二次元酸化物ナノシートの構造と機能

(独)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

長田 実, 佐々木高義

Minoru OSADA and Takayoshi SASAKI: Structures and Physical Properties in Oxide Nanosheets

Two-dimensional (2D) nanosheets with a thickness of less than 1 nm and lateral dimensions up to a few μm are the thinnest self-standing 2D nanostructures; they are just about one unit cell thick. Research in 2D systems has recently intensified as a result of the emerging progress in graphene—a carbon nanosheet, as well as the successful exfoliation of transition-metal oxide nanosheets. Such exotic 2D nanosheets have been emerging as important new nanomaterials owing to their unique physical properties. Here, we present structures and properties of 2D oxide nanosheets, highlighting emerging functionalities in electronic applications.

1. はじめに

グラフェンの報告の以降, 層状化合物の単層剥離が新規なナノ物質を創製する技術として注目され, 近年研究が盛んに行われている.¹⁾ ナノシートは層状化合物を構成する最小基本単位である層1枚に相当し, 厚みは1 nm前後ときわめて薄いものに対して, 横サイズは通常 μm オーダーの広がりをもった異方性の高い二次元単結晶である. このような構造的特徴から, 究極の二次元状態を実現する新しい舞台, さらにナノ粒子, ナノチューブなどと並ぶ低次元ナノ物質の新しいカテゴリーとして注目されている.

こうしたナノシートの最大の魅力といえるのが, 二次元状態という特徴を利用した機能開拓にある. グラフェンはこうした二次元系に関する新しい可能性と応用を切り拓き, 超高速電子伝導など数多くの素晴らしい物性, 機能が見出された.^{2),3)} グラフェンは単純かつ美しい二次元構造と炭素の sp^2 結合がつくる特異な電子構造がこれらの物

性の発現の鍵であるが, その一方でグラフェンには多様性が欠けているともいえる. これに対して, 無機ナノシートは究極の二次元性とともに, 組成, 構造, 機能の多様性を具備しており, 二次元ナノ物質の新しい舞台として注目されている. これまでに剥離ナノシート化が報告された無機層状化合物としては, 粘土鉱物, 酸化物, 水酸化物, カルコゲナイド, 窒化ホウ素など広範な機能性材料の報告がある.^{1),4)-13)} 例えば, MoS_2 , 窒化ホウ素は, 単層グラフェンで困難なバンドギャップの導入, 制御が可能であり, グラフェンの半導体版, 絶縁体版あるいはホワイト・グラフェンとして注目を集めている.^{11),12)} さらにごく最近では, Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 の剥離ナノシート化が報告され, トポロジカル絶縁体の重要なターゲットとして研究が活性化している.¹³⁾ これらの無機層状化合物の中でも, 構造, 機能の豊富さから, 遷移金属酸化物の剥離ナノシート化が注目されており, 酸化チタン,^{4),5)} 酸化マンガン,¹⁴⁾ ペロブスカイト¹⁵⁾⁻¹⁸⁾ など多彩な機能性ナノシートの報告がある (図1, 表1).

図1 代表的な酸化物ナノシートの結晶構造. (Structures of selected oxide nanosheets.) (a) $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$, (b) MnO_2 , (c) TaO_3 , (d) TiNbO_5 , (e) $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, (f) $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{36}$.

表1 これまで報告された酸化物ナノシートと特性. (Materials and properties of reported oxide nanosheets.)

物質系		特性
チタン酸化物	$\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$, Ti_4O_9 , Ti_5O_{11}	半導体性, 誘電性, 光触媒性
	$\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{(5.2-2x)/6}\text{Mn}_{x/2}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.4$) $\text{Ti}_{0.8-x/4}\text{Fe}_{x/2}\text{Co}_{0.2-x/4}\text{O}_2$ ($0 \leq x \leq 0.8$)	強磁性
マンガン酸化物	MnO_2	レドックス活性
コバルト酸化物	CoO_2	レドックス活性
ニオブ酸化物 タンタル酸化物	Nb_3O_8 , Nb_6O_{17} , TiNbO_5 , Ti_2NbO_7 , $\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$, TaO_3	光触媒性, 誘電性
ペロブスカイト酸化物	LaNb_2O_7 , $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $(\text{Ca}, \text{Sr})_2\text{Ta}_3\text{O}_{10}$, $\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=4-6$) SrTa_2O_7 , $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$, $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$	光触媒性, 誘電性
	$\text{La}_{0.9}\text{Eu}_{0.05}\text{Nb}_2\text{O}_7$, $\text{La}_{0.7}\text{Tb}_{0.3}\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Eu}_{0.56}\text{Ta}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_{1.4}\text{Eu}_{0.6}\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$	フォトルミネッセンス
モリブデン酸化物	MoO_2	伝導性
ルテニウム酸化物	$\text{RuO}_{2.1}$, RuO_2	伝導性, レドックス活性
タングステン酸化物	W_2O_7 , $\text{Cs}_4\text{W}_{11}\text{O}_{36}$, $\text{Rb}_{2.4}\text{W}_{11}\text{O}_{35}$	レドックス活性, フォトクロミック

図2 Dion-Jacobson 型層状ペロブスカイトと剥離ナノシート化. (Schematic illustration for the exfoliation of Dion-Jacobson-type layered perovskite into nanosheets.)

筆者らグループではこれまで、酸化物ナノシートをベースとした材料研究を推進しており、¹⁹⁾⁻²¹⁾ さまざまな組成、構造を有する層状遷移金属酸化物の剥離ナノシート化を達成し、金属、半導体、絶縁体(誘電体)、磁性体など多彩な機能材料として得られることを明らかにしてきた。さらに、酸化物ナノシートのレイヤーバイレイヤー集積により構造と電子状態を精密に制御した多層膜や超格子を作製することで電磁気物性の人工的制御を実現し、巨大誘電機能、²⁰⁾⁻²⁴⁾ 巨大磁気光学効果、^{25),26)} 界面誘起強誘電性²⁷⁾ など数多くの特異機能の開拓に成功している。本稿では、酸化物ナノシートの最近の研究動向とともに、酸化物ナノシート特有の機能といえる誘電、磁性機能に焦点をあて機能材料への応用例について紹介したい。

2. 酸化物ナノシートの構造と機能

層状酸化物では、嵩高いゲストのインターカレーションなどのいわゆるソフト化学反応を利用して、剥離ナノシート化が可能である。^{4),5)} 本稿では、層状ペロブスカイトを例に剥離ナノシートの手法について紹介する(図2)。ペロブスカイトナノシートの出発物質としては、Dion-

Jacobson 型層状ペロブスカイトとして知られる KLaNb_2O_7 , $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ などを利用できる。^{16),17)} この化合物は一般式 $\text{A}'[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$ で表され、負に帯電した擬ペロブスカイト層 $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]$ の層間に+1 価のアルカリ金属が取り込まれた層状化合物である。層状ペロブスカイトといえ、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ や $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ に代表される Aurivillius 型化合物、 $\text{Sr}_{n+1}\text{Ti}_n\text{O}_{3n+1}$ などの Ruddlesden-Popper 型化合物などの誘電体、強誘電体が有名である。それに対して、Dion-Jacobson 型化合物は、イオン交換性、インターカレーションなどのホスト材料として知られており、イオン交換性による相互構造変換、金属アニオン格子の導入、有機-無機ハイブリッドの形成などに利用されている。剥離ナノシートにおいても、Dion-Jacobson 型化合物の示す活性なイオン交換性を利用し、4 級アンモニウムイオンなどの嵩高い有機イオンを作用させることが有効な手段となる。^{4),5)} 具体的手順としては、 KLaNb_2O_7 , $\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ 粉体試料を塩酸あるいは硝酸の酸水溶液で処理し、層間の K^+ を H^+ に交換した後、テトラブチルアンモニウムイオン (TBA ; $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}^+$) を層間に導入することで高い膨潤状態を誘起し、ホスト層間に働く強い静電的相互作用を低下させて、

図3 (a) LaNb_2O_7 および (b) $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートの結晶構造図と原子間力顕微鏡像。(Structures and atomic force microscope images ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) of LaNb_2O_7 (a) and $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ (b) nanosheets.)

剥離に導くことができる。得られたナノシートは原子間力顕微鏡により、 LaNb_2O_7 ナノシートで厚さ 1.45 nm, $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシートで厚さ 1.85 nm とホスト層の結晶学的厚みと対応するナノシートが観測される(図3)。上記の手順により出発物質の層状ペロブスカイトの化学組成に応じて、さまざまな組成、構造を有するペロブスカイトナノシートを合成することができる。

同様のプロセスにより、多様な組成、構造、機能の酸化物ナノシートが得られている(図1, 表1)^{9),10)} 得られたナノシートは原子間力顕微鏡により、酸化チタンで約 1 nm, 酸化マンガンで 0.8 nm, ペロブスカイトで約 1 ~ 2 nm と出発物質のホスト層に基づく固有の厚さが観測される。一方、横サイズは出発物質として用いた結晶子の大きさを反映して数百 nm ~ 数十 μm の大きさを有する。また、透過型電子顕微鏡, 電子線回折, X 線回折, 光電子顕微鏡などさまざまな手法により構造、電子状態の評価が行われており、ナノシート 1 枚は出発物質のホスト層の組成・原子配列を維持した二次元単結晶であることが確認されている。

さらに、これらの酸化物ナノシートは、組成、構造に依存して固有の特性を示す。例えば、Ti, Nb, Ta を内包する酸化物ナノシートは、 d^0 電子系と呼ばれるワイドギャップ半導体であり、酸化チタンならびに酸化ニオブナノシートは光触媒性などさまざまな光化学反応性を示す。また、 $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$, $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{Sr}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, TiNbO_5 , Ti_2NbO_7 などは高い絶縁性を有し、優れた高誘電体としても機能する。²⁰⁾⁻²⁴⁾ 一方、 d 電子を有する Mn, Co, Mo, Ru, W の酸化物ナノシートはレドックス活性、伝導性を示し、^{14),28)-32)} 特に RuO_2 ナノシートは ITO に匹敵する低抵抗率を有する。³²⁾

また、構成元素の一部を置換することにより、さらに多彩な機能を発現させることが可能である。特に、ナノシートがユニークなのが、出発層状酸化物のホスト層の組成をドーピングにより調整することで、抽出されるナノシー

トにおいても精密なドーピングや組成制御が可能となることである。例えば、 $\text{Ti}_{1-\delta}\text{O}_2$ の Ti サイトの一部を Co, Fe, Mn などの磁性元素で置換したナノシートは室温強磁性、^{25),26),33),34)} 希土類を置換したペロブスカイトは蛍光特性を示すことが報告されている。^{17),35),36)} これらの特性に加えて、固体電解質、磁気光学効果、フォトクロミック特性など興味深い物性を示すナノシートが多数報告されており、組成、構造とともに、機能のラインナップが充実している。

3. 酸化物ナノシートの機能材料への応用

3.1 電子材料応用

酸化物ナノシートの示す電気伝導性、半導体性、誘電性、磁性などの多彩な物性は、新しい電子材料として興味深いものであり、多岐にわたる応用が検討されている。こうした応用に際して、酸化物ナノシートの 1 つの魅力といえるのが、液媒体中に分散したコロイドとして得られるため、さまざまな水溶液プロセスの利用により、ナノシートを基本ブロックにして、多彩なナノ構造体を作り出すことができる点にある。例えば、ビーカーの中でナノシートを積み木細工のように集積したり、異種物質と複合化することにより、ナノレベルで組成・構造を精密に制御したナノ薄膜やナノ複合体、さらには、微粒子、ナノチューブ、ナノカプセルなど多彩な材料を合成できる。

これらの中でも応用の観点から重要なのが、レイヤーバイレイヤー累積技術を利用したナノ薄膜の構築技術である。筆者らは静電的交互吸着法^{37),38)} やラングミュア・プロジェクト法^{39),40)} の高度化により、ナノシートがタイルのように基板表面に隙間なく被覆した単層膜を形成し、これを反復することで高い秩序性をもった多層膜を作製するプロセスを開発した(図4)。さらに、積層後に紫外線照射で剥離に用いた有機成分を光分解する行程を導入す

図4 ナノシートのレイヤーバイレイヤー累積技術. 上：静電的交互吸着法, 下：ラングミュア・プロジェクト法. (Schematic illustration for layer-by-layer assembly of oxide nanosheets. (upper) Electrostatic sequential deposition and (lower) Langmuir-Blodgett deposition.)

図5 ラングミュア・プロジェクト法により作製した $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシート膜の断面透過型電子顕微鏡像. (Cross sectional TEM images of LB-fabricated $(\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10})_n$ ($n = 1, 3, 5$) films on SrRuO_3 substrate.) (a) 単層膜, (b) 3層膜, (c) 5層膜.

ることで、室温のプロセスのみで良好な界面状態を有する積層ナノ薄膜や人工超格子の作製が可能である。図5は一例として、ラングミュア・プロジェクト法により作製した $\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$ ナノシート単層膜および積層膜の断面透過型電子顕微鏡像である。²³⁾ 基板上にナノシートが原子レベルで平行に累積した積層構造が確認されており、単層ナノシートの緻密性、平滑性を維持してレイヤーバイレイヤーで積層した高品位多層膜が実現しているものといえる。上記は多層膜の作製例であるが、異なる組成、構造のナノシートを積層プロセスに加えれば、異種ナノシートを組み合わせた人工超格子を作製することも可能である。

こうした薄膜の重要な応用の1つが、優れた誘電性、絶縁性を利用した高誘電体素子への応用である。²⁰⁾⁻²⁴⁾ 例えば、図5で示したペロブスカイトナノシート多層膜は、膜厚5～20 nmの超薄膜領域で優れた誘電特性を有し、既存の高誘電体薄膜を大きく上回る200以上の比誘電率を示す。図6は、ペロブスカイトナノシート薄膜とチタン酸バリウム系薄膜 ($\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$) における極薄膜領域での誘電特性を比較したものである。従来のチタン酸バリウム

図6 ペロブスカイトナノシート積層膜ならびに既往のペロブスカイト高誘電体材料における誘電率の膜厚依存性. (The ϵ_r values for perovskite nanosheets as well as various perovskite thin films.)

系薄膜では、良好な誘電特性を得るために、膜厚100 nm程度が必要となる。逆に、膜厚100 nm以下に薄膜化すると誘電率が劇的に下がり、高誘電体として安定に動作

しない。それに対し、ペロブスカイトナノシート薄膜は、10 nm レベルでも 200 以上の高い誘電率を有し、5 nm では $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 薄膜の 10 倍高い誘電率であった。また、ペロブスカイトナノシートは、高誘電特性に加え、優れた周波数特性、温度安定性、良好な絶縁特性（リーク電流特性 10^{-7} A/cm^2 以下）など、応用上重要な特性も併せもっており、これらの特性を利用すれば、高性能の薄膜コンデンサ素子の開発が可能となる。

さらに、異種のナノシートや異種物質を組み合わせた超格子的アプローチを用いることにより、電界効果トランジスタ、¹⁹⁾ 人工強誘電体、²⁷⁾ リチウムイオン二次電池⁴¹⁾ など、多彩な機能デザインが可能であることが明らかになっている。例えば、2 種類の非誘電体ナノシート ($\text{A} = \text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, $\text{B} = \text{LaNb}_2\text{O}_7$) から作製した人工超格子では、界面をポリマーで柔らかく接合し、イオン分極を誘起することにより、強誘電特性を発現する。²⁷⁾ この結果は、非強誘電体ナノ物質の組み合わせで強誘電体を実現することを証明した初めての例であり、強誘電体ナノ材料の開発に向けて新たな設計指針を与えると同時に、強誘電体ナノ薄膜がもつ極薄、低電圧動作という特徴を利用した低消費電力メモリや IC カードへの応用展開が期待される。

3.2 磁性材料応用

磁性元素を置換したナノシートは、磁性材料のビルディングブロックとしても魅力的である。酸化チタンナノシート自体はワイドギャップ半導体であるが、Ti 格子位置に Mn, Fe, Co などの磁性元素を置換した酸化チタンナノシート ($\text{Ti}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$) を作製したところ、これらのナノシートが透明性を維持して室温で強磁性半導体として機能することを見出した (図 7a)。^{25),26),33),34)} アナターゼやルチルに Co を希薄ドーピングすると透明磁石として働くことは報告されているが、⁴²⁾ これらのナノシートは類似した透明磁石機能をもつナノブロックが実現したものといえる。

さらに、ナノシートが強磁性半導体としてユニークなのが、出発物質となる層状チタン酸化物の組成（ドーピング量）を変化させることにより、自在な特性制御が可能点である。従来の希薄磁性半導体に共通する最大の問題点は、通常の薄膜成長プロセスにおいてドーピング量の制御や磁性元素析出の抑制が非常に困難なことにある。この磁性元素の析出は、強磁性半導体の発現機構解明の大きな問題にもなっている。これに対し、われわれが開発した強磁性半導体ナノシートは、磁性元素が Ti サイトに格子置換した層状チタン酸化物を出発物質とすることで、安定な磁性ナノブロックを抽出し、さらに出発物質の組成に応じて磁気特性の自在な制御も可能となる。図 7b は最近開発した Co 置換量を系統的に変化させた酸化チタンナノシートのコロイド溶液と積層ナノ薄膜での磁気特性変化を示したものである。²³⁾ Co 置換に伴う層電荷低下を補償する

図 7 (a) $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ナノシート多層膜 (10 層) の磁気ヒステリシス特性。(挿入図) 石英ガラス基板上に作製した多層膜の光学写真。(b) Co 置換量を系統的に変化させた酸化チタンナノシートのコロイド溶液と積層ナノ薄膜での磁気特性変化。(a) Magnetic hysteresis curves for 10-layered film of $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ nanosheets on a quartz glass substrate. (inset) Photograph of the same film. (b) Co concentration dependence of the magnetic moment in $\text{Ti}_{1-x}\text{O}_x$ nanosheets.)

ため、ホスト層の組成を (Li/Co) 共置換により制御した $\text{K}_{0.8}\text{Ti}_{(5.2-x)/3}\text{Li}_{(0.8-x)/3}\text{Co}_x\text{O}_4$ ($x \leq 0.4$) 層状酸化物を作製し、その単層剥離により Co 置換量を系統的に制御した酸化チタンナノシートの合成と磁気特性の制御が可能となった。

強磁性ナノシートのもう 1 つの魅力が、異種のナノシートを組み合わせた超格子的アプローチを用いることにより、多彩な機能デザインが可能点にある。図 8 は強磁性半導体固有の性質である磁気光学特性について、 $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ナノシート多層膜および ($\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$) 超格子で比較したものである。 $\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ナノシート多層膜は、磁性元素のスピン相互作用にしたゼーマン効果が発現し、特に吸収端の 300 nm 付近の紫外線波長で 10,000 度/cm 以上という巨大な磁気光学応答を示す。^{25),26)} それに対して、($\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2$) 超格子では、磁気光学特性が約 30 倍に増強されるとともに、応答波長も可視領域に広がる。²⁶⁾ この結果は、隣接した異種ナノシート間に磁氣的相互作用が発生したことをうかがわせる結果であり、実際、放射光を用いた光電子分光測定により $\text{Co}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ 間で電

図8 磁性元素置換酸化チタンナノシートの多層膜 (a) と人工超格子 (b) の磁気光学特性。積層数はいずれも 10。測定は各波長において ± 10 kOe の磁場を印加して円二色性を検出しスペクトル化したものである。((a) Magneto-optical spectra for multilayer assemblies of $(\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2)_{10}$ and $(\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2)_{10}$. (b) Magneto-optical spectra for $(\text{Ti}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2/\text{Ti}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_2)_5$ superlattice. We used magnetic circular dichroism (MCD) spectroscopy for the characterization of nanosheets. The MCD spectra were measured under applied magnetic field of ± 10 kOe.)

荷移動が生じていることが確認されている。⁴³⁾ 同様の特性制御は、ほかの磁性ナノシートを組み合わせた超格子でも実現することが示されており、積層数や隣接するナノシートの種類に応じて層間相互作用の制御が変化し、磁化率や磁気光学特性の自在な制御が可能となる。

上記の磁気光学特性は、強磁性半導体を二次元ナノシート化することによって、磁気光学特性が顕在化した一例であるが、最近の研究により、精密なドーピングによりスピン伝導特性の制御も行えることが示されている。実際、さまざまな磁性元素 (V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) を置換した酸化チタンナノシートに対して、第一原理計算により物性予測を行ったところ、磁性元素の濃度および酸化数に応じて $3d$ 不純物バンドの位置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、強磁性金属などさまざまな特性が実現することが明らかとなっている。特に顕著な特性は、Fe/Co を同時置換した酸化チタンナノシートで確認され、置換量を ~ 0.25 に調整

したナノシートでは、巨大な磁化率 ($\sim 4\mu_B/\text{Co}$) とともに、スピンが完全分極したハーフメタル状態 (片方のスピン電子状態が金属的で、もう片方のスピン電子状態が半導体的である状態) が実現することを見出した。こうした特性はさらなる検証が必要であるが、金属、半導体、絶縁体といったナノシートとの融合によりトンネル素子やスピンバルブなどスピントロニクス素子の設計と作製が可能になる点、新しいボトムアップ型ナノテクノロジーとして興味深い。

4. おわりに

本稿では、グラフェンの酸化物版といえる酸化チタンナノシートにおける最近の研究動向とともに、酸化チタンナノシートの機能について紹介した。グラフェンの単層剥離成功以降、剥離手法の簡便さ、また得られる材料、物性の面白さも手伝って、さまざまな組成、構造を有する層状遷移金属酸化物の剥離ナノシート化が達成され、酸化チタンナノシートのラインナップが充実してきている。また、機能面でも新たな展開がみられており、伝導性、半導体性、高誘電性、室温強磁性、レドックス活性、蛍光特性など新機能の開発により酸化チタンナノシートの応用の可能性は広がりつつある。さらに、ピーカーの中でナノシートを積み木細工のように集積したり、異種物質と複合化することにより、コンデンサ、電界効果トランジスタ、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が明らかになっている。二次元物性という点ではグラフェンは巨人であるが、未開拓といえる無機ナノシートには新しい機能や Beyond Graphene ともいえる逸材が潜んでいるものと、筆者は期待している。

本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業 CREST 研究「無機ナノシートを用いた次世代エレクトロニクス用ナノ材料／製造プロセスの開発」および NEDO 産業技術研究助成事業 (06A22702d)、科学研究費補助金 (23107533) の一環で行われたものである。

文 献

- 1) 黒田一幸, 佐々木高義 監修: 「無機ナノシートの科学と応用」, シーエムシー出版 (2005).
- 2) K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva and A. A. Firsov: *Science* **306**, 666 (2004).
- 3) A. K. Geim and K. S. Novoselov: *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- 4) T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada and H. Nakazawa: *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 8329 (1996).
- 5) T. Sasaki and M. Watanabe: *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 4682 (1998).
- 6) K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim: *PNAS* **102**, 10451 (2005).
- 7) K. S. Novoselov, D. Jiang, F. Schedin, T. J. Booth, V. V. Khotkevich, S. V. Morozov and A. K. Geim: *PNAS* **102**, 10451 (2005).

- 8) T. Sasaki: *J. Ceram. Soc. Jpn.* **115**, 9 (2007).
- 9) R. Ma and T. Sasaki: *Adv. Mater.* **22**, 5082 (2010).
- 10) 佐々木高義: 化学と工業 **63**, 333 (2010).
- 11) B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti and A. Kis: *Nat. Nanotech.* **6**, 147 (2011).
- 12) C. Zhi, Y. Bando, C. Tang, H. Kuwahara and D. Golberg: *Adv. Mater.* **21**, 2889 (2009).
- 13) D. Kong and Y. Cui: *Nat. Chem.* **3**, 845 (2011).
- 14) Y. Omomo, T. Sasaki, L. Z. Wang and M. Watanabe: *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 3568 (2003).
- 15) R. E. Schaak and T. E. Mallouk: *Chem. Mater.* **14**, 1455 (2002).
- 16) Y. Ebina, T. Sasaki and A. Watanabe: *Solid State Ionics* **151**, 177 (2002).
- 17) T. C. Ozawa, K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina and T. Sasaki: *Chem. Mater.* **19**, 6575 (2007).
- 18) Y. Ebina, K. Akatsuka, K. Fukuda and T. Sasaki: *Chem. Mater.* ASAP (2012).
- 19) M. Osada and T. Sasaki: *J. Mater. Chem.* **19**, 2503 (2009).
- 20) M. Osada and T. Sasaki: *Adv. Mater.* **24**, 210 (2012).
- 21) 長田 実, 佐々木高義: 固体物理 **47**, 25 (2012).
- 22) M. Osada, Y. Ebina, H. Funakubo, S. Yokoyama, T. Kiguchi, K. Takada and T. Sasaki: *Adv. Mater.* **18**, 1023 (2006).
- 23) M. Osada, K. Akatsuka, Y. Ebina, H. Funakubo, K. Ono, K. Takada and T. Sasaki: *ACS Nano* **4**, 5225 (2010).
- 24) M. Osada, G. Takanashi, B. W. Li, K. Akatsuka, Y. Ebina, K. Ono, H. Funakubo, K. Takada and T. Sasaki: *Adv. Funct. Mater.* **21**, 3482 (2011).
- 25) M. Osada, Y. Ebina, K. Fukuda, K. Ono, K. Takada, K. Yamaura, E. Takayama-Muromachi and T. Sasaki: *Phys. Rev. B* **73**, 153301 (2006).
- 26) M. Osada, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki: *Adv. Mater.* **18**, 295 (2006).
- 27) B. W. Li, M. Osada, T. C. Ozawa, Y. Ebina, K. Akatsuka, R. Ma, H. Funakubo and T. Sasaki: *ACS Nano* **4**, 6673 (2010).
- 28) W. Sugimoto, H. Iwata, Y. Yasunaga, Y. Murakami and Y. Takasu: *Angew. Chem. Int. Ed.* **42**, 4092 (2003).
- 29) K. Fukuda, T. Saida, J. Sato, M. Yonezawa, Y. Takasu and W. Sugimoto: *Inorg. Chem.* **49**, 4391 (2010).
- 30) D. S. Kim, T. C. Ozawa, K. Fukuda, S. Ohshima, I. Nakai and T. Sasaki: *Chem. Mater.* **23**, 2700 (2011).
- 31) K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, M. Osada, W. Sugimoto, M. Kimura and T. Sasaki: *Inorg. Chem.* **51**, 1540 (2012).
- 32) J. Sato, H. Kato, M. Kimura, K. Fukuda and W. Sugimoto: *Langmuir* **26**, 18049 (2010).
- 33) M. Osada, M. Itose, Y. Ebina, K. Ono, S. Ueda, K. Kobayashi and T. Sasaki: *Appl. Phys. Lett.* **92**, 253110 (2008).
- 34) X. P. Dong, M. Osada, H. Ueda, Y. Ebina, Y. Kotani, K. Ono, S. Ueda, K. Kobayashi, K. Takada and T. Sasaki: *Chem. Mater.* **21**, 4366 (2009).
- 35) T. C. Ozawa, K. Fukuda, K. Akatsuka, Y. Ebina, T. Sasaki, K. Kurashima and K. Kosuda: *J. Phys. Chem. C* **112**, 17115 (2008).
- 36) S. Ida, C. Ogata, M. Eguchi, W. J. Youngblood, T. E. Mallouk and Y. Matsumoto: *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 7052 (2008).
- 37) T. Sasaki, Y. Ebina, T. Tanaka, M. Harada, M. Watanabe and G. Decher: *Chem. Mater.* **13**, 4661 (2001).
- 38) T. Tanaka, K. Fukuda, Y. Ebina, K. Takada and T. Sasaki: *Adv. Mater.* **16**, 872 (2004).
- 39) M. Muramatsu, K. Akatsuka, Y. Ebina, K. Z. Wang, T. Sasaki, T. Ishida, K. Miyake and M. Haga: *Langmuir* **21**, 6590 (2005).
- 40) K. Akatsuka, M. Haga, Y. Ebina, M. Osada, K. Fukuda and T. Sasaki: *ACS Nano* **3**, 1097 (2009).
- 41) X. Xu, K. Takada, K. Fukuda, T. Ohnishi, K. Akatsuka, M. Osada, B. T. Hang, K. Kumagai, T. Sekiguchi and T. Sasaki: *Energy Environ. Sci.* **4**, 3509 (2011).
- 42) Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara and H. Koinuma: *Science* **291**, 854 (2001).
- 43) M. Osada, T. Sasaki, K. Ono, Y. Kotani, S. Ueda and K. Kobayashi: *ACS Nano* **5**, 6871 (2011).

プロフィール

長田 実 Minoru OSADA

(物)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

International Center for Materials Nanoarchitectonics

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

e-mail: osada.minoru@nims.go.jp

最終学歴: 1998 年東京工業大学大学院総合理工学研究科博士課程修了

専門分野: 材料科学, 固体物理

現在の研究テーマ: ナノシートの物性開拓

佐々木高義 Takayoshi SASAKI

(物)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

International Center for Materials Nanoarchitectonics

〒305-0044 茨城県つくば市並木 1-1

1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 305-0044, Japan

e-mail: sasaki.takayoshi@nims.go.jp

最終学歴: 1980 年東京大学大学院理学系研究科修士課程修了

専門分野: 材料科学, 固体化学

現在の研究テーマ: 無機ナノシート