナノクラスター物質の構築と物性解明、ソフトランディング法を用いて新規ナノスケール物質の特異性を活かした表面デザイン法の確立などの成果を挙げた。これらの成果は「Journal of the American Chemical Society」「Journal of Physical Chemistry」「Journal of Chemical Physics」などに掲載された。

## ②社会・経済的な波及効果

ナノクラスターは、原子・分子よりも大きく、バルクよりも小さいため、そのどちらとも異なる特異的な性質や機能を有することから、触媒・電子デバイス・磁気デバイス太陽電池などへ応用ができる可能性が高いと考えられている。金属内包シリコンケージ体および有機金属サンドイッチクラスターは、既に新規な光学応答や磁気応答が確認されており、高密度磁気記憶媒体への可能性を持っている。このようなナノ構造体を予め機能性クラスターとして創成し、その非破壊、選択蒸着によって基板表面を修飾可能とする「ソフトランディング法」は、新たな機能表面の創成法に位置づけられる可能性が高いと考えられている。

これらの研究では測定方法が極めて重要な位置を占めており、多くの新たな測定方法が確立されている。具体的には、ケルビンプローブ顕微鏡による素子構造観察、マルチプレックス和周波分光法・4次ラマン分光法・マイクロスポット光電子分光法による界面観察などが、幅広い新規デバイス開発分野で活用される可能性が高いと考えられている。

研究代表者は、本研究領域期間中の研究では、国内特許4件出願し、国内特許3件)を登録している(登録した特許の詳細は表2-5参照)。

本研究に関する報道は、期間中1件、終了後1件であった。

## ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Miyajima K., Knickelbein M.B. and Nakajima A., “Stern-Gerlach study of multidecker lanthanide-cyclooctatetraene sandwich clusters”, *Journal of Physical Chemistry A*, 112(3), 366-375 (2008)
- 2) Nagaoka S., Ikemoto K., Matsumoto T., Mitsui M. and Nakajima, A., “Thermal and hyperthermal collision-energy depositions of transition metal-benzene sandwich complexes onto a self-assembled n-octadecanethiol monolayer”, *Journal of Physical Chemistry C*, 112(17), 6891-6899 (2008)
- 3) Furuse S., Koyasu K., Atobe J. and Nakajima A., “Experimental and theoretical characterization of  $MSi_{16}^-$ ,  $MGe_{16}^-$ ,  $Msn_{16}^-$ , and  $MPb_{16}^-$  (M=Ti, Zr, and Hf): The role of cage aromaticity”, *Journal of Chemical Physics*, 129(6), 64311 (2008)
- 4) Koyasu K., Atobe J., Furuse S. and Nakajima A., “Anion photoelectron spectroscopy of transition metal- and lanthanide metal-silicon clusters:  $MSi_n^-$  (n=6-20)”, *Journal of Chemical Physics*, 129(21), 214301 (2008)

## ④その他

本項記載の成果に基づき、研究代表者は日本化学会学術賞(2008年度)を受賞した。また本研究領域の共同研究者(大西洋)は2010年に日本表面科学会のフェローに選出された。

本研究領域の CREST 研究員であった宮島謙は、本研究領域期間中に東京大学大学院総合文化研究科助手(現助教)、同じく CREST 研究員であった藤芳 暁は、東京工業大学大学院理工学研究科物性物理学専攻助教、同じく CREST 研究員であった野本知理は、千葉大学助教に就任している。

本研究領域の日本学術振興会（慶応義塾大学訪問研究員）であった堀本訓子は東北大学大学院理学研究科物理化学講座（有機物理化学研究室）助教、日本学術振興会特別研究員であった小安喜一郎は、東北大学大学院理学研究科化学専攻物理化学講座（理論化学研究室）助教、同じく日本学術振興会特別研究員であった長岡修平は、慶應義塾大学理学部化学科助教に就任している。

### 3.1.6 関連電子コヒーレンス制御（永長 直人）

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

本研究課題はトポロジカル相制御（ボトムアップ）とクリティカル相制御（トップダウン）の双方向からこれらの自由度顕在化の学理を確立することを目的とし、量子ベリー位相と多相臨界現象の概念に基づき、第一原理電子状態計算による物性予測と有機・無機およびそのハイブリッド系をターゲットとした物質設計・物性実験で、電場・電流による磁化制御などの全く新しい多体の電子機能を開拓することをねらいとしている。

##### ②研究期間中の達成状況

本研究で得られた成果は、スピンという内部自由度の量子力学的状態—スピン金属やスピン超流動体、量子スピンホール効果—というものが存在すること、そしてそれぞれが示す物理的性質を理論的、実験的に明らかにしたこと、と大きくまとめられる。主要な成果6件を挙げる。

##### (i) 量子ベリー位相の概念に基づく異常ホール効果・スピンホール効果の理論構築

ベリー位相に伴う散逸を伴わないトポロジカル・カレントが固体中に存在することを理論的に示し、強磁性金属における異常ホール効果と半導体におけるスピンホール効果がまさにその実現であることを、実際の物質に対する詳細な第一原理計算と種々のモデル計算を組み合わせることで実験との比較検討を通じて確立した。具体的には、スピン軌道相互作用の存在下でバンド構造に現れるベリー位相の運動量空間での構造を明らかにし、純粋な系の内因性ホール効果、スピンホール効果を計算した。

##### (ii) スピнкаレントによる電気磁気効果の理論の提唱

モット絶縁体においては、電荷の自由度は低エネルギーでは凍結され、スピン自由度による磁性のみが興味の対象とされてきた。この常識に挑戦し、スピンの自由度によって、誘電性が現れることが可能であることを理論的に示した。具体的には、スピン成分間の交換関係からスピンの非平行配置で生じる超流動スピнкаレントが、スピン軌道相互作用によって電気分極をもたらすという機構である。この機構が実際に働くことを、遷移金属イオンと酸素イオンからなるクラスターモデルで示し、それからヘリカルスピン構造で強誘電性が発現することを予言し、また、この予言は、マルチフェロイック物質の代表例である $\text{TbMnO}_3$ をはじめとする多数の物質で実証された。

##### (iii) 有機3角格子系におけるスピン液体の発見

ほぼ等方的な3角格子構造を持つモット絶縁体 $\kappa\text{-(ET)}_2\text{Cu}_2(\text{CN})_3$ において量子スピン液体状態が実現していることを $^1\text{H}$  NMR 実験と静磁化率の測定によって発見した。これは、磁性秩序を持たない量子スピン系の開拓という強相関物理学の長年の懸案を世界で初めて達成したものである。また、この物質の加圧研究により、スピン液体からフェルミ液体へ

のモット転移を実証し、転移直前で電荷ギャップが激減する新しい電子状態が現れている証拠を得た。さらに、スピン液体に隣接する超伝導が特異であることも発見した。

#### (iv) 新奇なモット転移の臨界性の発見

電子相関  $U$  とバンドエネルギー  $W$  の拮抗で起こるモット金属・絶縁体転移は、物性科学の重要課題のひとつである。本研究では、圧力で容易に  $U/W$  が制御できる有機伝導体の輸送特性を調べることにより、未だ明らかになっていない擬 2 次元系におけるモット転移の臨界性を明らかにすることを目指した。ヘリウムガス圧下で  $\kappa$ -(ET)<sub>2</sub>Cu[N(CN)<sub>2</sub>]Cl の電気抵抗を測定したところ、まず、低温でモット転移が 1 次であることを示す急峻な抵抗の飛びを観測し、この 1 次転移が約 40K に臨界終点をもつことが明らかになった。さらに、臨界終点周りの電気抵抗がスケールリング則に従うこと、そこから得られる臨界指数が、これまでに知られているいかなる相転移の臨界指数にも当てはまらないことが明らかになった。

#### (v) 3 次元スピン液体 Na<sub>4</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>8</sub> の発見

一般には磁性秩序が安定化すると考えられていた 3 次元系でもフラストレーションが十分に強いとやはりスピン液体状態が実現することを、ハイパーカゴメ格子を持つ Na<sub>4</sub>Ir<sub>3</sub>O<sub>8</sub> において発見した。磁化率や比熱、中性子回折の結果はこの物質の基底状態が初めての 3 次元  $S=1/2$  スピン液体状態であることを示している。さらに、磁気比熱が低温で 2 次元系に期待される  $T^2$  の依存性を持つ、ハイパーカゴメ構造は異なったカイラリティを有する二つの等価な構造が存在する、などのユニークな特徴を次々と明らかにした。

#### (vi) Ca<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> におけるチェッカーボード電子結晶の発見

超伝導発現一歩手前に出現する擬ギャップ相に存在するとされる「隠れた秩序」は、超伝導発現機構解明の鍵と考えられている。本研究では、「隠れた秩序」を直接観察するため、モデル物質として開発を進めてきた (Ca, Na)<sub>2</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 単結晶について、高分解能走査型トンネル顕微鏡法/分光法 (STM/STS) によって電子状態がナノスケールで不均一になっていることを明らかにするとともに、隠れたキャリアの空間秩序 (電荷秩序) が存在することを見出した。

### ③ 研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Murakami S., Nagaosa N. and Zhang S. C., “Dissipationless quantum spin current at room temperature”, *Science*, 301(5638), 1348 (2003)
- 2) Hanaguri T., Lupien C., Kohsaka Y., Lee D-H., Azuma M., Takano M., Takagi H. and Davis J.C., “A ‘checkerboard’ electronic crystal state in lightly hole-doped Ca<sub>2-x</sub>Na<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>”, *Nature*, 430, 1001 (2004)
- 3) Kagawa F., Miyagawa K. and Kanoda K., “Unconventional critical behavior in a quasi-two-dimensional organic conductor”, *Nature*, 436, 534 (2005)

### (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

本研究の特筆すべき成果である「有機 3 角格子系におけるスピン液体」「3 次元スピン液

体」「トポロジカル・カレントの理論構築（スピンホール効果の理論、スピンカレントによる電気磁気効果の理論）」について、本研究領域終了後も、科研費特定領域研究「光・電子スピン結合の理論」（2007～2010 年度）、科研費基盤研究(A)「相関電子系におけるトポロジーと量子ダイナミクスの理論的研究」（2009～2011 年度）、科研費基盤研究(A)「磁性体におけるトポロジカル現象の理論設計学」（2012～2015 年度）、科研費基盤研究(S)「磁性体における創発電磁気学の創成」（2012～2016 年度）などの研究助成金を得て研究を継続している。さらに、FIRST「強相関量子科学」（中心研究者：十倉好紀）（2009～2013 年度）におけるサブテーマ「エネルギー非散逸性電子技術原理」のリーダーとして参画した。

また共同研究者（鹿野田一司）も研究助成金を得て研究を継続している。

### ①科学技術の進歩への貢献

「トポロジカル・カレントの理論構築（スピンホール効果の理論、スピンカレントによる電気磁気効果の理論）」については、科研費基盤研究(A)「相関電子系におけるトポロジーと量子ダイナミクスの理論的研究」で、トポロジカル絶縁体上の2次元電子系における磁性不純物効果を、スケーリング理論を用いて数値的に調べ、トポロジカル電気磁気結合効果を広いパラメータ空間で実現できることを示し、またスピン・電子結合系の量子ダイナミクスのシミュレーションにより、光励起による絶縁体・金属転移の実時間発展を捉えることに成功した。また、科研費特定領域研究「光・電子スピン結合の理論」では、スピン系の光による制御の最も顕著な例として、光励起超磁性相転移（反強磁性絶縁体と強磁性金属の間の光による転移現象）を量子シミュレーションによって初めて捉えることに成功し、種々の非自明な時空パターン形成や、多重電子正孔対生成、非可逆性などの新しい現象を見出した。これらの成果は例えば「Reviews of Modern Physics」（引用数184回、ISI調べ2012年12月27日現在）に論文として掲載され、国際的にも先導性を示したとして高い評価を得た<sup>3)</sup>。

FIRST「強相関量子科学」における「エネルギー非散逸性電子技術原理」では、電子状態計算のプログラムの開発と高速化に取り組み、これを活用してBiTeIの巨大スピン分裂を起源とする諸物性を計算した。またトポロジカル絶縁体に関して特異な電気磁気結合、また超絶縁体との近接とアンドレーフ反射の理論を発展させた<sup>1) 2)</sup>。

また、科研費（基盤研究(A)）「磁性体におけるトポロジカル現象の理論設計学」、科研費基盤研究(S)「磁性体における創発電磁気学の創成」が開始された。

鹿野田の研究である「有機3角格子系におけるスピン液体」については、科研費基盤研究(A)「スピン揺らぎと電荷揺らぎが絡み合う新しい電子相の開拓」（代表者：鹿野田一司）（2008～2010 年度）で、モット転移近傍に位置する3角格子有機伝導物質を調べ、電荷とスピンの双方においてモット転移が非従来型の臨界性を示すこと、さらにスピンプラストレーションの強さがモット絶縁相においてスピン状態を決め（反強磁性／スピン液体）、金属相において擬ギャップの有無や超伝導転移温度、およびモット転移の強弱に決定的な影響を及ぼすことを明らかにした。また、科研費新学術領域研究(研究領域提案型)「分子配列自由度を利用した新規電子相の開拓」（代表者：鹿野田一司）（2008～2012 年度）では、分子配列が物性を支配する重要なパラメータであるとの認識のもと、分子配列自由度を化学圧力および物理圧力を駆使して制御することにより、スピン秩序・電荷秩序・ゼロギャ

ップ伝導・電荷移動誘電性に関わる新しい電子相の開拓を目指し、単一分子種伝導体  $[M(\text{tmdt})_2]$  に関し、 $M=\text{Au}$  系の金属反強磁性相と  $M=\text{Cu}$  系の絶縁性反強磁性相の NMR 実験を基に、両系を統一的に理解する多軌道モデルを提案、分子内の局所磁化率を明らかにし、ゼロギャップ状態に期待されるスピン磁化率の温度変化を見出すなど、多くの知見を得た。

高木の研究である「3次元スピン液体」については、科研費特定領域研究「スピン・電荷・格子複合系における幾何学的フラストレーションと機能」（代表者：香取浩子）（2007～2011年度）で、多自由度複合系フラストレート物質の探索および物性試験・数値実験を行い、ゼロ磁場でスピン-格子相互作用は物質依存性が高いにも関わらず磁場誘起相では普遍的なスピン-格子相互作用が働くこと、ゼロ磁場下では短距離反磁性相関が発達し磁場中でこの短距離磁気秩序が長距離秩序化すること、カゴメ格子ハバード模型におけるカイラルティ自由度による重い電子状態形成機構の発見などの結果を得た。

トポロジカル絶縁体は、国際的にも注目を集めている研究分野である。本研究では、スピン系のトポロジカル秩序について、スキルミオンと呼ばれる特異な構造が出現する条件を理論的に予測し、実験によるスキルミオンの観測や<sup>4)</sup>、スピンの隠れた保存則を見出す<sup>5)</sup>などの成果を挙げた。これらの成果は「Nature」「Science」などにも掲載され高い評価を得た。これらの成果に基づき、研究代表者は、歴史あるソルベー会議への招待、英国ロイヤルソサエティでの招待講演を行うなど、国際的にも高い評価を得ている。

## ②社会・経済的な波及効果

ナノエレクトロニクスの領域では、電子レベルでの挙動を理論的に解明し、新たな応用に向けた実験や設計を牽引するアプローチが進んできた。電子スピンを応用した素子は、超高速トランジスタや超高集積メモリとして活用することにより、現在の半導体技術の限界を突破する可能性が高いと考えられている。最近では、理論計算による「次世代半導体素子の実現につながる物理現象」の解明を進め、従来スピンは1ナノ秒以内で消えると考えられていたが、外部から電場で操作することにより、約100ナノ秒経過後でも情報を取り出せることを示した。この結果は、電子素子のスピンを情報処理に応用できることを示唆している。期間中の特筆すべき成果の一つに「ゼロ膨張材料の開発」がある。ゼロ膨張材料および低膨張材料には鉄系合金材料、セラミック材料、ガラス系材料があるが、磁場下での利用には制限がある（鉄系合金）、機械的強度が弱い、複合材料であるため高価である（セラミック、ガラス系）などの問題がある。このため単一物質ゼロ膨張材料が望まれていた。本研究ではマンガン窒化物  $\text{Mn}_3\text{XN}$  ( $\text{X}:\text{Zn}, \text{Ga}$  など)の磁気転移が室温付近にあることに着目し、組成の調整および生成条件の制御によって、単一物質の熱膨張特性を、室温を含む広い範囲で「体積膨張（収縮）ゼロ」を連続的に生じさせることに成功した。単一物質としてゼロ膨張を示すだけでなく、各種材料と混合することで熱膨張を制御できるため、汎用的な熱膨張抑制剤として期待された。引き続き NEDO 若手グラント研究で研究が継続され、2012年には「熱膨張が極めて小さな樹脂複合材料ペレットの量産」に成功した。

研究代表者は、本研究領域終了後の研究で、国内特許1件、国際特許1件を出願している。

本研究に関する報道は、次世代の高機能素子への期待から、「電子スピンを利用した素子の原理解明や応用方法などの研究の進展」など、期間中8件、終了後2件であった。（日経



産業新聞、2012年6月18日「理研など、省エネ半導体へ新物理現象、理論計算で明らかに」)

### ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Tanaka Y., Yokoyama T. and Nagaosa N., “Manipulation of the Majorana fermion, Andreev reflection, and Josephson current on topological insulators”, Physical Review Letters, 103(10), 107002 (2009)
- 2) Linder J., Tanaka Y., Yokoyama T., Sudbo A. and Nagaosa N. “Unconventional superconductivity on a topological insulator”, Physical Review Letters, 104(6), 67001 (2010)
- 3) Nagaosa N., Sinova J., Onoda S., MacDonald A.H. and Ong N.P., “Anomalous Hall effect”, Reviews of Modern Physics, 82(2), 1539-1592 (2010)
- 4) Yu X.Z., Onose Y., Kanazawa N., Park J.H., Han J.H., Matsui Y., Nagaosa, N. and Tokura Y., “Real-space observation of a two-dimensional skyrmion crystal”, Nature, 465(7300), 901-904 (2010)
- 5) Sugimoto N, Nagaosa N, “Spin-orbit echo”, Science 336(6087), 1413-1416 (2012)

### ④その他

本研究領域のCREST研究員であったAndrei Mishchenkoは、理化学研究所基幹研究所交差相関理論研究チーム研究員、同じくCREST研究員であった伊藤哲明は、京都大学大学院人間・環境学研究科相関環境学専攻助教に就任している。同じくCREST研究員であった小野田繁樹は、研究領域期間中に理化学研究所基幹研究所古崎物性理論研究室定年制研究員となり、現在同専任研究員に就任している。

### 3.1.7 量子スピン系ナノ分子磁石の創製 (山下 正廣)

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

現存する粒子状クラスターとは異なる“異形分子”に着目し、より高性能な“ナノサイズ磁石”を見出すことに重点を置いて、①物質開発、②物理測定および物質開発へのフィードバック、③理論解釈、で構成されるグループで研究を実施した。

物質開発と物性のターゲットとして特に 1) 合理的設計により開発された低次元化合物の磁化ダイナミクスと量子現象の制御、2) 単分子磁石をユニットにした低次元化合物の相関発達における磁化ダイナミクスの制御と評価、3) 高機能性ナノサイズ磁石の開発、の 3 課題について重点的に研究を行った。

##### ② 研究期間中の達成状況

###### (i) 合理的設計により開発された低次元化合物の磁化ダイナミクスと量子現象の制御

本研究領域で開発した化合物群、強磁性単次元鎖磁石について、High-field and -frequency ESR 及び NMR 測定により、Glauber ダイナミクスとより緩和速度の大きいスピン波の両者の緩和が存在することが明らかにした。また、鎖内交換相互作用の異なる化合物群を合成し、磁化緩和が Glauber ダイナミクスを基として交換相互作用に比例することを明らかにした。また、フェリ磁性単次元鎖磁石、二量化した単次元鎖磁石、反強磁性単次元鎖磁石など様々な化合物を見出し、現在 70 化合物を超える。Mn(III)-Ni(II) フェリ磁性単次元鎖磁石は、単次元鎖磁石挙動だけでなく、そのスピン状態で  $M_s = 1$  基底状態、 $M_s = 3$  励起状態の他にその中間に  $M_s = 2$  の  $2/3$  量子プラトーの状態を発現する可能性があることが、本研究チームの理論解釈から提案された。

###### (ii) 単分子磁石をユニットにした低次元化合物の相関発達における磁化ダイナミクスの制御と評価

本研究領域では、 $[Mn_4]$  SMM を配位結合で連結した 3 次元ネットワーク及び 2 次元ネットワーク化合物を世界で初めて合成し、その特異な磁気挙動を報告した。さらに、その短距離秩序状態と長距離秩序状態は、通常金属スピン間の相互作用にはない、単分子磁石の異方性の影響を強く受けた特異な秩序状態を形成することを、非線形磁化率、比熱測定解析から初めて明らかにした。

###### (iii) 高機能性ナノサイズ磁石の開発

外場として、「圧力・光・溶媒吸脱着」、多重機能として、「導電性」に着目して研究を展開し、「圧力効果」については、強磁性単次元鎖磁石をサンプルとして検討し、僅かではあるが、磁化緩和に圧力効果を見出すことに成功した。「超常磁性バルク磁石の光スイッチ」は、光開閉環反応を示すジアリールエテンを架橋配位子に用いた  $[Mn_4]$  単分子磁石一次元鎖錯体を合成することに成功し、光によりパッキングを変えることによる両磁性の変換を可能にした。ただし、光スイッチによる単分子磁石間の相関のスイッチは未だ実現には至っ

ていない。「超常磁性への溶媒吸脱着効果」については、Fe(II)-Fe(III)フェリ磁性単次元鎖磁石で実現した。結晶溶媒を含むイニシャル化合物と結晶溶媒を脱離した乾燥化合物で磁化緩和が急激に変化することが明らかとなった。また、興味あることに、この変換は繰り返し可能であり、“magnetic sponge”を超常磁性物質で実現した最初の例である。「導電性単分子磁石・単次元鎖磁石」は、世界で最初の“半導体単分子磁石”と“半導体単次元鎖磁石”の合成に成功した。

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Kajiwara T., Nakano M., Kaneko Y., Takaishi S., Ito T., Yamashita M., Igarashi-Kamiyama A., Nojiri H., Ono Y. and N. Kojima, “A Single-Chain Magnet Formed by a Twisted Arrangement of Ions with Easy-Plane Magnetic Anisotropy”, *Journal of the American Chemical Society*, 127(29), 10150-10151 (2005)
- 2) Miyasaka H., Nakata K., Lecren L., Coulon C., Nakazawa Y., Fujisaki T., Sugiura K., Yamashita M. and Clerac R., “Two-Dimensional Networks Based on Mn<sup>4+</sup> Complexes Linked by Dicyanamide Anion: From Single-Molecule Magnet to Classical Magnet Behavior”, *Journal of the American Chemical Society*, 128(11), 3770-3783 (2006)
- 3) Hiraga H., Miyasaka H., Nakata K., Kajiwara T., Takaishi S., Oshima Y., Nojiri H. and Yamashita M. “Hybrid Molecular Materials Exhibiting Single-Molecule Magnet Behavior and Molecular Conductivity”, *Inorganic Chemistry*, 46(23), 9661-9671 (2007)

### (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

本研究の特筆すべき成果である「低次元化合物の磁化ダイナミクスと量子現象の制御」「単分子磁石をユニットとした低次元化合物の関連発達における磁化ダイナミクスの制御と評価」「高性能ナノサイズ磁石の開発」について、本研究領域終了後も、科研費基盤研究(A)「強相関電子系金属錯体のナノヘテロ界面における新奇非線形現象の創成とデバイス化」(2008年度)、科研費基盤研究(S)「超常磁性の外場スイッチ機構の創製」(2008~2012年度)、CREST研究領域「新機能創出を目指した分子技術の構築」における研究課題「分子技術による単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクスの創成」(2012~2017年度)などの研究助成金を得て研究を継続している。

### ①科学技術の進歩への貢献

科研費(基盤研究(A))「強相関電子系金属錯体のナノヘテロ界面における新奇非線形現象の創成とデバイス化」(2008年度)、科研費基盤研究(S)「超常磁性の外場スイッチ機構の創製」(2008~2012年度)などでは、単分子量子磁石と単次元鎖量子磁石について、物性や機能性を外場(光、圧力、温度など)により制御することを目的として研究を進めた。単分子量子磁石である  $\text{Pc}_2\text{Tb}$  と  $\text{Pc}_2\text{Dy}$  の電界トランジスターデバイスを作製し、前者は p 型、後者はアンバイポーラー(両極性)型であることを明示した。また  $\text{Pc}_2\text{Tb}$  を金基板上に真空蒸着し STM、STS で測定を行い、 $\text{Pc}_2\text{Tb}$  の 8 個のローブ、「近藤ピーク」の観測に成功した。「近藤ピーク」は金属が少量の磁性不純物を含んでいるときに、低温になるにつれ

て金属電流と磁性スピンのシングレットを作って半導体になる現象で、単分子量子磁石における観測は初めての例である。さらに Cs 原子を蒸着させパルス電流を注入する操作で、Cs 原子以外の部分には「近藤ピーク」が観測され、Cs 原子の部分には「近藤ピーク」が観測されないことを明らかにした。これにより Cs 原子の操作で「近藤ピーク」をメモリとする単分子メモリが実現できる可能性を示した<sup>1), 2), 3), 4)</sup>。

CREST 研究領域「物質現象の解明と応用に資する新しい計測・分析基盤技術」における研究課題「低次元ナノマテリアルと単一分子の振動分光・ESR 検出装置開発」(代表者：米田忠弘) (2004～2009 年度)では、 $Pc_2Tb$  に電流を流して向かい合う配位子をぐるりと回転させるという手法を開発し、2 枚の配位子の相対角度を制御することで分子磁石をオン・オフさせることに成功した。この成果は電流による分子の構造変化を利用した単一分子のスピンの操作手法を示したもので、ここでも単分子メモリが実現できる可能性を示した。(図 3-11)

科研費基盤研究(B)「電荷移動系ナノコンポジットの電子精密制御による導電性分子磁石の開発」(代表者：宮坂等) (2009～2011 年度)では、2:1 型ナノコンポジットの孤立分子系の設計、2 次元磁性層間における導電性発現を目指した分子挿入による分子設計を行い、一次元鎖の鎖方向で超交換相互作用によるスピンの配列し、その鎖間のスタックを介して電子輸送が観測されるなどの知見を得た。

また、CREST 研究領域「新機能創出を目指した分子技術の構築」における研究課題「分子技術による単分子量子磁石を用いた量子分子スピントロニクス創成」が開始された。

単分子量子磁石は、磁気記憶媒体の究極の小型化として注目を集めている研究分野である。本研究では、 $Pc_2Tb$  を用いて、Cs 原子の蒸着や 2 枚の配位子の相対角度を制御することなどで、「近藤ピーク」をメモリとする単分子メモリが実現できる可能性を示した。また、これらの研究に不可欠な分子性化合物の熱容量測定法、磁性のガス吸着効果測定法などを確立するなどの成果を挙げた。これらの成果は「Nature Communication's」「Inorganic Chemistry」「Nano Letters」などに掲載され、特に 2007 年度に「Inorganic Chemistry」に掲載された論文は、同誌四半期最多アクセス論文にランクインした。

## ②社会・経済的な波及効果

情報処理に欠かせない磁気記憶媒体などが技術進歩に伴って小型化していくなか、単分子量子磁石は究極の高密度記憶媒体として注目されている。単分子量子磁石の 1 分子が 1 個のメモリとして働くとすると、1 モルで  $6 \times 10^{23}$  ビット (片面 1 層 DVD ディスクの 15 兆倍) となる。本研究の成果である、単分子量子磁石の物性・機能性の外場 (光、圧力、温度など) による制御は、単分子メモリに活用できる可能性が高いと考えられている。

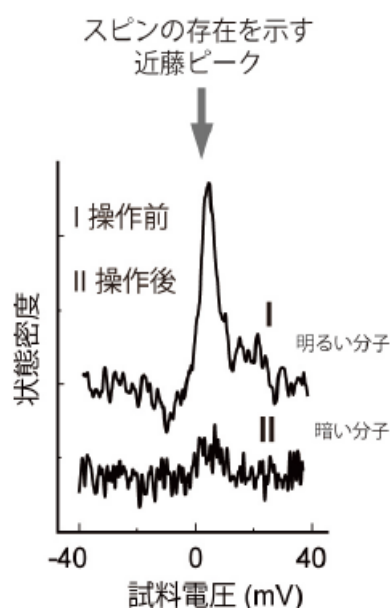


図 3-11 電流を用いて分子をぐるりと回す操作の前後での磁石としての特性

これらの研究に不可欠な各種測定技術の開発についても、分子性化合物の微少結晶を対象に磁場・電場・圧力など外的パラメータを能動的に制御した熱容量測定、磁性のガス吸着効果測定などの研究が進められ、多くの物質創製、デバイス開発に活用される可能性が高いと考えられている。

研究代表者は、本研究領域期間中の研究では、国内特許3件を出願し、国内特許3件を登録している。本研究領域終了後の研究では、国内特許1件を出願している（登録した特許の詳細は表2-5参照）。

#### ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Kajiwara T., Nakano M., Takaishi S. and Yamashita M., “Coordination-tuned single-molecule-magnet behavior of TbIII-CuII dinuclear systems”, *Inorganic Chemistry*, 47(19), 8604-8606 (2008)
- 2) Miyasaka H., Julve M., Yamashita M. and Clerac R., “Slow dynamics of the magnetization in one-dimensional coordination polymers: Single-chain magnets”, *Inorganic Chemistry*, 48(8), 3420-3437
- 3) Morimoto M., Miyasaka H., Yamashita M. and Irie M., “Coordination assemblies of [Mn<sub>4</sub>] single-molecule magnets linked by photochromic ligands: Photochemical control of the magnetic properties”, *Journal of the American Chemical Society*, 131(28), 9823-9835 (2009)
- 4) Katoh K., Yoshida Y., Yamashita M., Miyasaka H., Breedlove B.K., Kajiwara T., Takaishi S., Ishikawa N., Isshiki H., Yan F.Z., Komeda T., Yamagishi M. and Takeya J., “Direct observation of lanthanide(III)-phthalocyanine molecules on Au(111) by using scanning tunneling microscopy and scanning tunneling spectroscopy and thin-film field-effect transistor properties of Tb(III)- and Dy(III)-phthalocyanine molecules”, *Journal of the American Chemical Society*, 131(29), 9967-9976 (2009)

#### ④その他

本研究領域の宮坂等は、本研究領域期間中に首都大学東京助手から、東北大学大学院理学研究科准教授に就任している。

本研究領域のCREST研究員であった高石慎也は、本研究領域期間中に東北大学大学院理学研究科助教に、同じくCREST研究員であった大津英揮は、本研究領域期間中に青山学院大学理工学部助教となり、現在京都大学固体物性化学研究室特定助教に、同じくCREST研究員であった松崎弘幸は、東京大学の助教となり、現在産業技術総合研究所の研究員に就任している。

本研究領域の日本学術振興会特別研究員であった中田一弥は、マサチューセッツ工科大学を経て、現在（財）神奈川科学技術アカデミー光触媒グループ有機系太陽電池評価プロジェクト研究員に、同じく日本学術振興会特別研究員であった原野幸治は、本研究領域期間中に東京大学大学院理学系研究科化学専攻助教に就任している。

## 3.2 2004 年度採択課題

### 3.2.1 単一分子伝導・接合シミュレーション（浅井 美博）

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ① 研究のねらい

本研究では、分子エレクトロニクスにおける電極問題を解明するために、二つの重点物理現象、「量子散逸効果の研究」と「電極電界効果の研究」の機構解明を目指した。これらが実現している物質系の電子状態を理解することも重要であるため、二つの物質群、「有機分子・金属電極系の研究」と「有機分子・シリコン電極系の研究」も同時に重点研究対象とした。

##### ② 研究期間中の達成状況

本研究は「電極問題解明」というコンセプトの下に、単一分子伝導における非弾性散乱効果や負性抵抗機構等を解明し、分子エレクトロニクスの基礎学理確立に貢献した。従来、弱いとされた日本の分子エレクトロニクス研究のレベルを著しく向上し、国内外にその存在感を十分に示し、更なる飛躍の足掛かりを構築した。チームとして大きく括ると次の主要成果を得た。

##### (i) 単一分子電気伝導の支配要因の理論的解明

共鳴領域とトンネル領域（原子ワイヤと分子ワイヤ）における伝導特性とその接合相互作用変化や摂動に対する応答性の相違を解明した。共鳴領域のコンダクタンスの長さ依存性において、単純な準位共鳴モデルでは説明がつかない反転した振動的振る舞いが現れる事と、その発生条件を発見した。非弾性スペクトルの peak/dip 構造を支配している物理パラメータ相図を理論的に導出しその支配因子を解明した。

##### (ii) 振電的な非弾性電流のシミュレーション基礎理論開発と実験事実の確立

電気伝導に対する振電的な非弾性効果を取り入れた電子状態理論を構築し、トンネルギャップが無限大の極限における非弾性電流の振動モード依存性と非平衡電圧依存性を解明した。非弾性スペクトルの線形の支配要因を見出した。電子伝導とフォノン熱伝導を自己無撞着に取り扱う理論を構築し、原子ワイヤ・分子ワイヤにおける非弾性効果により変調を受けたフォノン熱コンダクタンスの電圧依存性を理論的に予言した。新たに提唱したアクション・スペクトル法を用い非弾性電流の振動モード依存性を実験的に解明した。

##### (iii) 負性抵抗現象の確立

シリコン表面吸着分子の STS 測定を行い、負性抵抗現象を確認した。短分子においては電圧によるエネルギーシフトは小さく、短分子における負性抵抗の原因とは考えがたいが、長分子系においてはエネルギーシフトが顕著である事がシミュレーション・実験双方の研究から解明された。単一分子架橋系において電極・分子間の一方の結合が切れた時、その

間隙に現れる真空ギャップが伝導に大きな影響を及ぼす事を伝導シミュレーションの結果から見出した。

(iv) 分子スイッチング機構の確立

金表面に吸着した oligo-(phenylene ethynylene) 分子が STM 探針の電場のオン・オフにより配向変化する事を第一原理電子状態計算により解明した。

(v) FLAPW・エムベディッド Green 関数法に基づく高精度計算法の確立

Full-potential Linear Augmented Plane-Wave (FLAPW) 基底を用いたエムベディッド Green 関数法に基づく高精度計算法を確立した。これにより遷移金属を含む広範な電極材と接合した分子の高精度伝導計算が可能になった。金・酸素系、白金・水素系、白金・ベンゼンジチオール系の精密伝導計算を行った。実験グループとの協力研究を行った。

(vi) 標準単一分子架橋系の確立

田中チームの北川グループが開発したアダマンタン三脚分子の単分子膜の STS 測定を行い、この系の電子系が優れた単一分子性を有する事を確認した。分子と金属電極をつなぐ分子末端の官能基と金属の組み合わせを検討し、コヒーレントな接続と接点障壁を有する接続が作り分けられることを示した。金属の種類を変えて、接点構造がフェルミレベル近傍に大きな電子密度を形成するか否かも検討した。

(vii) 大規模系の伝導シミュレーション法の確立

局在基底法を用いて様々な金属電極に接合した CNT の第一原理伝導計算を行った。さらに、数百ナノから数ミクロンのチャンネル長を持つ大規模なナノ複合系の電気伝導を線形応答の久保理論を用いて扱う計算手法を新たに開発した(時間依存波束拡散法)。この手法はバリステック領域から拡散領域まで幅広い領域で用いることが可能である。ここでは、CNT トランジスタのチャンネル伝導に応用し、電極とのショットキー界面およびフォノン散乱が伝導に及ぼす効果について研究を行った。

(viii) 単一分子化学反応の可逆的制御

走査トンネル顕微鏡を用いることにより、金属表面に吸着した 1 個の分子について、分子内の特定な化学結合を選択的に切断・形成する化学反応を可逆的に引き起こすことに成功した。

③研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Asai Y., "Theory of Inelastic Electric Current through Single Molecules", Physical Review Letters, 93(24), 246102\_1-4 (2004), 94(9), 099901(E)\_1-2 (2005)
- 2) Sainoo Y., Kim Y., Okawa T., Komeda T., Shigekawa H. and Kawai M., "Excitation of molecular vibrational modes with inelastic scanning tunneling microscopy processes: examination through action spectra of cis-2-butene on Pd(110)", Physical Review Letters, 95(24), 246102\_1-4 (2005)

- 3) Katano S., Kim Y., Hori M., Trenary M. and Kawai M., “Reversible control of hydrogenation of a single molecule”, Science, 316, 1883-1886 (2007)

## (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

本研究の特筆すべき成果である「ナノ構造材料の伝導特性の解明」「ナノ構造材料の伝導シミュレーション手法の開発」「分子表面吸着の解明」については、本研究領域終了後も、科研費特定領域研究「ナノリンク分子の電気伝導理論」(2006～2007 年度)、「単一分子伝導理論」(2008～2009 年度)、科研費外国人特別研究員・特別研究奨励費「有機材料とナノ構造体材料における熱電効果の理論研究」(2012～2013 年度)などの研究助成金を獲得し、研究を継続している。

また、本研究領域の共同研究者(小林伸彦、森川良忠、川合眞紀)も研究助成金を獲得し、研究を継続している。

### ① 科学技術の進歩への貢献

科研費特定領域研究「単一分子伝導理論」では、非弾性散乱の結果生じる発熱と発生熱の熱電極への伝導・拡散を自己撞着的に取り扱う理論をフォノン伝導も含めて導出し、また、局所発熱に対する電子相関の寄与を調べるための理論を遮蔽クーロン近似の範囲で導出した。この理論を実験データがあるアルカン・ジチオール分子系などに対して適用計算を行い、実験的に見積もられている有効温度の電圧依存性を定性的に良く再現するなどの知見を得た<sup>1), 2), 3), 4)</sup>。

科研費若手研究(A)「ナノコンタクトの量子輸送シミュレーション」(代表者:小林伸彦)(2007～2010 年度)などでは、第一原理電気伝導計算手法を用いてナノコンタクトの量子輸送特性を解析し伝導チャネルを明らかにし、また、時間依存波束拡散伝導法を開発し、弾道領域から拡散領域までの統一量子伝導計算を可能にするなどの結果を得た。(図 3-12、図 3-13)

科研費特定領域研究「新型多機能ナノチューブデバイスのデザイン」(代表者 安食博志、分担研究者:森川良忠)(2007～2011 年度)などでは、第一原理分子動力学シミュレーションを行って表面や界面などの構造や特性を調べ、その物理的背景を明らかにした。固体界面での吸着水素の影響や電極電位の影響、有機/金属界面での構造、電子状態や界面電気二重層の起源、有機分子の金属表面への吸着エネルギーと吸着構造などを調べ、ベンゼン/金属界面では界面電気二重層の基板金属依存性は分子-基板間距離に大きな要因がある事などの知見を得た。また、界面に印可するストレスを制御することにより仕事関数の大きい金属電極でも p 型と n 型のナノチューブ FET を作り分けることが可能であることを示すなどの知見を得た。

科研費基盤研究(S)「プローブ顕微鏡を用いた単分子スペクトロスコピー」(代表者:川合眞紀)(2009～2013 年度)などでは、STM 探針から注入した電子による吸着分子の振動励起とその緩和過程で起こる化学反応の反応確率を電子エネルギーの関数として表したアクション・スペクトルを解析するための理論的な枠組みを構築し、表面分子振動分光法としてアクション・スペクトルの基礎を築いた。また単一分子の電気伝導度を測定するための接合作製システムの構築、ニオブ探針を超真空中で作製する技術の確立により、超伝導ニ



オブ探針-単一分子/原子-超伝導基板からなる STM 超伝導接合を作製する基盤技術を構築するなどの成果を挙げた。

単一分子系伝導問題は、電極・分子界面接合状態や散乱・散逸過程を制御する重要課題として、注目を集めている研究分野である。本研究では、電気伝導に伴う非弾性散乱の結果生じる発熱や伝導・拡散の理論導出、ナノコンタクトの量子輸送特性解析による伝導チャンネルの明確化、シミュレーションを用いた表面や界面の構造や特性解明、STM 超伝導接合を作製する基盤技術の構築などの成果を挙げた。これらの成果は「Physical Review」「Journal of Chemical Physics」などに掲載された。

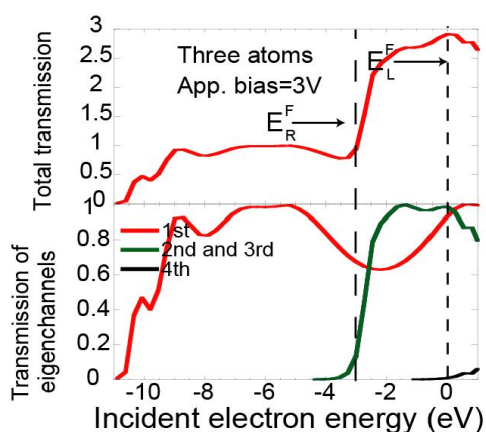
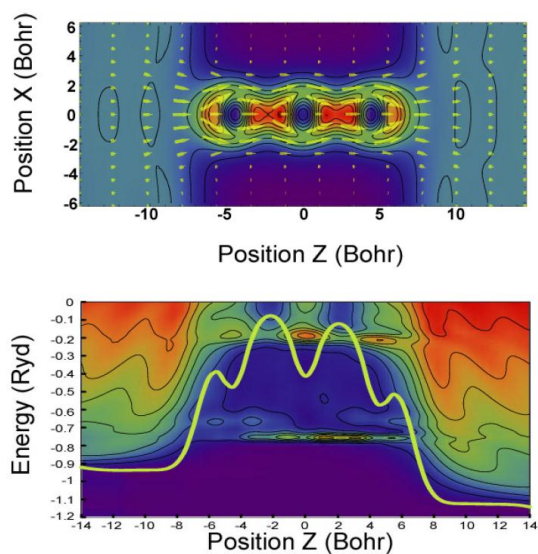


図 3-12 有限バイアス電圧下での Si ナノコンタクトの第一原理電気伝導計算

## ②社会・経済的な波及効果

ナノエレクトロニクスデバイス開発では、バルク系とは異なった問題解決が必要である。バルク系界面においては欠陥、不純物などの要因で平均化されて見えていた電子特性

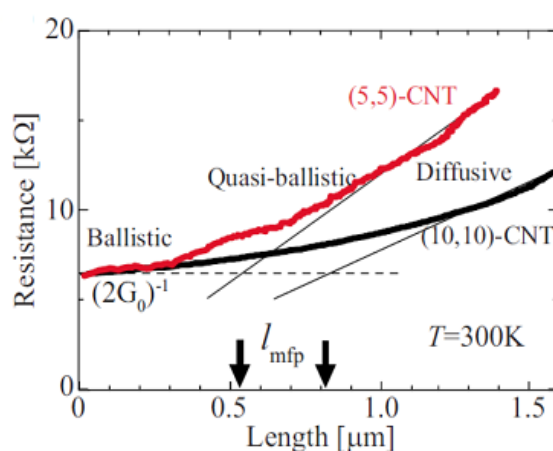


図 3-13 時間依存波拡散伝導法によるバリスティック領域から核散領域までの統一量子伝導計算

が、単一分子系界面においてはそれらの影響が全くなく、最もピュアな姿で現れると思われる。本研究の成果である、単一分子系伝導理論構築や測定技術開発、シミュレーションを用いた表面や界面の構造や特性解明は、ナノ界面を介したキャリア注入問題やスピン伝導へのシミュレーションの適用を含め、ナノエレクトロニクスデバイス開発に活用される可能性が高いと考えられている。(抵抗 RAM のスイッチング状態のシミュレーションに成功し、論文投稿・特許申請準備中である)

また、本研究で開発された理論やシミュレーション手法は、新しい材料の開発研究を推進していく上で、幅広く活用される可能性が高いと考えられている。

### ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Shimazaki T. and Asai Y., “Bias voltage dependence on the vibronic electric current”, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(7), 75110 (2008)
- 2) Shimazaki T. and Asai Y., “Theoretical study of the lineshape of inelastic electron tunneling spectroscopy”, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 77(11), 115428 (2008)
- 3) Asai Y., “Nonequilibrium phonon effects on transport properties through atomic and molecular bridge junctions”, *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 78(4), 45434 (2008)
- 4) Shimazaki T. and Asai Y., “Band structure calculations based on screened Fock exchange method”, *Chemical Physics Letters*, 466(Jan. 3<sup>rd</sup>), 91-94 (2008)

### ④その他

本項記載の成果などに基づき、共同研究者（川合眞紀）は日本化学会賞（2008年度）を受賞した。

本研究領域のCREST研究員であった島崎智実は、東北大学久保研究室助教に、同じくCREST研究員であった石井宏幸は、筑波大学助教に就任している。

研究代表者（浅井美博）文部科学省HPCI戦略プログラム（SPIRE）分野2<新物質・エネルギー創成（CMSI）>の産官学連携協力機関代表を務めている。

### 3.2.2 電子内部自由度制御型ナノデバイス創製原理の構築（前川 禎通）

#### (1) 研究のねらいと研究期間中の達成状況

##### ①研究のねらい

遷移金属酸化物等の強相関電子系では、強い電子間の相互作用のため、様々な電子の秩序相（強磁性相、超伝導相等）が競合する。本研究では、多体電子系の様々な数値計算法を用いて、強相関電子系における競合する相の関係を明らかにし、その競合から生じる新奇的な量子現象を引き出すとともに、それらを用いたナノデバイスの特性を解き明かすことを目的としている。そして、実験的実証を踏まえながら新しいナノデバイスの創製指導原理を構築しようとした研究である。

##### ②研究期間中の達成状況

本研究は、3年間で数値シミュレーションと実証実験研究を両輪とした「電子内部自由度制御型ナノデバイス創製原理の構築」という新しい研究分野を切り開いた。チームとして大きく括ると次の主要成果を得た。

##### (i) 低次元モット絶縁体の光励起電子状態の研究

1次元モット絶縁体では電子励起はスピン励起と電荷励起に分離する。これをスピン電荷分離と呼び、強相関電子系の最も重要な概念の1つである。本研究は、このスピン電荷分離が1次元モット絶縁体の巨大な非線型光学応答を与えることを示すと同時に、動的密度行列繰り込み群法により、電子格子相互作用を量子力学的に取り入れた光励起状態の研究を可能にした。

##### (ii) ナノ磁性スピンエレクトロニクス素子におけるスピンホール効果

ナノ磁性体では、スピン流と電流（電荷の流れ）が分離できることを示し（図 3-14）、実験グループと共同でいくつか非局所スピンホール素子を完成させた。

これは新しいスピンエレクトロニクス素子として注目される。

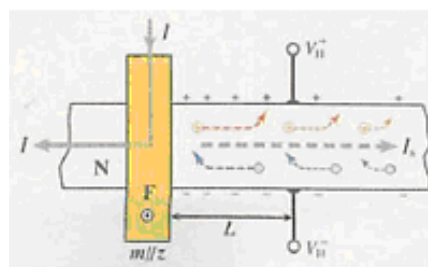


図 3-14 スピン流誘起スピンホール効果

##### (iii) 強磁性体／超伝導体ナノ構造の量子効果

強磁性体／超伝導体ナノ構造では、強磁性と超伝導の競合により、様々な量子現象が期待される。特に、強磁性体を2つの超伝導体ではさんだ素子では $\pi$ 接合と呼ぶ、2つの超伝導体間で位相のねじれた状態が出現する。当研究領域では、このようなナノ構造体での様々な量子現象を提案した。この一連の研究は新しい研究分野として進展している。

(iv) 巨大熱起電力を持つ低次元遷移金属酸化物の理論構築と物質探索

スピン及び軌道の自由度による巨大な熱起電力の理論を構築し、それを用いて新しい熱電変換材料  $\text{Cu}(\text{Cr}, \text{Mg})\text{O}_2$  を開発した。また、この材料を用いて、酸化物のみを用いた熱電発電モジュールの試作を行った。酸化物のみによるモジュールは世界的にも大変ユニークなものである。

(v) 量子モンテカルロ法による物質探索

第一原理計算による物質の電子状態の研究が大きな進展を見せている。しかし、そこには電子相関の効果を十分には取り入れることができず、強相関物質については無力である。そこで、本研究は、第一原理計算で得られた電子構造をモデル化し、得られたモデル系を量子モンテカルロ計算で行う計算プログラムを完成させた。この手法により量子モンテカルロ計算を通して電子相関を十分に取り入れることができる。この手法は、現在、磁性半導体の物質探索に適用されている (図 3-15)。

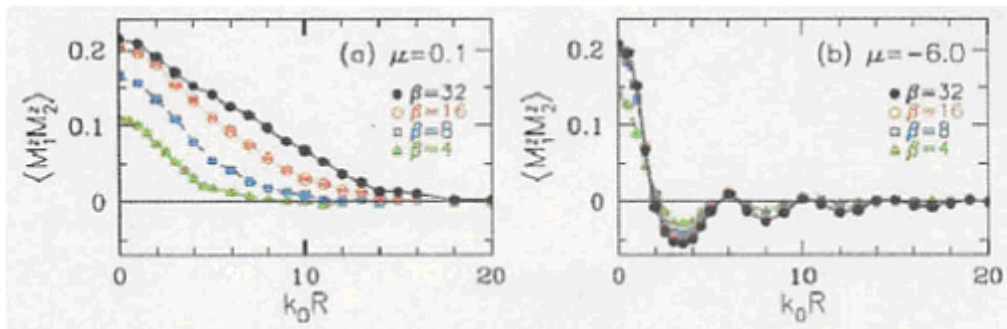


図 3-15 2 磁性不純物に対するアンダーソンモデルでの量子モンテカルロ計算の例

### ③研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Yamanouchi M., Ikeda J., Matsukura F., Barnes S. E., Maekawa S. and Ohno H., “Universality classes for domain wall motion in the ferromagnetic semiconductor  $(\text{Ga}, \text{Mn})\text{As}$ ”, *Science*, 317(5845), 1726-1729 (2007)
- 2) Barnes S. E. and Maekawa S., “Generalization of Faraday’s Law to Include Nonconservative Spin Forces”, *Physical Review Letters*, 98(24), 246601 (2007)
- 3) Seki T., Hasegawa Y., Mitani S., Takahashi S., Imamura H., Maekawa S., Nitta J. and Takanashi K., “Giant spin Hall effect in perpendicular spin-polarized  $\text{FePt}/\text{Au}$  devices”, *Nature Materials*, 7(2), 125-129 (2008)

### (2) 本研究領域終了後の継続と発展状況

本研究の特筆すべき成果である「強相関エレクトロニクス・スピントロニクスの原理解明」「強相関エレクトロニクス・スピントロニクスを用いたデバイス開発」「電子相関を取り入れた量子モンテカルロ法」について、本研究領域終了後も、科研費特定領域研究「磁壁運動によるスピン流と起電力」(2007～2010 年度)、科研費基盤研究(A)「遷移金属酸化物の電子相制御」(2007～2010 年度)、CREST 研究領域「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」における研究課題「数値シミュレーションによ

る新材料・新機能の開発」(2008～2013年度)などの研究助成金を獲得し、研究を続けている。

### ①科学技術の進歩への貢献

科研費基盤研究(A)「遷移金属酸化物の電子相制御」では、Maxwell方程式とLLG方程式を解くことによって求めた電場を、超伝導秩序パラメータの位相差に対する運動方程式に用いることで、Fiske共鳴によって誘起される直流ジョセフソン電流を計算した。その結果、従来のジョセフソン接合と異なり接合内に励起された各共振モードに対して2つの直流電流が現れること、これらは交流ジョセフソン電流によって接合内に励起された電磁場が強磁性体の磁化に作用しスピンの電流が励起されたためであること、超伝導体のダイナミクスと強磁性体のダイナミクスとの結合モードの存在と観測可能性、などの知見を得た<sup>1)</sup>。

科研費特定領域研究「磁壁運動によるスピン流と起電力」では、スピン起電力の一般化、任意の強磁性物質・材料形状におけるスピン起電力を求める数値計算アルゴリズムの開発、磁気ディスク中に形成される磁気渦のダイナミクスによるスピン起電力の計算、磁気渦コアの分極の情報を電場によって読み出す新しいスピントロニクスデバイスの提案を行った。強磁性金属の両端に温度差を与えることによりスピン圧(スピン起電力)が生じること(「スピンゼーベック効果」)を見出し、このスピン起電力をスピンホール効果を利用することにより電圧として取り出せることなどの知見を得た。磁気渦については、電場はコアの運動と垂直方向に現れ、誘起される電場はkV/mと非常に大きいことを計算により明らかにし、またコア分極方向の違いをスピン起電力によって読みとることが可能であることを示した<sup>2),3)</sup>。

科研費特定領域研究「スピン流の創出と制御」(代表者：高梨弘毅)(2007～2011年度)、科研費基盤研究(S)「新規スピンダイナミクスデバイスの研究」(代表者：小野輝男)(2011～2015年度)などでは、磁気渦を用いてスピン起電力を局所的にかつリアルタイムで検出することに成功している。この結果は、磁気コア付近のナノスケールの領域にアップスピン電子とダウンスピン電子に逆向きに力を与える電界が磁気コア運動によって生み出されたことと理解でき、ナノスピン電池が実現したことになる。

CREST研究領域「次世代エレクトロニクスデバイスの創出に資する革新材料・プロセス研究」における研究課題「数値シミュレーションによる新材料・新機能の開発」では、定量的にスピン起電力を議論するためにs-d型の交換相互作用モデルに基づくスピン起電力理論を構築し数式を明確化、断面積が様でない磁性細線を用い外部磁場を必要とせず磁性体固有の磁気エネルギーによるスピン起電力を提唱しそれを検証、物質の形状異方性を利用した継続的なスピン起電力の生成を実現などの結果を得た。

また、CREST研究領域「プロセスインテグレーションによる機能発現なシステムの創製」における研究課題「スピン流による熱・電気・動力ナノインテグレーションの創出」(代表者：齊藤英治)(2010～2015年度)では、一般座標変換共変なディラック方程式のパウリ近似に基づく微視的理論、磁場中での力学的回転によるスピン流生成の理論などを構築した<sup>4)</sup>。

スピン流の生成やスピン起電力は国際的にも注目を集めている研究分野であり、前述の通り数多くの研究資金が投じられ研究が加速されている。本研究では理論的手法とシミュ

レーション手法を用いて、「スピンゼーベック効果」を見出し、スピン起電力の局所的かつリアルタイムの検出、スピン起電力を用いた磁気検出など、ナノデバイス創製に多くの成果を挙げている。これらの成果は「Nature」「Nature Material」「Physical Review」などにも掲載され、引用回数が100を超える論文が多くあるなど、高い評価を得た。

## ②社会・経済的な波及効果

スピントロニクスデバイスは、磁界を用いない磁気メモリ、磁性曲線を用いたエネルギー増幅器など、多くの用途が期待されている。

最近では、「スピンホール効果」を用いた超伝導量子干渉計(SQUID)をはるかに凌駕する高感度磁気センサの提案、磁壁運動によるスピン起電力の安定化と素子の微細化、強磁性体の磁壁の運動に関する高精度な測定、音波からスピン流を生成する新しい仕組み、物体の回転によって電子の向きを揃えてスピン流を生成する新しい仕組みなどがプレス発表されている。これらの技術は、磁気センサや磁気読み取りヘッド、磁気ランダムアクセスメモリ、省エネルギー電子情報デバイス、ナノスケールのモータや発電機、ナノスピン電池などへの用途開発に活用される可能性が高いと考えられている。

また本研究で開発された、量子モンテカルロ法などの多体電子係数値シミュレーションプログラムは世界最高性能を有し、今後スピントロニクス原理解明やデバイス開発に活用される可能性が高いと考えられている。

研究代表者は、本研究領域期間中の研究では、国内特許2件、国際特許2件を出願し、国内特許2件を登録している。本研究領域終了後の研究では、国内特許1件、国際特許1件を出願している(登録した特許の詳細は表2-5参照)。

本研究に関する報道は、「電子スピンを利用した素子の原理解明や応用方法などの研究の進展」など、期間中2件、終了後2件であった。(日経産業新聞、2010年10月8日「原子力機構など、絶縁体から発電技術、スピン振動現象を利用」)

## ③上記、継続と発展状況を示す研究成果に関連した主な成果論文リスト

- 1) Uchida K., Takahashi S., Harii K., Ieda J., Koshibae W., Ando K., Maekawa S. and Saitoh E., "Observation of the spin Seebeck effect", Nature, 455(7214), 778-781 (2008)
- 2) Kajiwara Y., Harii, K., Takahashi S., Ohe J., Uchida K., Mizuguchi M., Umezawa H., Kawai H., Ando K., Takanashi K., Maekawa S. and Saitoh, E., "Transmission of electrical signals by spin-wave interconversion in a magnetic insulator", Nature, 464(7286), 262-266 (2010)
- 3) Xia J., Bauer G.E.W, Uchida, K.-C., Saitoh E. and Maekawa S., "Theory of magnon-driven spin Seebeck effect", Physical Review B - Condensed Matter and Material Physics, 81(21), 214418 (2010)
- 4) Uchida K., Xiao J., Adachi H., Ohe J., Takahashi S., Ieda J., Ota T., Kajiwara Y., Umezawa H., Kawai H., Bauer G.E.W., Maekawa S. and Saitoh E., "Spin Seebeck insulator", Nature Materials, 9(11), 894-897 (2010)

#### ④その他

本項記載の成果に基づき、研究代表者は IUPAP（国際純粋・応用物理連合） Magnetism Award and Neel Medal（2012 年）を受賞するなど国際的にも高い評価を得ている。

本研究領域の CREST 研究員であった家田淳一は、東北大学金属材料研究所助教に就任している。

## 第 4 章 科学技術イノベーションに資する研究成果の状況

追跡調査時点において、科学技術イノベーション創出に資する展開をしていると思われる数事例について、研究代表者および外部有識者にインタビューを行い、基礎研究からの展開について本章でまとめた。

### 4.1 研究領域からの成果事例

#### 4.1.1 新世代カーボンナノチューブの創製、評価と応用（篠原 久典）

##### 4.1.1.1 研究の概要

###### (1) 各研究テーマの状況

カーボンナノチューブ（CNT）について、その応用を目指した合成、水溶性付与、分離、分散など電子デバイスや生体系に応用する場合に不可欠となる、素材としての機能が開発され、2層CNT（DWNT）は透明導電性フィルムとして実用化されている。また、半導体CNTシートを使用したTFTではSiを凌ぐ性能も確認された。この技術を活用し、JSTのSICORP、日本とEUの共同プロジェクト研究領域「希少元素代替材料」の「単層カーボンナノチューブ薄膜によるインジウム代替」では、デバイスに載せるレベルのトランジスタを開発する計画が進められている。

##### 4.1.1.2 研究成果の波及と展望

###### (1) 科学技術への波及と展望

研究成果は、大きく分けてCNTとフラーレンがある。またCNTは、DWNTとピーポッドに分けられる。

###### ①CNTについて

###### (i) DWNTについて

研究代表者らが開発したCCVD法では、非常に効率よくDWNTが作れるとともに、品質も非常によい。このDWNTの内側のチューブは表面に欠陥が一切なく、また半導体CNTと金属CNT（図4-1）の混合比率が1:9（通常は7:3）であり、金属比率が高いので電流を多く流せるという特徴を持っている。

これらの特徴を活かし、かつ将来的なインパクトが大きい分野として、東レ株式会社と透明導電性フィルムへの応用開発が進められている。従来、透明導電性フィルムにはITOが用いられている。透明導電性フィルムに必要な特性は、シート抵抗、透明度、フレキシビリティである。シート抵抗と

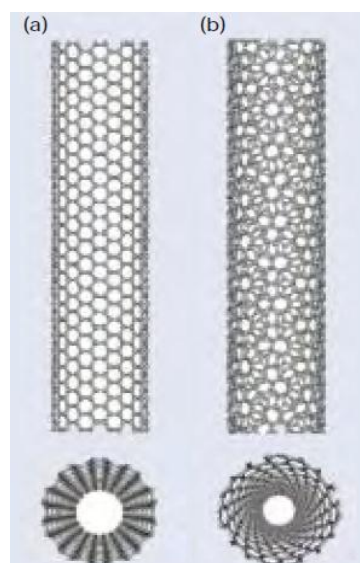


図 4-1 (a)金属 CNT と (b)半導体 CNT



透明度については、ITO のシート抵抗：約 150~200 Ω/□、透明度：約 90%がレファレンスになるが、透明導電性フィルムの期待される主な用途として、電子ペーパーとタッチスクリーンがあり、両者でこの二つのパラメータに対する要求度が違う。電子ペーパーでは、透明度はなるべく高い必要があるが、シート抵抗はある程度高くてもよい。タッチスクリーンでは、ある程度シート抵抗は低く、透明度は高い必要がある。シート抵抗と透明度はトレードオフの関係にあり、これらの特性を、導電性フィルムに入れる DWNT の量でコントロールして、ITO と同等か、それをしのぐ結果を得ている（図 4-2）。

ITO はセラミックスであり、フレキシビリティがない。一方 CNT にはフレキシビリティがあり、将来のフレキシブルデバイスでは ITO に代わる素材として CNT が期待されている。また導電性とフレキシビリティを兼ね備えた CNT は、単層 CNT ではなく DWNT である。

DWNT 自体は CREST の時に製造方法を開発できたため、その後東レでスケールアップすることで、ベンチプラントからパイロットプラントに進んでいる。透明導電性フィルムへ応用する場合、DWNT をフィルムの中に分散させる技術が難しく、この分散技術開発には 5~6 年かかったが、3 年ほど前に東レで実用化に成功した<sup>1)</sup>。その結果、電子ペーパーへの応用が急速に進み、製品として実用化された。

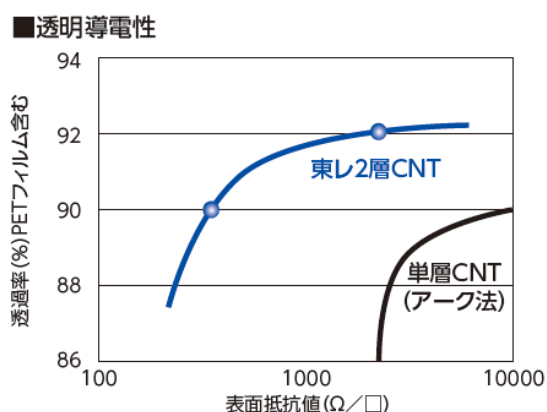


図 4-2 電子ペーパー用 CNT 透明導電性フィルム透過率と表面抵抗のグラフ

#### (ii) ピーポッドについて

通常の CNT の混合物では金属の比率が 30%であるが、CNT の中に金属原子を並べたピーポッドでは、全て金属になる。

この金属ばかりの CNT を使って透明導電性フィルムを作る場合も、これをフィルムの中に分散させる技術が難しい。DWNT で用いた方法では、分散はできるが金属が外に出てしまう。これが大きなバリエーションであったが、金属を外に出すことなく、ピーポッド自体を DWNT のようにきれいに一本一本分散する方法の開発を進めており、ある程度目処がついてきている。そこが解決されると、DWNT よりもっとよい透明導電性フィルムが出来る可能性があり、少なくとも、シート抵抗が低いため導電性は高くなる。

#### (iii) CNT の半導体としての応用

CNT の 70%は半導体なので、これをトランジスタのチャネルに使う研究を進めた(図 4-3)。従来は一本の CNT をチャネルにしていたが、トランジスタで必要になる程度の電流が流せないという課題があった。そこで CNT をシートにして、シートをチャネルにすれば電流が多く流せるという考えで研究を進めた。高純度 (99.9%) の半導体 CNT のシートを作製し、その上にトランジスタを加工したところ、オン・オフ比が  $10^5$ 、移動度  $200\text{cm}^2/\text{Vs}$  が得られ、Si と同じかそれを凌ぐ TFT ができた。これは当時、世界最高のオン・オフ比と移動度

であった<sup>2)</sup>。

これらの成果を基にして、JSTの国際科学技術共同研究推進事業（戦略的国際共同研究プログラム）SICORP<sup>3)</sup>で日本とEUの共同プロジェクト研究領域「希少元素代替材料」において、プロジェクト名「単層カーボンナノチューブ薄膜によるインジウム代替」が、4年間のプロジェクトとして2013年9月1日から始まっている。日本側は希少代替元素戦略の一つとしてとらえ、代表はJST、EU側はフランス、ドイツ、フィンランドのチームである。日本側のリーダーは東京大学丸山茂夫教授（単層CNT担当）で、名古屋大学から研究代表者（DWNT、ピーポッド担当）と大野雄高准教授（集積回路担当）が参画しており、CNTのTFTを用いたトランジスタの開発を行う。これもCRESTから発生したプロジェクトであり、時代の要請である希少金属代替に乗った研究開発であるとともに、EUとの国際的なコラボレーションである。このプロジェクトは4年あり、集積回路もあるところまで出来ているので、デバイスに載せるレベルのトランジスタを開発する計画である。

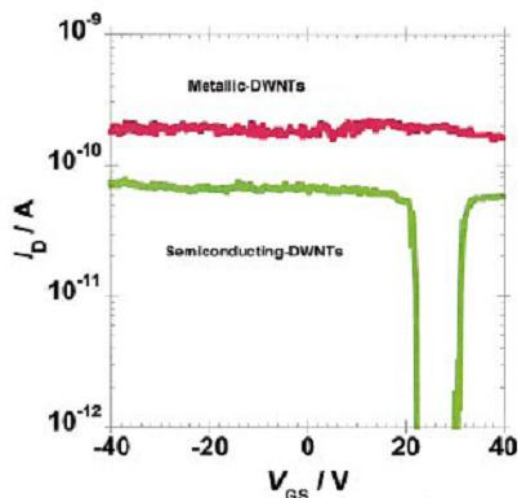


図4-3 金属、半導体DWNTのFET特性

## ②フラーレンについて

### (i) ナノワイヤへの応用

金属内包フラーレンをCNTの中に入れる（ピーポッドにする）ことで、金属ナノワイヤの作製に成功した（図4-4）。これはCRESTが終わった直後の研究の成果で、CNTの中だけで起こる現象である。単層CNTの中に金属内包フラーレンを入れて1000℃レベルで熱すると、フラーレンが壊れてDWNTになる、しかも金属はきれいに一列に並んでナノワイヤになることが判った<sup>4)</sup>。バルクのフラーレンではこのような現象は起きない。外側のチューブの中でフラーレンが熱せられると動きが制約されフラーレンが結合し、外側のチューブをテンプレートとして内側のチューブになる。金属は内側のチューブの中で動い

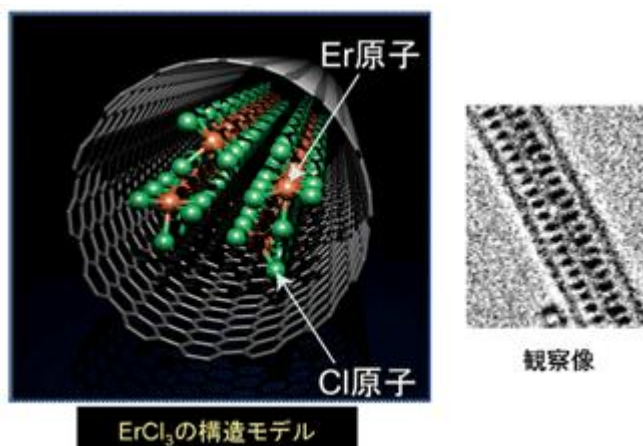


図4-4 CNT内にできる金属ナノワイヤ

て、金属同志が衝突して成長し、ナノワイヤになる。金属が中にあるので全て金属DWNTになる。また、DWNTは元々、外側のチューブには多少欠陥があるが、内側のチューブは保護されているので一切欠陥がないため、ナノワイヤは完全に保護されている。これについ

では、「金属ナノワイヤ」プロジェクトとして科研費基盤研究(S)で研究を継続している。

### (iii) バイオメディカルへの応用

金属内包フラーレンはCNTよりバイオメディカルへの応用が進んでおり、Gd(ガドリニウム)内包フラーレンのMRI造影剤とGdNCT(中性子捕捉療法:Gd Neutron Capture Therapy)への応用が挙げられる(図4-5)。

MRIでは断層写真のコントラストをあげるために造影剤を使用する。従来の造影剤(ドイツ・シエーリング社が開発した商品名DTPA)ではGd金属を使用しているが、Gd金属は水溶性がなく、また体内では毒であるため、キレート化合物で取り囲み水溶性を付与するとともに、体内での毒の保護をしている。しかしDTPAは酸に弱く、癌細胞

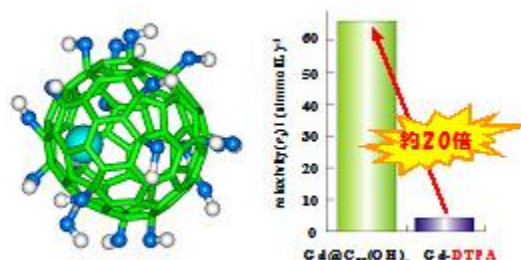


図4-5 MRI応用Gd内包フラーレン

の近くは酸性であるため、DTPAは癌細胞の近くに行くとGd金属が遊離してしまう間題があった。研究代表者は、既にGd内包フラーレンを開発していたので、このGd内包フラーレンを使うことにより、Gd金属が遊離せず、毒性の問題を解決し、かつ造影効率を60倍に向上できた。これは同じ造影効率を得るのに、DTPAの60分の1の薄さでよいことを意味しており、身体に優しい造影剤が実現できた。本研究は大塚製薬株式会社と共同研究を始め、多くの成果を挙げた。さらにその後、ドイツ・シエーリング社(現バイエル・シエーリング・ファーマ社)との共同研究を始め、研究を継続している<sup>5)</sup>。

GdNCTは、がん細胞付近に「中性子と反応するもの」があって、そこに中性子を照射して $\gamma$ 線を出して、その $\gamma$ 線が近くの癌細胞を殺すという治療方法である。従来から「中性子と反応するもの」には、中性子の反応断面積が原子の中で2番目に大きいBのクラスターが使われている(それをBNCTといい、Gdを使ったものをGdNCTという)が、それでも実用上は小さく、Bに強い中性子を照射する必要があるという欠点がある。反応断面積が1番大きいのはGdであるが、Gd単体ではサイズが小さすぎて通り抜けてしまうために使われなかった。そこで、Gd内包フラーレンはクラスターを作ることができ、Gd内包フラーレンを数個とか10個とか、サイズを自由に変えられることに注目した。それを水溶性にして、マウスを使って中性子を照射する動物実験を行ったところ、Bとはオーダーの違うレベルでがん細胞がなくなることを見出した。また、Bには、外からは細胞のどの位置に存在するか認識できないという欠点があり、代謝によりBががん細胞まで行っているかが判らない。これに対して、Gdの場合はMRIで外から認識できるので、ピンポイントでGdがそこに存在するか否かが検出できる。Gdは、MRIを観察しながら、その位置に中性子を照射できる唯一の原子である。本研究は筑波大学長崎幸夫教授との共同研究<sup>6)</sup>であり、Gdを使った中性子捕捉療法をGdNCTと命名している。

## (2) 社会経済への波及と展望

### ①CNTについて

#### (i)DWNTについて

東レは既に透明導電性フィルムを製造し、デバイスメーカーに販売している。電子ペーパー

一用途でも使われているが、身近な用途として「陸上競技のタイム表示器」に多く使われている。

タッチスクリーン用途は、日本ではまだ進んでいない。中国では 2012 年より 3 層 CNT を使ったスマートフォンが月に 200 万台販売されており、韓国でも単層 CNT を使ったスマートフォンが販売されている。中国（3 層 CNT）、韓国（単層 CNT）に比べ、性能は DWNT の方が良いので、日本での早期の事業化が望まれている。

今後の大きな用途は、フレキシブルデバイスである。今後、180° や 360° の曲面スクリーンのテレビのニーズが高まると期待されているが、これは ITO では難しく、DWNT のフレキシビリティが活かせる分野である。現在では、デバイスの技術がまだ追いついていないため、材料メーカーとデバイスメーカーと協力が今後の事業化のポイントとなる。

#### (ii) ピーポッドについて

現在ではフィルムの中へのピーポッドの分散に課題があるが、これが解決されると、シート抵抗の低さを活かして、DWNT よりもっとよい透明導電性フィルムが出来る可能性がある。

### ② フラーレンについて

#### (i) ナノワイヤ

超極細の金属ワイヤが CNT で被覆されているため、周辺環境の影響を受けず安定したナノワイヤが実現できる。この特長を活かした、超小型デバイスへの応用が期待されている。

#### (ii) Gd フラーレン MRI 造影剤

Gd フラーレン造影剤は近々、正式に造影剤として製品化されると期待される。今、世界では、中国、ドイツ、米国で多くの Gd フラーレンのベンチャーが 5 社ぐらい立ち上がっているが、日本ではまだない。ただし、オリジナルな部分についての特許は、研究代表者が当初は大塚製薬と、その後は日本シエリング株式会社（現バイエル薬品株式会社）とも出願し、権利確保をしている<sup>7)</sup>。

#### (iii) GdNCT

GdNCT は治癒率が極めて高く、非常によいがん治療になると期待されており、研究代表者と筑波大学長崎幸夫教授は、厚生省の認可をとり、世界に先駆けて薬までもっていこうと考えている。実用化に向けての課題の一つ目は、中性子源が日本に少ないこと（京都大学の熊取と東海村の原子炉の 2 か所しかない）であるが、将来的には色々な所に中性子源ができることを期待している。2 つ目の課題は、Gd 内包フルラーレンの kg レベルの製造能力が必要になるが、日本ではまだ製造できる場所がないことである。

#### (iv) 幅広い CNT の応用

他にも、CNT は色々な製品に応用されている。

CNT は共鳴振動などにより効果があり、三菱電機株式会社のあるタイプの TV では、スピーカーに CNT を使っている<sup>8)</sup>。ここでは、スピーカーの振動膜に CNT を使うときれいな音が出るという、中国の清華大学のファン教授の技術<sup>9)</sup>を使っている。

また、航空機の避雷針から電流を流すラインは十分ではないので、ここに抵抗の少ない CNT を使うというアイデアもある。最新の航空機では本体にカーボンファイバーが使用されており、この避雷針から電流を流すラインに CNT を使う計画が進む可能性もある。

ハイブリッドカーはエンジンとモータの両方を搭載する必要があり、各部品の小型化が大きな課題である。自動車メーカーでは、ハイブリッドカーのモータ巻き線に、CNT をドーピングした銅を使ってモータを小型化する研究も進めており、共同研究をしている<sup>10)</sup>。

Li イオン電池では、すでに CNT が使われている。電極に CNT を使うと寿命が延びるため、スマートフォンの Li イオン電池では、正極と負極の両方に 3~5% の CNT が入っている。CNT 以外の物質では寿命は延びず、唯一 CNT だけが成功している。この Li イオン電池用に昭和電工株式会社が CNT を量産している。昭和電工は年間 200t の CNT を製造しているが、そのかなりの部分 (100t 程度) が Li イオン電池に使われている<sup>11)</sup>。

### ③今後の企業との取り組み

CNT の応用製品化や新たな機能発現をねらうには材料開発がキーとなるので、材料メーカーとの共同研究は欠かせない。そのため研究代表者は、東レとの共同研究を長く継続している。また、デバイスメーカーも大切であると考えており、デバイスメーカーのデンスーとも引き続き共同研究している<sup>10)</sup>。用途が多岐にわたるため、自動車メーカー、電気メーカー、電池メーカー、製薬メーカーなどとの共同研究も進める必要がある。JST の SICORP における日本と EU のプロジェクト<sup>3)</sup>で、CNT の TFT を使ったトランジスタの開発には、日本のメーカーも参加している。

実用化に向けては、開発だけでなく製品化や製造も重要で、材料メーカーとデバイスメーカーのコラボレーションを一層深め、DWNT を使ったスマートフォンの製品化を早期に進める必要がある。また、日本には Gd フラーレンのベンチャー企業が 1 社もないなどの状況もあり、事業化支援の仕組みの充実を期待している。

## 4.1.2 関連電子コヒーレンス制御（永長 直人）

### 4.1.2.1 研究の概要

#### (1)各研究テーマの状況

ナノ構造体の物性理論について、量子スピン系のトポロジカル秩序に関する理論構築などにより、電子素子のスピンを情報処理に応用する基礎が固められた。電子スピンを応用した素子は、超高速トランジスタや超高密度メモリとして活用することにより、現在の半導体技術の限界を突破する可能性が高いと期待されている。次世代半導体素子の実現につながる物理現象の解明が進み、電子素子のスピンを情報処理に応用できること、半導体素子の消費電力が飛躍的に減らせる可能性が示唆された。

### 4.1.2.2 研究成果の波及と展望

#### (1)科学技術への波及と展望

本研究領域期間中および終了後の研究の中で、大きく発展したものが2つある。1つはスキルミオンで、もう1つはトポロジカル絶縁体である。

#### ①スキルミオンについて

スキルミオンについては、研究代表者が2010年にNatureに発表した論文<sup>12)</sup>が起点になって、世界的に研究が爆発的に進んでいる。当該論文では動いていないスキルミオンを実空間で観察したことが報告されたが、その後、スキルミオンは小さな電流で動かせるということが判ってきた。メモリに強磁性体を用いる場合は、磁壁の運動を制御する電流は $10^{10} \sim 10^{12} \text{A/m}^2$ であるが、スキルミオンの場合は $10^6 \text{A/m}^2$ で、大幅に消費電力を減らすことができる。この現象はベリー一位相に関係している。ベリー一位相は、従来運動量空間 $k$ で議論されてきたが、実空間 $r$ でもベリー一位相に関係した現象が起きるという理解が進んだ。

スキルミオンは、実験的にも観測できるようになった。3nm~100nmのサイズで、スピンの渦を巻いており、中心から遠くの方は上向き、真ん中は下向きの構造を持っている(図4-6)。この「ひねり」があるため、電流に対して非常に動きやすい。磁壁においては、平面の中をスピンの動き立体角を持たない。一方スキルミオンは、「ひねり」があり立体角を持つ。この立体角の有無が、決定的に違う。決定的に違う理由は、ベリー一位相、立体角のような幾何学的な構造が粒子の動きを規定していることにある。これが理論的に判ってきただけでなく、実際に立体角を持っている方がはるかに動きやすいということが実験的にも示された。磁壁を外側から電流で強制的に動かそうとするとき、これを抑制しているのは、物質の中に必ず存在する欠陥や不純物であるが、スキルミオンのように立体角のあるものでは、これ

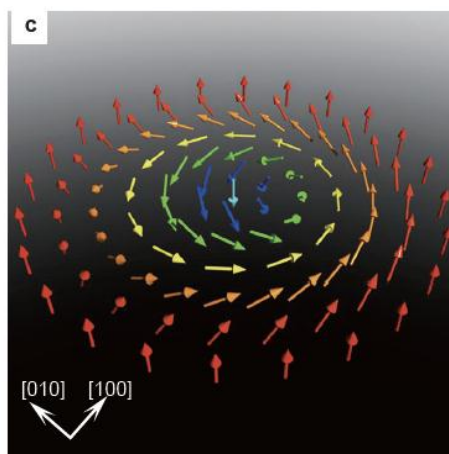


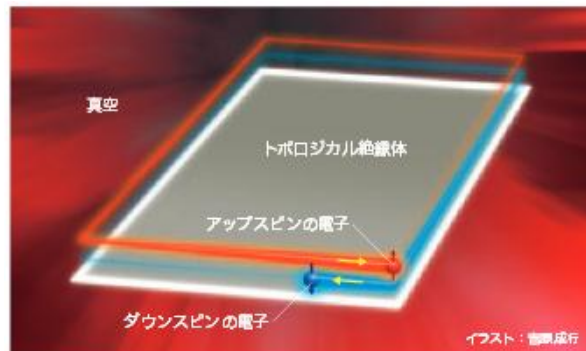
図4-6 スキルミオン

らの影響をほとんど受けないので、ピン止めをはずすための閾値電流が5桁も小さくなる。また、絶縁体におけるスキルミオンでは電流ではなく、電場の作用で動かせるようになる。

理論については、研究代表者の論文が、今年初め Nature Communication<sup>13)</sup>に掲載された。実験は、ドイツのC. Pfleidererらが初めて電流駆動スキルミオン運動の観測に成功し、その後、十倉好紀教授（理研・東大）も実験で証明した。

## ②トポロジカル絶縁体について

トポロジカル絶縁体はスピンホール効果から発展したもので、絶縁体の量子ホール効果であり、表面が特異な性質を持っている（図4-7）。トポロジカル絶縁体と真空が接している表面ではエネルギーギャップがゼロになり、2次元金属状態を示している。普通の2次元金属はすぐ壊れるが、この表面は2次元金属であるにもかかわらず、非常に強くて（ロバスト）壊れない。2次元金属では完全に散逸電流を抑えることはできないが、これに磁性不純物をドーピングすることで量子化異常ホール系を実現することができる。この系はエッジチャンネルを持ち、後方散乱が起こらないような系なので、エッジを流れる電流は非散逸の電流となる。このため、電子素子の省電力が図れるのではないかとされている<sup>14)</sup>。



トポロジカル絶縁体の端には、質量ゼロとして流れるアップスピンとダウンスピンの電子が現れる。トポロジカル絶縁体の電子系は、ヒルベルト空間ではメビウスの輪の形をしている。



図4-7 トポロジカル絶縁体とメビウスの輪

もう一つの特徴は、運動量とスピンのロッキング、すなわち運動量を決めると、それに対応してスピンの向きが決まるという構造を持っていることである。実空間だけでなく運動量空間でも渦を巻くという現象で、電子の動く方向とスピンの向きが完全に対応し、スピン相互作用の強い極限になっている。このため、スピントロニクスに使えると考えられている。

研究代表者は、トポロジカル絶縁体のスピントロニクスへの応用についての理論を構築したが、実験による検証は簡単ではない。絶縁体の表面だけに金属層を形成したいが、自然に電子などがドーピングされ、バルクが絶縁体になりにくいことがその理由である。しかし、物質の選択や、電気2重層トランジスタ（EDLT）でフェルミエネルギーを調節することにより、表面だけに電流が流せる状況が作れるようになってきた。これが、1つの進歩である。もう一つの進歩は、研究代表者が2005年に理論的に予言していた量子化異常ホール効果<sup>15)</sup>が、観測できるようになってきたことである。磁性不純物を入れて表面に磁性を持ち込み、磁気秩序ができることを、中国の清華大学のQ. Xueのグループが実験で確認し、論文が2013年のScienceに掲載された。

トポロジカル絶縁体の実用化に向けては、前述の物質制御（ドーピングの安定性）と材料の2つの課題がある。材料については、現在では重い元素（ビスマス、水銀、イリジウム、サマリウムなど）でないとスピン軌道作用が強くない。軽い元素で実効的にスピ

ン相互作用を強くできるように電子間の斥力を応用し、実効的にスピン相互作用に転化できないかという、理論的な研究が進められている。

酸化物超構造体でスピン相互作用を使ったトポロジーが実現できれば、一気に応用も含めて拡がると考えられる。今まで酸化物は、半導体に較べて非常にきたないと言われていたが、最近では人工酸化物の量子ホール系で、きれいなモビリティの高い界面で、酸化物の量子ホール系が見えるようになり、しかも分数量子ホール効果も見えるようになってきた(川崎雅司教授(東大・理研))。

また、カーボンのグラフェンでトポロジカル状態が出るのではないかと考えられたが、実験では観測されていない。ただしディラック粒子が存在しているので、磁場下ではランダウ準位間のギャップが大きくできるので室温での量子ホール効果が観測されている。シリコンのグラフェン対応物であるシリセンで、トポロジカル状態が出るのではないかと研究が進んでいる(江澤雅彦助教(東大・物理工学))。ただ現在では、シリコンの6角形の2次元結晶で、金属の上でないと成長できない。サスペンデッドとか真空、あるいは絶縁体の上で成長できれば、2次元系特有の性質が測れるようになるため、実験研究者が研究を進めている。

### ③トポロジカル超伝導体について

研究代表者は、トポロジカル絶縁体だけでなく、トポロジカル超伝導体についても理論構築<sup>16),17)</sup>を進めている。現在の物性物理学ではトポロジ秩序とそれに伴う電子分裂が中心的な概念である。トポロジカル絶縁体やトポロジカル超伝導体などでは、この電子分裂が実際に起きている(図4-8、4-9)。

量子ホール系で、バルクの中で磁場をかけると電子がサイクロトロン運動を起こすが、エッジでは回転が閉じることができず反射を起こし、一方向の運動を起こすことになる。2つのエッジでは、互いに逆向きの運動になる。これを、電子分裂(電子の運動の方向が分裂)したという。通常、不純物があると電子は散乱されるが、エッジ近傍では向きが決まっているので散乱されない。これは、相互作用を受けにく

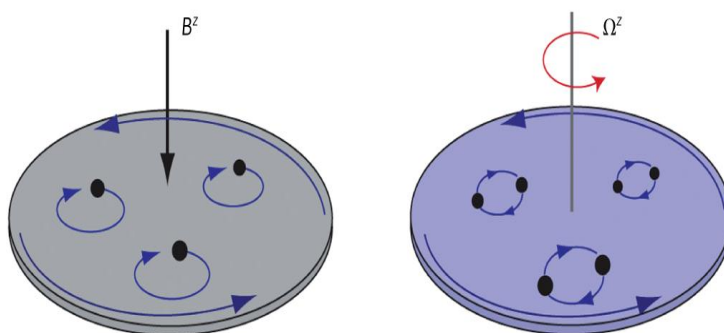


図4-8 トポロジカル絶縁体(左)とトポロジカル超伝導体(右)の中を動く電荷(黒い点)  
トポロジカル絶縁体では、垂直方向の磁場によって円運動が起きる。トポロジカル超伝導体では、試料の物理的な回転によって温度が変化する。

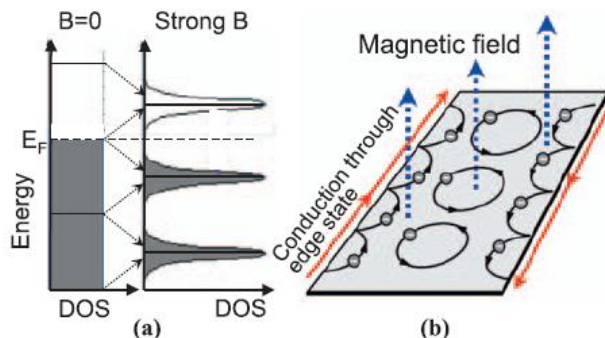


図4-9 トポロジカル絶縁体の電子分裂



くなることを意味している。相互作用のチャンネルが制限された粒子が、電子を分裂させることにより生まれてくることになり、その究極がトポロジカル超伝導体におけるマヨラナ粒子であるため、量子情報操作の観点からも大きな注目をあびている。

トポロジカル超伝導体をつくるにどうしたらよいか問題になるが、研究代表者は、スキルミオン構造で磁性構造が2次元で存在するとして、その上に通常のS波の超伝導体を貼り付けるだけでトポロジカル超伝導体になるという理論を構築した。このように、新しい分野が勃興しつつあるという状況で、しかもバラバラではなく、根のところで繋がっていると見える。

動作温度については、原理的にはスピン軌道相互作用によるギャップより十分低ければよいので、従来の超伝導よりもはるかに高い温度で動作できる。しかし、大きなギャップをつくるには、やはり重元素を用いざるを得ない。電子間斥力は、1eV (~10,000K) のオーダーなので、これにスピン軌道相互作用の役割を担わせることができれば、非常に大きなエネルギーギャップが使えることになる。もう一つの方策は、グラフェンにディラック粒子が存在すると、量子ホール状態のギャップを非常に大きくできることを用いる。グラフェンの量子ホール状態は室温で見ることができ、それがまさにディラック粒子の特質である。従って、ある電子のスペクトラムを上手く設計すれば、動作温度を高くできる可能性がある。

#### ④マヨラナ粒子について

トポロジカル超伝導体のエッジに現れるのがマヨラナ粒子と言われるものである。電子分裂がどんどん進み、最後のピースになるまで分裂しつくした状態に至った時の粒子であり、相互作用のチャンネルが全くなり、ロバストで外から影響されない状態になる。

マヨラナ粒子は相互作用が少ないため、量子情報に使えるのではないかと考えられている。このため2012年から2013年にかけて、米国を始め世界中で、マヨラナ粒子の存在を実験的に検証しようという動きが活発に起こり、日本では樽茶清悟教授（理研）がInAs量子細線を用いてマヨラナ粒子の検出にチャレンジしている。

#### ⑤高次元の空間のベリ一位相

運動量空間と実空間が無関係ではなくなっており、これを合わせた6次元の空間も考えることができ、高次元の空間のベリ一位相の構造を調べようとする新しい動きもある。

これに時間、周波数を入れると8次元になる。例えば、レーザーである周波数で強励起を起こすと、非平衡状態としてトポロジカル状態が実現するという理論が提出されている。これは岡隆史講師（東大・物理工学）の「非平衡のトポロジカル状態」という理論で、実験でも検証されたことがNatureに掲載された。

6次元空間を考えることについては、研究代表者がX線の波について、動的回折にベリ一位相が表れるという理論を構築した。結晶に歪が少しあると、それによりベリ一位相が現れて、X線の軌跡が大きく曲がる。この性質を利用し、 $10^6$ レベルの倍率の超高倍率顕微鏡が実現できるのではないかと、また結晶の歪をX線で検出する新しい手法になるのではないかと提案した。これについては、石川哲也主任研究員（理研 SPring-8）が実証し、PRLの論文にも掲載されている。

このようにベリ一位相に関する理論は、電子の波だけでなく、光の波、スピンのマグノ

ンにも適用でき、ベリー位相の概念で新しい現象の予測ができる。最近ではフォノンなど波ならば全て対象としており、フォノンのホール効果についても実験がされている。

#### ⑥シミュレーションについて

理論研究を進める上で、コンピュータでスピンの動きが実時間で解るようになったというのが大きいな成果である。具体的には、スキルミオンの動きなどは全てコンピュータのシミュレーションで解析している。1つ1つのスピンの動きを、微分方程式を解くことにより時間発展を見ている。従って見ているのはスピンの動きだけだが、パターンを見るとそこに粒子が表れて、そのパターンが動いていく様子を見ることができる。動かしているのは1つ1つのスピンだけだが、粒子が表れ、生き物のように動いていく様子を見ることができる。さらに、その生き物が、例えば波とぶつかる様子などもシミュレーションで観ることができる。従ってスピンの動きの中で粒子と波の両方をつくることができ、それらの相互作用のプロセスが見えるというかなり大規模な計算が可能となり、デバイス研究への活用が期待される。

#### ⑦海外との共同研究について

研究代表者の研究室では、通常レベルの共同研究は日常的に進めている。ドイツのマックスプランク、米国のスタンフォード大学などとは頻繁に行き来している。殆どの論文の著者には必ずと言ってよいほど外国人の名前が入っており、海外との共同研究が非常に活発である。理研では、中国の清華大学との連携講座を始めようとしているほか、インドのジャワハラル・ネール先端科学研究所（物質科学のラオ教授の研究所）とは研究交流協定を結ぶことになっている。

### (2) 社会経済への波及と展望

#### ①具体的な応用分野について

以下に記述する通り、物質や技術の応用分野として、情報処理分野はニーズが比較的はつきりしており、「より速い処理」「省エネルギー」などを目的とした応用が考えられている。情報処理以外の分野でも、多くの分野での応用があると思われるが、現在ではまだ明確ではない。

#### ②スキルミオン

メモリにスキルミオンを用いると、大幅に消費電力を減らすことができる。将来、電子回路やメモリに応用できるのではないかと考えられ、世界中でしのぎを削っている状況である。メモリに強磁性体を用いる場合に比べ、スキルミオンの場合は4~6桁の低減が可能と考えられている。デバイス企業側も興味を持っている。本件は、企業向けのJST新技術説明会（2013年9月3日）で説明された。

#### ③トポロジカル絶縁体

トポロジカル絶縁体は、エッジチャンネルを上手く使うことにより、論理回路などをトポロジカル絶縁体の表面につくると考えられる。また、磁性体や超伝導体と接合した際

には、マヨラナ粒子が生成でき、量子コンピュータに応用可能とされている。

現状では日本には少ない重元素でしか実現できないため、元素戦略として、日本でも容易に入手できる元素で実現する研究が進められている。

#### ④マヨラナ粒子

マヨラナ粒子は、トポロジカル超伝導体のエッジチャンネルに関する粒子で、究極まで電子分裂が進み、外から乱すことができない。この性質を利用して量子コンピュータに使えるのではないかと考えられている。このため2012年から2013年にかけて、米国を始め世界中で、マヨラナ粒子の存在を実験的に検証しようという動きが活発に起こり、期待度の大きさを示している。

#### ⑤超高倍率の顕微鏡

結晶に歪が少しあると、それによりベリ層が表れてX線の軌跡が大きく曲がるという性質がある。これを利用し、結晶の歪をX線で検出する新しい手法(10<sup>6</sup>レベルの超高倍率顕微鏡)実現の可能性がある。

#### ⑥その他

研究代表者は、理論であっても特許化を積極的に進め、日本のプライオリティを守ることに努めている。また、戦略物資・情報問題についても、十分配慮をして研究を展開している。

## 4.2 外部有識者の所見等

本領域アドバイザーの寺倉清之（産業技術総合研究所ナノシステム研究部門名誉リサーチャー）に、篠原久典と永長直人の研究成果、および本領域の今後の展望についてインタビューを行い、成果と波及効果について本章で纏めた。

### 4.2.1 新世代カーボンナノチューブの創製、評価と応用（篠原 久典）

研究代表者は、主に CNT を研究していたが、その CNT がフラーレンと結びつき、CNT にフラーレンを入れてピーポッドという新しい構造体をつくった。これは、CREST 当時も、かなり新しい展開であった。その後も活発な研究を続け、多くの成果を挙げているが、その殆どが CREST の延長線上にあるものである。

#### (1) 半導体 CNT

半導体 CNT を電子デバイスに応用するには、高純度の半導体 CNT の分離が重要な課題であったが、1 回のケミカルプロセスで、単層 CNT のかなり長い（数  $\mu\text{m}$ ～十数  $\mu\text{m}$ ）半導体 CNT を、純度 99% で選り出した<sup>18)</sup>。CNT をデバイスに使う時には多くの CNT を接続するが、長いと接続箇所が減り、接触抵抗を減らすことができる。これは実用化に向けての大きなインパクトである。

また、半導体 CNT をトランジスタのチャネルに使う研究を進め、CNT シートを使うことにより、トランジスタで必要になるレベルの電流が流せる方法を開発した。半導体 CNT シートを使用した TFT では、Si を凌ぐ性能も確認された。

これらの技術を活用し、JST の SICORP、日本と EU の共同プロジェクト研究領域「希少元素代替材料」の「単層カーボンナノチューブ薄膜によるインジウム代替」で、デバイスに載せるレベルのトランジスタをつくる計画が進められている<sup>3)</sup>。

#### (2) 金属内包フラーレン

単層の B ナイトライドナノチューブを内包した単層 CNT を合成した<sup>19)</sup>。B ナイトライドはバンドギャップが大きい絶縁体であり、それを内包した単層 CNT もバンドギャップが 6eV と大きい。今後はバンドギャップの大きい物質の必要性も高く、重要な意味を持つてくると思われる。

また、Li 内包フラーレンが大量に合成できるようになり、フラーレンの中の Li の位置を SPring-8 の装置を使って正確に解析した<sup>20)</sup>（図 4-10）。この

成果が Li だけでなく他の金属にも応用できれば、金属内包フラーレンが大量に合成でき、内包する金属によってフラーレンの物理的性質、化学的性質を大幅に変えることができる。今後ナノ機能素材を実用化する場合に貢献すると思われる。

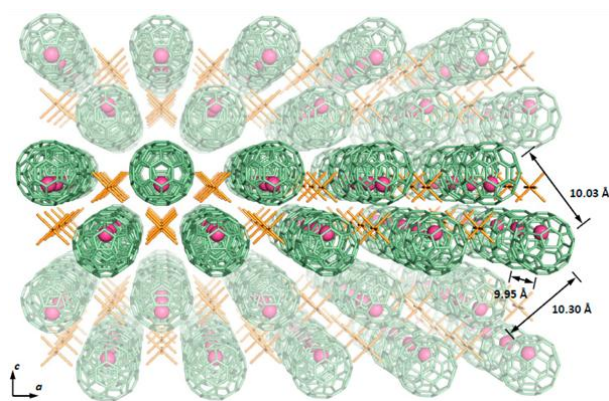


図 4-10 Li 内包フラーレンの層状の結晶構造

## 4.2.2 相関電子コヒーレンス制御（永長 直人）

研究代表者は主にトポロジカル絶縁体など原理的な研究をしているが、デバイスとしての働きに直接関わるような問題に取り組んでいる。単に物質の基本的な一番安定した状態を探るようなことだけでなく、実際に外からの電磁場などに対する応答として物質がどのような働きをするかを研究し、デバイス化への理論的なバックグラウンドとなっている。その後も活発な研究を続け、多くの成果を挙げているが、その殆どがCRESTの延長線上にあるものである。

### (1) 00 トポロジカル絶縁体

トポロジカル絶縁体はスピンホール効果から発展したもので、絶縁体の量子ホール効果であり表面が特異な性質を持っている。その性質を活かして「エッジチャンネルを上手く使うことにより、電流を大幅に小さくしてもメモリのスイッチングが可能になる」ことを見出した<sup>21)</sup>。論理回路などをトポロジカル絶縁体の表面につくられると考えられ、これはスピントロニクス基礎に関する大きな成果である。

スピントロニクスについて、「スピンの流れは見かけ上減衰するが、実は保存量がある」こと（スピンオービットエコー）を証明した<sup>22), 23)</sup>（図4-11）。従来は、スピンの流れには減衰があるというのが問題であったが、保存量があって、それは簡単には減衰しないことが分り、スピントロニクスにおいてスピンの自由度を使えることになり、重要な成果である。

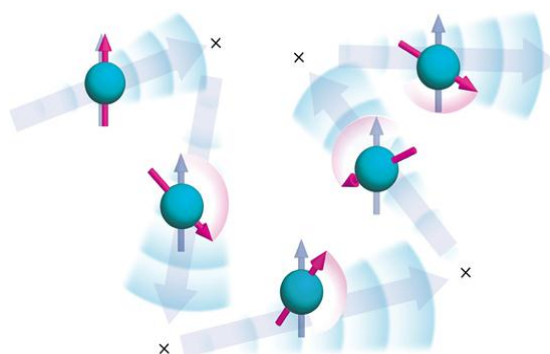


図 4-11 スピンオービットエコー スピンと隠れた保存量

多数の電子の集団を考えると、スピン軌道相互作用そのものの影響や、固体中の不純物と電子との衝突により、電子スピン（赤矢印）はバラバラの向きを向くので集団全体でみると平均値は0になる（スピン緩和）。一方、スピン緩和を受ける前の情報は、「隠れた保存量」（青矢印）として保存される。大きな水色の矢印は電子の動きを表す。

※弾性散乱とは、散乱の前後でエネルギーが変わらない散乱

### (2) スキルミオン

スキルミオンはある種の磁性体で渦巻き状の秩序ができる現象であり、メモリにスキルミオンを用いると、高密度記憶素子が可能になり、大幅に消費電力を減らすことができる。この現象はベリー位相に関係しており、理論については研究代表者が証明した<sup>12)</sup>。また最近では、渦巻き状の構造をローレンツ顕微鏡で観測できるようになった。スピントロニクスにおける最優先の課題はデバイスの消費電力削減であり、スキルミオンの社会的なインパクトは大きい。

### (3) スピン液体

共同研究者（鹿野田一司）の本研究課題における成果「スピン液体の発見、実験的な検証」も、その後、大きな物性科学の基本的な話題として続いている。スピン液体は物質の

新しい量子相という意味でユニークであり、「電気的には完全に絶縁体であるが、熱は随分通す」ことが見出されているなど、今後の発展が期待される。

#### 4.2.3 本領域の今後の展望

1960年代半ばBCS理論（超伝導の基礎理論）が出来た時に、これで物性科学はもう終わりだという意見が多くあった。しかし、その後どんどん新しいものが出てきた。例えば、本研究領域で取り上げられた、高温超伝導体、フラーレン、CNT、スピン液体などである。

今後とも、物性科学では今まで知られていない新しいものが、まだ出てくる期待がある。それはナノでなくても、単純な物質でも可能性がある。例えば、最近東工大の細野秀雄教授が研究しているエレクトライドは非常に面白い物質の存在形態である。このように、バルクとしても新しいものが出てくる。

一方で、デバイスにしようと思うと、殆どの場合、表面や界面が問題になってくる。新元素戦略で取り扱っているバルクの物質でも、中は必ずしも均一ではなく、小さな結晶粒が集まってできており、それが重要な役割を果たしている。例えば超強磁石でも、小さな結晶粒の形状と、結晶粒と結晶粒の間の境界層を、どう制御するかで磁石の性能が変わる。このように現実の物質を考えると、小さい領域の層の制御が非常に重要である。

従来の半導体テクノロジーは、2次元配列を3次元配列にするなどの工夫で寿命は延びてきているが、行き詰ることは目に見えている。デバイスで言えば、それを乗り越える時の重要な問題は熱である。従来のやり方で、極小空間に多くを詰め込むと大量に発熱し、物質が安定して存在できなくなり、また消費電力も大量になる。デバイスの発熱を抑える、消費電力を抑えることが重要な課題で、その基礎になると思われるのがスピントロニクスである。スピントロニクスには未だ多くの課題があり、その基礎的な問題を永長直人教授や前川禎通教授が取り組んでいる。

触媒についても課題がある。実際の触媒はそんなにきれいな物質ではない。例えば燃料電池のカソードにプラチナを使うが、プラチナを微粒子にして、 $\mu\text{m}$ 以下の小さな粒子にして表面積をかせいでいる。また小さくすることによりエッジなども多くなり、反応の活性が上がるというような効果もある。このように小さくしていかないと性能が上がらないということもあり、物を究極的に小さくしていった時の性質をきちっと調べていくことは、これからますます重要になる。

新元素戦略の一つのキーワードは「ありきたりの元素を使って、いかに色々な機能を持たせるか」である。そこで重要な課題は構造で、構造をナノスケールで制御し「ありきたりの元素が特異な性質を示す」ことを見つける必要がある。従って、このプロジェクトの研究課題は、磁石や触媒なども含めた色々な領域にも関係してくる。

また、今後の研究は、理論・実験と計算の間が上手く繋がる必要がある。それぞれが閉じて、個々の問題をやっているのと、概念に欠けて全体が見えなくなってしまうことや、現実からかけ離れてしまう恐れがあり、理論と実験と計算が3極化せず、3つが繋がる必要がある。

### 4.3 まとめ

両研究代表者とも、研究課題終了後も極めて活発に研究開発活動を継続し、外部有識者や関係各機関からも高く評価されている。

CNT については、透明導電性フィルムが電子ペーパーとして実用化され、また TFT への応用開発が日欧共同プロジェクトとして開始されている。さらにエレクトロニクス分野だけでなく、金属内包フラーレンのバイオメディカルへの応用が進められている。

トポロジカル絶縁体、トポロジカル超伝導体やスキルミオンについては、メモリや論理回路などのデバイスへの応用時に活用できる重要な特性が見いだされている。これらの特性は、大幅な省電力ナノデバイスを目指すスピントロニクスの基礎技術として、大きく期待されている。

上記の研究は何れも本研究領域の研究課題の研究成果から発展したものであり、これらの成果が、ナノ構造体材料の実用化に向けて積極的に活用されていると言える。

[引用文献等]

- 1) 「電子ペーパー用 CNT 透明導電性フィルム」の量産化技術開発について 東レ株式会社 プレスリリース 2012年2月9日  
<http://www.toray.co.jp/news/elec/nr120209.html>
- 2) Miyata, Y., Shiozawa, K., Asada, Y., Ohno, Y., Kitaura, R., Mizutani, T., Shinohara, H., “Length-sorted semiconducting carbon nanotubes for high-mobility thin film transistors”. *Nano Research* Vol.4, No.10, P.963-970 (2011)
- 3) 「国際科学技術共同研究推進事業 (戦略的国際共同研究プログラム)「日本-EU 共同研究」における平成 25 年度新規課題の決定について」 JST 科学技術振興機構報 第 979 号 2013 年 8 月 30 日 <http://www.jst.go.jp/pr/info/info978/index.html>
- 4) Kitaura, R., Nakanishi, R., Saito, T., Yoshikawa, H., Awaga, K., Shinohara, H., “High-yield synthesis of ultrathin metal nanowires in carbon nanotubes”, *Angewandte Chemie - International Edition*, Vol.48, P.8298-8302(2009)
- 5) 篠原久典「ナノカーボンを追って」 *Mol. Sci.* 1, A0008 (2007)
- 6) 「期待高まるフラレン医療」技術&事業インキュベーション・フォーラム 2014 年 4 月 7 日 <http://venturewatch.jp/20140407.html>
- 7) 「ガドリニウム内包フラロールおよびその造影剤としての使用」特開 2001-114713
- 8) 「NCV 高音質スピーカー振動板を開発」三菱電機株式会社 ニュースリリース 2010 年 10 月 25 日
- 9) Xiao L., Chen Z., Feng C., Liu L., Bai Z., Wang Y., Qian L., Zhang Y., Li Q., Jiang K., and Fan S., “Flexible, stretchable, transparent carbon nanotube thin film loudspeakers”, *Nano Lett.*, 8, pp4539-4545(2008)
- 10) 名古屋大学教員データベース 民間企業との受託・共同研究  
[http://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/view/html/100003921\\_jutk\\_knkyu\\_1\\_ja.html](http://profs.provost.nagoya-u.ac.jp/view/html/100003921_jutk_knkyu_1_ja.html)
- 11) 「リチウムイオン二次電池部材の能力増強について」昭和電工株式会社 ニュースリリース 2011 年 7 月 19 日
- 12) Yu X.Z., Onose Y., Kanazawa N., Park J.H., Han J.H., Matsui Y., Nagaosa, N. and Tokura Y., “Real-space observation of a two-dimensional skyrmion crystal”, *Nature*, 465(7300), P.901-904 (2010)
- 13) Iwaski J., Mochizuki M., Nagaosa N., “Universal current-velocity relations of skyrmion motion in chiral magnet”, *Nature Communications*, Vol.4, 1463 (2013)
- 14) 研究最前線「トポロジカル・カレントで、省電力デバイスの新原理を築く」RIKEN NEWS No.377 P.2-5 Nov. 2012
- 15) Nagaosa N., “Anomalous Hall effect - A new perspective”, *Journal of the Physical Society of Japan*, Vol.75, No.4, 042001 (2006)
- 16) Nomura K., Ryu S., Furusaki A., Nagaosa N., “Cross-correlated responses of topological superconductors and superfluids”, *Physical Review Letters*, Vol.108, 026802(2012)
- 17) 「新物質トポロジカル超伝導体の「指紋」」RIKEN RESEARCH, Research Highlights 10 Aug. 2012 <http://www.rikenresearch.riken.jp/jpn/hom/6952>



- 18) Thendie B., Miyata Y., Kitaura R., Miyauchi Y., Matsuda K., Shinohara H., “Rapid Single-Stage Separation of Micrometer-Long and High-Purity Semiconducting Carbon Nanotubes by Gel Filtration”, *Applied Physical Express*, Vol. 6, No. 6, 065101 (2013)
- 19) Nakanishi R., Kitaura R., Warner JH., Yamamoto Y., Arai S., Miyata Y., Shinohara H., “Thin single-wall BN-nanotubes formed inside carbon nanotubes”, *Science Reports*, Vol. 3, 1385 (2013)
- 20) 「フラーレンの機能制御、応用開発に新たな道を拓くーリチウムイオンを内包した C60 フラーレンの大量合成と単結晶構造決定に世界で初めて成功」 名古屋大学等のプレスリリース 2010年6月21日  
[http://www.spring8.or.jp/ja/news\\_publications/press\\_release/2010/100621](http://www.spring8.or.jp/ja/news_publications/press_release/2010/100621)
- 21) Mahfouzi F., Nagaosa N., Nikolic BK., “Spin-orbit Coupling Induced Spin-Transfer and Corrent Polarixation in Topological Insulator/ Ferromagnetic Vertical Heterostructures”, *Physical Review Letters*, Vol. 109, No. 16, 166602 (2012)
- 22) Sugimoto N., Nagaosa N., “Spin-Orbit Echo”, *Science* Vol. 336, No. 6087, pp1413-1416 (2012)
- 23) 「失われた電子スピンの情報が、実は保存されていたことを発見」 理化学研究所等のプレスリリース 2012年6月15日 <http://www.riken.jp/pr/press/2012/20120615>