

整理番号	2023-J-071	報告者氏名	野澤 純
------	------------	-------	------

研究課題名

高効率熱電材料のための2元系ナノ粒子構造による新規フォノンニック結晶

<代表研究者> 機関名： 職名： 氏名：

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究の最終的な目的は、環境負荷が低く豊富な材料であるシリコンをフォノンの制御により断熱性を高めた高効率の熱電材料へ変換するための要素技術を開発することである。高い電気特性を有し低い熱伝導率（高い断熱性）を備えた材料が高効率の熱電材料となる。断熱性はその材料の物性値であるが、微細加工によって制御する事ができる。安全で豊富な資源であるシリコンなどを高い特性を備えた熱電材料に変換できれば、熱電材料の社会実装を大きく促進することができる。フォノンニック結晶はフォノンの散乱や干渉を利用することで高いレベルの断熱性能を実現できる材料である。従って、シリコンに微細加工を施しフォノンニック結晶とすることで高い断熱性を有する高効率の熱電材料へ変換できると考えた。本研究では、コロイド粒子の規則構造体であるコロイド結晶を用い、異なる2種類のサイズの空孔が規則配列した材料の作製のために必要な粒子集積化技術を開発する。

サブミクロンスケールの粒子からなるコロイド結晶育成において、単一の粒子からなるコロイド結晶はその育成が容易であるのに対し、異なる2種類の粒子径からなる2元系コロイド結晶は育成が困難である。従って、高品質で大型な結晶の育成、さらには構造や組織制御なども容易ではない。本研究では第一に、結晶成長プロセスをその場観察し、結晶の成長メカニズムを明らかにすることで、メカニズムに基づいた目的に応じた結晶成長制御に応用しようと考えた。結晶成長において重要な要素となるパラメータとして、組成、成長速度、結合エネルギーがあり、コロイド結晶成長においては、粒子種の濃度比、粒子の体積分率、粒子間相互作用がそれぞれ該当し、これらの値を変化させ結晶成長プロセスがどのように変化するか取り組んだ (Crystal Growth and Design, 35 (2025) 7309)。本研究では、申請者独自の手法である異種結晶基板へのエピタキシャル成長を用いているため、基板結晶の粒子サイズも重要な要素となる。結晶の大型化や組織制御に重要な核形成挙動について精力的に研究を行い、多形転移が核形成中に重要な役割を果たすことを明らかにした (Communications Physics, 8 (2025) 134)。組成と核形成頻度、または結晶化経路の関係に着目した研究も遂行した。さらに、等方的な球状粒子の単一粒子系において、最密充填構造以外の構造を自己組織化により育成する手法を見出した (Colloid and Interface Science Communications, 64, (2025) 100815)。本成果もコロイド結晶を利用したフォノンニック結晶応用へ貢献するものである。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

1. 「2元系コロイドヘテロエピタキシャル成長における多段階核形成」, 第54回結晶成長学会国内会議, 2025年11月.
2. 「Mechanistic Insights and Controlled Growth of Colloidal Crystals」, International Conference on Sustainable Technologies for Energy, Environment, and Health, 2025年9月.
3. 「コロイドヘテロエピタキシャル成長における多段階核形成プロセス」, 第53回結晶成長学会国内会議, 2024年11月.
4. 「コロイドヘテロエピタキシャル成長における多形転移と結晶成長プロセス」, 日本結晶成長学会 基礎・評価分科会およびバイオ有機マテリアル分科会, 2024年1月
5. 「コロイドヘテロエピタキシャル成長における多形転移と結晶成長」, 第52回結晶成長学会国内会議, 2023年12月.

誌上発表

1. Multistep crystallization of the heteroepitaxially grown binary colloidal crystals, *Crystal Growth and Design*, 35 (2025) 7309.
2. Polymorphic transitions during nonclassical nucleation and growth in the colloidal heteroepitaxy, *Communications Physics*, 8 (2025) 134.
3. Multi-layer kagome lattices assembled with isotropic spherical colloids via heteroepitaxial growth, *Colloid and Interface Science Communications*, 64 (2025) 100815.
4. ヘテロエピタキシーによるコロイド結晶成長, *日本物理学会誌*, 2024年79巻6号 p. 280-285.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

本研究の最終な目的は、地球上に豊富に存在する環境負荷の低いシリコンを活用し、フォノンの制御を通じて断熱性を大幅に向上させ高効率の熱電材料へと変換するための要素技術を開発することである。安全で豊富な資源であるシリコンを、優れた特性を有する熱電材料に変換することができれば、熱電材料の社会実装が大幅に促進される。高い電気特性を有し、低い熱伝導率、すなわち高い断熱性を備えた材料が高効率の熱電材料として機能する。断熱性は材料の物性値であるが微細加工技術を用いることで制御が可能となる。フォノンニック結晶は、フォノンの散乱や干渉を利用し高いレベルの断熱性能を実現できる材料である。従って、シリコンに微細加工を施しフォノンニック結晶とすることで、高い断熱性を有する高効率の熱電材料へと変換することができる。規則的に数 10 nm スケールの空孔を配列させるとフォノンの干渉により高い断熱性能が発揮されることが分かっている。シミュレーションによると、2種類の空隙サイズを利用したフォノンニック結晶はさらに高い断熱特性が期待できることが分かっている。本研究の目的は、コロイド結晶を利用し異なる 2 種類のサイズの空孔が規則正しく配列した材料を作製するために必要な粒子集積化技術を開発することである。サブミクロンスケールの粒子からなるコロイド結晶育成は、単一の粒子からなるコロイド結晶の育成が比較的容易である一方、異なる 2 種類の粒子径からなる 2 元系コロイド結晶の育成は難易度が高く、高品質で大型な結晶の育成や、さらには結晶の構造や組織の制御は容易ではない。本研究ではまず、結晶成長プロセスをその場で観察し、結晶の成長メカニズムを明らかにすることに重点を置いて実験を遂行した。

我々は新規コロイド結晶育成法であるヘテロエピタキシャル法を開発しており (J. Colloid Interf. Science 2020), 本研究にも適用した。本手法は、大型の結晶育成や構造制御に適しており、2 元系コロイド結晶の育成に適用する。

コロイド系はその粒径サイズから光学顕微鏡により結晶化プロセスを一粒子の分解能で観察できる特長を持っている。その場観察によって結晶化挙動を明らかにした。ここで、結晶成長において重要な要素となるパラメータとしては、溶液組成、成長速度、結合エネルギーが挙げられる。コロイド結晶成長においては、粒子種の濃度比、粒子の体積分率、粒子間相互作用がこれらに該当し、パラメータを変化させることで、結晶成長プロセスが変化する。本研究では、異種結晶基板上へのエピタキシャル成長を採用しており、特に基板と成長させる結晶の粒子サイズの違いが重要な要素となる。粒子間相互作用は添加する高分子濃度によって調整する。はじめに、結晶の大型化や組織制御において重要な核形成挙動について述べる。

2 元系コロイド結晶の核形成は、安定相が直接形成せずに、準安定相を経由した多段階核形成の経路を取ることが見出された (Crystal Growth and Design 35 (2025) 7309)。

図 1 に、700 nm と 500 nm の粒径粒子からなる 2 元系コロイド溶液から、700 nm のサイズからなる基板結晶上に 2 元系結晶が成長している様子を示した。700 nm のサイズの大径粒子のみを画像解析で検出し位置を赤色で示している。ここで、2 元系コロイド結晶は、700 nm の粒子に 6 個の 500 nm の粒子が配位した構造を有しており、大粒子の粒子間距離から 2 元系結晶とクラ

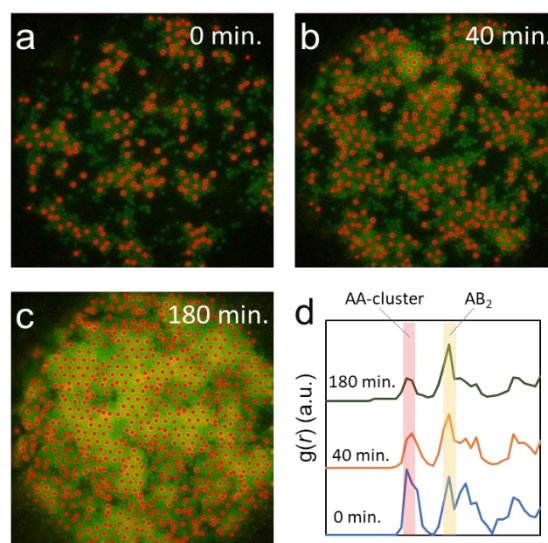


図 1. ヘテロエピタシーによる 2 元系コロイド結晶の成長プロセス。基板結晶は 700 nm に対し、大径粒子 700nm と小径粒子 500nm の混合溶液を滴下。大径粒子 700 nm の粒子のみを画像解析で検出し赤色で表示 (a-c)。時間経過に対する大径粒子の動径分布関数 (d)。

スターの判別ができる。図1dには動径分布関数の時間変化を示す。ランダム相 (AA-cluster) の割合が時間の経過とともに減少し、代わりに結晶相である AB_2 の割合が増加してくる。結晶化の様子をさら詳しく一粒子観察すると、はじめにランダムな構造が核形成し成長、その後、ランダム相の中から2元系結晶が核形成することが明らかとなった。各形成や成長速度のカイネティクスは組成 (大径粒子と小径粒子の比) によって変化する。大径粒子はランダム相および2元系結晶の核形成を促進するが、2元系結晶の成長は阻害されることが見出された。これらは2元系結晶育成における組織制御において重要な知見となる。

上述のような準安定相を経由した核形成がヘテロエピタキシャル成長ではよく見られるが、多形転移を介した同様の核形成挙動が観察された (Communications Physics, 8 (2025) 134)。単一の粒子を用いたヘテロエピタキシャル成長において、形状の異なる2種類の結晶が同時に生成することが観察され、粒子間距離、基板への配向などの違いから、これらは同じ粒子からなるが構造の異なる相と認められた。その後の実験により溶解度が異なることが明らかとなり、これら2相は多形の関係にあることが分かった。一般に単一粒子からなる等方的形状の球状コロイド系では、FCC や BCC などの多形が存在することが知られていたが、それ以外の多形の存在が認められた。異種結晶基板を利用する手法は従来知られていない相の出現を可能とし、準安定相が複数あるような複雑な現実な系のモデルとして用いることができる。

基板と同じ方位を持つ3次元島状の形態を α 相、30度の角度を有し膜状の形態を β 相とした (図2a)。この多形間の多形転移 (PT) が、核形成、成長、そして溶解の過程で生じることを明らかにし、それらが2つの固相転移と1つの溶液媒介転移の3種類に分類できることを明らかとした。また、核形成過程においてはバルクの熱力学的安定性ではなく、準安定クラスターの安定性がPTを支配し、一方で成長過程では多形のサイズが重要な役割を果たすことが明らかとなった。最終的にはこれらPTの生起確率が結晶化経路と最終的な結晶構造を決定する。以下に、各プロセスにおける詳細を述べる。

結晶化プロセスは核形成、結晶成長、溶解に分けられ、それぞれに多形転移が関与し、最終的な多形の選択に重要な役割を果たしている。核形成においては、核形成に達するより小さなクラスターサイズにおいて多形転移が生じることが確認された (図2b)。したがって、クラスターがそのまま成長し核形成する場合と、多形転移によって他方の多形に相転移しその多形が核形成する場合がある。どちらの多形が成長するかはクラスターの安定性に依っており、多形転移の起きる確率が支配される。核形成に続く結晶成長プロセスにおいて、結晶多形が共存している場合はより安定な多形に多形転移する (図2c)。結晶成長に伴い溶液中から溶質が消費され、どちらかの結晶多形の溶解度以下にまで溶質濃度が低下すると、その多形は溶解するのに対し、もう一方の多形は成長を継続することになる。溶液を媒介する機構と、固相転移に類似の機構がある。この多形転移が起きるかどうかは、

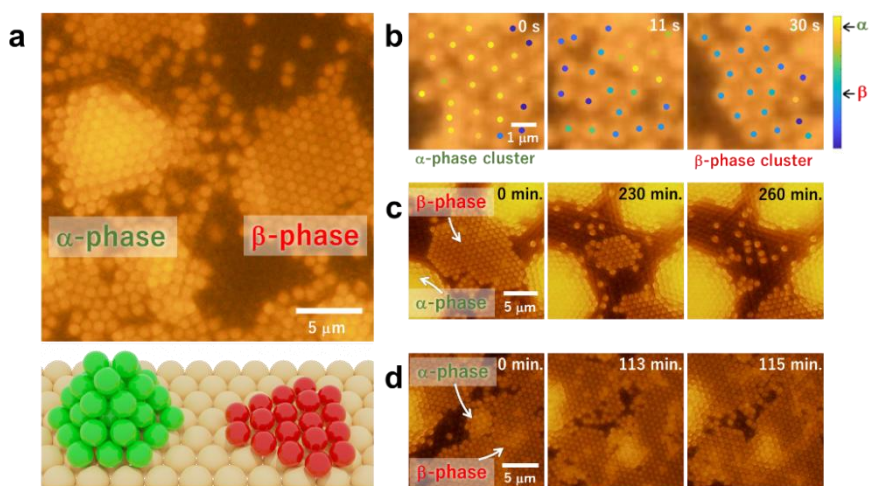


図2. (a) ヘテロエピタキシャル成長により得られた結晶多形の顕微鏡像および模式図 (a相: 緑色, b相: 赤色)。粒径 860 nm のポリスチレン粒子をエピタキシャル相、1300 nm を基板結晶に使用。 (b) 核形成における多形転移のスナップショット。 (c) 結晶成長中に起きる溶液を媒介して発生する b 相から a 相への多形転移のスナップショット。 (d) 結晶成長中に起きる固体の a 相から固体の b 相への多形転移のスナップショット。

その時の結晶多形のサイズが重要な要素となり、特に 3 次元的に強固な構造を有する α 相においては結晶サイズが非常に小さい場合のみ、この種の多形転移が引き起こされる (図 2 d). 従って、状態図から示される熱力学的な安定性だけではなく、クラスターの安定性、その時の結晶サイズを決める成長速度が、最終的に得られる結晶多形に影響を与えることを直接示す成果となった。

前述の多形転移を伴う核形成は、準安定の結晶多形である中間生成物を経由した典型的な非古典的結晶化挙動に該当する。近年盛んに研究がなされ理解が進みつつある非古典的結晶化挙動であるが、その殆どは核形成に関するものであった。本研究では、成長と溶解のプロセスにおいてもこの挙動が起きることを見出した。古典的な結晶化挙動の描像に従えば、溶質が直接結晶に取り込まれるか、あるいは脱離することで成長や溶解が進行する。本研究において、成長および溶解の過程で中間生成物を多形転移によって経由する機構を明らかにした。非古典的結晶化挙動は、様々な物質の結晶化プロセスにおいて普遍的に見られると考えられているが、この挙動の発現を支配する具体的な因子や機構については未解明の部分が多く残されている。本研究成果は、非古典的結晶化挙動の包括的な理解に向けて重要な貢献を果たすものと期待される。

最後に、本研究を通じて見出された、等方的な球状粒子の単一粒子系による非最密充填構造の育成法について報告する。通常、単一の球状粒子の系は最密充填構造が得られる。しかしながら、本研究で目的としているようなフォノンニック結晶をはじめとして、光学デバイスなど多様なコロイド結晶応用において、非最密充填構造が必要とされている。非最密充填構造を自己組織化で得ることは当該分野において大きな課題の一つである。球状粒子の場合、部分的に粒子間相互作用がことなるヤヌス粒子やパッチー粒子を用いると kagome 格子のような非最密充填構造が得られることが知られている。このような特殊な粒子を用いずに実験的に kagome 格子を得た例は無く、複雑な粒子間相互作用ポテンシャルが必要であることがシミュレーションによる研究から指摘されている。申請者独自のヘテロエピタキシャル成長において、適切な基板とエピタキシャル相の粒子の粒径を選択すると、多層の 3 次元的な kagome 格子の育成が可能である (図 3) (Colloid and Interface Science Communications, 64, (2025) 100815)。本成果もコロイド結晶を利用したフォノンニック結晶応用へ貢献するものであり、今後も継続して研究を行い非最密充填が得られるメカニズムを明らかにしていく予定である。

本研究では、新規フォノンニック結晶の創製に必要な 2 元系コロイド結晶の成長メカニズムの解明に焦点を当てて実験を行った。育成には申請者独自の手法であるヘテロエピタキシャル成長を利用した手法を用い、本手法が 2 元系コロイド結晶の形成に極めて有効であることを明らかにした。本手法はまた、競合する複数の準安定相の存在下で非古典的な結晶化挙動を解明するための優れたモデル系として機能し、多形転移が核形成および結晶成長の動的挙動に及ぼす具体的な影響を明確に示すことができた。さらに、2 元系コロイド結晶の育成において、核形成および成長のカイネティクスが初期溶液組成に依存することを示し、組織制御における重要な指針を得た。これらの成果は、原子・分子系における結晶成長プロセスとの対比を通じて非古典的結晶化の包括的理解を深化させるとともに、大型で高品質な結晶育成手法の確立に寄与するものである。今後は、本研究で得られた知見を基盤として、コロイド結晶を用いたフォノンニック結晶の創製へと展開していきたい。

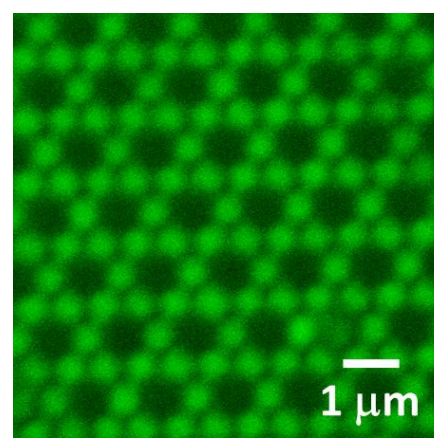


図 3. ヘテロエピタキシーによるカゴメ格子構造のコロイド結晶。