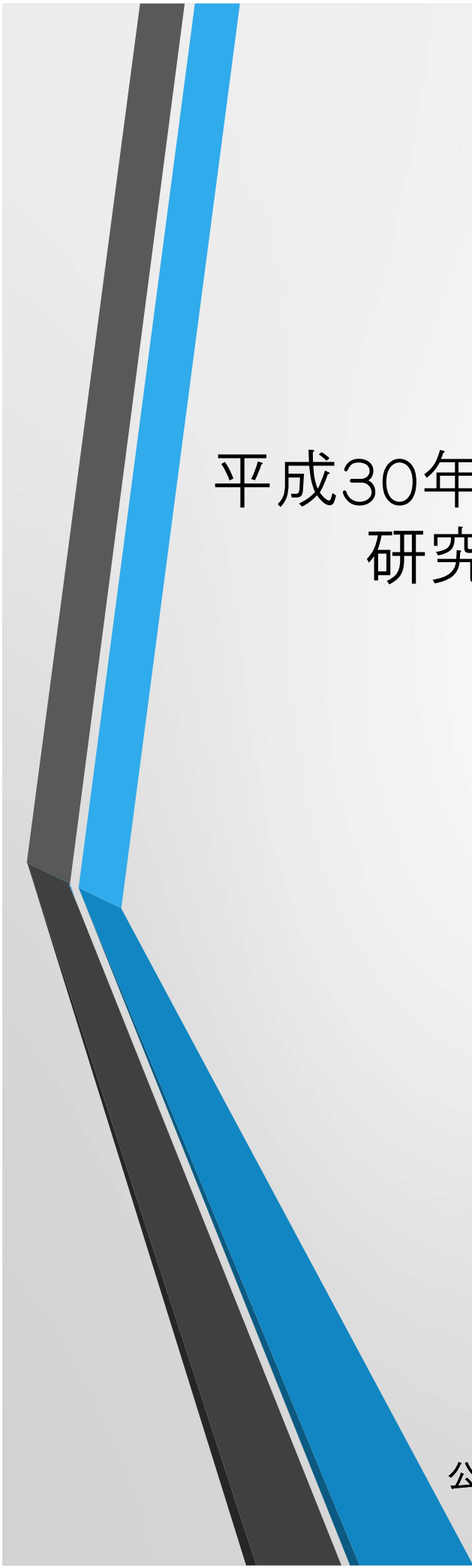


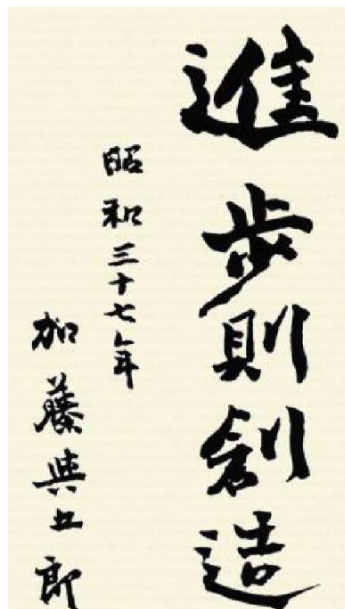


平成30年度加藤科学振興会 研究成果報告会資料

公益財団法人加藤科学振興会

加藤科学振興会の助成事業

加藤科学振興会の創立者であり、フェライトの発明者としても著名な、故加藤与五郎先生が、創造性に富み将来有望な学生にポケットマネーで奨学金を渡していましたが、昭和36年(1961年)からは奨励金交付を財団の事業として始めました。また、平成4年(1992年)からは、電気化学、材料科学の分野で、独創的な研究をする遂行する意欲を持つ若手研究者に対して研究助成金の交付事業を開始しました。



■ 加藤与五郎先生の略歴

1872年7月2日 愛知県生まれ
1893年 同志社ハリス理化学校に入学
1896年 仙台私立東北学院の教師となる
1900年 京都帝国大学理学部化学科に入学
1903年 渡米、MITのノイス教授の助手となる
1906年 東京高等工業学校教授に任命される
1929年 新制東京工業大学創立に伴い同大学教授に任命される
1930年 武井武とともに、フェライトの学会発表と、特許申請
1939年 本人の寄付により東京工業大学に資源科学研究所創立
1942年 財団法人加藤科学振興会を創立し、初代理事長となる
1944年 同志社工業専門学校教授に任命される
1952年 藍綬褒章を受章
1957年 文化功労者の顕彰を受ける
1960年 長野県軽井沢町に創造科学教育研究所を設立
1964年 勲二等旭日重光章を受章
1967年8月13日 脳軟化症のため永眠 享年95才

目 次

座長 選考委員・東京工業大学名誉教授 阿 部 正 紀
座長 選考委員・早稲田大学教授 本 間 敬 之

			ページ
① 「鉄系強磁性半導体を用いた半導体スピン機能デバイスの創製」			
東京工業大学理工学研究科 電子理工学専攻	准教授	ファム ナム ハイ	1
② 「マルチバンドギャップ半導体を用いた中間バンド型太陽電池の開発」			
佐賀大学大学院工学系研究科電気電子工学専攻	教 授	田 中 徹	3
③ 「溶媒和イオン液体を用いた安全性に優れるナトリウム二次電池の開発」			
横浜国立大学大学院工学研究院 機能の創生部門	准教授	獨 古 薫	5
④ 「変調した組成相境界におけるリラクサー薄膜のヘテロナノ組織と分極回転の解明」			
東北大学金属材料研究所不定比化合物材料学研究部門	准教授	木 口 賢 紀	7
⑤ 「単分子接合の先端計測法の開発およびその機能探索」			
東京工業大学理学院 化学系	教 授	木 口 学	9
⑥ 「重い典型元素酸化物における電荷・スピン輸送現象の探索」			
東北大学金属材料研究所低温物理学研究部門	講 師	藤 原 宏 平	11
⑦ 「リン系イオン液体を電解質とする次世代型金属－空気二次電池の創出」			
奈良工業高等専門学校物質化学工学科	准教授	山 田 裕 久	13
⑧ 「新型有機光伝導体単結晶という新材料と新発想に基づく革新的太陽電池開発」			
愛媛大学大学院理工学研究科 環境機能科学専攻	教 授	内 藤 俊 雄	15
⑨ 「新規溶液プロセスによる固体酸化物燃料電池材料の低温形成」			
東京工業大学物質理工学院 材料系	准教授	松 下 伸 広	17
⑩ 「カーボンナノチューブ微小電極アレイを用いたヒトiPS細胞由来ニューロンの創薬応用への展開」			
東北工業大学大学院工学研究科電子工学専攻	准教授	鈴 木 郁 郎	19
⑪ 「高効率フレキシブル太陽電池の基層となる狭バンドギャップ材料薄膜の開発」			
筑波大学数理物質系	助教	都 甲 薫	21
⑫ 「非磁性金属メタマテリアルを用いた新規光スピン機能の開拓」			
東北大学大学院理学研究科物理学専攻	准教授	松 原 正 和	23

鉄系強磁性半導体を用いた半導体スピン機能デバイスの創製

東京工業大学 ファム ナム ハイ

結果概要

本研究では、鉄系強磁性半導体材料を利用した半導体スピン機能デバイスとしてスピンドायオード、スピンバイポーラトランジスタ、スピン電界効果トランジスタなど、半導体スピンデバイスの実証を行った。そのために、まず本研究は(In,Fe)Asを初め、従来の強磁性半導体の問題点を解決できる様々な鉄系強磁性半導体を開発した。これらの強磁性半導体を用いて、実際にスピンドायオード構造やスピントランジスタ構造を作製し、そのスピン依存伝導特性を評価した。(In,Fe)As/(Ga,Fe)Sbのスピンドायオード構造では、600%に及ぶ超巨大なスピンバルブ効果を観測した。また、江崎ダイオード構造においてトンネル分光法を用いて、(In,Fe)Asのバンドスピン分裂の直接観察に成功した。(In,Fe)As量子井戸のチャンネルを有した電界効果トランジスタを作製し、電界効果を用いた波動関数制御による強磁性の変調に成功した。

さらに、**本研究に関する学術論文**

Phys. Rev. B 92, 144403 (2015); **Phys. Rev. B** 92, 161201(R) (2015); **Appl. Phys. Lett.** 107, 232405 (2015); **Phys. Rev. B** 93, 035203 (2016); **Appl. Phys. Lett.** 108, 192401 (2016); **Nature Commun.** 7, 13810 (2016); **Appl. Phys. Lett.** 112, 102402 (2018); **Appl. Phys. Lett.** 112, 122409 (2018), **J. Appl. Phys.** 123, 175102 (2018).

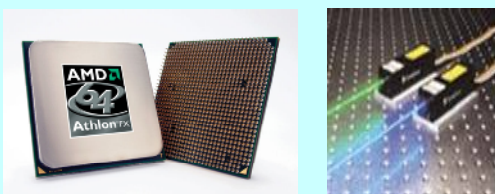
本研究に関する受賞

“室温強磁性半導体(GaFe)Sbおよび(InFe)Asの開拓”の業績対して、H28年度丸文研究奨励賞を受賞した。

半導体スピントロニクス：電子のスピン機能を応用した半導体技術

半導体材料

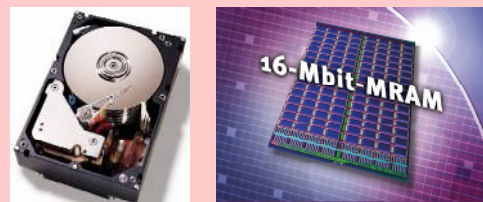
電荷の制御→エレクトロニクス



情報の処理 & 伝達

磁性体

スピン(磁化)の制御→磁気工学



情報の記録

強磁性半導体

- 半導体ベース不揮発性磁気メモリ / センサー
- 出力可変なスピントランジスタ: スピンFET, スピン MOSFET
- 再構成可能な論理回路、超低消費電力論理回路
- 半導体磁気光学デバイス(集積型光アイソレータ)
- 電子スピンを利用した量子計算機

強磁性半導体の開発史 (III-V + Mn/Fe)

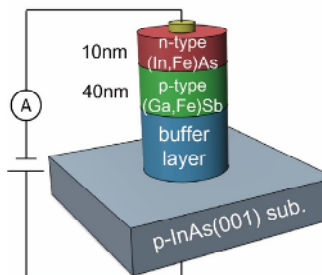
InMnAs	~7 K	(1991, IBM)	⊗ 低いキュリー温度 ⊗ p型しか存在しない
InMnAs	35 K	(1993, IBM)	
InMnAs	90 K	(2006, 東工大)	
GaMnAs	60 K	(1996, 東北大)	Mn系
GaMnAs	55 - 60 K	(1996-7, 東大)	
GaMnAs	110 K	(1998, Tohoku Univ.)	
GaMnAs	140-150 K	(2002, Nottingham, Pennsylvania)	
GaMnAs	173 K	(2004, Nottingham, 2007, 東大)	
GaMnAs	200 K	(2010, Chinese Academy Science)	

本研究が開発した鉄系強磁性半導体

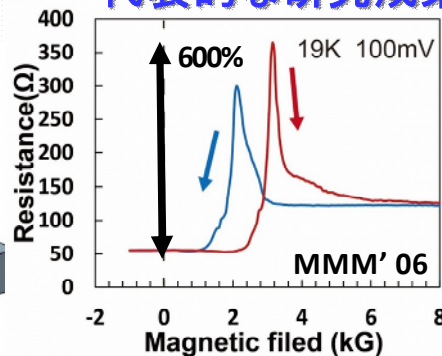
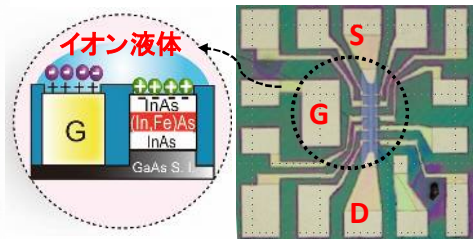
InFeAs	~70 K	(2012, 世界初n型強磁性半導体)	鉄系
GaFeSb	230 K	(2015, T_C の記録更新)	
GaFeSb	340 K	(2016, 世界初p型室温強磁性)	
AlFeSb	40 K	(2015, 絶縁性強磁性半導体)	
InFeSb	335 K	(2017, 世界初n型室温強磁性)	

⇒鉄系強磁性半導体を用いた半導体スピン機能デバイスの開発が可能に

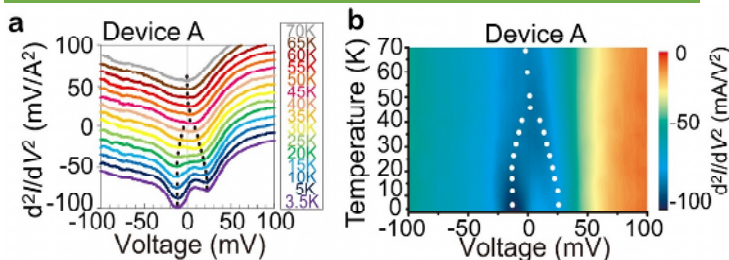
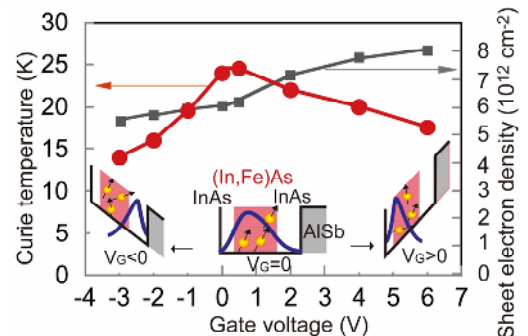
スピンダイオード



代表的な研究成果

強磁性量子井戸
スピントランジスタ

600%に及ぶ超巨大なスピバルブ効果

トンネル分光法によるバンドスピン分裂の
直接観測に成功 (Nature Commun. '06)電界効果を用いた波動関数制
御による強磁性変調 (PRB' 05)

マルチバンドギャップ半導体を用いた中間バンド型太陽電池の開発

佐賀大学 理工学部 電気電子工学科 田中 徹

結果概要

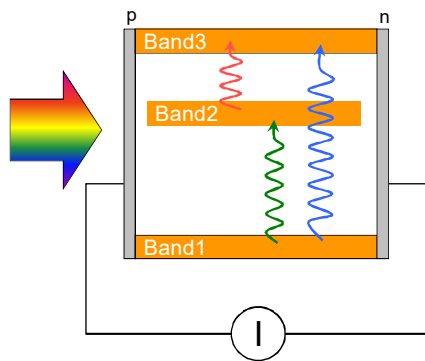
中間バンド型太陽電池は、元来のバンドギャップの中間に新たにバンドが存在する物質や構造を用いた太陽電池であり、中間バンドを介した電子遷移が生じることで、従来透過損失していた光を吸収することができるので、光電流を増加でき、太陽電池の高効率化が期待されている。この中間バンドを介した光吸収を増加させるためには、予め中間バンドの一部を電子で満たしておくことが必要である。

本研究では、マルチバンドギャップ半導体 $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x(\text{ZnTeO})$ を用いた中間バンド型太陽電池の特性向上を目的に、 ZnTeO に対するドナー不純物として Cl を添加することで中間バンドへの電子ドーピングを試みた。その結果、以下のことが明らかとなった。

- (1) Cl を系統的に添加した ZnTeO 薄膜を成長し、そのフォトルミネッセンス特性を評価した結果、添加した Cl がドナーとして作用している可能性が高いことが分かった。励起光強度依存性の測定結果より、ドナーの活性化エネルギーを見積もることができた。
- (2) Cl ドーピング ZnTeO を用いて中間バンド型太陽電池を試作し、その発電特性を評価した結果、 Cl ドーピングにより中間バンドを介した二段階光吸収による電流生成が増加することが分かった。

以上のことから、 Cl ドーピングは ZnTeO 中間バンド型太陽電池の特性向上に有用であることが分かった。

中間バンド太陽電池について



➤同一物質内に複数のバンドを有する材料を利用した太陽電池

→ 3つの光吸収過程により太陽光を幅広く吸収し、キャリア生成



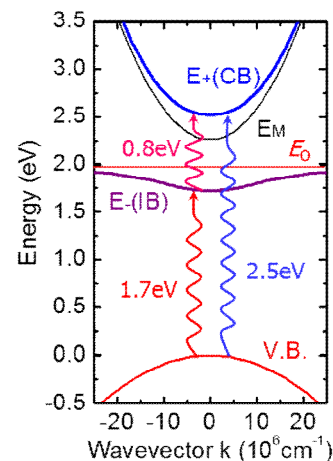
電圧を低下させることなく、電流を増加

➤pn接合は1つで良い

→ シンプルな太陽電池構造

高効率化が期待！

マルチバンドギャップ半導体 $\text{ZnTe}_{1-x}\text{O}_x$



二段階光吸収電流を増加させるためには...

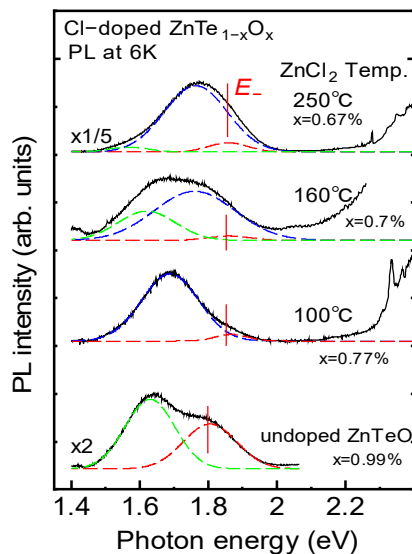
中間バンド(IB)を電子で半分程度満たした **half-filled** の状態とする必要がある

→ n型 ZnTeO 層の開発が必要不可欠



ドナーとして**塩素(Cl)**に注目

Cl-doped ZnTeO薄膜の低温フォトルミネッセンス



Cl-doped ZnTeO

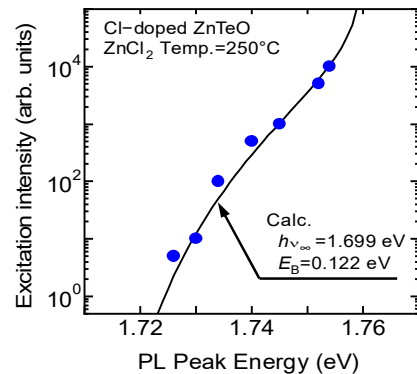
・ドナー・アクセプタ対発光(DAP)

他の2ピークはundopedと同様:

- E-価電子帯間のバンド間発光(NBE)
- 酸素に関連した欠陥準位 (E ~ 1.6 eV)

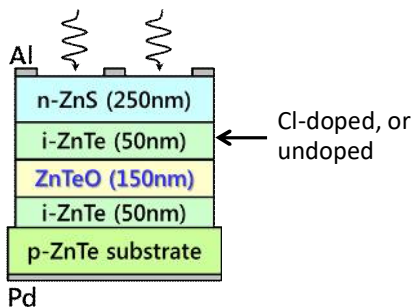
添加したClはドナーとして作用

ドナーまたはアクセプター
活性化エネルギー:
61 または 96 meV

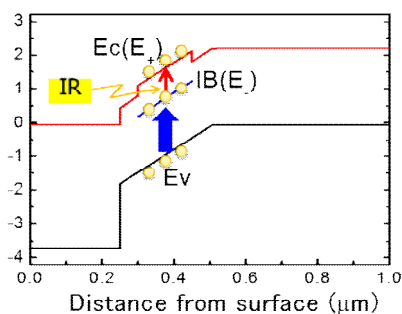


Cl-doped ZnTeO太陽電池の電流－電圧特性

試作した太陽電池構造

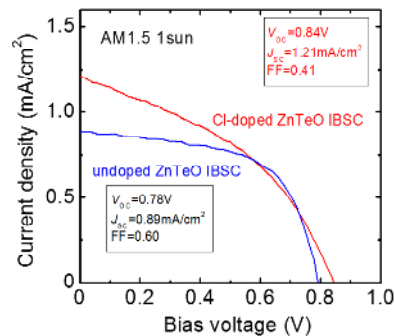


バンド図 (undopedの場合)



$$\Delta EQE = EQE_{IR-ON} - EQE_{IR-OFF}$$

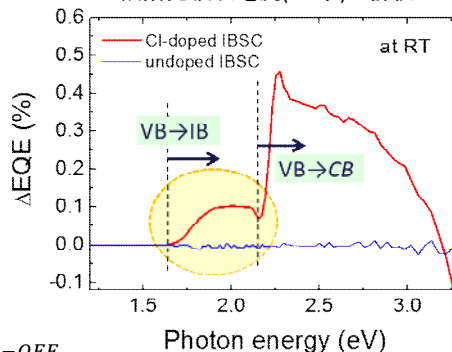
電流電圧特性(1sun照射下)



Cl-doped ZnTeO太陽電池:
開放電圧(V_{oc})と短絡電流(J_{sc})
の増加

V_{oc} と J_{sc} の積を比較
すると**49%**増加

2段階光吸収電流(ΔEQE)の評価



Clドーピング無しの太陽電池で
観測できなかった ΔEQE の増加
が、Clドーピングによって観測。

Clドーピングにより中間バンド
に電子を満たすことができた
と考えられる。

今後、さらに追究していく予定。

溶媒和イオン液体を用いた安全性に優れるナトリウム二次電池の開発

横浜国立大学 大学院工学研究院 獨古 薫

結果概要

- 熱安定性に優れる高出力ナトリウム系二次電池を実現するため、ペンタグライム(G5)とNa[TFSA] (TFSA: $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$) およびNa[FSA] (FSA: $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$) からなる錯体(溶媒和イオン液体)を調製し、これらの錯体とフッ素系溶媒(HFE)を混合することで、ナトリウム二次電池用の難燃性電解液を調製した。
- [Na(G5)][TFSA]/HFE電解液と比較して、[Na(G5)][FSA]/HFE電解液はイオン伝導率が高いことが分かった。また、これらの電解液中でNa金属の析出・溶解反応を解析した結果、[Na(G5)][TFSA]/HFE電解液では電解液の不可逆な還元分解反応を抑制することが困難であり、還元安定性に課題があることが分かった。
- [Na(G5)][FSA]/HFE電解液では、不可逆な還元分解反応は起きるものの、電極表面にNaFを含む被膜(SEI)が形成されることで、その後は不可逆な還元分解反応は比較的抑制されることが分かった。
- 電解液に[Na(G5)][FSA]/HFEを用いて、ナトリウムイオン二次電池用正極材料である $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ の充放電試験を行ったところ、安定した充放電挙動を確認した。クーロン効率も99%以上であり、電解液の分解などの副反応はほとんど起こらず、可逆に充放電反応が進行することを確認した。
- 電解液に[Na(G5)][FSA]/HFEを用いて、ナトリウムイオン二次電池用の負極材料ハードカーボンの安定した充放電挙動を確認した。

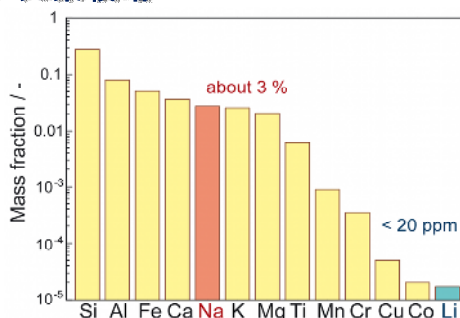
Li vs. Na

リチウムイオン二次電池

- 小型電子機器
- 大型用途への展開



✓ 元素戦略



独立行政法人 石油天然ガス・金属鉱物資源機構より

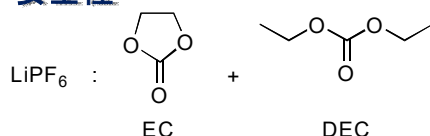
Li : 南アメリカや中国に偏在

→ 市場価格の問題

Na : 資源的に豊富

➡ **ナトリウム二次電池の研究の活発化**

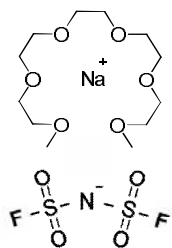
✓ 安全性



リチウムイオン二次電池に現在広く用いられている有機電解液は**可燃性・揮発性**

➡ **安全性に課題**

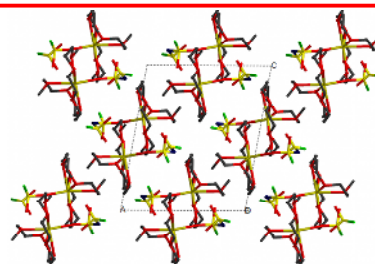
◎熱安定性に優れるNa二次電池用電解質：溶媒和イオン液体グライムーナトリウム塩錯体



[Na(G5)][FSA]



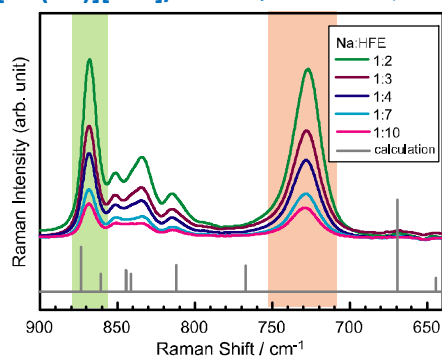
[Na(G5)][FSA]の配位構造



[Na(G5)][FSA]の結晶構造 (融点:41.3 °C)

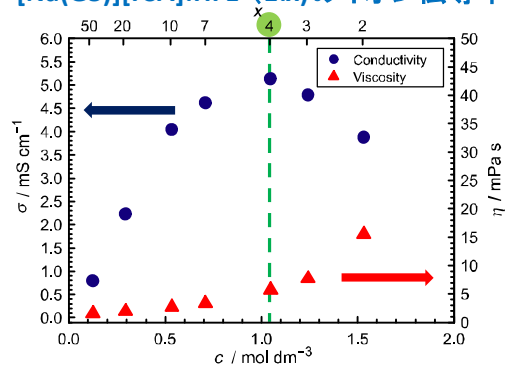
◎グライムーナトリウム塩錯体と不燃性溶媒HFE (CF₂HCF₂CH₂-O-CF₂CF₂H) の混合

[Na(G5)][FSA]/HFEのラマンスペクトル



HFEを混合後も錯カチオン[Na(G5)]⁺の構造は維持。

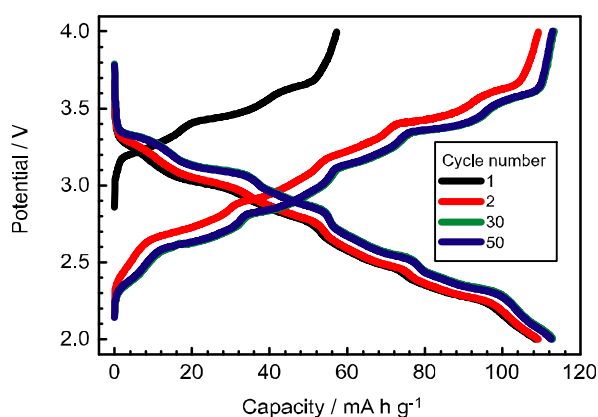
[Na(G5)][FSA]:HFE (1:x)のイオン伝導率



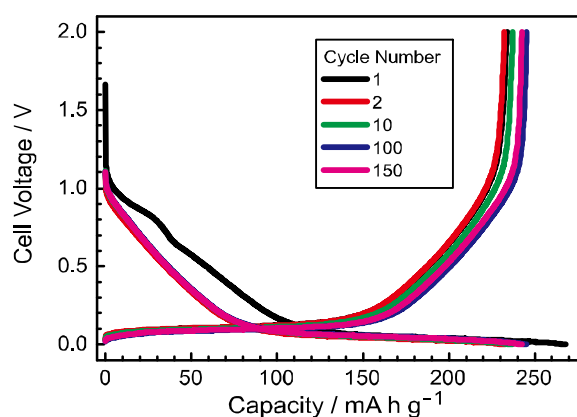
HFEを混合することでイオン伝導率向上

[Na(G5)][FSA]/HFEのNaイオン二次電池への適用

Naイオン二次電池用正極材料Na_{0.44}MnO₂



Naイオン二次電池用負極材料ハードカーボン



熱安定性に優れる[Na(G5)][FSA]/HFEを電解液に用いて、Naイオン二次電池の正極及び負極が安定に充電・放電可能であることを実証。

変調した組成相境界におけるリラクサー薄膜のヘテロナノ組織と分極回転の解明

東北大学金属材料研究所 木口 賢紀

結果概要

$\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT)エピタキシャル薄膜を作製して、その微細組織を原子-メゾスケールで調べた結果、薄膜化によってバルク結晶に見られる単斜晶相の階層的ドメイン構造が観察されず、またMPBを形成するPT組成に大きな変調を示す現象を見出した。擬立方晶(三方晶)相と正方晶相二相共存組織が形成され、広いPT組成範囲においてその割合が変化すること、特に、両相の割合が拮抗する組成をMPB組成と見なすことができることを明らかにした。しかし、このようなMPB組成の変化はバルク結晶では報告が無い。観察された擬立方晶と正方晶はいずれも基板の弾性的な拘束によって歪んでいる。(110)面内における自発分極の回転に基づくと、このような歪みは両相をそれぞれ M_B 型、 $M_A(M_C)$ 型の単斜晶相へ変化させることに相当する。つまり、エピタキシャル薄膜の状態では、弾性場の下で擬立方晶と正方晶に近い結晶構造を持った二相共存組織を形成する。これらの相の共存状態をコントロールする弾性場として、XRDおよびSTEMによる巨視的・微視的な歪みの計測から以下の二つの要因が存在することが明らかになった。一つは、薄膜基板間の熱的ミスマッチであり、薄膜が面内2軸引っ張り応力を受けた結果、面外方向に収縮した。この状態は $R[111]$ 方向から $M_B[112]$ 方向へ分極が回転することに対応する。一方、ミスフィット転位の周期配列が作り出す面内2軸圧縮歪みにより、基板界面近傍に正方晶的に歪んだ層、 $R[111]$ 方向から $M_A[221]$ 方向へ分極が回転が形成される。本来2相間の相安定性がフラストレートした組成域がストレスフリーなバルク状態におけるMPBと考えると、これらの相反する弾性場に起因する弾性エネルギーがPMN-PT自身の持つ化学的自由エネルギーのPT組成依存性に重畳されることにより、両者のバランスがPT高濃度側へシフトしたものと考えられる。本研究成果は、誘電体デバイスの材料設計において、バルク結晶での最適組成を薄膜に適用できないという重要な知見を提示する。

・研究目的・背景

本研究の背景

(1) $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$ (PMN-PT)固溶体リラクサー

バルク結晶ではPT30mol%付近の組成相境界で巨大誘電特性

(2) 組成相境界(MPB)で巨大誘電率発現 工業的利用価値

(3) バルク結晶における様々なMPB構造のモデル 実態は分かっていない

・2相共存モデル(R+T) Isupov, Sov. Phys. -Solid St. 12 (1970)

・中間相モデル(M) Noheda, Appl. Phys. 74 (1999) Ye, PRB, 64 (2001)

・Adaptive Phase モデル(R+T) Wang, APL, 89 (2006), JIN, PRB, 76 (2007)

・3相共存モデル(R+M+T) Zhang, Nat. Commun. 1-9 (2014)

本研究の目的

(1) PMNとPT端成分における特異構造

→ PMN-PT固溶体、特にMPB近傍の構造は?

(2) 薄膜では組成相境界が膜厚に依存

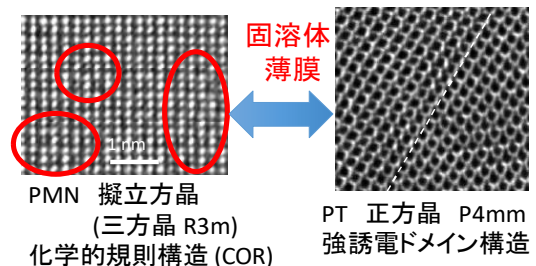
→ 誘電・圧電デバイス化への障害

(3) 薄膜とバルクの相違点: 基板による弾性的拘束

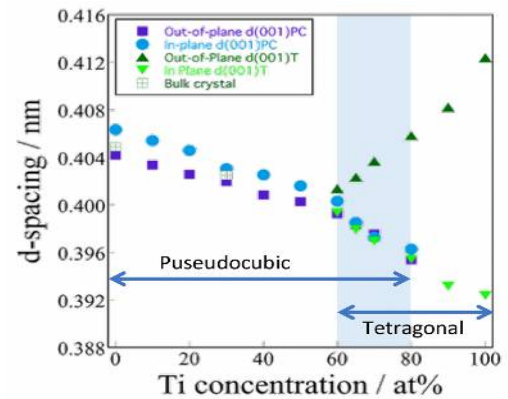
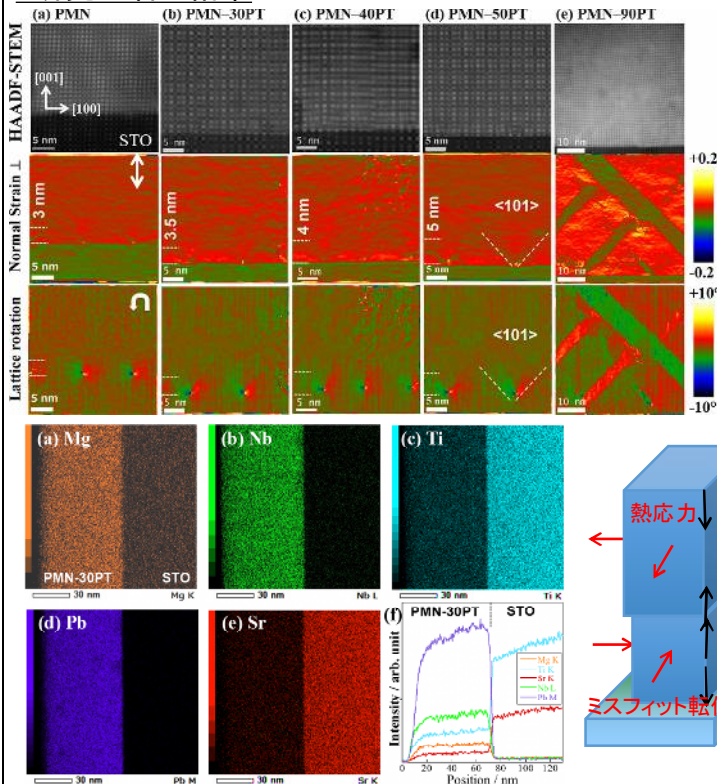
→ 単斜晶相との関係は?

組成相境界の支配因子を解明できないか?

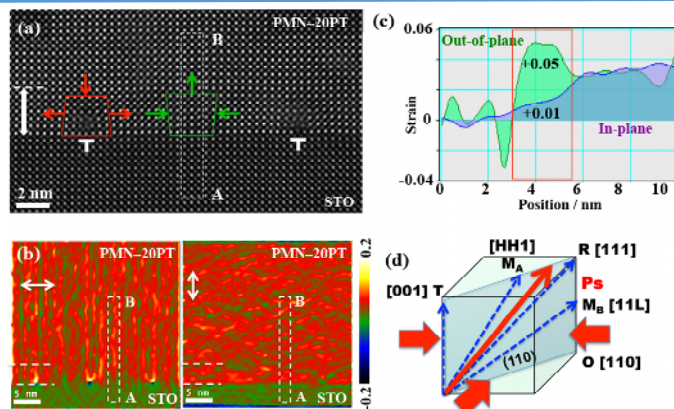
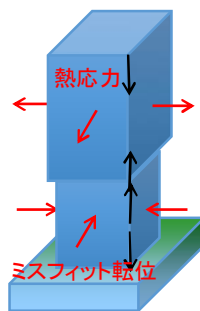
原子分解能観察と局所弾性場による解明



・研究内容と結果



- ・ヘテロナノ組織
化学的規則構造(COR)
バルクと同じ組成域で消失
TiによるMg/Nb配列秩序の消失
- ・組成相境界(MPB)のシフト
熱応力: 正方晶の成長の抑制
格子ミスマッチ: 正方晶の層状成長
2相の安定性に影響
→ 高PT組成側へのMPBのシフト
- ・MPBを利用した強誘電体薄膜における
局所弾性場の重要性



- ・熱応力: 正方晶の成長の抑制
格子ミスマッチ: 正方晶の層状成長
2相の安定性に影響
ミスフィット転位: 局所弾性場の発生源
熱応力とのバランス
→ 高PT組成側へのMPBのシフト
→ 弾性場による分極回転

・この研究の成果の応用展開。今後の課題

・PMN-PTエピタキシャル薄膜:

バルク結晶に見られる階層的単斜晶ドメイン構造とは異なる微細組織

- MPB組成を弾性場の印加で単斜晶の体積分率・構造を制御できる可能性
歪み制御による巨大誘電・圧電特性の発現

・実用材では複数のMPB組成が共存する多成分系

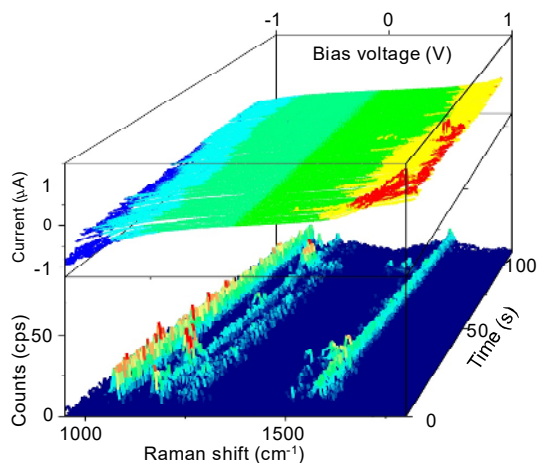
- 実用組成に近い系におけるMPB組織設計

単分子接合の先端計測法の開発およびその機能探索

東京工業大学理学院化学系 木口 学

結果概要

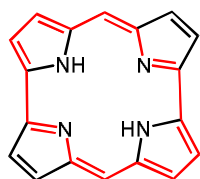
- SERSとI-Vの同時計測により、単分子接合の構造を決定する手法を開発した。
- これまで分離出来なかった分子の吸着サイトの变化を検出できるようになった。
- 開発した計測法等を用い、単原子・単分子接合に特徴的な機能を発現できた。



本研究成果のまとめ

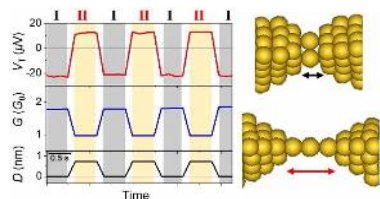
新機能探索

電気化学スイッチ



Fujii, *Nat. Comm.* 2017

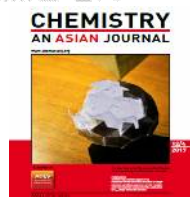
両極性の電池



Aiba, *Sci. Rep.* 2017

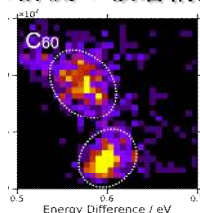
新計測法開発

熱起電力+IV：電子状態



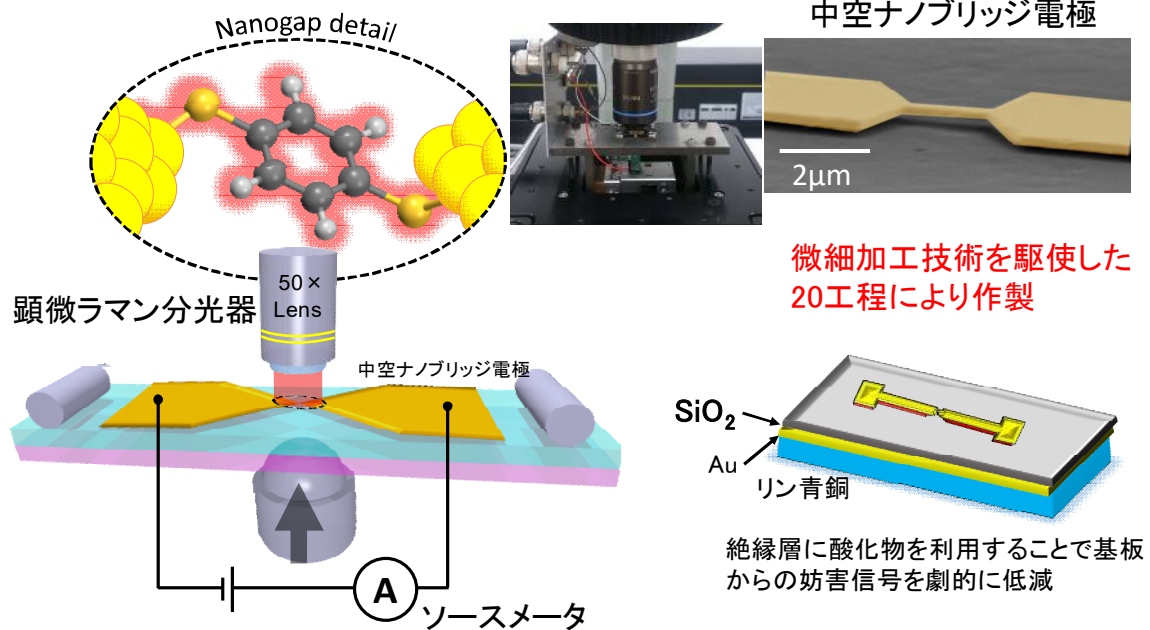
Komoto, *Chem. Asian. J* 2017

I-V計測：吸着構造



Isshiki *J. Am. Chem. Soc.*, 2018.

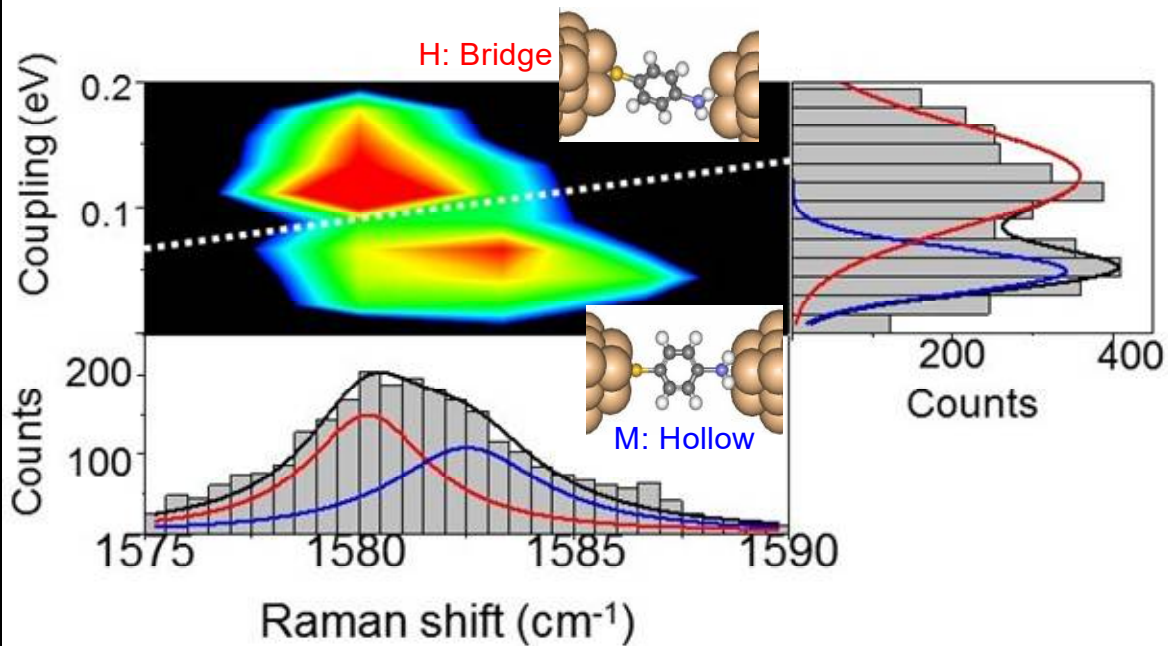
SERSと伝導特性の同時計測装置の開発



単分子接合:

分子存在下ナノブリッジを破断し、形成したギャップに分子を架橋させて作製

SERSと電気特性の同時計測に基づくサイト分離



SERSとIVの組み合わせた、分子の吸着サイトの決定手法を開発

重い典型元素酸化物における電荷・スピン輸送現象の探索

東北大学金属材料研究所 藤原 宏平

結果概要

原子番号の大きいSnやPbから成る酸化物では、電子有効質量の小さい伝導帯やスピン軌道相互作用に由来する機能物性の発現が期待できる。本研究では、ペロブスカイト型酸化物半導体BaSnO₃と半金属BaPbO₃の混晶化およびLiNbO₃型極性酸化物ZnSnO₃に着目し、電界物性制御と電界効果素子応用に向けた薄膜作製と物性評価に取り組んだ。

① BaPbO₃およびBaSn_{1-x}Pb_xO₃の薄膜作製と電気伝導特性評価

パルスレーザー堆積法を用いて、BaSn_{1-x}Pb_xO₃薄膜をSrTiO₃(001)基板上に作製した。Pb組成xの増加に伴う格子定数の線形増加から、単相BaSn_{1-x}Pb_xO₃薄膜の形成を確認した。イオン液体を用いた電気二重層トランジスタ構造を作製し、ゲート電圧印加によるチャネル伝導度の変調を試みた。

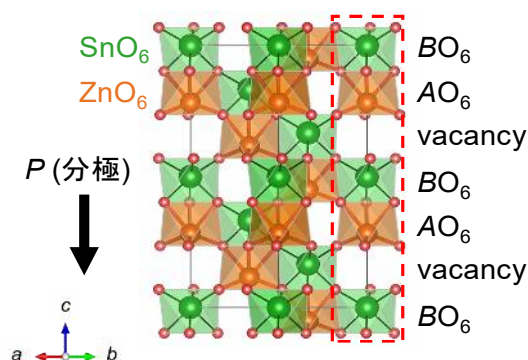
② LiNbO₃型ZnSnO₃の薄膜合成と電界効果トランジスタの開発

分子線エピタキシー法により、高圧相であるLiNbO₃型ZnSnO₃をLiNbO₃(0001)基板上に薄膜安定化できることを見出した。LiNbO₃型ZnSnO₃をチャネル層とする電界効果トランジスタを作製し、当該物質が高い電界効果移動度($\mu_{FE} = 45 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)を室温で示すことを初めて明らかにした。さらに、素子特性の基板分極状態依存性から、薄膜の自発分極と界面伝導の相関を示唆する結果を得た。

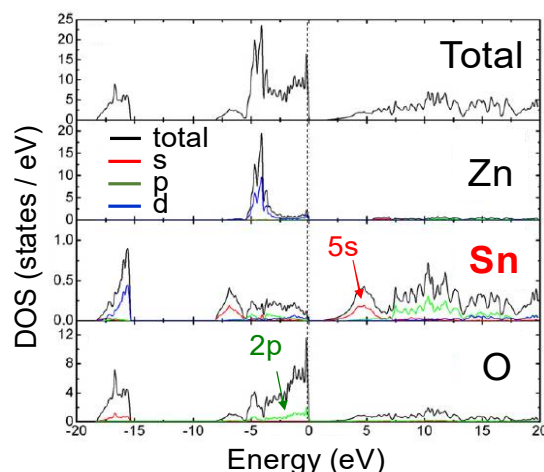
本発表では②において、ZnSnO₃が透明トランジスタ用チャネルとして優れた特性を有することを見出した結果について報告する。

LiNbO₃型ZnSnO₃

空間反転対称性の破れた極性構造



Y. Inaguma *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 6704 (2008).



H. Wang *et al.*, *Solid State Comm.* **149**, 1849 (2009).

構造由来の自発分極
($n-1$)d¹⁰ns⁰系強誘電体

+

Snの5s伝導帯
 $m^* = 0.32m_0$

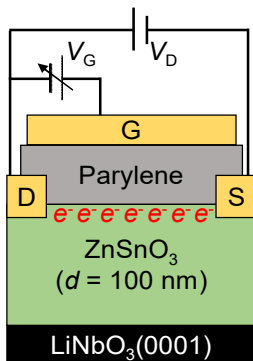
研究目的

ZnSnO₃の薄膜合成

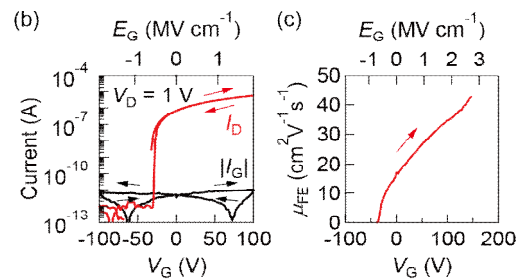
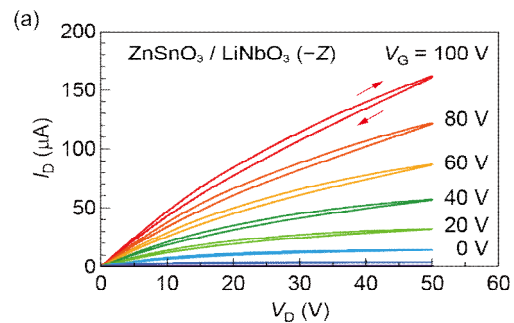
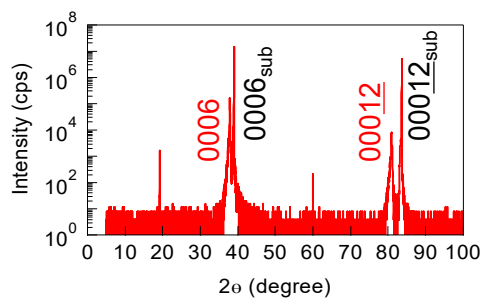
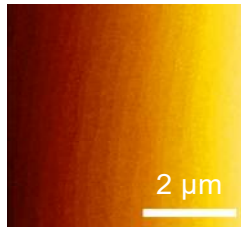
電界効果による伝導誘起・制御

強誘電性と電気伝導性の相関を検証可能な物質

薄膜安定化したZnSnO₃を用いた電界効果トランジスタ



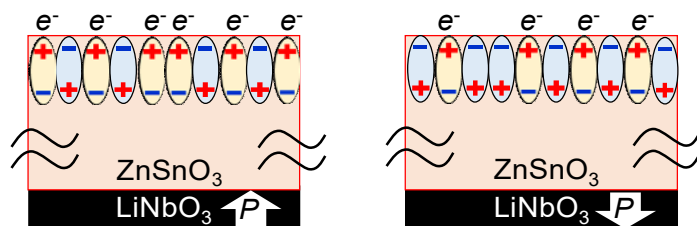
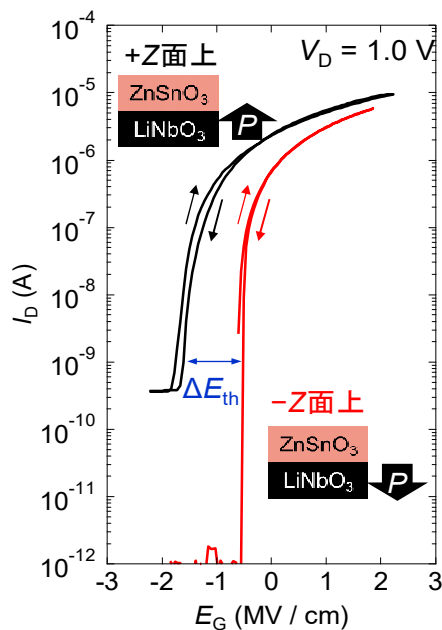
$W = 100 \mu\text{m}$, $L = 250 \mu\text{m}$
G(Gate), D(Drain), S(Source)



室温電界効果移動度

$$\mu_{FE} = 45 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$$

トランジスタ特性のLiNbO₃基板分極依存性



ZnSnO₃薄膜の自発分極が表面伝導に影響を与えていることを示唆する結果

極性構造とSn 5s伝導バンドを併せ持つZnSnO₃

課題: 分極反転の観測、関連物質の探索、ヘテロ構造化

応用展開の可能性

- ・希少元素を含まない透明エレクトロニクス用材料
- ・透明導電膜、不揮発性メモリ素子

H. Minato, K. Fujiwara, and A. Tsukazaki, *AIP Advances*, in press.
High-mobility field-effect transistor based on crystalline ZnSnO₃ thin films

リン系イオン液体を電解質とする次世代型金属-空気二次電池の創出

独立行政法人 高等専門学校機構 奈良工業高等専門学校 山田裕久

結果概要

本申請課題の目的は、4級ホスホニウムカチオンを主体とする低粘度型イオン液体を電解質とした新規な次世代型金属-空気二次電池を開発することにある。

リン系イオン液体を金属-空気二次電池用電解液として用いた場合、正極と負極の両極で進行する電池反応や電解液へのLi金属イオンの溶解度とその安定性についての知見は非常に少ない。一方で、リン系イオン液体は、リチウムイオン二次電池(LIB)において活発に研究されているアンモニウム系イオン液体と比較して粘度が低いため、高いイオン伝導度が期待できる。また、広い電位窓を持ち、高い熱的安定性を示すため難燃性かつ難揮発性を有する。そこで、本研究では①金属-空気二次電池用リン系イオン液体電解液の高性能化、②正極反応におけるORR解析と高活性正極の開発を重点課題として取り組んだ。以下にそれぞれについて要約する。

①では金属-空気二次電池、特に難燃かつ難揮発性の電解液を用いることで金属-空気二次電池の性能を高くするだけでなく、安全性を飛躍的に向上させることを目標とする。そこで、負極構造が同様のLIBについて本電解質を用いて電池セル性能を評価した。

②では正極で進行するORRについて最適な材料・触媒を設計する。正極では電極材料表面上で被膜が形成するが、本研究では正極反応の基礎物性を得るために、酸素の溶解度や拡散係数、および活性化エネルギーについても実測し、リン系イオン液体の最適組成について検討を進めた。

研究目的・背景 ～リチウム空気二次電池へ着目～

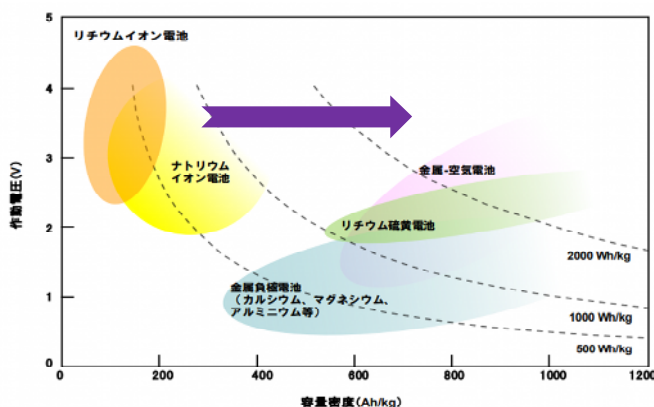
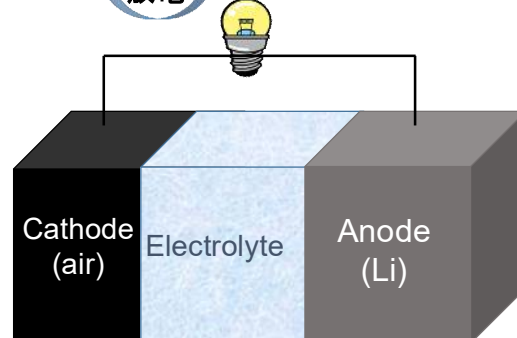


Fig. 1 Relation between operating voltage and capacity density of various batteries

リチウム-空気二次電池
負極活物質: Li
正極活物質: O₂
⇒ 正極にて酸素還元反応(ORR)

電解質は難燃性、難揮発性が好ましい

Cathode



Anode



Fig. 2 Schematic illustration of Li-air battery

リン系イオン液体に着目し、
①負極反応 ②正極反応
について解析した。

研究内容と結果～ホスホニウムイオン液体のリチウム-空気二次電池用電解質としての実用化を目指して～

Conclusion①: 負極反応の解析 ⇔ LIBとしての性能評価より知見を得る

- 放電容量 (Half Cell @ TFSA系)
P2225>P2228>P4441>P4448>P444(12)となり、PXXX Y^+ TFSA系ではXおよびY部位のアルキル鎖長が短いほど増加した。
⇨一方で、P2225においてのみ充放電時の急激な容量低下が進行した。
⇒ アニオンによる影響について調べた。
- アニオン種の比較 (Full Cell P2225系)
✓ 理論放電容量は得られないもののTFSA系と比較してFSA系では大幅に放電容量が増加。
✓ フルセルにおいて容量維持率は低いものの充放電可能であった。

Conclusion②: 正極反応の解析⇔ 酸素溶解度と拡散係数の解析

- O_2 の拡散係数
 η^{-1} に対して直線的に増加し、PXXX Y^+ のX部位におけるアルキル鎖長が短いほど拡散係数が大きくなる傾向がみられた。⇨ **P4441-TFSA**では粘性抵抗に依存せず最も高い拡散係数を示した。
- O_2 溶解度
✓ η^{-1} に対しての明確な関係性が得られなかった。(アルキル鎖長)
✓ ホスホニウム系と比較してアミン系の方が酸素溶解度が高くなることがわかった。
✓ ホスホニウム系PXXX Y^+ のXおよびY部位のアルキル鎖長が長いほど酸素溶解度は高くなる可能性が示唆された。また、アニオン種によっても酸素溶解度は変化した。⇨ 更なる検討が必要。
- O_2 透過率
✓ N2225-TFSA>N4441-TFSA>**P4441-TFSA**>P2228-TFSA>P4448-TFSA>P4441-BF₄の順に高くなった。
⇒ 酸素溶解度の高いアミン系の酸素透過率が高い
⇒ **P4441-TFSA**を除くとアルキル鎖長が(N or P)XXX Y のX部位で短く、Y部位で長いほど酸素透過率は高くなる傾向がみられた。

今後の課題

課題①: 負極反応の解析 ⇔ LIBとしての性能評価より知見を得る

ホスホニウムカチオンの構造およびアニオン種の組み合わせにより、負極特性を改善することで、LIBおよびLi-Air用電解質として用いることができる可能性が示唆された。

⇨ 安定な負極性能が得られていないため、良質なSEI被膜を形成する組成についてさらに研究を進めていく。

⇨ Liイオンの輸率や拡散係数を明らかにし、充放電特性に対する影響を調べる。

課題②: 正極反応の解析⇔ 酸素溶解度と拡散係数の解析

ホスホニウムカチオンの構造およびアニオン種の組み合わせにより、酸素溶解度を向上させることでLi-Air用電解質としての実用化への指針を得る。

⇨ 実際にLi塩を添加した場合のORRについての検討を加える必要がある。

⇨ Li塩添加時の充電反応について解析を進める。



課題①および②の研究結果を元に電解液条件の最適化を行い、Li-Air単セルにて充放電特性を評価する。
⇒ LIBおよび金属(Li, Na, Mg)-空気電池用電解質としての実用化を目指す。

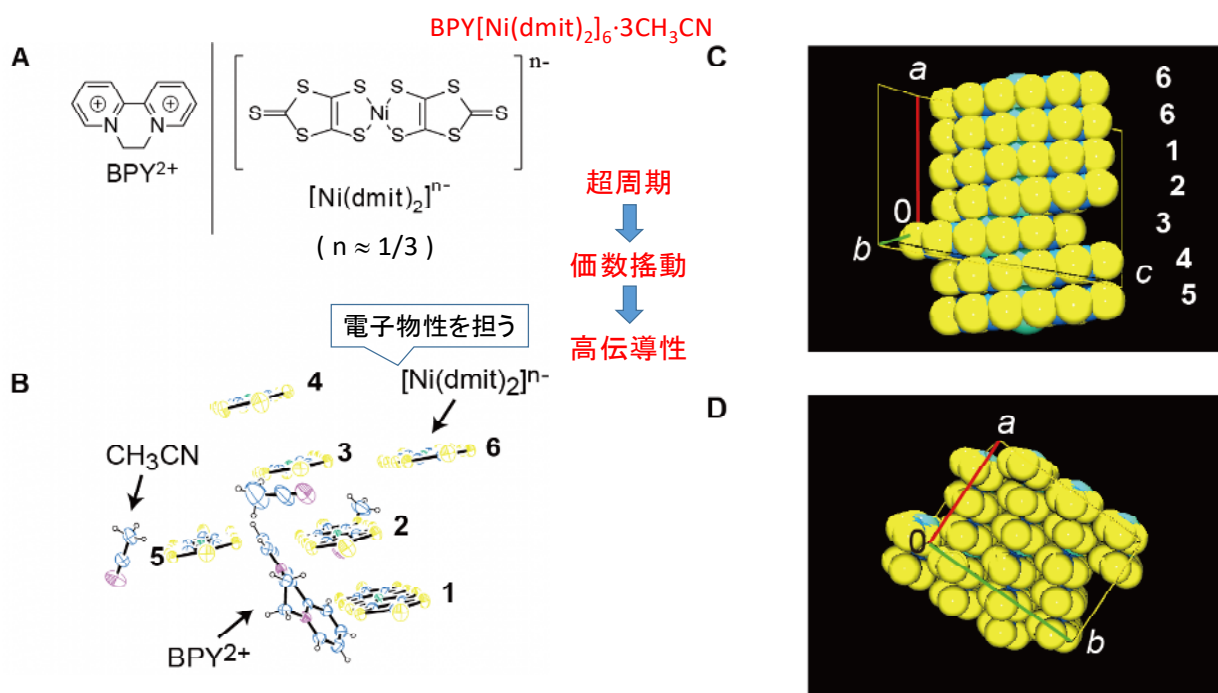
新型有機光伝導体単結晶という新材料と新発想に基づく革新的太陽電池開発

愛媛大学 大学院理工学研究科 環境機能科学専攻 内藤 俊雄

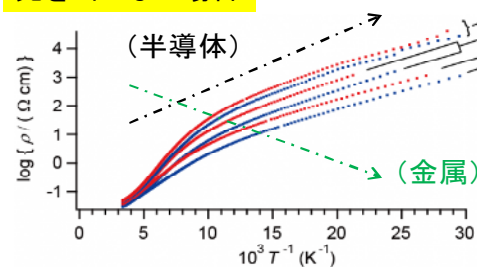
結果概要

本研究では、独自に見出した物質群である、**巨大な光伝導を示す有機電荷移動錯体の単結晶を用いた太陽電池の可能性・優位性を検証する**。その為に、**初年度は上述の物質群を基に、光や熱に対する耐久性が高く、大きな光伝導を示す物質を新たに開発する**という計画を立てた。この計画に沿って物質探索を行ったところ、新規物質としてBPY[Ni(dmit)₂]₆·3CH₃CNを、良質な単結晶として得た。その光応答を調べたところ、一般の物質では見られない大きな光伝導（光がない時の16倍から87倍の電気伝導）が観測された。その理由を、電子状態の理論計算と各種物性測定、および単結晶X線構造解析から検討した。その結果、この物質に特有の性質として、電気伝導を担うNi(dmit)₂に電荷の揺らぎがあり、それが電場や光に敏感に応答し、電流となっていることが分かった。こうした電子状態を、圧力や温度変化といった熱力学的な手法で変えることは出来なかった。実際この物質の電気抵抗の温度変化、圧力変化を測定した結果、8 kbar (8000気圧)という高压を掛けても電気抵抗の温度依存性はほとんど変わらなかった。つまり、熱力学的には非常に安定であり、かつ大きな光伝導（光応答）を示す物質が見つかった。観測された大きな光伝導は、単なる光照射に伴う加熱の効果ではないことも、色々な方向から検討することで確認できた。以上の研究成果は、本研究課題の目的である、**新しい現象や新物質の単結晶に基づいて革新的太陽電池を開発する**という観点から有意義であるのみならず、熱力学的に実現できない光励起状態を見出したという意味で、重要な発見となった。

本研究で開発した**新物質**の結晶構造 → **超周期がある**

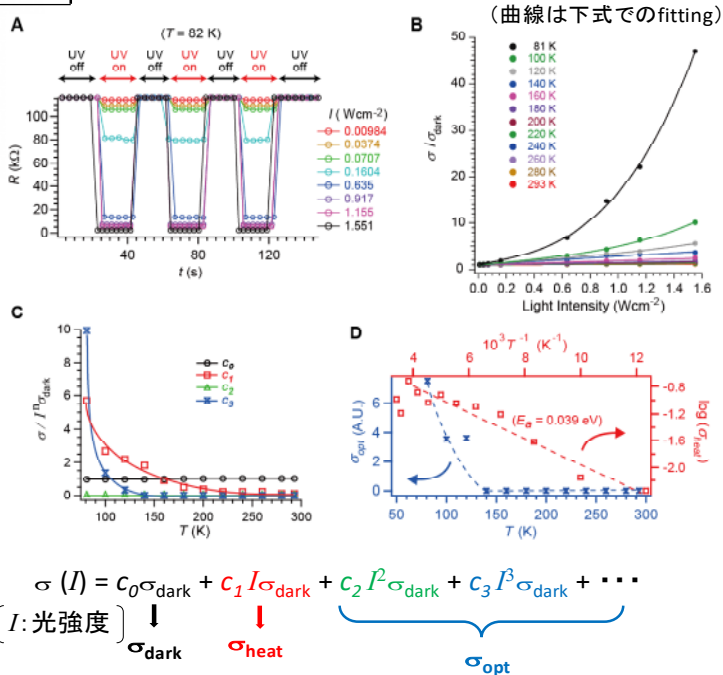


光を当てない場合

 $(E_g = 0.040 \text{ eV})$ 電気抵抗の
温度&圧力依存性

→ 熱力学的に安定な半導体

紫外光 (375 nm) 照射下



初年度

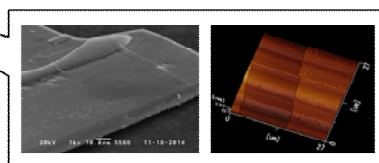
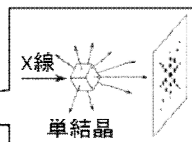
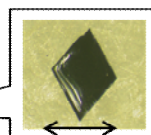
試料の合成

- 内藤
- (a) $\text{TBA}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]$
(b) $\text{X}^{n+} \cdot \text{I}_n (\text{X}^{n+} = \text{MV}^{2+}, \text{BPY}^{2+}, \text{NMQ}^+)$
(c) $\text{X}[\text{Ni}(\text{dmit})_2]_n$ (単結晶)



- 内藤
- (d) 多形選別 (X線写真)
(e) 表面観察 (SEM & AFM)

小川 SAM膜の準備



次年度

太陽電池(SC)特性評価

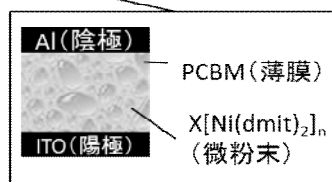
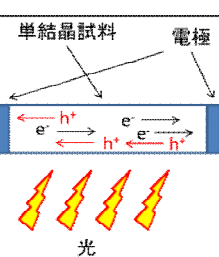
内藤 & 西川

SC 試作 & 特性評価 (粉末)



内藤 & 西川

SC 試作 & 特性評価 (単結晶)



新規溶液プロセスによる固体酸化物燃料電池材料の低温形成

東京工業大学 物質理工学院 材料系 松下伸広

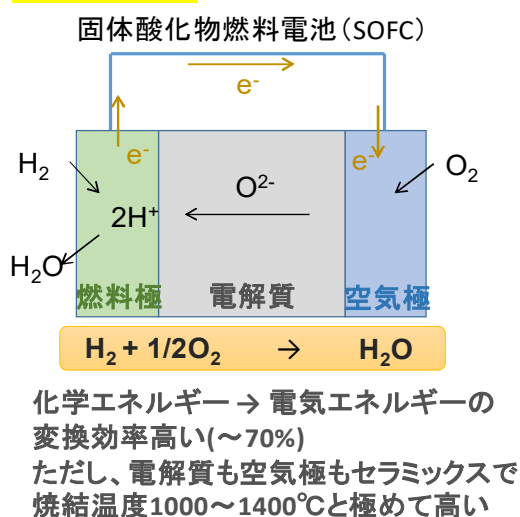
結果概要

固体酸化物燃料電池(SOFC)は低炭素社会におけるクリーンなエネルギー源として注目されている。本研究ではこのSOFC用の電解質材料となるSm置換CeO₂(省略名SDC)と空気極材料となる(La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O₃(省略名LSCF)を低温で形成し、伝導特性を評価した。

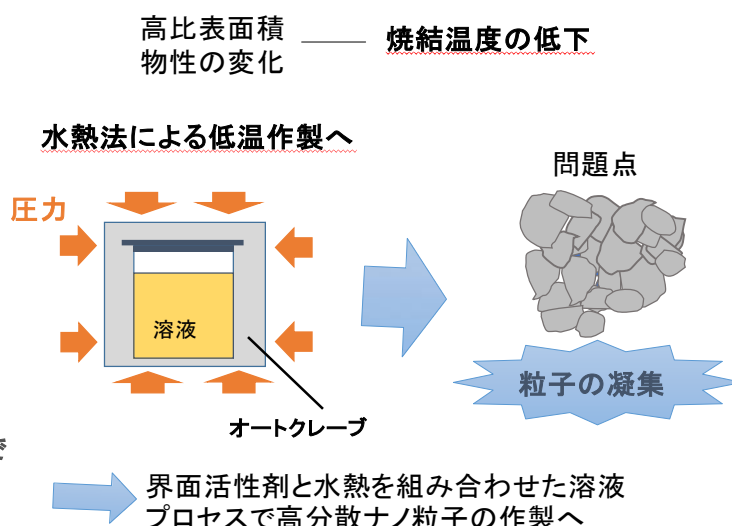
オレイン酸被覆水熱合成法で作製することで、{100}を析出面としたキューブ状のSDCナノ粒子の作製に成功した。Smのドーピング量が増加するにつれて粒子径は不均一になり、粒子形状は多角形キューブ状になった。Smを20%ドーピングしたSDCナノ粒子の酸素イオン伝導率測定を行ったところ、活性化エネルギーが0.819eVとなり、オレイン酸被覆水熱法を用いてナノ粒子を作製した場合には焼結温度が1000℃まで下げた場合でも酸素イオン伝導体として利用可能であることが分かった。

クエン酸法に界面活性剤のオレイン酸を組み合わせた新規溶液プロセスにより、ペロブスカイト構造を持つ複合酸化物LSCFの焼成温度を従来の約半分である500℃へ低温化する事を成功した。この低温焼成を可能にした要因を明らかにするために、オレイン酸の添加量やクエン酸の添加量を変えながら、金属イオンへの配位状態やpH値などの合成パラメータについて検討を行った結果、焼成の際に添加したオレイン酸が熱源として働くことが低温焼成に重要であり、その量の最適化により単相化も可能である事を明らかにした。単相LSCFの低温形成を促す要因として、焼成時に有機物からもたらされる燃焼熱と放出されるCO、CO₂の関係性が非常に重要であることが明らかになった。

研究背景



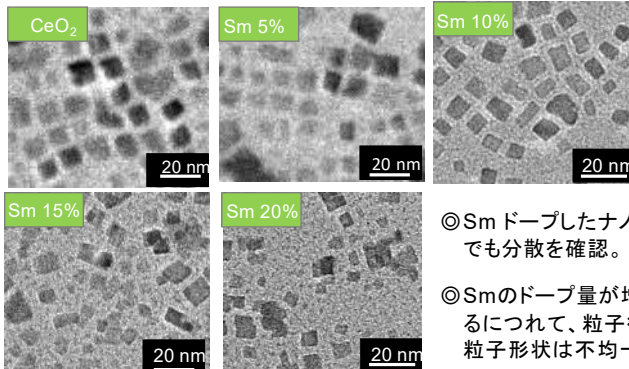
→ ナノ粒子を使って低温焼結へ



研究目的

オレイン酸を用いた水溶液プロセスにより、SOFCの電解質材料 SDC(SmドーピングCeO₂) と空気極材料 LSCF ((La_{0.6}Sr_{0.4})(Co_{0.2}Fe_{0.8})O₃) を低温で形成するとともに、その伝導特性を評価する。

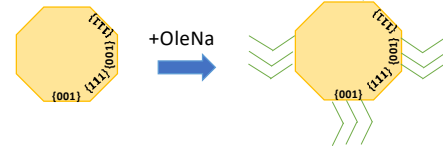
研究1: SDCナノ粒子と低温焼結体



◎ Sm ドープしたナノ粒子でも分散を確認。

◎ Sm のドープ量が増えるにつれて、粒子径と粒子形状は不均一に。

オレイン酸ナトリウム無し



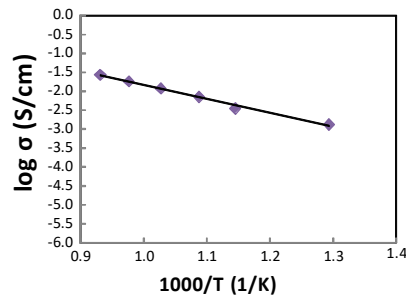
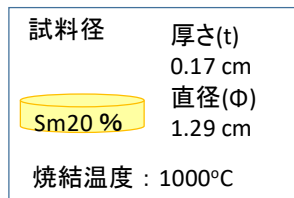
表面エネルギー
 $\{111\} < \{001\}$ ¹⁾

{001}の安定化のために
オレイン酸基が優先的に
付加²⁾

1) M. Baudin, et al, *Surf. Sci.*, **468**, 51-61, 2000.

2) J. Zhang, et al, *Adv. Mater.*, **19**, 203-206, 2007.

SDCペレットの酸素イオン伝導度測定



活性化エネルギー: 0.819 eV

酸素イオン伝導体: 0.8~1.2 eV³⁾

↓
オレイン酸被覆水熱合成法で作製した
SDCナノ粒子の低温焼結試料は
電解質として利用可能

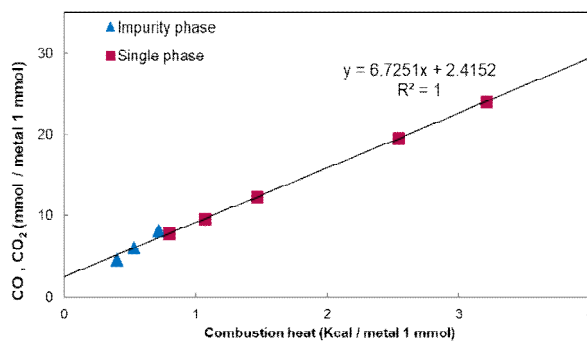
3) P. Heitjans, et al, *J. Phys.: Condens. Matter*, **15**, R1257-R1289, 2003

研究2: LSCFナノ粒子合成と低温焼結

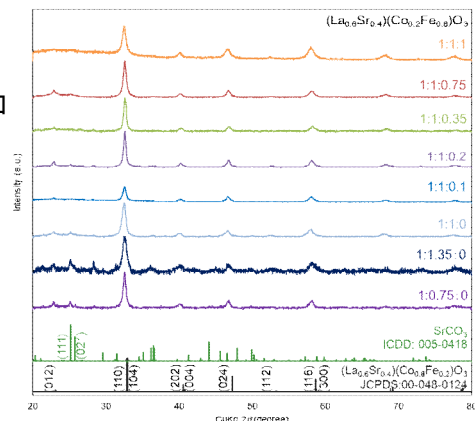
ペッチーニ法でのLSCFナノ粒子作製時にオレイン酸を添加すると500°Cでも高い結晶性を持った焼結体が作製可能

オレイン酸の役割が下記のどれであることを確認

- ✓ LSCF前駆体に高分散性
- ✓ 粒子成長抑制により微粒子前駆体
- ✓ 前駆体表面のオレイン酸基が焼成の際の熱源



- ✓ 単相が作製できた条件において近似直線を引くことが可能
- ✓ 単相のLSCFを低温で作製するには燃焼熱と放出されるCO, CO₂の関係性が重要
→ この2つが単相LSCF作製の重要な指標



- ✓ 全ての条件において LSCF相 が作製可能。
- ✓ 一部の条件で SrCO₃相を確認。
→ 単相のLSCFが作製できない条件が存在

結論 (研究1と研究2)

- 1) オレイン酸被覆水熱成長法により合成した高結晶性のSDCナノ粒子は1000°Cで焼結可能。
- 2) ペッチーニ法でLSCF粒子を作製する場合にオレイン酸を添加すると、その燃焼熱のアシストにより、わずか500°Cでの低温焼結が可能。

カーボンナノチューブ微小電極アレイを用いたヒトiPS細胞由来ニューロンの創薬応用への展開

東北工業大学 大学院工学研究科 鈴木 郁郎

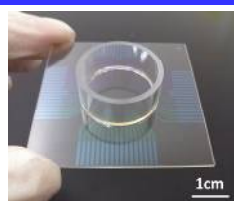
結果概要

ヒトiPS細胞から神経細胞への分化技術が発展し、各種ヒト由来正常ニューロンやヒト疾患由来ニューロンが作製されてきた。これらヒト細胞の機能評価法として、培養神経細胞ネットワークの電気活動をネットワークレベルで非侵襲計測できる平面微小電極アレイ(MEA)法が創薬および毒性分野において着目されている。MEAは神経細胞の活動電位を細胞外電位として計測する方法であるが、このMEAを用いて神経ネットワークの情報伝達場であるシナプスにおける神経伝達物質の放出も同時計測することができれば、薬効評価精度の向上および評価可能な薬剤種の増加が期待される。本研究では、MEAの電極材料としてカーボンナノチューブ(CNT)に着目し、CNT-MEAを開発することで、従来の細胞外電位計測による活動電位計測と電気化学計測による神経伝達物質のリアルタイム計測法を同時に実現する計測系の開発およびそれを用いたヒトiPS細胞由来ニューロンからの神経伝達物質放出の検出を目的とした。CNTの種類とメッキ条件を検討した結果、nMレベルの低濃度でドーパミン検出可能な高感度CNT-MEAの開発に成功した。このCNT-MEAを用いてヒトiPS細胞由来ドーパミンニューロンのドーパミン放出のリアルタイム計測、およびドーパミンの取り込み阻害剤であるメタンフェタミン投与による応答電流の持続時間の増加とピーク電流値の減少を検出した。活動電位計測とドーパミン放出の同時計測にも成功したことから、本研究で開発したCNT-MEA計測法は、同一サンプルの同時刻の活動電位とドーパミン放出の情報に基づいて薬効評価ができる評価法として期待される。

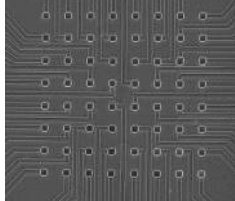
背景

従来法

平面微小電極アレイ(MEA)



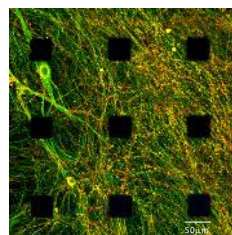
電極サイズ 直径20~50μm



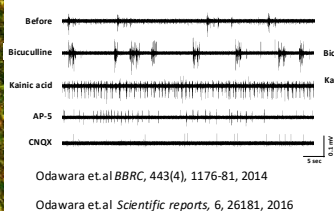
基板上に神経ネットワークを培養し
活動電位を細胞外で計測する方法

活動電位情報を指標とした薬剤応答

ヒトiPS細胞由来大脳皮質ニューロン



薬剤投与による活動変化



目的

開発するMEA計測法

活動電位

シナプス機能
(神経伝達物質の放出)

Pre synapse

Post synapse

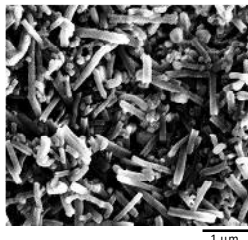
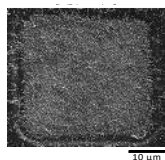
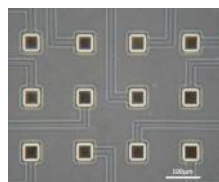
神経伝達物質の検出を
同時検出できるMEAの開発

神経伝達物質の放出異常に関する
医薬品の評価
および
薬効評価精度の向上が期待できる

結果

CNT-MEAチップの開発

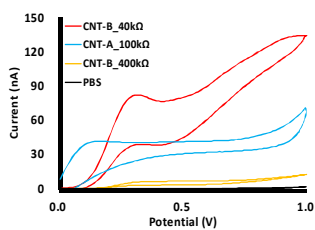
【電界メッキによるCNT-MEAの作製】



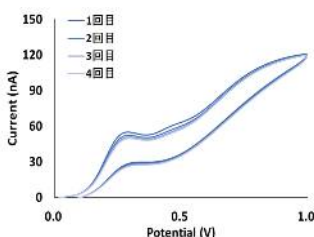
めっき条件の確立

CNT形状が保たれている
表面積が大きい

【ドーパミン1 mMの電気化学反応】



【繰り返し計測】

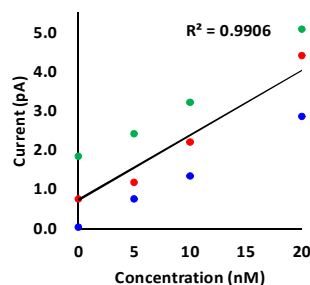
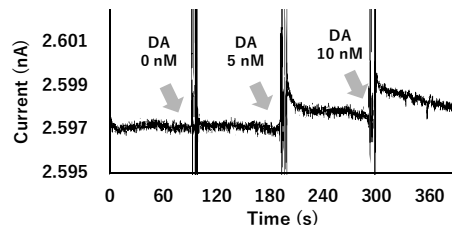
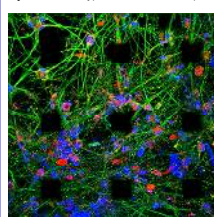


高感度CNTの選定、メッキ条件の確立、耐久性の確認ができた。

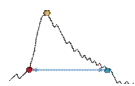
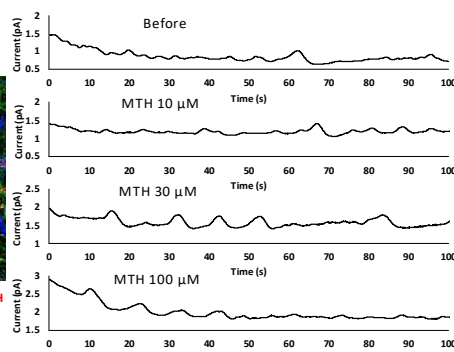
結果

ドーパミン検出感度評価

【ドーパミン5 nMのCA計測】

数nMレベルで用量依存性を検出できる
高感度CNT-MEAを開発ヒトiPS細胞由来DAニューロンにおける
ドーパミン放出のリアルタイム計測ヒトiPS細胞由来
ドーパミンニューロン

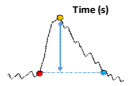
Hoechst33258 β-tubulin III TH



【①Duration】



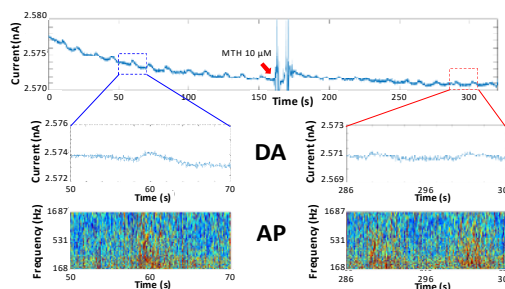
【②Peak time】



【③Peak current】



【④Area】

ドーパミン放出のリアルタイム計測および
メタンフェタミンによる電流応答の変化を検出ドーパミン (DA) 放出と活動電位 (AP)
情報の同時計測

同時計測を実現

応用展開

統合失調症やパーキンソン病などの
疾患ヒトiPS細胞由来ドーパミンニューロン
を用いた創薬開発への応用

今後の課題

- ドーパミン以外の神経伝達物質の検出
および分離法の検討
- 阻害物質の影響の検討
- カーボンナノチューブとの反応メカニズム

高効率フレキシブル太陽電池の基層となる狭バンドギャップ材料薄膜の開発

筑波大学 都甲 薫

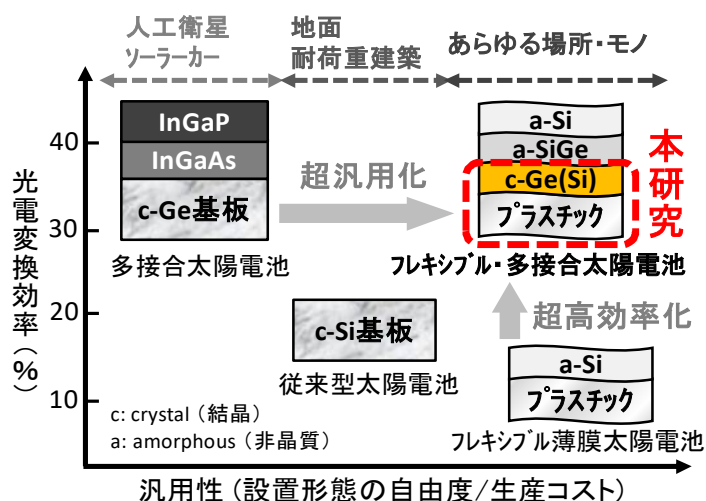
結果概要

太陽光発電ロードマップ(PV2030+)では、2030年までに高い変換効率(40%)と広い汎用性を両立する太陽電池を開発することが目標とされている。そのような中、太陽電池の最高効率を更新し続ける「多接合型太陽電池」と、生産コスト・設置形態の点で高い汎用性を持つ「フレキシブル薄膜太陽電池」が実用化されている。

研究者は、これらの太陽電池のメリットを併せ持った「フレキシブル・多接合型太陽電池」を提案すると共に、実現の鍵となる「プラスチック上Ge薄膜」の開発を推進してきた。これまでに「AI誘起成長法」を開発し、プラスチック上に擬似単結晶Ge薄膜を低温形成することに成功した。

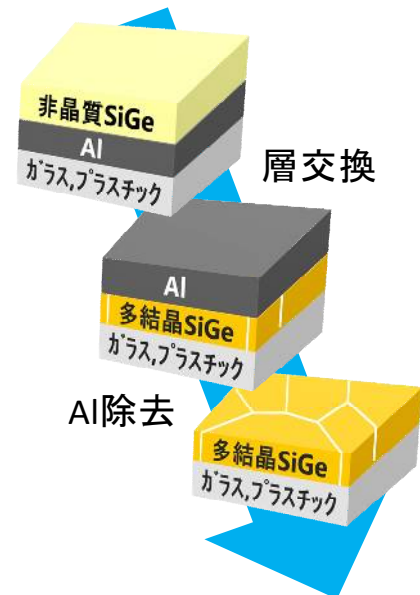
本研究では、多接合太陽電池の基層(赤外光吸収層)のバンドギャップ制御や光学特性の向上を目指し、AI誘起成長法のSiGe混晶への応用を検討した。その結果、成長条件を制御することにより、SiGe全組成域において層交換合成に成功した。これらのSiGe薄膜について、その電気的特性および触媒金属の取り込み機構を明らかにした。さらに、プラスチック(ポリイミド)基板上における擬似単結晶SiGe層の直接合成にも成功した。高い効率をもつフレキシブル薄膜太陽電池への応用が期待される。

研究の背景と目的



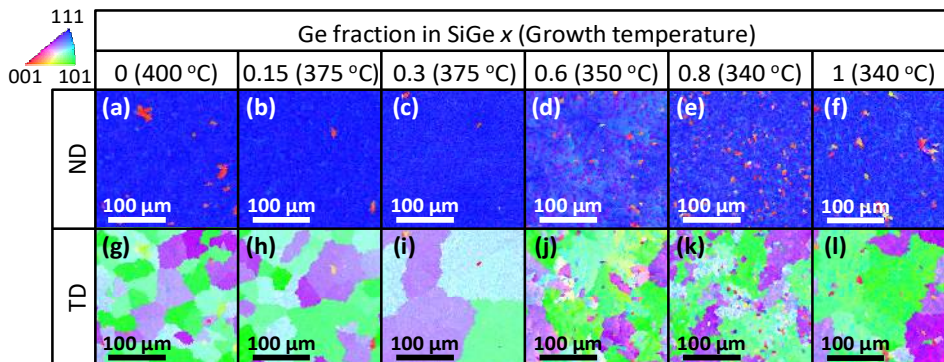
目的: 大粒径SiGe薄膜のプラスチック上合成

研究内容



SiGeの層交換合成

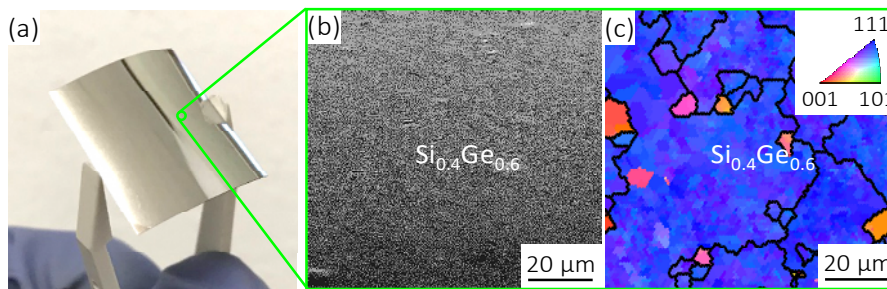
結果(結晶性)



層交換法により、
SiGe全組成域で

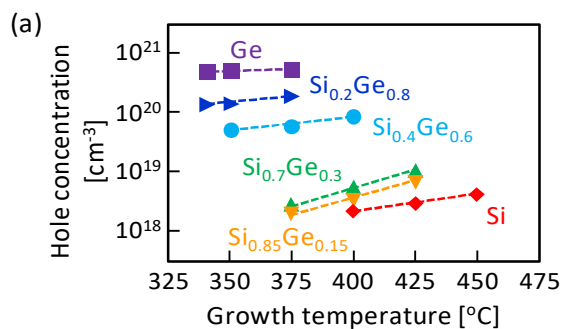
- 低温(≤400°C)
- (111)配向
- 大粒径(>50μm)

K. Toko *et al.*, J. Appl. Phys. 122 (2017) 155305.

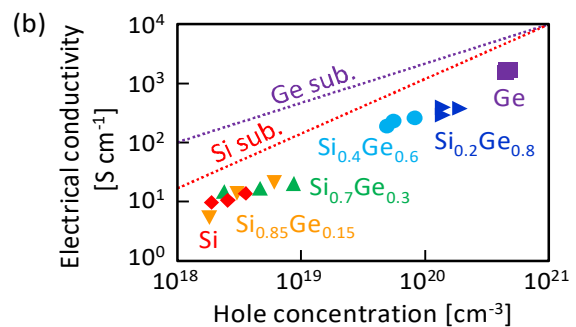


プラスチック基板
上におけるSiGe
薄膜の直接合成
に初めて成功。

結果(電気的特性)



Al(アクセプタ)の固溶限に応じた
正孔密度(自己組織的ドーピング)



単結晶ウェハに迫る電気伝導度

今後の課題・応用展開

太陽電池応用に向けて: 大粒径p型SiGeをシードとした光吸収層のエピタキシャル成長により、太陽電池構造を構築。

その他の展開: プラスチック上熱電変換薄膜として最高性能を実証済。

非磁性金属メタマテリアルを用いた新規光スピン機能の開拓

東北大学大学院理学研究科 松原 正和

結果概要

電子が持つ電荷の自由度に加えてスピン(磁気)の自由度を積極的に利用するスピントロニクスにおいて、その機能の多くは電流のスピン版である「スピン流(スピンの流れ)」によって駆動される。スピン流を用いれば、超低損失な不揮発性磁気メモリや量子情報伝送が実現可能になると期待されており、スピン流の生成・制御技術の開発が急務となっている。

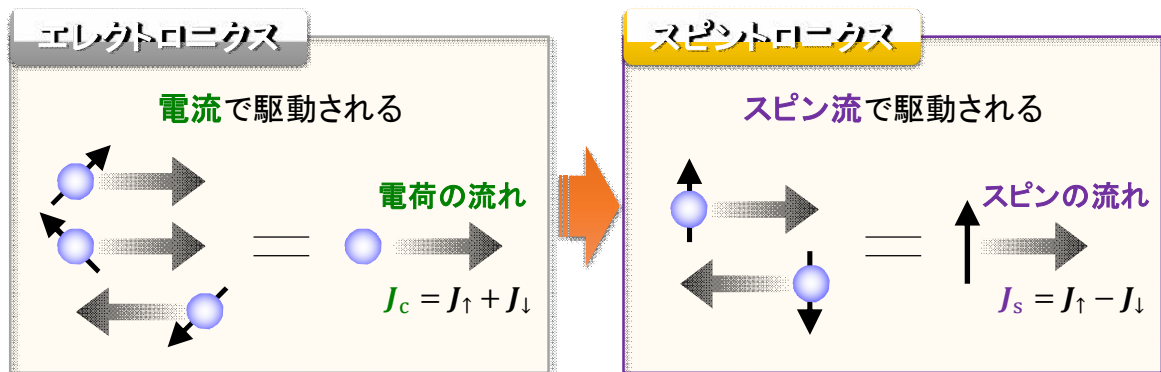
本研究では、光の波長以下の大きさの人工構造を導入した非磁性金属薄膜(非磁性金属メタマテリアル)を創製することで、電流とスピン流の生成・制御の新技术を開拓することを目指した。具体的には、スピン軌道相互作用の大きな金(Au)や白金(Pt)の薄膜に、光の波長よりも小さな人工的な3重回転対称性を導入することにより、光ガルバノ効果と呼ばれる非線形光学効果を利用することで外場を印加することなく光照射のみによりゼロバイアス光電流を生成し、その流れる方向を制御することに成功した。また、入射光の強度や円偏光度を変えることにより、光電流の大きさやオン・オフのスイッチを行えることが明らかになった。

この結果に次世代のスピントロニクス技術として注目を集めているスピンホール効果を組み合わせることで、照射する光の偏光方向により自在に電流とスピン流を生成・制御できる新しい原理の開拓が期待される。

【研究背景・目的】

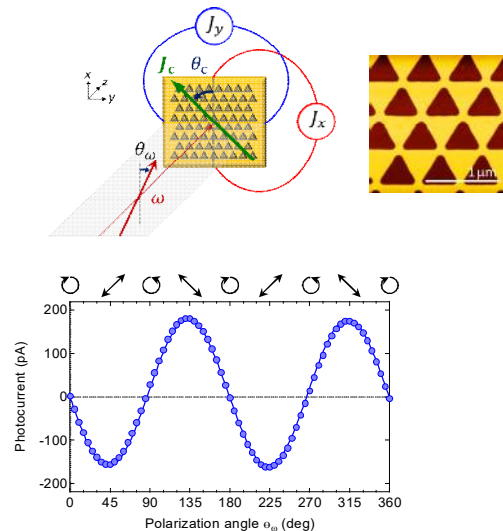
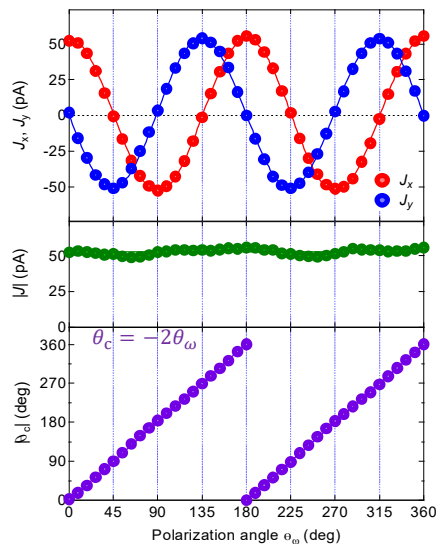
現代の情報化社会を支えている半導体エレクトロニクスにおいて、デバイスの高密度化や演算処理の高速化は著しくその限界が予想され、次世代の高度通信・情報化社会構築に向け代替する新しい技術の開発が強く望まれている。このような中、電子が持つスピンの自由度を利用するスピントロニクスが、電気・磁気デバイスの新しい駆動原理の創出や省エネルギー化技術の観点から注目を集めている。スピントロニクス機能の多くは、「スピン流(スピンの流れ)」によって駆動されるため、スピン流の生成・制御技術の開発が急務となっている。

本研究では、機能性人工物質(メタマテリアル)の創製により生み出される新規なスピントロニクス機能の開拓を行うために、光の波長以下の大きさの対称性を制御した人工構造を非磁性金属薄膜に作製することで、光照射のみにより電流・スピン流を生成し、その流れる方向を非磁性金属メタマテリアルの2次元面内で360°自在に制御することを可能にする新原理の検証を行った。



【研究内容と結果】

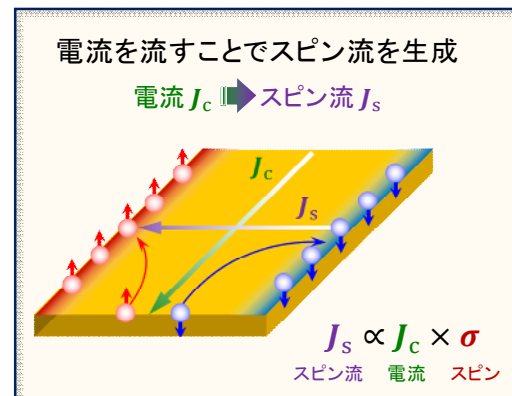
- 非磁性金属薄膜(金: Au、白金: Pt)に光の波長よりも小さな人工的な3重回転対称性を導入
- フェムト秒レーザー(波長800 nm、パルス幅100 fs)の照射により、ゼロバイアス光電流 J を生成
- J の大きさを一定に保ったまま、流れる方向 θ_c を自在に制御($\theta_c = -2\theta_\omega$)することに成功
- 入射光の円偏光度を変えることで、光電流のオン・オフのスイッチングにも成功



【今後の課題】

- 効率的な光電流生成のメカニズムの探索
 - ⇒ 非磁性金属材料やナノ構造の形状・大きさ・膜厚などを変え、より効率よく光と相互作用する物質系や構造を探索
- スピンホール効果(電流をスピンの流れに変換する効果)によりゼロバイアス光電流とともに誘起されるスピンの検出
 - ⇒ 新規光スピントロニクス機能の全貌の検証・実証

スピンホール効果



【まとめ・今後の展望】

本研究では、機能性人工物質の創製により生み出される新規なスピントロニクス機能の開拓を目指し、3重回転対称性を有する非磁性金属メタマテリアルにおいて、光パルスによりゼロバイアス光電流を生成し、その流れる方向を非磁性金属メタマテリアルの2次元面内で360°自在に制御できることを初めて明らかにした。

この結果にスピンホール効果を組み合わせることで、光の偏光により自在に電流とスピンの生成・制御を可能とする新原理の開拓が期待される。さらにこの手法を用いると、スピンを瞬時に生成・制御することが可能になるため、フェムト秒レーザー技術を利用した超高速光スピントロニクスへの応用展開が期待される。

MEMO

