

「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出」研究領域 領域活動・評価報告書 －2018 年度終了研究課題－

研究総括 谷口 研二
副研究総括 秋永 広幸

1. 研究領域の概要

本研究領域は、様々な環境に存在する熱、光、振動、電波、生体など未利用で微小なエネルギーを、センサや情報処理デバイス等での利用を目的とした $\mu W \sim mW$ 程度の電気エネルギーに変換(環境発電)する革新的な基盤技術の創出を目指します。

具体的には、2つの大きな柱で研究を推進します。1つは熱、光、振動、電波、生体等のエネルギーを電気エネルギーに高効率に変換または高度に利用するための基盤技術の構築とその源となる基礎学理の創出です。これらは、全く新しい原理・新物質または新デバイスなどを用いて、未利用の微小エネルギーを電気エネルギーに変換する研究であり、例えばスピンとトポロジーの相関等、革新的なエネルギー変換に資する原理の解明・実証、及びそれらを活用した新物質の創製や、従来の特性や機能を飛躍的に向上させる優れた物性を有する新物質の創製に挑戦します。もう1つの柱は、上記基盤技術の創出のための理論・解析評価・材料設計の研究で、エネルギー変換時における物理現象(材料物性、界面、輸送現象等)の新しい解析技術の構築や、物性理論に基づく、あるいは計算機シミュレーションを駆使した、新たな材料設計の指針を提示することに挑戦します。これら2つの柱は、相互補完的に密接に結びついて研究を進めることが非常に重要です。

したがって、本研究領域では、挑戦的な提案を求めつつ、領域終了時には、革新的な新原理、新物質、新デバイスが検証・実証できること、それらが次の研究開発ステージに繋がることを目指して研究を推進します。

そのため、研究総括及び副研究総括の強い統率の下、CREST・さがけを複合領域として一体的に推進し、成果最大化のために研究チームの再編や研究進捗の調整、また課題間の連携などに取り組みます。

2. 事後評価対象の研究課題・研究者名

件数： 9件

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 事前評価の選考方針

選考の基本的な考えは下記の通り。

1) 選考は、「微小エネルギー」領域に設けた選考委員11名の協力を得て、研究総括が行う。

2) 選考方法は、書類選考、面接選考及び総合選考とする。

3) 選考に当たっては、さがけ共通の選考基準

(URL: <http://www.jst.go.jp/pr/info/info1128/index.html> (第一期)

<http://www.jst.go.jp/pr/info/info1150/index.html> (第二期)) の他、以下の点を重視した。

① 全く新しい概念、発想に基づいたエネルギー変換原理の創出

② 萌芽的段階にある原理・物質、デバイス等の潜在的な性能を先鋭化・高度化

4. 事前評価の選考の経緯

一応募課題につき領域アドバイザーが書類審査し、書類選考会議において面接選考の対象者を選考した。続いて、面接選考および総合選考により、採用候補課題を選定した。

選 考	書類選考	面接選考	採択数
対象数	72件	24件	9件

備考:

1) 2015 年度採択課題のうち、以下も今年度事後評価対象とする。

・吉田 秀人研究者



文科省事業で留学対象者として採択され、研究期間を1年短縮し2017年度に終了。

5. 研究実施期間

2015年12月～2019年3月

2015年12月～2018年3月(吉田 秀人研究者)

6. 領域の活動状況

領域会議:7回

研究総括および副研究総括の研究実施場所訪問:各研究者1回

7. 事後評価の手続き

研究者の研究報告書を基に、評価会(研究報告会、領域会議等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(事後評価の流れ)

2018年12月 領域アドバイザー・領域運営アドバイザーの評価・コメント取得

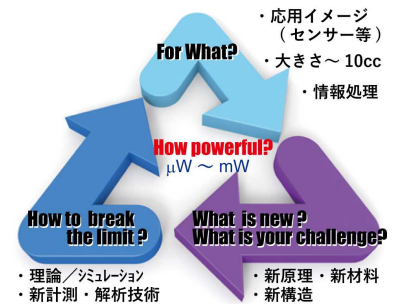
2019年1月 研究総括による事後評価

2019年2月 被評価者への結果通知

8. 事後評価項目

- (1)研究課題等の研究目的の達成状況
- (2)研究実施体制及び研究費執行状況
- (3)研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)
- (4)(1)～(3)を含めて当領域では以下の8項目によって評価

- ・評価の視点1:研究領域の趣旨に合致した研究開発が行われたか?研究開発の右図「おにぎり」のどこから、どこまでを実現できたか?((1)を包含)
- ・評価の視点2:得られた成果は何か?独創的・挑戦的かつ国際的に高水準の発展が見込まれる研究成果を得ることができたか?
- ・評価の視点3:当初目標との関係(目標以下か目標以上か。想定していなかった成果か?)
- ・評価の視点4:研究の進め方は適切であったか?領域内外との連携を積極的に進めたか?研究体制(研究環境)や予算執行に問題はなかったか?((2)を包含)
- ・評価の視点5:研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果は大きいのか?((3)を包含)
- ・評価の視点6:本さがけ研究を活かしてキャリアアップに努めたか?
- ・評価の視点7:今後の展開に対する期待。シナリオやタイムスパンを加味したコメント
- ・評価の視点8:その他のプラスに評価できる点、不足していたと思われる点等。



9. 評価結果

本研究領域は、環境に遍く存在する熱、振動、電波などのエネルギーからIoT向けの微小電力を取り出す技術の創生を目指して平成27年度に発足した。応募のあった72件の中から、エネルギー変換機能の学理構築、新物質創成、計測評価技術、新デバイス開発など環境発電に関する広範囲な技術分野のバランスを考慮して一期生9名を採用した。

一期生の採択後は下記に示す本領域の特色ある運営方針の下でさがけ研究を実施した。

- (1)採択研究課題が基礎的な学理構築から発電器の実用化を目指す幅広い分野にまたがっていることから、蛸壺的な研究に陥らないよう、CRESTとさがけの複合的な領域運営を心掛けた。その結果、CRESTチームを含む多くの研究者間の相互理解が深まると同時に研究協力が進み、さがけ単独では望めなかった成果が得られた。具体的な例としては、同時期に行ったCRESTのステップアップ評価とさがけの事後評価の結果、一部のCRESTチームが再編成され、さがけの研究者が研究分担者としてCRESTチームに参画したり、さがけ研究者が自ら新しいCRESTチームを立ち上げるなど、さがけ研究の成果をさら

に発展させる仕組みが生まれた。

- (2) さきがけ研究者が自らの研究の立ち位置を意識すべく、頻繁に“For what?”, “What is new?”, “How to break the limit?”を自問自答する「おにぎり」の図を使った発表を義務付けたことで、おおむね明確な方向性を持った研究が実施された。

一期生 9 名の外部発表総数は論文 66 件を含む 387 件にのぼり、後掲の通り招待講演や受賞も多い。結果、総じて期待通りの成果が得られたと評価される。

主な成果を例示すると、鈴木研究者が独自の 3 次元リソグラフィ技術で作製した 3 次元ポリマー微細構造の独創的な振動発電 MEMS デバイスを開発し、発電性能を実証した。様々な周波数の振動・歪に応じた振動発電デバイスの設計に道を拓いたことで振動発電デバイスの実用化に向けた大きな前進が認められる。

野村研究者は、ナノ構造シリコン薄膜の熱伝導の系統的な研究を通して、熱フォノニクスの学理構築を行い、同時にフォノンエンジニアリングの新分野を開拓した。熱のバリスティック伝導性を生かした集熱構造の試作や熱伝導の逆方向阻止デバイスの着想など、画期的な熱伝導制御デバイスができることを示した。国際会議での招待講演や受賞に見られるように、国際的にみて最高水準の研究成果が得られている。

一期生の 9 名は、各々独創的なアイデアに基づき、環境発電という大きな目標に対して様々な角度から挑戦した。今後、これらの研究者が、領域会議や懇親会で他の研究者とも議論しながら形成した人的ネットワークを生かして、さらに環境発電の実用化に向けた実りある成果を期待したい。

1. 黒崎 健 研究者「変調ドーピング高効率バルクナノシリコン熱電材料の開発」

シリコン系材料に変調ドーピング/ナノ構造を導入して熱電性能を高めるアイデアを提案し、ナノ構造と変調ドーピング構造が同時に作製可能なメルトスピン法を用いた独創的な材料作製法で Si 熱電材料の開発を行った。研究成果として、①検討したシリサイドの中で最も熱電性能の良い材料 $\text{Si-Mg}_2\text{Si}$ を見出し、その ZT が Si の 4 倍程度になることを確認した、② Bi_2Te_3 を超す出力因子を持つ YbSiGe を発見した、などである。研究の進め方については、シリコンとのバンドオフセットを考慮したシリサイドの選択や、ナノ構造の創出にメルトスピン法を用いるなど、物質探索の原則にそった研究アプローチをとっている。

当初目標の熱電性能 ($\text{ZT} > 1$) は未達であるが、室温域で熱電性能が良好な新材料 YbSiGe を発見し、産業界との共同研究を進めている点は評価できる。 YbSiGe については出力因子の向上と熱伝導の制御ができれば社会・経済への波及効果がでけると推察される。ZT の向上や n/p 型層の形成法など課題はあるが、企業との共同研究を通して実用化に繋がることを期待したい。

全体的に研究開発が実験による材料探索に偏重している傾向がみられたものの、国際会議における Keynote や invited の発表をはじめ、研究成果が著名な論文誌にも掲載されており、変調ドーピング/ナノ構造のアイデアは高く評価されている。また、長年にわたる熱電変換材料の研究実績により、さきがけ研究の終了時に教授に昇進したことはさきがけ研究者のキャリアアップの成功例でもある。

変調ドーピングという新しい概念を提案し、独自の手法を確立する意気込みは研究者として高く評価できる。ただ、熱電変換効率の向上と変調ドーピングとの因果関係を明確に実証できていないことは残念ではあるが、これからの多少の失敗を恐れず、目的に向かって挑戦して頂きたい。

2. 黒澤 昌志 研究者「革新的多機能センサモジュール実現に向けた新しい IV 族混晶熱電物質の創製」

Si-CMOS プロセスとの親和性に優れた熱電材料を用いた自立電源の開発を目指して、IV 族元素系熱電変換材料の開発を行った。研究成果は、① Ge 系材料では困難とされていた高濃度 n 型ドーピング技術の開発、② 超高 Sn 組成 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 膜形成を実証、③ 熱電物性の独立制御製膜法を用いて GeSn 材料の高い熱電性能の可能性を示したこと、などである。

GeSn 薄膜の熱電性能は当初の (BiTe 系をはるかに越える熱電性能) の挑戦的な目標には達していないが、SiSn 系の研究では、Sn 固溶限 (0.1%) を超える高濃度 Sn 組成 (20% および 40%) 薄膜形成に成功し、価電子帯端オフセット (VBO) を初めて観測するなど、IV 族元素系薄膜の基礎物性評価面での成果が得られている。今後、Si-CMOS プロセスが使える熱電材料 (IV 族半導体) の熱電素子と IoT エッジデバイスとの融合を図れば、その社会的な波及効果は大きいと思われる。全体的に研究開発が IV 族元素系熱電変換材料の探索に偏重している傾向にあるが、積極的に学会での基調講演や招待講演をしており、研究者としてのキャリアアップは図られている。

領域内外の研究者と積極的に連携して新しい計測技術や第一原理計算手法を習得するとともに GeSn 薄膜の提供などを通して研究者間の交流を深めるなど、研究の守備範囲の拡がりが見られる。若手研究者で分野を超えたネットワークができたことも将来の研究に活かされるであろう。

3. 鈴木 孝明 研究者「柔軟な 3 次元微細構造を用いたポリマー振動発電」

独自の 3 次元リソグラフィ技術で作製した 3 次元ポリマー微細構造(メタマテリアル、ジグザグ、3 次元メッシュ)の独創的な振動発電 MEMS デバイスを開発し、発電性能を実証したことは高く評価できる。様々な周波数の振動・歪に応じた振動発電デバイスの設計に道を拓いたことで振動発電デバイスの実用化に向けた大きな前進が認められる。社会実装には、使用環境下での耐久性を始めとして解決すべき課題は山積しているが、3D 構造の最適化を通してさらなる発電能力の向上が期待できる。本プロジェクトで実現した 3 次元ポリマー構造は大変ユニークであり、次年度以降、3 次元リソグラフィ技術とともに構造最適設計法の完成度をさらに高めつつ、産業界とも交流を積極的に進めてポリマー系振動発電デバイスの社会実装を目指してほしい。さきがけを通じて若手研究者で分野を超えたネットワークができたことで領域内外の研究者と連携して優れた研究成果を得ている。次年度以降も CREST の分担者として振動発電 MEMS デバイスのブラッシュアップに繋げる努力を期待する。

振動発電を専門としない本研究者が、単独でピエゾ材料から振動発電の原理、3D 構造の製作技術、発電デバイスの応用まで、複数技術分野を横断的にバランスの良く研究し得たことは特筆に値する。国際会議における invited の発表をはじめ、研究の成果は著名な論文誌にも掲載されている。主たる研究成果がさきがけ研究の後半に得られたことを考えると、今後、さらに評価は高まるものと思われる。また、さきがけ期間中に教授に昇進したことは、さきがけ研究者のキャリアアップの良い成功例である。

4. 野村 政宏 研究者「熱フォノニクスの学理創出と高効率熱電変換への応用」

ナノ構造シリコン薄膜の熱伝導の系統的な研究を通して、熱フォノニクスの学理構築を行い、同時にフォノンエンジニアリング(熱伝導制御)の新分野を開拓したことは卓越した成果と認められる。具体的には、①フォノンニック結晶構造の多結晶薄膜 Si で発電量が 10 倍に増大することを実証し、ZT 値についても目標であった 0.1 程度を達成している、②熱のバリスティック伝導性を生かした集熱実証実験の結果、構造を工夫すれば熱伝導の逆方向阻止など、熱伝導制御が可能なデバイスの設計ができることを示した。

本研究者は応用物理学会でフォノンエンジニアリング研究グループの立ち上げを主導し、若手勉強会や、他研究グループとの合同検討会など、多くの研究者を糾合し新たな学術領域の発展に向けた連携ができています。また、さきがけ期間中に多数の招待講演など、さきがけ研究のイメージアップにも貢献した。研究成果が着実に論文投稿、特許出願、学会等での受賞に繋がっているなど、十分にキャリアアップに努めたと評価できる。国際会議での招待講演や受賞に見られるように、国際的にみて最高水準の研究成果が得られている。

次年度以降、新しく立ち上げる CREST の代表者として更なるフォノンエンジニアリングの学理構築に努めるとともに、実用的な熱電発電を目指して 2~3 桁の性能向上に向けた努力を期待したい。

今後も熱フォノニクスの研究者として世界をリードする活躍を期待する。リーダーシップを発揮して、産学連携の下、インフラモニタ向けの熱電デバイスを実現してほしい。

5. 藤岡 淳 研究者「トポロジカル半金属における熱・スピン起電力の開拓」

強相関トポロジカル半金属における熱・スピン起電力(異常ネルンスト、スピンゼーベック)効果の基礎学理の解明を目指す学術的な研究を行った。研究対象物質の候補としてはパイロクロア型イリジウム酸化物とペロブスカイト型イリジウム酸化物に絞り込み、結晶の作製と熱電変換性能を評価・検証した。パイロクロア型イリジウム酸化物においては、異常ホール効果が観測される反強磁性ワイル半金属相を見出し、ワイル電子の仮想磁場による異常ネルンスト効果を観測した。ペロブスカイト型イリジウム酸化物においては、電子相関とスピン軌道相互作用によって一電子バンド幅が変化することで、ディラック点のエネルギー制御が可能な強相関ディラック半金属になることを示した。

目標性能(ZT=0.5)は未達(社会実装には桁違いの性能向上が必要)であるが、新しく開発した強相関系物質で学術的に示唆に富む結果を得、スピン起電力の発現とその増大の可能性を示した。強相関トポロジカル物質の開発やその物性評価に関する研究成果をもとに国際会議での招待講演や論文発表を積極的に行ったことが評価され、准教授に昇進したことは、さきがけ研究者のキャリアアップとして良い成功例である。総じて学術面で堅実に研究を進めて着実に成果を創出したと言える。

強相関スピントロニクス分野をけん引する若手として、今後の活躍を期待する。

6. 藤ヶ谷 剛彦 研究者「半導体性単層 CNT からなる熱電変換シートの創製」



生体貼付け型 CNT フレキシブルシートの創製を目指し、n 型ドーパントの研究を行った結果、大気中で安定な単層 CNT を n 型に変えるドーパントを発見し、その発現メカニズムを解明したことは高く評価できる。この研究成果により、CNT 系のフレキシブル熱電デバイスの社会実装に向けた大きな一歩が踏み出せた。ZT の目標値は未達ではあるが、①大気中で安定な n 型ドーパントの開発、②単層 CNT シートへの高分子被覆と半導体性単層 CNT 抽出剤の除去が ZT の向上に有効であること、など、今後の CNT 熱電変換材料の社会実装に向けた技術的課題が着実に解決できている。

ZT をさらに一桁程度向上させると、ウェアラブルデバイスへの適用の可能性が拡がり、IoT センサ/無線デバイス用エネルギーハーベスタの有力な候補となり得る。

本研究者が主導して上げた CNT 熱電研究会のネットワークを通じて多くの研究者との交流ができている。領域内のグループ（渡邊 CREST、大野 CREST など）とも積極的に連携して異なるバックグラウンドの研究者とネットワークを作って共同研究を進めた結果、次年度から渡邊 CREST に研究分担者として参画することになった。その中で、本さがけ研究の成果を基に、当該材料系を応用した平面型素子の開発を進めてほしい。

論文投稿、学会発表、特許出願を積極的に進めて学会でのプレゼンスが高くなっている。SciFoS 活動や展示会等の広報活動にも積極的に参加して、研究成果の広報活動にも貢献した。

7. 松野 丈夫 研究者「5d 電子系酸化物のスピントロニクス誘起熱電変換」

スピントロニクス相互作用とクーロン相互作用のエネルギーが競合する 5d 電子系酸化物熱電材料の開発を目指して研究を始めた。初期段階で YIG 磁性体上への酸化物エピタキシャル成膜が難航し、研究の進捗は遅れ気味であったが、最終成果としてスピントロニクス誘起熱電変換の最大の課題はスピントロニクスの注入効率であることを明らかにした。この学術的な意義は大きく、本成果を基にレビュー論文をまとめ上げるなどスピントロニクスの物理に一石を投じたことは評価できる。実験的には、 IrO_2 が高いスピントロニクス抵抗率を持ち、代表的な貴金属スピントロニクス材料である白金と比べておよそ 20 倍の性能を持つことを示し、YIG 上へのエピ成長が難しい 5d 酸化物薄膜の代替として SrIrO_3 のエピ成長 ($\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 上) に成功している。

社会・経済へ波及効果をもたらすほどの熱起電力(スピントロニクス効果)は得られていないが、今後、未解明の界面におけるスピントロニクスの学理を探索していく過程で、さらなる熱電変換効率の増大を期待したい。

領域横断的にさがけ研究者との意見交換の場を設け、JST 内でのさがけ事業への働きかけを行ったことは他研究者に大きな刺激を与えた。学際的な領域をまたぐ稀有の人材として、今後の活躍を期待したい。さがけ研究の期間中に教授に昇進したことは、さがけ研究者のキャリアアップとして良い成功例である。

8. 湯浅 裕美(福澤 裕美) 研究者「スピントロニクス発電増大に向けた新材料と新構造の探索研究」

スピントロニクス効果による熱電発電量を 5 桁増大する極めて挑戦的な目標を掲げて磁性絶縁体/非磁性膜界面におけるスピントロニクス注入効率の飛躍的向上を目指す研究を行った。最適な材料を探索することに焦点を絞った研究であったが、界面制御の概念を取り入れてスピントロニクスコンダクタンスの増大につながる成果を得ている。具体的には、非磁性層としては $\text{Ta}_{50}\text{W}_{50}$ 合金が有効であり、界面に挿入する材料として、①酸化抑制効果の高い Ru 金属、②磁気モーメント密度を高める磁性体薄膜、③スピントロニクスを誘起する反強磁性体、などの実験を通してスピントロニクスの注入効率が数倍増大することを確認している。目標性能は未達であるが、この領域の発展につながる糸口を見出したことは、起電力増大への一助となる。社会実装に求められる熱電性能のハードルは依然として高いが、今後、スピントロニクス制御の知見を生かした材料開発を通して他の応用分野への波及効果もあり得る。社会・経済への波及効果には到らなかったが、科学技術の面では、これらの成果を論文としてまとめ、後世の研究者のためにもしっかり役立てて頂きたい。

当初の目標値が極めて挑戦的だったこともあり、学術的な原理解明との狭間でやや中途半端な研究になった印象があるが、国際会議の招待講演が 5 件の実績からは、この分野に与えた影響は大きいと判断する。

9. 吉田 秀人 研究者「熱電ナノ材料の原子構造とナノスケール温度分布の可視化」

熱電変換材料のナノスケールでの温度分布の可視化を目標に、走査透過型電子顕微鏡法を用いた電子エネルギー損失分光法のプラズモンピークシフトから温度分布をマッピングする技術を研究した。微細加工技術を駆使してマイクロヒータを組み込んだ温度計測試料を作製し、両端に温度差をつけた Al の架橋ワイヤ (12 μm 長) のプラズモンピークシフトを計測した結果、誤差約 $\pm 5^\circ\text{C}$ で温度の計測が可能であることを確認した。さらに計測精度を高めるべくデータの積分回数を増やしたが、長時間計測に伴うピークドリフトが顕著になることから、上記程度の精度が限界であると判断した。本課題は熱電以外の分野にも当該計測技術が応用できる可能性がある。学術面で、ナノスケールの温度ムラの可視化は、その観察によるフォノン伝導状況などの計測と相俟って開発した意義は大きい。

当初の研究計画を前倒しで達成し、さきがけを早期卒業とした。この結果、大学の国際交流人材として一年間の海外派遣を経験する機会を得た。

本領域に参画することで、熱電変換の研究者との交流を通じて熱伝導や熱電材料、結晶成長などの知識を得、さらに微細加工技術の習得など、研究の守備範囲が広がり、キャリアアップにつながった。今後、技術分野横断型の研究経験を生かして学際分野での活躍を期待している。

10. 評価者

研究総括 谷口 研二 大阪大学 名誉教授)
副研究総括 秋永 広幸 産業技術総合研究所ナノエレクトロニクス研究部門 総括研究主幹

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は 2019 年 3 月末現在または退任時点)

青合 利明 千葉大学自然科学系教育研究機構 特任教授
大野 英男*1 東北大学電気通信研究所 教授、所長
齊藤 英治 東京大学大学院工学系研究科 教授
篠原 真毅 京都大学生存圏研究所 教授
白石 賢二 名古屋大学未来材料・システム研究所 教授
高柳 万里子 東芝デバイス&ストレージ(株)技術企画部 参事
藤田 博之 東京都市大学総合研究所 特任教授
舟窪 浩 東京工業大学物質理工学院 教授
宮野 健次郎 物質・材料研究機構 フェロー
山田 由佳 パナソニック(株) ビジネスイノベーション本部事業開発センター 総括担当

*1 2015 年 4 月～2018 年 3 月まで参画

領域運営アドバイザー(所属、役職は 2019 年 3 月末現在)

竹内 敬治 (株)エヌ・ティ・ティ・データ経営研究所社会・環境戦略コンサルティングユニット シニアマネージャー

(参考)

件数はいずれも、2019 年 3 月末現在。

(1) 外部発表件数

	国 内	国 際	計
論 文	4	62	66
口 頭	173	133	306
その他	7	8	15
合 計	184	203	387

(2) 特許出願件数

国 内	国 際	計
7	0	7

(3) 受賞等

- ・黒崎 健
一般社団法人日本熱電学会 学術賞(2018/9)
- ・黒澤 昌志
第 38 回応用物理学会 優秀論文賞(2016/9)
MNC2017 Award for Outstanding Paper(2018/11)
- ・鈴木 孝明
第 21 回横山科学技術賞(2017/9)
ICMEMIS2017 Best Student Paper(2017/11)

日本機械学会若手優秀講演フェロー賞(2018/2)

電気学会第 35 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム 優秀ポスター賞(2018/11)

日本機械学会関東支部群馬ブロック 優秀ポスター発表賞(2018/12)

溶接学会第 25 回「エレクトロニクスにおけるマイクロ接合・実装技術」シンポジウム 優秀ポスター賞
(2019/1)

日本機械学会第 9 回マイクロ・ナノ工学シンポジウム 若手優秀講演表彰(2019/2)

・野村 政宏

日本機械学会熱工学部門一般表彰講演論文表彰(2016/10)

平成 28 年度顕彰 一般財団法人生産技術研究奨励会(2016/11)

PCOS2016 Best Paper Award (2016/11)

丸文研究奨励賞(2017/3)

The Young Scientist Award, The 44th International Symposium on Compound Semiconductor (2017/5)

German Innovation Award, Gottfried Wagener Prize (2018/6)

・松野 丈夫

第 5 回理研 CEMS Award(2018/4)

(4)招待講演

国際 46件

国内 41件

別紙

「微小エネルギーを利用した革新的な環境発電技術の創出」領域 事後評価実施 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(2019年3月末現在) (応募時所属)	研究費 (百万円)
黒崎 健 (兼任)	変調ドーピング高効率バルクナノシリコン 熱電材料の開発 (大阪大学)	大阪大学大学院工学研究科 准教授 (同上)	40
黒澤 昌志 (兼任)	革新的多機能センサモジュール実現 に向けた新しい IV 族混晶熱電物質の 創製 (名古屋大学)	名古屋大学大学院工学研究科 講師 (名古屋大学 エコトピア科学研究 所)	37
鈴木 孝明 (兼任)	柔軟な 3 次元微細構造を用いたポリ マー振動発電 (群馬大学)	群馬大学大学院理工学府 教授 (同上)	40
野村 政宏 (兼任)	熱フォノンニクスの学理創出と高効率 熱電変換への応用 (東京大学)	東京大学生産技術研究所 准教授 (同上)	40
藤岡 淳 (兼任)	トポロジカル半金属における熱・スピ ン起電力の開拓 (筑波大学)	筑波大学大学院数理物質系 准教授 (東京大学 大学院工学系研究科)	37
藤ヶ谷 剛彦 (兼任)	半導体性単層 CNT からなる熱電変 換シートの創製 (九州大学)	九州大学大学院工学研究院 教授 (同上)	40
松野 丈夫 (兼任)	5d電子系酸化物のスピンの誘起熱 電変換 (大阪大学)	大阪大学大学院理学研究科 教授 (理化学研究所石橋極微デバイス 工学研究室)	43
湯浅 裕美 (福澤 裕美) (兼任)	スピンゼーベック発電増大に向けた 新材料と新構造の探索研究 (九州大学)	九州大学大学院システム情報科学 研究院 教授 (同上)	39
吉田 秀人 (兼任)	熱電ナノ材料の原子構造とナノスケ ール温度分布の可視化 (大阪大学)	大阪大学産業科学研究所 准教授 (同上)	36

研 究 報 告 書

「変調ドーピング高効率バルクナノシリコン熱電材料の開発」

研究タイプ：通常型

研究期間：2015 年 12 月～2019 年 3 月

研究者：黒崎 健

1. 研究のねらい

近年、マイクロワットやミリワットといった微小な電力を安定に供給しうる自立型環境発電技術の創出が望まれている。熱電発電は、これに応えることができる数少ない現実的な選択肢の一つである。

既存熱電材料であるビスマステルライドや鉛テルルは、希少性や毒性の観点から問題点を有する。そこで、本研究では Si に着目する。熱電材料としての Si は、無毒で資源量が豊富といった高い元素価値とデバイス化の容易さといった利点を持つ。ところが、材料の熱電変換性能指数(zT)は最大でも 1000 K 以上の温度域において 0.2 程度、室温では 0.02 程度にとどまる。これは、高い格子熱伝導率(κ_{lat})と低いキャリア移動度(μ)に起因する。ゆえに、Si において、 κ_{lat} が小さくかつ μ が大きい状況を創出する必要がある。これを実現する手法として、材料のナノ構造制御と変調ドーピングを提案する。

変調ドーピングとは、ある特定のバンド構造の組み合わせとなる二種類の材料を接触させることで、電子走行相と電子供給相を空間的に分離するというものである。これまで、高電子移動度トランジスタ等において応用されているが、熱電材料の高性能化に積極的に適用された前例はない。変調ドーピングにより、電子の散乱源となるイオン化された不純物原子は電子供給相中に留まらせつつ電子のみを電子走行相に染み出させる。これにより、電子は、電子走行相中で負荷なく移動できる。つまり、高い μ が実現する。電子の染み出し距離は 10 nm 程度とされている。そのため、材料組織をナノスケールで精密に制御しておけば、材料全体に渡って電子を分布させることができる。ナノ構造制御により低い κ_{lat} も達成できる。

本研究では、電子供給相を高ドーピングした金属シリサイド、電子走行相を超高純度 Si とする。Si に対して最適な電子供給相になりうる金属シリサイドを、バンド構造、格子不整合性、ナノ構造化の容易さ、の三つの観点から選定する。選定した金属シリサイドと Si からなるナノ複合材料を、メルトスピン法で作製する。金属シリサイドの種類と微細組織の観点から、熱電特性を議論する。既存のナノ構造 Si より高効率な変調ドーピングバルクナノ Si 熱電材料の開発を目指す。

2. 研究成果

(1) 概要

Si に対して変調ドーピング可能な金属シリサイドとして、バンド構造、格子不整合性、ナノ構造化の容易さの観点から、マグネシウムシリサイド(Mg_2Si)、ニッケルシリサイド(NiSi_2)、バナジウムシリサイド(VSi_2)をそれぞれ選定した。いずれの系においても、Si と金属シリサイドからなるナノコンポジットをメルトスピン法で作製し、その熱電特性を評価した。

立方晶 NiSi_2 の格子定数は Si とほぼ等しい。そのため、 NiSi_2 と Si は、格子不整合性が小さい界面を形成することが期待できる。本研究において、Si 中に NiSi_2 が分散することで、キャリアの移動度よりも格子熱伝導率のほうが大きく低減することを見出した。このことは、Si と NiSi_2 の界面において、キャリアはフォノンよりも散乱されにくいことを示しており、これは、Si と NiSi_2 の格子不整合性が小さいことを裏付けるものである。

種々の金属シリサイドの中でも、 VSi_2 は Si リッチ側の組成で Si と共晶点を有する。このため、共晶点で液体固化すると、Si 中に VSi_2 がナノドットとして析出することが期待できる。本研究において、Si 中に VSi_2 が大きさ数十ナノメートルのナノドットとして均一分散しているような、変調ドーピングとして理想的な組織を構築することに成功した。さらに、メルトスピン時の冷却速度を制御することで、ナノドットのサイズを自在に制御できることも実証した。

Si に対して変調ドーピングするにあたって、 MgSi_2 は理想的なバンド構造を有している。本研究において、Si と Mg_2Si の比をパラメータとした Si- MgSi_2 ナノコンポジットを作製するとともに、作製した試料の性状と熱電特性を評価した。結果、Si と Mg_2Si が共晶する組成で、最大の出力因子が得られることを明らかにした。最大の出力因子を示す試料に対して熱伝導率を測定し無次元性能指数 zT を評価したところ、750 K において見込最大 0.35 に達することがわかった。これは、通常 Si の同温度における zT の 4 倍以上に相当する。さらに、メルトスピンで作製したリボン状試料からなるフレキシブル熱電素子を具現化し、発電特性を評価した。

Si に対して最適な金属シリサイドを選定している際、イッテルビウムシリサイド (YbSi_2) が室温付近で高い出力因子を示すことを見出した。さらに、 YbSi_2 に Ge を添加することで熱電特性を調整できること、Si と Ge が 1:1 となる YbSiGe が最大の出力因子を示し、その値はビスマステラライド以上であることを、それぞれ見出した。

(2) 詳細

研究テーマ A「格子不整合性の小さな Si- NiSi_2 ナノコンポジットの熱電特性」

立方晶 NiSi_2 の格子定数は 0.5416 nm と報告されており、Si の格子定数 0.5430 nm と非常に近い。そのため、Si と NiSi_2 は、キャリアは散乱されにくいがフォノンは散乱されやすいような格子不整合性が小さな界面を形成すると期待される。本研究では、Si 中に NiSi_2 が分散したナノコンポジット (仕込み組成: $(\text{Si}_{100}\text{P}_3)_{97}\text{Ni}_3$) を作製し、その熱電特性を評価した (表 1)。

表 1 Si- NiSi_2 ナノコンポジット: $(\text{Si}_{100}\text{P}_3)_{97}\text{Ni}_3$ の室温におけるキャリア移動度と格子熱伝導率

Sample	d (gcm^{-3})	%T.D.	n_{H} (cm^{-3})	μ_{H} ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$)	κ_{lat} ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	$\kappa_{\text{H}}/\kappa_{\text{lat}}$ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$)/ ($\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)
Arc-SPS	2.36	99	1.1×10^{20}	58	63.5	0.91
MS-2000-SPS	2.31	97	3.5×10^{20}	40	31.0	1.29
MS-4000-SPS	2.21	95	3.7×10^{20}	30	24.7	1.21

Si に NiSi_2 を複合化させ、さらに分散する NiSi_2 のサイズを小さくする (界面密度を大きくする) ことで、キャリア移動度よりも格子熱伝導率のほうが大きく低減した。この状況は、熱電材料に

として理想的なものである。Si に少量の NiSi_2 をナノスケールで分散することで、Si の zT を 1.5 倍向上させることに成功した。

研究テーマ B「Si- VSi_2 ナノコンポジットにおける VSi_2 析出物サイズ制御技術の確立」

VSi_2 と Si は、 $\text{VSi}_2\text{:Si}=3\text{:}91$ (VSi_2 の体積分率で 6%) の組成で共晶する。図 1 に、共晶組成の Si- VSi_2 ナノコンポジット (仕込み組成: $(\text{Si}_{100}\text{P}_3)_{97}\text{V}_3$ 、メルトスピン (MS) 法で作製したリボン状試料とアーク溶解試料) 表面の SEM 観察像を示す。色の薄い領域が VSi_2 、濃い領域が Si に相当する。アーク溶解試料は、典型的な共晶組織となっている一方で、リボン状試料は Si マトリックス中に数十ナノメートルサイズの VSi_2 がドット状に分散するという変調ドーピングに適した組織が得られている。メルトスピン時のローラーの回転速度が大きくなると、ナノドットのサイズが小さくなっている。本研究により、所望のサイズの VSi_2 ナノドットが Si 中に分散したような Si- VSi_2 ナノコンポジットの作製手法を確立することができた。

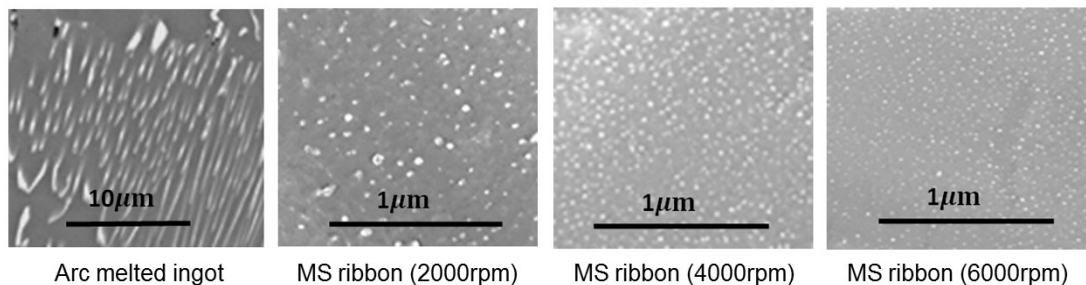


図 1 Si- VSi_2 ナノコンポジット: $(\text{Si}_{100}\text{P}_3)_{97}\text{V}_3$ の SEM 観察像

研究テーマ C「変調ドーピング高効率 Si- Mg_2Si ナノコンポジットリボンの開発」

Si への変調ドーピングを考えた際、 Mg_2Si は理想的なバンド構造を有している。本研究では、種々の組成の Si- Mg_2Si ナノコンポジットリボンをメルトスピン法で作製し、その熱電特性を測定した。結果を図 2 に示す。Si と Mg_2Si が共晶する組成 ($\text{Si:Mg}=53\text{:}47$) において、出力因子が最も高くなることが明らかとなった。この系において最適なドーパントを評価したところ、 Mg_2Si に対して Bi を 1.3 at.% 添加であることが確かめられた。本研究で得られた出力因子の最大値は、753 K において $2.3 \text{ mWm}^{-1}\text{K}^{-2}$ であった。最大の出力因子が得られたリボン状試料の熱拡散率を産業技術総合研究所の八木博士協力のもと測定し、得られた熱拡散率から熱伝導率を算出した (図 3)。熱伝導率は非常に低く、その値は室温において $9.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ 、温度上昇とともに減少し、473 K では $8.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ であった。この温度依存性から高温側まで熱伝導率を外挿し、最大の出力因子が得られた温度 (753 K) において zT を算出したところ、通常の Si の同温度における zT の 4 倍以上に相当する 0.35 という値が得られた。変調ドーピングによる高出力因子とナノ構造化による低熱伝導率の両方の効果により、 zT が向上したものと考えている。

n 型は Si- Mg_2Si ナノコンポジットリボン、 p 型は B ドープ Si リボンとして、 p - n 素子六対からなるフレキシブル熱電素子を具現化した (図 4)。リボン端同士を導電性銀ペーストで接続し、 $6 \text{ cm} \times 6 \text{ cm} \times 125 \text{ } \mu\text{m}$ の耐熱性ポリイミドフィルム上に設置した。高温側を 460 K、低温側を室温に保持したところ、 p - n 素子一対あたり最大 24.5 mV の起電力が生じることを確認した。材料のゼーベック係数から算出した起電力の理論値は、160 K の温度差で約 40 mV となる。低温側を効果的に冷却することで、理論値により近い値が得られるものと考えられる。

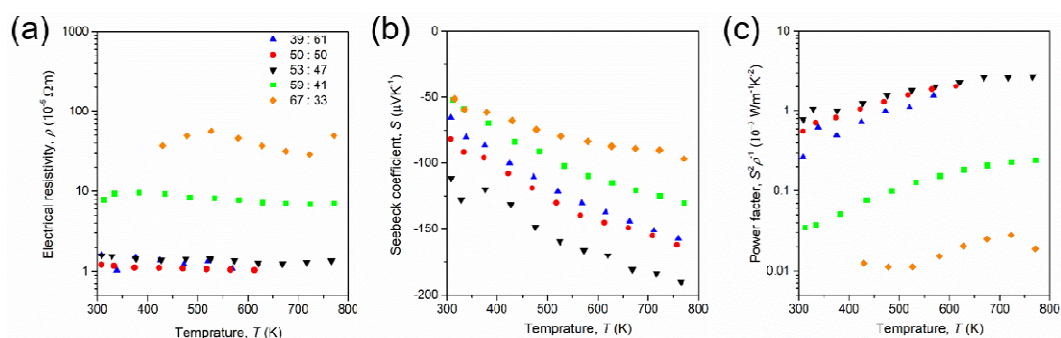


図 2 Si-Mg₂Si ナノコンポジットリボンの熱電特性の温度依存性(凡例の数字は Si と Mg の比)

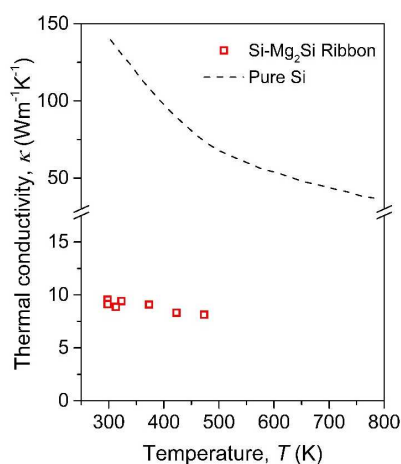


図 3 Si-Mg₂Si ナノコンポジットリボンの熱伝導率の温度依存性

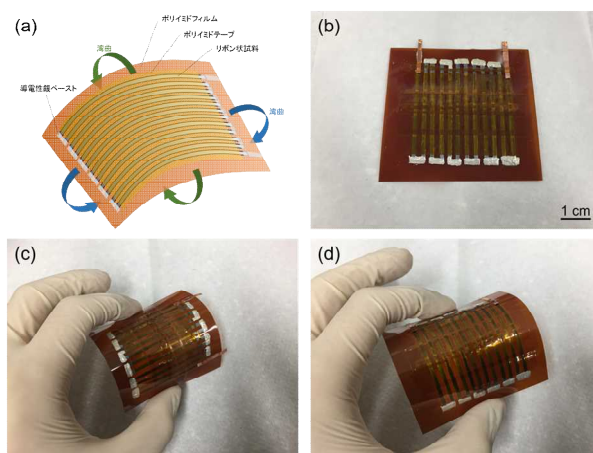


図 4 リボン状試料からなるフレキシブル熱電発電素子の外観写真

研究テーマ D「低温域新規高性能熱電材料 YbSiGe」

金属的なバンド構造を有するイッテルビウムシリサイド(YbSi₂)の仕事関数は 3.95 eV であり、この値は Si の電子親和力(4.05 eV)よりもごく僅かだけ小さい。このため、YbSi₂ と Si とを接触させると、YbSi₂ から Si に電子が流れる、すなわち、変調ドーピングの発現が期待できる。これを拠り所として Si と YbSi₂ からなるナノ複合材料を研究対象としたが、複合材料に取り掛かる前に、まずは、YbSi₂ 単体の熱電特性を調べることにした。結果、YbSi₂ は、金属的に高い電気伝導率(σ)と $50 \mu\text{VK}^{-1}$ 以上という高いゼーベック係数(S)を併せ持ち、室温付近で高い熱電変換出力因子($S^2\sigma$)を示すことを見出した。この特徴的なふるまいは、YbSi₂ 中の Yb の価数変動($\text{Yb}^{2+}/\text{Yb}^{3+}$)に起因していると考えている。さらに、YbSi₂ の Si を Ge で置換することで、熱電特性が最適化されることも実証した。結果、Si の半分以上を Ge で置換した YbSiGe において、室温から 100℃ 付近までの低温域で、Bi₂Te₃ よりも大きな出力因子($S^2\sigma$)が発現することを見出した(図 5)。

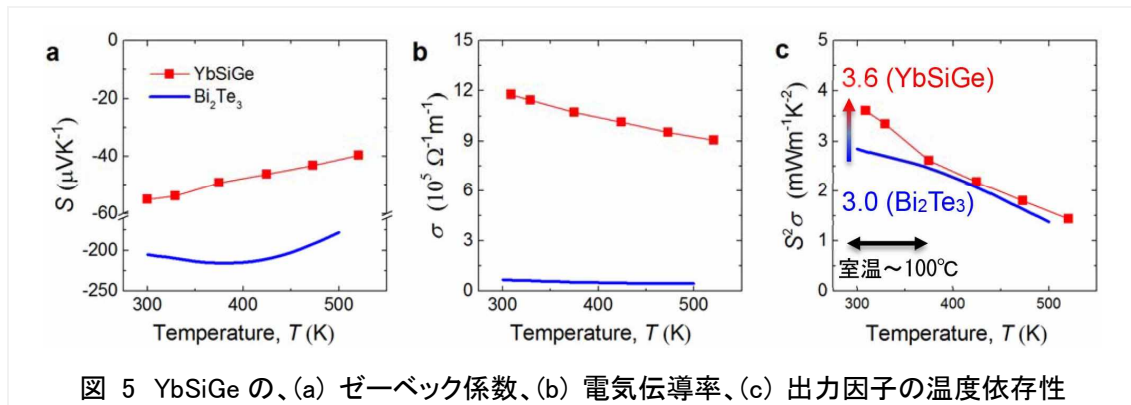


図 5 YbSiGe の、(a) ゼーベック係数、(b) 電気伝導率、(c) 出力因子の温度依存性

3. 今後の展開

Si と金属シリサイドからなるナノコンポジットリボンに関しては、Si-Mg₂Si 系で確認された高い出力因子の要因を明らかにする必要がある。本研究で試作したフレキシブル熱電発電素子の発電特性を確実に評価するとともに、*n* 型のみならず *p* 型でも、高性能材料を開発する必要がある。

低温域新規高性能熱電材料 YbSiGe に関しては、出力因子は高いものの熱伝導率も高く、結果として zT 値はそれほど高くない ($zT_{\text{max}} = 0.13$ at 300 K)。このため、ナノ構造化による格子熱伝導率の低減とそれによる zT の向上を図る。具体的なナノ構造化の手法としては、ボールミル法またはメルトスピン法を検討している。また、室温よりも低温域で、より高い出力因子が発現する傾向が見えているので、その温度域にあった応用を検討し実用化につなげたい。さらに、高い出力因子発現の原因を、基礎物理の観点から究明したいと考えている。

本研究では、格子不整合性の小ささ、ナノ構造化の容易さ、バンド構造の適切さ、の三つの観点から、それぞれ、Si-NiSi₂ 系、Si-VSi₂ 系、Si-Mg₂Si 系を取り上げ、ナノ複合材料の組織や熱電特性を詳細に研究してきた。結果、各々個別の観点においては、当初のコンセプトが実証できたと考えているが、三つの観点を同時に満たすような系は見出すことはできなかった。一方で、バンド構造の観点から選定した Si-Mg₂Si の系においては、高い出力因子が得られた。このことから、変調ドーピング発現のためには、第一に、Si に対して適切なバンド構造を有する金属シリサイドを選定することが重要であると考えている。それに加えて、サイズや分散状態といった微細組織ならびに母相と分散相の格子不整合性が最適化されれば、出力因子のさらなる向上も期待できるものと考えている。

4. 自己評価

研究目的の達成状況

Si と金属シリサイドからなる高性能ナノコンポジット熱電材料を開発したこと、リボンという特徴的な形状の材料からなるフレキシブル熱電発電素子を考案し具現化したこと、当初の計画には全くなかったところで低温域の新規高性能熱電材料 YbSiGe を発見したこと、の三点は高く評価できる。一方、当初の数値目標 (Si 系熱電材料で $zT > 1$) を達成することや、変調ドーピングという現象を確実にとらえることは、今後の課題として残った。

研究の進め方 (研究実施体制及び研究費執行状況)

本研究は、さがけ研究者と学生数名という比較的小さなグループにおいて実施された。研究体制・研究費の執行状況ともに、大きな問題は生じていない。

研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果

熱電材料における新しい物質群として、Si-金属シリサイドナノコンポジットを提示することができた。現在、微小環境発電用材料としてSiが注目されているが、将来、通常のSiよりも優れた熱電変換特性を示す新しいSi系材料が必要になってきた際、本研究成果は役立つものになると考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. Aikebaier Yusufu, Ken Kurosaki, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Improving thermoelectric properties of bulk Si by dispersing VSi_2 nanoparticle, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2016, **55**, 061301-1-061301-4, DOI: 10.7567/JJAP.55.061301.
2. Sora-at Tanusilp, Ken Kurosaki, Aikebaier Yusufu, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Enhancement of Thermoelectric Properties of Bulk Si by Dispersing Size-Controlled VSi_2 , *J. Electron. Mater.* 2017, **46**, 3249-3255, DOI: 10.1007/s11664-016-5066-4.
3. Preeyakarn Eaksuwanchai, Ken Kurosaki, Sora-at Tanusilp, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, and Shinsuke Yamanaka, Thermoelectric properties of Si- NiSi_2 bulk nanocomposites synthesized by a combined method of melt spinning and spark plasma sintering, *J. Appl. Phys.* 2017, **121**, 225110-1-225110-5, DOI: 10.1063/1.4985283.
4. Sora-at Tanusilp, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Shinsuke Yamanaka, Akinori Nishide, Jun Hayakawa, and Ken Kurosaki, Ytterbium silicide (YbSi_2): A promising thermoelectric material with a high power factor at room temperature, *phys. status solidi RRL* 2018, **12**, 1700372-1-1700372-7, DOI: 10.1002/pssr.201700372.
5. Sora-at Tanusilp, Akinori Nishide, Yuji Ohishi, Hiroaki Muta, Jun Hayakawa, and Ken Kurosaki, High Thermoelectric Power Factor of Ytterbium Silicon-Germanium, *Appl. Phys. Lett.* 2018, **113**, 193901-1-193901-5, DOI: 10.1063/1.5047091.

(2)特許出願

研究期間累積件数:3件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.
発明者: 西出 聡悟、早川 純、黒崎 健、ソラット タヌーシップ
発明の名称: 熱電変換材料及びその製造方法
出願人: 株式会社日立製作所
出願日: 2017/2/17
出願番号: 特願 2017-34270

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. Ken Kurosaki, Thermoelectric properties of silicon and metal silicides nanocomposites,

- 3rd International Conference on Applied Physics and Material Applications (ICAPMA 2017), Garden Cliff Resort & Spa Thailand, May 31–June 2, 2017. (Keynote)
2. Ken Kurosaki, Characterization of Thermoelectric Materials using Synchrotron Radiation, Conference on Laser and Synchrotron Radiation Combination Experiment 2018 (LSC2018), Pacifico Yokohama, April 23–27, 2018. (Invited)
3. Ken Kurosaki, Thermoelectric Materials: Properties and Characterization, 9th International Science, Social Science, Engineering and Energy Conference, Ambassador Hotel Bangkok, Thailand, May 2–4, 2018. (Keynote)
4. Ken Kurosaki, Silicon and metal silicides nanocomposites as high-performance thermoelectric materials, ICT 2018, 37th International Conference on Thermoelectrics, CAEN (Normandy), France, July 1–5, 2018. (Invited)
5. 黒崎 健, 多彩な物質群を対象とした高性能バルク熱電材料の開発, 日本熱電学会第15回学術講演会(2018年9月13日～15日, 東北大学青葉山キャンパス. (日本熱電学会学術賞受賞記念講演)

受賞

1. 黒崎 健, 多彩な物質群を対象とした高性能バルク熱電材料の開発, 一般社団法人日本熱電学会学術賞, 2018年9月13日.

著作物

1. Ken Kurosaki and Yusuf Aikebaier, Bottom-up Nanostructured Silicon for Thermoelectrics, Silicon Nanomaterials Sourcebook, Two-Volume Set, Editor: Klaus D. Sattler, Chapter 24, CRC, 1384 pp.
2. 黒崎 健, 熱電材料の設計指針 —熱電特性向上に向けた新しい流れ, 月刊化学, Vol. 73, No. 3, pp. 66–67, (2018).
3. Jun Xie, Yuji Ohishi, and Ken Kurosaki, Self-Assembled Nanostructured Bulk Si as High-Performance TE Materials, Advanced Thermoelectric Materials, Advanced Materials Series, Wiley-Scrivener Publishing. (in press)

プレスリリース等

1. 高効率で熱を電気に変換する新物質(YbSi_2)を発見 —排熱発電高効率化や自動車の燃費向上への応用に期待—, 大阪大学よりプレスリリース, 2017年12月14日. (2018年1月5日、日刊工業新聞23面に記事掲載)
2. 高効率で熱を電気に変換する新物質(YbSiGe) —微小環境発電や自動車の燃費向上への応用に期待—, 大阪大学よりプレスリリース, 2018年11月7日. (2018年11月14日、日刊工業新聞25面に記事掲載)

研 究 報 告 書

「革新的多機能センサモジュール実現に向けた新しい IV 族混晶熱電物質の創製」

研究タイプ：通常型

研究期間：2015 年 12 月～2019 年 3 月

研究者：黒澤 昌志

1. 研究のねらい

本研究の最終目標は、モノのインターネット(Internet of Things: IoT)を利用した「安全・安心で豊かな社会」の実現に向けた革新的多機能センサモジュールの創製である。本さがけ(2015～2018 年度)期間においては、上記を具現化するための要となる IV 族元素からなる新しい熱電変換物質(ゲルマニウムスズ: $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$)に対して、その物性制御技術の確立および熱電性能の圧倒的向上を目指した。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の潜在的な熱電変換性能を見極めるべく、研究代表者が培ってきた(1)結晶成長技術の高度化に加え、先端的な(2)計測技術(高分解能光電子分光)や(3)理論予測(第一原理計算)も駆使し、各物性値(熱伝導率、電気伝導率、ゼーベック係数)の独立制御範囲の明確化を試みた。同時に、Ge 系材料で困難と言われている高濃度 n 型ドーピング技術開発、熱平衡固溶限を凌駕するシリコンスズ($\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$)薄膜形成にも挑戦した。このような一連の取り組みを通じて、新しい IV 族混晶薄膜における普遍的な原理原則の構築に資する研究を目指した。

2. 研究成果

(1)概要

国内外で数多く行われていた $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 研究のほとんどは、電子機能・光機能の向上を目指すにとどまっており、熱電変換素子を目指した基礎研究は見当たらなかった。よって、本さがけでは、熱電変換材料としての理解が進んでいない(1)エピタキシャル $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜の基礎物性を実験・理論的に明らかにし、その限界を見極めることを最重要課題として取り組んだ。同時に、Ge 系材料で困難とされていた(2)高濃度 n 型ドーピング技術の開発を進めた。本領域内での様々な連携を図り、(3)デバイス試作や(4)他の新しい IV 族混晶材料(超高 Sn 組成 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$)に関する研究開発にも取り組んだ。

(2)詳細

研究テーマ1 「エピタキシャル $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜の熱電物性解明」

エピタキシャル $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜(ドーピングなし)の熱伝導率に関してさがけ申請時に明らかとなっていたのは、「Sn 導入($\text{Sn}=0\% \rightarrow 12.3\%$)で熱伝導率が大幅減少する($23.6 \rightarrow 2.6 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)」ことであった。この値は、ガラス($\sim 1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)やナノ Si($0.78 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) [Nakamura et al., Nano Energy 12, 845 (2015).]に迫りつつある値であり、熱発電には優位な方向にはたらく。Ge 母相中の重い Sn 原子がフォノン散乱体になり得ることを考慮すると、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の熱伝導率が Ge の熱伝導率($60.2 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)に比べて低くなることは定性的には理解できたが、定量性を議論した研究は皆無であった。そこで、本さがけでは、熱伝導率の決定要因を明ら

かにすべく研究を推進した。具体的には、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜の Sn 組成や膜厚、下地基板の格子定数などを意図的に変化させ、様々な結晶欠陥密度を有するエピタキシャル膜を形成し、その熱伝導率を調査した。結晶欠陥密度の定量化には、X 線回折2次元逆格子マッピングの $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ $\bar{2}24$ 回折ピーク位置とその半値幅から求められる面内相関長さ(薄膜中に存在する貫通転位などの結晶欠陥の間隔、つまり、ドメインサイズに相当)を適用した。その結果、同じ Sn 組成においても、面内相関長さが短い試料ほど熱伝導率が低くなることが判明した。多結晶膜中のランダム粒界と同様、エピタキシャル膜中に存在する結晶欠陥がフォノン散乱体になり得ることを示唆する重要な結果であると考えている。以上より、エピタキシャル $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜の熱伝導率が Sn 組成と面内相関長さでユニークに決定されることが明らかとなった。加えて、不純物(Sn) 散乱、ウムクラップ散乱、粒界散乱を考慮した数値計算と合わせることで、エピタキシャル $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜の熱伝導率の定量化も可能となった。

当初、Ge 基板の上にエピタキシャル成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜のゼーベック係数抽出に苦慮したが、Floating Zone 法で形成した Si 基板や半絶縁性の III-V 族基板を用いれば良いことが分かり、電気特性評価にはこれら高抵抗基板上に形成した薄膜試料により行った。一例として、p 型 $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$ 薄膜(ガリウムドーピング)の結果を図1に示す。強調すべき点は、ドメインサイズが 10 nm 未満と非常に小さくても(図中の青色に近いプロット点に対応)、ゼーベック係数や電気伝導率には悪影響を及ぼさないことである。熱伝導と電気伝導の独立制御の可能性を示す、非常に興味深い結果である。また、 $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$ 薄膜のゼーベック係数はバルク Ge の値にほぼ一致すること、電気伝導率はバルク Ge の約 45%となることが明らかとなった。電気伝導率がバルク Ge に比べ低かった主な要因は、分子線エピタキシーの成長温度が 150°C と低く結晶中に多数の空孔欠陥が存在するためと考えられる。成長温度を 250°C まで上昇させると電気伝導率が約 1.4 倍になることが確認できている。現状では、最大で $\sim 10 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ @ 室温のパワーファクタ(ゼーベック係数の2乗に電気伝導率を乗じた値、 1 cm^3 の立方体の対向面に 1 K の温度差を加えた際に生み出すことができる電力)が得られている。この値は、宇宙探査機の Radioisotope Thermoelectric Generator (RTG) に用いられた p 型 SiGe バルクのパワーファクタ ($\sim 14 \mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$ @ 室温) [G. Joshi et al., Nano Letter 8, 4670 (2008).] と比べると、まだ小さな値である。 $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$ 薄膜の移動度を Ge バルクと同程度に引き上げることができれば、SiGe-RTG と同程度のパワーファクタが見込めるため、引き続きその方策を練っていきたい。

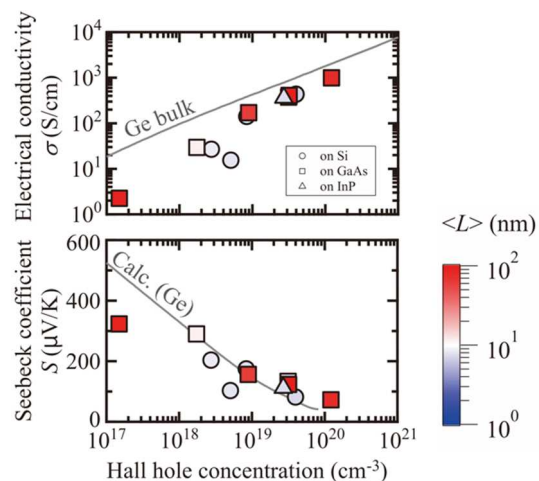


図1 エピタキシャル $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}$ 薄膜結晶の面内相関 $\langle L \rangle$ とゼーベック係数・電気伝導率の関係(キャリアタイプ:p 型、測定温度:室温)

研究テーマ2「多結晶 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜への高濃度 n 型ドーピング技術の開発」

Ge 系材料にとって、高濃度 n 型ドーピング技術は重要な研究開発要素の一つである。熱電素子で求められるような高濃度 ($10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) の n 型ドーピングを実現するには、以下の二点を踏まえ、新しいプロセス技術を開発する必要があった。第一に、Ge は空孔欠陥が作る準位により p 型化しやすいことが知られており、n 型ドーピングには欠陥密度の低い高品質な結晶形成が求められる。第二に、バルク Ge 中の n 型ドーパントの最大平衡固溶限が 10^{20} cm^{-3} を超えるものは存在しない。リン(P)をドーブした非晶質 Ge 薄膜の結晶成長および不純物活性化技術としてフラッシュランプアニール (flash laser annealing: FLA) 法が提案されているが、電子濃度は $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 程度で飽和する。Ge_{1-x}Sn_x の熔融結晶化においては、偏析による P や Sn の掃き出しが知られており、熔融・結晶化の短時間化が高濃度ドーピングの鍵と考えられる。そこで、FLA 法に比べてアニール時間が 3 桁程度短く、高品質な多結晶 Ge_{1-x}Sn_x 薄膜形成に有利な水中 PLA 法[M. Kurosawa et al., Applied Physics Letters **104**, 061901 (2014)] を高濃度ドーピング技術に展開することを考えた。図2に纏めた通り、従来 (0.05~13%) に比べ非常に高い活性化率 (64%) を達成した。その結果、 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ のキャリア濃度においても電子移動度が $120 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ と良好であった。本成果は、Applied Physics Letters (2018)、Japanese Journal of Applied Physics (2018)に掲載されるとともに、JJAP Spotlights 論文としてハイライトされた。また、2016 年秋季応用物理学会、第 22 回電子デバイス界面テクノロジー研究会での奨励賞受賞 (学生) に加え、取材記事が Nature Photonics(2017)に掲載された。

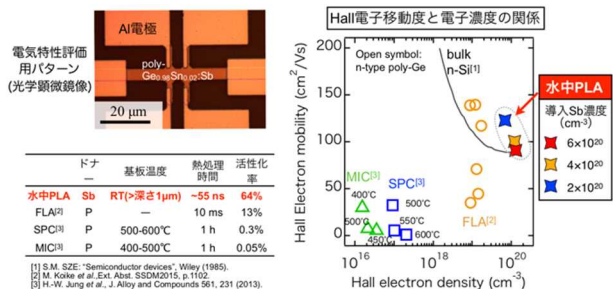


図2 水中 PLA 法により形成した多結晶 n 型 Ge_{1-x}Sn_x 薄膜の電気特性。比較のために、金属誘起固相成長法 (MIC)、固相成長法 (SPC)、および FLA 法で形成した多結晶 n 型 Ge 薄膜やバルクの n 型 Si の値も示した。

研究テーマ3 「薄膜を用いた熱電変換素子の試作」

研究テーマ2で確立した水中 PLA 法を用いれば、n 型だけでなく p 型においてもバルク Si の移動度を凌駕する高品質な多結晶 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜が得られたため、デバイス試作を行った(図3(a))。温度差をつける長軸方向の寸法を 5 mm と長く設計したため、薄膜の抵抗が高くなり発電量自体はあまり大きくなかったが、当該材料を用いたデバイス動作は世界初である(論文準備中)。理論計算上、この発電量は長軸方向の長さの2乗に反比例して増大する。後半ステージにおいて、微細化による発電密度増大効果の検証を行う予定である。他にも、面内組成傾斜を有する $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜の結晶成長とデバイス化も行った(図3(b)、早大・渡邊孝信先生の CREST との共同研究)。これらの成果は Electron Device Technology and Manufacturing Conference (2018)などで報告した。

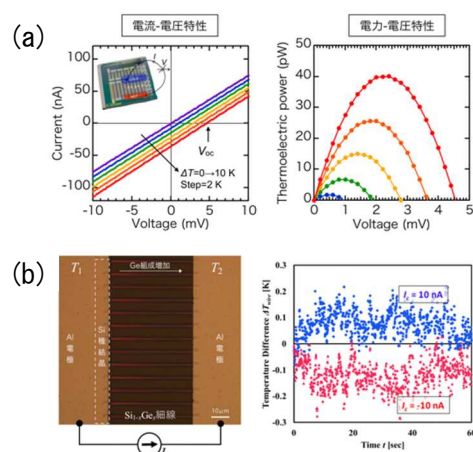


図3 試作した熱電変換素子の一例:(a) 水中 PLA 法で形成した多結晶 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜を用いた熱発電素子。(b)溶融成長法で形成した面内組成傾斜 $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ 薄膜のペルチェ冷却素子。

研究テーマ4 「他の新しい IV 族混晶 ($\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$) への展開

さきがけ研究を進めていく途上、IV 族(Si、Ge、Sn)二元混晶の中で2つの原子間の質量差が一番大きな $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ は、格子熱伝導率が $\text{Si}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}$ で最小値をとるとの理論予測が報告された[S. N. Khatami and Z. Aksamija, Physical Review Applied **6**, 014015 (2016).]。オプティクス応用向けに多結晶 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜の結晶成長[M. Kurosawa et al., Applied Physics Letters **106**, 171908 (2015).]を行っていた経緯もあり、本さきがけでは熱電応用に向けて重要な高濃度ドーピングやエネルギー電子状態などの基礎物性の解明を進めた。具体的には、熱平衡 Sn 固溶限(0.1%)を凌駕する超高 Sn 組成(20%および 40%) $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜のエピタキシャル成長に加え、価電子帯端オフセット(VBO)の初観測、第一原理計算による VBO の Sn 組成依存性の解明(本研究領域のアドバイザーの一人である名大・白石賢二先生との共同研究)、高濃度 p 型ドーピングなどに成功した。本成果は、Applied Physics Letters (2017)、Japanese Journal of Applied Physics (2017)、Japanese Journal of Applied Physics (2019)などに掲載された。これらの成果を受け、新規参入する米国・欧州の研究者もおり、引き続き、当該材料に関する研究開発を進め、その有用性をアピールし続けることが重要であると考えている。

3. 今後の展開

Si を中心とするナノエレクトロニクスは、大量のエネルギーを必要としない機器やセンサと融合することで、今後も多様なアプリケーションを生み出し、安全・安心で豊かな社会を構築して行くことを期待されている。その実現には、半導体デバイスの桁違いの省エネ化に加え、創エネが必要不可欠であり、本研究では「熱発電」にフォーカスした。本さきがけでは、Si と同じ IV 族元素から成る混晶薄膜の代表として、多機能性に優れる $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ を選択した。結晶成長、高濃度ドーピング技術、デバイス試作などのプロセス技術開発を通し、未解明であった熱電物性

の解明に努めた。現在は、ハイパワーファクターが得られる $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ の結晶成長法を確立しつつある。当該材料は Si 集積回路プロセスとの整合性に優れるため、製造コストを大きく上昇させることなく、自立発電システムを混載した新しい世代の Si 集積回路や薄膜エネルギーハーベスタの製造が可能になると推測される。IoT 社会は「Trillion Sensors Universe」とも呼ばれているが、これは1兆個を上回るペースでセンサが毎年出荷されることを予測したものである。原料枯渇の心配のない材料(クラーク数)や素子構造(薄膜 or バルク)の選択も重要であることは自明である。本研究で開発した新しい IV 族混晶薄膜群がその一端を担えるのか？ その可能性を示すことが重要であり、社会実装に少しでも早く繋げるべく引き続き研究開発を進めていきたい。

4. 自己評価

さがけ開始当初、Ge 基板上にエピタキシャル成長した $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜のゼーベック係数抽出に苦慮したが、薄膜の情報を正確に抽出する方法を確立した結果、当初の目標はおおむね達成したものと考えている。また、本さがけで新たに創出した超高 Sn 組成 $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ に関しては、新規参入を誘起するなど新たな潮流をつくれる可能性がある。研究の進め方としては、研究領域内の研究者との連携(3年4ヶ月間で8件)を積極的に進めた点が特徴として挙げられる。その結果、薄膜の熱物性やエネルギーバンドなどに関する評価や理論計算手法を取得するなど、私自身の守備範囲が大幅に広がった。今後の長い研究人生を生き抜く上で、とても大切な財産を得たと感じている。具体的に目に見える連携の成果としては、論文2件、学会発表10件、予算獲得1件に結実した。加えて、パーマネントのポジションを取得し、キャリアアップにもつなげることができた。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. [研究紹介] 墨澤昌志, “エネルギーハーベスティング応用に向けた IV 族混晶($\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$)薄膜の結晶成長,” 日本熱電学会学会誌 15, 26-31 (2018).
2. [Spotlights] K. Takahashi, M. Kurosawa, H. Ikenoue, M. Sakashita, O. Nakatsuka, and S. Zaima, “Dopant behavior in heavily doped polycrystalline $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ layers prepared with pulsed laser annealing in water,” Japanese Journal of Applied Physics 57, 04FJ02-1~6 (2018).
3. K. Takahashi, M. Kurosawa, H. Ikenoue, M. Sakashita, O. Nakatsuka, and S. Zaima, “High n-type Sb dopant activation in Ge-rich poly- $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ layers on SiO_2 using pulsed laser annealing in flowing water,” Applied Physics Letters 112, 062104-1~5 (2018).
4. M. Kurosawa, M. Kato, K. Takahashi, O. Nakatsuka, and S. Zaima, “Self-organized lattice-matched epitaxy of $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ alloys on (001)-oriented Si, Ge, and InP substrates,” Applied Physics Letters 111, 192106-1~4 (2017).
5. Y. Nagae, M. Kurosawa, M. Araidai, O. Nakatsuka, K. Shiraishi, and S. Zaima, “Evaluation of energy band offset of $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ semiconductors by numerical calculation using density functional theory,” Japanese Journal of Applied Physics 56, 04CR10-1~5 (2017).

(2) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

1. [招待講演] M. Kurosawa, Y. Imai, T. Iwahashi, K. Takahashi, M. Sakashita, O. Nakatsuka, and S. Zaima, “Composition and strain engineering of new group-IV thermoelectric materials,” Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid-State Science (AiMES 2018), Cancun (Mexico), #1059, 2018/09/30–10/04 (口頭発表).
2. [招待講演] 黒澤昌志, “革新的多機能センサモジュール実現に向けた新しい IV 族混晶熱電物質の創製 〜ド素人が熱電の分野に飛び込んで〜,” 日本熱電学会 第 23 回研究会「注目の熱電プロジェクト」, 東工大(東京), No.1, 2018/05/18 (口頭発表).
3. [基調講演] M. Kurosawa, M. Sakashita, O. Nakatsuka, and S. Zaima, “Crystal growth of GeSn-based materials and its application for thin-film thermoelectric generators,” 2017 Global Research Efforts on Energy and Nanomaterials (GREEN 2017), Taipei (Taiwan), No. 202-2, 2017/12/21–24 (口頭発表).
4. [招待講演] M. Kurosawa, O. Nakatsuka, and S. Zaima, “Growth and applications of $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ thin films,” 232nd Electrochemical Society Meeting, National Harbor (USA), G03-1151, 2017/10/01–06 (口頭発表).
5. [招待講演] 高橋恒太, 黒澤昌志, 池上浩, 坂下満男, 中塚理, 財満鎮明: “水中パルスレーザアニールを用いた多結晶 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ への高濃度ドーピング,” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, パシフィコ横浜(神奈川), 14a-318-9, 2017/03/14–17 (口頭発表). (取材記事が Nature Photonics に掲載: N. Horiuchi, “View from... JSAP Spring Meeting: A marriage of materials and optics,” Nature Photonics 11, 271–273 (2017).)

研 究 報 告 書

「柔軟な 3 次元微細構造を用いたポリマー振動発電」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 12 月～2019 年 3 月

研 究 者: 鈴木 孝明

1. 研究のねらい

本研究では、PVDF(ポリフッ化ビニリデン)溶液を用いた圧電薄膜成膜技術と、独自の加工技術である 3 次元リソグラフィ技術、さらに、これまで構築してきた有限要素解析技術を組み合わせることによって、特殊な 3 次元微細構造を有する振動発電 MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) デバイスを開発する。柔軟で複雑な 3 次元微細構造を組み合わせたポリマーMEMS 発電デバイスにより、面積・積層効果はもとより、振動モードとその構造の組み合わせを検討することで、デバイス対応周波数の低周波数化、広帯域化を図り、様々な環境の微小振動エネルギーを電力として高効率変換することを目的とした。

多種多様な環境での利用が可能であるが、本研究では特に、PVDF の柔軟性、低毒性などの特徴を活かし、人に近い場所(人が接触・介在・隣接する)微小振動エネルギーを電気エネルギーに変換する振動発電を目指した。

具体的な研究課題である、ウェアラブルデバイスを想定したねらい(For what?)として、

- ① 小型(10cc 以下)、
 - ② 低周波数(10Hz 以下・0.2～1G 程度)、
 - ③ ランダム振動・変形(ワイドバンド)、
- に対応した基本技術の構築を目指した。

研究の実施と成果創出にあたっては、以下の材料・加工・解析の 3 点をコア技術として常に意識しながら、研究期間後の応用展開も考慮にいった、基礎研究を展開した。

A. 材料開発: 従来、ポリマー圧電材料をデバイスに用いた研究の多くは、フィルム材を利用するものが多かったが、従来の微細加工方法では親和性が低く、加工形状に制限があったため、低毒性で均一な溶解が可能な有機溶媒を用いた PVDF 溶液を開発する。溶液化することで、スピン塗布やスプレー塗布が可能となり、微細加工への親和性が著しく上昇する。PVDF は、無機圧電材料(PZT など)に比べて圧電特性は低い、ポリマー特有の柔軟性による大変形と低周波数化が可能であり、また、様々な複雑形状を作製できる。

B. デバイス加工と評価: 従来の機械加工と半導体製造技術の間の領域をつなぐ加工技術である、3 次元リソグラフィ技術を用いて、柔軟なマイクロ構造を含む弾性層を形成し、電極形成と PVDF 溶液塗布法による圧電層との組み合わせにより、複雑 3 次元微細構造を有する PVDF 振動発電デバイスを作製、評価する。

C. 有限要素解析を用いた設計: 効率的に広範囲の応用を進めるために、有限要素解析を用いた振動発電向けのデバイスシミュレーション技術を構築する。3 次元微細構造の構造圧電連成解析により、様々な応用先の仕様を満たす形状を検討し、提案手法の実用化を進める。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では、ポリマー材料と 3 次元微細構造の、柔軟性、可撓性、低毒性の特徴を活かし、人に近い場所の微小振動を電気エネルギーに変換する発電デバイスとその製作、設計手法を提案した。

前述のねらい(For what?)を実現する方法として、当該研究課題の最も新しい点・挑戦的な点(What's new?)は、従来にない 3 次元微細構造(メタマテリアル、ジグザグ、3 次元メッシュ)をデバイス内に組み込むことで、環境中の微小な機械エネルギーをデバイス内の機械振動・変形エネルギーに効果的に変換し、その機械エネルギーを電気エネルギーに変換する機能性材料である圧電材料にひずみ量の増大として伝達する点である。ねらいとしたウェアラブルデバイスに求められる特性を得るための一般的な障壁は、デバイスサイズの小型化による共振周波数の増加にある。本研究では、図 1 に示すようにポリマーを主材料として、その中に微細構造を組み込むことにより、小型化と低周波数共振を両立することで研究目的(数値目標)を達成した。

また、提案する 3 次元微細構造には、従来技術では製作が困難な複雑性・微細性・大面積化が求められるが、本研究で実現する方法(How to break?)として、オリジナルの微細加工技術である 3 次元リソグラフィ(日米特許保有)を用い、かつ、プロセスインテグレーション技術と有限要素法による圧電構造連成解析によって、用途に応じたデバイスへと具現化し、発電 MEMS デバイスの設計手法として構築した。

研究期間中には、様々なユースポイントを想定し、解析により各用途に適合した複数のデバイスを提案した。具体的には、図 2 に示すような、圧電層で弾性層を挟み込んだバイモルフ型カンチレバーを例にすると、弾性層に 3 次元微細構造(ジグザグ、メッシュ、メタマテリアル)を組み込むことで、中立軸と弾性層の距離(弾性層の厚み)を維持したまま、曲げ剛性を下げ、共振周波数の低下とひずみ量の増大を実現した。弾性層の厚みを変えることで曲げ剛性を変えることは可能であるが、中立軸と弾性層の距離が短くなり発電量が減ってしまう。また、厚みを維持するために低剛性の弾性層材料に変更する方法も考えられるが、半導体製造工程特有の問題であるプロセス設計における材料選択性の制限から、プロセスインテグレーションは容易でない。提案手法は、これらの問題を同時に解決する方法である。

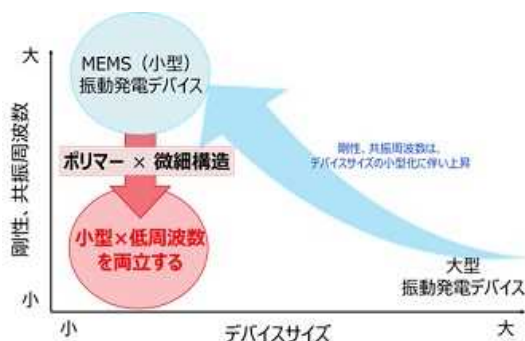


図 1 提案コンセプト(デバイスの小型化と低共振周波数駆動の両立)

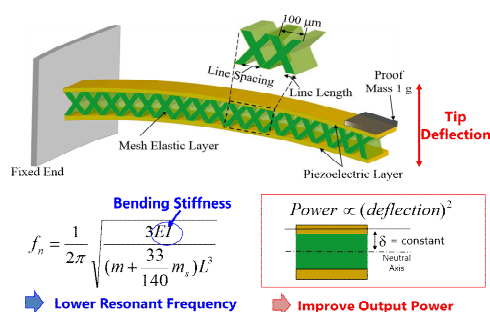


図 2 発電原理(メッシュ構造の例)

(2) 詳細

研究期間中は、材料・加工・解析の 3 項目に研究テーマを分類し、同時並行して研究を進め、各基礎技術の早期構築と、それらの組み合わせによるデバイス検証を行った。以下は各研究項目における主な成果であり、いずれも計画以上の成果が得られた。

研究テーマ A: 材料開発

- ・ 小型化、高機能化に向けて、半導体製造技術ベースの加工工程とするためのポリマー圧電膜の成膜技術を構築した。
- ・ スピン塗布法の場合、大面積化による歩留まり低下が課題として生じたが、フィルム貼付法を新たに提案し、有効性を示した。
- ・ 錘構造をアセンブルする方法として、フォトレジストに磁性粒子を混合し、高密度化を達成した。また、外部磁場を用いた荷重印加による振動特性制御機能付与を検討した。
- ・ 各種ポリマー材料を弾性層構造として用いることで、柔軟性を得ると共に、将来的なオールポリマーデバイス創製への基盤とした。

研究テーマ B: デバイス加工と評価

- ・ ポリマー圧電材料では比較的高性能な PVDF フィルムを用いたデバイス製作工程を構築し、デバイスの基本コンセプトの妥当性を評価した。
- ・ ポリマー 3 次元微細構造(ジグザグ、3 次元メッシュ、メタマテリアル)を製作し、対応周波数の低周波数、ワイドバンド化、発電効率を向上した。

研究テーマ C: 有限要素解析を用いた設計

- ・ 基本要素から複合構造の構造解析(変形・モーダル)により、より大きなひずみの生成、低周波数化、広帯域化が可能な構造を提案した。
- ・ 3 次元微細構造の構造圧電連成解析を行い、固有振動数、破断応力、発電量などを基準にした最適化方法を提案し、設計解析論として展開した。

以上の材料・加工・解析に分類した3つの研究項目について検討した結果に基づいて、

- ・ デバイス構造: カンチレバー(ユニモルフ、バイモルフ)、ダイヤフラム
- ・ 弾性層の 3D 微細構造: ジグザグ、3D メッシュ、メタマテリアル
- ・ 圧電層の形成方法: PVDF フィルム接着法、P(VDF/TrFE)溶液スピン塗布法

といった以上の要素の組み合わせのデバイスについて、シミュレーション、試作評価などを行った。いずれのデバイスにおいても、提案原理に基づいたデバイスを実現、実証できたことから、本研究課題をまとめることで、“ポリマー振動発電 MEMS デバイスの設計手法”を構築することができた。

また、特に、研究期間中での特徴的なデバイスの数値目標とした、①体積: 10cc 以下(ボタン電池サイズ)、②共振: 10 Hz 以下、③電力: 数十 μ W を達成したデバイスの製作例として、3D メッシュを弾性層に組み込んだバイモルフ型振動発電デバイスの結果を示す。図 3 に示す 3D リソグラフィ法により作製した図 4 の構造を弾性層に組み込むことで、図 5 に示すように、共振周波数 7.9 Hz において、83.7 μ W のボタン電池サイズの発電デバイスを作製できた。さらに、一般的な平板型に比べて提案する 3D メッシュ型デバイスにおいて、発電量と発電可能周波数帯を 40% 向上することができた。また、図 6 に示す従来研究との比較においても、目的とする低周波数領域において、提案デバイスの性能が高いことが分かった。



- ・従来の光造型法に比べて、シンプルな設備と工程で大面積加工ができる。
- ・既存の3Dプリンタ技術に比べて高精細な加工ができる。
- ・特に、中空構造を有する微細加工ではユニークな形状ができる。

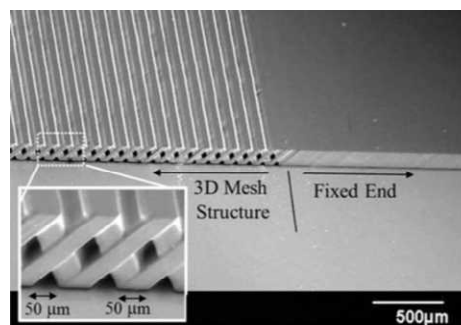


図 3 3次元リソグラフィ

図 4 3D メッシュ構造の SEM 像

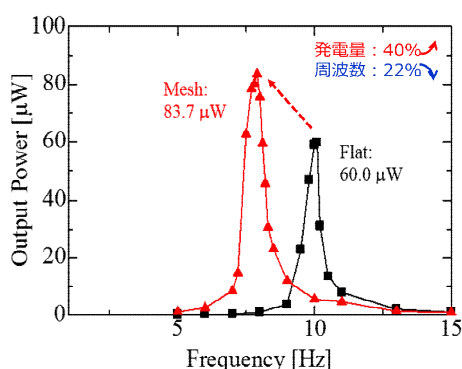


図 5 バイモルフ型デバイスの発電量比較

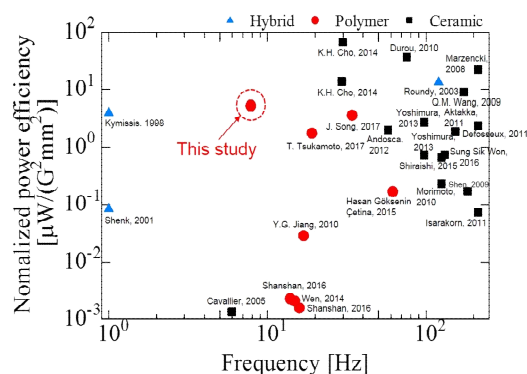


図 6 従来研究との発電効率比較

さらに、実際の歩行振動時の発電特性を評価するために、人の足首に試作デバイスと加速度計を取り付けて評価を行ったところ、単純な平板構造と比較して、3D メッシュ構造を組み込んだ提案デバイスが 15 倍程度の発電量が得られた(結果については、現在投稿準備中のため、掲載を控える)。

以上の結果から、提案原理の有用性の証明、および、目標数値を達成した。一方で、実用化に向けた課題として、環境中のより低周波数側に卓越周波数を有する微小振動エネルギーについては、振動がかなり不規則であることと、低周波数共振化によりデバイスの内部インピーダンスがかなり高くなり、回路設計が問題となることが分かった。そこで、周波数設定とインピーダンスマッチングの容易化を目的に、研究計画の先に進み、ポリマーデバイスの特徴を生かした Up-Conversion 機構について検討した。

具体的には、図 7 に示すように、柔軟なシリコンゴムである PDMS(ポリジメチルシロキサン)を用いた環境振動により振動する加振カンチレバーと、その加振カンチレバーの衝突により自由振動が励起され発電する発電素子を近接して設置するデバイス構造を提案した。図 8 に示すように、加振カンチレバーの共振周波数で励振すると、発電素子に振動が伝わり発電できることが分かった。本研究課題で提案した微細構造を含む発電素子として、精密な設計に基づいた比較的低い内部インピーダンスとなる発電素子を作製できるため、この発電素子を共通として、加振カンチレバーを環境振動に合わせて付け替えるのみで、様々な周波数領域にチューニングできることを示した。

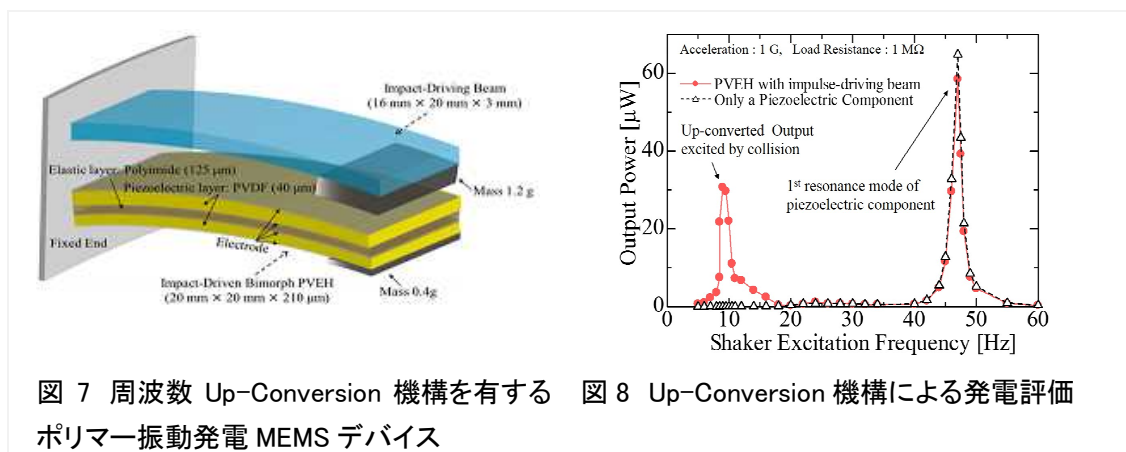


図 7 周波数 Up-Conversion 機構を有する 図 8 Up-Conversion 機構による発電評価
ポリマー振動発電 MEMS デバイス

3. 今後の展開

当該研究期間の研究成果を通じて、環境発電の中でも、特に早期の実現性が期待されている環境中の振動から発電する振動発電、とりわけ人とその周りの環境をターゲットとして、低周波数(数十 Hz 以下)・広帯域(インパルス、ランダム)な振動に対する振動発電技術として、MEMS(Micro Electro Mechanical Systems)を用いて設計・製作するポリマーMEMS 振動発電デバイスについて検討し、環境や人に優しい材料(柔軟性・低毒性)とそれらが普段から発する微小振動エネルギー(人の移動、機械動作、風など)の利用が可能となる振動発電デバイスとしての基本原理の検証と、一部その応用について進めてきた。

得られた成果は、図 11 に示すような振動発電のパワーフローにおいて、デバイスの構造・材料と、その加工方法に独創性を有し、今後も、パワーフロー全体を勘案しながら、独創性を生かした、構造と加工方法を中心としたデバイス研究を加速していく。

特に、JST 微小エネルギー領域内での活動としては、2019 年度より東京大学・年吉洋教授の CREST チームにステップアップ参加し、環境中のエネルギーから機械振動エネルギーを効率的に内部の振動発電素子に伝達する構造やパッケージング技術の構築を進める。さきがけ研究期間に構築した、3 次元リソグラフィ法をはじめとする加工技術、プロセス設計技術や、振動解析技術を用いることで、これらの研究を進めていく。また、領域内のさきがけ研究者といくつかの連携をスタートし、連名での学会発表などを始めていることから、これらの連携研究についても、相互の強みや独創性を組み合わせて、今後も継続し、成果を創出していきたい。

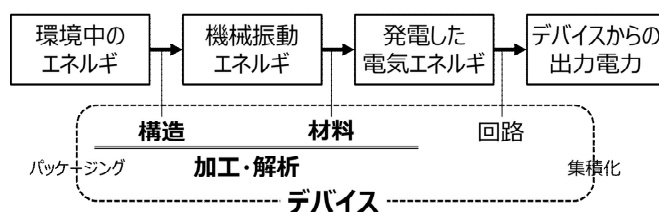


図 11 振動発電のパワーフロー

また、さきがけ研究期間内では、SciFoS 活動(H29年度上期)に参加しており、いくつかの共同研究企業や情報交換先を発掘し、現在も共同研究、交流を進めている。SciFoS 活動中

は、振動発電デバイスとしての成果がまだ十分に得られていない段階であったため、3次元リソグラフィ法の応用を中心に活動を進めていたが、今後は、振動発電デバイスについても、産学連携活動に含めて展開し、基礎研究と平行して、実用化検討を進めていく。

4. 自己評価

本研究では、図 14 に示すような研究計画を立案し、実施してきた。挑戦的な点として、独創的な 3 次元リソグラフィ法を用いて、デバイス外部の機械的エネルギーをデバイス内部の振動、変形エネルギーに効率的に変換する 3 次元微細構造の製作に取り組み、ユースポイントを想定した比較的大面積の、有機圧電材料との融合による革新的な新デバイスを検証・実証した。また、次の研究開発ステージに繋がるという点では、数値目標とした①体積:10cc 以下、②共振:10 Hz 以下、③電力:数十 μ W を達成したデバイスを、FEM 連成解析設計技術を駆使して開発し、提案する新原理を用いたデバイスの基盤的設計論の構築に至った。微小エネルギーの高効率変換・高度利用技術創出のための基盤的解析・設計技術として今後の展開を加速することができる。特に、図 6 に示したように、基本デバイスにおいても、他の従来研究と比べて特性が高い位置(図の左上の方が、より低い周波数で、より発電効率が高い)に性能を示すことができた点は、世界に先駆けた成果と考える。

また、この設計論の構築が、予定より半年程度早くできたことから、計画を超える取り組みとして、Up-Conversion 機構を組み込んだデバイスの設計、開発に取り組み、低周波数領域の特徴的な振動特性に対応したデバイス開発までを示すことができた。

研究の進め方においては、圧電材料の成膜方法について、当初の計画通り進まない点があったが、領域内連携と、計画外のフィルム貼付型プロセスを提案し、最終的にはポラスな立体構造同士を精度良く集積化する技術として構築し、計画外の特許出願に至った。本プロセスは、提案するような微細構造を含むエナジーハーベスタの開発にはもちろん、様々なバイオデバイスへの応用なども検討を開始しており、3次元リソグラフィ法と組み合わせ、マイクロデバイスの新たな基盤的加工・集積化技術として、創出することができた。今後の各方面への応用が期待される。

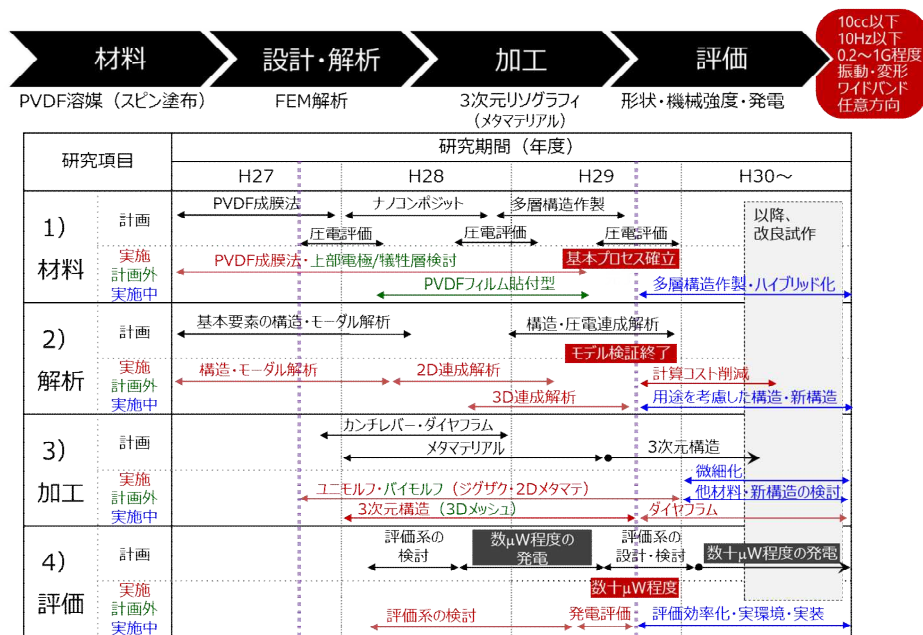


図 14 研究計画とその達成状況：デバイス研究開発の流れに沿って、4 項目に分けた。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Takuya Tsukamoto, Yohei Umino, Sachie Shiomi, Kou Yamada, Takaaki Suzuki, Bimorph piezoelectric vibration energy harvester with flexible 3D meshed-core structure for low frequency vibration, Science and Technology of Advanced Materials, Vol.19, No.1, pp.660-668, 2018.
2. Takuya Tsukamoto, Yohei Umino, Sachie Shiomi, Kou Yamada, Takaaki Suzuki, Bimorph Vibration Energy Harvester with Flexible 3D Mesh Structure, Journal of Physics: Conference Series, Vol.1052, 012021, Jul. 2018
3. Yohei Umino, Takuya Tsukamoto, Sachie Shiomi, Kou Yamada, Takaaki Suzuki, Development of Vibration Energy Harvester with 2D Mechanical Metamaterial Structure, Journal of Physics: Conference Series, Vol.1052, 012103, Jul. 2018.
4. Tasuku Nakahara, Junya Suzuki, Yuki Hosokawa, Fusao Shimokawa, Hidetoshi Kotera and Takaaki Suzuki, Fabrication of Magnetically Driven Microvalve Arrays Using a Photosensitive Composite, Magnetochemistry, Vol.4, No.1, ID:7, 2018.
5. Junya. Suzuki, Y. Onishi, K. Terao, H. Takao, F. Shimokawa, F. Oohira, H. Miyagawa, T. Namazu, and T. Suzuki, Development of a two-dimensional scanning micro-mirror utilizing magnetic polymer composite, Japanese Journal of Applied Physics, Vol.55, ID:06GP01, 2016.

(2)特許出願

研究期間累積件数:1 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な学会発表(招待講演、主要国際会議口頭発表、受賞発表)】

- ・ Takaaki Suzuki, Three-Dimensional UV Photolithography Using Thick Photoresist for Microsystems, The 11th Annual IEEE International Conference on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems (IEEE-NEMS 2016), IEEE-NEMS, 2016/4/18, Matsushima bay, Sendai, Japan. (Invited)
- ・ Takaaki Suzuki, Simple Process Design for Polymer MEMS, International Symposium on Micro-Nano Science and Technology 2016, JSME-MNM, 2016/12/16-18, Univ. of Tokyo, Tokyo, Japan. (Invited)
- ・ 鈴木孝明、低周波数・広帯域対応を指向したポリマーMEMS 振動発電デバイス、第 66 回応用物理学会春季学術講演会 分科会シンポジウム「エネルギーハーベスティングの新展開」、応用物理学会、2018/3/11、東京工業大学大岡山キャンパス。(Invited、予定)
- ・ Takuya Tsukamoto, Yohei Umino, Sachie Shiomi, Kou Yamada, Takaaki Suzuki, Bimorph Vibration Energy Harvester with Flexible 3D Mesh Structure, The 17th International Conference on Micro and Nanotechnology for Power Generation and Energy Conversion Applications [Power MEMS2017], W3A.4, 2017/11/14-17, Kanazawa, Japan. (主要国際会議口頭発表)
- ・ 塚本拓野、海野陽平、潮見幸江、山田功、鈴木孝明、10Hz 以下の低周波振動をターゲットとしたポリマー振動発電デバイスの開発、電気学会第 35 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム, 31pm2-PS-102, 2018/10/30-11/1, 札幌市民交流プラザ(北海道札幌市)。(国内主要学会での発表による受賞)

【受賞】

- ・ 第 21 回横山科学技術賞、鈴木孝明、「3 次元リソグラフィ法とそのマイクロナノシステム応用に関する研究」 2017/9/28.
- ・ 電気学会第 35 回「センサ・マイクロマシンと応用システム」シンポジウム優秀ポスター賞、塚本拓野、海野陽平、潮見幸江、山田功、鈴木孝明、「10Hz 以下の低周波振動をターゲットとしたポリマー振動発電デバイスの開発」 2018/11/1.
- ・ 国際会議 International Conference on Mechanical, Electrical and Medical Intelligent System 2017 (ICMEMIS2017) Best Student Paper、塚本拓野(指導学生による受賞)、「Micro Inclined Cell Array to Improve Single Cell Collection」 2017/12/1
- ・ 日本機械学会 若手優秀講演フェロー賞、塚本拓野(指導学生による受賞)、「柔軟な 3 次元メッシュ構造を有するバイモルフ型振動発電デバイスの開発」 2018/2/1

【解説論文】

- ・ 厚膜フォトリソを構造体としたバイオマイクロデバイス、鈴木孝明、電気学会論文誌 (E), Vol.137, No.10, pp.314-317, 2017.

研 究 報 告 書

「熱フォノニクスの学理創出と高効率熱電変換への応用」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 12 月～2019 年 3 月

研 究 者: 野村 政宏

1. 研究のねらい

熱フォノニクスの学理創出と半導体ナノ加工技術によって低環境負荷な Si を高効率熱電変換材料に昇華させることを目的とし、実用的な熱電変換技術の基礎となる学理を創出しつつ基盤技術を構築した。熱フォノニクスは、伝熱工学分野の一領域を形成する重要な分野となりつつあるが学理形成過程にあるため、系統的で普遍性のある知見を産み出して学理を構築し、熱電変換技術への応用を目指した。

本研究は、光子とフォノンのアナロジーから、高度に発展した光波制御技術を伝熱制御技術に応用し飛躍的な発展をもたらすことをコンセプトとし、下記のポイントを押さえて進めた。

1. フォノンの波動性を用いた短距離秩序制御による熱伝導制御を世界で初めて実証する、
2. 系統的で普遍性のある知見を獲得し、熱フォノニクスの学理を創出する、
3. 低環境負荷な Si にナノ加工を施し、熱電変換の増強を実証し、デバイスを作製する。

フォノンの波動性に基づいた熱伝導制御の概念は古くから存在するが、極めて挑戦的なテーマである。波動光学が幾何光学よりも遥かに豊かな光波制御技術をもたらしたように、フォノンの波動性を利用する熱フォノニクスは伝熱工学に新展開をもたらすと期待できるため、理論・実験の両面で系統的データの蓄積および新奇物理の予測と実証を目指した。また、フォノンの弾道性を積極利用することで、半導体中の高度な熱伝導制御技術を産み出すことを狙った。

ナノ構造化による熱伝導制御のポイントは、熱フォノンの波長とマルチスケール特性である。本研究では熱伝導を担うフォノンの周波数帯を考慮し、その周波数領域全域でのフォノン輸送制御を可能にするオールスケールアーキテクチャによる伝熱制御を行った。理論計算により熱伝導を決定するフォノンの平均自由行程を特定し、複數に分けた領域で多結晶 Si の粒界と界面、フォノンニック結晶 (PnC) ナノ/マイクロ構造などの異なるスケールのフォノン散乱機構を用いて輸送制御に有効な手法を採用することで確実な性能向上の実現を狙った。

上記の基礎的な知見を基に高効率な薄膜 Si エネルギーハーベスターの作製を進めた。ウェハタイプのためデバイス構造の最適化も行い、性能評価と高性能化を進めている。現システムとの整合性、コスト、環境負荷などの面で絶対的に優位な Si をナノ加工技術で高効率熱電変換材料に昇華させ、実用化へ展開させる産業的・社会的意義は極めて大きく、本研究で基礎物理から応用への道筋をつけて実用的な環境発電技術の新たな選択肢を提供することを目指した。

2. 研究成果

(1) 概要

熱フォノンが有する波動性や弾道的輸送特性に基づくナノスケール特有の熱伝導の物理探索と、ナノ構造化による高度な熱流制御技術開発を行った。また、その過程で得られた知見と技術に立脚し、低環境負荷 Si 熱電変換材料開発を進め、Si 薄膜にフォノンナノ構造を形成することで、熱電変換効率の大幅な向上を実現しデバイス作製を進めた。紙面の都合上、主な成果のみ箇条書きし、(2)で各トピックの詳細を記述する。

- ・ フォノン結晶の短距離秩序制御による熱伝導制御の実現 [Science Adv. 2017].
- ・ 指向性熱流および集熱の実現 [Nat. Commun. 2017]
- ・ phonon Levy flight によるナノワイヤー中の特異な熱伝導の物理 [ACS Nano 2018]
- ・ ナノ構造化による Si 薄膜熱電変換材料の高性能化の実証

(2) 詳細

A: フォノンエンジニアリングの学理探求

物理探索では、主に単結晶 Si に二次元フォノン結晶を形成し、熱フォノンの波動性および弾道的輸送特性を顕在化させ、特徴的な熱伝導の物理探索と制御技術開発を行った。一連の成果は熱フォノン・フォノンエンジニアリング分野に多くの新たな知見と技術をもたらしたため、研究目的は達成されたと言える。

A1: 波動性を利用した熱伝導制御

熱フォノンが有する波動性に基づいた熱伝導制御は、コンセプトは長年存在するが実証が難しい挑戦的課題である。Si 薄膜に二次元フォノン結晶および短距離秩序を系統的に乱した構造を作製し、熱拡散率を比較した。波動性が顕在化する低温で、秩序乱れの大きさによって熱伝導が制御できることを実証した。昇温によってコヒーレンスが失われ、効果が徐々に消失する様子も観測した。熱フォノン研究におけるマイルストーン的成果と位置付けられる。

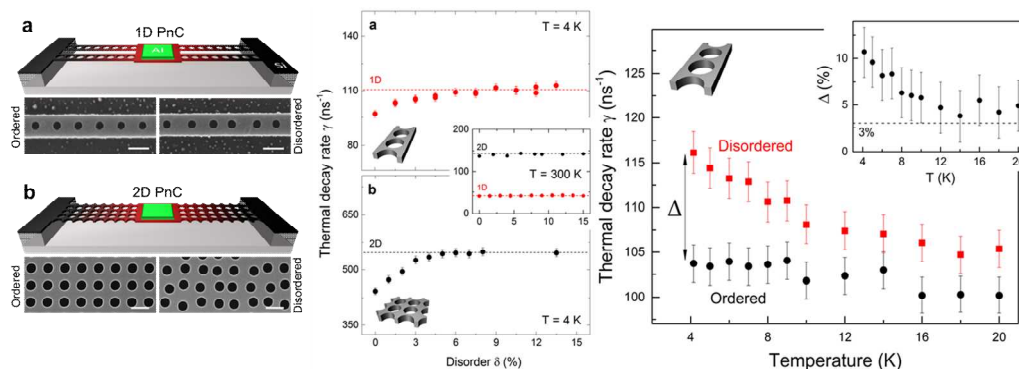


図 1. (左)フォノン結晶の模式図と SEM 像。(中)熱拡散時間の円孔位置ずれ量依存性。波動性が顕著となる 4 K では、完全結晶に近いほど熱伝導が抑制される。(右)完全結晶とアモルファス構造の差異の温度依存性。

A2: 弾道性を利用した熱伝導制御

A2-1: 指向性熱流の実現

モンテカルロ計算から、フォノンの弾道的輸送特性により整列した円孔に沿って熱流に指向

性が付与できることがわかった(図3左)。そこで、図3(中)のようにシリコン薄膜 PnC の出口にナノワイヤー構造が結合した構造と半周期シフトさせて結合しない構造を作製して熱散逸時間を測定した。その結果4 Kでは15%, 室温においても6%の熱散逸時間の差を観測した。これは、整列した円孔が熱流に指向性を与えたことを示しており、新しい熱制御技術を提案・実証した。

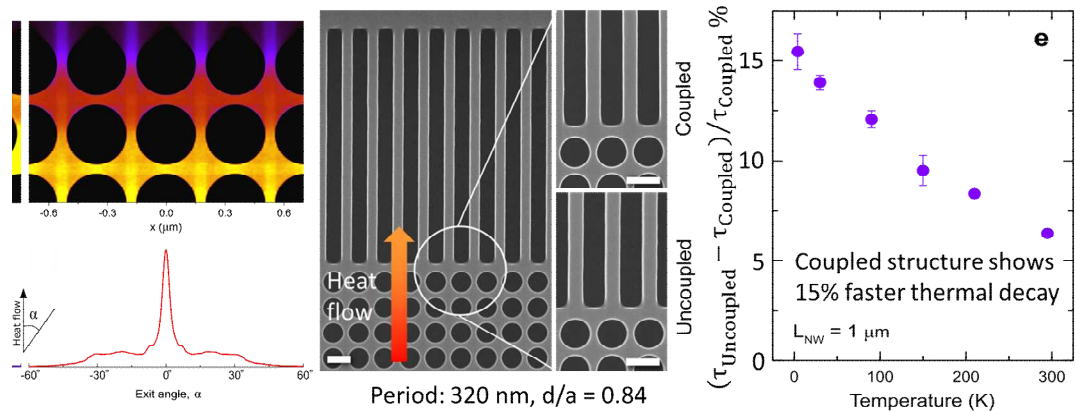


図 2. (左)モンテカルロ計算によるフォノン結晶中のフォノン輸送計算。スリットの方に沿ったフォノンパスが顕著に存在する。(中)フォノン結晶とナノワイヤー構造の結合構造の SEM 像。(右)熱散逸時間の差の温度依存性。

A2-2: 集熱の実現

ナノ構造を放射状に配置してレンズのような働きを持たせ、固体において熱を一点に集中させる、集熱を実現した。図 3(左)のように焦点となる一点から放射状に円孔を配置することで、レンズのような構造を作製した。集熱の実証実験には、焦点位置とそこから右にずらした位置に熱の逃げ道となるスリットを設けた構造を複数用意し、熱散逸時間を計測した。スリットが焦点位置にあるときに最も熱散逸が早く、スリットが焦点位置からずれるにしたがい、熱散逸が遅くなることが観測され、世界で初めて固体中の集熱に成功した。

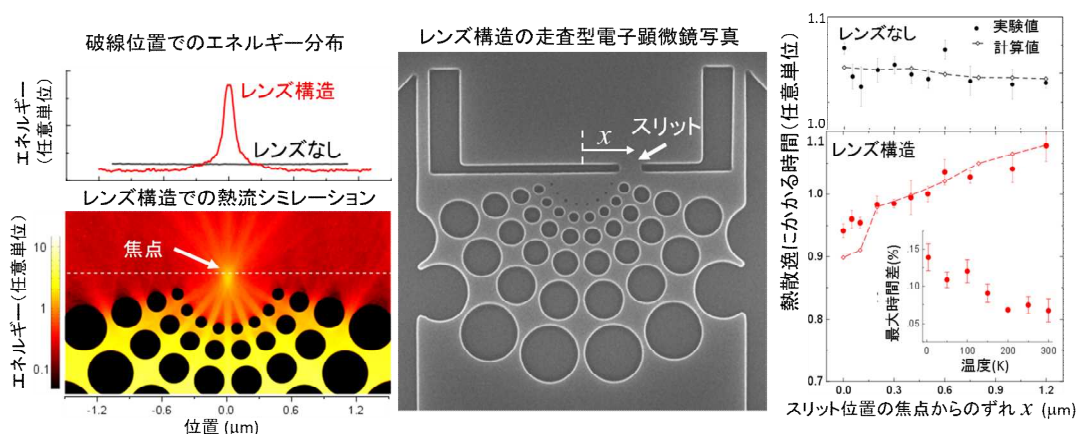


図 3. 固体集熱の実証実験。(左)集熱を示唆するシミュレーション結果。(中)熱レンズ構造と熱拡散時間を決定するスリットの結合構造。(右)熱の逃げ道になるスリットを焦点から系統的にずらして配置した構造における熱散逸時間(4 K)。

A2-3: phonon Levy flight によるナノワイヤー中の特異な熱伝導の物理

単結晶 Si ナノワイヤーおよび図 4 に示すような corrugated ナノワイヤーを作製し、熱伝導特性を測定した。corrugated ナノワイヤーがより強い指向性を与えることが実験的に証明され、シミュレーションも実験結果と整合した。弾道的輸送特性によりナノワイヤー中で Levy flight のような熱フォノン輸送が生じていることを示した。

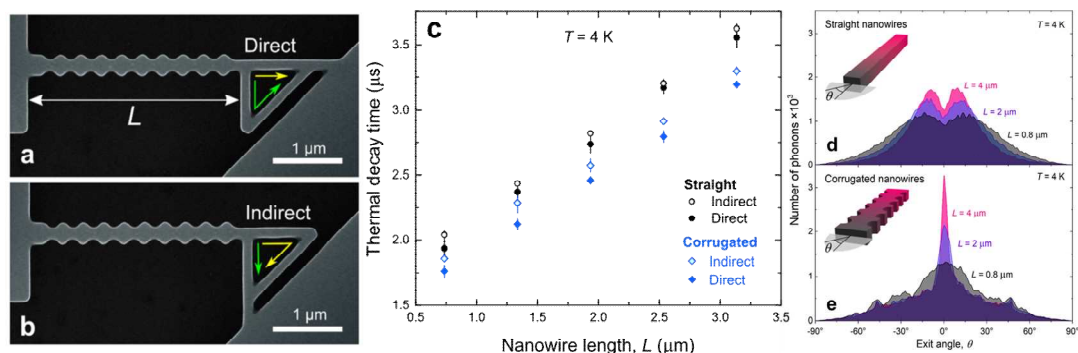


図 4. (左)corrugated Si ナノワイヤーの SEM 像。(中)ひだなしのナノワイヤーと corrugated ナノワイヤーについての direct-indirect 構造間の熱緩和時間の差。(右)両構造からのフォノン出射角度分布。

B: ナノパターニングによる Si 薄膜の熱電変換能の向上

多結晶 Si にフォノン結晶を形成することで低熱伝導率化し、かつ電気伝導率の低下を抑えた薄膜 Si 熱電変換材料の開発を行った。図 5 に示すように n 型のユニレグ構造を作製し、ハニカム格子状のパターンを形成した。熱電材料にかかる温度差が 4 倍程度となり、発電量が 10 倍に増大することが実証され、本手法の有効性が示されたことで目的は達成された。ZT 値は最適化によって目標であった 0.1 程度を達成している。一方で、デバイス構造の工夫で熱電材料にかかる温度差は 1 桁以上の増加を見込めるため、CREST において 2~3 桁の発電量の増加を達成できるよう産学連携体制でデバイス構造作製技術の開発を進めていく。

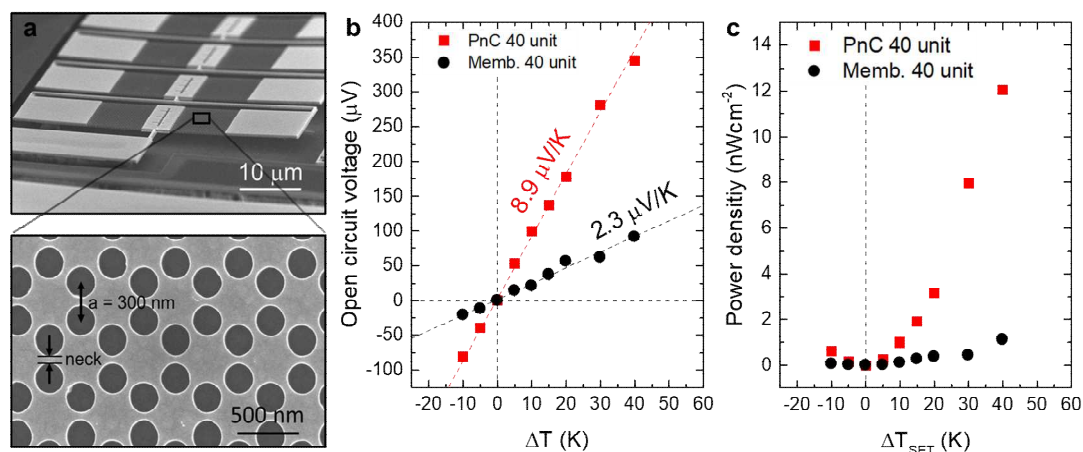


図 5. (a) ナノ構造を有する多結晶 Si 熱電変換デバイスの SEM 像。(b, c) 試作デバイスの開放電圧および発電パワー密度。フォノン結晶の形成により、1 桁の発電パワー密度の増加が確認され、有効性が実証された。

3. 今後の展開

Si 薄膜にナノ構造を形成することで実現できる熱流および熱伝導率制御技術は、半導体中での高度な熱制御技術および熱電変換材料の高性能化に応用が可能である。例えば、前者は拡散的熱輸送では実現できない熱ダイオードなどの熱機能素子、後者は低環境負荷なシリコンを用いた熱電発電により低消費電力用途のセンサーノード電源としての応用が可能であり、これらの実現を目指した研究を行っていく。後者では、産学連携体制によりインフラモニタリングシステムの構築に向けた取り組みを開始している。

4. 自己評価

独自の測定系を用いて熱フォノンクス・フォノンエンジニアリングの物理探索を系統的に広行い、独創的な研究によって多くの新しい知見を分野にもたらすとともに高度な熱制御技術を産み出したため、科学技術発展への貢献が認められる。また、ナノ構造化による材料の熱電変換効率の向上を実証したうえで、当初予定にはなかった産学連携体制の構築を行ってデバイス化を進めている。

以上の理由から、本研究は提案時の目標を達成するに留まらず、基礎・応用の両面で計画を大きく上回って展開したと評価できる。フォノンエンジニアリングに立脚したシリコン熱電変換材料およびデバイスは、エネルギー自立型低消費電力デバイス用電源としてスマート化社会を支えるため、社会への大きな波及効果が期待できる。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. R. Anufriev, S. Gluchko, S. Volz, and M. Nomura, "Quasi-ballistic heat conduction due to levy phonon flights in silicon nanowires," ACS Nano, published on-line. DOI: 10.1021/acsnano.8b07597
2. J. Maire, R. Anufriev, T. Hori, J. Shiomi, S. Volz, and M. Nomura, "Thermal conductivity reduction in silicon fishbone nanowires," Sci. Rep. 8, 4452 (2018).
3. R. Anufriev, A. Ramiere, J. Maire, and M. Nomura, "Heat guiding and focusing using ballistic phonon transport in phononic nanostructures," Nat. Commun. 8, 15505 (2017).
4. J. Maire, R. Anufriev, R. Yanagisawa, S. Volz, and M. Nomura, "Heat conduction tuning using the wave nature of phonons," Sci. Adv. 3, e1700027 (2017).
5. R. Anufriev, R. Yanagisawa, and M. Nomura, "Aluminum nanopillars reduce thermal conductivity of silicon nanobeams," Nanoscale 9, 15083 (2017).

(2) 特許出願

研究期間累積件数：2 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

【主要な学会発表】

1. M. Nomura (Plenary), "Advanced heat transfer control in Si membrane by phononic nanostructures," The 5th Micro & Nanoscale Heat Transfer and Energy Workshop, 8-2, Taipei,

Taiwan (2018).

2. M. Nomura (Invited), "Heat conduction control in Si membrane by phononic nanostructures," IEEE Nano 2018, Tu-5-7-1, Cork, Ireland (2018).
3. M. Nomura (Keynote), "Thin Si thermoelectric material by phonon engineering," IUMRS-ICA2017, D7-01, Taiwan (2017).
4. M. Nomura (Keynote), "Heat transfer control by Si phononic nanostructures," PHONONICS2017, Tu-3, Changsha, China, June (2017).
5. M. Nomura (Invited), "Thermal conduction control using phononic crystal nanostructures," 33rd International Conference on the Physics of Semiconductors, Mo-F3.1, Beijing, China, June (2016).

【受賞】

1. German Innovation Award, Gottfried Wagener Prize 2018
Masahiro Nomura, Thermal conduction control by phonon engineering and thermoelectric energy harvesting application, from Deutsche Industrie- und Handelskammer in Japan. (2018).
2. The Young Scientist Award, The 44th International Symposium on Compound Semiconductor
Masahiro Nomura, "For contributions to the development of thermal conduction control technology in semiconductor thin films by phonon engineering" (2017).
3. 平成28年度 丸文研究奨励賞、一般財団法人丸文財団
野村 政宏, "周期的ナノ構造を用いた熱フォノニクスの開拓" (2016).
4. PCOS2016 Best Paper Award
Masahiro Nomura, "Phonon engineering by phononic crystal nanostructures," The 28th Symposium on Phase Change Oriented Science (2016).
5. 日本機械学会熱工学部門一般表彰講演論文表彰
野村 政宏、中川 純貴、Jeremie Maire、Roman Anufriev、" Crystal Structure Dependent Thermal Conductivity in 2D Phononic Crystals," (2016).

【著作物】

1. 野村政宏, "フォノンエンジニアリングによるナノ加工シリコン熱電変換材料開発," NTS, 「フォノンエンジニアリング」分担執筆, 第1章第2節, p. 29-40, 2017年9月発刊.
2. 野村政宏, "フォノンエンジニアリングによるシリコン薄膜熱電材料の高性能化," NTS, 「サーマルデバイス汎用化技術集成」分担執筆, 第8編15. 発刊予定
3. 野村政宏, "フォノニック結晶ナノ構造による熱伝導制御," 「高熱伝導樹脂の熱伝導率の向上技術」, 第7章第7節. 2019年3月発刊予定

【プレスリリース】

1. 2017.8.08 熱の波動性用い熱伝導制御に成功(鉄鋼新聞)
2. 2017.8.07 熱の波動性で熱伝導制御(日刊工業新聞)
3. 2017.5.29 固体中の熱流制御(日経産業新聞)
4. 2017.5.19 固体内の一点に集熱(日刊工業新聞)

5. 2016.7.14 わずかな振動・熱から電気(読売新聞)

研究報告書

「トポロジカル半金属における熱・スピン起電力の開拓」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 12 月～2019 年 3 月

研究者: 藤岡 淳

1. 研究のねらい

熱電変換は次世代のスマート社会を支える環境発電技術の一つとして関心が持たれている。金属や半導体材料を中心に熱電材料の高効率化が進められているが、その続伸のためには従来とは異なる新原理・新物質の創出が求められている。21 世紀初頭に登場したトポロジカル物質はその候補の一つとなっている。多くのトポロジカル物質ではディラック電子またはワイル電子と呼ばれる相対論的な運動方程式に従う固体電子(相対論的電子)が電子物性を担っており、従来物質とは異なる熱・スピン機能性を示す可能性がある。例えば、高い電子移動度(長い輸送緩和時間)によって低いフェルミエネルギーを維持しつつ高い伝導性を保持できる特徴は高出力因子に有利な性質である。また、理論上は量子力学的なベリー位相に由来して巨大な異常ホール効果や異常ネルンスト効果(一種のスピン起電力)が生じる事が指摘されている。異常ネルンスト効果は、温度勾配と垂直に起電力が生じるため、デバイス面積に応じた出力が得られる平面型熱電デバイスの原理として使える利点がある。

一方で、強相関電子物質では、電子間に働くクーロン相互作用(電子相関)によって電子の局在性が高いため、電子の自由度である電荷、スピン、軌道自由度が電子物性に現れる。いわば電子の粒子としての性質が顕在化した強相関物質では、ゼーベック効果は、電子自由度のエントロピーによって決まる事が知られている(ハイクスの式)。例えば、強相関熱電物質として知られるコバルト酸化物ではスピンや軌道のエントロピーが高い熱電能の起源になっていると考えられている。

トポロジは電子の遍歴性が高い領域で顕在化する一方で電子自由度は電子の局在性の高い領域で顕在化する点で、両者は電子の持つ波動性と粒子性という異なった側面に由来する性質である。波動性と粒子性が入り混じった中間領域では、高移動度やベリー位相などの相対論電子の特徴と電子自由度の秩序化やエントロピーなど強相関電子の特徴が融合した現象が予想される。例えばスピンの秩序化によって生じる磁気ワイル電子や、ディラック電子のスピンのエントロピーの効果が新奇な異常ネルンスト効果やゼーベック効果を誘起する可能性がある。しかし、これまでのところ強相関トポロジカル物質の候補物質が少なく、その電子物性の理解と熱・スピン機能性への応用研究はあまり進んでいない。本研究では、相対論電子の強相関かつトポロジの性質が観測可能な強相関トポロジカル半金属を開発し、熱・スピン起電力効果の基礎学理を開拓する事を目標とした。

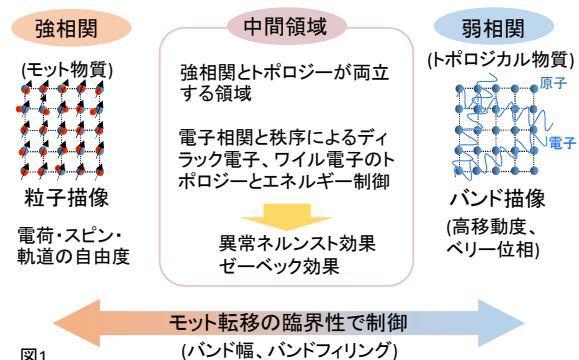


図1

2. 研究成果

(1) 概要

ベリー位相や高移動度などの相対論電子の特徴と強相関電子の特徴を両立する(図 1 の中間領域の実現)ためには相対論電子のトポロジ構造とエネルギーを精密に制御する必要がある。ここではバンドフィリングや一電子バンド幅(電子相関の強さ)によってモット転移の臨界性や磁気秩序を制御する事でトポロジ構造とエネルギーの精密制御を行った。具体的な研究項目の流れは以下の通りである。

- (a) 電子パラメータの精密制御が可能な強相関トポロジカル半金属の開発
- (b) 非従来型の熱・スピン機能性(ゼーベック効果・異常ネルンスト効果)の探索
- (c) 性能指数(目標値 $ZT \sim 0.5$)の向上と物質設計指針の開拓

(a) 電子パラメータの精密制御が可能な強相関トポロジカル半金属の開発

電子間のクーロン相互作用(電子相関)が強いワイル半金属候補物質としてパイロクロア型イリジウム酸化物、ディラック半金属候補物質としてペロブスカイト型イリジウム酸化物を対象とした。研究結果の概要は以下の通りである。

- パイロクロア型イリジウム酸化物では磁場・圧力によってモット転移を駆動し、転移近傍でフェルミエネルギーに近接したワイル点を有する磁気ワイル半金属相を見出した。また、磁場方位によってバンド構造のトポロジが大幅に変化する事を確認した(研究成果リスト 2)。
- ペロブスカイト型イリジウム酸化物では第一原理計算によって、電子相関とスピン軌道相互作用によって一電子バンド幅が変化する事でディラック点のエネルギー制御が可能な強相関ディラック半金属が生じることを示した。実験的にはペロブスカイト型 CaIrO_3 ではフェルミエネルギーの 10meV 以内にディラック線が近接し、 10^{17}cm^{-3} 程度の希薄な電子密度で移動度が $62,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ (既存のバルク酸化物半導体でほぼ最高移動度)の強相関ディラック半金属が実現していることを示した(研究成果リスト 1, 4)。

(b) 非従来型の熱・スピン機能性の探索

磁気ワイル半金属におけるベリー位相による異常ネルンスト効果、常磁性ゼロギャップ半金属におけるスピン自由度のエントロピーによるゼーベック効果の検出を目指した。パイロクロア型イリジウム酸化物を対象を絞って研究を推進した。

- ゼロ磁場下の反強磁性ワイル半金属相では電子のベリー位相によって、自発磁化が極めて小さいにも関わらず強磁性体半導体と同程度の異常ホール効果が生じる事を見出した。また、起源を同じくする異常ネルンスト効果も検出された。反強磁性体でも強磁性体と同等の大きさを持つ異常ホール・異常ネルンスト効果が生じる点はワイル電子に固有の現象と言えるが、異常ネルンスト効果についての詳細な機構については明らかにできなかった。
- 常磁性半金属相ではゼロギャップバンドに起源を持つゼーベック係数の正ピーク(ホール側)または負のピーク(電子側)が見られた。ボルツマン理論に基づくモデル計算からピークの温度はフェルミ温度に比例するが、ピーク値はフェルミ温度に依存しない事が

示せる。常磁性半金属 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ [非ドープ状態で僅かにフェルミエネルギーは伝導バンド側(電子側)]でホールドープによってフェルミエネルギーをバンド交差点から価電子バンド側(ホール側)に下げていくとゼーベック係数のピークがシフトする様子が確認された。ホールドープ量が高い金属領域では正のピークが見られその値は典型的に $40\mu\text{V}/\text{K}$ となった。一方、モット臨界点に近い微小ドープ領域では負のピークが支配的となり、その絶対値は金属領域よりも増大した($50\mu\text{V}/\text{K}$ に達した)。フェルミエネルギーが極めて小さい半金属領域ではモット臨界性によって生じた磁気モーメントと伝導電子の結合が強く、そのエントロピーがゼーベック効果に寄与することで増大効果が生じている可能性が示唆される。

(c)ディラック電子やワイル電子の制御による性能指数の向上

当初計画していた非強相関電子系のディラック半金属 Cd_3As_2 ではキャリア数を 10^{19} から 10^{17}cm^{-3} へ制御することで $ZT=0.1$ から 0.2 (室温 300K) に到達した。しかし低キャリア濃度の組成では電子物性が結晶の化学的な変化に極めて敏感であり、当初目標($ZT=0.5$)は未達となった。

(2) 詳細

(a) 物質開発による新奇なトポロジカル半金属の開拓

磁気ワイル半金属

磁気ワイル半金属の候補物質として提案されていたパイロクロア型 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ を対象とした。この物質ではモット転移(電子相関により生じる金属絶縁体転移)の近傍で反強磁性ワイル半金属相[図 2(a)]が生じる可能性や、常磁性金属相では結晶の対称性で保障されたゼロギャップバンド[図 2(b)]が生じる可能性が理論的に指摘されている。ここでは一電子バンド幅(電子相関の強さ)や磁気対称性を精密に制御しながら輸送特性を詳細に調べ、これらの相を検出した。電子相関は静水圧の印加または希土類イオンの組成(Nd , Pr 混晶)によって Ir - $5d$ 電子の一電子バンド幅を変化させることで実効的な大きさを制御した。フラックス法によって $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 単結晶試料を合成し、磁場・圧力・温度を精密に制御しながら基礎物性(抵抗率、ホール抵抗率)の評価を行った。ゼロ磁場では 22K 以下で反強磁性絶縁体(22K 以上は常磁性金属)であるが、磁場中では磁場の方位によって異なるトポロジカルなバンド構造を持つ複数の磁気ワイル半金属相が生じる事を見出した。特に磁気ワイル半金属ではベリー位相による異常ホール効果が見られる事が分かった。また詳細な測定の結果、ゼロ磁場においても反強磁性転移温度直下の $1\sim 2\text{K}$ の狭い温度領域でワイル半金属相が生じている事が分かった(研究成果リスト2)。以上のことから、本系は磁気転移(モット転移)の臨界性によってバンド構造のトポロジー及び異常ホール効果が制御可能な磁気ワイル半金属物質である事が分かった。

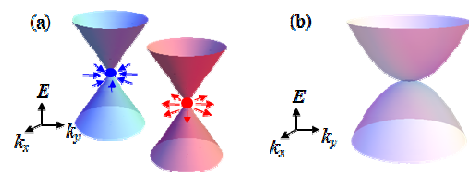


図 2(a)反強磁性ワイルバンド

(b)常磁性ゼロギャップバンド

電子相関は静水圧の印加または希土類イオンの組成(Nd , Pr 混晶)によって Ir - $5d$ 電子の一電子バンド幅を変化させることで実効的な大きさを制御した。フラックス法によって $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 単結晶試料を合成し、磁場・圧力・温度を精密に制御しながら基礎物性(抵抗率、ホール抵抗率)の評価を行った。ゼロ磁場では 22K 以下で反強磁性絶縁体(22K 以上は常磁性金属)であるが、磁場中では磁場の方位によって異なるトポロジカルなバンド構造を持つ複数の磁気ワイル半金属相が生じる事を見出した。特に磁気ワイル半金属ではベリー位相による異常ホール効果が見られる事が分かった。また詳細な測定の結果、ゼロ磁場においても反強磁性転移温度直下の $1\sim 2\text{K}$ の狭い温度領域でワイル半金属相が生じている事が分かった(研究成果リスト2)。以上のことから、本系は磁気転移(モット転移)の臨界性によってバンド構造のトポロジー及び異常ホール効果が制御可能な磁気ワイル半金属物質である事が分かった。

強相関ディラック半金属

電子相関効果とスピン軌道相互作用によって生じる強相関ディラック半金属の候補物質であるペロブスカイト型 AlrO_3 ($A=\text{Sr}, \text{Ca}$)を対象

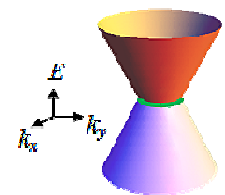


図 3:ディラック線ノード

とした。理論的には図3に示したように2つのバンドが線状に交差した線ノード型ディラックバンド構造が生じ、この構造は結晶の対称性でトポロジカルに保障されていると指摘されている。超高圧合成法によって合成した SrIrO_3 多結晶では低温で磁気抵抗比が100%の正の巨大磁気抵抗効果が生じることが見いだされた(研究成果リスト1)。ホール抵抗率及び光学伝導度から低温では電子密度が 10^{19}cm^{-3} 程度の半金属的な電子状態が生じることを明らかにした。SrをCaに置換することでIr-O-Ir結合角が減少し電子バンド幅が減少する(電子相関が実効的に増加する)。そこで CaIrO_3 の単結晶の合成を行い、基礎物性を詳細に調べた。その結果、極低温0.12Kで電子密度が $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ 、電子移動度が $62,000\text{cm}^2/\text{Vs}$ に達するディラック電子ガスが生じている事を見出した。この電子移動度は典型的な高移動度酸化物半導体として知られる電子ドーピング SrTiO_3 や SnO_2 の3倍程度に相当し、既存のバルク酸化物半導体でほぼ最高の値である。有田博士(CREST 中辻チーム)との共同研究によって動的平均場理論に基づく第一原理計算でバンド構造を調べたところ、電子相関とスピン軌道相互作用が強い領域ではディラックバンドに由来する電子ポケットはロバストに残存する一方、他の電子/ホールポケットは消失する事が明らかとなった。結果的に、線ノードがフェルミエネルギーのごく近傍(10meV以下)に位置したディラック半金属状態が実現し、低密度・超高移動度電子ガスが生じている事が分かった。これは電子相関とスピン軌道相互作用の強さによってディラック点(線)のエネルギー制御が出来る事を意味しており、本系は従来の一電子近似では理解できない新しいディラック半金属であると言える(研究成果リスト4)。

上述の通り、磁性や電子相関(及びスピン軌道相互作用)の強さによって相対論的電子のトポロジーとエネルギーが精密に制御できるワイル半金属、ディラック半金属を見出すことに成功しており、当初の予想を超えた物質開発を達成できたと考えられる。

(b)非従来型熱・スピン輸送現象の探索

磁気ワイル半金属パイロクロア型Ir酸化物に対象を絞り、熱起電力効果(ゼーベック効果)の評価を行った。

反強磁性ワイル半金属 $\text{Nd}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{Nd}_{1-x}\text{Pr}_x)_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ $x=0.5$ において異常ホール効果、異常ネルンスト効果の測定を行った。反強磁性相では図4に示したようにIr-5d電子のスピンが正四面体の内側または外側に向くall-in all-out 磁気構造が生じる。立方対称が保持されていれば自発磁化は生じないはずであるが、実際にはワイル半金属相でサイト当たり 3m_B 程度の自発磁化と $1 \cdot 10^{-1}\text{cm}^{-1}$ 程度の異常ホール効果が見られることが分かった。このホール伝導度は強磁性半導体で見られる異常ホール伝導度に匹敵する大きさである。同様にゼロ磁場で異常ネルンスト効果(多結晶で測定)も生じる事が分かった。モデル計算の結果、ベリー位相によってワイル電子が巨大な異常ホール効果を示している可能性が高いことが分かった(研究成果リスト3)。しかし反強磁性ワイル半金属相は磁気転移温度直下の狭い温度領域(1~2K程度)に限定されており、熱揺らぎ(スピンのエントロピーの変化)が異常ネルンスト効果に与える影響を検証する事はできなかった。

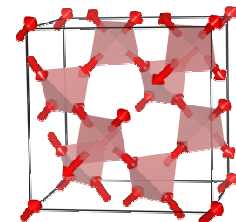


図4: all-in all-out 反強磁性秩序

一方で、磁気秩序が消失した常磁性相ではスピン自由度が活性となる。この相では図 2(b)に示したような放物線バンドが 1 点で交差したゼロギャップバンド(線形なバンドの交差であるディラックバンドやワイルバンドとは異なる)が生じ、フェルミエネルギーがバンド交差点近傍に位置する半金属状態とある事が知られている。ボルツマン理論に基づくモデル計算によると、ゼーベック係数はバンド交差点から測ったフェルミ温度の 1/2 にピークを持ち、ピーク値はフェルミ温度に依存しない事が示せる[図 5(a)]。ここでは常磁性半金属 $\text{Pr}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ でホールドーピングによってフェルミエネルギーを変化させた際のゼーベック係数を調べた。この系は非ドープ状態でモット臨界点近傍の半金属で、フェルミエネルギーは僅かに伝導バンド側(電子側)に位置している。ドーピング量が高い領域(Ir サイト当たりのホール濃度 $x > 0.05$)では図 5(b)のようにゼーベック係数の正のピークが 20–100K でシフトする様子が確認された。ピーク温度のゼーベック係数、電力因子、性能指数は典型的に 40 K で 45 $\mu\text{V}/\text{K}$ 、5 $\mu\text{W}/\text{K}^2\text{cm}$ 、 $ZT=0.004$ となった。一方、モット臨界点に近い微小ドーピング領域($x=0.01$)では負のピークが支配的となり、ピークの絶対値(50 $\mu\text{V}/\text{K}$)は $x>0.05$ の領域よりも大きい。このことはフェルミエネルギーが極めて小さい半金属領域では、モット臨界性によって生じた磁気モーメントのエントロピーがゼーベック効果に寄与することでゼーベック係数の増大が生じている可能性がある。このような形の電子とスピン(軌道角運動量も含む磁気モーメント)の強い結合は強相関トポロジカル半金属の特長の一つと考えられる(研究成果リスト 5)。

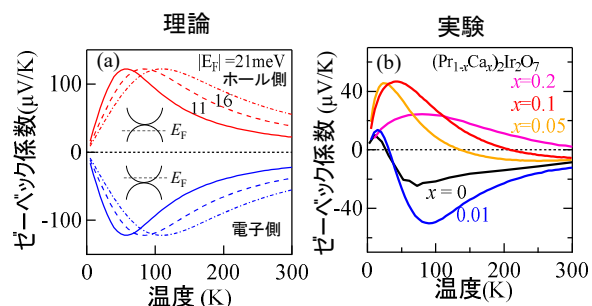


図 5(a)モデル計算によるゼロギャップバンドのゼーベック係数。挿入図はバンド構造とフェルミエネルギーの関係
(b)($\text{Pr}_{1-x}\text{Ca}_x$) $_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ におけるゼーベック係数

3. 今後の展開

本研究では、強磁性体に固有の現象と考えられてきた異常ホール効果・異常ネルンスト効果がワイル電子のベリー位相機構によって反強磁性体においても見られる事が分かった。反強磁性は強磁性よりも物質で幅広い物質で見られる磁気状態であり、今後これらの物質でも評価を行うことで高い性能を持った新物質が発見できる可能性がある。

また、ゼロギャップバンドではピークを持った特長的なゼーベック効果が生じる事が見出された。適切な電子密度やバンド構造を持った物質を開発することで室温動作の熱電材料が見出せる可能性がある。また、本結果は、トポロジカルなバンド構造の評価としてゼーベック効果が有用であることも示唆している。特に新物質開発時には良質の単結晶が得られず角度分解光電子分光などでバンド構造の評価が困難な場合が多いが、そのような場合に簡便なバンド構造プローブとして利用できる可能性がある。

4. 自己評価

当初の研究計画よりも熱・スピン起電力の評価に至る前段階の新物質開発に多くの時間を要した。物質開発の対象を強相関物質に絞ることで各物質に十分な探索時間が確保でき、

予想外の新しい強相関トポロジカル半金属を見出すことが出来た。特にモット転移近傍の強相関電子系 CaIrO_3 で量子伝導を示す高移動度のディラック電子を検出できたことは学術的な重要性が高いと考えている。強相関とトポロジーの複合現象は高い関心が持たれているが強相関効果とトポロジカル物質の代名詞と言える量子伝導現象が両立した物質はほとんど知られていなかった。この点で CaIrO_3 は今後トポロジカル物質のモット物理の研究を大きく発展させられる可能性がある。また、ペロブスカイト酸化物というよく知られた物質で高い電子移動度を達成できる点で、酸化物エレクトロニクスの分野にも波及効果が期待できる。

一方で、期間内に熱・スピン特性の精密評価に必要な大型単結晶を得ることができず、新奇な熱・スピン起電力効果の発見と高い性能指数達成という点で高いインパクトの結果が得られなかった点を反省している。今後も結晶の大型化にも取り組み、幅広い分野の研究者の関心を引ける熱・スピン起電力効果が開拓できるよう努力したい。

領域会議や関連シンポジウム等で領域総括・副総括、アドバイザーの先生方、CREST/さきがけ研究者の方々に貴重なご意見・議論を頂いたおかげで研究を推進できました。この場をお借りして御礼申し上げます。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. J. Fujioka, T. Okawa, A. Yamamoto, and Y. Tokura. “Correlated Dirac semimetallic state with unusual positive magnetoresistance in strain-free perovskite SrIrO_3 ”. *Physical Review B* 95, 121102(R)-1-5 (2017)
2. K. Ueda, T. Oh, B. Yang, R. Kaneko, J. Fujioka, N. Nagaosa, and Y. Tokura, Magnetic-field induced multiple topological phases in pyrochlore iridates with Mott criticality, *Nature Communications* 8, 15515-1-7 (2017).
3. K. Ueda, R. Kaneko, H. Ishizuka, J. Fujioka, N. Nagaosa and Y. Tokura “Spontaneous Hall effect in the Weyl semimetal candidate of all-in all-out pyrochlore iridate” *Nature Communications* 9, 3032 (2018).
4. J. Fujioka, R. Yamada, M. Kawamura, S. Sakai, M. Hirayama, R. Arita, T. Okawa, D. Hashizume, M. Hoshino and Y. Tokura “Strong-correlation induced high-mobility electrons in Dirac semimetal of perovskite oxide” *Nature Communications* 10, 362 (2019).
5. R. Kaneko, M-T. Huebsch, S. Sakai, R. Arita, H. Shinaoka, K. Ueda, Y. Tokura and J. Fujioka, “Enhanced thermopower in correlated metal with quadratic band touching of hole doped pyrochlore iridates” *Physical review B Rapid Communications*, accepted (2019).

他 13 件

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0 件(公開前の特許出願件名については件数のみ記載)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

総説

Jobu Matsuno, Jun Fujioka, Tetsuji Okuda, Kazunori Ueno, Takashi Mizokawa and Takuro Katsufuji, “Strongly correlated oxides for energy harvesting” SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS, VOL. 19, NO. 1, 899–908 (2018).

招待講演

- 1.” Anomalous magneto-transport property in pyrochlore iridates with Mott criticality”
Quantum Materials Symposium 2018 (QMS18), Feb. 24–Mar 1, 2018 Muju (Korea)
2. ” Anomalous magneto-transport property in pyrochlore iridates with Mott criticality” TMS-EPiQS 2nd Alliance Workshop: Topological magnets and topological superconductors, Jan. 13, 2018, Kyoto University (Japan).
- 3.”Magnetic-field induced multiple topological phases in pyrochlore iridates with Mott criticality”
EPiQS-TMS Trans-Pacific Conference on Topological Quantum Materials, Dec. 7, 2016, Gump Station, Moorea (Tahiti).
4. “ Magnetic field induced semimetal-insulator transition in pyrochlore-type iridates ”
Indo-Japan Conference on “Emergent phenomena in transition-metal compounds and related materials” Mar. 28–30, 2016, Indian Institute of Science, Bengaluru (India).

口頭・ポスター発表 他 2 件

研究報告書

「半導体性単層 CNT からなる熱電変換シートの創製」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成27年4月～平成31年3月

研究者: 藤ヶ谷 剛彦

1. 研究のねらい

単層カーボンナノチューブ(以下:単層 CNT)を素材とした、世界最高の変換効率と耐久性を持つ熱電変換シートの開発を目的とする。用いる単層 CNT の直径や電気的性質を選択することで高いゼーベック係数を達成し、安定なドーピングを実現する機構を突き止めることで、高耐久化を目指す。単層 CNT の接点の理解と制御に着目し、実測データと連動しながら巨大モデリングを構築することで、高効率化へ繋げる戦略である。

2. 研究成果

(1)概要

研究①～⑤(後述)を通じて下記の成果1～7が得られた

成果1. 大気下安定 n 型ドーパントの発見

ベンズイミダゾール系ドーパ剤を用いることで半年以上の大気下安定性を保つ n 型単層 CNT シートの作製に成功した。(Synth. Metal. 2017)

成果2. N 型単層 CNT の大気安定化安定メカニズムの解明

大気下でも安定な CNT シートの n 型化を実現するには単層 CNT 表面全体をすき間なくドーパントで被覆することが必要条件であることを初めて突き止めた。(図1. 論文査読中)

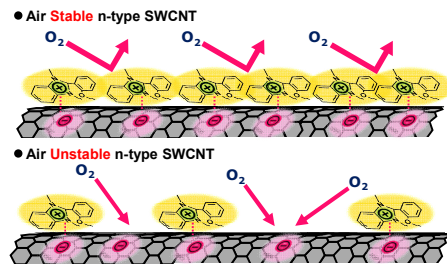


図1. 対カチオンによる完全被覆によるN型安定化メカニズム

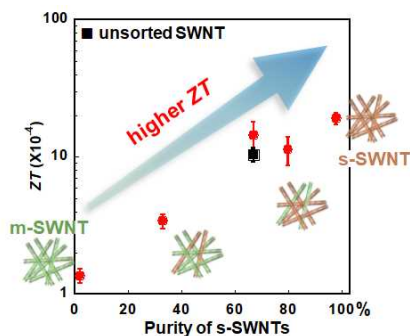


図2. zT 値の半導体性純度依存性

成果3. 半導体性単層 CNT の優位性の明確化

半導体性単層 CNT において大きなゼーベック係数が得られることはすでに知られている。しかし zT 値でも優位であるかは確かめられていなかった。本研究により、半導体性単層 CNT が未分離の単層 CNT より大きな zT を与えることが実験的に確かめられた。(図2. 論文査読中)

成果4. 半導体性単層 CNT の簡単な分離剤除去による zT 向上

近年、半導体性単層 CNT を抽出する際に用いる抽出剤を除去することで zT が向上することが報告された。しかし、抽出剤の除去には強酸が必要で煩雑であった。そこで、独自の低分子系抽出剤を用いたところ、有機溶媒の洗浄で簡単に除去可能で、除去により zT 値が向上できることが確かめられた。(図 3. 論文投稿中)

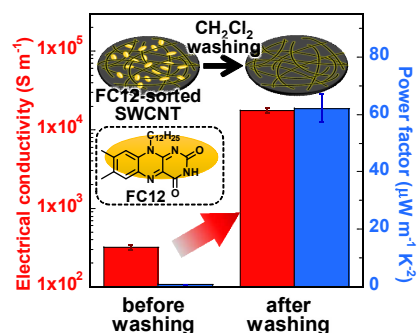


図 3. 低分子抽出法による PF 向上

成果5. デバイス化に向けた新たなドーブプロセスの開拓と n 型化

平面型素子構造は CNT シートの熱電素子作製において有利な構造を有している。平面型における p 型/n 型交互構造を形成するにあたり、従来の溶液プロセスでは「滲み」によりパターン化が困難であった。そこで DMBI の前駆体を用いた蒸着法でドーブを行ったところ、寸法安定性に優れたパターンニングと n 型化が実現できた。

成果6. 単層 CNT シート伝導異方性の測定と制御

単層 CNT シートでは膜厚方向の伝導度は面内方向と比較し 100 倍以上高いことが明らかとなった。平面型構造の実現には膜厚方向の熱伝導性を向上させる必要がある。そこでシート作成時に犠牲粒子を混合する新たな手法を考案し、粒子添加量に応じた異方性の制御に成功した。(図4. 論文準備中)

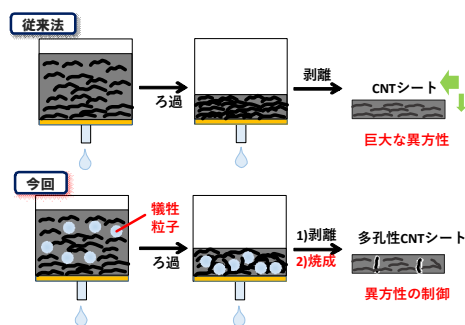


図 4. 異方性制御プロセス

成果7. 高分子被覆による zT 向上

電気伝導度を低下させずに熱伝導度を低減させることが可能になれば zT の向上につながる。しかし、その方法論は知られていない。本研究では単層 CNT シートに樹脂被覆を行うことで実現できることを発見した。(図5. 論文準備中)

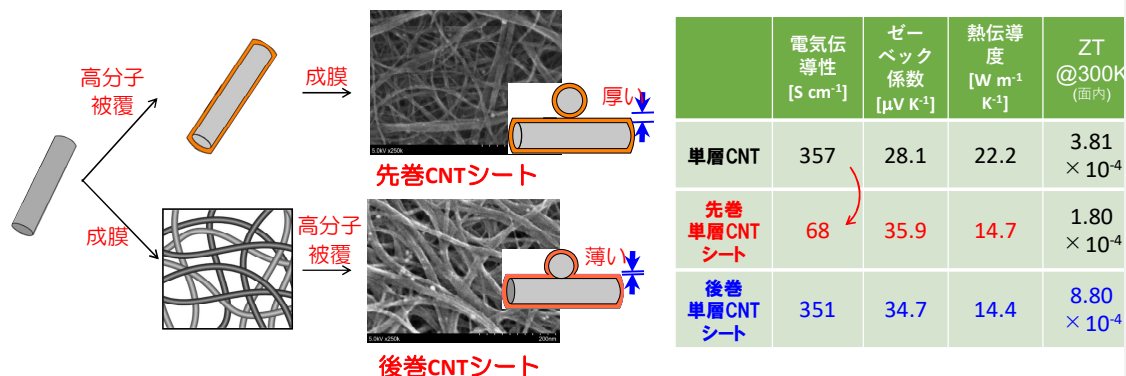


図5. 高分子被覆による接点制御と熱電性能の制御

(2) 詳細

提案した各研究項目に対する進捗と達成状況を、研究計画書の項目毎に記載した。

研究①(ドーピング安定化の方法論)

(n 型材料の開発)

- ・独自のドーピング剤である DMBI を高分子化し、さらなる高耐久化を目指す計画であったが、高分子化 DMBI を実際に合成したところ、溶媒不溶であった。一方、**成果1**に記述したように DMBI が高分子化せずとも十分に高耐久化であったことから、目的は達成とみなした。
- ・**成果2**に記述したように、単層 CNT シートの n 型安定化メカニズムを明らかとした。一般化も可能であると考えられることから波及効果も高い。十分な達成度である。

(p 型材料の開発)

- ・研究協力者の東工大福島グループが作成する新規ホウ素系ドーピング剤を検証した。ドーピング剤の空気安定性が乏しく、ドーピング操作が煩雑であることから検証を中断した。

研究②(ゼーベック係数の最大化)

(半導体性単層 CNT の必要性検証)

成果3に述べたように、半導体性単層 CNT は zT 向上に有用であることが明らかとなった。これまでの報告では熱伝導度の半導体性純度依存性が明確でなかったが、本研究により、熱伝導度は半導体性純度に依存しないことが初めて実験的に明確となった。

(フラビン抽出法による半導体性単層 CNT 抽出と熱電評価)

当研究室で開発された「フラビン抽出法」により抽出された半導体性単層 CNT を熱電材料に初めて用いた研究である。これまでの抽出方法では、抽出剤の除去が zT 向上に有効であることが明らかとなっていたものの、除去には強酸が必要である欠点があった。**成果4**に記述したように、フラビン抽出法では、フラビンが有機溶媒の洗浄で簡単に除去することができ、その結果、実際に zT の向上に成功した。論文投稿も行えたことから十分な達成度と言える。

(ドープレベル最適化)

N 型ドーピング溶液濃度の制御により、単層 CNT のドーピング準位を制御することに成功した。種々のドーピング溶液濃度で作成した n 型単層 CNT の大気安定性を調べる中から、**成果1**で述べた安定化メカニズムが明らかとなった。フラビン抽出法で抽出した半導体性単層 CNT に対するドープレベル制御によるゼーベック係数の最大化検証は現在実施中であるので、達成度はちょうど半分である。

研究③(ナノ接点解析と制御)

(接点制御の理論解析)

CNT ネットワークの単位ユニットにおける電気抵抗、熱抵抗計測を研究協力者である九州大

学高橋教授との CREST 大野グループとの連携で進めた。大野グループが持つ単層 CNT ドライ製膜技術を活用し、単層 CNT の接点を作製し、高橋グループの持つラマン分光法による熱拡散率測定技術を駆使して接点熱抵抗の測定を進めている。達成度はまだ低い。

(高分子被覆による接点制御)

当初計画では高分子被覆(厚み 0.5nm)した単層 CNT をシート化することで接点に絶縁ナノギャップを取り入れ、熱伝導度低減を実現する計画であった。検討の結果、このアプローチでは熱伝導度も低減できるものの電気伝導度も低下することから zT の向上は得られなかった(図 5. 先巻き CNT)。しかし**成果7**に記述したように、シート化した単層 CNT に対して高分子被覆をすると電気伝導度を低下させることなく熱伝導度を低減させることに世界で初めて成功した。(論文準備中)

研究④(伝導異方性解析・利用)

研究協力者の産総研石田グループの協力で膜厚方向ゼーベック係数測定装置を完成させた。膜厚方向電気伝導度は石田グループの協力で測定し、単層 CNT シートの面内・膜厚方向の全ての熱電特性を計測できる体制が整った。**成果6**で述べたように、異方性制御にも成功していることから達成度は高い。

研究⑤(デバイス集積化)

渡邊グループが開発を進める平面型素子構造への CNT シートの適用を 4 年目から開始した。**成果5**で述べたように新たなドーピング方法である「蒸着法」でも問題なくドーピングが行えたことから、集積化に目処がたった。p 型 n 型接合の単素子における発電も確認していることから、定量的な解析を進めている。今後も展開していく。

3. 今後の展開

本さがけ研究で得られた成果技術を投入した新型平面型 CNT 熱電素子の開発を行う。素材としては、 zT 向上を可能にするフラビン抽出法で抽出した半導体単層 CNT のシートを用い、素子化には独自のドーピング剤である DMBI の前駆体を用いた蒸着法によるパターンニング技術を適用する。ロールツーロールプロセスと組み合わせた連続作製技術も確立し実用化に向けて開発を続ける。

4. 自己評価

本さがけ研究により、カーボンナノチューブを熱電変換デバイスに応用する際に必要となる種々の要素項目の解明が飛躍的に進んだ。これらの要素技術と知見の全てを投入できる新たな平面型素子構造の開発にも着手していることから今後の発展的継続研究にも大いに期待できる成果を残した。

さらには単層 CNT 熱電材料に関する国内若手研究者の連携を推進することで、新たな学術領域の構築も進んだ。今後も国際的に領域をけん引していく可能性が極めて高い。

これらの成果から、本さがけ研究は高いインパクトを残したと評価できる。

本格的な社会実装には、企業とのコラボレーションによる実デバイス開発や社会インフラへの働きかけを同期させつつ進める必要があることも視界に入っている。再エネを中心とする省エネ社会実現に必要な発電用途や見守り社会を実現するセンサー用電源へと展開していきたい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. K. Ozono, M. Fukuzawa, F. Toshimitsu, T. Shiraki, T. Fujigaya, N. Nakashima, "Chiral Selective Chemical Reaction of Flavin-derivative-wrapped Semiconducting Single-walled Carbon Nanotubes Based on a Specific Recognition" Bull. Chem. Soc. Jpn. in press
2. Y. Nakashima, N. Nakashima, T. Fujigaya,* "Development of air-stable n-type single-walled carbon nanotubes by doping with 2-(2-methoxyphenyl)-1,3-dimethyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole and their thermoelectric properties" Synthetic Metals, 2016, 225, 76-80.
3. H. Wenxin, N. Nakashima, T. Fujigaya* "Solvent-free Fabrication of Carbon Nanotube/Resin Composite for Printable Thermoelectric Device" Chem. Lett., 2016, 45, 875-877.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 1件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.

発 明 者: 藤ヶ谷 剛彦

発明の名称: 熱電変換素子、n 型有機半導体材料とその製造方法、および n 型有機半導体材料の安定化剤

出 願 人: 九州大学

出 願 日: 2016/5/9

出 願 番 号: 特願 2016-094010

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

招待講演

1. "Thermoelectric Figure of Merit of Sorted Semiconducting Single-walled Carbon Nanotube Sheet" The 9th A3 Symposium on Emerging Materials, Kyoto, Japan, 29-31, October, 2018
2. "Air-Stability Mechanism of n-Type Single-Walled carbon Nanotube Sheet Doped with Benzimidazole Derivative" 233rd Electrochemical Society Spring meeting, Seattle, 2018 年 5 月 13 日
3. "Study of Stability Mechanism of Air-Stable n-type Single-walled Carbon Nanotube Films Doped with Benzimidazole Derivative" International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics, Valencia, Spain, January 29 to February 1, 2018,

4. “Thermoelectric Properties of Extracted Semiconducting Single-Walled Carbon Nanotubes” The 8th A3 Symposium on Emerging Materials, Suzhou, China, October 25–29, 2017
5. “n-Doping of Single-walled Carbon Nanotubes via Cobaltocene Encapsulation and their Thermoelectric Property” International Conference on Organic and Hybrid Thermoelectrics, Kyoto, Japan, January 18th – 20th , 2016

研 究 報 告 書

「5d電子系酸化物のスピンの誘起熱電変換」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 12 月～2019 年 3 月

研 究 者: 松野 丈夫

1. 研究のねらい

本研究のねらいは固体中のスピン流を用いた熱電変換であり、スピン流の制御に有望な物質である 5d 電子系酸化物、特にイリジウム酸化物を用いることを主眼とする。物質開発とスピン流物性の測定を通して、5d 電子系の学理を発展させることにより熱電変換効率の向上を目指す。スピン流誘起熱電変換は、下部磁性層と上部非磁性層の界面において、以下の二つの過程を経て実現される。①下部磁性層において、膜厚方向の温度差により上向きスピン流が発生する(スピンゼーベック効果)。②スピン流が上部非磁性層に注入され、そこで電流へと変換される(逆スピンホール効果)。スピン流と電流との間の変換効率はスピンホール角 θ_{SH} と呼ばれる無次元量である。得られた電流は電気抵抗を通して電圧を与える。これらをまとめると温度差に対して垂直方向の電圧が薄膜面内に発生するため、試料サイズにスケールした大きな電圧・電力を取り出すことが可能となる。

スピン流誘起熱電変換における非磁性層として 5d 電子系酸化物に着目した。非磁性層の性能指数はスピンホール抵抗率と呼ぶ。研究代表者はイリジウムの単純酸化物である IrO_2 が高いスピンホール抵抗率を持ち、代表的な貴金属スピントロニクス材料である白金(Pt)と比べておよそ 20 倍の性能を持つことを示した。これはイリジウム酸化物の物性を担う 5d 電子の持つ大きなスピン-軌道相互作用に起因する。

イリジウム酸化物の興味深い点はその大きなスピン-軌道相互作用に留まらず、そこに熱電変換効率をさらに向上させる鍵がある。遷移元素においては、(i)スピン-軌道相互作用 λ は重い元素ほど大きく(ii)クーロン相互作用 U (電子相関)は軽い元素ほど大きい、という関係がある。この二つのエネルギースケールが競合するのが 5d 電子系のユニークな点である。この競合により、従来は 5d 電子系で実現しないとされてきた電子相関に由来する絶縁体(モット絶縁体)がイリジウム酸化物で実現することが近年研究代表者を含む複数の研究グループの結果で確立してきた。すなわち、イリジウム酸化物の電気抵抗率は金属から絶縁体まで電子相制御可能であり、研究代表者は次元性を制御パラメータとして、実際にそれを示した。したがって、スピンホール角の損失なしに電気抵抗率だけを増大させることができれば、熱電変換効率はさらなる増大が期待できる。

2. 研究成果

(1) 概要

- ・標準磁性体 YIG と IrO_2 との界面でスピン流誘起熱電変換効率がバルクの物性から期待される値より二桁程度小さく、界面が重要な役割を果たすことを明らかにした。
- ・標準磁性体 YIG 上に多様な 5d 酸化物を積層することができないことを明らかにした。

- ・高品質なエピタキシャル界面 $\text{SrIrO}_3/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ の作製に成功したが、スピン流物性の評価は途上である。
- ・5d電子系界面における磁気近接効果が軌道成分を多く含み、金属系界面と全く異なることを明らかにした。

5d酸化物を非磁性体として含む二非磁性体／磁性体界面をスパッタ法とパルスレーザー堆積法により作製した。高い制御性を持つ SrIrO_3 を含め多様なイリジウム酸化物を標準磁性体 YIG の上に成長することも試みたが、通常のパルスレーザー堆積法、さらには固相エピタキシーの援用によっても結晶化した相を得ることができなかった。ガーネット構造は他の酸化物構造と全く格子定数が整合せず、配向膜作製が困難であることが明らかとなった。そのため、三種類の試料、 IrO_2/YIG 界面とエピタキシャルな $\text{SrIrO}_3/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 界面、 $\text{SrIrO}_3/\text{SrRuO}_3$ である。その過程で平坦表面を持つ強磁性 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ を開発した。

IrO_2/YIG 界面に対してスピン流誘起熱電変換の測定を行い、熱電変換係数 $0.032 \text{ } \mu\text{V}/\text{K}$ を得た。これは Pt/YIG と比べて5%程度と小さく、 IrO_2 の物性値からの予測値と比べて二桁程度と著しく小さい。このことは界面の重要性を明瞭に示す結果である。プロジェクトの残り期間を考慮し、熱電変換効率の向上そのものではなく酸化物界面のスピンゼーベック効果を膜厚依存性も含めて評価する方向に転換を図り研究を進めている。

$\text{SrIrO}_3/\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ 界面に対してマイクロ波導波路を設計し、フォトリソグラフィによるパターンニングを実施した。このパターンを用いて $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ のスピンポンピング測定の前段階となる強磁性共鳴測定に成功した。参照用の界面 Pt/LNMO に対してスピンポンピング測定に成功した段階で残り期間を考慮し本テーマの優先順位を下げたため、現段階では有意な信号が得られていない。

$\text{SrIrO}_3/\text{SrRuO}_3$ 界面に対して Ir L 吸収端での X 線吸収磁気円二色性を測定し、強磁性体から非磁性体への磁気近接効果が非常に小さいことを明らかにした。誘起されたモーメントの半分程度が軌道成分であり、スピン成分が中心となる金属系界面との際立った違いが示された。界面を通したスピン流は界面磁性と強く関連した現象であることから、スピン流誘起熱電変換を考える上で重要な基礎データが得られた。

(2) 詳細

研究テーマ A: 5d 電子系の物質開発

標準磁性体 YIG をパルスレーザー堆積法により作製し、X 線回折レベルで良質な試料となっていることを確認した。これにより同一真空チャンバー内でイリジウム酸化物／YIG の高品質界面作製が期待される。迅速な測定系立ち上げのため、並行して市販の YIG 薄膜／ガドリニウムガリウムガーネット (GGG) 基板上にスパッタチャンバー内でアモルファス IrO_2 薄膜を積層することにより IrO_2/YIG 界面を作製した。

IrO_2 に対して高い制御性を持つ $\text{SrIrO}_3(\text{SIO})$ の薄膜合成を次の目標とした。 SIO/YIG 界面作製を目標に GGG(111)基板上に SIO 薄膜の成長を試みたが、通常のパルスレーザー堆積法、さらには固相エピタキシーの援用によっても結晶化した相を得ることができなかった。GGG や YIG の持つガーネット構造は他の酸化物構造と全く格子定数が整合せず、配

向膜作製が困難であることが明らかとなった。

標準磁性体 YIG の上に多様なイリジウム酸化物を成長させることが困難である結果を受けて、良好な界面を形成しやすいペロブスカイト構造を持つ強磁性体の開発を行った。ダブルペロブスカイト型強磁性絶縁体 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ (LNMO) 薄膜合成を表面モフォロジーに留意しつつ条件最適化を進め、十分に平坦な試料が得られた。これにより界面スピン流物性の微視的な起源に迫ることが期待される

本プロジェクト予算で購入したマルチターゲットスパッタリング装置でも YIG ならびにイリジウム酸化物 IrO_2 の作製条件を最適化した。

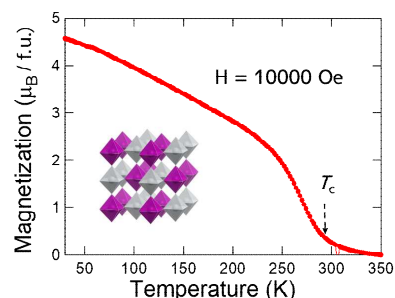


図 1: 強磁性絶縁体 $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ の磁化-温度特性。

研究テーマ B: スピンホール角測定

YIG 薄膜の強磁性共鳴 (FMR) スペクトルを測定し、室温において十分に急峻なピークを示すことを確認した。マイクロ波導波路を試料に最適化したパターンニングを実施することで、同様に LNMO の FMR 測定し、電子スピンとして妥当な g 因子 2.15 を得た (図 2)。これを受け、エピタキシャル界面 SiO/LNMO と参照用の界面 Pt/LNMO に対して、スピンプンピング用のパターンを作製した。研究総括からのアドバイスにより研究テーマ B の優先順位を下げたため、参照試料のスピンプンピング測定に成功した段階で止まっており、現段階では本試料についての有意な信号が得られていない。

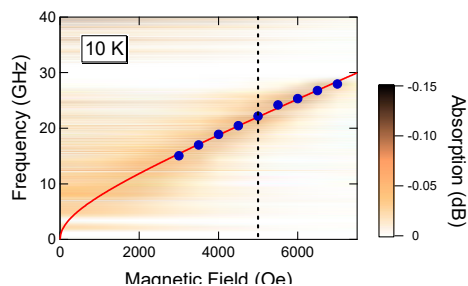


図 2: $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ の強磁性共鳴。

スピン流の注入 (動的) 効率を考える上で界面での静的磁性、すなわち強磁性体から非磁性体への磁気近接効果を研究した。理想的な酸化物接合としてペロブスカイト構造を持つ強磁性金属 SrRuO_3 と非磁性金属 SrIrO_3 との界面を作製した。SPRING-8・BL39XU において $\text{Ir } L$ 吸収端での X 線吸収磁気円二色性 (XMCD) を測定し、非常に小さい磁気近接効果を明らかにした (図 3)。XMCD では元素選択的な磁化、すなわち、 Ir サイトに誘起されたモーメントのみを測定することができる。誘起モーメントの軌道成分 $-0.010 \mu_B$ とスピン成分 $-0.010 \mu_B$ が同程度であることから、スピン成分が中心の金属-金属界面での磁気近接効果との際立った違いが示された。一方で、大きなスピン流誘起熱電効果が報告されている Pt/YIG 界面では磁気近接効果は観測にかからないほど小さく

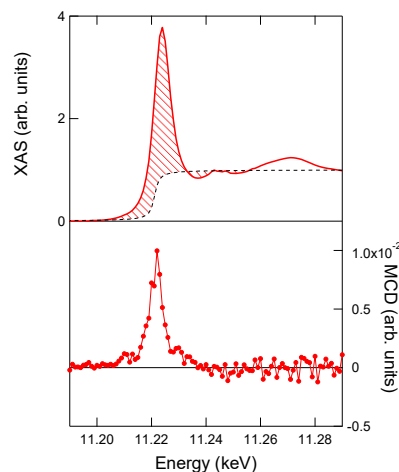


図 3: SrRuO_3 - SrIrO_3 界面における $\text{Ir } L_3$ XMCD。

[Geprags et al., Appl. Phys. Lett. **101**, 262407 (2012)]、全ての界面に対して適用できるスピ
ンミキシングコンダクタンスと近接効果との関係は今後明らかにすべき課題である。

研究テーマ C: スピン流誘起熱電変換

市販の LPE-YIG 薄膜上にスパッタ法で IrO_2 を積層することで得られた ex-situ IrO_2/YIG 界面に対して測定系のチェックも兼ねてスピン流誘起熱電変換の測定を行った。YIG の磁化過程に対応し、温度差に比例する電圧信号が 300 K で観測された。熱電変換係数は $0.032 \text{ } \mu\text{V}/\text{K}$ となり、ほぼ同じ試料サイズの先行研究 [Qiu *et al.*, APEX 8, 083001 (2015)] の値 $0.021 \text{ } \mu\text{V}/\text{K}$ と近い値を得た。これによりスピン流誘起熱電変換の測定系の立ち上げに成功した。得られた値は Pt/YIG と比べて 5% 程度と小さく、 IrO_2 の物性値 (スピンホール角、抵抗率) から単純に評価したものと比べて二桁程度と著しく小さい。このことは界面の重要性を明瞭に示す結果である。スピンゼーベック効果に対して提唱されている性能指数にもスピンミキシングコンダクタンスという形で界面の性能は取り込まれている。Pt/YIG においては YIG の表面処理がスピンミキシングコンダクタンスに影響することが明らかにされており [Velez *et al.*, Phys. Rev. B 94, 174405 (2016)]、 IrO_2/YIG 界面においても同様の注意を払いつつスピン流学理を解明していくことが重要であると考えられる。またこれらの現状を、エネルギーハーベスティングに向けた強相関酸化物についての現状をまとめたレビュー論文として出版した (論文リスト 1)。

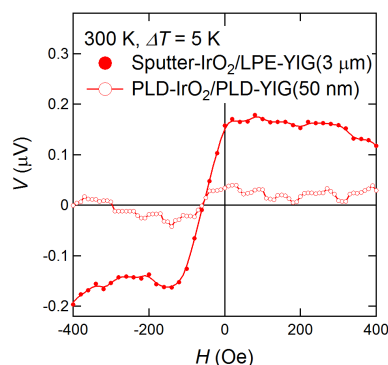


図 4: IrO_2/YIG 界面におけるスピンゼーベック効果。

次にパルスレーザー堆積法で in-situ 作製した IrO_2/YIG 界面に対してスピンゼーベック効果を測定したが、スパッタで作製した ex-situ 界面に比べて信号が小さく有意な結果を得られなかった (図 4)。原因としては PLD-YIG 薄膜 (50 nm) が LPE-YIG 膜 ($3 \text{ } \mu\text{m}$) に比べて薄く YIG のマグノン平均自由行程 (200–300 nm 程度) に達しないこと、PLD-YIG の製膜レートが $0.5 \text{ nm}/\text{min}$ 以下と非常に遅いことが挙げられる。スパッタによる YIG により製膜レートを向上させる実験を進めている。

3. 今後の展開

上記のように、研究成果として当初の目的であった発電性能の向上には至っていない。が、研究を通して、性能向上に至らなかった主な原因の一つが界面におけるスピン流の学理が完全に明らかになっていないことにある。スピンゼーベック効果に限らず、スピン流を利用した現象は必然的に界面を介したものであり、熱電変換も界面におけるスピン流という大きな枠組みの中でとらえられるべきという指針が得られた。具体的には界面現象における長さスケール (スピン拡散長やマグノン平均自由行程など) の効果を、膜厚依存性をきちんと詰めていくことが不可欠となる。そこで得られる情報は学術的な観点だけでなく、将来的な応用にも資するものとなる。実際にアメリカを中心としてスピントロニクスと酸化物エレクトロニクスのグループの共同研究により SrIrO_3/Py 界面におけるスピン流特性が報告される (arXiv:1808.06650) など、国際的に見ても 5d 酸化物のスピン流学理が一つの潮流になりつつある。残された研究期間で IrO_2/YIG 界面のスピン流誘起熱電変換効率を膜厚依存性も含めて理解することに注力する。終了後もエピタキシャル界面でのスピン流や、界面磁性など、関連した物性を総合的に理

解する努力を継続し、教科書に掲載されるような確固としたスピントロニクス学理を構築する。

4. 自己評価

・研究目的の達成状況

当初計画では Pt の 10 倍という目標を掲げており、デファクトスタンダードである Pt の性能を大きく超える目標値は国際的にみても十分挑戦的な水準であったと考える。所期の目的であった酸化物という新材料を活かしたスピントロニクス誘起熱電変換の効率化は達成できなかったものの、界面の重要性和、それに伴う長さスケールの検証という指針を得たことは収穫である。

・研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

最初の二年次は自ら実験を行い、初期に必要であった測定系の立ち上げには十分な体制であった。第 3 年次に学生を一名研修生として受け入れたことで実験が加速したが、これも適切なタイミングで行われた。計画の肝となる二つの製膜法、スパッタ法とパルスレーザー堆積法、の二つに関して重要な設備(スパッタ装置本体とエキシマレーザー)の購入ができ、研究が大きく発展した。

・研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果(今後の見込みを含む)

現段階での波及効果は純粋に学術的なものであり、5d 酸化物を含めた強相関物質におけるスピントロニクスが国際的潮流になりつつある。適切なタイミングとテーマ設定によるものと考えている。強相関酸化物によるスピントロニクス誘起熱電変換効率向上という本研究のアイデアそのものは、未だ否定されたわけではない。強相関スピントロニクスという大きな枠組みが解決に至る過程で、アイデアの是非も自ずと明らかにされると考えており、今後も主体的に取り組んでいく。

5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

1. J. Matsuno, J. Fujioka, T. Okuda, K. Ueno, T. Mizokawa, and T. Katsufuji, “Strongly correlated oxides for energy harvesting”, Science and Technology of Advanced Materials **19**, 899–908(2018).

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

1. J. Matsuno, “Oxide spintronics: how to tame spin-orbit coupling”, International Union of Materials Research Society – International Conference on Advanced Materials 2017, 2017/8/27–2017/9/1(京都)(招待講演)
2. J. Matsuno, “Oxide spin-orbitronics”, 第 42 回日本磁気学会学術講演会 2018/9/11–2018/9/14(東京)(招待講演)

3. J. Matsuno, “Spin-orbitronics at transition-metal oxide interfaces”, 16th RIEC International Workshop on Spintronics, 2019/1/9–2019/1/10(仙台)(招待講演)

研究報告書

「スピンゼーベック発電増大に向けた新材料と新構造の探索研究」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 2015 年 12 月～2019 年 3 月

研究者: 湯浅 裕美

1. 研究のねらい

来る IoT センサーネットワーク時代に向けたエネルギーハーベストを実現するため、スピントロニクス技術を用いた温度差発電であるスピンゼーベック効果による発電量を増大する。

スピンゼーベック効果は、スピン流が顕在化される現象であるため、世界中で精力的に物理学的究明が進められている。一方で、本現象を実用へと導くための応用研究はそれほど盛んではない。その理由の一つは、現状での発電量が非常に小さく、大きな技術革新なくしては容易には実用に至らないためである。しかしながら、発見後の精力的な研究によって物理的な理解の進んできた今こそ、デバイスへの展開を見据えた応用研究を始める好機である。そこで、新しい物理現象であるスピンゼーベック効果をエネルギーハーベストに応用するために、従来進められて来た現象追求型研究の枠を超え、目標に向けたアイデア実証型の研究に着手した。本研究における新材料・新構造の提案と実証は、その後のデバイス展開のみならず、現象深耕の手がかりを示し、新しい研究分野の開拓へと発展するものである。

スピンホール角 θ_H の大きな非磁性金属によって逆スピンホール効果を増大し、スピン流を電流に変換する効率を上げることである。スピンホール角 θ_H の大きな非磁性金属は、実際には酸化物である磁性絶縁体との界面で酸化して性能を発揮できない等の問題があった。これに対し、酸化生成エネルギーの高い組成を探索し、酸化防止層を挿入するといったアイデアを投入して、材料デザインの可能性を広げる。これに加え、磁性絶縁体から非磁性金属へのスピン流注入効率であるスピンミキシングコンダクタンス g_r を上げるため、界面にごく薄い金属磁性体を挿入する。界面における磁気モーメント密度を増加することで、スピンミキシングコンダクタンス g_r が上がることを検証する。

これらのアプローチを研究の軸とし、それぞれを実証することでスピンゼーベック効果による発電をエネルギーハーベストへ結び付けるための糸口をつかむ。

2. 研究成果

(1) 概要

スピンゼーベック起電力を増大するための材料開発を行った。社会実装を目指した最終目標は 5 桁のパワー向上である。本研究では、これを実現し得る開発の糸口を見出し、実現の可能性を示すことであった。研究成果を要約すると、以下 3 つとなる。

- ・非磁性金属の合金化によるスピンホール角の増大(論文 3)
- ・磁性／非磁性界面の酸化抑制によるスピンミキシングコンダクタンスの向上(論文 1, 2)
- ・磁性／非磁性界面でのスピン揺らぎ活用活用(論文 4, 5)

いずれもスピンゼーベック起電力を従来の標準構成から 2～4 倍に増大する効果を持つ。こ

のように、スピンゼーベック起電力向上の糸口を掴むことには成功した。しかしながら、これらを更に追求するだけでは、最終目標となるパワー5桁向上を達成できる見込みが低いことも分かった。今後環境発電を狙うためには、別に切り口からのアプローチが必要である。

(2) 詳細

(1) 高スピンホール角 TaW 合金

等原子組成 Ta₅₀W₅₀ ターゲットを用いて YIG/Ta₅₀W₅₀ のスピンゼーベック起電力を測定したところ、従来から報告されている YIG/Pt や YIG/W と同程度の起電力であった(図 1)。合金化で界面酸化抑制することが出来ないことを示す。そこで、YIG からの酸化を抑制するための別のアプローチとして、酸化耐性の高い金属 Ru を挿入する実験を行った。Ru 挿入で起電力が向上した場合は、YIG からの酸化を抑制できたという解釈が成立する。結果は図 1 に示

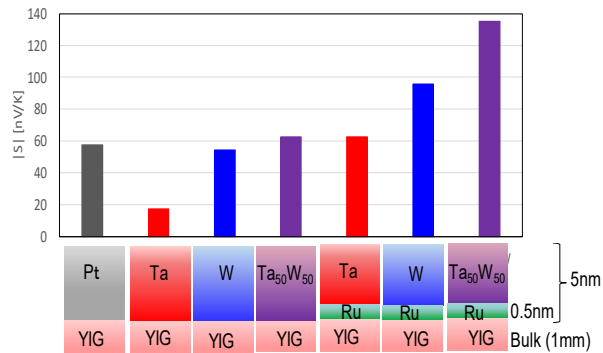


図 1 スピンゼーベック起電力の非磁性金属材料依存性

す通り、Ru 挿入により Ta 系、W 系、Ta₅₀W₅₀ 系においてスピンゼーベック起電力が増加した。特に YIG/Ru/Ta₅₀W₅₀ で従来 YIG/Pt の 2.4 倍という大きなスピンゼーベック起電力が得られた。YIG との界面はいずれの試料も Ru であることから、スピンミキシングコンダクタンスに変化はない筈である。これは、Ta₅₀W₅₀ 合金のスピンホール角が W よりも大きいという事を意味する。これまでに報告されている最大のスピンホール角金属は W であったが、合金化することによってそれを凌駕した。

(2) スピンミキシングコンダクタンスを向上するための磁性/非磁性界面制御ー1

磁性/非磁性界面の磁気モーメント密度向上によってスピンミキシングコンダクタンスを上げるため、YIG と Pt の界面に磁性金属薄膜を挿入し、図 2 のように起電力を向上した。磁気モーメント密度を変化すべく、挿入する磁性材料を電子数の少ない順に 5 種類、Cr、Ni₈₀Fe₂₀、Co₉₀Fe₁₀、Fe₅₀Co₅₀、Fe と変化した。Slater-Pauling 曲線によれば、飽和磁化の大きい順に Fe₅₀Co₅₀、Fe、Co₉₀Fe₁₀、Ni₈₀Fe₂₀、Cr であることから、スピンミキシングコンダクタンス、ひいてはスピンゼーベック起電力もこの順となる筈である。しかしながら、スピンゼーベック起電力の大きさはこれに従わなかった。

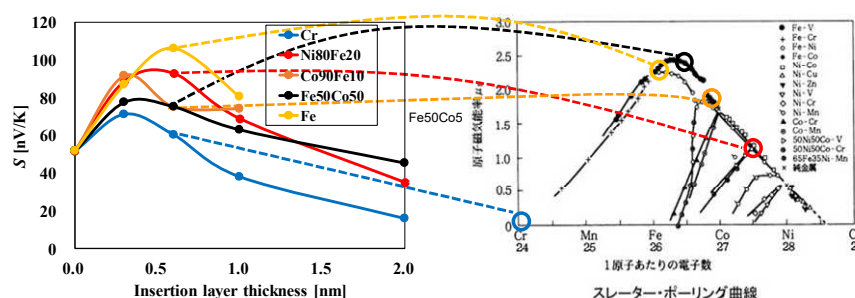


図 2 スピンゼーベック起電力の挿入磁性材料依存性

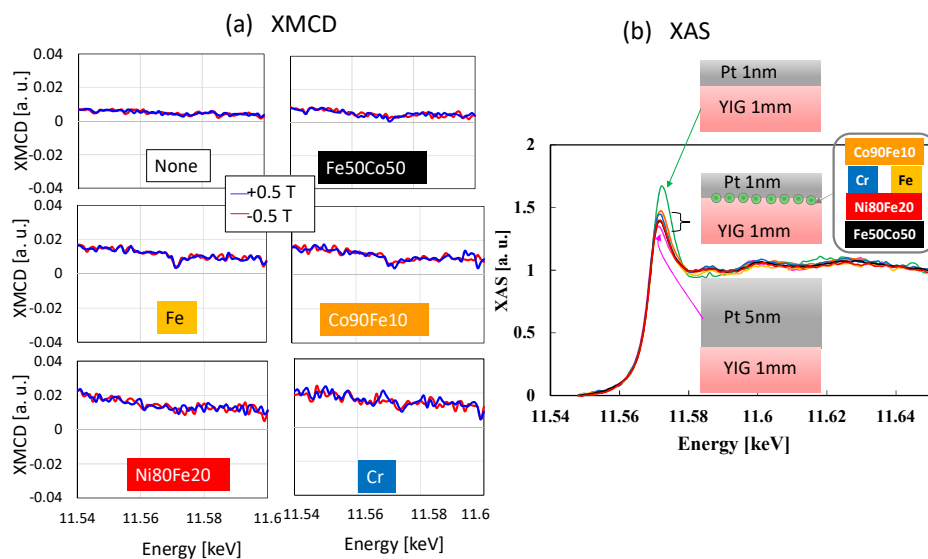


図 3 YIG/各種磁性元素 0.3nm/Pt1nm の XMCD と XAS プロファイル

原因を探るため、SP-ring8 の XMCD および XAS により Pt の電子状態を調べた。その結果、Pt には磁気モーメントが誘起されていないことを確認した。さらに予期せぬ結果として、YIG 上では Pt が酸化し、磁性層を挿入することでその酸化が抑制されていることが判明した。元来酸化耐性の高い Pt であっても YIG 界面で極微量に酸化しており、これにより起電力が減少していることが分かった。これは、起電力向上に向けて重要な知見である。

(3) スピンミキシングコンダクタンスを向上するための磁性/非磁性界面制御－2

項目(2)では、磁性元素の挿入効果は得られたもののメカニズムを説明することが出来なかった。磁性元素の本来もつ飽和磁化に依存せず、Pt の誘起磁気モーメントでも説明ができない。考え得るのは、マクロには観測できないスピンの揺らぎである。これを確かめるため、磁気モーメント密度がゼロではあるが、スピンは存在するという反強磁性層を挿入する実験を行った。試料は YIG/金属反強磁性層/非磁性金属層である。反強磁性層 AFM と非磁性金属 TaW から成る金属総計膜厚を一定とし、その内訳を連続的に変化してスピンゼーベック起電力の AFM 膜厚依存性を調べた。図 4 に結果を示す。この結果、IrMn 挿入の場合は 1nm で、Mn 挿入の場合は 2nm でスピンゼーベック係数が最大値を取り、その後は急速に減少する膜厚依存性となった。

なお、図中に同時プロットした非磁性金属の Ru を挿入した場合に比べて、IrMn や Mn を挿入したときの方が起電力の増加量は大きく、さらに項目(2)の強磁性体挿入の結果よりも大きい。このことから、反強磁性体が界面に存在することが重要であることが分かる。ところが数 nm 以下の反強磁性層は、磁気秩序が乱れた常磁性状態にあることが知られており、我々もマクロな測定により常磁性であることを確かめた。反強磁性の秩序が乱れて生じた常磁性では、スピン揺らぎが大きい。磁性体の挿入により起電力が向上すること、さらに強磁性体よりも反強磁性体を挿入すると増加量が大きいこと、から、スピン揺らぎがスピンゼーベック起電力増加に有効である可能性がある。

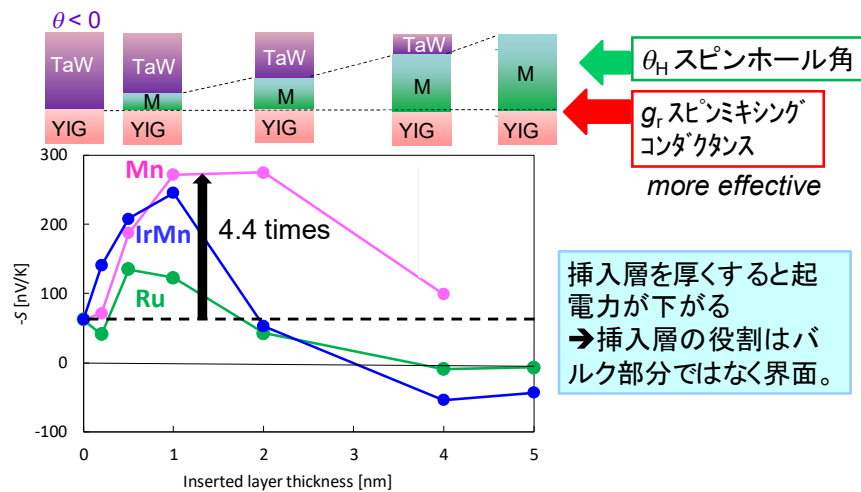


図 4 スピンゼーベック起電力の界面挿入材料依存性

3. 今後の展開

合金化によるスピンホール角の増大、および界面での酸化抑制効果とスピン揺らぎ活用という糸口を見出したことは、起電力増大への一助となる。しかし、その増加量は数倍に留まり、5 桁向上という環境発電応用への目標値には到底及ばない。そして、見出した起電力向上のアプローチを更に追求するだけでは、達成される見込みは低いことが、残された課題である。

これに対し今後は、本研究で着眼していた非磁性金属と磁性体というスピンゼーベック発電の肝を担うパーツだけでなく、脇役である基板などに着目し、熱流を最大限活かすためのデバイス構造の検討を行い、起電力を増加するアイデアを投入していく。

一方、スピン揺らぎによって非磁性体へ注入されるスピン流が増大するという知見は、これまで着眼されたことがなく、本研究によって初めて明らかになったものである。現段階では一つの可能性に過ぎないことから、今後も確証するための研究を継続する。スピン流の応用は、熱電効果だけではなく磁化の反転を低消費電力で実現する技術として着目されている。スピン揺らぎがスピン流に与える影響を定量的に見積もり制御できれば、スピン流デバイスへの広い応用が見込める。スピン揺らぎとの相関について、今後も注力して行くこととする。

4. 自己評価

合金化によるスピンホール角の増大、および界面での酸化抑制効果とスピン揺らぎ活用という糸口を見出したことは、起電力増大への一助となる。しかし、その増加量は数倍に留まり、5 桁向上という環境発電応用への目標値には到底及ばない。そして、見出した起電力向上のアプローチを更に追求するだけでは、達成される見込みは低いことが、残された課題であ

る。社会実装を通した世の中への還元は、本プロジェクト期間内では未達成となった。今後はこれまでの知見を次へ繋げるべく、磁性／非磁性のパーツのみならず、それらを支持する基板等の構造・材料最適化を検討する必要がある。

一方、巨大スピンホール角、および磁性／非磁性界面制御でスピン流が増大するという知見は、本プロジェクトで始めて見出された知見である。スピン流の応用は、熱電効果だけではなく磁化の反転を低消費電力で実現する技術として着目されている。新たな知見がスピン流増大に与える効果をエンハンスすることで、スピン流デバイスへの広い応用が見込める。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. 中村瞭平, 玉江航稀, 湯浅裕美, YIG/Pt 界面への強磁性層挿入によるスピンミキシングコンダクタンス制御, 信学技報(IEICE Technical Report) vol. 116 No. 258 pp.31-34 (2016).
2. Hiromi Yuasa, Kouki Tamae, and Norimasa Onizuka, Spin mixing conductance enhancement by increasing magnetic density, AIP ADVANCES 7 55928-1~5 (2017).
3. Hiromi Yuasa, Fumiya Nakata, Ryohei Nakamura and Yuichiro Kurokawa, Spin Seebeck coefficient enhancement by using Ta50W50 alloy and YIG/Ru interface, J. Phys. D: Appl. Phys. 51 134002-1~5 (2018).
4. Fumiya Nakata, Takumi Niimura, Yuichiro Kurokawa and Hiromi Yuasa, Spin Seebeck voltage enhancement by Mn system metals insertion at the interface between YIG and nonmagnetic layer, accepted in Jpn. J. Appl. Phys.
5. Hiromi Yuasa, Fumiya Nakata, Takumi Niimura, Li Houlin, Yuichiro Kurokawa, Kohei Onishi, Takashi Kimura, Spin Seebeck Voltage Enhancement by Inserting Thin Mn or IrMn Layer into Interface between Magnetic and Normal Layers, accepted in J. Magn. Magn. Mater.

(2) 特許出願

研究期間累積件数: 0件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

- 1) H. Yuasa, K. Tamae and N. Onizuka, Spin Mixing Conductance Enhancement by NiFe Insertion at YIG/Pt Interface, 61st Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM2016) 2016/10/31-11/4 (New Orleans, US).
- 2) Fumiya Nakata, Ryohei Nakamura, Sho Inami, Hiromi Yuasa, Spin Seebeck voltage enhancement by Ta50W50 with large spin Hall angle, SpinTECH IX, 2017/6/7 (福岡国際会議場).
- 3) H. Yuasa, R. Nakamura, M. Suzuki, F. Nakata, G. Nagashima, Y. Hirayama, S. Inami and Y. Kurokawa, "Spin Seebeck voltage improvement of Y3Fe5O12/ ultra-thin magnetic layer/Pt and XMCD and XAS investigation for Pt" 61st Conference on Magnetism and Magnetic Materials (MMM2017), 2017/11/6-10 (Pittsburgh, US).

- 4) Hiromi Yuasa, Fumiya Nakata, Takumi Niimura, Li Houlin, Yuichiro Kurokawa, Spin Seebeck Voltage Enhancement by Inserting Mn System Metals into Interface between Magnetic and Nonmagnetic Layers, International Conference on Magnetism 2018 (ICM2018), 2018/7/16-20 (San Francisco).
- 5) Fumiya Nakata, Takumi Niimura, Yuichiro Kurokawa and Hiromi Yuasa, Spin Seebeck voltage enhancement by IrMn and Mn insertion at the interface between YIG and nonmagnetic layer, 2018 International Conference on Solid State Devices and Materials (SSDM) 2018/9/9-13 (Tokyo).

招待講演

- 1) H. Yuasa, “Spin Seebeck power generation toward energy harvesting”, EMN Las Vegas meeting on spintronics 2016/10/10-14 (Las Vegas, US).
- 2) H. Yuasa, Enhancement of spin mixing conductance and utilizing large spin Hall angle in spin Seebeck effect, York-Tohoku-Kaiserslautern Research Symposium on “New-Concept Spintronics Devices”, 2017/6/21-23 (Univ. York, UK).
- 3) H. Yuasa, “Enhancement of Spin Mixing Conductance in Spin Seebeck Effect” 3rd Japan-Korea Spintronics Workshop 2017/12/18-20 (KIST, Korea).
- 4) H. Yuasa, “Inserted layer effect on Spin Mixing Conductance in Spin Seebeck Effect” Reimei/GP-Spin/ICC-IMR International Workshop “New Excitations in Spintronics” 2018/1/10-12 (Tohoku Univ. Sendai).
- 5) Hiromi Yuasa, Ryohei Nakamura, Fumiya Nakata and Yuichiro Kurokawa, Inserted layer effect on Spin Mixing Conductance in Spin Seebeck Effect, The 5th International Conference of Asian Union of Magnetism Societies (IcAUMS 2018), 2018/6/3-7 (Jeju, Korea).

受賞、著作、PR:なし

研 究 報 告 書

「熱電ナノ材料の原子構造とナノスケール温度分布の可視化」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成27年12月～平成30年3月

研 究 者: 吉田 秀人

1. 研究のねらい

熱電材料の性能(熱電変換性能)は、ゼーベック係数 S 、電気抵抗率 ρ 、熱伝導率 κ を用いて、性能指数 $Z = S^2 / (\rho \kappa)$ で表される。性能指数 Z が大きいほど熱電変換材料の性能はよいので、大きなゼーベック係数、小さな電気抵抗率と熱伝導率を持つ材料の探索と開発が、実験と理論の両面から精力的に行われている。しかしながら、一般的に、電気抵抗率が小さな材料は熱伝導率が大きく、ゼーベック係数が大きな材料は電気抵抗率も大きいため、大きな性能指数を実現することは容易ではない。

近年、ナノ構造を利用しフォノンの散乱を制御することで、熱電変換性能を高めるという研究が盛んに行われている。例えば、シリコンナノワイヤにおいて、その表面粗さがフォノン散乱に影響を及ぼし、電気抵抗率はほとんど上げずに熱伝導率を下げるため、熱電変換性能が向上するという報告がなされた。また、多数の粒界を含む材料において、熱電変換性能の向上が報告されている。粒界によるフォノン散乱が熱伝導率を下げると考えられている。しかしながら、このような熱電ナノ材料の表面や界面のナノ構造と熱電変換性能との関係を直接示したデータはほとんどなく、ナノ構造と対応した温度分布の測定はできていない。

本研究では、熱電変換時の同一のナノ材料について、透過型電子顕微鏡(TEM)によるナノスケールの構造解析と、走査 TEM(STEM)を用いた電子エネルギー損失分光法(EELS)によるナノスケール温度分布マッピングを行う。すなわち、構造と温度分布の対応関係をナノスケールで可視化する。同一のナノ材料の熱電変換性能も同時に評価することで、熱電変換時におけるナノ材料の表面や界面のナノ構造が熱電変換性能に及ぼす影響を調べることができる。熱電ナノ材料の新しい解析評価方法である。通常の TEM では真空中の材料しか評価できない。本研究では、気体中のナノ材料を観察可能な環境制御型 TEM(ETEM)を用いて、実利用環境を模した気体中(空気中、酸素中、窒素中)における動作中の熱電ナノ材料のナノスケール形状や原子構造と温度分布も、1 対 1 に対応付けて可視化する。また、気体中における熱電ナノ材料のETEM観察により、熱電ナノ材料の熱電変換性能劣化と材料の構造変化の関係を原子スケールで明らかにする。

2. 研究成果

(1) 概要

同一のナノ材料のナノスケール構造評価と熱電性能評価および温度分布測定を可能にする手法の開発に取り組んだ。TEM の試料ホルダーに搭載可能で、マイクロヒーターと電気測定用の微細回路を有した架橋デバイスを微細加工により作製した。架橋デバイスの電極間にナノ材料を架橋・固定し、マイクロヒーターでナノ材料の片側を加熱することで、熱起電圧を測定できる。また加熱時の電気抵抗も測定可能である。ナノ材料の両端の温度は Plasmon

Energy Expansion Thermometry (PEET)により非接触で測定する。ナノ材料の寸法およびナノスケール構造は TEM 観察により調べることが可能である。以上の測定・観察よりナノ材料のゼーベック係数、熱伝導率、電気抵抗率を見積もることができるので、熱電性能を評価することができる。PEET はプラズモンエネルギーの温度依存性を利用した温度測定方法である。TEM内で温度を測定したい領域に電子線を照射し、EELS スペクトルを取得する。EELS スペクトルのゼロロスピークとプラズモンピークをガウシアンでフィッティングすることで、プラズモンエネルギーを見積もる。そのためのデータ処理を自動化するプログラムを作製した。架橋デバイスに参照試料として Al ワイヤを架橋させ、その片側を加熱し温度分布を PEET により測定した。その結果、Al ワイヤ内の温度分布を可視化することに成功し、温度勾配が生じていることを確認できた。また、PEET の温度分解能向上の方法を検討し、測定対象 Al に対して温度分解能 1Kを実現した。さらに、熱電ナノ材料として CVD で自作した Bi_2Te_3 ナノベルトを架橋デバイスに取り付け、その熱電性能とナノスケール構造を評価できることを確認した。以上の測定より、架橋デバイスの有用性を示すことができた。電子線によってナノ材料に局所的な構造変調を導入する方法も開発した。酸素中でカーボンナノチューブ(CNT)に電子線を照射することで、主に 2 次電子と酸素ガスとの相互作用を誘起し、照射部のみを優先的にエッチングすることができた。本手法を用いることで様々なナノ材料にナノスケールの構造変調を導入することができるため、架橋デバイスによる熱電性能評価を組み合わせることで、ナノ構造と熱電性能の関係を評価することが可能となる。

(2) 詳細

研究テーマ A「透過型電子顕微鏡内その場熱電変換性能評価システムの開発」

ナノ材料の構造と熱電変換性能を TEM 内で同時に評価するための架橋デバイス(図 1)を、フォトリソグラフィ、金属スパッタ、ケミカルエッチングにより作製した。架橋デバイスの設計には、汎用物理シミュレーションを利用した。図 1(a)の全体像の通り、架橋デバイス全体のサイズは TEM ホルダーに搭載可能なサイズ(幅 3.3 mm、長さ 8mm、厚さ 0.2 mm)である。8 個の Au/Cr 電極パッドと Au/Cr 配線が、表面に厚さ 500 nm の SiN 膜を有する Si 基板上に描画されている。ナノ材料を架橋させ TEM 観察する部分は図 1(b)のように、配線およびヒーター直下以外の部分の SiN と Si はエッチングにより除去している。配線およびヒーター直下の Si も除去し SiN のみが残っている。ナノ材料はマイクロヒーター高温部とダミーヒーター低温部との間に架橋させる。このような架橋構造にすることで、配線ではなくナノ材料に十分な熱が流れるため、ナノ材料の熱伝導率を測定することができる。電気抵抗率を 4 端子法で測定するための回路(熱起電圧測定を兼ねる)も備えている。

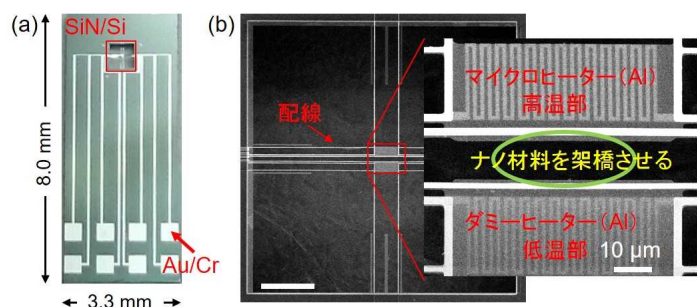


図 1. 架橋デバイス。(a)全体像、(b)架橋部の拡大像。

研究テーマ B「ナノスケール領域の温度分布測定法の開発」

プラズモンエネルギーは価電子密度の $1/2$ 乗に比例する。温度が上がると物質は膨張するので、価電子密度は低下する。つまり、温度が高いほどプラズモンエネルギーは低下する。STEM-EELS により、電子線を走査しながら材料に照射し、微小領域ごとのプラズモンエネルギーを測定することで、材料の温度分布をマッピングすることができる。この手法を PEET という。PEET では、取得した EELS スペクトルに対して、ゼロロスピークとプラズモンピークをガウシアンでフィッティングすることで、プラズモンエネルギーを高精度で見積もることができる。このデータ処理を多数の EELS スペクトルに対して自動的に実行するプログラムを自作した。図 1 の架橋デバイスに Al ワイヤを架橋させ、マイクロヒーターに電流を流し加熱したときの Al ワイヤの温度分布を PEET で測定した結果を図 2 に示す。Al ワイヤに生じた温度勾配を PEET により測定できた。架橋デバイスによりナノ材料に温度勾配を生じさせることと、PEET による温度測定を実現した。温度測定

の空間分解能は電子ビームのサイズで決まっており、原理的には 1 nm 以下である。温度分解能は、EELS 測定条件とデータ解析方法を検討し、測定回数を増やして平均をとることで約 1 K を実現した。

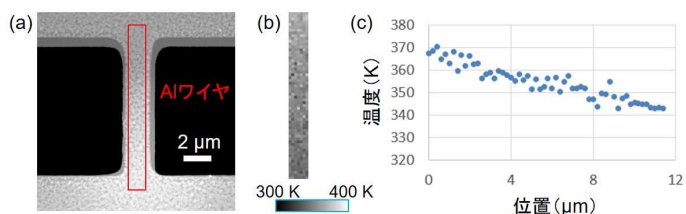


図 2. (a)架橋デバイスに架橋させた Al ワイヤ。(b) Al ワイヤの温度分布。(c) Al ワイヤの温度プロファイル。

研究テーマ C「 Bi_2Te_3 ナノベルトの合成と構造評価」

熱電性能評価対象となるナノ材料として、 Bi_2Te_3 ナノベルトを CVD 合成した。 Bi_2Te_3 粉末 50 mg を電気炉の中心位置に置く。一方 Si 基板を電気炉の中心から離れた位置に置くことで電気炉の温度勾配を利用し、原料よりも低温で加熱されるようにする。流量 10 sccm の H_2/Ar ガス雰囲気 (90 Pa) 下で Bi_2Te_3 粉末を 550°C で 2 時間加熱し、 400°C に加熱した Si 基板上にナノ材料を合成させた(図 3(a))。サイズ数 μm のプレート状の構造と、長さ $10\sim 30\ \mu\text{m}$ のベルト状の構造が多数生成した。図 3(c)の電子回折パターンより、ナノベルトは Bi_2Te_3 (三方晶、 $R\text{-}3m_{\text{Hex}}$) であり、面積が大きな表面が $[0001]$ 面であることが分かった。エネルギー分散型 X 線分光 (EDX) スペクトル (図 3(d)) より、ナノベルトが Bi と Te から構成されていることが示された。また、図 3(e)の高分解能 TEM 像から、 Bi_2Te_3 ナノベルト表面に厚さ 2 nm のアモルファス層が存在することが分かった。

EELS スペクトルから、このアモルファス層は酸化物であることが判明した。

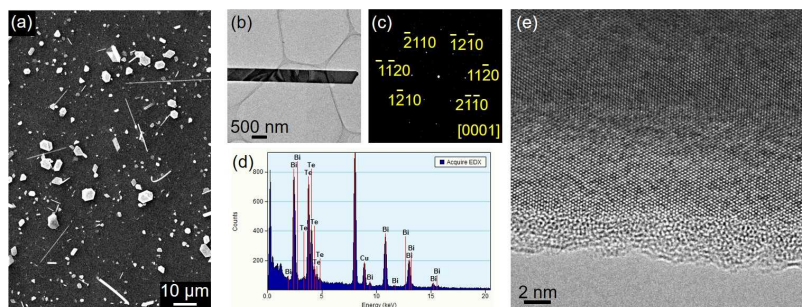


図 3. (a) Bi_2Te_3 ナノプレートとナノベルトの SEM 像、ナノベルトの (b) TEM 像、(c) 電子回折図形、(d) EDX スペクトル、(e) 高分解能 TEM 像。

研究テーマ D「 Bi_2Te_3 ナノベルトの熱電性能評価」

SEM 内でマニピュレーターを用いて Bi_2Te_3 ナノベルトを架橋デバイスに置き、両端に炭素を電子線蒸着することで、図 4 のように Bi_2Te_3 ナノベルトを架橋・固定させた。マイクロヒーターに電流を流して加熱することで、 Bi_2Te_3 ナノベルトに温度差を生じさせ、その際の電気抵抗と熱起電圧を測定した。また高温部と低温部の温度を PEET により測定した。ナノベルトの幅と長さは TEM 観察から、厚みは EELS 測定から見積もった。以上の測定結果より、電気抵抗率、ゼーベック係数、熱伝導率を見積もり、熱電性能指数 $zT = 9.5 \times 10^{-4}$ を得た。この値は小さいが、架橋デバイスを用いてナノ材料の熱電性能を評価することができることを示すことができた。

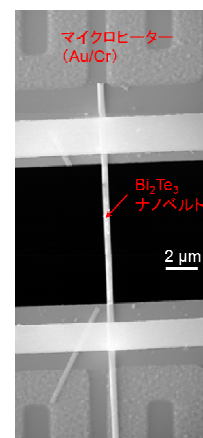


図 4. 架橋デバイスに架橋した Bi_2Te_3 ナノベルト。

研究テーマ E「電子線照射によるナノ加工」

電子線誘起エッチングとは、エッチングガス雰囲気下で集束した電子線を材料に照射することでその場所を選択的にエッチングすることのできる手法である。エッチングガスとして酸素を用いて、ETEM 内で CNT を電子線誘起エッチングし、その過程を調べた。図 5(a)の STEM 像中の CNT を横切る破線に沿って直径 0.5 nm の電子線を酸素中で走査しながら繰り返し照射することで、CNT を切断した。電子線走査部の STEM 像強度の時間変化を調べることで、電子線誘起エッチングレートを見積もった。図 5(b)は、CNT 下の SiN 膜の有無、および酸素分圧が CNT の電子線誘起エッチングレートに及ぼす影響を示している。酸素分圧が高い方がエッチングレートは大きく、酸素がエッチングに寄与していることを明確に示している。また、Supported CNT のほうが、Suspended CNT よりも速くエッチングされる。これは、SiN から放出される 2 次電子によって作られる活性な酸素種がエッチングを促進しているためである。図 5(c)は、電子線誘起エッチングによって CNT を切断することで作製したナノギャップの STEM 像である。過去の報告よりも小さなギャップ間隔 (2 nm) を達成することができた。本手法は、架橋デバイスに架橋させたナノ材料に構造・組成変調を与える方法として活用できる。

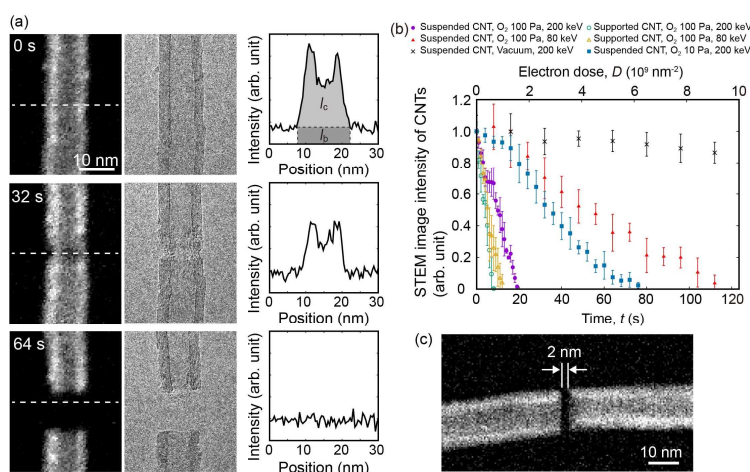


図 5. (a)酸素 10 Pa 中における CNT の電子線誘起エッチング。(b)電子線誘起エッチングレートの条件依存。Supported CNT は SiN 上の CNT を、suspended CNT は直下に SiN 膜がない CNT

3. 今後の展開

本研究で開発したナノ材料の構造・熱電性能評価手法は、試料サイズの制約はあるものの、原理的にはあらゆる熱電材料の評価に適用することができる。本研究では代表的な熱電材料である Bi_2Te_3 のナノ材料を評価したが、近年注目されているシリコンナノワイヤや金属酸化物ナノワイヤの評価に適用することが可能である。また、本研究で開発した、ナノ材料に電子線を照射することで局所的な構造変調を導入する方法で、ナノ構造が熱電性能に及ぼす影響を定量的に評価可能になることが期待される。様々なナノ材料および意図的に導入したナノ構造変調と熱電性能との関係を調べ、得られた知見を蓄積し分析することで、優れた熱電性能をもつ新規熱電ナノ材料の開発のための明確な構造上の設計指針が得られると期待される。

4. 評価

(1) 自己評価

(研究者)

本研究の目的のうち、ナノ材料の構造と熱電変換性能を TEM 内で同時に評価する方法の開発は達成することができた。本方法に必須である架橋デバイスの作製にはフォトリソグラフィー装置をはじめ微細加工用の様々な共有装置の利用が不可欠であり、それら共有装置のマシントimeが研究遂行を律速することはあったものの、研究費含め実現可能な研究実施体制内で適切に研究を遂行できたと考えている。また、電子線によりナノ材料に局所的な構造変調を導入する方法の開発に成功した。いよいよこれらの方法を用いて、様々なナノ材料の構造と熱電変換性能の関係を調べるという研究段階であるが、研究者の長期海外出張のため1年早く本さがけ研究を終了することになったことは残念である。本方法により、ナノ構造と熱電性能との関係が明確になり、優れた熱電変換性能をもつ新規ナノ材料の開発のため知見が得られると期待される。長期海外出張から戻り次第、個人的に本研究を継続する予定である。ナノ材料の温度分布を PEET により可視化する方法に関しては、温度分解能が材料に大きく依存することが判明した。EELS スペクトルの測定条件およびデータ解析方法を検討することで、AI に対しては温度分解能 1K を達成することができた。しかしながら、 Bi_2Te_3 の温度分布を可視化することはできなかった。今後、EELS 検出器の性能向上などにより EELS のエネルギー分解能を向上させることで、PEET の温度分解能を改善し、様々な材料に適用可能にする必要がある。本研究を通して、微細加工技術を習得し、熱電材料という自分にとっては新しい材料に関する知見を得ることができたことは、研究者としての幅が広がったと考えている。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

1. Hideto Yoshida, Yuto Tomita, Kentaro Soma, and Seiji Takeda, Electron beam induced etching of carbon nanotubes enhanced by secondary electrons in oxygen, Nanotechnology 28, 195301-1—195301-5 (2017).

(2)特許出願

研究期間累積件数:0 件

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

学会発表

- ・吉田 秀人、収差補正環境 TEMによる反応環境下におけるナノ材料の系統的研究、マイクロビームアナリシス第 141 委員会第 168 回研究会、大阪大学銀杏会館、2017 年 6 月 1 日～2 日 招待講演
- ・吉田 秀人、北村 亮、玉岡 武泰、「電子エネルギー損失分光法によるナノ材料の温度測定」、日本顕微鏡学会第 73 回学術講演会、札幌コンベンションセンター、2017 年 5 月 30 日～6 月 1 日、口頭発表
- ・吉田 秀人、北村 亮、玉岡 武泰、「電子エネルギー損失分光法によるナノスケール温度測定」、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、パシフィコ横浜、2017 年 3 月 14 日～17 日、口頭発表

固体中で熱を一点に集めることに成功

野村 政宏（東京大学 生産技術研究所・准教授）

研究課題名：「熱フォノニクス of 学理創出と高効率熱電変換への応用」 研究期間：2015.12～2019.3

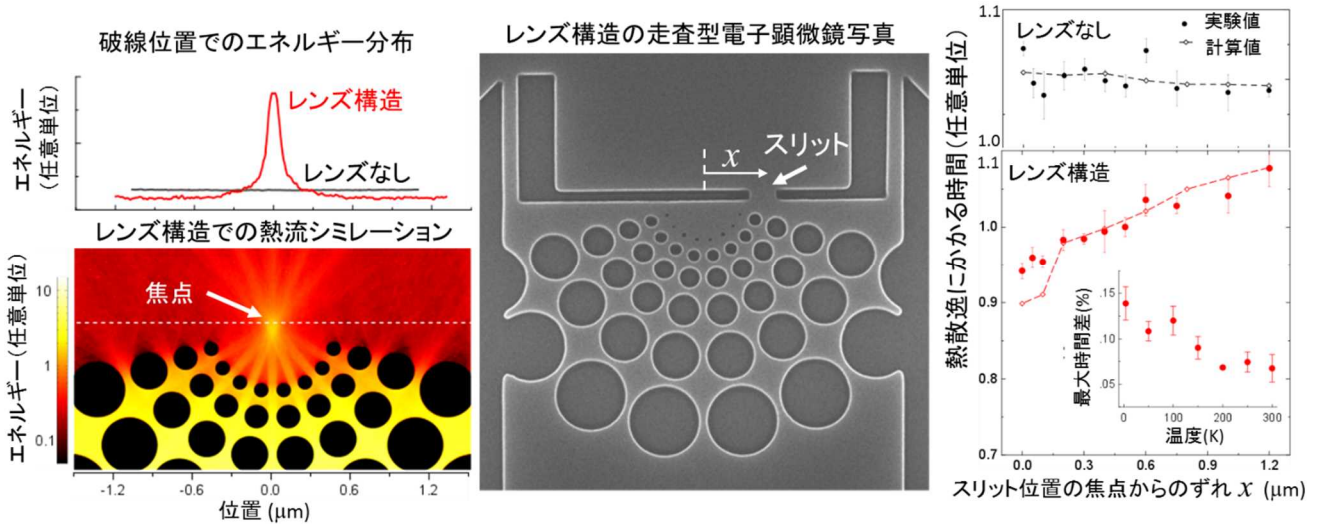


図 固体中での集熱が可能なことを実証した実験

指向性を持った熱流が焦点を形成するよう放射状に空孔を配置したレンズのような構造を作製しました。熱の逃げ道になるスリットを焦点から系統的にずらして配置した構造を複数用意し、熱散逸時間を比較しました。スリットが焦点にあるときに最も早く放熱されることがわかり、集熱が実現されていることがわかりました。

シリコン薄膜にナノ構造を形成することで熱流に指向性を与え、集熱に成功しました。

熱は固体中を四方八方に拡散するため、特定の方向に熱をより多く流すことはできず、より高度な熱マネジメントを必要とするデバイスなどで、熱流制御への期待が高まっています。本研究では、シリコン薄膜に規則正しくナノサイズの円孔を配列し、熱の運び手であるフォノンが直線的に移動する構造を形成することで、熱流に指向性を持たせることが可能なことを実証しました。そして、フォノンの指向性を利用し、フォノンが一点に集中するよう放射状に空孔を配置してレンズのような構造を形成した結果、熱流を100nm程度のごく狭い領域に集熱することに世界で初めて成功しました。熱流方向制御技術と集熱技術は、熱制御技術に新しい選択肢を与え、激しい発熱を伴う半導体チップなどにおいて、高度な熱マネジメントにつながることを期待されます。

>> 参考情報

➤ 論文

1. Anufriev R., et al.. *Nat. Commun.* 2017, 8, 15505
2. Maire J., et al.. *Sci. Adv.* 2017, 3, e1700027

➤ 受賞

1. 「German Innovation Award, Gottfried Wager Prize」(2018)
2. 「丸文研究奨励賞」(2016)

➤ プレスリリース

1. 「熱の波動性を用いた熱伝導制御に成功」(2017年8月)
<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20170805/index.html>
2. 「固体中で熱を特定の方向に流し、一点に集めることに成功」(2017年5月)
<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20170518/index.html>