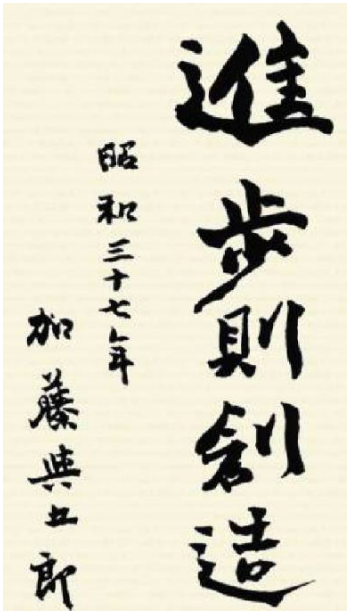
令和4年度加藤科学振興会
研究成果報告会資料

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

ページ

① 「酸化物半導体における赤外表面プラズモン励起の光学制御」
東京大学大学院工学系研究科　准教授　松井裕章　1

② 「有機結晶への自在な化学ドーピングを可能とする多孔性分子導体の開発」
名古屋大学大学院工学研究科応用物質化学専攻　准教授　井口弘章　3

③ 「NASICON型の結晶構造の熱的性質とその起源の解明に関する研究」
東京工業大学物質理工学院 材料系　准教授　磯部敏宏　5

④ 「ナノワイヤトンネル接合による相補型トンネルトランジスタ集積基盤技術に関する研究」
北海道大学大学院情報科学研究院　准教授　冨岡克広　7

⑤ 「グラファイト状窒化炭素の光電子素子への展開」
信州大学学術研究院工学部 電子情報システム工学科　助教　浦上法之　9

⑥ 「近赤外吸収のオン・オフを目指した粘土修飾電極の開発」
日本大学文理学部化学科　准教授　吉田純　11

⑦ 「応力緩和機能を有するフレキシブル有機太陽電池材料の創成」
山形大学大学院有機材料システム研究科　教授　東原知哉　13

⑧ 「分子内カルコゲン元素の数と位置を制御した有機熱電結晶の創出」
甲南大学理工学部機能分子化学科　助教　角屋智史　15

⑨ 「アザフェナレン類含有高分子による窒化炭素等価体の開発」
京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻　教授　田中一生　17

⑩ 「単結晶ダイヤモンド電極界面のin-situ観測」
千葉大学大学院工学研究院 総合工学講座　准教授　中村将志　19

⑪ 「光電変換材料の開発を指向したイオン応答性π電子系ポリマーの創製」
山形大学大学院有機材料システム研究科　助教　山門陵平　21

⑫ 「ピエゾエレクトリック磁気抵抗素子」
東京工業大学工学院電気電子系　助教　高村陽太　23

⑬ 「反応機構に基づく高活性白金フリー燃料電池触媒の開発」
筑波大学数理物質系物質工学域　助教　武安光太郎　25

⑭ 「有機結晶フレキシブルウェーブガイド」
高知工科大学環境理工学群　講師　林正太郎　27

酸化物半導体における赤外表面プラズモン励起の光学制御

東京大学大学院工学系研究科 松井裕章

結果概要

近年、近赤外域の遮熱技術に関する研究は、省エネルギーやサーマルマネージメントの観点から注視されている。特に、住宅や自動車等のウインドウ応用に対して、「可視透明性」と「反射遮熱」が社会的に要求されている。特に、車輌等へのウインドウ応用に向けて、可視と赤外光を選択的に制御可能なエレクトロクロミック技術が新しい遮熱方法として社会的に要請され、それは住居や車輌等の室内における熱制御において重要となる。故に、外気温に応じて遮熱性能を電気的に制御可能なエレクトロクロミックを持つ熱線遮断技術の創出が必要となる。

本研究では、酸化物半導体の近赤外表面プラズモンの光学制御に着目し、透明酸化物半導体ナノ粒子（Sn-doped In_2O_3: ITO）の電子濃度の外場制御に基づいた新しいスマートウインドウの開発を目指した。最初に、紫外線照射に伴う表面プラズモン励起の光制御の観点から、ナノ粒子内の電子濃度と表面プラズモン共鳴の相関を確認し、プラズモン共鳴がナノ粒子母体内の電子濃度に依存することを見出した。そして、その知見に基づいて、光励起手法及び電気化学的手法を用いて、ITOナノ粒子内への電子キャリア注入を実現し、ITOナノ粒子薄膜の近赤外域の透過率の光学的及び電気的変調を実証した。これらの基礎的成果は、住宅や車輌等に向けた熱マネージメントの遮熱分野（グリーンテクノロジー）への応用に繋がる。

加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

研究目的・背景

本研究課題では、ナノ粒子と電解質との固液界面で形成される静電的な電荷蓄積に伴う高濃度の電子ドーピングを、透明酸化物半導体における赤外表面プラズモンの電子キャリア制御に応用する。特に、表面プラズモンの光学的性質は、ナノ粒子内の電荷蓄積、及びその電子状態に強く依存する。故に、ナノ粒子内の空間的な電荷分野や、その電子状態が表面プラズモン励起に与える影響について、従来の化学ドーピングとの比較検討を通じて明らかにする。この学術的な研究課題を解決して、可視・近赤外域の選択的な光学制御が可能なエレクトロクロミック機能を持つアクティブな透明遮熱（スマートウインドウ）の実現を目指す。

研究内容と結果(1)：ITOナノ粒子の合成

*ITO: Sn-doped In_2O_3ナノ粒子の化学的合成法

Metal-organic decomposition:

$In(OCOC_nH_{n+1})_3$
$Sn(OCOC_nH_{n+1})_2$
in solvent
[Sn]: 0 - 5%

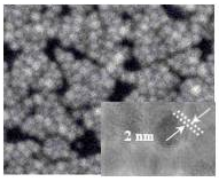
“カプリル酸(脂肪酸の一種)”

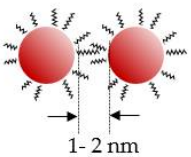
$C_9H_{19}COOH$ Linear chain molecule

*ナノ粒子間ギャップの形成

➡ “ナノ粒子間内の強い電場増強”

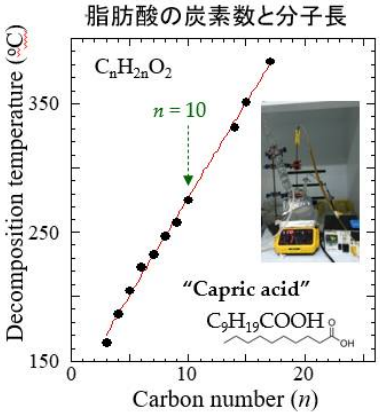
表面SEM像





ナノギャップ空間

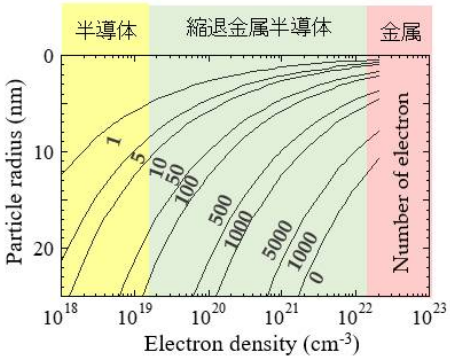
脂肪酸の炭素数と分子長



TG-DTA combined with TOF-Mass

研究内容と結果(2):
ITOナノ粒子内の電子濃度と表面プラズモン共鳴制御

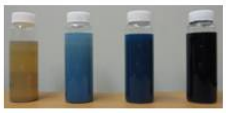
*ナノ粒子径と粒子内の電子数の相関



"半導体・金属転移: $n_M = 1.2 \times 10^{19}$ cm^{-3}"
ナノ粒子内の電子数制御

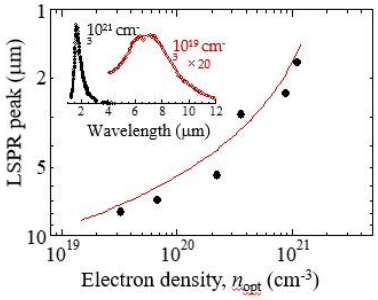
ナノ粒子内で1個 から 5,000個の電子数変化

ITOナノ粒子: [Sn]: 0 - 9.8%

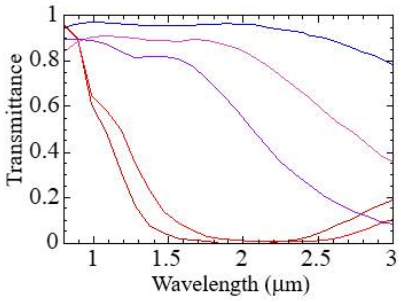


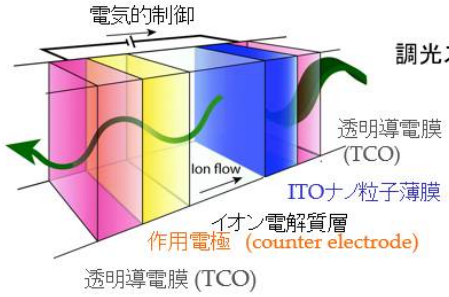
Radius ~ 18 nm

*ナノ粒子内の電子濃度と共鳴波長

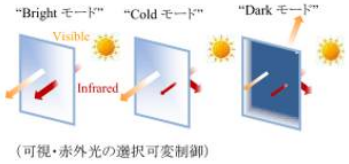


*ナノ粒子薄内の電子濃度と透過率の関係





調光スマートウインドへの応用展開へ

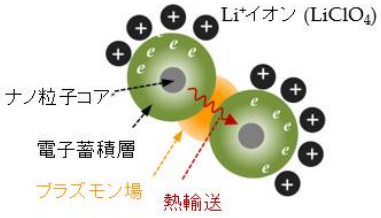


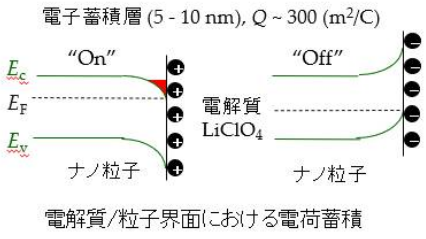
研究内容と結果(3): 固液界面技術と遮熱の機能制御

① ナノ粒子内の電子生成と反射性能

✓学術的: 表面プラズモン励起と熱制御"
- ・化学ドーピング(不純物原子の添加)
- ・電子ドーピング(静電場誘起)

プラズモニック反射遮熱の原理解明へ



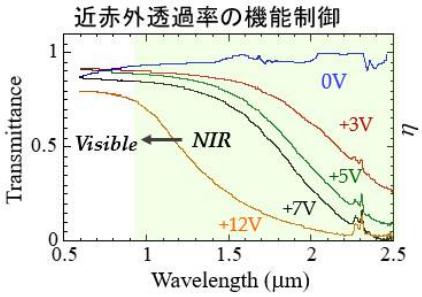


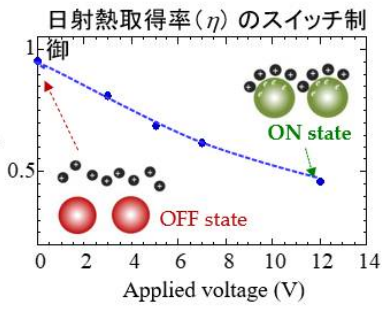
② 反射遮熱の電気的な機能

✓ 応用的: 可視・赤外光の選択制御
日射透過率(η) の外場変調へ
(η ~ 0.58: +12V, η ~ 0.9: 0V)

プラズモニック遮熱の機能化へ
(可視・赤外域の選択的な熱線遮蔽)

可視域までの日射透過率の低減へ





成果発表論文

1) Sn-doped In_2O_3 nanoparticles as thermal insulating materials for solar-thermal shielding in the infrared range
*H. Matsui and H. Tabata, *ACS Appl. Nano Mater.* 4, 6269-6279 (2021).
2) Oxide semiconductor plasmonics for infrared applications
H. Matsui, Surfaces and Interfaces of Metal Oxide Thin Films, Multilayers, Nanoparticles and Nano-composites, Springer NY (2021)

有機結晶への自在な化学ドーピングを可能とする多孔性分子導体の開発

名古屋大学大学院工学研究科応用物質化学専攻　井口弘章

結果概要

無機結晶とは異なり、分子性結晶に対して構造を維持したまま化学ドーピングを行う手段は確立されていない。我々は規則的ナノ細孔をもつ多孔性配位高分子 (MOF) と導電性有機結晶として知られる分子性導体の両者の特長を併せ持つ新しい物質群として多孔性分子導体 (PMC) を開発し、この問題の解決を目指してきた。

本研究では、PMCの配位高分子骨格の次元性を制御することで、ナノ細孔への分子吸脱着によっても結晶構造の変化しない堅牢な骨格を有するPMCの開発を行った。

1H-ピラゾリル基を有するナフタレンジイミド誘導体 (NDI-Hpz)を合成し、硝酸ニッケル溶液中で電解還元することで、六角形の大環状分子（メタロサイクル）からなるPMCの合成に成功した。結晶構造解析の結果、このPMCは六角形のメタロサイクルがABCABC…と積層した構造を有していることが明らかとなった。この積層によりメタロサイクルの内部空間は減少するが、一次元ナノ細孔が残って多孔性骨格を構築していた。この中に取り込まれた水分子を加熱して取り除いても120 ℃まで結晶構造は不変であった。これは、メタロサイクル同士がうまくかみ合い、さらにNDI-Hpzラジカル間に強いπ積層相互作用が働くことで、比較的堅牢な多孔性骨格が構築されたものと考えられる。電気伝導率はペレット試料にもかかわらず室温で2×10^{-4} S cm^{-1} と高く、既報のNDIを含む導電性結晶を含めても、最も伝導性の高いNDI関連物質の一つである。この研究により、配位高分子骨格がなくても安定な導電性多孔質結晶を得る新たな手法を提示することができた。

加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

背景

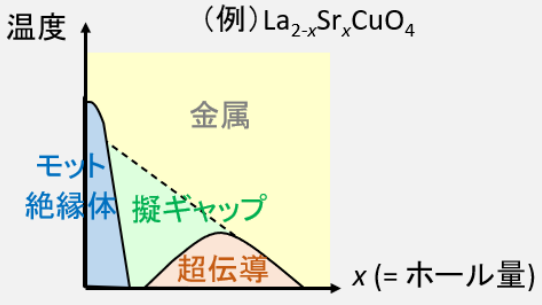
固体電子物性研究

金属－絶縁体転移	強相関電子系	質量のないディラック電子
超伝導	量子スピン液体	トポロジカル絶縁体

これらの物性や機能を持つ物質の合成や発現機構の解明には、化学ドーピングによって電子バンド中のキャリアの充填量を精密に制御する必要がある。

無機結晶

・異なる価数の金属イオンへの置換や原子欠損の導入により、結晶構造を維持したまま化学ドーピングが可能



有機結晶（分子性導体）

(π共役有機分子)x(対イオン)y

π共役有機分子: ペリレン、TTF、TCNQなど
対イオン: ClO_4^-、PF_6^-、Na^+、$(CH_3)_4N^+$など

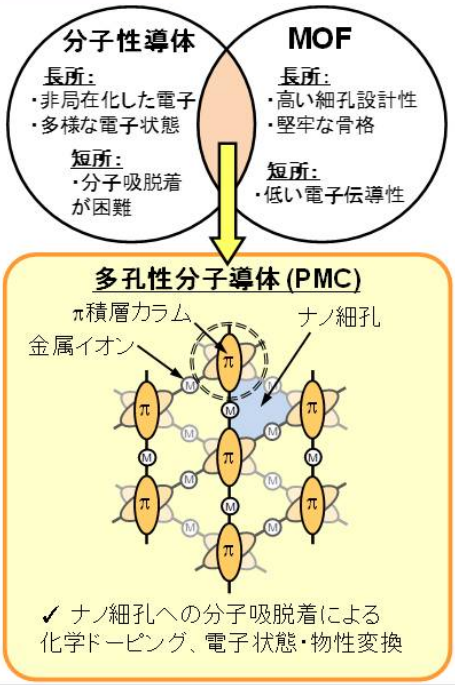
・対イオンの形や大きさに依存して結晶構造が変わってしまう。
・分子間力は弱いので、対イオンの欠損によって生じる大きな空隙の維持は難しい。

構造を維持したまま自在に化学ドーピングを行うことは困難。

目的

自在な化学ドーピングが可能な有機結晶の創製

研究内容



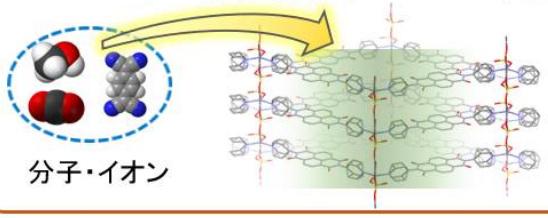
◆配位結合による堅牢な骨格と規則的ナノ細孔を有する多孔性配位高分子(MOF)と分子性導体を融合することで、**多孔性分子導体(PMC)**を開発する。

（先行研究）一次元配位高分子からなるPMC
→ナノ細孔中の溶媒分子脱離により構造が非可逆的に変化してしまった。

L. Qu, H. Iguchi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 6802.

本研究

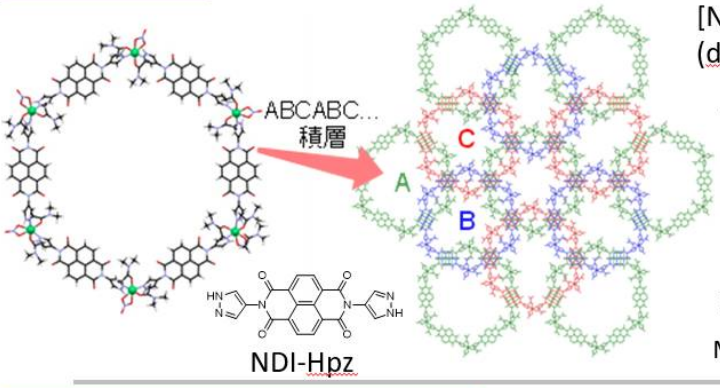
◆分子吸脱着によって構造が壊れない堅牢な骨格を有するPMCの開発



加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

研究結果

メタロサイクル（大環状分子）の集積化によるPMCの開発



$[Ni_6(NDI\text{-}Hpz)_6(dma)_{12}(NO_3)_6]\cdot 5DMA\cdot nH_2O$
(dma: *N*,*N*-dimethylacetamide)

・ナノ細孔中に存在する水分子を加熱して取り除いても120 ℃まで結晶構造が不変

・ペレット試料でも電気伝導率が室温で 2×10^{-4} S cm^{-1} と高く、最も伝導性の高いNDI関連物質の一つ

M. Cui, H. Iguchi et al., *Chem. Sci.* **2022**, *13*, 4902.

応用展開・今後の課題

◆より安定かつ高導電性のPMCの開発

→すでに三次元骨格を有するPMCを開発し、現在ナノ細孔中の分子交換に取り組んでおり、近日中にも化学ドーピングの適用を目指している。

◆化学ドーピングの精密制御による分子性結晶の新しい電子状態・物性の探索

◆PMCを基盤とした分子センサーや機能性電極などの分子応答性電子材料の開発

☆他の投稿論文

Crystals **2020**, *10*, 1081; *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 1614; *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1479; *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 14125.

NASICON 型の結晶構造の熱的性質とその起源の解明に関する研究

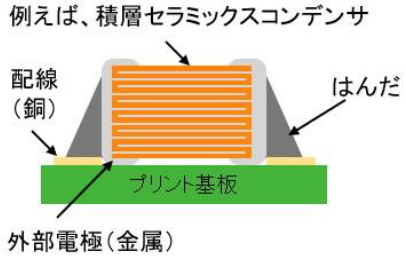
東京工業大学　磯部敏宏

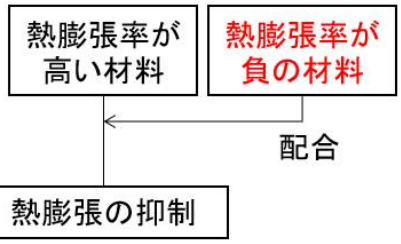
結果概要

本申請の基となる研究報告において、$Zr_2SP_2O_{12}$は、空間群$R\bar{3}c$のNa Super Ionic Conductor（NASICON）型の結晶構造でZrO_6八面体とPO_4（またはSO_4）四面体が酸素を介して点共有でした形であると報告した。また、フレームワークモデル（室温から373 K、453 Kから773 K）ではZrO_6八面体とPO_4（またはSO_4）四面体の結合角の変化と関連があり、相転移モデル（373 Kから453 K）では、ZrO_6八面体の歪みに関連があることを示唆した。これらのメカニズムをより詳細に理解するため、結晶構造が酷似した$NaZr_2(PO_4)_3$、$KZr_2(PO_4)_3$を合成し、これらの温度上昇の際の結晶構造の変化を評価した。300 – 673 Kの各温度で一定にキープした状態でXRDを測定し、得られた回折パターンをリートベルト法で解析し、各温度における原子座標を求め、負熱膨張のメカニズムを検討した。まず、フレームワークモデルのメカニズムを考察するため、上記の3つの物質の熱膨張率の結果を整理した（表1）。すべての物質でa軸が収縮した。したがって、この結晶構造は構成する四面体がSO_4、PO_4のどちらにおいてもa軸が収縮するように結晶が変形することがわかった。また、各原子座標と温度の関係を精査したところ、すべての物質で類似の変形をすることがわかった。一方、$NaZr_2(PO_4)_3$、$KZr_2(PO_4)_3$のc軸の熱膨張率は、それぞれ22.0 ppm/Kと7.4 ppm/Kと膨張した。$NaZr_2(PO_4)_3$と$KZr_2(PO_4)_3$の値の違いは、Naイオンと Kイオンの種類の差によるものと推察されるが現時点では特定できなかったが、原子の熱振動に関するパラメータである等方性原子変異パラメータが、Naイオンと Kイオンともに高温になると大きくなることがわかった。このイオンの熱振動がPO_4四面体の移動を制限したため、収縮しなかった可能性が考えられた。

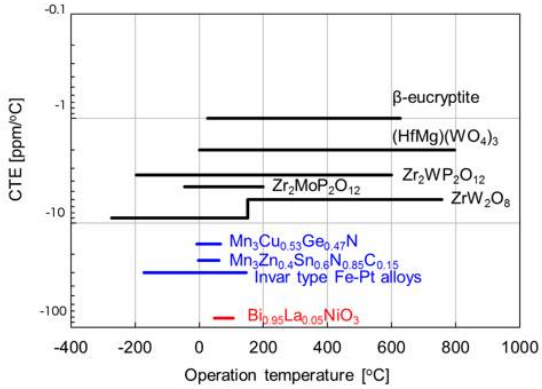
熱膨張：複雑に組み立てられた電子部品の破断・摩耗や光学製品の熱障害の原因
→熱膨張率が負の材料（負熱膨張材料）で問題解決

電子機器





負熱膨張材料

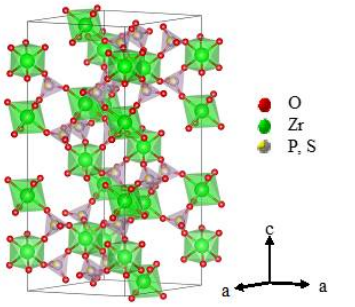


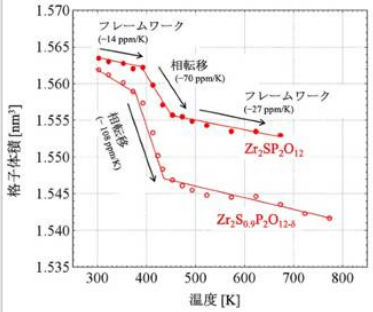
求められる性質

- 低い熱膨張率
  →少量添加で効果的に熱膨張率を低減
- 広い温度域
  →電子機器の場合室温～300℃程度？
- 可能な限り安価かつ安全な元素
  →低コスト・高安全性
- 熱的性質、電気的性質
  →使用箇所に合わせた性質

本研究：負熱膨張材料$Zr_2SP_2O_{12}$の収縮メカニズムを解明 →負熱膨張材料設計の指針を示す
実験の概要：$Zr_2SP_2O_{12}$と類似の結晶構造（NASICON）を有する物質と比較

研究対象：$Zr_2SP_2O_{12}$
申請者らが2019年に発明
（特許第7017743号）

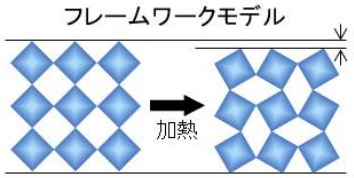




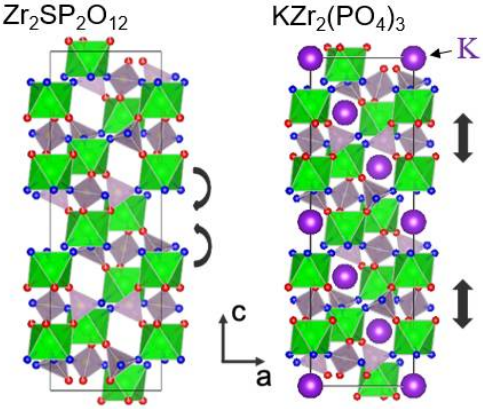
1. フレームワークモデルの熱収縮挙動

>493 Kにおける熱膨張率

化学式	熱膨張率 [ppm/K]		
	a軸	c軸	体積
$Zr_2SP_2O_{12}$	-4.0	-5.2	-14.7
$KZr_2(PO_4)_3$	-7.0	7.4	-6.7
$NaZr_2(PO_4)_3$	-8.9	22.0	4.2



$Zr_2SP_2O_{12}$
・a軸：収縮
・c軸：矢印の方向に折れ曲がりながら変形
$KZr_2(PO_4)_3$
・a軸：収縮
・c軸：Kの熱振動に阻害され、やや膨張
$NaZr_2(PO_4)_3$
・a軸：収縮
・c軸：Naの熱振動に阻害され、膨張

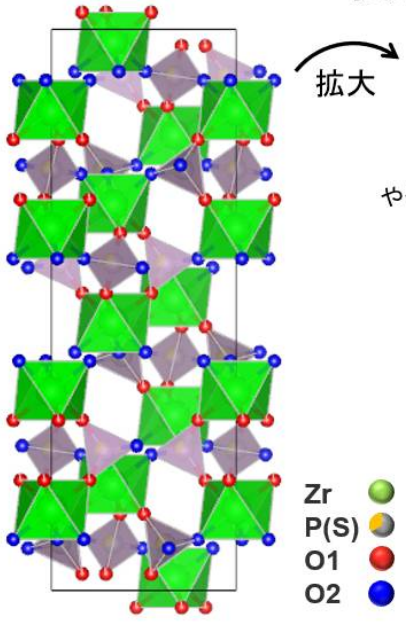


まとめ
a軸：加熱すると収縮（NASICON構造共通）
c軸：存在するカチオンによって変化
→欠損させると最も良い

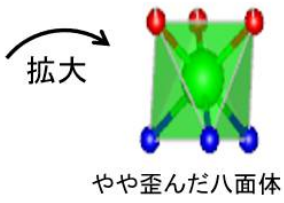
さらに物性を向上するには？
1. カチオンを欠損させたままにする
2. 相転移の挙動を改善する

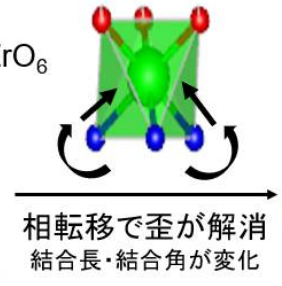
加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

2. 相転移の熱収縮

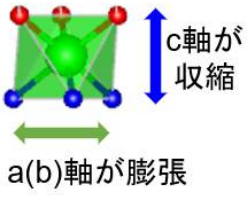


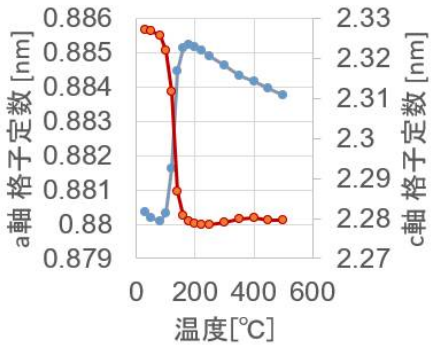
強調して描いたZrO_6





格子定数の変化と一致





この結果を基に高性能化

組成	熱膨張率[ppm/K] (100 – 180 ℃)
$Zr_2SP_2O_{12}$	-108*
組成1	-125.3
組成2	-126.00
組成3	-147.51

*https://doi.org/10.1038/s41427-020-00266-9

この研究の成果と応用展開
1. 相転移はZrO_6の変形 →Zrサイトの元素置換で高性能化
2. Zrサイトを元素置換すると最大で1.5倍の熱膨張率を実現 →今後新しい物質群へ展開

ナノワイヤトンネル接合による相補型トンネルトランジスタ集積基盤技術に関する研究

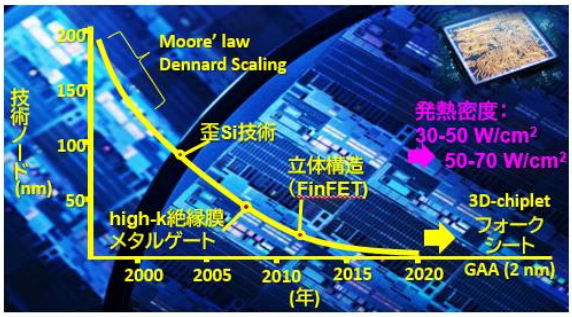
北海道大学 大学院情報科学研究院 冨岡 克広

結果概要

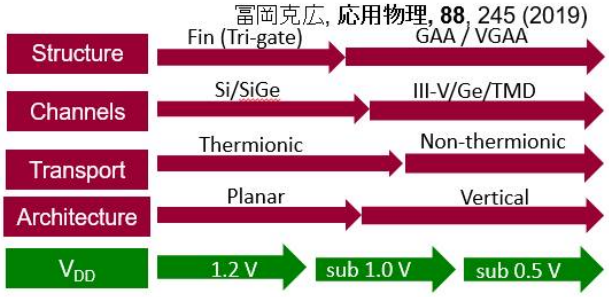
本研究は、研究代表者が独自に確立したナノワイヤ異種集積技術を更に発展・探究するだけでなく、III-V 族化合物半導体ナノワイヤ材料からなる高速・低消費電力/高効率 3 D回路の基盤技術を創出し、新しい三次元(3D)立体回路を実現するトランジスタ集積技術を確立し、既存の平面集積パラダイムを革新し、次世代エレクトロニクスの新たな潮流を創出する。本研究では、新しい Si/III-V ナノワイヤ接合とトンネル輸送原理で、ナノワットで駆動する超高効率新型トランジスタを創出した。具体的には、InGaAs ナノワイヤコアマルチシェル(CMS)ナノワイヤ(NW)/Si からなるヘテロ接合を用いた縦型ゲートアラウンド構造型トンネル FET (VGAA-TFET)とその集積回路化技術に関する研究を進めた。CMS 構造は，変調ドープ構造を有する InGaAs/InP/AlInP/InP 多層膜構造で構成され，この構造による縦型 TFET 素子は、急峻なサブスレッショルド係数(SS)とオン電流の向上を示した。最小 SS 係数は、n チャネル動作で 21mV/桁となり、世界最小 SS 性能を実現した。また，この素子は FET の最大理論限界(38.5/V)を上回る高い伝達効率を低電流領域で示すだけでなく(520/V)、ソース・ドレイン電極を入れ替えることで同じ素子構造で pチャネル動作を実現できることを見出した。P チャネル特性は、最小 SS 係数が 6 mV/桁、最大伝達効率が 3000/V であり、トンネル電流は n チャネル動作と一致した。これらの成果から、ナノワイヤ TFET による立体回路構造の新たな設計指針が得られた。

加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

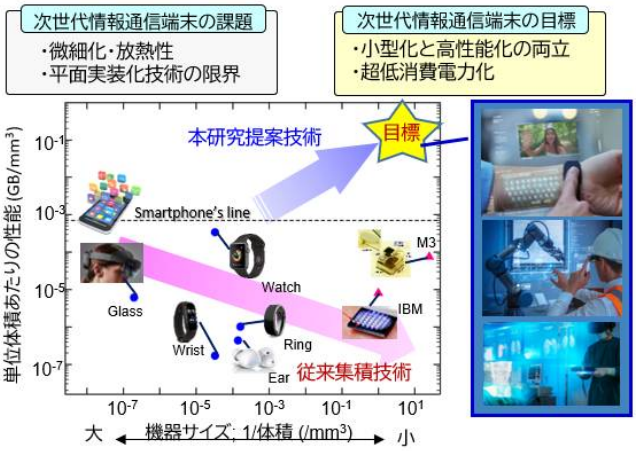
研究背景



- 微細化技術 / 到達限界 – 微細化と発熱の課題継続
- 微細化を代替する高性能化技術の検討
- ポストムーア・次の60年を支える技術の着手必要



次世代CMOS技術
集積技術を踏襲しながら低消費電力・高効率化



研究目的

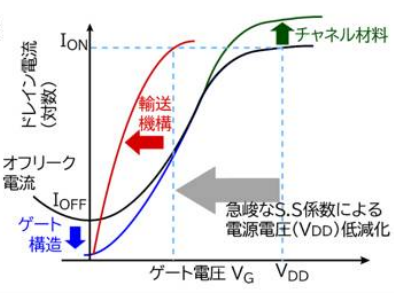
トンネルFETの高性能化と集積技術基盤要素の確立

MOSFET;
キャリア分布がSS低減化を制限

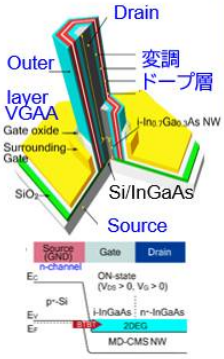
SS = 2.3k_BT/q **~ 60 mV/dec**
(物理限界)

$P = \alpha n f_c C_L V_{DD}^2 + n I_{OFF} V_{DD}$

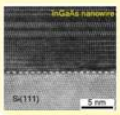
① トンネル輸送
② 負性ゲート容量
③ 衝突イオン化
④ NEMS など



提案素子

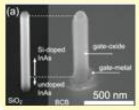


1. Si/InGaAs 接合



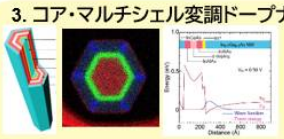
IEDM (2013) 88

2. VGAA 構造



APL **98** (2011) 083114

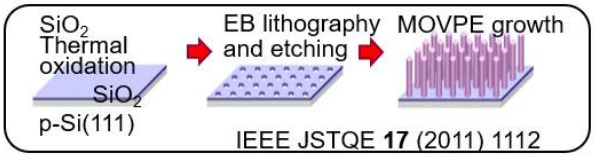
3. コア・マルチシェル変調ドープナノワイヤ

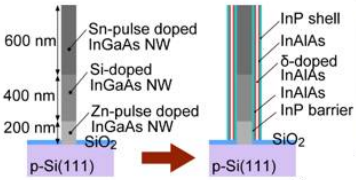


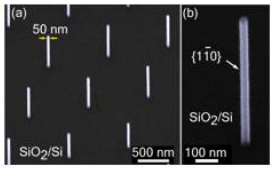
Nature **488** (2012) 185

- ✓ 変調ドープ型ナノワイヤを用いたVGAA-TFET応用
- ✓ オン電流向上と急峻なSSの実現

提案方法

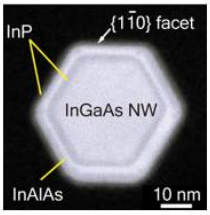




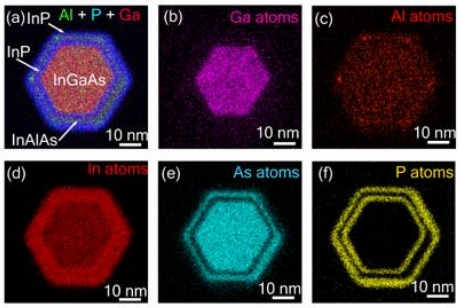


- ✓ ナノワイヤ直径: 50 nm

研究結果

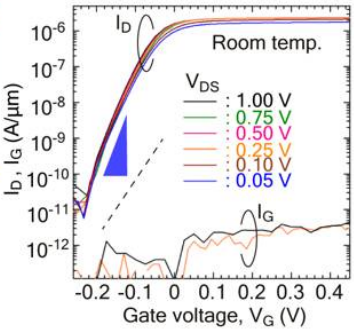


Core InGaAs NW-diameter: 33 nm



- ✓ InGaAsナノワイヤファセット上に変調ドープ多層膜が形成
- ✓ InP/AlInAs/δ-doped/AlInAs/InP: 2.5, 1.0, 1.0, 1.0, 3.0 nm

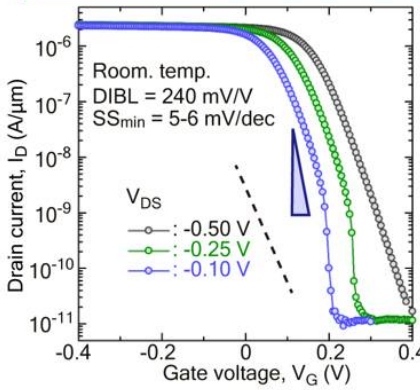
提案素子のスイッチ特性



- ➢ Threshold voltage; -0.07 V
- ➢ I_{on} = 2.4 μA/μm @ V_D= 0.5 V
- ➢ I_{off} ; ～10 pA/μm
- ➢ V_{DD} window: 0.35 V
- ➢ DIBL; 20 mV/V

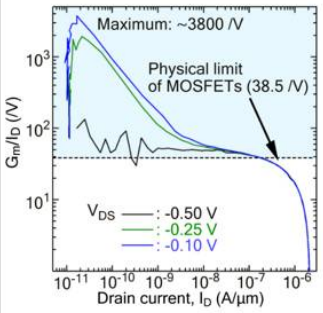
- ✓ 急峻なSS係数を実現した、ヒステリシス特性はない

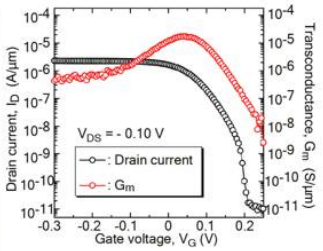
pチャネルTFET素子特性の実現



- ➢ Large V_T shift/
- ➢ DIBL 240 mV/V
- ➢ I_{on} = 2.4 μA/μm
- ➢ I_{off} ; ～10 pA/μm
- ➢ V_{DD} window: < 0.50 V

- ✓ 急峻なSSの実現 / ヒステリシス特性なし
- ✓ デバイス物理： 検討中

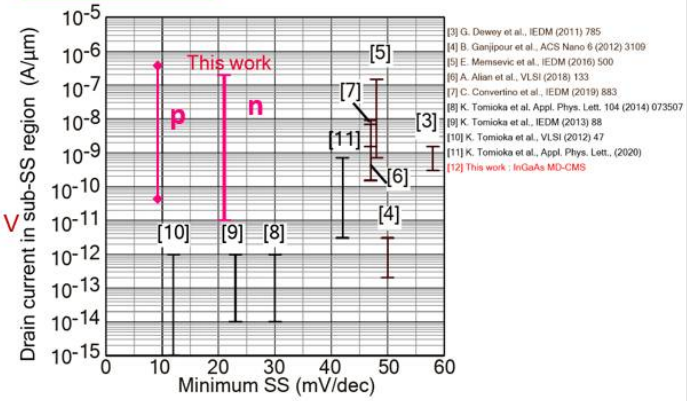




L. Barboni *et al.*, J. EDS **3** (2015) 208

- ✓ 最大G_m/I_D : 3800/V
- ✓ 最大G_m/I_D : InAsTFETの理論計算値近傍を示す

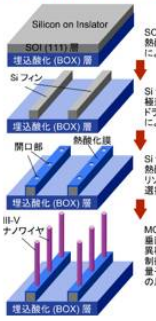
ベンチマーク



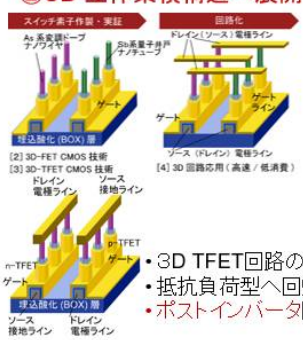
- ✓ 広範な電流で急峻なSSを実現

将来展望

①局所選択成長法技術



②3D 立体集積構造へ展開



- • 3D TFET回路の実現
- • 抵抗負荷型へ回帰
- • ポストインバータ回路

グラファイト状窒化炭素の光電子素子への展開

信州大学 工学部 電子情報システム工学科 浦上法之

結果概要

人と電気電子素子が共創する社会を目指し、例えば医学や農業科学などに適合する材料の実現に向けては、人や自然への調和性を実現する元素戦略が重要であり、毒性を含む元素の使用や化学安定性などの配慮が必要である。また安価かつ持続可能な社会の実現という観点からは、希少な元素の使用も可能な限り避けられるべきであろう。

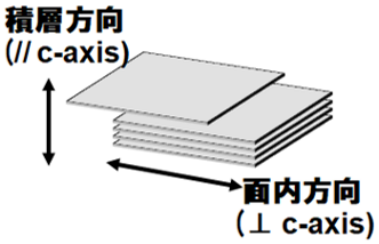
本研究では、炭素(C)と窒素(N)の構成比(C:N)が3:4のときに六員環を基本とした層状構造をとるグラファイト状窒化炭素(g-C_3N_4)に着目した。その電子構造はバンドギャップエネルギーが2.8 eV程度の半導体である。これまでに配向制御した結晶膜の作製に成功しており、その電気的特性および電気電子素子に関する展開について検討した。

g-C_3N_4膜の面内方向および積層(厚さ)方向にそれぞれ沿うのキャリア輸送について、結晶方位に依存する電流異方性があることが分かった。 g-C_3N_4膜の積層方向に沿うキャリア輸送を利用したSBDを試作し、金属-半導体界面における344 meV のバリア高さをもつSchottky接触をCr電極により実現することができた。また4H-SiCをn型材料とし、p型g-C_3N_4膜と組み合わせたpn異種接合ダイオードを作製し整流特性を得た。面内方向に沿うキャリア輸送を制御するために、金属-絶縁体-半導体構造を試作した。 $V_g < 0$のときにのみ面内方向に電流が得られ、ノーマリーオフ動作を実現出来た。

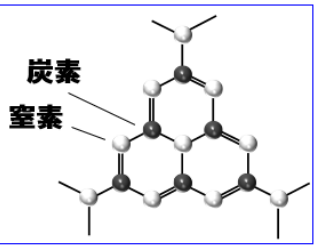
以上の結果から、g-C_3N_4膜による電気電子素子の応用可能性を示すことができた。

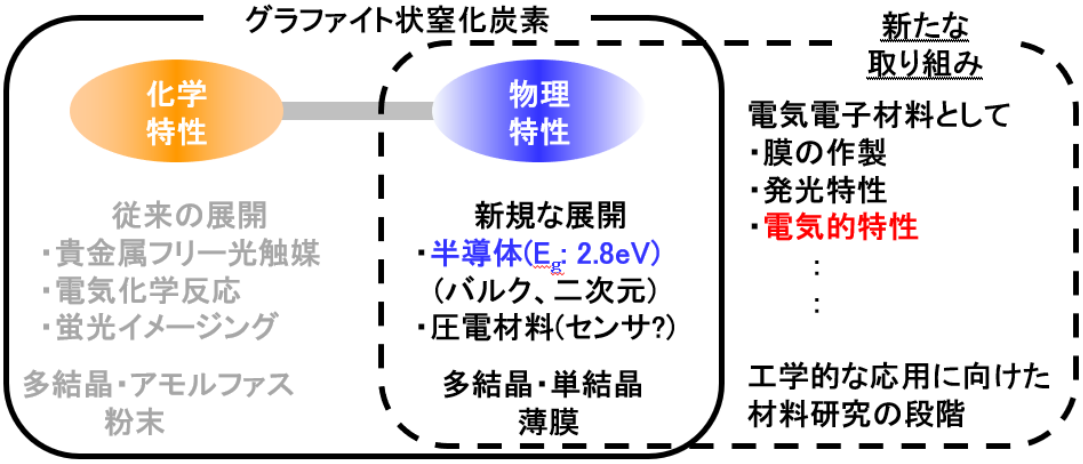
加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

低環境負荷かつ持続可能な機能性材料を目指して

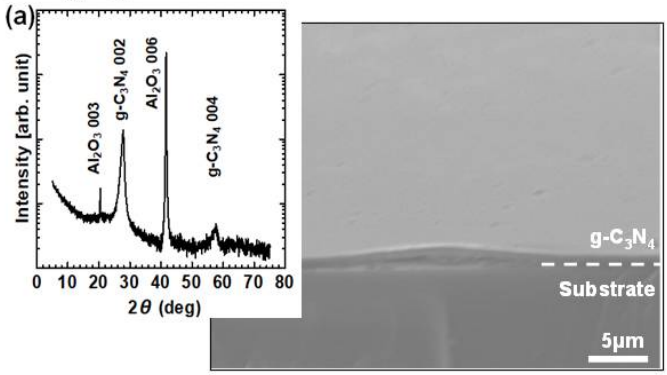


・窒化炭素
C/N比により
様々な構造をとりえる
→ C:Nが3:4のとき
グラファイト状窒化炭素
(層状物質)

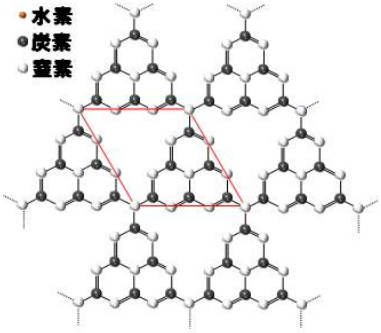




g-C_3N_4膜の作製と電流-電圧特性

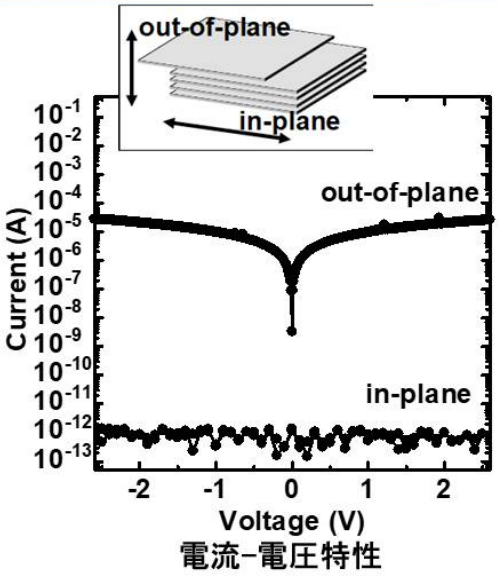


熱化学気相堆積法により
単純かつ簡単な方法で膜の作製が可能



g-C_3N_4の
面内結晶構造

・対称性は低い
・特異な(三角形状の)
穴が存在



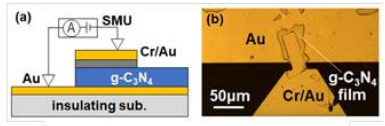
電流-電圧特性

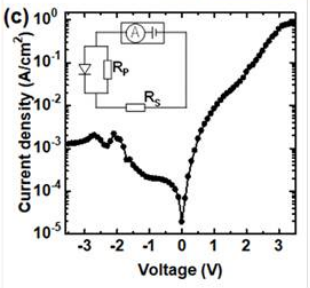
抵抗率: out-of-plane 3×10^2 Ωm
in-plane 5×10^6 Ωm以上

結晶方位依存性が見られた。
⇒一般の層状物質とは逆の性質

面内方向の高抵抗化
特異な穴の頂点の窒素原子に電荷が
捕獲されて輸送が制限されている可能性

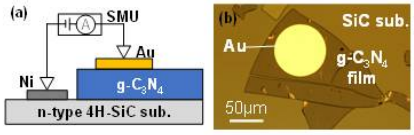
半導体素子の試作

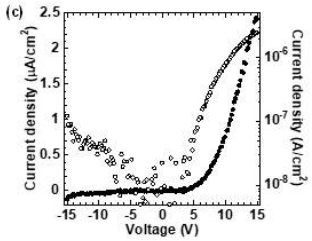




Schottkyバリアダイオード

Cr/g-C_3N_4界面にてSchottky接触
バリア高さ: 344 meV

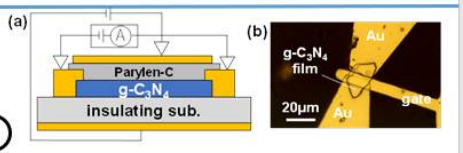


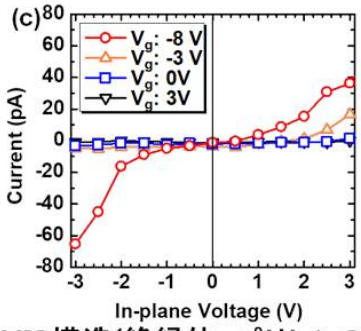


pn接合ダイオード

4H-SiCをn型として使用
van der Waals異種接合

整流特性を得ることができた





MIS構造(絶縁体: パリレンC)

積層方向に電圧を印加しながら
面内方向にも電圧を印加する。

⇒積層方向の電圧が負の時に
面内方向の電流を制御可能

電界だけでなく他の外場の利用
により、スイッチングやセンサ素
子への展開が期待できる。

成果

1. K. Takashima, N. Urakami, et al., *Materials Letters* 281, p. 128600 (2020).
2. N. Urakami, et al., *AIP Advances* 11, p. 075204 (2021).

謝辞: 本研究に多大なご支援を賜りましたことを感謝いたします。

近赤外吸収のオン･オフを目指した粘土修飾電極材料の開発

日本大学 文理学部　吉田 純

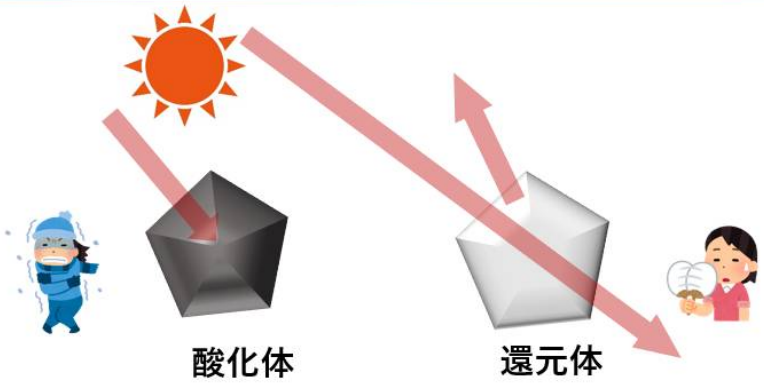
結果概要

太陽光の有効活用は、化学分野が総力を挙げて取り組むべき最も挑戦的な課題と言える。その一つとして、地球に到達する太陽光の約3割を占める近赤外線の効率利用が挙げられる。本研究では、近赤外線吸収のオン･オフが可能な材料として酸化還元活性な金属錯体に注目し、課題とな酸化体（あるいは還元体）の安定性向上と、還元体へのスイッチングを目指した。まず、acac配位子とtrop配位子の両方を含むヘテロレプティック錯体1-4について同条件での酸化体の寿命測定を行い、配位子が酸化体の安定化に及ぼす影響について調査した。その結果、トロポロナト配位子の配位数が多いほど酸化体の寿命が延び、安定性の向上が見られた。これは、トロポロナト配位子がノンイノセント配位子として振る舞い、ルテニウムと複数の共鳴構造を持つことで、酸化体の安定化に寄与したと考えている。次に、(1)で評価した錯体1-4について、これらの酸化体を粘土鉱物に吸着させて、その安定性の向上を目指した。種々の方法を検討した結果、溶液中であらかじめ発生させた酸化錯体を固体の粘土に直接添加する手法が有効であることが分かった。特に、有機溶媒への可溶性を高めるためにイソプロピル基を導入した錯体錯体2'では、酸化体が少なくとも1週間にわたり安定的に存在することが確認できた。以上の結果は、錯体を近赤外線の吸収材料として利用するための重要な基礎的知見と考えている。一方で、可逆なスイッチングには至っておらず、引き続き検討する必要がある。

加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

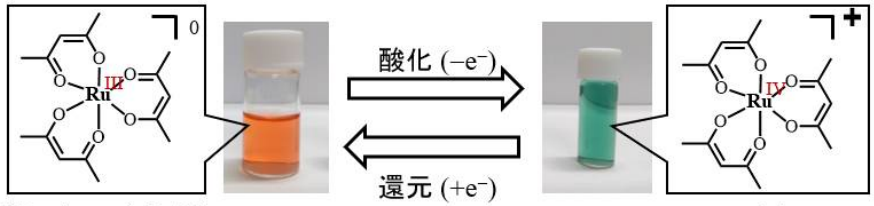
研究目的･背景

近赤外線の有効活用と矛盾する要求



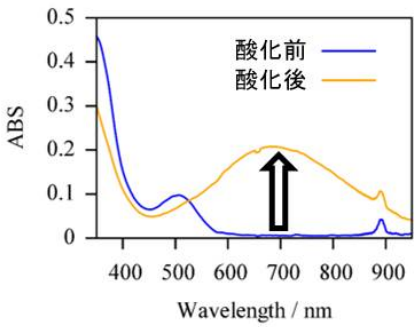
近赤外線を効率よく吸収する種々の材料が開発されてきた一方で、
「冬は暖かく（近赤外線を吸収）、夏は涼しく（近赤外線を吸収しない）」
といった、相反する要求も存在する。

金属錯体: 酸化還元応答に基づく近赤外線吸収

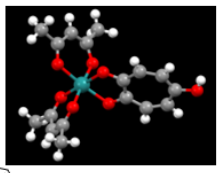


[Ru(acac)$_3$] (**1**)　　**1**$^+$

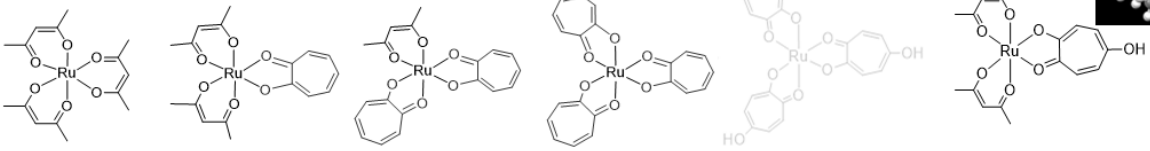
酸化還元を示す金属錯体の一例



研究内容と結果

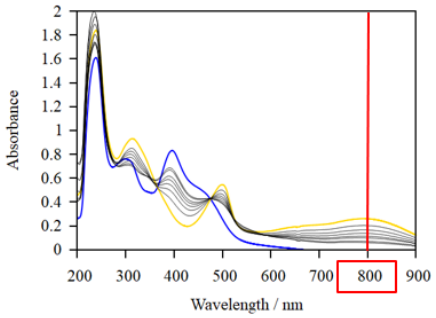


（1）酸化に対する安定性をもった新たな金属錯体の開発



[Ru(acac)$_3$] Ru-0　[Ru(acac)$_2$(trop)] Ru-1　[Ru(acac)(trop)$_2$] Ru-2　[Ru(trop)$_3$] Ru-3　[Ru(tropOH)$_3$] Ru-4　[Ru(acac)$_2$(tropOH)] Ru-5

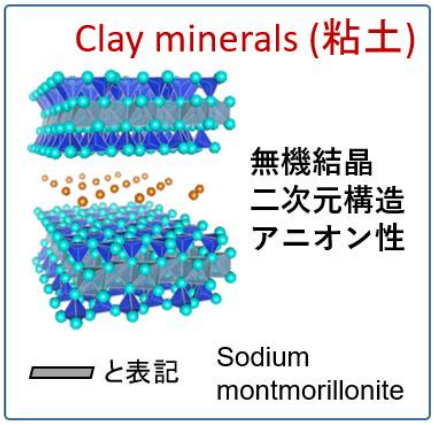
Ru-4を除く、Ru-0~Ru-5錯体を合成し、その酸化体の寿命を同一条件で調査。

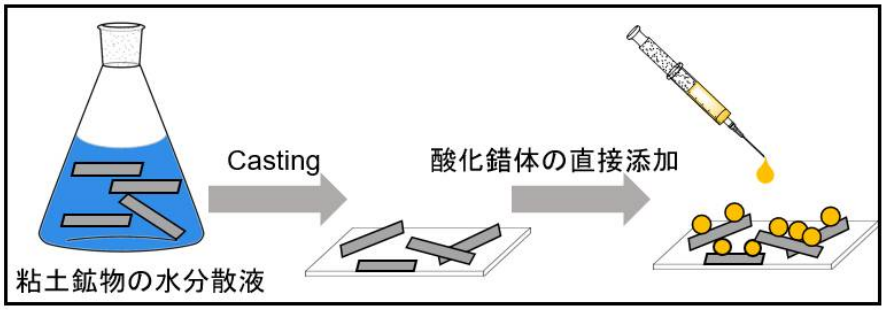


トロポロナト配位子の配位数が多いほど酸化体の寿命が延び、酸化体の安定性が向上。トロポロナト配位子がノンイノセント配位子として振る舞い、ルテニウムと複数の共鳴構造を持つことが示唆される。

加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

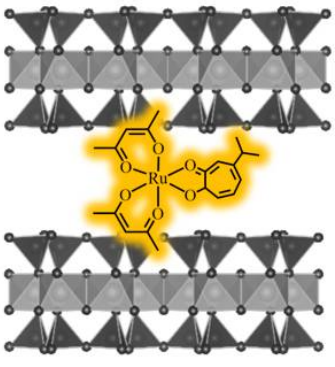
（2）酸化錯体の粘土への吸着による、酸化状態の安定化





応用展開と今後の課題

現時点で、近赤外線吸収のオンについては実現の目途がついたものの、オフについては研究期間内に十分な検討を行うことができなかった。今後行うべき最大の課題は、このオフの実現である。具体的には、粘土鉱物と金属錯体の複合体をITO電極等に塗布し、この修飾電極について電気化学的な酸化還元応答が可能かを今後検討していく予定である。



応力緩和機能を有するフレキシブル有機太陽電池材料の創成

山形大学大学院有機材料システム研究科　東原　知哉

結果概要

カーボンニュートラルに資するクリーンエネルギー創出のための太陽電池材料の技術革新に注目が集まっている。光電変換層が半導体ポリマーから構成される有機太陽電池は、柔軟性や伸縮性に富み、窓に貼り付けて駆動する発電フィルム、ウェアラブルデバイスのポータブル電源、自在に折り曲げ可能なポスター型太陽電池等、及び場所を選ばないエネルギー源としての応用に向いている。

本研究では、半導体ポリマー材料における外部応力に対する半導体特性低下の問題を解消するための本質的な材料分子設計指針を明らかにすることを目的とし、フレキシブル有機太陽電池の高効率化に資する新規半導体高分子材料の創出を狙った。実際に、高ホール移動度のp型半導体高分子として知られるジケトピロロピロール骨格含有π共役高分子に、**捻じれたHead-Head結合型ビチオフェンユニットを分子レベルで導入することで、それら薄膜へ印加する外部応力により、半導体特性がむしろ向上する新しい分子設計指針を示した。**

今回導入する捻じれ構造は、ゆるやかにp軌道が重なっているため、電荷輸送の効率を妨げないと期待される。外部からの力により捻じれ構造が解消されると、p軌道の重なりが増え、電荷輸送効率が高まるため、太陽電池の効率がむしろ向上すると考えられる。本技術が確立すれば、高効率フレキシブル有機太陽電池材料の技術革新につながると期待される。

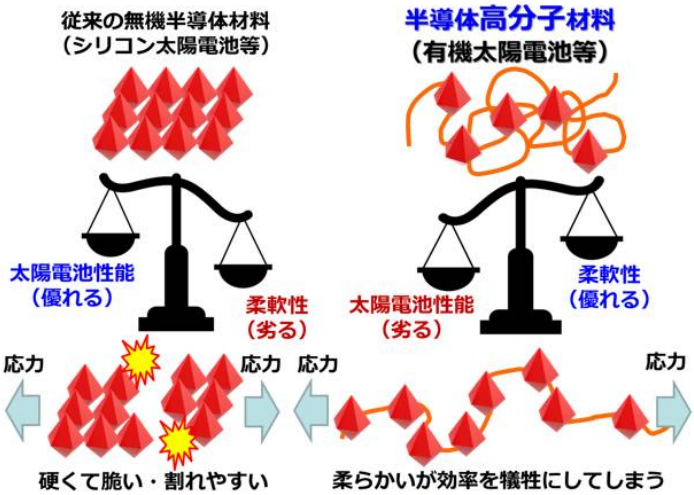
加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

・研究目的・背景

＊SDGsへのコミット（カーボンニュートラルに資するクリーンエネルギー創出技術）
＊フレキシブル太陽電池材料の技術革新

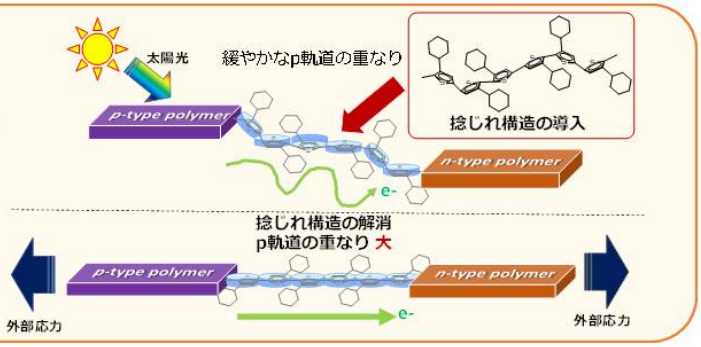
期待される実用例：
自在に折り曲げ可能なポスター型太陽電池
窓に貼り付けて駆動する透明発電フィルム
ウェアラブルデバイスのポータブル電源

課題：
半導体高分子の柔軟性と電子特性のトレードオフをいかに解消するか？

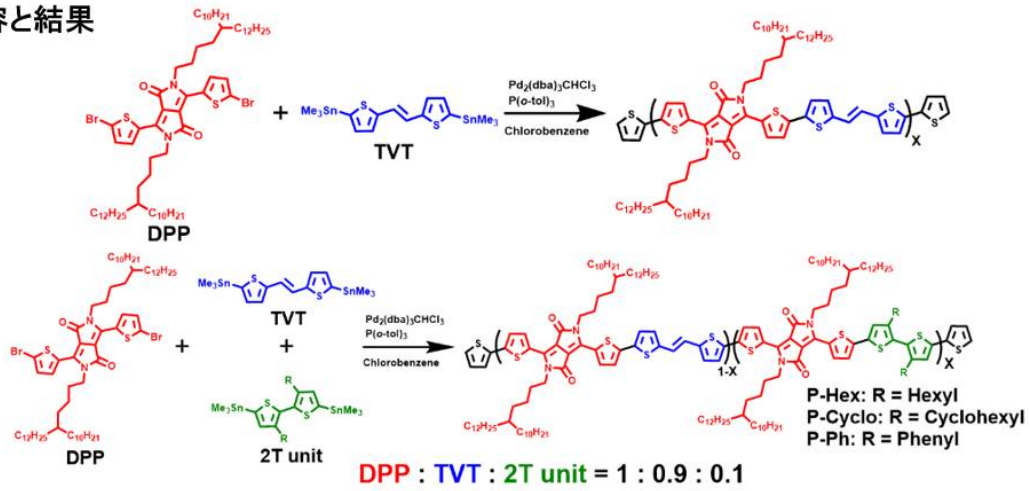


本研究：
トレードオフ解消のための本質的な半導体高分子材料の分子設計指針を明らかにする

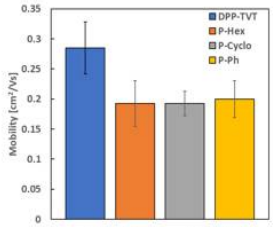
＊捻じれたHead-Head結合型ビチオフェンユニットの導入
＊ゆるやかなp軌道の重なりによる応力印加時の半導体特性の維持・向上



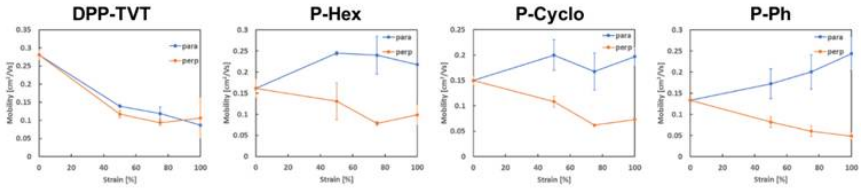
・研究内容と結果



・高効率ジケトピロロピロール含有半導体高分子に捻じれたビチオフェン骨格を導入することに成功



ポリマー薄膜のホール移動度

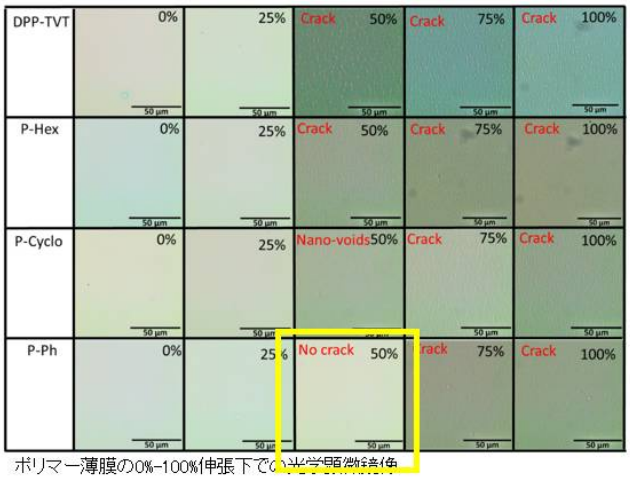


ポリマー薄膜のホール移動度と伸張歪の関係：伸張方向に対して平行方向のホール移動度（有機トランジスタデバイスの伝達特性より算出）の平均値（para:青線）及び垂直方向に対して平行方向のホール移動度の平均値(perp:橙線)

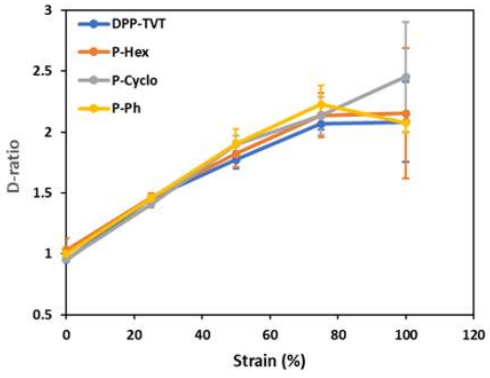
・伸張方向に対して平行方向のホール移動度の平均値が歪みの増大に伴って上昇することを確認

加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

・研究内容と結果



ポリマー薄膜の0%-100%伸張下での光学顕微鏡像



UV-Visススペクトル測定より求めた0%-100%伸張印加時のポリマー薄膜の二色比

・嵩高い捻じれユニットをもつP-Ph薄膜は50%伸張歪まで亀裂が発生しないことが分かった。

・伸張歪と共にポリマー薄膜の二色比が増加。非晶性ドメインが伸張に伴って配向したため電荷移動度が上昇したと推定。

今後の展開： 本提案技術の一般的手法としての確立

＊高効率有機太陽電池材料として実績のあるp型及びn型半導体ポリマーの起用

＊引張歪印加時の太陽電池効率向上のエビデンス

＊フレキシブル/ストレッチャブル太陽電池への実装

分子内カルコゲン元素の数と位置を制御した有機熱電結晶の創出

兵庫県立大学(甲南大学) 角屋智史

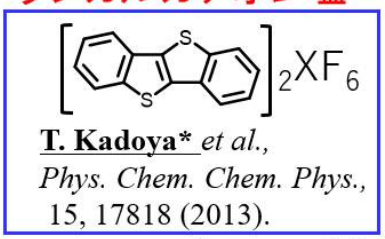
結果概要

近年、有機材料の熱電変換性能について急速に研究が進んでいる。これまでに申請者は、高伝導性と比較的高い熱起電力を併せ持つ分子性導体の開発に成功している。有機エレクトロニクスに由来するベンゾチオフェンという分子骨格を用いたことがブレークスルーとなった。これにより、これまで注目されてこなかった「分子性導体の熱電性能」という概念が生まれた。本研究では、ベンゾチオフェン系分子性導体を新規に開発する。分子がもつカルコゲン原子の数とその位置によるフォノン制御をコンセプトとした熱電変換材料の設計指針の提唱・確立を目指す。
本研究課題では、ベンゾチオフェン骨格の分子を中心に研究を行った。具体的にはBEDT-BDTという分子の中央の硫黄をセレンに重カルコゲン置換したBEDT-BDSという分子を新規に合成し、それを用いた分子性導体を作製した。得られた新規熱電候補物質(BEDT-BDS)PF_6の基礎物性を評価し、重カルコゲン置換が輸送現象に与える効果を検証した。BEDT-BDSを用いて、ラジカルカチオン塩(BEDT-BDS)PF_6を開発した。先行研究の(BEDT-BDT)PF_6と同型構造であり、BEDT-BDT分子はθ配列を形成している。しかしながら、電子構造は擬一次元であり、顕著に変化した。これは、セレン置換によって、BEDT-BDS分子の屈曲度合いが大きくなり、分子間の相互作用が変化したためである。電気抵抗率は300 K以下で半導体のように緩やかに上昇した。組成比も考慮すると、この物質はハーフフィルドの擬一次元モット絶縁体である。

加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

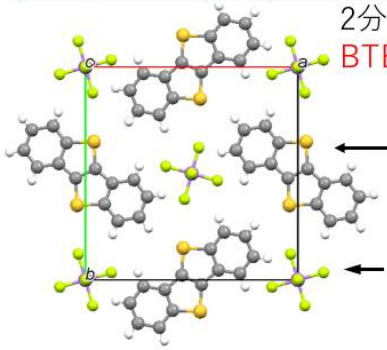
研究目的・背景

ラジカルカチオン塩

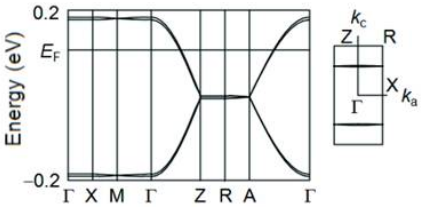


T. Kadoya* *et al.*,
Phys. Chem. Chem. Phys., 15, 17818 (2013).

2分子で+1価をもつ
BTBTは+0.5価

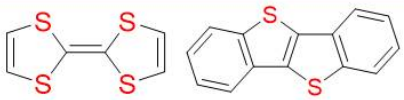


XF_6^-は
閉殻電子構造
(物性に寄与しない)



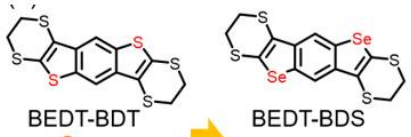
$(BTBT)_2AsF_6$
室温伝導度σ ~ 4100 S/cm
熱起電力S 15 μV/K
パワーファクターPF 88 μW/K²m

Y. Kiyota **T. Kadoya*** *et al.*,
J. Am. Chem. Soc., 138, 3920 (2016).

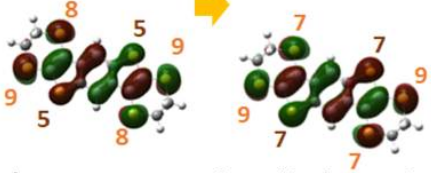


TTF BTBT

従来のTTF骨格ではなくベンゾチオフェン骨格を用いたドナー分子に基づく物質開発

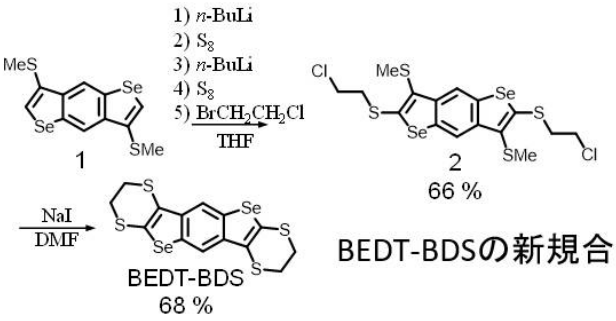


BEDT-BDT BEDT-BDS

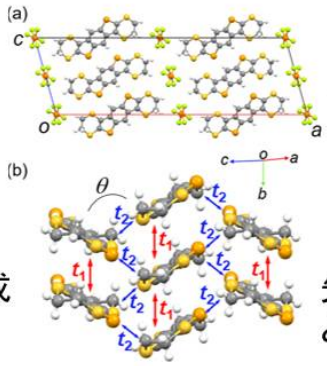


本研究はBEDT-BDSを目的ドナーとした

研究内容と結果



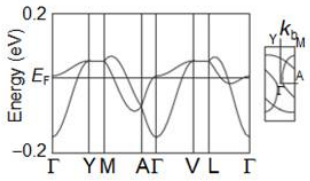
BEDT-BDSの新規合成



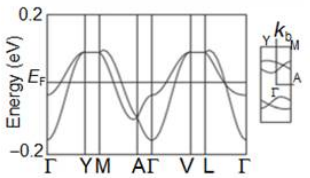
ラジカルカチオン塩
(BEDT-BDS)PF_6の開発

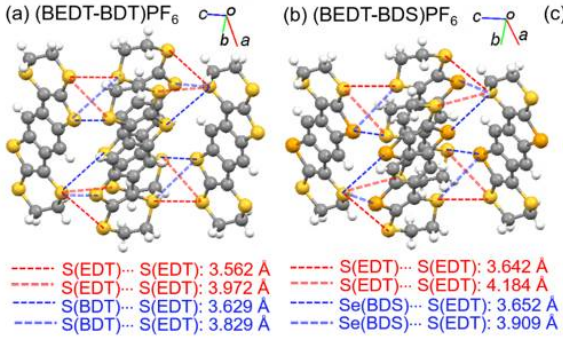
先行研究(BEDT-BDT)PF_6
と同じくモット絶縁体

(a) (BEDT-BDT)PF_6



(b) (BEDT-BDS)PF_6





セレン置換によりN字型分子屈曲が強くなり、分子間相互作用が変化 → 擬一次元電子構造となった

加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

この研究の成果の応用展開・今後の課題

・熱起電力測定（サンプルの抵抗が高いため正確な測定が困難）、反射スペクトル測定

・ナノ粒子化 → 薄膜での物性測定

・分子末端を適切に化学修飾して、目的の分子配列を得る方針を立てる

発表論文

T. Kadoya*, M. Shishido, S. Sugiura, T. Higashino, K. Tahara, K. Kubo, T. Sasaki, J. Yamada
"Crystal Structures and Conducting Properties of Mott Insulator (BEDT-BDS)PF_6: Selenium Substitution Effect in the Parent (BEDT-BDT)PF_6"
Chem. Lett. accepted. https://doi.org/10.1246/cl.220148

アザフェナレン類含有高分子による窒化炭素等価体の開発

京都大学大学院工学研究科　田中一生

結果概要

・窒化炭素とは組成式はC_3N_4で表され、窒素原子を含む三つの芳香環が繰り返されるような二次元のシート構造が基本骨格であるといわれている。この物質は熱力学的に安定で高い耐熱性を示す。また高次構造によってはダイヤモンドに匹敵するほど非常に強度が高いものも得られる。導電体となるグラフェンとは異なり半導体としての性質を持ち、様々なユニークな特徴を有する。例えば、光触媒機能や電子輸送性に優れるという報告もあり、有機ELへの応用が想定される。

・一方、窒化炭素は溶媒に不溶であり、化学修飾による精密な機能制御は難しい。さらに材料の合成法においても強いレーザやプラズマを使用することや、あるいは高温高圧下といった激しい反応条件が必要であるため、大量合成やコストダウンも難しい。特に光吸収能が低く、ポテンシャルが高いにもかかわらず材料化が困難である。

・これらの解決のため、窒化炭素の繰り返し単位の類似体であるアザフェナレンを設計合成した。そして、アザフェナレン修飾体を用いて電子物性を調べた。置換基や窒素導入の位置を変えることで光吸収性を制御することを達成した。特にこれまで実現が困難であった近赤外領域での光吸収を小分子系で達成した。これらの結果から、新規の有機半導体材料を得ることができたといえる。

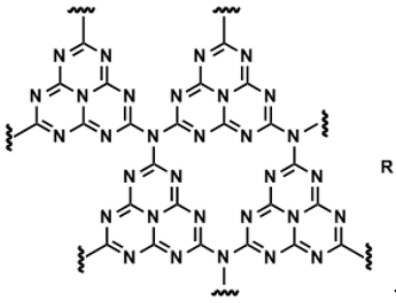
加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

・研究目的・背景

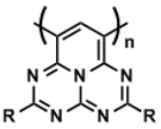
窒化炭素:電子輸送性・重金属フリーの光触媒機能など様々な特異な物性を持つ

課題:溶解性が低い、光吸収性が低い、化学修飾による物性の調節が困難

目的:窒化炭素の単量体の等価体としてアザフェナレン(5AP)を設計。5AP骨格を基盤として電子材料化を目指す。特に情報通信や次世代センサーに有用な近赤外吸収材料の開発を行う。



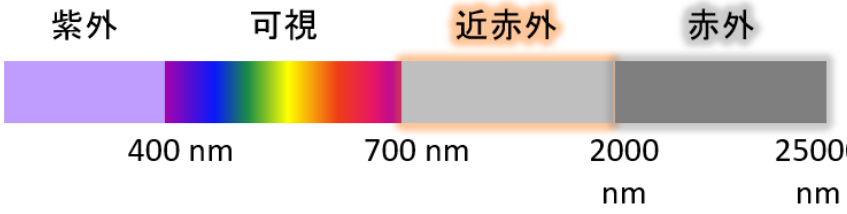
窒化炭素の構造



アザフェナレン(5AP)

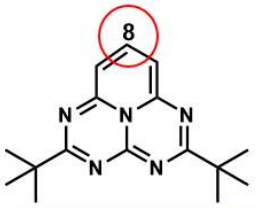
近赤外光(700 nm以上の波長領域):水や空気、石英に高効率で透過→情報通信、バイオプローブとして有用。近赤外光を吸収する分子はセンサーなどに有用。

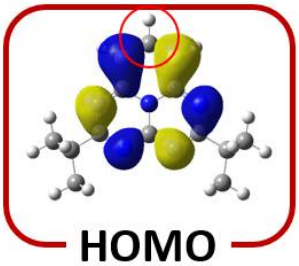
現状の課題:近赤外吸収性を示す分子はポルフィリンなどの巨大分子や一部の特異な構造に限られており、これらは材料化が困難。化学修飾も難しい。



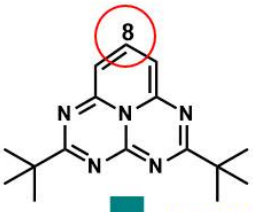
＜有用な物理的性質＞
体への透過性
植物の育成制御
物質固有の吸収パターン

・研究内容と結果



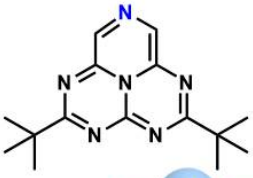


8位にはLUMOのみ

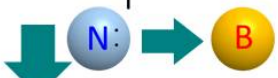


軌道分布より
選択的にLUMO
を下げることを
予想

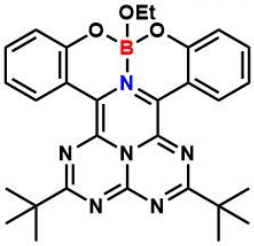
LUMO ↓



ホウ素化により
さらに引き下げ



LUMO ↓



高吸収性、
近赤外吸収
を達成

λ_{onset}
600 nm

$\varepsilon \sim 3 \times 10^3$

λ_{onset}
633 nm

$\varepsilon \sim 3 \times 10^3$

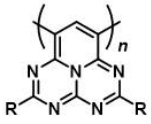
λ_{onset}
797 nm

$\varepsilon \sim 1 \times 10^4$

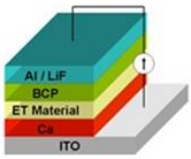
・この研究の成果の応用展開・今後の課題

近赤外吸収能に優れた分子を得ることができた
→高分子化によりさらなる長波長化・材料化に期待

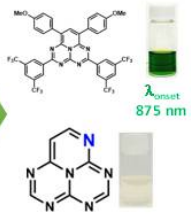
＜応用その1：電子輸送材料＞



5AP含有共役系
高分子

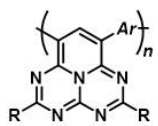


素子化
→電子輸送性評価

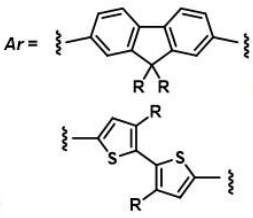


新奇アザフェナレンポリマー
・近赤外吸収太陽電池
・透明電子輸送材料

＜応用その2：光触媒フィルム＞



5AP含有高分子
フィルム



メタルフリー光触媒
・可視光による水分解
・マイクロプラスチック
の分解

単結晶ダイヤモンド電極界面のin-situ観測

千葉大学大学院工学研究院　中村 将志

結果概要

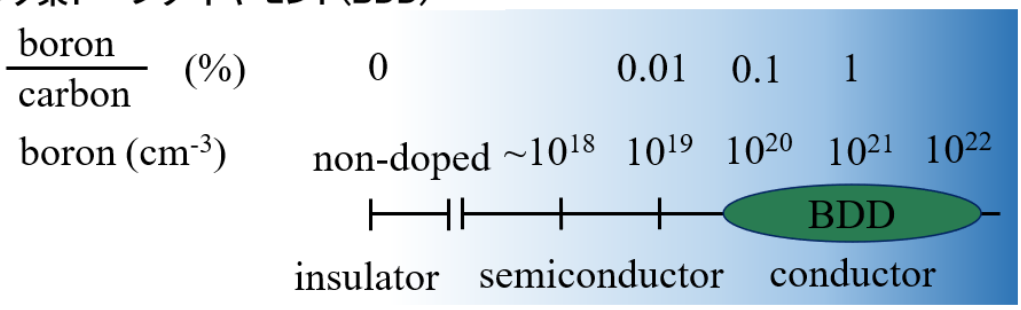
ダイヤモンドは，優れた機械特性や化学的安定性を有している。さらに，不純物としてホウ素や窒素をドープすることにより半導体および導体としての性質を付与することができる。ホウ素ドープダイヤモンド(BDD)電極は，広い電位窓，物理的・化学的な安定性および微弱なバックグラウンド電流などの性質を有しておりセンサーや電極触媒に用いられている。また，これらの特徴に加えて他の金属や酸化物電極材料と同様に，表面の吸着物や酸化状態によって電極反応の活性や電位応答が異なることも知られている。この特性を利用した電気化学センサーの開発も行われている。一方で，表面の構造および酸化状態については，原子・分子レベルの理解には至っていない。そのため電極表面における吸着種の同定や表面酸化物の調査が必要とされている。

そこで本研究では単結晶ダイヤモンド表面の酸化状態を明らかにするために電位印加した水溶液中の赤外分光測定を試みた。単結晶ダイヤモンド(111)および(100)表面をBDD電極とした。新規電気化学セルを用いてIR測定したところ，BDD/C(111)表面に高電位を印加すると1850 cm^{-1}に酸化物種のC=O伸縮振動を観測した。しかし，BDD/C(100)表面においては，このバンドは観測されず表面構造に依存していた。また，既報の多結晶BDDと比較したところ，多結晶BDDにおいて観測されたCOH種由来の1390 cm^{-1}のバンドが観測されておらず，平滑な単結晶面ではCOH種が生成しにくいものと考えられる。以上のように単結晶BDD基板のIR測定を可能にし，表面酸化過程は表面構造に強く影響を受けていることが分かった。

加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

研究目的・背景

ホウ素ドープダイヤモンド(BDD)



Diamond
- 優れた機械特性と熱特性
- 化学的安定性
- 生体適合性

＋

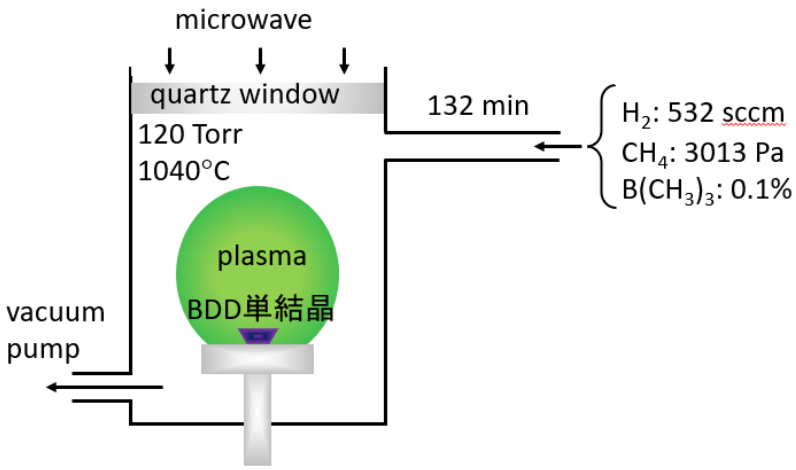
BDD
- 優れた機械特性と熱特性
- 化学的安定性
- 生体適合性

センサーや電極触媒に最適

電気化学応答や触媒触媒活性は表面構造に依存するが，
表面分析手法の制限により単結晶基板の研究は進んでいない

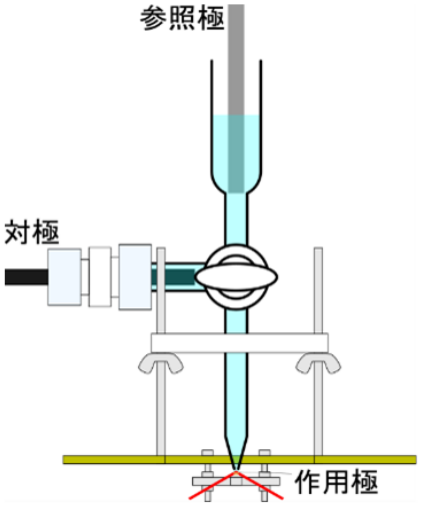
研究結果

単結晶BDD基板の作製



AFMによりファセット構造の観測
→BDD/C(111)およびBDD/C(100)
の作製に成功

新規赤外分光セル

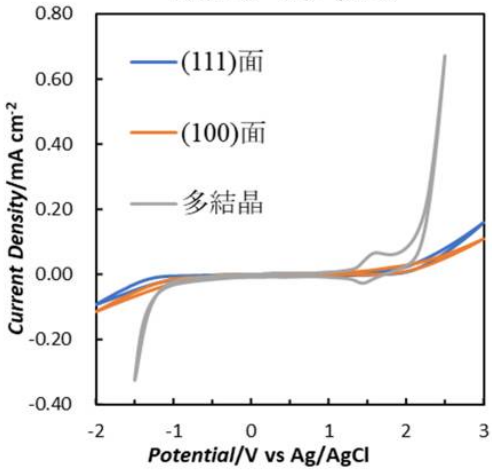


ダイヤモンドによる赤外吸収が問題
→短光路長となるよう微小電極とする
電気化学測定とin-situ IR測定が可能

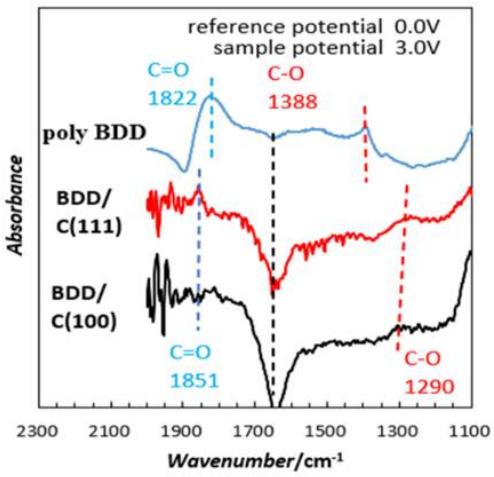
加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

研究結果

ボルタモグラム



IRスペクトル



表面構造に依存したボルタモグラムおよびIRスペクトルの取得に成功
→**表面酸化過程における酸化物種の安定性を明らかにした。**

今後の課題

- 走査型トンネル顕微鏡または表面X線回折による表面原子配列のin-situ構造観測
- CO_2還元など電極反応に活性な表面構造の決定

光電変換材料の開発を指向したイオン応答性π電子系ポリマーの創製

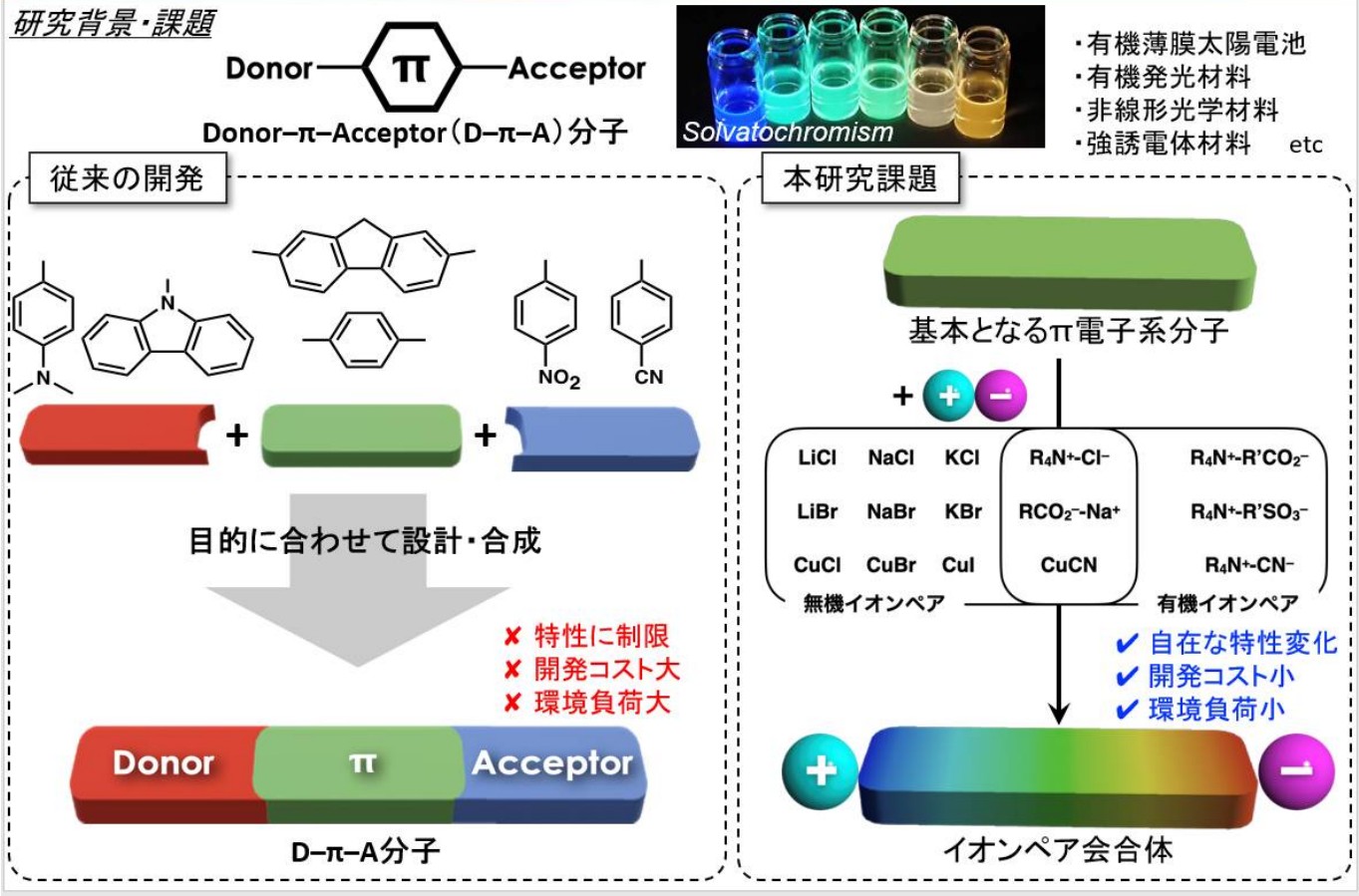
山形大学大学院有機材料システム研究科　山門陵平

結果概要

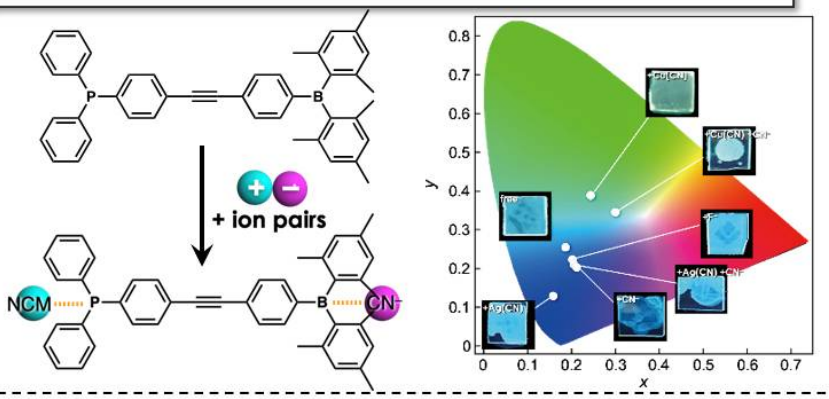
安価かつ成形加工可能なπ電子系ポリマーは有機エレクトロニクス材料の中核を担っている。中でもドナーとアクセプターを連結したD–π–A構造は、HOMO/LUMO準位のチューニングが可能であることから、エネルギー変換材料や発光材料への応用が多数報告されている。一方で、その特性は一次構造に大きく依存し、目的に合わせてその都度設計・合成しなくてはならないことから、環境負荷とコストを大きく上げてしまうことが大きな課題である。そこで、ある基本となるポリマーに、外部刺激を加えることで自由に光・電子特性を変調できるようなオンデマンド型π電子系ポリマーがあれば、連続的かつ精密なチューニングが可能になり、低コストかつ低環境負荷な材料開発の実現が期待される。

最近我々は、外部刺激＝イオンペアの添加として、イオンペア会合体形成を基盤としたπ電子系の変調を見出した。ルイスペアを導入したπ電子系にイオンペアを添加することで、ルイス塩基－カチオンおよびルイス酸－アニオン会合体を形成し、添加するイオンペアの電荷密度によって光学特性を変化させることに成功した（*Chem. Commun.* 56, 10654–10657, **2020**）。本研究では、この研究で得られた知見を基にし、イオンペアによって特性変化可能なπ電子系ポリマーを創製に成功した。また、イオンペアの添加手法として、混合溶液を用いて薄膜を作製する手法（pre-addition法）および作製したπ電子系薄膜をイオンペア溶液に暴露する手法（post-addition法）を検討し、いずれの手法においても会合体を形成することに成功した。

加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24



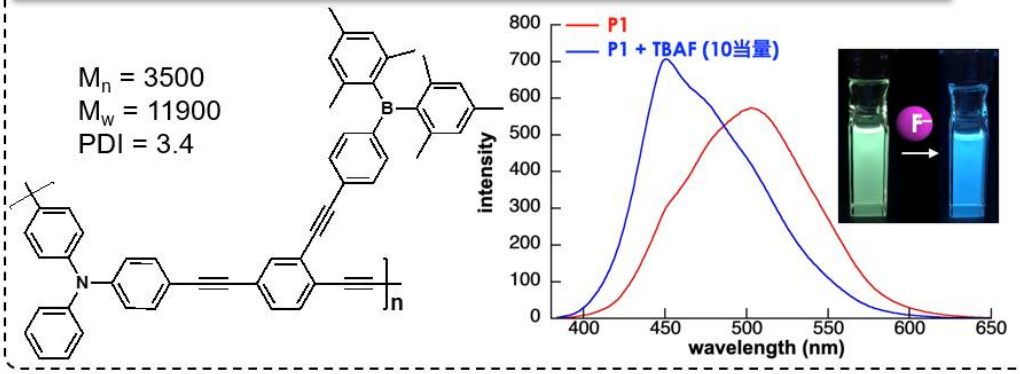
イオンペア添加によるルイスペア導入π電子系の特性変化



ルイス酸とルイス塩基（ルイスペア）を導入したπ電子系にイオンペアを添加することで、ルイス塩基－カチオンおよびルイス酸－アニオン会合体を形成し、添加するイオンペアの電荷密度によって光学特性が変化する。

Chem. Commun. **2020**, 56, 10654–10657

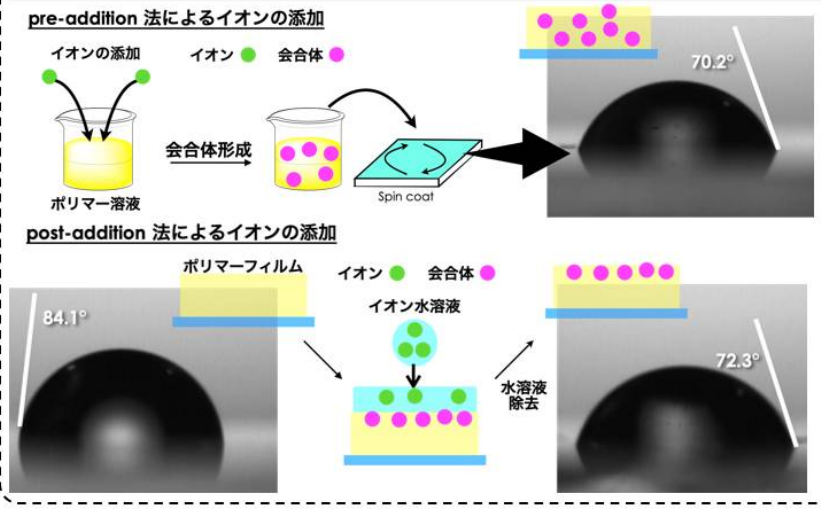
研究成果① イオンペアによって変調可能なπ共役系ポリマーの合成



ルイス酸を導入したπ共役系ポリマーを合成することに成功した。得られてポリマーは、F^-, CN^-などのアニオンの添加によって、蛍光発光色が変化することを見出した。

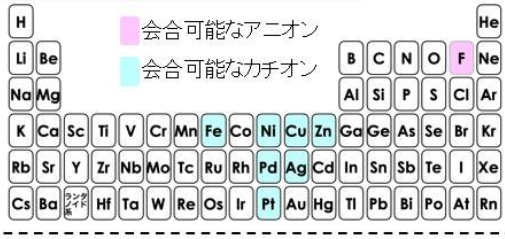
加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

研究成果② 薄膜中におけるイオンペアの添加と会合体形成



イオンペアの添加手法として、混合溶液を用いて薄膜を作製する手法（pre-addition法）および作製したπ電子系薄膜をイオンペア溶液に暴露する手法（post-addition法）を検討した。
その結果、いずれの手法においても会合体形成に由来する膜表面の親水性の向上に成功した。post-addition法を用いた際に、会合体形成が膜内部にまで及んでいるかは、今後検討する予定である。

今後の課題と応用展開



本研究課題の実施によって、材料の開発において重要な鍵となる、「イオン応答性π共役系ポリマーの合成」と「イオンペア添加手法の確立」を達成することができた。一方で、会合可能なイオンペアの種類はまだ限られているため、今後新しい分子設計によりこの問題を解決し、光電変換材料への応用を目指す。

ピエゾエレクトリック磁気抵抗素子

東京工業大学　高村陽太

結果概要

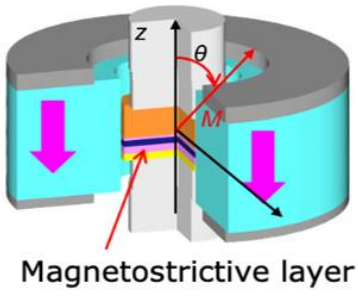
ピエゾエレクトロニック磁気トンネル接合の重要な構成部分である円柱の周囲に形成した圧電体から成る圧力印加構造の設計及び試作を行った．まず，設計においては，圧電体として実際に用いるScドープAlNの実験値をもとにモデル計算を行い，動作実証に必要な10 MPaの圧力を十分に印加可能なデバイス構造を明らかにした．さらに，この構造を集積回路技術を用いて作製した．デバイスの動作には至らなかったが，作製プロセスにおける課題点をあぶり出せた．

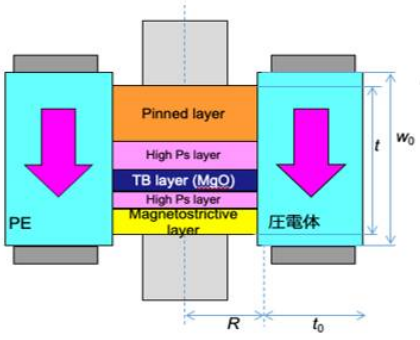
また，ピエゾエレクトロニック磁気トンネル接合においてスピン注入で磁化反転を行うために必要な超磁歪$SmFe_2$薄膜の薄層化実験を行った．垂直方向に異方性を持たせるには，$SmFe_2$の下地層はWよりもTaの方が有効であることを示し，さらにポストアニールの徐冷が極めて有効であることを実験的に見いだした．このようなプロセスを用いて，磁化特性をほぼ保ったまま15 nmまで薄層化させることに成功した．異方性エネルギー密度の膜厚依存性からさらに薄い膜まで作製可能であることが示唆された．

加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

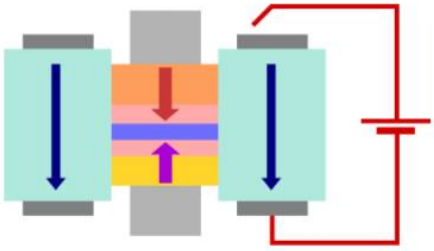
研究目的・背景

■ ピエゾエレクトロニック磁気トンネル接合（PE-MTJ）





■ 応力アシスト・スピン注入磁化反転



- 磁気トンネル接合（MTJ）
→不揮発性メモリ

- 通常のMTJ
→長期情報保持特性と情報書換（磁化反転）にかかる消費電力性にトレードオフ

- PE-MTJ
= 磁歪薄膜を用いたMTJ
＋ 圧電体による圧力印加構造
→応力アシスト・スピン注入磁化反転にかかるエネルギーを低減

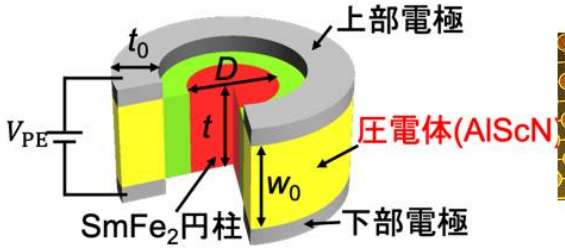
- 課題
1）高性能圧力印加構造の実証
2）超磁歪SmFe2の薄層化

Y. Takamura, et al., Solid-State Electronics 182 (2017) 194-199.

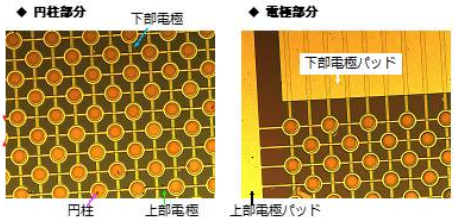
研究内容と結果

■ 圧力印加構造の試作

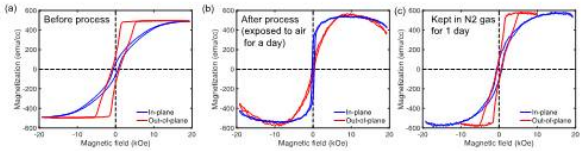
- 試作デバイス



- 光学顕微鏡写真

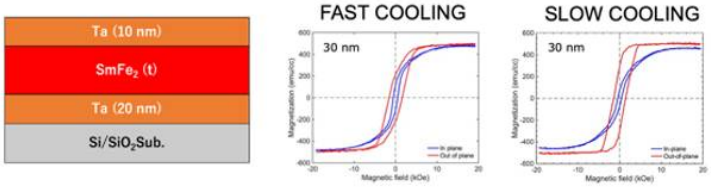


- 磁化特性



ナノテクノロジープラットフォーム
課題番号F-21-IT-003,004

■ 超磁歪$SmFe_2$薄膜の薄層化



高村他，2022年第69回応用物理学会学術講演会．

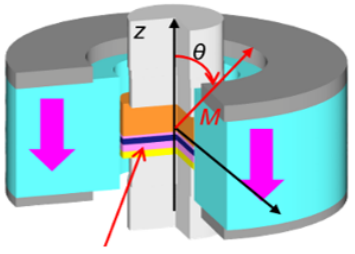
今後の課題

- 圧力印加構造の高性能化の研究においては，電気絶縁が保たれ，かつ磁化特性が劣化しないデバイスプロセスを用いて，AlScNを含む圧力印加構造を作製する．成膜装置の不具合で今回の研究期間内には間に合わなかったが，さらに何度かの実験を行えば，原理実証ができるものと信じている．

- $SmFe_2$の薄層化実験は，さらに薄い領域まで$SmFe_2$を作製し，薄層化の限界をまずは確認し，その後熱処理条件や成長初期過程を丁寧に評価していくことで，数nm程度まで薄いものを実現する予定である．

- また，今回示したのは圧力印加構造のみではあったが，圧力印加構造を備えた上で，スピン軌道トルク磁化反転が可能で異常ホール効果で磁化の向きが検出可能なデバイスも開発中である．これを用いればPE-MTJが実現されるよりも先にスピン注入による応力アシスト・磁化反転を実証することができる．

- また，これらの圧力印加構造の開発とは独立して，磁歪材料$SmFe_2$を含む磁気トンネル接合の研究が必要と考えている．



動作実証へ！！

反応機構に基づく高活性白金フリー燃料電池触媒の開発

筑波大学 数理物質系　武安 光太郎

結果概要

水素燃料電池を広範かつ持続的に普及させるためには、正極（酸素還元反応が進行）に用いられる白金系触媒を代替していく触媒の開発が不可欠である。窒素ドープカーボン触媒はその有力候補の一つであるが、動作環境である酸性電解質中で活性が低下する点が実用上の壁となっていた。報告者らは窒素ドープカーボン触媒の反応メカニズムの研究を進め、活性低下の要因が、イオン性反応中間体の水和に由来することを明らかにした。この結果に基づき、窒素ドープカーボン触媒の活性点近傍の疎水性を強化し、イオン性中間体の水和を防ぐことで活性を向上させることを試みた。

窒素ドープグラフェン触媒の疎水性を向上させるために、合成時にNaClをテンプレートとして用い、籠状の三次元構造を導入した。従来のスタッキングを起こした窒素ドープグラフェン触媒に対し、籠状構造を導入した窒素ドープグラフェン触媒では、マクロな疎水性が向上していた。酸素還元反応活性を調べたところ、籠状構造を持った窒素ドープグラフェンの立ち上がり電圧は塩基性電解液中とほぼ変わらず、高活性を保つことが明らかになった。同触媒の籠状構造内の疎水性を電子線マイクロアナライザーと滴定法によって調べたところ、電解質が確かに侵入しにくくなっており、確かに疎水性が高まっていることが分かった。本成果により、酸性電解質中で活性を保つ窒素ドープカーボン触媒の開発に成功し、設計指針を得た。

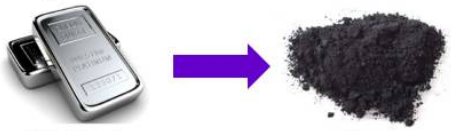
加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

白金フリー燃料電池電極触媒の課題

燃料電池の需要は高まるが・・・

現行の製品は白金系触媒により駆動

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$



¥3000 /g　　¥ 3/g

地球の埋蔵量 20,000 トン　　65x10^{12}トン

広範な普及には、白金代替触媒の開発が不可欠

窒素ドープカーボン触媒：酸性中での活性低下が実用化の壁

- ✓ 活性点の解明　D. Guo, T. Kondo, J. Nakamura et al., Science 351, 361 (2016).
- ✓ 酸性中での活性低下メカニズムの解明　被引用回数 > 2500回

K. Takeyasu, J. Nakamura et al., Angew. Chem. Int. Ed. 60, 5121 (2021).

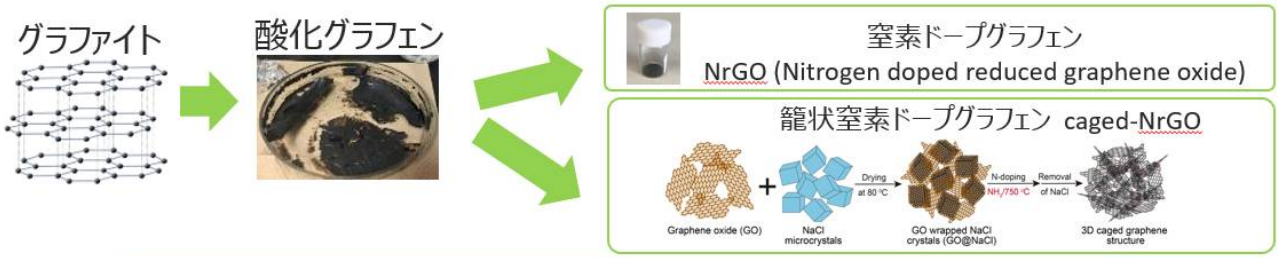
酸性中での活性低下のメカニズム ⇩

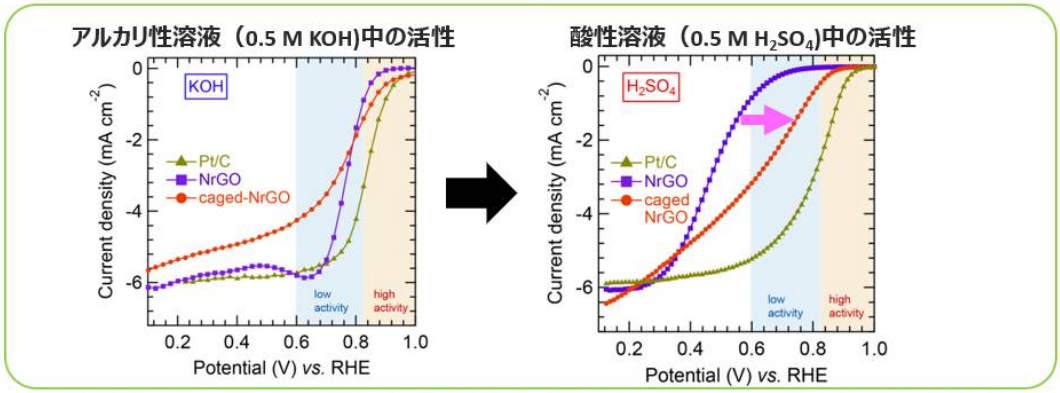
活性点であるピリジン型窒素のプロトン化＋水和

⇨ 活性点の疎水性を向上し、水和を防げば、活性が向上するのではないか？

籠状窒素ドープグラフェン触媒

籠状の3D構造を導入しロータス効果により疎水性を付与

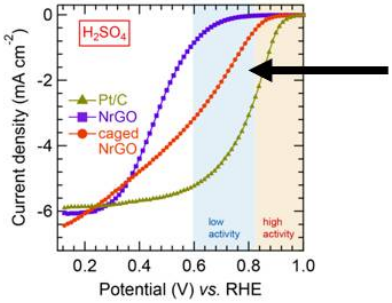




cage構造による疎水性効果で酸性電解液中での活性が大幅に向上
立ち上がり電位はメタルフリー触媒の中で最高レベル

今後の課題・応用展開

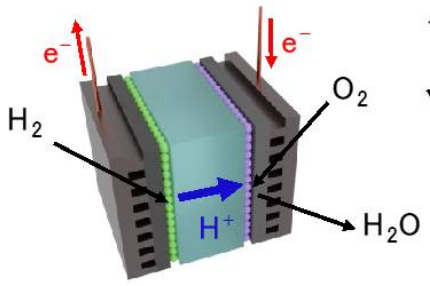
課題：疎水性籠状構造内でのプロトン供給の向上



立ち上がり電位は十分に向上したが、反応電流が上がりきらない
：籠内へのプロトン供給の不足によると考えられる

➡ 親水性アイオノマーを籠内の疎水性を損なわずに導入する方法を検討中

応用展開：燃料電池セルとして実装



✓ 燃料電池セルの設計は白金系触媒に最適化

✓ 籠状窒素ドープグラフェン触媒を燃料電池セルに搭載

➡ 電気化学、物質拡散、親水性・疎水性の観点から検討・議論し、改良

有機結晶フレキシブルウェーブガイド

高知工科大学　林　正太郎

結果概要

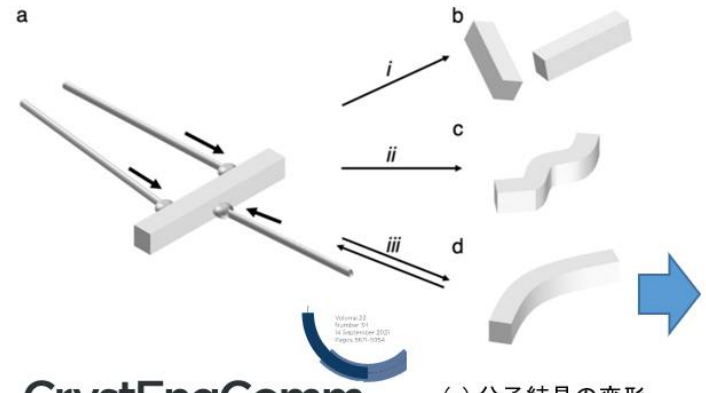
発光性の分子結晶により、活性型導波路（ウェーブガイド）が実現できる。本研究では、柔軟性分子結晶、特にエラスティック結晶を用いたフレキシブルウェーブガイドの実現を目的とした。
我々はこれまでに、π共役系分子の設計によって、意図的な結晶構造形成とそれに伴う分子性結晶機能の発現を実現してきた。高い平面性π共役系分子のスリップスタッキングによって、分子性結晶に柔軟性が生まれることを、これまでに発見してきている。ここでは、9,10-ジブロモアントラセンからなる分子結晶が弾力性を示すことに注目し、そのウェーブガイド特性と柔軟機能の関連性について調査した。

9,10-ジブロモアントラセン結晶を溶液中において成長させ、1-2 cm程度の針状結晶として得た。この結晶は、分子間スタッキングに由来する緑色発光を示す。この結晶の両端に結晶を押すためのジグを設置し、歪み1.5%程度であれば、何度でも曲げ伸ばしが可能であることを確かめた。
このジグに固定した結晶を空間分解蛍光スペクトルのステージに固定し、任意の点にレーザー（405 nm）を集光し、結晶の端から放出される発光を検出した。

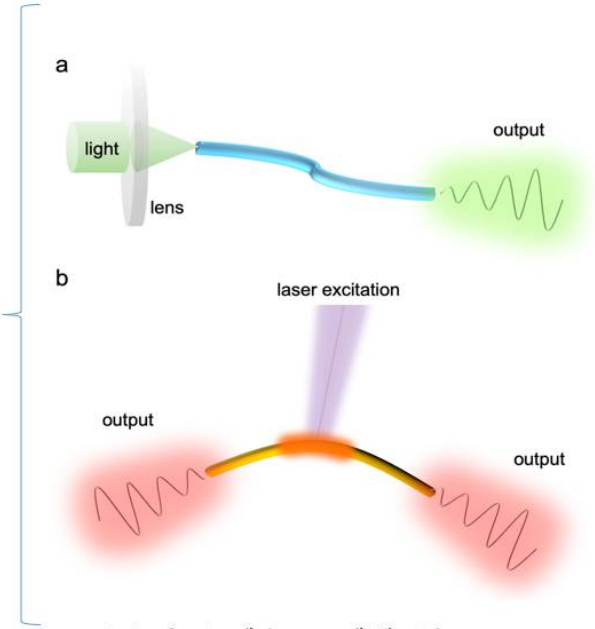
結晶から導波に由来する現象が観察された。この導波の結果は再吸収に由来し、非対称なスペクトルであった。計測の結果、550 nmでモニターした場合の減衰係数（効率）は0.3 dB/mmであった。一方で、曲げた場合においても減衰係数に大きな差は生まれない、すなわち導波性能に影響を与えなかった。また、この変形操作を繰り返し行なっても、性能の低下は起こらなかった。

加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24

・研究目的・背景



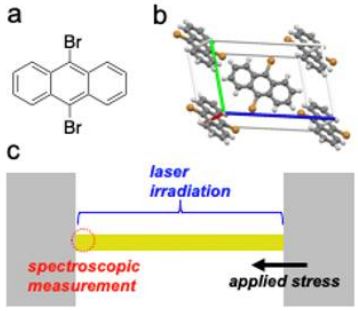
(a) 分子結晶の変形。
(b) 脆性。
(c) 塑性。
(d) 弾性。

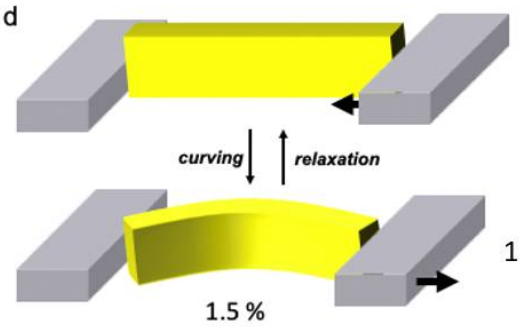


(a) パッシブウェーブガイド。
(b) アクティブウェーブガイド。

柔軟性分子結晶の開拓から、フレキシブルウェーブガイドへ

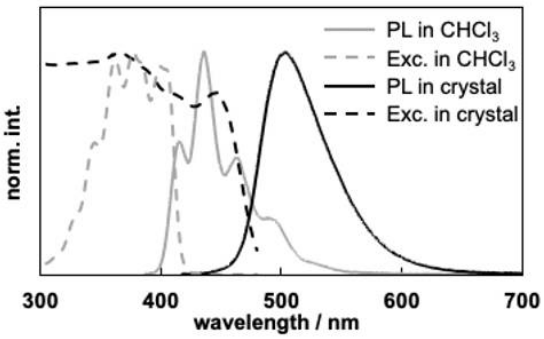
・研究内容と結果





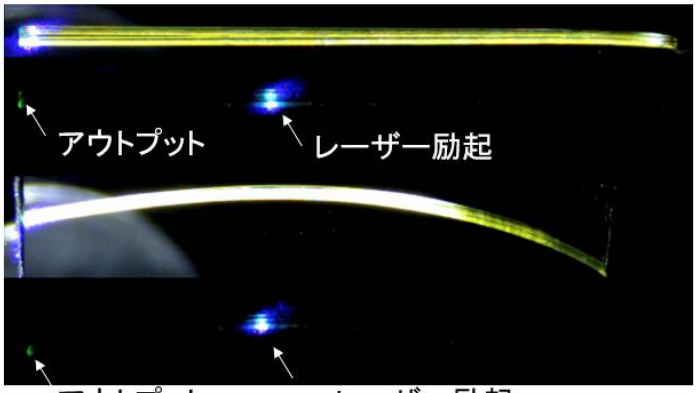
分子構造と結晶構造
結晶の曲げ実験のイラスト

1.5%の変形歪みと緩和の繰り返し

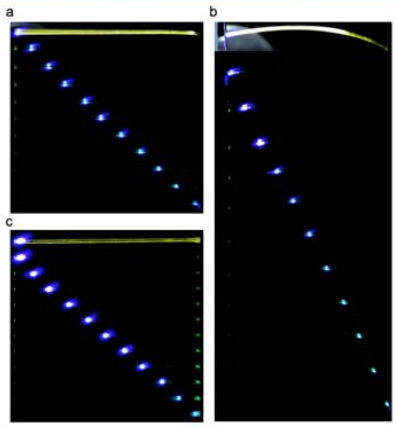


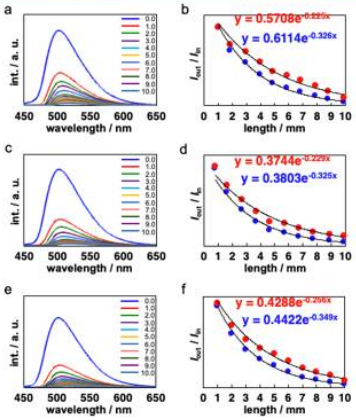
結晶は緑色発光

ウェーブガイドの結果



加藤科学振興会研究助成 成果報告会 2022.6.24





減衰係数に目立った変化はない

変形によって性能に差はない

結晶欠損は減衰係数の低下を招く

crystal [a]	no. of defects [b]	state [c]	α [d]	
			500 nm	550 nm
no. 1	9	original	0.225	0.326
		curved 1	0.229	0.325
		relaxed 1	0.256	0.349
		curved 2	0.257	0.356
		relaxed 2	0.269	0.360
		curved 3	0.255	0.350
		relaxed 3	0.222	0.321
no. 2	15	original	0.347	0.412
		curved	0.379	0.463
		relaxed	0.336	0.407

[a] Two crystals with a length of 10 mm and a distinctly different number of crystal defects observed by emission leakage were selected. [b] Emission leakage was counted. [c] ε of Curved states was 1.5%. [d] Loss coefficient was determined by $I_{in}/I_{out} = Ae^{(-\alpha X)}$.

・この研究の成果の応用展開。今後の課題

結晶変形能を利用したゲート作成や光通信回路へ応用したい。
そのために様々な発光性エラスティック結晶開発が必要となる。