

研究報告集

第3集

2021年9月

一般財団法人 サムコ科学技術振興財団

THE SAMCO FOUNDATION

研究報告集 第3集発刊によせて

一般財団法人 サムコ科学技術振興財団
理事長 辻 理

この度、第3回（2019年度）研究助成金を贈呈した研究者の方々による研究成果を収録した「研究報告集」を発刊いたしました。ご高覧いただければ幸いです。

2016年4月1日、サムコ株式会社の掲げる「薄膜技術で世界の産業科学に貢献する」という基本理念の下、新たな薄膜技術分野へ挑戦する次世代の研究者、学生、技術者の研究開発に対し助成、顕彰を行い、広く世界に通用する基礎・応用研究及び人材育成に支援することを願い、一般財団法人 サムコ科学技術振興財団を設立いたしました。研究助成事業は本年で第5回を迎え、第1回から合わせて総勢26名に総額5,200万円を助成するに至っております。これも、ひとえに皆様方のご理解とご協力の賜物と厚くお礼申し上げます。また、審査に携われました村上正紀選考委員長を始めとする選考委員の先生方には、心よりお礼を申し上げます。

振り返れば、第3回目となる研究助成の募集には、全国の大学等高等研究機関、公的研究機関に所属する63名の研究者から応募があり、引き続き、薄膜・表面・界面に関する若手研究者の期待の大きさを感じました。その研究レベルは非常に高く、選考委員による審査も困難を極めましたが、最終5名の受領者を採択させていただきました。受領者5名の皆様には、2019年9月6日、京都リサーチパークにて開催した“第3回 研究助成金贈呈式および記念講演”にて研究助成金を贈呈いたしました。助成期間を終了された受領者の皆様には、研究助成金を最大限に活用し、当財団の受領者に相応しい研究成果を残していただいたことを大変嬉しく思います。また、国立研究開発法人理化学研究所 理事長 松本 紘 様を講師にお迎えした記念講演では、「科学と未科学」をテーマに、受領者の皆様へ熱いエールを頂戴いたしました。受領者の更なる研究の推進、成果の普及に努められることを大いに期待しております。

当財団では、引き続き、薄膜・表面・界面に関する科学技術を対象とした研究助成事業を行っております。今後とも薄膜技術分野へ挑戦する次世代の若手研究者の皆様の一助となれるような活動を行っていく所存であります。皆様の一層のご指導とご支援をお願い申し上げます。

2021年9月

第3回 研究助成の選考にあたって

一般財団法人 サムコ科学技術振興財団
選考委員長 村上 正紀

この度、第3回 研究助成金の受領者の方々による「研究報告集」を発刊できたことを大変喜ばしく思います。

第3回の選考にあたっては、新たに選考委員として、東京工業大学 科学技術創成研究院長 小山 二三夫 教授に加わっていただき、下記の8名の選考委員で審査させていただきました。

第3回は全国31の研究機関から63名の応募がありました。申請された研究内容はどれも興味深いもので、かつ挑戦的な内容でありました。21世紀の将来を担う若手研究者がそれぞれ大きな目標を持って研究に邁進しておられることを審査を通じ改めて感じました。このように大変質の高い応募ばかりで選考は困難を極めました。受領者5名を選考いたしました。

本研究助成の成果により、受領者の皆様の研究が一段と発展し、薄膜技術分野をはじめ、日本の科学技術立国の構築に果敢に挑戦していただくことを大いに期待しております。

第3回 研究助成 選考委員（8名）

選考委員長	村上 正紀	立命館大学特別招聘教授／理事補佐 京都大学 名誉教授
選考副委員長	辻 理	サムコ株式会社 代表取締役会長
委員	牧野 圭祐	特定非営利活動法人京都コモンズ理事長 京都大学 名誉教授
委員	鈴木 彰	国立研究開発法人科学技術振興機構 産学連携 アドバイザー
委員	川上 養一	京都大学大学院 工学研究科 教授
委員	堀 勝	名古屋大学 低温プラズマ科学研究センター長 教授
委員	年吉 洋	東京大学生産技術研究所 副所長 教授
委員	小山二三夫	東京工業大学 科学技術創成研究院 教授

(所属は2021年7月時点)

目 次

第 3 回 (2019 年度) 研究成果報告書 (5 件)

チタン酸ストロンチウム表面におけるゲート電圧を用いた室温強磁性に関する研究	1
京都大学 大学院工学研究科 電子工学専攻 助教 大島 諒	
高速マイクロプローブによるナノ薄膜材料中電子状態評価手法の開発	6
東北大学 電気通信研究所 准教授 大塚 朋廣	
DNA 検出蛍光色素薄膜層の創出と miRNA 高感度検出への応用	13
和歌山大学 システム工学部 准教授 坂本 隆	
ナノ発電素子実現のための革新的層状圧電材料の特性実証	20
東京大学 大学院工学系研究科 マテリアル工学専攻 教授 長汐 晃輔	
層状ルテニウム酸化物薄膜を用いた新規高温超伝導デバイスの開発	28
北海道大学 大学院理学研究院 物理学部門 助教 延兼 啓純	

第3回（2019年度）
研究成果報告書

研究課題 Research Project	チタン酸ストロンチウム表面におけるゲート電圧を用いた室温強磁性に関する研究 Study on the room-temperature ferromagnetism at the surface of SrTiO ₃ by gating		
研究代表者 Research leader	大島 諒 Ryo Ohshima		
所属機関名 Affiliation	京都大学 Kyoto University	役職名 Position	助教 Assistant Professor

・研究概要 (Abstract)

本研究では、電子の磁氣的性質を司るスピント、その流れを用いたスピント流デバイスについて、その性能向上のボトルネックである異種材料接合界面を廃したデバイス構造を提案し、候補材料であるペロブスカイト酸化物材料 SrTiO₃ (STO) 表面の磁気特性制御を目的としている。STO が有する高い誘電率に加え、磁気特性の発現と STO 表面のキャリア密度の間の相関を示唆する先行研究より、ゲート電圧による STO 表面の磁気特性の変調を試みた。その結果、強磁性金属電極によるアシストを用いることで、ゲート電圧印加により STO 表面での強磁性的振る舞いを示唆する異方性磁気抵抗効果が観測できた。その結果、無界面スピント流デバイス設計の指針を得た。

The heterostructure of ferromagnet and nonmagnet is required to make a conventional device using the flow of spin angular momenta, spin current. However, the spin current is scattered at the heterointerfaces and this fact is one of the bottlenecks to increase the device performance. In this study, I propose an interface-less spin-current device and study the tunable magnetic properties at the surface of SrTiO₃ (STO), which is a candidate to realize a new device structure. Since STO possesses a high permittivity and magnetic properties induced by the high concentration of carrier at the surface, we tried to observe the gate-voltage dependence of the magnetic properties at the STO surface. We observed the anisotropic magnetoresistance from the STO surface by introducing assistant ferromagnetic electrodes and applying a gate voltage, indicating the ferromagnetic property at the STO surface. We pave the way to realize the interface-less spin-current device with STO.

・研究目的

スピントロニクスは、電子の磁氣的性質であるスピント、その流れであるスピント流（電流のスピント版）を自在に制御することにより、省電力・高速動作を志向したデバイス実現を目指す研究領域である。強磁性金属中では伝導電子がスピント偏極しており、これを電極材料として用いることでスピント流を生成できることから、スピントロニクス研究において重要な材料である。一方、強磁性電極の作成は、チャンネル材料への蒸着・スパッタ法による成膜が一般的であるが、その接合界面はスピント流の散乱要因となるため、電極からチャンネルへのスピント流生成効率が低下する問題を常に抱える。実際、Si スピントデバイスでは強磁性体 (Fe) そのもののスピント偏極率 P がおよそ 30% であるのに対し、注入されたスピントは $P \sim 8\%$ にまで低減されるという事実が、デバイス実用化の障壁と

なっている。[1]

酸化物絶縁体である SrTiO_3 は、不純物のドーピングや LaAlO_3 とのヘテロ接合により表面・界面に電気伝導性を獲得し、申請者の先行研究により室温でも 100 nm を超える長距離スピン輸送が報告されている。[2] 加えて、この STO 表面の電気伝導層は強磁性を獲得し、キャリア密度によって強磁性発現の有無を制御できることが報告されている。[3, 4] 先行研究[3]は Nb ドーピングによる STO のキャリア密度変調であったが、STO の高い誘電率（低温で 10,000 以上の比誘電率）を利用することで、ゲート電圧の印加でも同様に広い範囲でのキャリア密度の制御が可能である。よって、ゲート電圧の印加により STO 表面においてゲートが ON 状態で強磁性、OFF 状態で非磁性を切り替えることが可能となる。ゲート操作による強磁性の発現は、STO 表面のスピン伝導チャンネルにスピン流の生成・検出機能を局部的に付与することが可能であることを意味する。このとき、ゲート操作により生じる強磁性領域は、成膜材料ではなくチャンネル中に形成されるため、接合界面を有さない、従来の性能向上におけるボトルネックを克服したスピndevice開発が実現する。

本研究では、上記の無界面スピン流デバイスの実現を目指し、STO 表面における強磁性的振る舞いのゲート電圧制御を目的とする。

・研究内容・成果

$\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ (LAO/STO) 界面の二次元電子系 (2DEG) を用いて実験を行う。デバイス作製には電子線描画とリフトオフ法により電極を作製した。STO 中のスピン流生成のため、強磁性金属である NiFe 合金 (パーマロイ、Py) 電極による近接効果を用いた STO の磁化制御を行った。(図 1) 異方性の異なる Py 細線を 2 本配置し、外部磁場 B を電極の長手方向に印加する。形状磁気異方性により 2 つの Py 細線の反転磁場の大きさが異なるため、外部磁場の掃引により、2 本の磁化の平行・反平行状態が実現する。スピン流の輸送が存在するとき、2 つの強磁性体の磁化方向が平行・反平行状態でそれぞれ抵抗が変化する。(巨大磁気抵抗効果) STO 内の磁化の平行・反平行を制御することで、STO 内のスピン輸送による磁気抵抗効果を観測する。磁気抵抗を高感度に測定するため、Py 細線は複数個作製し信号増大を図った。また、Py 細線の磁気抵抗の大きさを低減するため、Py 細線には直接電流を流さず、Py 細線群の外側に Au 電極を成膜し、それらを用いて電気抵抗測定を行うことで磁気抵抗を測定した。測定は寒剤を用いた極低温環境である 4 K で行った。また、基板の裏側からバックゲート電圧 V_G の印加によるキャリア密度変調を行った。ゲート電圧は、+40 V から 5 V ずつ下げていき、-40 V まで印加した。全てのゲート電圧の範囲でリーク電流は 1 nA 以下と無視できる大きさであった。磁気抵抗測定には 1 mA の電流源を用いた。

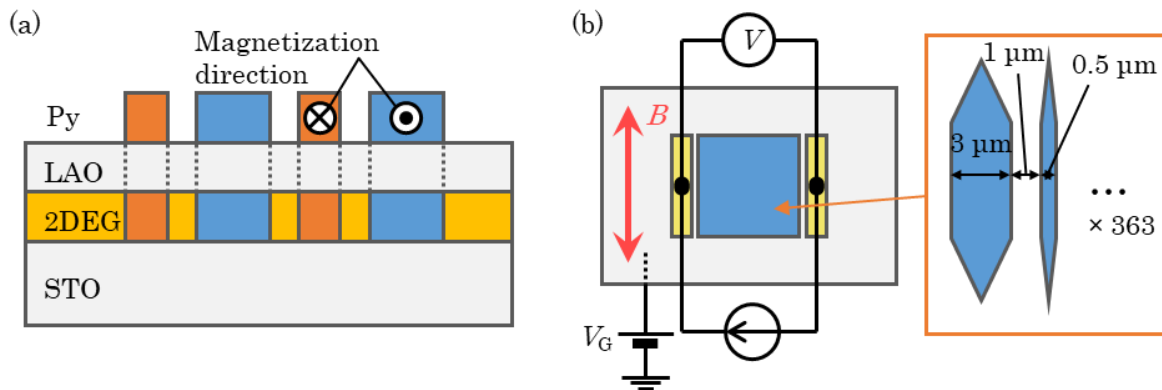


図1: (a) デバイスの側面図。(b) デバイスの上面図と測定セットアップ。幅の異なる2つのPy細線が363組存在し、その両脇をAu電極で挟んだ構造になっている。

図 2(a)に作製したデバイスから得られた電流電圧特性のゲート電圧依存性を示す。正のゲート電圧を印加することで抵抗が減少する振る舞いを示したが、これは実験のセットアップから正のゲート電圧印加により電子が蓄積することに相当しており妥当である。このとき磁場を掃引し磁気抵抗を測定した結果を図 2(b)に示す。Py 細線の反転磁場に相当する磁場において、急峻な抵抗の変化が得られた。スピン流輸送が観測できている場合、磁化が反転するとその後も抵抗変化が観測できるはずなので、反転時にのみ抵抗が変化するこの現象は異方性磁気抵抗効果 (AMR) ではないかと考えられる。そこで、図 3(a)のようにマイナーループ測定を行った。この測定では一つの Py 細線の磁化方向が反転しない領域で磁場を掃引しながら磁気抵抗を観測する手法であり、一方のみの Py 細線が磁化反転することを利用して、スピン流輸送によるヒステリシスループの観測を行う測定である。その結果、ヒステリシスループが観測できないことから、得られたピーク信号は AMR に起因することが分かった。また、図 3(b)にそれぞれのピークの大きさのゲート電圧依存性を示す。ここで、P1、P2 はそれぞれ図 2(b)における低磁場側と高磁場側で得られたピークを意味する。

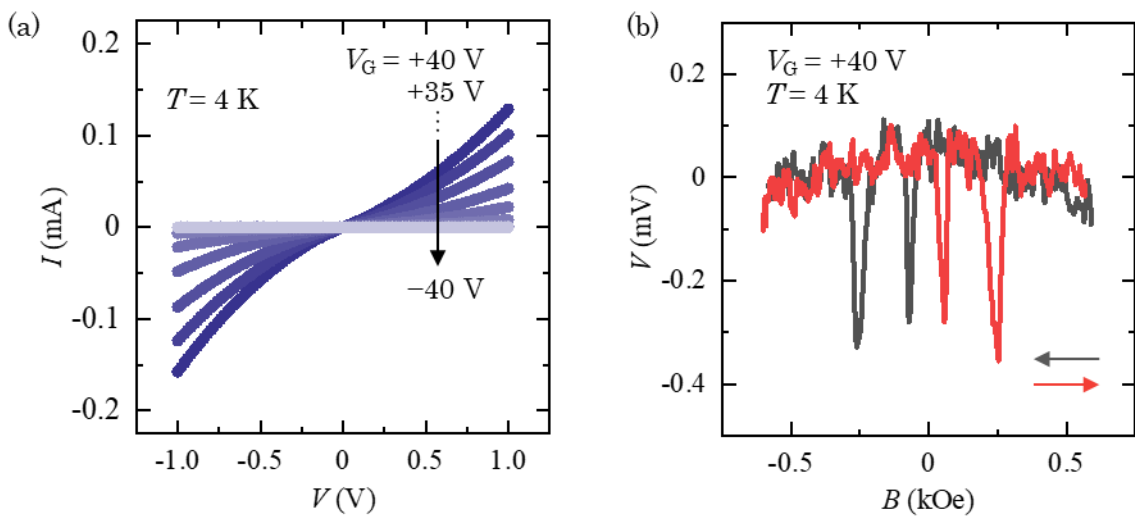


図2: (a) 電流電圧特性のゲート電圧 V_G 依存性。 V_G は +40 V から 5 V ずつ、 -40 V まで下げた。(b) $V_G = +40$ V における磁気抵抗。 矢印は磁場の掃引方向を示す。 Py 細線の反転磁場において急峻なピークが得られた。

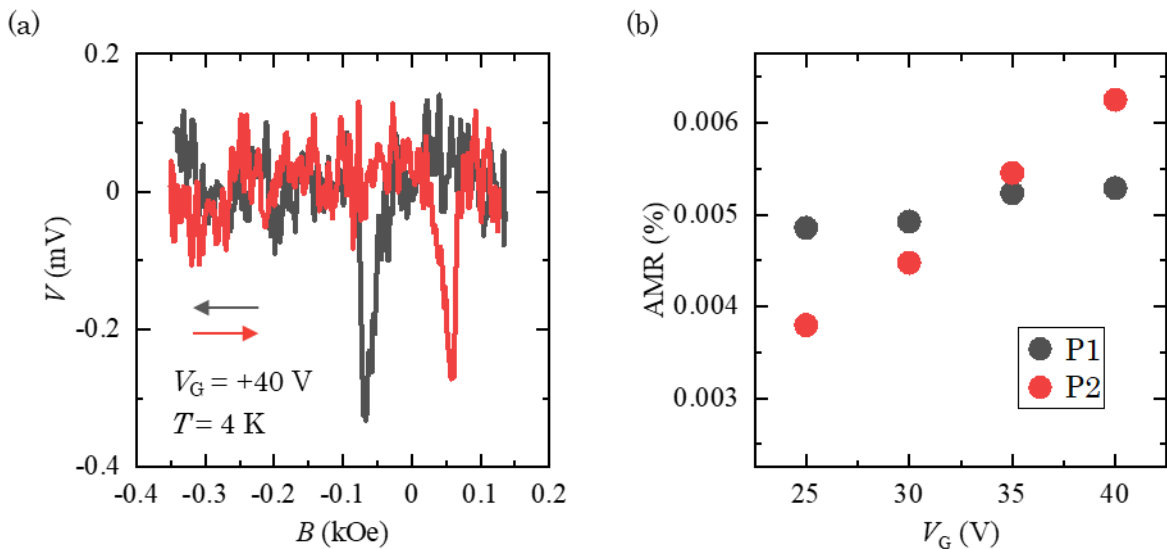


図3: (a) $V_G = +40$ V におけるマイナーループ測定の結果。 AMR と考えられるピークが観測できた。(b) AMR のゲート電圧依存性。 図2(b)において低磁場側で得られたピークを P1、高磁場側で得られたピークを P2 とした。 ゲート電圧印加に伴い AMR は増加した。

ここで、ゲート電圧依存性について考える。もし AMR が Py 電極由来であれば、本測定では電流源を用いているため、STO 表面の電気抵抗がゲート電圧印加により低下した場合、Py 中を流れる電流値は減少するため AMR も減少する。一方、実験結果からはゲート電圧を印加するほど AMR が增大する傾向が得られた。そこで、この磁気抵抗が STO に誘起された強磁性に由来する可能性について検討する。有限要素法を用いた解析を行ったところ、Py 細線に分流するシャント電流は、LAO 層の存在によりデバイス中を流れる電流のわずか 10^{-7} 程度と見積もられた。Py における異方性磁気抵抗効果の大きさは 1%未満であることから、Py より得られる磁気抵抗の大きさは高々 10^{-7} と考えられる。今回の実験で得られた AMR の大きさは最大で $6.3 \times 10^{-3}\%$ であり、Py 細線より得られる磁気抵抗のみで説明することができない。近接効果によって誘起される STO 中の磁気モーメントの大きさは $0.1\mu_B$ (μ_B : ボーア磁子) 程度である[5]ため、Py に比べて 1/10 程度の AMR が STO から得られることは妥当であると考えられる。以上の議論より、STO に十分なゲート電圧を印加することにより STO 中での強磁性発現を誘起でき、その磁化方向は強磁性電極の近接効果で制御できることを示唆する結果が得られたと言える。

・今後の取り組み・まとめ

本研究では、STO 表面における強磁性のゲート電圧制御、およびそれを用いた無界面構造におけるスピン流輸送を目的とした。強磁性体である Py 細線を STO 上に配列させることで、スピン流輸送の観測に要する磁化方向配列の制御を可能とした。バックゲート電圧を印加することで STO 表面のキャリア密度の変調を確認し、さらに高いゲート電圧において磁気抵抗効果の観測に成功した。実験の結果、得られた磁気抵抗は AMR であったものの、ゲート電圧の傾向と有限要素法を用いた解析により、得られた AMR は STO 表面の電気伝導層に起因することが分かった。以上の結果から、STO 表面における強磁性の発現、およびそのゲート電圧による制御を示唆する結果が得られた。

今後の課題として、Py 細線を非磁性金属材料に置き換えることにより、強磁性金属材料由来の AMR を完全に排し、STO 表面に強磁性層が確かに導入できていることを確認する。また、今回スピン輸送が観測できない原因の一つとして、2 端子局所測定によるノイズレベルの増大が考えられる。当初は 4 端子法を用いた非局所測定を行う予定であったが、低温領域において電極と STO 表面の間にコンタクトが得られておらず、測定不能な端子が数多くあったため断念した。そこで、電極作製前の表面クリーニングについてプロセスを改善することで、電氣的に良好なコンタクトを得ることを検討している。電極配線後に酸を用いたクリーニングはできないため、ミリングや先行研究[6]を参考に純水を用いた表面クリーニング方法について検討している。ミリングは STO 表面に酸素欠損を生成するため、局所的にキャリア密度を増大させる手法としても用いることが可能である。また、純水とアニールにより STO 特有の原子層ステップが見られる表面構造が得られることは既に確認している。(図 4) これにより、酸を要しない表面クリーニングが可能となり、よりデバイス作製の自由度が広がる。さらに、本研究ではバックゲートを用いたが、イオンゲートを用いることで表面に $n_{2D} \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ものシートキャリア密度の誘起が可能であるため、これを用いて更に大きくフェルミ準位の変調を試みる。ノイズレベルの低減とスピン流輸送の達成後は室温まで温度を上げて測定を試みる。室温での無界面スピン流伝導の達成により、無界面スピン流デバイスが実現する。

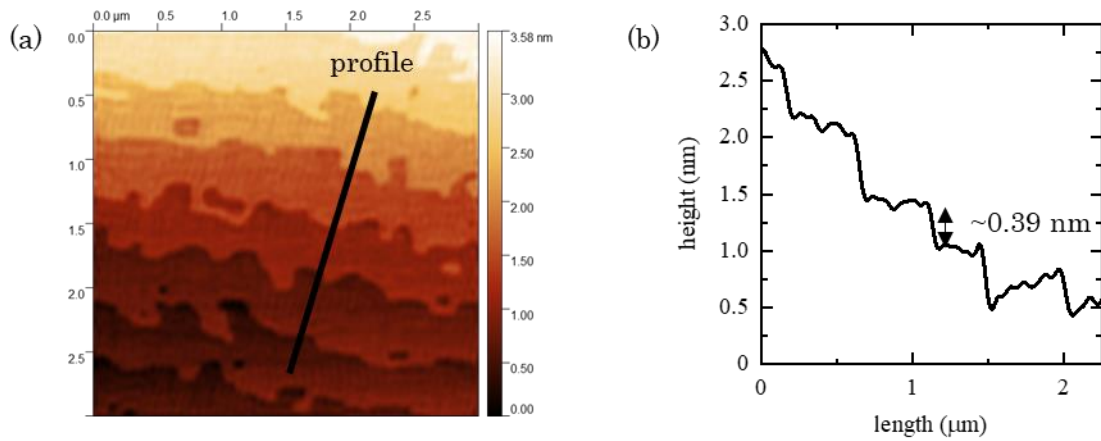


図4: (a) 純水+アニール処理後のSTO基板表面。(b) (a)のラインプロファイル。STOの格子定数である0.39 nm程度のステップ構造が確認できた。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜りました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

・参考文献

- [1] T. Tahara et al., Phys. Rev. B 93, 214406 (2016).
- [2] R. Ohshima et al., Nat. Mater. 16, 609 (2017).
- [3] Z. Q. Liu et al., Phys. Rev. B 87, 220405(R) (2013).
- [4] Ariando et al., Nat. Commun. 2, 188 (2011).
- [5] R. Arras et al., Phys. Rev. B 85, 125404 (2012).
- [6] J. G. Connel et al., Appl. Phys. Lett. 101, 251607 (2012).

研究課題 Research Project	高速マイクロプローブによるナノ薄膜材料中電子状態評価手法の開発 Research on a local measurement method of electronic states in nano and thin-film materials utilizing fast microscopic probes		
研究代表者 Research leader	大塚 朋廣 Tomohiro Otsuka		
所属機関名 Affiliation	東北大学 Tohoku University	役職名 Position	准教授 Associate Professor

・研究概要 (Abstract)

ナノ薄膜材料中の局所的な電子状態、またそのダイナミクスの理解は物性科学やナノサイエンス等の基礎科学、パワーデバイス、各種センサー等への応用の両面で重要性が増している。本研究では、ナノ薄膜材料中の局所電子状態に直接的にアクセスできる半導体量子ドット等を用いたマイクロな局所電子状態プローブ、時間変化等のダイナミクスまで調べることのできる高周波を用いた高速電気測定手法を組み合わせた新しい高速マイクロプローブを用いて、ナノ薄膜材料中の局所電子状態およびそのダイナミクスを測定するための手法を開発、改良した。そしてこの新しい高速マイクロプローブの測定手法により、ナノ薄膜材料内部での局所的な電子状態をマイクロで動的な視点から測定し、その物理現象の詳細について解明を行った。これらの結果は、今後のナノ薄膜材料中の局所的な電子状態を活用したエレクトロニクスデバイス応用等に向けて有用になると考えられる。

Understanding local electronic states in nano and thin-film materials is important in basic science and device applications. This study developed and improved a measurement method to probe the local electronic states in nanomaterials utilizing semiconductor quantum dot sensors and high-speed electric measurements. We measured the local electronic states in nanomaterials and revealed the microscopic phenomena. These results will be important in device applications utilizing the electronic properties in the nanomaterials.

・研究目的

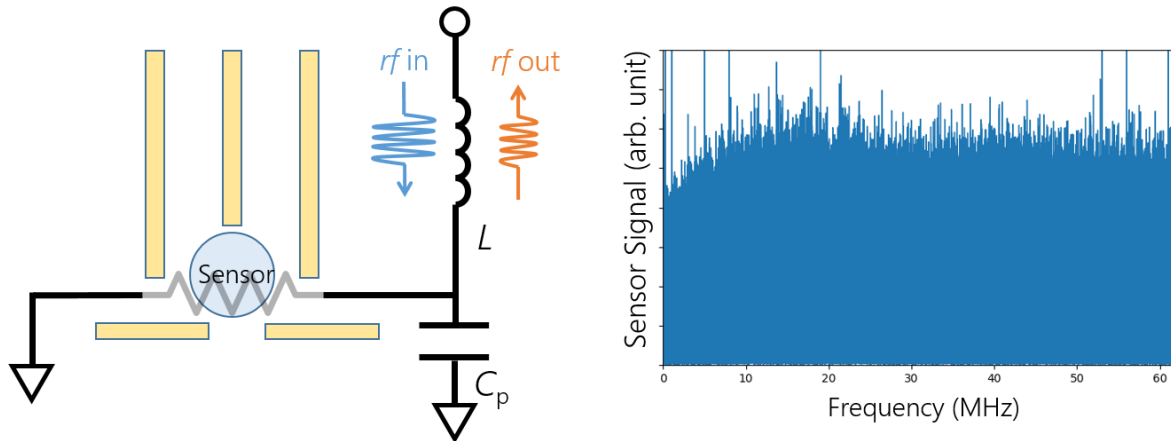
ナノ薄膜材料中で形成される局所的な電子状態、またそのダイナミクスについての理解は、物性科学やナノサイエンス等の基礎科学、パワーデバイス、各種センサー等へのエレクトロニクスデバイス応用の両面で重要性が増している。このナノ薄膜材料中での局所電子状態を調べるためには、局所電子状態に直接的にアクセスできるマイクロなプローブが有用となる。近年、半導体微細加工技術の進歩によって量子力学的な効果が現れる微小系を人工的に作製できるようになり、中でも電子を微小領域に閉じ込めた半導体量子ドットは良く定まった量子準位を持ち、電圧等でその内部準位を操作できる人工量子準位として活用することができる。この人工量子準位を固体中の電子状態のマイクロなプローブとして活用すれば、これまでの古典的なマクロな電気プローブでは不可能であった測定が可能となってきた。そこで本研究では、ナノ薄膜材料中の局所電子状態を直接的に調べることのできる半導体量子ドット等を用いたマイクロな局所電子状態プローブ、さらに局所電子状態の時間変化等のダイナミクスまで調べることのできる高周波を用いた高速電気測定手法を組み合わせた新しい高速マイクロプローブにより、ナノ薄膜材料中の局所電子状態およびそのダイナミクスを測定するための手法を開発し改良する。そしてこの新しい高速マイクロプローブの測定手法により、ナノ薄膜材料内部で生じる物理現象の詳細をマイクロで動的な視点から解明し、デバイス応用等に向けて有用な知見を得る。

・研究内容・成果

ナノ薄膜材料中の局所電子状態について調べるためには、局所電子状態に直接的にアクセスできるマイクロなプローブが有用となる。このようなマイクロプローブとして、半導体量子ドット等を活用したマイクロプローブの開発を進めてきた。半導体量子ドットは電子を微小領域に閉じ込めたデバイスであり、その閉じ込めポテンシャルのスケールを、半導体中での電子の量子力学的な波の大きさと同程度に加工することにより、閉じ込めポテンシャルサイズと整合した電子の量子力学的な波のみが存在することが可能となり、半導体量子ドット中に量子力学的な準位が形成される。また半導体量子ドットに微小な金属電極を半導体微細加工手法により設置して、この電極に印加する電圧を操作することにより、半導体量子ドット内部の準位のエネルギーを人工的に操作することができ、制御可能な人工量子準位として利用することができる。このマイクロな人工量子準位を測定対象となるナノ薄膜材料に結合させ、測定対象からの電子のトンネル等を単一電子のレベルで高精度に測定することにより、測定対象内の局所的な電子状態についての情報を得ることができる[1]。さらに近年では、高周波を用いた高速電気測定手法が発達し、固体ナノ構造中での単一電子電荷をマイクロ秒程度の測定積分時間で検出することができるようになってきており、この測定手法と半導体量子ドット等を用いたマイクロプローブを組み合わせることにより、局所電子状態の時間変化等のダイナミクスまで測定することが可能となってきた[2]。この高速マイクロプローブは、ナノ薄膜材料中の局所電子状態をマイクロな観点から直接的に調べる上で、非常に有用となる手法である。

このナノ薄膜材料に向けた高速マイクロプローブの測定手法について、マイクロプローブ測定系の構築、改良と、高速マイクロプローブの測定限界を決定しているノイズメカニズムの詳細についての解明を行った。半導体量子ドット等を用いたマイクロプローブにおいては、局所電子状態測定の際に生じる単一電子の移動について、高感度な電荷計を用いて電氣的な検出を行う。従来からの電気測定においては、測定に必要となる冷凍機内部の測定配線や測定回路内の浮遊容量により、高速な測定電気信号を伝達することができず、また局所電子状態プローブデバイスの典型的な抵抗値が大きいこともあり、ミリ秒程度の低速な電気測定しか行うことができなかった。この限界を超えていくためのアプローチとして、マイクロプローブデバイスを内包した高周波共振器を形成し、この共振器に対して高周波を印加し、その反射高周波を測定する高周波反射測定手法が開発されてきた。この手法では単一電子移動に伴うマイクロプローブデバイスの抵抗変化が、高周波共振器の共振条件変化に反映され、この結果として反射高周波が変化する。この変化が比較的高速に現れ、また数百 MHz 程度の高周波信号を用いることにより測定回路中の素子における $1/f$ ノイズの影響も低減することができるため、マイクロ秒程度でナノ薄膜材料中での単一電子電荷の検出が可能となる。またこの手法は測定対象の制御電圧パルスと組み合わせた電氣的なポンププローブ手法との親和性が高く、これを活用することによりサブナノ秒程度までの高速測定まで可能となる。このナノ薄膜材料に向けた高速マイクロプローブの高周波反射測定のための測定系について、高周波変調回路、共振器回路、復調回路等の整備を行い、その構築と改良を行った。特に高速マイクロプローブを内包した共振器回路の構成の際には、良好な高周波特性を得るために微細な作業を確実にを行う必要があるが、このための作業装置についても整備を行った。またこの高周波測定系から出力される電気信号について、高速デジタイザを用いてデジタル化してデータ取り込み、解析が行われるが、このデータについてフーリエ変換を用いたノイズの影響の詳細の解析を行った。高周波測定回路内の高周波共振器の周波数特性をこの解析において活用することにより、観測されたノイズの周波数特性から、ノイズの発生している回路コンポーネント、メカニズムについての情報を得ることができ、モデル計算を実

行することで観測されたノイズ特性を再現し、高周波測定系におけるノイズの詳細について解明することに成功した。また高速マイクロプローブデバイス内において生じる電荷ゆらぎが引き起こすノイズについても解析を行い、高速マイクロプローブの感度とノイズの相関の詳細を初めて調べることに成功した。これらの結果より、マイクロプローブ測定積分時間に応じて、主要となるノイズ要因が変化することを明らかにし、高速マイクロプローブ測定におけるノイズメカニズムの詳細を明らかにした。これらの結果により、ナノ薄膜材料に向けた高速マイクロプローブの測定手法について整備、改良を行い、さらに理解を進めることができた。

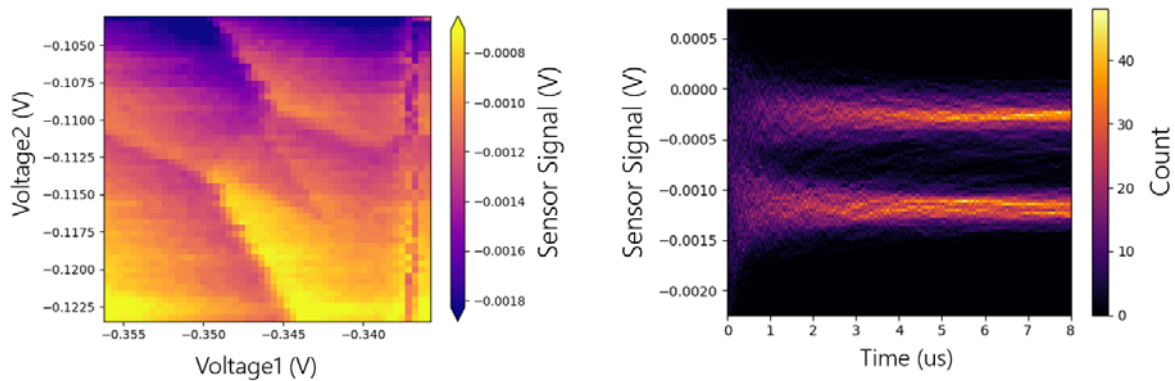


図：ナノ薄膜材料中電子状態評価に向けた高速マイクロプローブ測定回路の模式図と観測されたノイズ特性の一例。マイクロプローブデバイスを高周波共振回路の一部として共振器を形成し、この共振器に対して高周波を印加し、その反射高周波を測定する。

また高速マイクロプローブ測定手法を活用することにより、ナノ薄膜材料中における電子の局所スピン状態についての測定を行った。ガリウム砒素とアルミニウムガリウム砒素のヘテロ界面等の半導体積層構造においては、バンドギャップの不整合と接合時の電荷移動により、電子を閉じ込める三角静電ポテンシャルが界面に形成されて、電子が基板に垂直方向に閉じ込められた二次元電子ガスが形成される。この二次元電子ガスに対して、さらに基板に平面方向にもエッチングや電極電圧を活用して閉じ込めポテンシャルを形成することにより、半導体量子細線や半導体量子ドット等のナノ構造を実現することができる。このナノ構造中における電子の局所スピン状態について、高速マイクロプローブ測定手法を活用した測定を実施した。電子は電荷とスピンの自由度をもっており、従来のエレクトロニクスにおいては電荷が主に活用されてきた。近年、電子のスピンの自由度も活用することにより、高機能なエレクトロニクスを創生しようとするスピントロニクスが積極的に研究されており、ナノ薄膜材料中の電子の局所スピン状態の理解が重要となってきた。ここで高速マイクロプローブは通常は電子の電荷に対して測定感度を持つため、電子のスピン状態の測定においては、スピン状態を電荷状態に変換する必要がある。この変換について、半導体量子ドットにおけるスピン閉塞現象等を利用して変換を行い、その動作を確認した。スピン閉塞は半導体量子ドット中に二個の電子を導入した際に、電子スピンの状態に依存してそのエネルギーが異なるために、高いエネルギーを必要とする電子スピン状態を持つ電子状態を実現することができず、電子スピンの状態に依存して電子の電荷移動が制限される現象である。この現象を活用することにより、電子のスピン状態に依存した電荷の移動を実現することができ、スピン状態を電荷状態に変換して、スピン状態についての測定を実施することができる。実際にこの手法を活用することにより、ナノ構

造中での電子の局所的なスピン状態を単一電子のレベルで検出できることを確認した。そしてこの電子のスピン状態の測定手法を活用することにより、半導体量子ドット構造に閉じ込められた電子や、電極との相互作用を持つ半導体量子ドットに流入する電子のスピン状態等について単一電子レベルでの測定を行った。また高速マイクロプローブの高速性を活用して、この電子スピン状態の時間変化等のダイナミクスについて観測を行うことができた。これにより電子スピン状態の緩和等についての理解を進めることができた。またこれらの結果をマイクロな理論と比較することにより、ナノ構造中でのスピン現象のマイクロな解明を進めた。

さらにナノ薄膜材料中の電子のスピン状態は、その量子状態としての活用についても興味を持たれている。例えば半導体量子ドット等に閉じ込められた電子のスピンによる量子状態は、固体デバイスの中でも量子力学的状態を比較的長い時間保つことができ、さらに高度に発達した半導体微細加工技術を利用して素子を集積し、将来大規模なシステムを構成できる可能性があるため、量子状態を活用して高度な情報処理を目指す将来の量子情報処理に向けて、量子力学的な情報の保持と操作を行うための量子ビットの候補として注目されている。最近の研究の進展により、半導体量子ドット中の電子スピンを用いた量子ビットの研究においては、現在では量子情報処理に必要な基本操作となる、単一電子スピンの回転操作による一量子ビット操作や、二電子スピンの量子もつれ操作による二量子ビット操作が実現されており、量子ビット系の有力な候補の一つとして研究が進められている。このナノ構造中の電子スピンによる量子状態についても、高速マイクロプローブで開発してきた高精度高速電気測定手法を活用して、測定と制御に関する研究を推進した。特に半導体量子ドットを複数結合させることにより、半導体多重量子ドットデバイスの形成を行い、その内部にトラップされた電子のスピン状態について、高周波精密測定手法を活用して測定を行った。半導体多重量子ドット内では複数電子のスピンにより、スピン一重項や三重項等のスピン量子状態が形成される。これらのスピン量子状態について、スピン電荷変換と高周波反射測定手法を活用して測定を行い、スピン量子状態の時間変化について観測を実施することにより状態緩和について調べた。また異なるスピン量子状態間の遷移について、電圧等の制御パラメータにより誘起を行い、スピン量子状態間の遷移に対応した量子状態の観測確率の振動を観測した。またこの振動について解析を実施し、その減衰からスピン量子状態を保つことのできる量子コヒーレンス時間についての情報を得た。またパラメータ操作電極電圧に対する電子のスピン量子状態間のエネルギー準位交差を利用してスピン量子状態を変化させることについても、操作、測定を行い、半導体多重量子ドット内のスピン量子状態の変化を確認することができた。これらにより、半導体多重量子ドット内の電子のスピン量子状態の測定と制御について確認をすることができた。またこれらの半導体多重量子ドット内スピン量子状態の測定においては、測定対象が繊細な量子状態となっているため、測定が被測定状態に影響を及ぼすバックアクションの理解も重要となる。そこでこのバックアクションについても、高周波測定における実験パラメータを変化させながらその依存性の測定を実施した。これらの結果は、ナノ薄膜材料中のスピン量子状態の測定と制御という観点から量子科学、物性科学等で意義があるとともに、ナノ薄膜材料中の電子のスピン量子状態を活用した今後の量子エレクトロニクスデバイス応用等に向けても、有用になると考えられる。



図：半導体量子ドットデバイスにおいて、スピン読み出しを実行する条件で観測された電荷状態の一例と、高速スピン状態測定の実測例。スピン状態から電荷状態への変換を行い、高周波を用いた高速電気測定を実施し、マイクロなスピン状態を測定する。

また高速マイクロプローブで開発、改良をしてきた高感度電気測定手法は、従来からのガリウム砒素やシリコン等の半導体だけでなく、幅広い材料系に適用できる可能性がある。新しい材料の電子物性の評価においては、フェルミ面近傍の電子物性を直接的に調べられる電気測定が強力な手法となっている。ここで従来からのマクロな電気測定だけでなく、この高速マイクロプローブでの新しい高感度電気測定手法を活用することによって、幅広い材料系における電子物性を新しいマイクロな電気測定の面から明らかにすることができる。そこで窒化ガリウムや原子層材料等の新しいナノ薄膜材料について、高感度電気測定手法を活用してその電子物性の測定とマイクロな物理現象の解明の研究を実施し、測定手法の面から研究に貢献した。例えば窒化ガリウムとアルミニウム窒化ガリウムの界面においては、電子に対する閉じ込めポテンシャルが形成され、高密度の二次元電子ガスが生成される。この二次元電子ガスはパワーエレクトロニクスデバイスや高周波デバイスで活用されており、重要な材料構造となっている。この窒化ガリウムデバイスについて、高感度電気測定手法を適用して測定を実施した。この結果、窒化ガリウム電界効果トランジスタ構造において、低温下での量子ドット形成に特徴的な電気伝導特性を初めて観測した。この電気伝導特性を解析することにより、量子ドットの形成メカニズムについて、二次元電子伝導チャンネル近傍の荷電不純物等が作り出す静電ポテンシャルのために電子の閉じ込め構造が形成され、量子ドットの形成および伝導特性が現れることが分かった。この量子ドット形成は今後の量子デバイス応用が期待されるとともに、不純物ポテンシャルによる量子ドット伝導特性の解析を進めることにより、従来測定とは異なる面から不純物の評価を行うことができ、これは窒化ガリウムデバイスの改良に有用となる可能性がある。またこの他の新しい材料として、グラフェン等のナノ薄膜材料についても、高感度電気測定手法を応用する研究について実施した。以上の結果は、ナノ薄膜材料における電子物性の理解を進めるとともに、これを利用した将来のデバイス応用等において重要になると考えられる。

・今後の取り組み・まとめ

本研究の実施により、高速マイクロプローブを活用した高感度高速電気測定によるナノ薄膜材料中の局所電子状態評価手法を開発、改良し、ナノ薄膜材料内部での電子物性のマイクロな解明を進めることができた。今後の取り組みとしては、まずこの高感度高速電気測定手法を柔軟に活用することにより、幅広い新しいエレクトロニクス材料の電子物性を測定し、マイクロな観点から電子物性の

解明を推進していくことがあげられる。例えば、近年では従来からの半導体薄膜材料だけでなく、グラフェン等の二次元構造を持つ原子層レベルでの薄膜材料が注目されている。この原子層薄膜材料では二次元系に起因する興味深い電子物性が観測されており、さらに最近では材料の組み合わせの自由度も大きくなり多彩な電子物性の発現が観測されるようになってきている。原子層薄膜材料の電子物性についてのマイクロな解明に、従来からのマクロなプローブを用いた電気測定手法だけでなく、新しい高速マイクロプローブ等の高精度高速電気測定の面からアプローチすることにより、マイクロからマクロまで包括したマルチスケールでの新たな電子物性に関する知見を得ることができると期待される。

また得られたナノ薄膜材料中での局所電子状態等の電子物性を活用して、有用なエレクトロニクスデバイスを創製していくことも重要な取り組みであると考えている。現在、従来のエレクトロニクスの発展を支えてきた CMOS テクノロジーの限界が、微細化の限界や熱処理の問題等により懸念されている。この状況を超えていくために、新しい方式の高機能なエレクトロニクスが求められており、電子の電荷状態だけでなくスピン状態を活用したスピントロニクスや、量子力学的な電子の量子状態を活用した量子エレクトロニクス等が注目されている。これらの新しいエレクトロニクスにおいては、従来の電流等の電子集団のマクロな自由度だけでなく、ナノ薄膜材料中の局所電子状態が重要な役割を果たすと予想される。このため高速マイクロプローブ等の高精度電気測定により得られる局所電子状態の知見の重要性が増してくると考えられる。高速マイクロプローブ等の高精度電気測定と、ナノ薄膜材料中の局所電子状態についての制御手法と組み合わせることにより、新しいエレクトロニクスデバイスに関する基礎学理、技術の研究を推進し、将来の高機能で省電力な新しいエレクトロニクスデバイスの創製や改良に貢献したいと考えている。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜りました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

・参考文献

1. “Detection of spin polarization utilizing singlet and triplet states in a single-lead quantum dot”,
Tomohiro Otsuka, Yuuki Sugihara, Jun Yoneda, Shingo Katsumoto, and Seigo Tarucha, Physical Review B 86, 081308(R) (2012). 等
2. “Fast probe of local electronic states in nanostructures utilizing a single-lead quantum dot”,
Tomohiro Otsuka, Shinichi Amaha, Takashi Nakajima, Matthieu R. Delbecq, Jun Yoneda, Kenta Takeda, Retsu Sugawara, Giles Allison, Arne Ludwig, Andreas D. Wieck, and Seigo Tarucha, Scientific Reports 5, 14616 (2015). 等

・発表論文・特許出願等

1. “Gate voltage dependence of noise distribution in radio-frequency reflectometry in gallium arsenide quantum dots”,
Motoya Shinozaki, Yui Muto, Takahito Kitada, Takashi Nakajima, Matthieu R. Delbecq, Jun

Yoneda, Kenta Takeda, Akito Noiri, Takumi Ito, Arne Ludwig, Andreas D. Wieck, Seigo Tarucha, and Tomohiro Otsuka,

Applied Physics Express 14, 035002 (2021),

arXiv:2012.04177.

2. “Formation of quantum dots in GaN/AlGaN FETs”,

Tomohiro Otsuka, Takaya Abe, Takahito Kitada, Norikazu Ito, Taketoshi Tanaka, and Ken Nakahara,

Scientific Reports 10, 15421 (2020),

arXiv:2002.03297.

研究課題 Research Project	DNA 検出蛍光色素薄膜層の創出と miRNA 高感度検出への応用 Development of a thin layer made of fluorescence turn-on DNA probe and the application for micro-RNA detections		
研究代表者 Research leader	坂本 隆 Takashi Sakamoto		
所属機関名 Affiliation	和歌山大学 Wakayama University	役職名 Position	准教授 Associate Professor

・研究概要 (Abstract)

非酵素的、かつ等温過程で標的遺伝子の存在を検出できる DNA 二重鎖形成連鎖反応 (HCR) は、安価で簡便、かつ持ち運び可能な遺伝子解析法を開発する上で魅力的なツールである。本研究では研究代表者が独自に開発したラベルフリーHCR法（通常必要とされる高価な蛍光修飾オリゴ DNA を必要としない安価な HCR 法）と、マイクロビーズテクノロジーとを組み合わせることで、HCR 産物のマイクロビーズ表面への捕捉・捕集、および濃縮効果による検出感度の向上を目指した概念実証研究を行った。具体的には、マイクロビーズによる HCR 産物の捕捉・捕集のゲル電気泳動による検証、ラベルフリーHCR に特化した HCR 用ヘアピンオリゴ DNA 配列の最適化、マイクロビーズ上での HCR 反応の蛍光検出、すなわちオンビーズ HCR 蛍光検出の実証を蛍光顕微鏡観察結果から評価した。結果、モデル標的 DNA が存在するときのみ生成した HCR 産物（高分子量化したオリゴ DNA）をマイクロビーズ上で検出できることが明らかとなり、提案技術の実証に成功した。

Hybridization chain reaction (HCR) that can detect target nucleic acids with non-enzymatic and isothermal process is an attractive tool for developing cost-effective, easy to use, and portable genome analyzing method. In this study, by applying the microbeads technology on our original label-free HCR system, a proof-of-concept study on the “on beads” highly selective genome detection system was performed. Results indicated that target nucleic acids can be detected selectively with the fluorescence enhancement on microbeads.

・研究目的

特定の配列を持つ核酸（遺伝子）を増幅・検出できるポリメラーゼ連鎖反応（PCR）は、疾患診断や検疫、犯罪捜査における遺伝子検査技術として、私たちの社会に欠かせない基盤的技術となっている。しかし、PCR 法では厳密な温度制御やポリメラーゼなどの酵素を必要とするため、妊娠検査キット（免疫クロマトグラフィー）のように、誰もが簡便に使用できる技術にはなっていない。一方で、ハイブリダイゼーション連鎖反応（HCR）¹は、PCR 法に代わる簡便な高感度核酸検出法として注目を集めている。HCR では化学合成した 2 種類のヘアピン型オリゴ DNA が、標的核酸が存在するときのみ連鎖的に重合するため、この重合反応を指標に標的核酸を検出することができる。しかし、この重合反応の検出には、通常、高価な蛍光ラベルヘアピン DNA（3~4 万円/本）が必須であることや、蛍光を検出するための蛍光分光光度計が必須であることから、その応用は研究用途に限定されているのが現状である。

研究代表者は最近、HCR 重合産物に選択的に結合し、その蛍光強度を顕著に増加させる低分子蛍光色素を用いた、ラベルフリーHCR (LF-HCR) 法 (図1) ²の開発に成功した。比較的安価な非修飾 hpDNA (~1 千円/本) と、低分子蛍光色素のみで標的核酸を検出することができるため、「安価」な遺伝子検査技術としての応用が期待できる。しかし、依然として HCR による標的核酸の検出には蛍光分光光度計を必要とし、「誰もが」「その場で」「簡便に」使用できる技術とはなっていないのが現状である。

そこで本研究では、LF-HCR 法とビーズテクノロジーを組み合わせることで、「安価・簡便で誰もが使用できる核酸検出法」の確立を目的とし、これを実現するための基礎的な検討を行った。

・研究内容・成果

本研究では、申請者らが開発した「ラベルフリーHCR 検出法」と「ビーズテクノロジー」を組み合わせることで、「安価・簡便で誰もが使用できる核酸検出法」を実現することを目的に、研究を進めた。上記を実現するために、HCR 重合産物を選択的に吸着し、かつ OFF/ON 型の蛍光応答を示す蛍光性ビーズの開発を目的とした。蛍光性ビーズはスマホカメラ顕微鏡での観察が可能であることから、誰もがオンサイトで遺伝子を解析できるようになると期待できる。具体的には、LF-HCR における諸条件の最適化、ならびに HCR 産物のマイクロビーズ表面への捕捉・捕集の実証と条件最適化を進めた。また、マイクロビーズに集積させた HCR 産物の蛍光検出 (「オンビーズ HCR 蛍光検出」) を実証するために、蛍光顕微鏡観察を行った。

■ マイクロビーズによる HCR 産物の選択的捕捉・捕集効果の検証

提案したオンビーズ HCR の実現のためには、まずは HCR により重合したオリゴ DNA (HCR 産物) が、マイクロビーズに選択的に吸着する必要がある。これを実証するためのマイクロビーズとして、種々の表面化学構造 (シラノール基やアミノ基など) を有するラテックス製マイクロビーズ、あるいはシリカ製マイクロビーズ (平均粒径 3 or 20 μm) を採用した。既に報告されているモデル HCR 系に使われているヘアピン DNA ペア、及びインプットオリゴ DNA を用い、HCR 反応を行なったのち、HCR 反応溶液にマイクロビーズを添加した。この懸濁液を 30 分室温で放置したのち、上清を採取し、非変性ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (アクリルアミド濃度: 16%、250V で 40 分間電気泳動) を行なった。ゲルを SYBR Gold で染色したのち、オリゴ DNA のバンドの

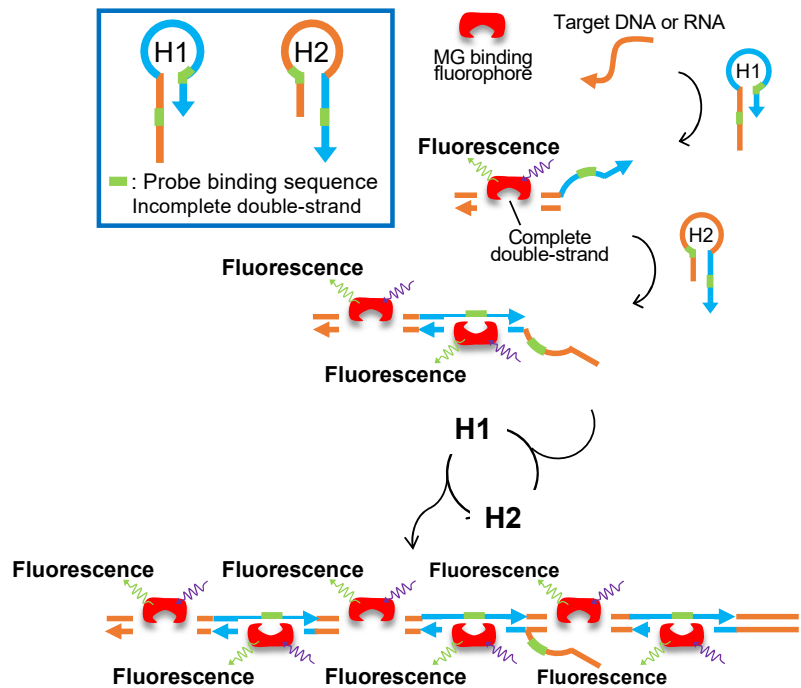


図1. 低分子蛍光色素を用いたラベルフリーHCR 検出の模式図. 反応の進行とともに低分子蛍光色素の結合サイトが形成され、蛍光強度が増加する。

出現パターンを比較した。

図2には結果の一部を示した。図2aのゲルでは、高分子量化した HCR 産物は、重合前のヘアピン DNA よりも上にバンドとして現れる。レーン 1 にはターゲットオリゴ DNA およびマイクロビーズを添加していないサンプルを泳動しているが、未反応のヘアピンオリゴ DNA のバンド(矢印 A)のみが現れている。ここにターゲットオリゴ DNA を添加した場合(レーン 2)、高分子量化した HCR 産物(矢印 B)が濃く現れている。このことから、この系では HCR 反応が正しく進行していることがわかる。レーン 2 のサンプルにマイクロビーズを添加したレーン 3～レーン 8 場合、高分子量化した HCR 産物

(矢印 B) のバンドの濃さが減少している一方、未反応のヘアピンオリゴ DNA のバンドはレーン 2 と同程度の濃さで検出できたことから、高分子量化した HCR 産物が選択的にマイクロビーズに吸着している可能性が高いことが示された。また、マイクロビーズの添加量を変化させたところ、マイクロビーズへの HCR 産物の吸着量は単調に増加するのではなく、一定量まで増加した後、減少に転じることがわかった(図 2b)。この原因は定かではないが、ビーズの濃度増加に伴う攪拌効率の変化など、物理的な要因の影響が考えられるが、詳細は今後検討して行く予定である。また、サイズ、素材、表面化学構造の異なるマイクロビーズを使用して同様の実験を行った結果、全ての場合において HCR 産物の吸着量の低下が見られた。このことはマイクロビーズのサイズ、素材、表面化学構造が DNA 吸着挙動に大きく影響することを示しており、これらの最適化による更なる DNA 捕捉性能の向上が望める。(マイクロビーズのサイズや素材、化学構造などの詳細については、特許出願を予定しているため割愛する。)

■ 核酸検出蛍光プローブの検討

特定の DNA 塩基配列に対して選択的に結合し、その蛍光強度を増加させる低分子蛍光色素として、Hoechst 33258 (励起波長: 352 nm、蛍光波長: 450 nm) および QCy-DT (励起波長: 530 nm、蛍光波長: 650 nm) を選択し、標的 DNA 依存的な HCR 反応が見られたヘアピンオリゴ DNA セット(HCR 産物に低分子蛍光色素が結合する ds(AATT) 領域が生成するように設計)を用いて、HCR 反応のリアルタイム蛍光検出を試みた。いずれの低分子蛍光色素を用いた場合も、経時的な蛍光強度の増加が観測され、HCR のラベルフリー検出が可能であることが示された。また、蛍光強度の増加率および増加速度は、添加した標的 DNA の濃度に依存することが明らかとなり、いずれの低分子蛍光色素を用いた場合でも、標的 1 本鎖核酸の検出が可能であることが示された。しかしながら、QCy-DT の蛍光強度の増加率は、Hoechst 33258 の場合と比べ 3 倍程度大きく、また、より長い波長での励起、蛍光検出が可能であることから、この系においては QCy-DT の方が優れていることが明らかとなった。

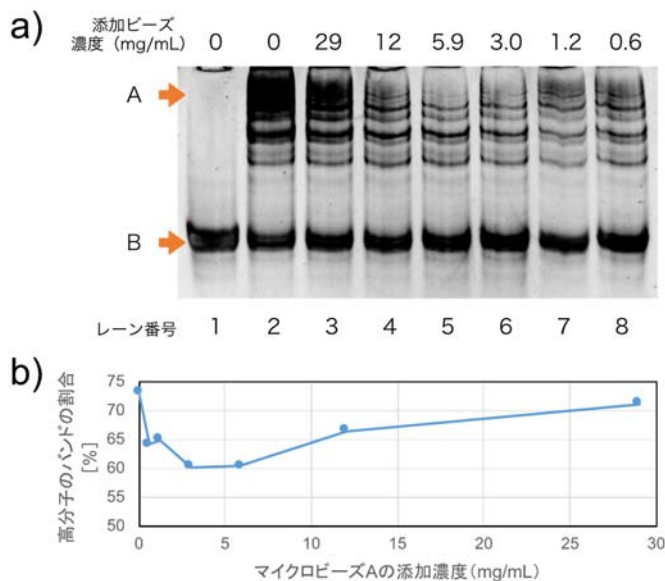


図2. ゲル電気泳動によるマイクロビーズの HCR 産物選択的捕集効果の検証。

■ HCR に用いるヘアピン DNA 塩基配列の最適化

DNA との結合による QCy-DT の蛍光強度増強は ds(AATT) の場合よりも ds(AAATTT) の方が大きく、その蛍光増加率は ds(AATT) の場合の 20 倍にも達する。³ このことは LF-HCR の HCR 産物に ds(AAATTT) を組み込むことで、検出感度の向上が見込めることを示唆している。そこで、HCR 産物に含まれると想定されるモデル DNA (ダンベル型 DNA の一ヶ所にニックを入れた DNA : ds(GAATTC) あるいは ds(AAATTT)) を準備し、蛍光強度変化のニックの位置への依存性を評価した。図 3 には QCy-DT にモデル DNA を添加した時の蛍光強度変化を示している。蛍光強度変化率を比較した結果、ニックの位置にかかわらず、ds(GAATTC) を添加した場合よりも、ds(AAATTT) を添加した場合の方が 2 倍以上大きな蛍光強度増加を示した。また、ニックの位置は AATT あるいは AAATTT の中央にあたる +3 の位置で一番蛍光増加率が低く、+3 の位置から離れることで、より大きな蛍光強度変化率を示すことが明らかとなった。以上より、HCR 産物にニックの位置を ds(AAATTT) が生成するようにヘアピンオリゴ DNA を設計することで、大幅な検出感度の向上が期待できることが示唆された。

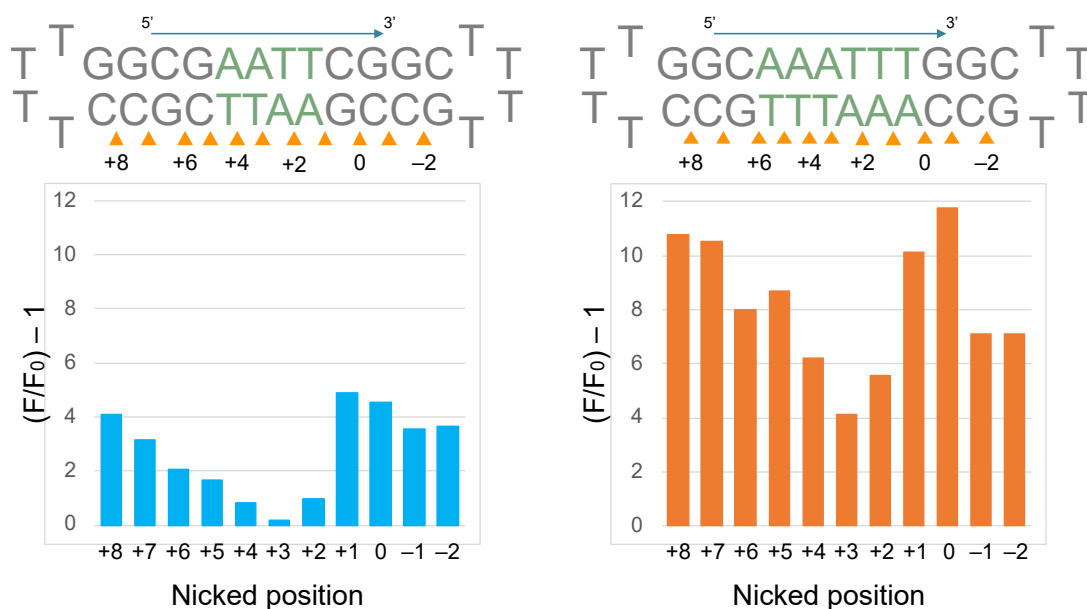


図 3. ds(GAATTC) あるいは ds(AAATTT) 配列中のニック位置が及ぼす QCy-DT 蛍光増強への影響。

次に、ヘアピンオリゴ DNA の構造最適化を行った。核酸 2 次構造予測ソフト (NUPACK) を用いたヘアピンオリゴ DNA の構造計算結果を活用し、一本鎖領域の鎖長と二本鎖領域の鎖長の 1 次スクリーニングを核酸 2 次構造の安定化自由エネルギーを指標に行った。1 次スクリーニングにより絞り込んだ HCR 用ヘアピンオリゴ DNA セット、約 20 パターンについて、QCy-DT 存在下での HCR 反応を行い、インプットオリゴ DNA 存在下あるいは非存在下での蛍光強度を測定し、インプットオリゴ DNA 依存的な蛍光増加割合を評価した。

まず、二本鎖領域の鎖長が 12 塩基対、15 塩基対、18 塩基対のヘアピンオリゴ DNA ペアについて、HCR 生成物に生成すると予測される AAATTT 配列 (QCy-DT 結合配列) 中のニックの位置が蛍光強度増加率に及ぼす影響について比較した。結果、AAATTT 配列の中央にニックが入る配列が最も蛍光強度増加率が高かった。モデル配列では AAATTT 配列の中央にニックが入る配列 (ニック位置が +3 の AAATTT 配列) では、その蛍光強度増加率は、他のニック位置の配列に比べて

最低の蛍光増加率であったが、HCR の系ではその逆の結果となった。この原因として、AAATTT 配列の自己相補性が影響している可能性が考えられる。+3 の位置、つまり AAATTT 配列の中央にニックが入る HCR 産物が生成するようにヘアピンオリゴ DNA セットを設計すると、ヘアピンオリゴ DNA の配列に必ず 4 量体以上の自己相補性の一本鎖領域、あるいは 4 量体以上の AAATTT の部分配列を含む二本鎖領域を、その 2 次構造に含むことになる。そのため、系中に存在する 2 種類のヘアピンオリゴ DNA 中の一本鎖領域どうしの結合安定性が高まり、標的に依存しない重合反応が起こりうる。あるいは、4 量体以上の AAATTT の部分配列がヘアピンオリゴ DNA 中の二本鎖領域に含まれる場合には、QCy-DT とこの AT リッチな二本鎖領域との相互作用が誘起されるため、これによる蛍光強度増加、すなわち、バックグラウンド蛍光が増加する可能性が考えられる。種々の蛍光測定実験を行った結果、この主な原因はヘアピンオリゴ DNA 中の二本鎖領域に含まれる 4 量体以上の AAATTT の部分配列にあることを特定した。

その他、二本鎖領域の鎖長の最適化、GC 含有率の最適化、二本鎖領域へのミスマッチ塩基導入によるバックグラウンド蛍光の低減効果の検証等を行い、最適なヘアピンオリゴ DNA セットの獲得に成功した。最適化したヘアピンオリゴ DNA セットを用いた HCR 反応による蛍光強度増加倍率は約 10 倍で、これまでの約 2 倍の蛍光増加倍率の達成に成功した。

■ HCR 産物のオンビーズ蛍光検出

最終目標とするオンビーズ HCR 検出（マイクロビーズ上に捕捉・捕集した HCR 産物を低分子蛍光色素の蛍光で検出）を実証するために、上記で最適化したモデル HCR システムを用いた実証実験を行った。具体的には、最適化した 2 種類のヘアピンオリゴ DNA、および QCy-DT を含むバッファー溶液（5×SSCT）に、標的遺伝子断片を添加、あるいは添加しなかった溶液を調整した。30 分間室温で放置したのちに、マイクロビーズの懸濁液を添加し、再び室温で 5 分放置した。その後遠心（簡易型卓上遠心機）し、上澄みを除去後、マイクロビーズを超純水に懸濁させた。この懸濁液を蛍光顕微鏡（フィルターブロック：励起 560/40 nm, ダイクロイックミラー 585 nm, 蛍光 700/75 nm）で観察することで、本手法の標的遺伝子断片検出における有効性を評価した。

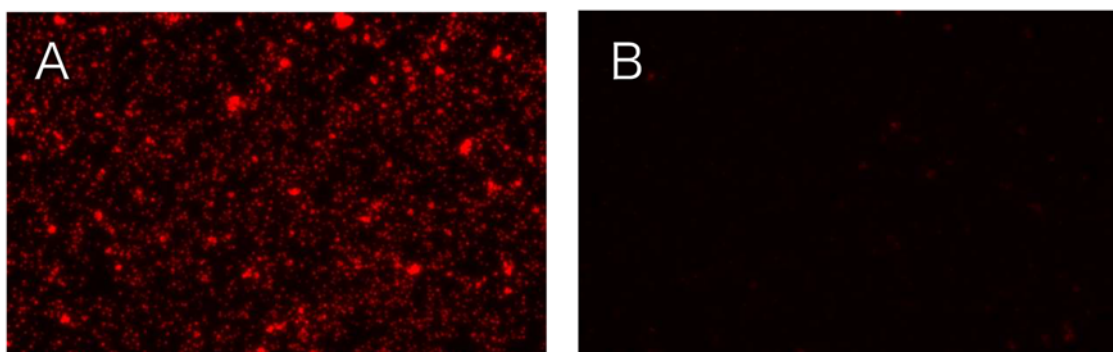


図 4. HCR 反応溶液に添加し、回収・洗浄した後のマイクロビーズの蛍光顕微鏡写真。(A) 標的核酸断片が存在する場合。(B) 標的核酸断片が存在しない場合。

図 4 には結果の代表例を示した。図 4 A が標的遺伝子断片を添加した場合、図 4 B が標的遺伝子断片を添加していない場合である。標的遺伝子を添加した図 4 A の場合には赤く光る蛍光性のドットが多数観測された。この蛍光性のドットのサイズと、添加したマイクロビーズの平均粒径に近い

値を示した。ポリアクリルアミドゲル電気泳動を用いたマイクロビーズによる HCR 産物の選択的捕捉・捕集効果の確認実験（図 2）の結果と合わせて考えると、図 4A で見られたドット状の蛍光はマイクロビーズ由来である蓋然性が高い。また一方で、標的遺伝子断片を添加していない図 4B の場合、図 4A で見られたようなドット状の蛍光は全く観測されなかった。このことから、低分子蛍光色素と結合した HCR 産物が、選択的にマイクロビーズに捕捉・補修され、ドット状の蛍光として検出されていることが明らかとなった。このドット状の傾向は標的遺伝子断片が存在するときのみ観測できることから、本手法が遺伝子検出法として有効であることが明らかとなり、研究目的であった「オンビーズ HCR 蛍光検出の実証」に成功した。

・今後の取り組み・まとめ

本研究では独自のラベルフリー HCR 検出技術を基盤とし、マイクロビーズ テクノロジーとの組み合わせにより、「誰もが」「その場で」「簡便に」使用できる遺伝子検出技術へと発展させるべく、マイクロビーズの素材・サイズ・表面化学構造の最適化や、ヘアピンオリゴ DNA 配列の最適化など、数多くの検討を行った。結果、マイクロビーズの最適化、ヘアピンオリゴ DNA 配列の最適化に成功し、本研究課題で目的とした「オンビーズ HCR 蛍光検出の実証」に成功した。オンビーズ HCR 蛍光検出法では、原理的に酵素や温度の精密制御、蛍光分光光度計を必要とすることなく標的遺伝子断片を検出することができる。また、マイクロビーズ 表面に HCR 産物を捕集・濃縮することによる検出感度の飛躍的な向上が期待できる。また、安価な 2 種類のヘアピンオリゴ DNA と低分子蛍光試薬、検体を混合するだけで遺伝子断片を検出できることから、操作が簡便で「誰もが」「その場で」「簡便に」使用できる遺伝子検出技術になりうる。

現在、猛威をふるう新型コロナウイルス感染症は、大きな社会不安を引き起こし世界的な混乱が極まっている。このような現状を乗り越えていくためにも、在宅での「その場」診断技術の発展の意義は大きい。研究期間内に開発した「オンビーズ HCR 蛍光検出技術」の遺伝子検出感度や、実際の疾患遺伝子の検出能力の評価を行うことはできなかったが、今後、本技術の応用可能性の検証を実施し、最終的な社会実装を目指し研究を進める。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜りました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

・参考文献

1. R. M. Dirks, N. A. Pierce, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A., 2004, 101, 15275–15278.
2. T. Sakamoto, R. Yamada, ChemBioChem, 2019, 20(10), 1242–1245.
3. N. Narayanaswamy, S. Das, P. K. Samanta, K. Banu, G. P. Sharma, N. Mondal, S. K. Dhar, S. K. Pati, T. Govindaraju, Nucleic Acids Res. 2015, 43(18), 8651-8663.

・発表論文・特許出願等

<国際会議発表>

Takashi Sakamoto, Rikuto Yamada, "Label-free in situ monitoring of the DNA hybridization chain reaction by using sequence-selective minor-groove-binding

fluorophores”, The 46th International Symposium on Nucleic Acids Chemistry (ISNAC2019), 234–235, October 29–31, 2019, Koganei Civic Center (Miyaji Gakki Hall), Tokyo, Japan.

研究課題 Research Project	ナノ発電素子実現のための革新的層状圧電材料の特性実証 Demonstration of piezoelectric properties of 2D layered materials toward nano-generator		
研究代表者 Research leader	長汐 晃輔 Kosuke NAGASHIO		
所属機関名 Affiliation	東京大学 The University of Tokyo	役職名 Position	教授 Professor

・研究概要 (Abstract)

本研究は、普遍的に存在する「振動」という環境エネルギーから電気エネルギーを獲得し、IoT デバイスに独立した形で電力供給を可能とする材料開発を提案するものであり、CO₂を増加させない技術である。これまで精力的に研究が進められてきたが、IoT 向け自立電源の中でも特に商用センサデバイス用に要求される「100 μW」までは厳しい状況である。これは、材料/デバイス/システムと応用までを階層化して考えた場合、100 μW に到達するためには、材料自身にブレークスルーが必要であることを示している。そこで、本研究では、既存の材料では到達できない理論的に最も高い圧電定数(d×g)が報告されているが、未だ実証されていない二次元層状材料 SnS の高い圧電特性を実証し、100 μW を達成することを目的とする。

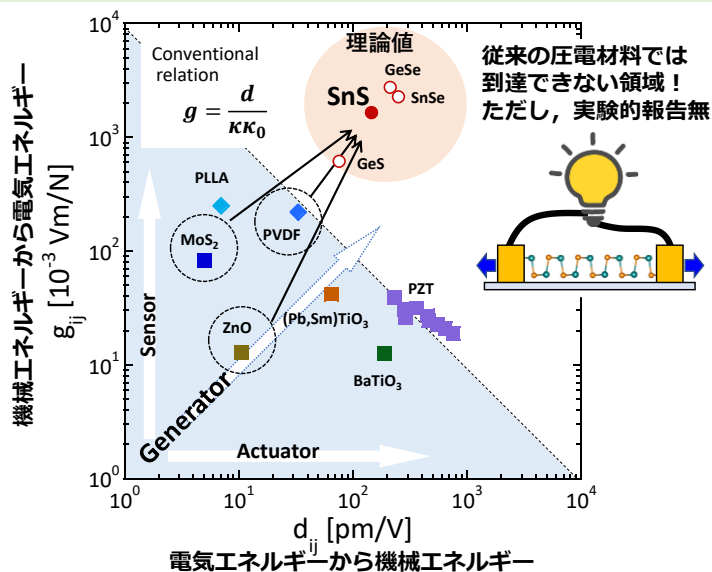
The number of IoT devices in the world has been suggested to reach 20~40 billion several years later. Energy harvesting using vibration that exists universally has been studied for a long time. Although this technique will release the electrical wiring from the IoT devices, it is quite hard to generate electric power up to “100 μW” through the conventional piezoelectric materials. This situation strongly suggests that the material innovation is required to break through the present limitation. Here, we would like to propose the material development, that is, SnS, for energy harvesting using vibration for IoT devices. This research project strongly contributes to the power generation to IoT devices.

・研究目的

IoT デバイス数は、数年後には 200~400 億個といった数に達すると指摘されている。本研究は、普遍的に存在する「振動」という環境エネルギーから電気エネルギーを獲得し、IoT デバイスに独立した形で電力供給を可能とする材料開発を提案するものであり、CO₂ 削減に資する技術である。既存の PZT を利用した圧電発電だけでなく、近年研究の進む「ナノサイズ」のデバイスのフレキシビリティを利用した圧電型ナノ発電機は、ZnO ナノワイヤの先駆的研究に端を発しているが、結局セラミクスゆえ脆く耐久性に劣る。特性としても 1 cm²内に成膜した多本数 ZnO システムとして 1 回の伸縮で~0.5 μW 程度と、IoT 向け自立電源の中でも特に商用センサデバイス用に要求される「100 μW」までは厳しい状況であり、他の既存の圧電材料を用いたシステムもほぼ同様である。これは、材料/デバイス/システムと応用までを階層化して考えた場合、100 μW に到達するためには、材料自身にブレークスルーが必要であることを示している。ここで、二次元層状圧電材料は、面内

での共有結合性に起因した高い引張り強度から高いフレキシビリティを持ち繰返しの機械的動作耐性に優れている。本研究では、既存の材料では到達できない理論的に最も高い圧電定数($d \times g$)が報告されているが(右図), 未だ実証されていない二次元層状材料 SnS の高い圧電特性を実証することを目的とする。

**目標達成(100 μ W)には、材料にブレークスルーが必要
電力=電流×電圧 ($\propto d \times g$)**



目的 理論的に最も高い圧電定数($\propto d \times g$)をもつ
二次元層状SnSの圧電特性の実証

・ 研究内容・成果

SnS の圧電/強誘電性は単層で最大化するため、単層化が必須なことである。通常、層状物質は弱い vdW 力で各層が結合しているため、スコッチテープなどを用いたテープ剥離法で容易に単層を作製できる。しかし、SnS の単層化に関する実験的な研究はほとんど進んでいない。その理由として、構成元素のイオン分極率が高く vdW に加えクーロン力が寄与するため強い層間結合力が生じて薄膜化が難しいことが挙げられる。唯一、溶液中にバルク材料を分散させ超音波を印加して薄くする液相剥離法で単層形成が報告されているものの、薄膜化と同時に欠陥が導入され結晶性が低下する[1]。本実験では、SnS の薄膜化の手法として以下の手法を検討し高結晶な単層 SnS の作製

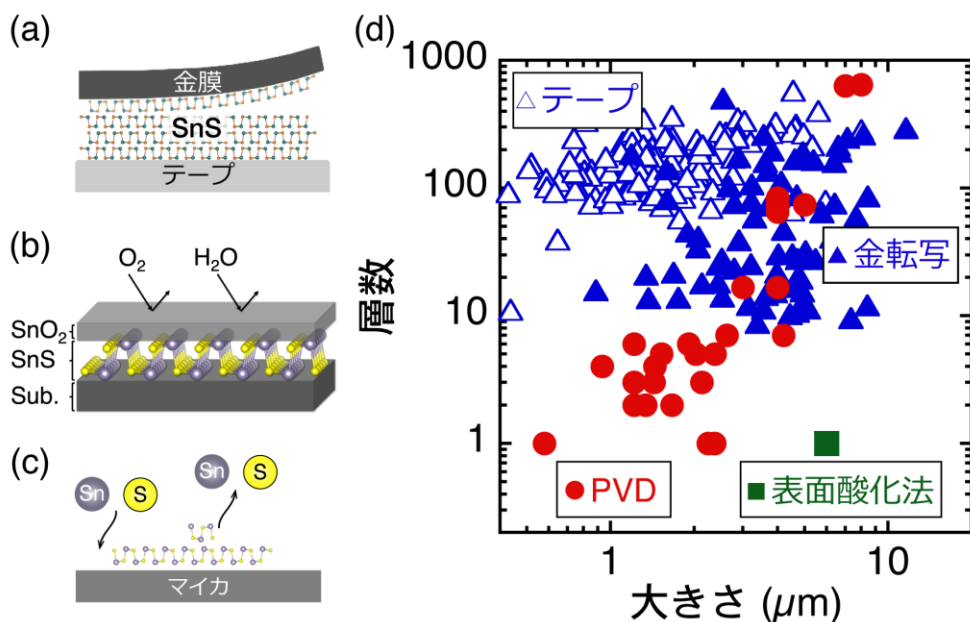


図 1 SnS 薄膜化の手法 (a) 金転写法. (b) 表面酸化法. (c) PVD 法. (d) 層数と大きさのプロット: 表面酸化法および PVD 法で単層 SnS を実現.

を目指した。

- (1) 金転写法: Au と S 原子の共有結合的な強い結合に着目し, Au を介した金転写法[2]を検討し スコッチテープを用いたテープ剥離法と比較した(図 1a).
- (2) 表面酸化法: 多層 SnS に酸素アニールを施し, SnO₂/単層 SnS のヘテロ構造を形成する. 面内に比べて面外方向には酸素が拡散しづらいため 1 層ずつ酸化することが可能である[3] (図 1b).
- (3) 物理気相成長(PVD)法: 成長中の結晶からの SnS 脱離に着目し, 供給/脱離バランスの制御によって層数を制御することを目指す. 成長基板は一般的に SiO₂/Si が用いられるが, より平坦な表面をもつマイカ(いわゆる雲母)を用いることで原料原子の表面移動を促し大面積化を図る(図 1c).

1. 単層 SnS 作製プロセスの確立

図 1d に上記(1)~(3)の手法により得た SnS 薄膜厚さとサイズの関係を示す[4]. 金転写法を用いた機械的剥離ではテープ剥離では到達できなかった 10 層以下の薄膜を得ることができたが, 最薄でも 9 層に留まった(図 2a). そこで, 金転写法で得た SnS 薄膜をさらに表面酸化することで単層化を狙った. 様々な酸素アニール条件を検討した結果, 410°C/10 Pa で SnS の膜厚を制御可能であることを見出した[5]. 膜厚~100 nm のバルク SnS を 6 h 酸素アニールした後の断面の高角度環状暗視野法走査型透過電子顕微鏡(high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM)像を図 5b に示す. エネルギー分散型 X 線分光(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)による組成分析と合わせて, 最薄部は基板直上の極薄 SnS 層~0.7 nm(≪単層厚さ)と厚い表面 SnO_x層~6 nm によるヘテロ構造であることが明らかになった. 酸素アニール中に表面酸化と SnS の蒸発が同時に進行するが, 基板と 2 次元材料の間には強い相互作用が働くことで基板直上の単層は酸化されず残存し, さらに上部 SnO_x酸化層が保護膜として機能することで, 広いタイムウィンドウで単層が安定に形成されたと考えられる. 以上より, 金転写法と表面酸化法を組み合わせることで単層化に成功した.

次に PVD 法による単層 SnS の結晶成長を検討した. SnS は層間力が強いので, 剥離法による単層化が難しいことと同様に, 成長においても膜厚方向の成長レートが速くなり単層化の障壁となる. 成長による SnS 膜厚の既報の最薄は 5.5 nm(>10 層)であり[6], 数層以下は報告されていない. そこで, 表面酸化法で得られた SnS 再蒸発の知見をもとに, 成長中の原料供給と結晶表面からの SnS 脱離のバランスを制御することで成長レートの緻密な制御を狙った. 具体的には, 成長圧力を先行研究では 10⁴ Pa[6]であったのに対して, 10 Pa 程度まで減圧することで SnS 表面からの脱離を促した. さらに成長温度/時間を最適化することによって図 1d に示すようにバルクから単層まで層数制御が可能な成長プロセスを実現した[7]. 図 2c にマイカ基板上に成長した 0.94 nm 厚さの単層 SnS の原子間力顕微鏡(atomic force microscopy, AFM)像を示す. 特筆すべきは単層の大きさが 1 μm 以上かつ表面が平坦なことである. これまでも数層から単層の MBE 成長などが報告されているが, 大きさが数十 nm 程度であったり μm サイズでも膜厚が不均一であったりと電気特性評価は困難な状況だった[8]. 本研究で成長プロセスが確立されたことにより SnS の新奇特性評価への扉が開かれたと言える. 図 2c のように菱形の形状を示したバルクと異なり数層~単層では円形であった. これは, バルクの成長条件では結晶構造を反映し菱形の形状が得られるのに対し, 脱離を促進した薄膜成長条件では脱離によって角が取れたと考えられる. SnS の優れた圧電定数は特定の結晶方位(アームチェア方向)でのみ得られるため, デバイスの作製においては偏光 Raman などを用いた結晶方位の判別が必要である.

SnS 層の結晶性に対するプロセスの影響を調べるために, I_D-V_{BG/IG}測定を行った. 図 2d,e に金転写法により得た SnS(9-16 層)および表面酸化法により得た単層厚さ SnS の電気特性をそれぞれ示す. 剥離後の SnS は層数に依存せず, p 型の半導体特性を示した. これは SnS 中の高密度 Sn 欠陥(V_{Sn}~10¹⁹ cm⁻³)に由来する intrinsic な特性である. 一方, 表面酸化法の単層 SnS は両極性の特性を示した. SnO_xは半導体特性を示すことが報告されているが, 単層 SnS を過剰アニール(6 h + 40 min @410°C)した場合, SnS 層は完全に酸化し電流が流れなかったことから, SnO₂/単層 SnS

のヘテロ構造では SnS 層がチャンネルになっていると言える。p 型から両極性への変化は N₂ アニールで薄膜化した単層 SnSe でも報告されていることから、acceptor 型の Sn 欠陥に加えて donor 型の S 欠陥が導入されることで両極性が発現したと考えられる[9]。

金転写法および表面酸化法によるトップダウン型手法では単層厚さの SnS の作製には成功したものの多量の欠陥が導入され結晶性が低下した。一方、ボトムアップ型手法の PVD では結晶性の高い数層~単層の SnS が期待できる。この PVD 法で得た SnS 薄膜(5L)の FET は図 2f に示すように intrinsic な p 型を示した[10]。酸化法で得られた単層~数層の FET は S 欠陥に由来する n 型挙動が加わり両極性の特性が得られたが、PVD では付加的な欠陥導入は無く intrinsic な Sn 欠陥が主要な欠陥であると言える。

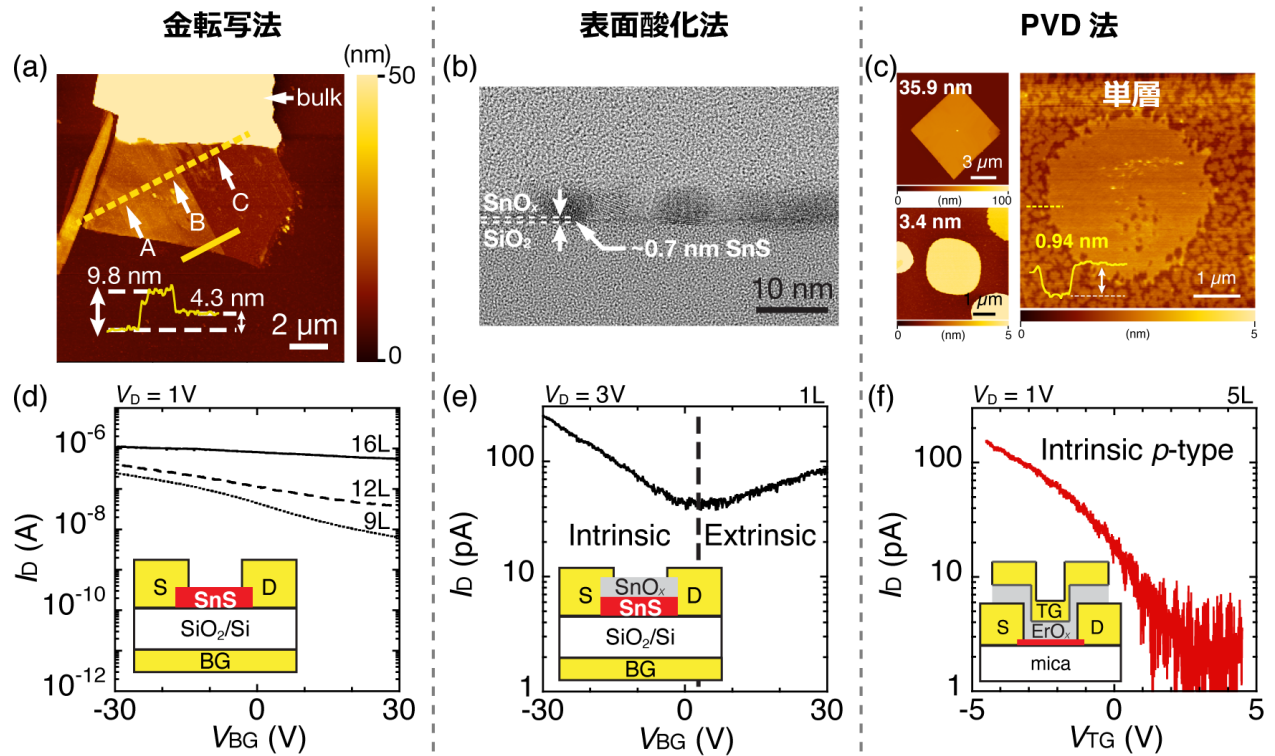


図 2 各手法で作製した 2 次元 SnS の膜厚と電気特性の評価 (a,d) 金転写法: 単層形成は困難. (b,e) 表面酸化法: 単層化は可能だが欠陥が導入される. (c,f) PVD 法: 高結晶な単層形成が可能.

2. 二次元層状物質の圧電特性評価

SnS や MoS₂ は半導体であることから、絶縁体である圧電セラミックスなどと異なり、「圧電効果」とともに材料のバンドギャップがひずみによって変化し抵抗変化として検出される「圧抵抗効果」がある。ここで、単層 MoS₂ における圧電特性は、静的ひずみ印加時に圧電効果で面内方向に生じたイオン分極により金属電極/MoS₂ 界面での Schottky barrier height (SBH) がソース/ドレインで非対称に変化するため、 I_D - V_D の非対称性として検出されると考えられている。しかしながら、再現性に乏しく現時点で限定されたグループからの報告に留まっている。つまり、圧電特性評価には、チャンネル抵抗と比較して金属電極/MoS₂ 界面でのコンタクト抵抗を相対的に大きくすることで検出可能と考えられるが、MoS₂ における再現実験も少ない現状において、 10^{19} cm^{-3} という高いキャリア密度である SnS では Schottky 障壁厚さが薄くなるためコンタクト制御が MoS₂ 以上に重要であることが予想される。ここでは、まず SnS において圧電効果と圧抵抗効果を切り分けるため、圧抵抗効果の評価を行い、再現実験の少ない MoS₂ に対して圧電特性の評価を行うことで、2 次元系の圧電効果の原理を検証した。

2-1. フレキシブル素子の作製と圧抵抗効果の評価

マイカ基板は原子レベルで平坦な表面をもつことで PVD 成長において原料原子のマイグレーションを促進するだけでなく、マイカ自体が層状物質であり柔軟性に優れているという特徴をもつ(図 3(a)). SnS 圧電素子の実現に向けて、マイカ上に成長させた SnS を用いたフレキシブルデバイスを作製した。また、振動発電

においてエネルギー密度が高く有望なエネルギー源である人体の運動や機械・構造物の振動の特徴は、周波数が低く(数 Hz~100 Hz), 変動することである。それゆえ低周波数領域において広帯域の感度をもつことが要求される。これを実験的に検証するため、

0.1Hz~10 Hz 程度の範囲で動作するひずみ印加機構を図 3(b)のように構築した。本装置を用いて、SnS の電気特性におけるひずみ応答から圧抵抗効果を検証した。

図 4 に $\varepsilon = \pm 0.58\%$ の圧縮/引張ひずみを繰り返し印加したときのバルク SnS (~10 nm) の電特応答を示す ($V_D = 1$ V)。圧縮および引張に対して抵抗値の減少と増加がそれぞれ観察された。結晶方位に対する依存性を調べるために、2 組の S/D 電極をバルク SnS (~19 層) のアームチェアとジグザグ方向に取り付けた(図 5(a))。圧縮と引張に対して逆の抵抗変化が得られたことに加え、ジグザグ方向において比較的大きなひずみ応答が観察された。これらのひずみ・方位依存性は、ひずみに対するバンドギャップ変化の理論予測^[10]と一致した。図 5(b) に 2 層 SnS のひずみに対する $I_D - V_D$ の変化を示す。バルクと同様に圧縮ひずみに対して抵抗の減少が確認された。SnS のひずみ応答性を他の材料と比

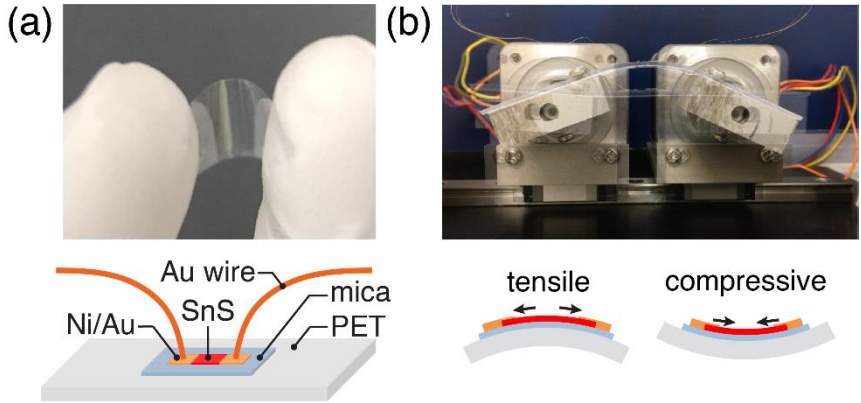


図 3 (a)マイカ基板上 SnS の光学顕微鏡写真. (b) 歪印加装置.

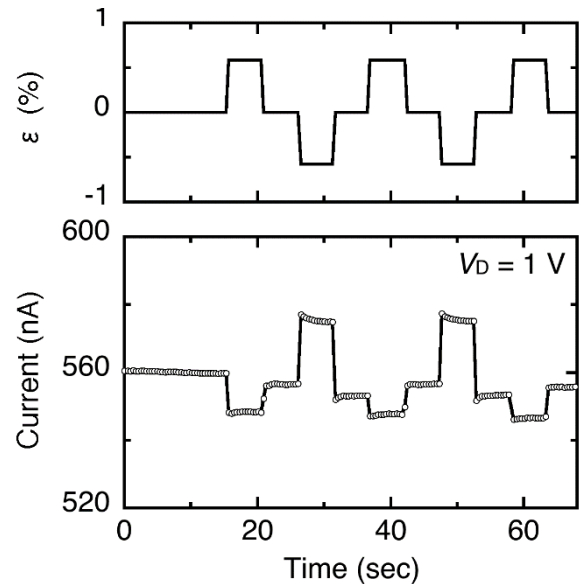


図 4 0.58% の歪を印加した ~10 層程度の SnS の圧抵抗効果.

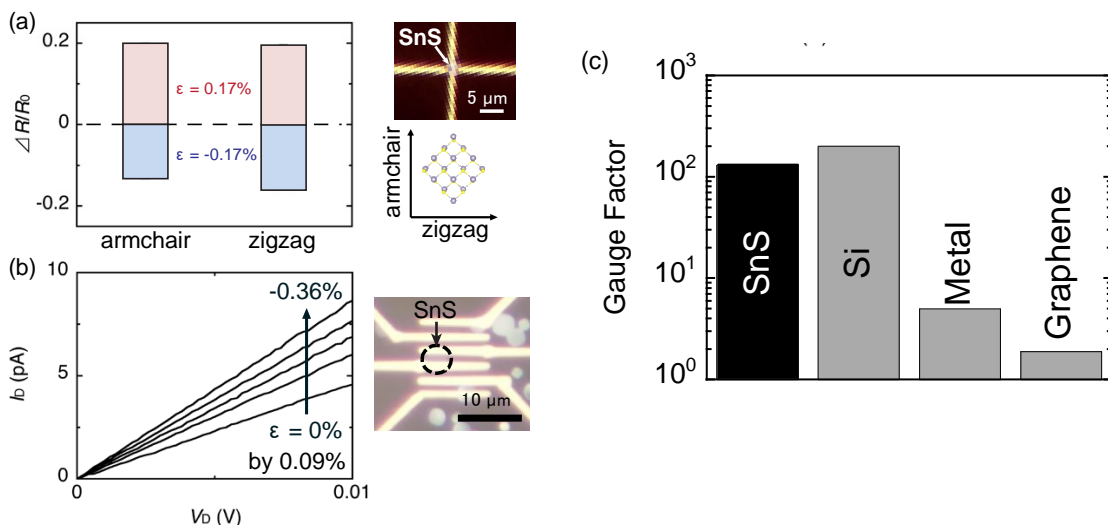


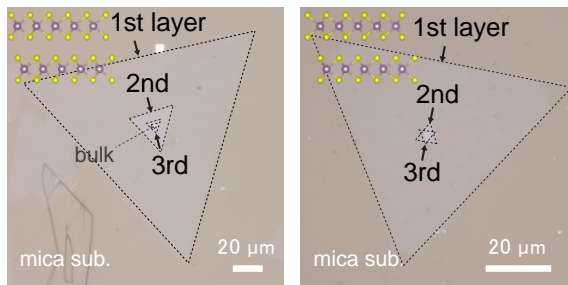
図 5 (a) アームチェア及びジグザグ方向における $\pm 0.17\%$ 歪印加時の ~19 層 SnS の圧抵抗効果. (b) 圧縮歪印加時の 2 層 SnS の $I_D - V_D$ 曲線. (c) ゲージファクターの比較.

較しるために、次式に示す Gauge Factor ($GF = \Delta R / R_0 \epsilon$)を求めた. 2層 SnS では最大で $GF \sim 130$ が得られ、ひずみゲージ材料である金属よりもはるかに大きく、シリコンに匹敵する値[11]であった(図 5(c)). 光学・電気特性だけではなくこの大きな GF から SnS の高い結晶性が証明された.

2-2. 二次元材料における圧電効果の原理検証

ここでは、再現性に乏しく現時点で限定されたグループからの報告に留まっている MoS₂ の圧電特性に着目する. SBH に関しては、金属蒸着では MoS₂ への欠陥導入等により SBH 制御が難しく、金属電極転写によるファンデルワールス界面形成により制御可能であると報告されている[12]. そこで、金属電極転写法を用いた SBH 界面制御を検討した. また、MoS₂ では分極を打ち消す方向(2H 構造)で積層されるため、圧電特性は奇数層のみで発現し単層で最大化するが、単層における低いパワー密度は 2D 圧電素子共通の課題である[11,12]. らせん成長等の非中心対称性の制御技術を応用し分極方向を揃えた多層構造(3R 構造, 図 6(a))を作製することで実用上要求されるパワー密度 100 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ 級の実現が期待される. そこで、MoS₂ をモデル材料として選択し、圧電効果の原理検証とともに非中心対称性を制御した多層構造での圧電特性の向上を検討した.

化学気相成長法を用いて SiO₂/Si 基板上に成長した 3R/2H 構造の多層 MoS₂ を原子レベルでフラットな表面をもつマイカ基板上に転写した(図 6). マイカ基板は膜厚を 10–50 μm に調整することで柔軟性とハンドリング性を両立した. 膜厚 2 μm の PMMA によって保持した Au 電極を転写装置を用いて 2 層 MoS₂ 上に転写した(図 7). このデバイスをマイカ基板ごと膜厚 350 μm の PET 基板に貼り付け、万力を用いてひずみを静的に印加後、真空中で電気測定を行なった. 3R/2H 構造の 2 層 MoS₂ の 2 端子測定の結果を図 8 に示す. 圧縮ひずみを印加したとき、3R-2 層 MoS₂ は V_D の正・負側で電流値は非対称に変化した. 圧電特性の消失した 2H-2 層 MoS₂ ではバンドギャップがひずみによって変化する圧抵抗効果による抵抗値の変化のみを反映し $I_D - V_D$ 特性は対称的に変化するが、3R 構造では圧電効果で生じたイオン分極により SBH が S/D で非対称に変化することで極性をもった電気特性の変化が観察された. 以上より、2D 材料の圧電特性はバルクの効果である



(a) 3R-MoS₂ (b) 2H-MoS₂
 図 6 マイカ基板上に転写された MoS₂ の光学顕微鏡写真. (a) 3R (b) 2H.

圧抵抗効果とは異なり界面の効果であり、静的な電気特性で容易に評価することが可能であると言える. さらに多層化した非中心対称な構造を作製することで、環境発電素子としての性能向上が期待される.

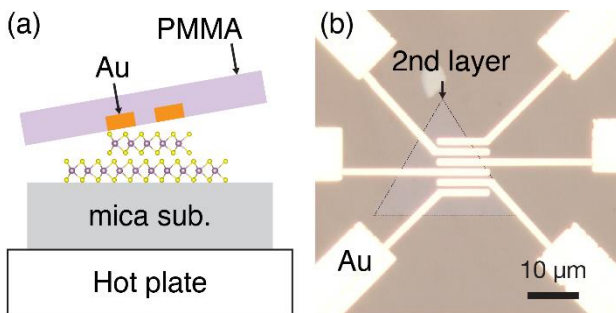


図 7 (a)電極転写による MoS₂ デバイス作成の概念図. (b)実際に作製されたデバイスの光学顕微鏡写真.

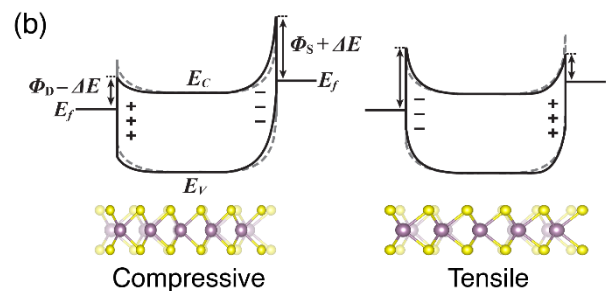
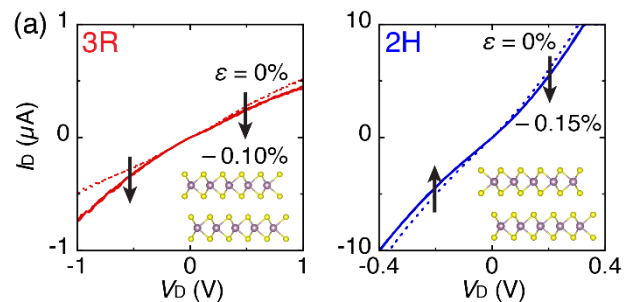


図 8 (a)歪が印加された 3R/2H 2 層-MoS₂ の $I_D - V_D$ 曲線. (b)歪が印加された場合のショットキー障壁の変化を示す概念図.

3. SnS のスパイラル成長条件の検討

スパイラル成長を誘起するための戦略として、原子レベルで平坦な mica 基板ではなく、単原子厚さ(0.335nm)のステップが大量に存在するグラファイト基板(HOPG)を用い、ステップ端でスパイラルを誘起させることを検討した。実際、図 9 に示すように、ステップ上でスパイラル成長の起点が存在し、断面 STEM 観察から方位の揃ったバルク圧電結晶であることを確認した。これをもとにデバイス応用につなげるためには、スパイラル成長を制御する必要がある。ステップを含まない通常の基板にグラフェンを転写し、ステップ形状を加工することで、スパイラル成長だけでなく成長位置も制御した SnS 結晶の成長技術の確立が必須である。また、SnS は結晶の異方性が強く、ある方位にのみ圧電特性が強くである。このため、外的ステップの導入の仕方を検討することで、位置及び方位の揃った SnS 結晶の成長条件を詳細に抽出し電流量増加を狙うことも可能と考えられる。

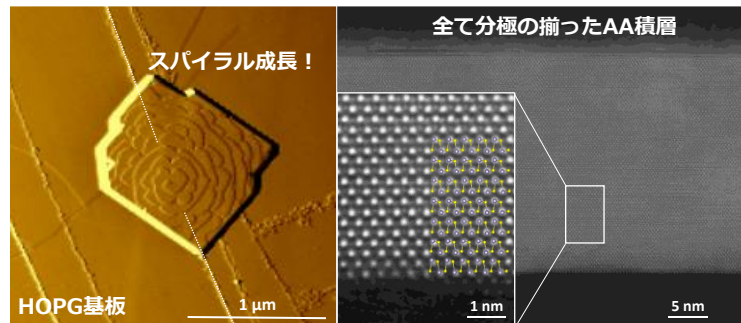


図 9 HOPG 基板上的の単原子グラフェンステップ上にスパイラル成長した SnS の AFM 図と断面 STEM 像。

・今後の取り組み・まとめ

単層 SnS は優れた圧電・強誘電特性が理論的に予想されてきたものの、材料合成の難しさから実験的には未開拓な材料であった。本研究で μm サイズかつ高結晶な単層 SnS の合成技術を世界に先駆けて開発した。環境発電への応用研究においてはやっとスタートラインに立てたという段階である。また、 MoS_2 をモデル材料としてフレキシブルデバイスの作製と発電評価を行なったが、予想通り発電パワー密度は 100 nW/cm^2 級にとどまり実用化へは程遠い。しかし、 MoS_2 よりも 2 桁大きな圧電特性が予想されている SnS を用いることで $\mu\text{W/cm}^2$ 級のパワー密度が望める。さらに、成長中にらせん転位を導入しらせんを描くように成長させることによって、中心対称性を制御した多層 SnS の形成が可能であることが明らかになった。実際に、単層膜厚よりも少しだけ低い段差をもつ基板上に成長することによって、1 層目が段差を乗り越えてらせん状に成長することが明らかになってきている。この技術はパワー密度の大幅な向上を可能にし、基礎研究にとどまっている 2 次元圧電・強誘電材料を革新的ウェアラブル IoT などのデバイス応用へ飛躍させると期待できる。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜りました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。

・参考文献

- [1] Y. Sun, Z. Sun, S. Gao, H. Cheng, Q. Liu, F. Lei, S. Wei, and Y. Xie, *Adv. Energy Mater.* 4, 1300611 (2014).
- [2] S.B. Desai, S.R. Madhupathy, M. Amani, D. Kiriya, M. Hettick, M. Tosun, Y. Zhou, M. Dubey, J.W. Ager, D. Chrzan, and A. Javey, *Adv. Mater.* 28, 4053 (2016).
- [3] J. Pei, X. Gai, J. Yang, X. Wang, Z. Yu, D.-Y. Choi, B. Luther-Davies, and Y. Lu, *Nat. Commun.* 7, 10450 (2016).
- [4] N. Higashitarumizu, H. Kawamoto, K. Ueno, and K. Nagashio, *MRS Adv.* 3, 2809 (2018).

- [5] N. Higashitarumizu, H. Kawamoto, M. Nakamura, K. Shimamura, N. Ohashi, K. Ueno, and K. Nagashio, *Nanoscale* 10, 22474 (2018).
- [6] J. Xia, X.-Z. Li, X. Huang, N. Mao, D.-D. Zhu, L. Wang, H. Xu, and X.-M. Meng, *Nanoscale* 8, 2063 (2016).
- [7] N. Higashitarumizu, H. Kawamoto, C.-J. Lee, B.-H. Lin, F.-H. Chu, I. Yonemori, T. Nishimura, K. Wakabayashi, W.-H. Chang, and K. Nagashio, "Purely in-plane ferroelectricity in monolayer SnS at room temperature," *Nat. Commun.* 2020, 11, 2428.
- [8] Y. Bao, P. Song, Y. Liu, Z. Chen, M. Zhu, I. Abdelwahab, J. Su, W. Fu, X. Chi, W. Yu, W. Liu, X. Zhao, Q.-H. Xu, M. Yang, and K.P. Loh, *Nano Lett.* 19, 5109 (2019).
- [9] J. Jiang, C.P.Y. Wong, J. Zou, S. Li, Q. Wang, J. Chen, D. Qi, H. Wang, G. Eda, D.H.C. Chua, Y. Shi, W. Zhang, and A.T.S. Wee, *2D Mater.* 4, 021026 (2017).
- [10] N. Higashitarumizu, H. Kawamoto, and K. Nagashio, The 39th Electronic Materials Symposium, Fr1-23, Nagahama, October 2018.
- [11] W. Wu et al., *Nature* 514, 470 (2014).
- [12] J.-H. Lee et al., *Adv. Mater.* 29, 1606667 (2017).

• 発表論文 • 特許出願等

- [1] H. Kawamoto, N. Higashitarumizu, N. Nagamura, M. Nakamura, K. Shimamura, N. Ohashi, and K. Nagashio, "Micrometer-scale monolayer SnS growth by physical vapor deposition", *nanoscale*, 2020, 12, 23274. <https://doi.org/10.1039/D0NR06022D>
- [2] Yih-Ren Chang, Naoki Higashitarumizu, Hayami Kawamoto, Fu-Hsien Chu, Chien-Ju Lee, Tomonori Nishimura, Rong Xiang, Wen-Hao Chang, Shigeo Maruyama, Kosuke Nagashio, "Atomic-Step-Induced Screw-Dislocation-Driven Spiral Growth of SnS", *Chemistry of Materials*, 2021, 33, 1, 186-194. DOI:10.1021/acs.chemmater.0c03184

研究課題 Research Project	層状ルテニウム酸化物薄膜を用いた新規高温超伝導デバイスの開発 Development of a novel high-temperature superconducting device in layered ruthenium thin films.		
研究代表者 Research leader	延兼 啓純 Hiroyoshi Nobukane		
所属機関名 Affiliation	北海道大学 Hokkaido University	役職名 Position	助教 Assistant Professor

・研究概要 (Abstract)

本研究では Ca_2RuO_4 微小単結晶をナノスケールに薄膜化することにより強磁性と共存する高温超伝導をはじめて明らかにした。複数の薄膜試料において 2次元超伝導に特有な振る舞いであるベレジンスキー-コステルリッツ-サウレス転移が観測され、最も転移温度が高いものではオンセット 100 K であった。興味深いことに、外部磁場を印加することでその超伝導性が高められることを輸送測定により明らかにした。また、磁気測定によりナノ Ca_2RuO_4 では 180 K で強磁性転移を示し、130 K 以下では超伝導に由来する反磁性を観測した。この反磁性は外部磁場により強磁性秩序の方向を揃えることによってさらに大きくなる。つまり、 Ca_2RuO_4 ナノ結晶において超伝導と強磁性が共存しており、スピン三重項高温超伝導が実現している。今回我々が発見したルテニウム酸化物ナノ結晶の高温超伝導体をベースとして今後研究を進展させることで外部磁場に耐性のある高温超伝導デバイスやトポロジカル量子コンピュータへの応用の可能性が期待される。

We report the realization of high-temperature superconductivity related to ferromagnetism in Ca_2RuO_4 single crystals with a nanoscale thickness. The Berezinskii-Kosterlitz-Thouless transition was observed, which is a feature of two-dimensional superconductivity. Ca_2RuO_4 nanocrystal with the highest onset temperature of ~100K exhibits zero resistance. Interestingly, the superconducting critical current was enhanced by an external magnetic field. Magnetic measurements reveal a ferromagnetic transition at 180 K and a diamagnetic magnetization due to superconductivity. We found that the diamagnetism was enhanced by ferromagnetic ordering. This means that superconductivity and ferromagnetism coexisted. These results suggest that the superconductivity of Ca_2RuO_4 nanocrystals realizes the spin-triplet Cooper pairing. Based on the research for high-temperature superconductivity in nanoscale ruthenates, there is a possibility of application to high-temperature superconducting devices and a topological quantum computation, which is expected to be robust against external magnetic field.

・研究目的

超伝導状態では電気抵抗がゼロとなるためエネルギーロスなく電気を運ぶことが出来る。室温超伝導物質を線材やデバイスに実用化することができれば、我々の社会にエネルギー革新が起きる。2020年9月に遂に炭素-水素-硫黄化合物を超高压下(267 GPa)にすることで超伝導転移温度 $T_c = 287 \text{ K}(14^\circ\text{C})$ の室温超伝導になることが報告された[1]。今後“常圧における室温超伝導物質”の探

素が加速することで、近い将来に超伝導実装社会が実現する可能性がある。また、超高压とは別のアプローチとして超伝導体をナノスケール化することで T_c が上昇することが報告されている。例えば、鉄系超伝導体 FeSe ではバルク結晶では $T_c = 9 \text{ K}$ であるのに対して、単層シートにすることで T_c が約 100 K まで劇的に上昇している[2]。これらのことから超伝導実装社会の実現に向けた高温超伝導研究、特に常圧下における室温超伝導体の探索に多彩な物質選択かつナノ技術を取り入れることで T_c を制御する新たな転換期を迎えている。

超伝導を形成する電子対がスピン三重項状態であるとき、そのスピンは“反平行”となるため、原理的に外部磁場を印加すると破壊される。一方、スピン“平行”（スピン三重項状態）で電子対を形成することができれば磁場や温度などの外場に対して強靱な超伝導体となる可能性がある。つまり、より高い T_c となり室温超伝導実現の可能性を秘めている。またナノ薄膜の超伝導特性を明らかにすることは、室温動作超伝導デバイスや量子コンピュータへの応用の近道となる。

・研究内容・成果

本研究では、スピン三重項状態の高温超伝導体を実現するために、ルテニウム酸化物 Ca_2RuO_4 のナノスケール単結晶に注目した。銅酸化物 La_2CuO_4 と同じ層状ペロブスカイト構造をもつ Ca_2RuO_4 は常圧で反強磁性モット絶縁体を示し[3]、元素置換、物理圧、電流・電場などの外部パラメータを制御することで、絶縁体から強磁性金属へ転移する。さらに $\sim 10 \text{ GPa}$ の圧力下では超伝導 ($T_c \sim 0.4 \text{ K}$) を示すことが報告されている[4]。一方、Ca を Sr に置換した Sr_2RuO_4 は低温まで金属状態を保ち $T_c = 1.5 \text{ K}$ で超伝導になる。つまり、ルテニウム酸化物のバルク結晶では超伝導状態が実現しているがその T_c はとても低く、銅酸化物において報告されているような高温超伝導はこれまで見つかっていない。そこで本研究では Ca_2RuO_4 のナノスケール単結晶においてバルク結晶とは異なる電子物性、特に高温超伝導が発現する可能性に注目し研究を行った。

まず、ナノスケールの Ca_2RuO_4 単結晶を得るために固相反応法を用いて試料を作成した。作成した試料は X 線構造解析や組成分析を行い良質なナノ試料ができていることを確かめた。ナノ試料への電極作成は電子ビームリソグラフィにより行った。微細加工試料において試料と電極間の良い電氣的接触を取ることは大変難しく、解決すべき問題である。そこで試料上へ金電極を蒸着する前段階として試料表面に反応性イオンエッチングを施すことで残留レジストを除去した。その結果、接触抵抗を小さくすることに成功した。ただし、成功の可否には試料依存性もあり、今後エッチング条件や反応ガスや PMMA レジストの選択等を詰めていく必要がある。

上記の工程において導通確認ができた複数の試料について 4 端子法により電子輸送測定を行った。

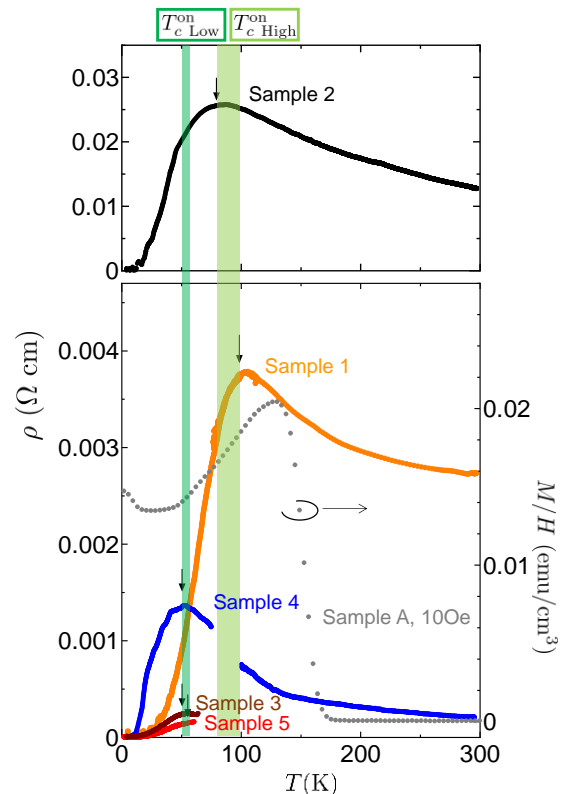


図 1：ナノスケール単結晶 Ca_2RuO_4 における抵抗の温度依存性

図 1 は Ca_2RuO_4 ナノ薄膜単結晶における抵抗率の温度依存性を示している。まず、ナノ Ca_2RuO_4 における室温の抵抗率は $\rho = 10^{-4} - 10^{-2} \text{ } \Omega\text{cm}$ であった。これはバルク Ca_2RuO_4 へ 0.5GPa 程度の圧力印加により実現する金属状態 (RuO_6 の八面体が c 軸方向に伸びた状態) に対応している。常圧下ではバルク Ca_2RuO_4 の抵抗率は $\rho \sim 6 \text{ } \Omega\text{cm}$ 程度であり、温度を下げるにつれて絶縁体の振る舞いを示す。このことから室温における抵抗率を比較することによってナノ Ca_2RuO_4 とバルク Ca_2RuO_4 の電子状態が異なっていることがわかる。

驚くべきことにナノ Ca_2RuO_4 を冷却することでおよそ 100 K から抵抗が減少し、ゼロ抵抗が観測された(図 1)。この高温超伝導の振る舞いはこれまでにバルク Ca_2RuO_4 では報告されておらず、単結晶をナノスケールに薄膜化することで初めて得られた成果である。 T_c には 2 つのタイプがあり、オンセット T_c が最も高い試料はおよそ 100 K であった。 T_c の試料依存性については現在も調査中である。超伝導転移幅 ΔT はブロードであり、ゼロ抵抗状態から有限抵抗が発生する領域(オフセット T_c 付近)では 2 次元超伝導における Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT) 転移(渦-反渦の生成)が起きていることがわかった。また BKT 転移であることは電流-電圧(I - V)特性 $V \sim I^\alpha$ の冪指数 α が 1 から 3 への“飛び”を示していることから明らかである。2 次元銅酸化物薄膜 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ においても BKT 転移が報告されており [5]、磁場中における抵抗の温度依存性は特にブロードである。このことから我々の結果におけるブロードな転移は強磁性と共存した超伝導(詳細は後述)における自発渦が発生した状態と見なすことが出来るかもしれない。

図 2(a) は、 0.53 K での I - V 特性の磁場依存性を示している。 $H = 0$ において、明確な超伝導電流を観測した。通常のスピン三重項超伝導体では外部磁場印加によりその状態が破壊される。しかし、我々の試料では外部磁場によって超伝導電流の領域が広がっている。これは外部磁場が Ca_2RuO_4 の超伝導性をむしろ高めていることを意味している。図 2(b) は超伝導臨界電流 I_c の温度依存性である。より低温にするにつれて I_c の増加が観測された。これは s 波超伝導体モデルによるフィッティング(破線)では説明することができない。ここで、磁場印加が超伝導を増強していることをふまえ、スピン三重項超伝導の可能性に着目し、スピン三重項カイラル p 波超伝導ドメインがジョセフソンカップリングしている系におけるジョセフソン電流モデルを採用し解析を行った。このモデルでフィッティングした結果が図 2(b) の青実線であり、我々の実験結果をよく説明できて

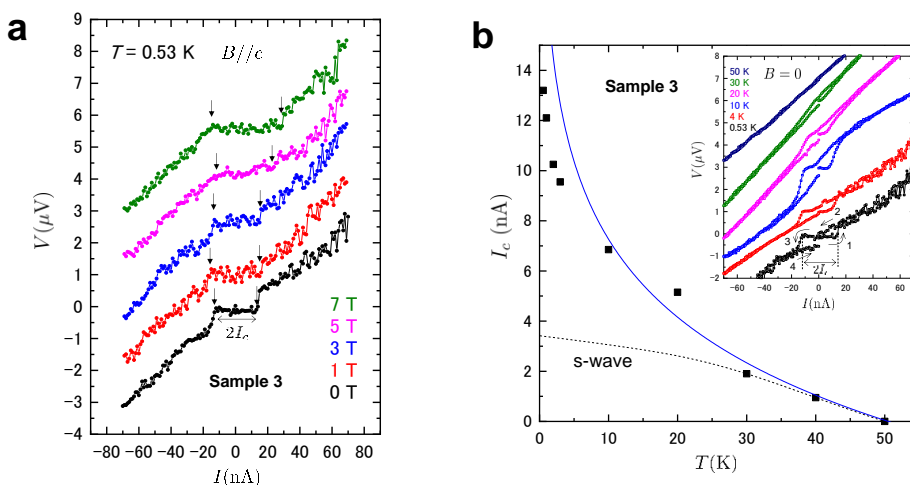


図 2 : (a) I - V 特性の磁場依存性. (b) 超伝導臨界電流 I_c の温度依存性. 青実線と黒点線は p 波と s 波モデルによるフィッティングの結果.

いる．以上よりこの結果は Ca_2RuO_4 ナノ薄膜における高温超伝導状態がスピン三重項カイラル p 波であることを示唆している．

Ca_2RuO_4 の高温超伝導を実証するためにはその反磁性を明らかにすることが重要である．我々はナノ結晶で構成された粉末試料における精密磁化測定を行った．図 3(a)は磁場中冷却時(FC)における磁化率の温度依存性である．高温側($T > 180$ K)の常磁性状態における磁化率は、バルク Ca_2RuO_4 で報告されている値 $\chi \sim 5 \times 10^{-5} \text{ emu/cm}^3$ とほぼ同程度である．一方、バルク Ca_2RuO_4 では 113K で反強磁性転移を示すのに対して、ナノ Ca_2RuO_4 では 180 K で自発磁化による磁化率の急激な上昇を示した．M - H カーブもヒステリシスを示していることから、これは強磁性転移によるものである．そして 130 K 以下では磁化率の大きな減少が観測された．我々はこれが超伝導由来の反磁性の振る舞いであるかを評価するために、以下の解析を行った．ここでは 130 K 付近の磁化率のピーク値(図 3(a)破線)で差引くことで反磁性成分を抜き出した．その結果を図 3(b)に示している．10 Oe における粉末試料における超伝導の体積分率はおよそ 9%となった．反磁性を示す物理現象としては超伝導の他に半金属における軌道反磁性などが考えられるが、我々の結果は半金属における反磁性よりも十分大きく、超伝導を反映した反磁性である．7 T でも反磁性成分は観測されており、磁場中での抵抗の温度依存性の結果とも整合性している． Ca_2RuO_4 ナノ結晶における超伝導は外部磁場に対してロバストである．このことは I_c の低温での振る舞いがスピン三重項超伝導モデルで説明できたこととも矛盾しない．

超伝導と強磁性が共存する物質は限られており、その超伝導発現機構の解明のみならず外部擾乱に耐性のあるデバイス実現のためにもその高温超伝導物性の解明は重要である． Ca_2RuO_4 ナノ結晶の超伝導と強磁性の共存の可能性に着目し、以下のような磁化測定を行った．まず、 $T > T_{\text{Curie}} = 180$ K にて試料へ 5000 Oe を印加し、145 K まで冷却する．これによりナノ Ca_2RuO_4 粒子の強磁性磁区を揃えることができる．次に 145 K にて磁場を 5000 Oe から FC 測定を行う磁場へ変えた後、145 K から 2 K までを FC による磁化率測定を行った．この測定方法により磁区を揃えた場合とそうでない場合(ランダムな磁区)の反磁性の振る舞いの違いを調べた．図 3(c)は 5 Oe におけるそれぞれの場合の反磁性成分の温度依存性を示している．興味深いことに強磁性磁区を揃えた場合のほうが、磁区を揃えていない場合と比べて、より大きな反磁性を示している．つまり、これは強磁性秩序が超伝導を高めており、超伝導と強磁性が共存していることを意味する．

2次元超伝導は膜厚、外部磁場・電場等によりその基底状態を超伝導から絶縁体まで変えられる

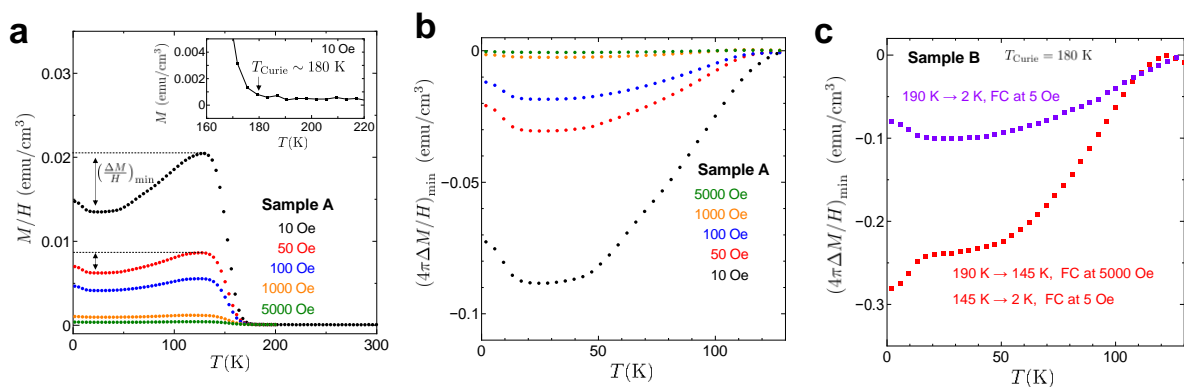


図 3 : (a)磁場中冷却時における磁化率の温度依存性．(b)各磁場における反磁性磁化成分．(c)強磁性秩序の向きを揃えた時とそうでないときの反磁性磁化の比較．強磁性磁区を揃えたほうがより大きな反磁性磁化が観測された(赤点)．

ことが知られている（超伝導－絶縁体転移）．このような量子相転移点近傍では，スケーリング則や臨界指数によるユニバーサリティクラスがある．我々は，図 4(a)に示すようにバイアス電流によって超伝導－絶縁体転移の観測に成功した．単純には，バイアス電流を大きくすることで超伝導ドメイン間のジョセフソンカップリングが切れ，有限な抵抗が発生していると解釈できる．臨界電流 $I_c=100$ nA のときのシート抵抗は 16.5 k Ω ($\sim(8/\pi)h/4e^2$) であり，量子抵抗値を示している．20 K 以下の領域（水色）において I_c をパラメータとしたスケーリング解析を行ったところ，ユニバーサルカーブで表すことができた．更にこのときの臨界指数 $z\nu = 1.5$ ($= 3/2$) であった．同様に高温領域（橙色）も同様にスケーリング解析することができ， $z\nu=0.67$ ($= 2/3$) と決めることができた．以下では，これらの臨界指数の物理的意味について考察する．ここで，チャージ系における量子相転移では $z=1$ となる． $\nu \sim 2/3$ （高温側）の臨界指数は disorder のないクリーンな 2 次元超伝導における (2+1) 次元 XY モデルのユニバーサリティクラスに属する．一方， $\nu \sim 3/2$ （低温側）の臨界指数は，2 次元超伝導のボーズグラス相の S-I 転移によって説明されている．つまりこれは低温では量子揺らぎまたは電子相関による不均一さがより顕著に現れているから disorder 系における $\nu \sim 3/2$ が観測されたと推察している．

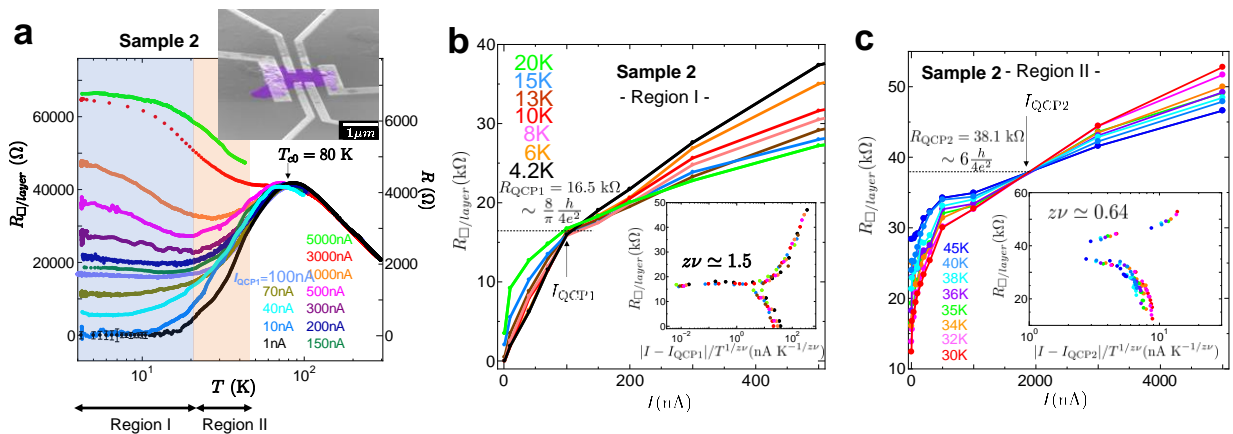


図 4 : (a)膜厚 10 nm 試料における各バイアス電流でのシート抵抗の温度依存性．(b) シート抵抗の電流依存性．バイアス電流 I をパラメータとしたスケーリングによるユニバーサルカーブ．(c)高温側におけるスケーリング解析の結果．

最後に本研究の Ca_2RuO_4 ナノ単結晶においてなぜ高温超伝導が発現したかについて議論する。 Ca_2RuO_4 は層状ペロブスカイト構造における RuO_6 八面体構造の歪み（扁平，傾き，回転）がその物性に深く関わっている。バルク Ca_2RuO_4 では図 5 に示すように RuO_6 八面体が 3 種類の歪を有するためにモット絶縁体になっている。 Sr_2RuO_4 は歪がなく，1.5 K で超伝導になる。一方，我々のナノ試料における実験結果は絶縁体的振る舞いというよりもむしろ，金属状態，さらに高温超伝導を示した。これは結晶の膜厚を薄くすることで，結晶内の圧力（結晶圧）が開放され， RuO_6 八面体の歪が解消されたため，その電子状態が大きく変化したと考えられる。我々は第一原理計算により 2 次元伝導面が 1,2,3 層のときの a , b , c 軸，及び八面体の傾きがどのように変化するかを調べた。その結果，より膜厚が薄い

ほど， c 軸長が伸び，八面体の傾きは小さくなることがわかった（図 5 表）。つまり，ナノ結晶では扁平と傾きによる歪が解消される。これは我々の実験結果と矛盾しない。したがって，ナノ結晶における負圧効果によりルテニウム酸化物において高温超伝導を実現することができたと考えている。

以上，電子輸送及び磁気測定により高温超伝導の観測に成功した。興味深い点は外部磁場が超伝導性を高める役割を果たしていることである。ナノ薄膜化によってバルク結晶と異なる量子状態を実現できており，ナノスケール超伝導体物性の新たな領域開拓への重要な知見を得ることができた。

・今後の取り組み・まとめ

本研究では Ca_2RuO_4 単結晶をナノ結晶化することで高温超伝導を示すことを初めて発見した。興味深いことにその超伝導状態は外部磁場にロバストであり，超伝導臨界電流の温度依存性がカイラル p 波超伝導の特性を示している。さらに磁気測定の結果から強磁性と超伝導が共存していることを明らかにした。これらの結果は Ca_2RuO_4 ナノ結晶においてスピン三重項高温超伝導が実現していることを示唆する。類似物質の Sr_2RuO_4 は近年報告された T_c 以下での NMR のナイトシフトの減少からスピン一重項超伝導状態が有力にはなっているもののまだその超伝導対称性に関して統一的な理解が得られていないのが現状である。本研究においてルテニウム酸化物超伝導体のバルクとナノ結晶では電子状態が異なることを明らかにした。ナノ結晶でスピン三重項超伝導が実現している可能性を見い出せたことは高温超伝導研究のブレイクスルーとなり得る。ルテニウム酸化物はスピン自由度による多彩な量子状態が期待されるため，銅酸化物高温超伝導にはない新しい物理が広がっている。今後は T_c のさらなる高温化の可能性を探索するとともに，以下のような強磁性高

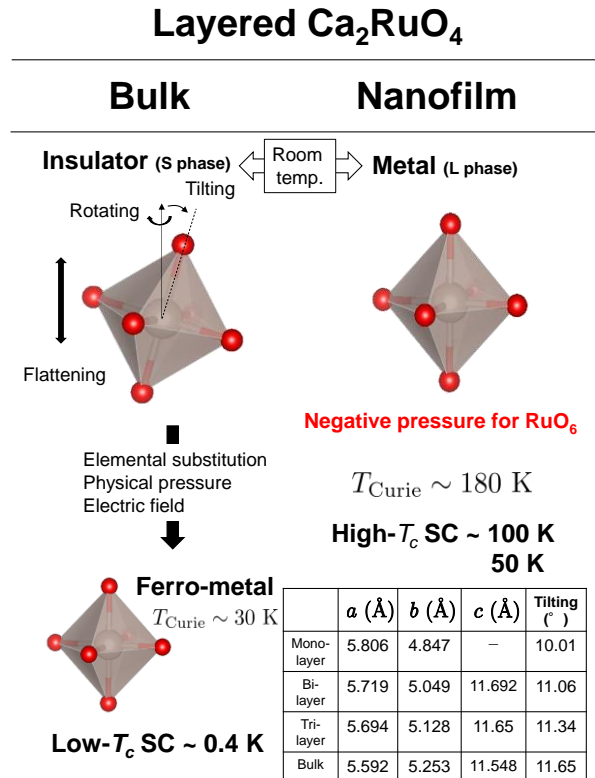


図 5: バルクとナノ結晶における基底状態の比較と第一原理計算の結果。

温超伝導の特徴を活かした革新的機能性の創出を目指している。

1. スピン三重項高温超伝導体の磁束中心にはマヨラナフェルミオンと呼ばれる電氣的に中性な準粒子が発生するため、通常の準粒子とは異なり、エネルギー散逸なく伝導することから超伝導臨界電流密度 J_c の向上が期待できる。
2. 通常のスピン一重項超伝導では電子対破壊を引き起こす原因となる磁性不純物が、スピン三重項高温超伝導の場合は磁束のピン留め力を向上させる役割を担う可能性がある。
3. スピン三重項高温超伝導体においてマヨラナフェルミオンの非可換性、カイラルドメインの量子コヒーレンス状態を作ること、スピン一重項超伝導より外部擾乱に堅牢な量子もつれ（エンタングルメント）状態の実現が期待できる。

・謝辞

本研究を進めるにあたり、ご支援を賜りました一般財団法人サムコ科学技術振興財団に心より感謝申し上げます。この一年半の助成期間で今後の研究の基礎を築くことができました。

・参考文献

- [1] E. Snider *et al.*, Nature 586, 373 (2020).
- [2] J. F. Ge *et al.*, Nature Mater. 14, 285 (2015).
- [3] S. Nakatsuji, S. Ikeda and Y. Maeno, J. Phys. Soc. Jpn. 66, 1868(1997).
- [4] P. L. Alireza *et al.*, J. Phys.: Cond. Matter 22, 052202 (2010).
- [5] Y. Matsuda, S. Komiyama, T. Terashima, K. Shimura and Y. Bando, Phys. Rev. Lett. 69, 3228 (1992).

・発表論文・特許出願等

1. H. Nobukane, K. Yanagihara, Y. Kunisada, Y. Ogasawara, K. Isono, K. Nomura, K. Tanahashi, T. Nomura, T. Akiyama and S. Tanda, Scientific Reports, **10** 3462 (2020)
2. H. Nobukane, Y. Tabata, T. Kurosawa, D. Sakabe, S. Tanda, Journal of Physics: Condensed Matter, **32** 165803 (2020)

研究報告集 第3集

2021年9月1日発刊

発行者 一般財団法人 サムコ科学技術振興財団

THE SAMCO FOUNDATION

〒612-8443 京都市伏見区竹田藁屋町36番地 サムコ株式会社内

TEL : 075-621-0711 FAX : 075-621-0936

E-mail : samco-stf@samco.co.jp

<https://www.samco.co.jp/foundation/>
