

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 3 日現在

機関番号：82108

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K14134

研究課題名（和文）無機ナノシートの精密集積による高次メタマテリアルの創製

研究課題名（英文）Development of high-performance metamaterials using controlled assembly of inorganic nanosheets

研究代表者

長田 実 (Osada, Minoru)

国立研究開発法人物質・材料研究機構・国際ナノアーキテクトニクス研究拠点・主任研究者

研究者番号：10312258

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,000,000 円

研究成果の概要（和文）：本研究では、酸化物ナノシートをベースに高次メタマテリアルの開発を行った。計算科学の援用により、ナノシート超周期構造体の電磁場応答を検討し、メタマテリアルの最適構造の設計を進めた。この知見に基づき、室温・溶液プロセスを用いた積層集積により、誘電率、透磁率の人工的変調構造を構築した。特異な応答は、金属/誘電体/金属ナノシート超格子（RuO₂/Ca₂Nb₃O₁₀/RuO₂）で確認され、近赤外光領域で負の屈折率を示すメタマテリアルとして機能することを見出した。

研究成果の概要（英文）：The aim of this study is to develop high-performance metamaterials using 2D oxide nanosheets. Through electromagnetic field analysis, we developed optimal metamaterial structures based on 2D oxide nanosheets. We utilized 2D oxide nanosheets as building blocks in solution-based assembly, and successfully fabricated superlattice films with artificial modulation of permittivity and permeability. In particular, (RuO₂/Ca₂Nb₃O₁₀/RuO₂) exhibited negative refractive index in the near IR wavelength.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：無機ナノシート メタマテリアル 精密集積 超周期構造体

1. 研究開始当初の背景

2000年、英国ロンドン大学のジョン・ペンドリー教授は、「負の屈折率を持つ物質を使えば、原子さえも観察できる光学顕微鏡ができる」、さらに2006年には、「屈折率を持つ物質で見せたくない物体を覆えば、その物体は見えなくなる」という論文を発表した。これらはドラえもんの道具やハリーポッターの透明マントを実現する技術として、世界中のマスコミで大きく取り上げられた。こうした夢を可能とする技術が、光の進行方向を思いのままに曲げることができる物質「メタマテリアル」である。しかし、現在のメタマテリアル技術では、金属ワイヤ、金属リング共振器などミリ～マイクロスケールのデバイス構築に留まっており、材料、機能の両面でメタマテリアルの可能性を引き出しているとは言えない。特に、現行の金属共振器をベースとしたメタマテリアル技術では、高い光学損失のために、光学領域で応答可能な材料、デバイスの設計、開発が困難であった。

2. 研究の目的

本研究では、既存技術の問題点を克服し、高次メタマテリアル構築を可能とする新しい試みとして、我々のグループオリジナル技術である「ナノシートを利用した精密集積技術」を提案し、伝導性、高誘電性、強磁性ナノシートのヘテロ集積により新規メタマテリアルの創製を目指す(図1)。この目的のために、計算科学の援用により、ナノシート単体に加え、グラフェン、ナノ粒子を融合させた超周期構造体の電磁場応答を検討し、ナノシートをベースとしたメタマテリアルの最適構造の設計を行う。この知見に基づき、室温・溶液プロセスを用いた積層集積により、隣接するナノシートの種類、積層数を変化させた超格子膜を作製し、誘電率、透磁率の人工的変調構造を構築する。その光学特性、磁気光学特性、電磁場吸収特性の評価を通して、表面プラズモン・ポラリトンによる光学特性変調や可視光～テラヘルツ波制御機能の可能性を検討し、屈折率がゼロ、負、もしくは何百万といった巨大屈折率材料など、「自然界ではあり得ない」メタマテリアルの創製を目指す。

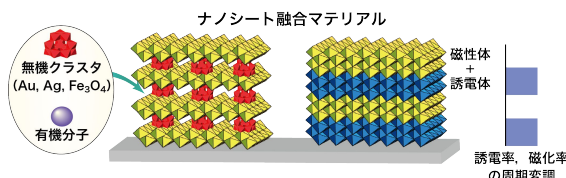


図1. ナノシートを用いたメタマテリアルの創製。

3. 研究の方法

本研究では、メタマテリアル開発に向けた基礎研究【課題1】から開始し、ナノシート

単体での電磁波応答の検討と共に、電磁界シミュレーションによる最適構造の設計を行う。この知見に基づき、ナノシートをベースとしたメタマテリアル構築と高次機能の創製【課題2】を目指す応用研究につなげる。

4. 研究成果

【課題1】無機ナノシート単体での電磁場応答の評価とメタマテリアルの設計:

我々のグループがこれまでに開発した高誘電体ナノシート ($\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$)、強磁性ナノシート ($\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$; $x = 0 \sim 0.2$) は、数nmレンジで世界最高の誘電率、磁化率を有しており、メタマテリアルのベースとなる誘電率、透磁率の空間変調構造を構築する上で、最適な材料となり得る。そこで本課題では、ナノシート単体での電磁波応答の解析と共に、予備的な研究からメタマテリアル特性が示唆されている超格子構造に対して、FDTD法や有限要素法をベースとしたシミュレーションによりメタマテリアルの設計を進めた。これまで、多層膜で優れた誘電特性、磁気特性が確認されている高誘電体ナノシート ($\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$)、強磁性ナノシート ($\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$, $\text{Ti}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$; $x = 0 \sim 0.2$) について、単体での電磁気特性、バンド構造の評価を行った。その結果、これらのナノシートでは単層でも優れた誘電特性、磁気特性を維持していることを確認した。特に、走査型プローブ顕微鏡を利用した高誘電体ナノシート ($\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$) での評価では、単層でもそれぞれ110, 200の高い誘電率が維持されることを確認した。また、 $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_2$ ナノシートに対して、Fe, Coなどの磁性元素による精密ドーピングやバンド構造制御を行ったところ、磁性元素の濃度および酸化数に応じて3dバンド準位がフェルミレベル付近で変調し、これにより非磁性半導体から強磁性半導体、ハーフメタル、強磁性金属など自在な特性制御が実現することを明らかにした。

これらの知見に基づき、予備的な理論研究の結果からメタマテリアルの可能性が示唆されている強磁性ナノシート/Auナノ粒子、金属/誘電体/金属ナノシートサンドイッチ構造 ($\text{RuO}_2/\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{RuO}_2$ 、グラフェン/ $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ /グラフェン) などについてメタマテリアルの設計を進めた。特異な応答は、金属/誘電体/金属ナノシートサンドイッチ構造 ($\text{RuO}_2/\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{RuO}_2$)、誘電体超格子で確認され、可視～近赤外域での局所電場増強効果や透磁率共鳴による負の屈折率が発現する可能性があることを見出した。特に、($\text{RuO}_2/\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{RuO}_2$) では、近赤外域で異方的誘電分散を示し、ハイパボリックメタマテリアルとして機能する可能性があることを見出した(図2)。

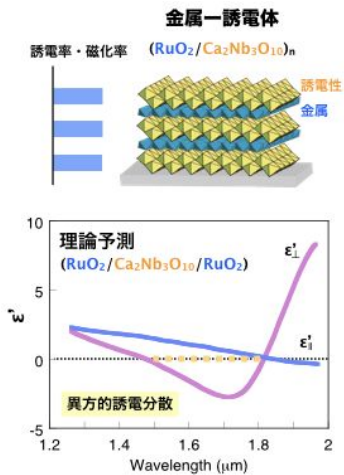


図2. 金属/誘電体/金属ナノシートサンドイッチ構造 ($\text{RuO}_2/\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{RuO}_2$) の構造模式 (上) と誘電分散 (下) .

【課題2】無機ナノシートの超周期構造集積による高次メタマテリアルの創製:

無機ナノシートの大きな魅力として、自己組織化や交互吸着法などの室温・溶液プロセスを用いることで、ナノレベルで組成・構造を精密に制御したナノ構造体や積層ナノ薄膜の構築が可能となる点が挙げられる。そこで本課題では、金属、誘電体、磁性体など異なる特性のナノシートを用いた精密集積により多層膜や超格子を作製し、メタマテリアルの開発を行った。特に、本研究では、ナノシートをベースに真珠や貝殻などを模倣した精緻な階層構造を構築し、新規メタマテリアルとしての可能性について検討した。

強磁性、高誘電性ナノシート、さらにはナノ粒子 (Au , Fe_3O_4) を融合させた超周期構造体を作製し、隣接するナノシートの種類と積層数を変化させることにより、誘電率や層間の磁氣的相互作用を人工的に制御した超格子膜を形成した。これらの超周期構造体について、光学領域からテラヘルツの広帯域で電磁波応答について検討した。ハイパボリックメタマテリアルが示唆される金属/誘電体/金属ナノシートサンドイッチ構造 ($\text{RuO}_2/\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{RuO}_2$) を作製し、その特性を評価したところ、近赤外光領域で負の屈折率を示すメタマテリアルとして機能することを見出した (図3)。また、誘電体ナノシート (Ti_1-xO_2 , LaNb_2O_7 , $(\text{Ca,Sr})_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$) をベースに超周期構造体を新たに作製したところ、テラヘルツ帯域で非磁性の誘電体が磁気双極子のような振舞い、全体構造の実効透磁率の値を正の値だけでなく0もしくは負の値に制御できることを確認した。光学領域での応答については現在検討中であるが、本研究の成果は、従来の金、銀の金属共振器を利用しないAll誘電体積層型メタマテリアルの開発に

向けて新たな設計指針を与えると同時に、誘電体の低光損失という特徴を利用したソーラコレクタ、平面ハイパーレンズなどへの応用が期待される。

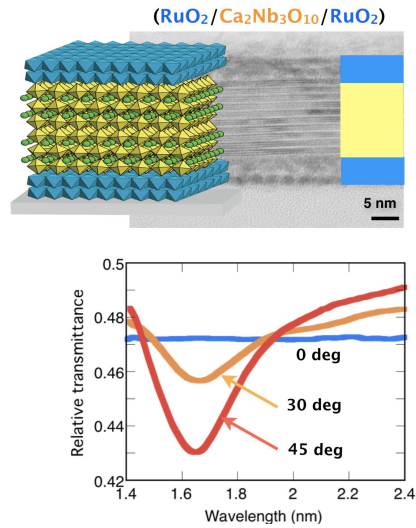


図3. 金属/誘電体/金属ナノシートサンドイッチ構造 ($\text{RuO}_2/\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}/\text{RuO}_2$) の断面 TEM 像 (上) と透過特性 (下) .

さらに、ナノシート超周期構造体の機能開発の試みとして、電磁気機能の探索を行った。誘電性、強磁性ナノシートにおいては、Layer-by-Layer集積により多層膜や超格子を形成することで、誘電、磁気特性の自在な制御が可能となることを実証し、人工強誘電体、磁気光学素子など、多彩な機能デザインが可能であることを明らかにした。また、強磁性ナノシートと誘電性ナノシートから作製した超格子は、室温で強磁性と強誘電性が共存するマルチフェロイック材料として機能することを明らかにした。このマルチフェロイック材料は、室温で磁場による分極特性、静電容量の制御が可能であり、新しいメモリ材料、センサなどへの応用を検討している。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計9件)

- 1) T.T. Jia, H. Kimura, Z. V. Cheng, H. Y. Zhao, Y. H. Kim, M. Osada, T. Matsumoto, N. Shibata, Y. Ikuhara: "Mechanical force involved multiple fields switching of both local ferroelectric and magnetic domain in a $\text{Bi}_5\text{Ti}_3\text{FeO}_{15}$ thin film", *NPG Asia Mater.* **9**, e-349 (2017) [査読有].
- 2) B. W. Li, M. Osada, Y. Ebina, S. Ueda, T. Sasaki: "Coexistence of magnetic order and ferroelectricity at 2D nanosheet interfaces",

- J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 7621-7625 (2016) [査読有].
- 3) H. J. Kim, M. Osada, Y. Ebina, W. Sugimoto, K. Tsukagoshi, T. Sasaki: "Hunting for monolayer oxide nanosheets and their architectures", *Scientific Reports*, **6**, 19402-1 (2016) [査読有].
 - 4) H.J. Kim, M. Osada, T. Sasaki: "Advanced capacitor technology based on two-dimensional nanosheets" *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 1102A3-1 (2016) [査読有].
 - 5) 長田 実, 佐々木高義:「新しい電子素材、マルチフェロイック材料」, **71**, 33-37 (2016) [査読無].
 - 6) 長田 実, 佐々木高義:「2次元ナノクリスタルの現状と将来展望」, *セラミックス* **51**, 230-233 (2016) [査読無].
 - 7) Y. H. Kim, L. Dong., M. Osada, B. Li, Y. Ebina, T. Sasaki: "Artificial design for new ferroelectrics using nanosheet-architectonics concept", *Nanotechnology*, **26**, 244001-1 (2015) [査読有].
 - 8) Y. H. Kim, M. Osada, L. Dong, H. J. Kim, T. Sasaki: "High-temperature dielectric responses of molecularly-thin titania nanosheet", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **123**, 335-339 (2015) [査読有].
 - 9) Y. S. Kim, M. Liu, Y. Ishida, Y. Ebina, M. Osada, T. Sasaki, T. Hikima, M. Takata, T. Aida: "Thermoresponsive actuation enabled by permittivity switching in an electrostatically anisotropic hydrogel", *Nat. Mater.*, **14**, 1002-1007 (2015) [査読有].
- [学会発表](計27件)
- 1) M. Osada: "2D Materials: Moving beyond Graphene" Ewha-NIMS-VISTEC Symposium on Chemistry of Namaterials, ラヨン, タイ (2017.02.07).
 - 2) M. Osada: "New Electronic Materials Based on Two-Dimensional Oxides", 第26回日本MRS年次大会, 横浜情報文化センター, 神奈川県横浜市 (2016.12.20).
 - 3) M. Osada: "Scalable Solution-Based Assembly of 2D Nanosheets for Functional Ceramic Nanocoating" 7th Tsukuba International Coating Symposium (TICS7), 産総研つくば, 茨城県つくば市 (2016.12.09).
 - 4) 長田 実: "無機ナノシートを用いた高次ナノ構造体の創製とその応用", 第21回「規則性多孔体研究会」セミナー, 九州工業大学, 福岡県小倉市 (2016.12.01).
 - 5) M. Osada: "New Electronic Materials from Ceramic Nanosheets", 33rd International Korea-Japan Seminar on Ceramics, 大田, 韓国 (2016.11.18).
 - 6) 長田 実: "ナノシートでつくる未来材料", 信州大学X-Breedセミナー, 信州大学, 長野県上田市 (2016.10.28).
 - 7) 長田 実: "酸化物ナノシートを利用した先進薄膜技術", JSPS先進セラミックス第124委員会第151回会議, キャンパスイノベーションセンター, 東京都港区 (2016.10.06).
 - 8) 長田 実: "ナノクリスタルとパワーエレクトロニクスの接点", セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 広島大学, 広島県東広島市 (2016.09.08).
 - 9) M. Osada: "Engineering of dielectric/ferroelectric responses in layered perovskites", IWPMA & ECMD 2016, 済州島, 韓国 (2016.08.22).
 - 10) 長田 実: "2次元ナノシートの精密集積と高次機能材料への応用", 高機能性材料・省エネルギー材料の最前線 名古屋大学, 愛知県名古屋市 (2016.08.18).
 - 11) M. Osada, T. Sasaki: "2D Oxide Nanosheet: A New Platform for High-Temperature Electronics", International Conference on High Temperature Ceramic Composites, トロント, トロント (2016.06.28).
 - 12) H.J. Kim, M. Osada: "Engineering of Dielectric/Ferroelectric Responses in Perovskites: From 3D Bulks to 2D Nanosheets", 2016 Joint RCBJSF-IWRF Conference, くにびきメッセ, 島根県松江市 (2016.06.23).
 - 13) M. Osada: "Hybrid 2D Nanosheets for Tailored Nano Materials and Devices", International Symposium on Nano/Micro Composite Materials, 重慶, 中国 (2016.06.20).
 - 14) M. Osada: "Atomic LEGO with 2D Oxides" International Symposium on Emergent Crystalline Materials, 宜蘭, 台湾 (2016.05.27).
 - 15) M. Osada, T. Sasaki: "High-Temperature Dielectric Capacitors Based on Ultrathin Two -Dimensional Nanosheets", 2016 International Conference on Advanced Capacitors, びわ湖大津プリンスホテル, 滋賀県大津市 (2016.05.24).
 - 16) M. Osada: "2D Oxide Nanosheets: New Solution to Nanoelectronics" 1st FIT-ME Symposium on Inorganic Layered Materials, 福岡工業大学, 福岡県福岡市 (2016.05.16).
 - 17) M. Osada: "New 2D Materials from Layered Oxides", 13th International Conference on Ceramic Processing Science, 東大寺・文化センター, 奈良県奈良市 (2016.05.11).
 - 18) M. Osada: "Atomic LEGO Games with 2D Oxide Nanosheets", 2016 E-MRS Spring Meeting and Exhibit, リール, フランス (2016.05.03).

- 19) M. Osada: “2D Oxide Nanosheets: Old Materials? New Challenges” 2016 Kumamoto Symposium on Two Dimensional Nanomaterials, 熊本大学, 熊本県熊本市 (2016.02.04).
- 20) 長田 実: “酸化物ナノシートが拓く新しい電子材料技術”, 日本電子材料技術協会セミナー2016, 早稲田大学, 東京都新宿区 (2016.02.01).
- 21) M. Osada: “Novel 2D Materials from Layered Oxides”, 2nd International Conference on 2D Layered Materials, 香港, 中国 (2016.01.07).
- 22) M. Osada: “Hierarchically Structured Assembly of Inorganic Nanosheets for Tailored Fusion Materials”, Pacificchem 2015, ハワイ, 米国 (2015.12.19).
- 23) M. Osada: “2D Nanosheet Architectonics for Tailored Electronics”, Pacificchem 2015, ハワイ, 米国 (2015.12.16).
- 24) M. Osada, T. Sasaki: “2D Oxide Nanosheets: Emerging Non-Graphene Materials” 第25回日本MRS年次大会, 横浜情報文化センター, 神奈川県横浜市 (2015.12.08).
- 25) 長田 実: “強磁性ナノシートと金ナノ粒子のハイブリッド集積と磁性プラズモン応用”, 日本セラミックス協会 第28回秋季シンポジウム, 富山大学, 富山県富山市 (2015.09.16).
- 26) 長田 実: “2次元酸化物ナノシートのアーキテクニクスとその応用”, 第76回応用物理学会秋季学術講演会, 名古屋国際会議場, 愛知県名古屋市 (2015.09.15).
- 27) M. Osada: “Hierarchically Structured Assembly of Ceramic Nanocrystals for Tailored Artificial Materials”, International Conference on Nanomaterials & Applications (NanoApp), マリボル, スロベニア (2015.06.24).

〔図書〕(計3件)

- 1) 長田 実, 佐々木高義: “2次元ナノシートの現状と将来展望”, 二次元物質の科学 (化学同人), pp. 38–45 (2017).
- 2) M. Osada: “Nanosheet-Based Electronics”, Inorganic Nanosheets and Nanosheet-Based Materials (Springer Japan), pp. 347–356 (2017).
- 3) 佐々木高義, 長田 実: “ナノシートのできる新しい空間材料”, 空間材料ハンドブック (エヌティーエス), pp. 38–45 (2016).

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

取得状況 (計0件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

長田 実 (OSADA, Minoru)

物質・材料研究機構・国際ナノアーキテク
トニクス研究拠点・主任研究者

研究者番号: 10312258