## 「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 -2019 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 ーや情報処理デバイス等での利用を目的とした µW~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・さき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。

- 事後評価対象の研究課題・研究者名 件数:8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、さき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

ー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 | 59 件 | 20 件 | 9 件 |  |

5. 研究実施期間

2016年10月~2020年3月



### 6. 領域の活動状況

領域会議:7回 キックオフ会議:1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)

- 2019年11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 12 月 研究総括による事後評価
- 2020 年 1 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 は無かったか?((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か?((3)を包含)
- ・評価の視点6:本さき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た点等。
- 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59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。

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き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 とさき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、さき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きがけの事後評価の結果、一部のCREST チームが再編成され、さきがけの研究者が研究分担者として CREST チームに参画し、さき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。



二期生の高橋竜太は2019年台風19号による洪水被害で研究室が水没し、心ならずもさきがけ期間を1年延期 することになったため今回の終了は見送り、二期生8名の終了となった。二期生8名の外部発表総数は論文111件 を含む471件にのぼり、後掲の通り招待講演や受賞も多く、総じて期待通りの成果が得られたと評価される。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。

### 片瀬 貴義

無次元性能指数 ZT (=S<sup>2</sup> σT/κ)に支配される熱電変換において、導電率 σと熱電能 S のトレードオフに縛られな いフォノンドラッグ効果(電子と格子振動の相互作用)を利用して高い熱電性能を実現する。

[研究の成果]

- (1) LaNiO<sub>3</sub>薄膜に引張歪から圧縮歪を導入して、σとSのトレードオフを破り、出力因子を10<sup>3</sup>倍(バルク単結晶と比較しても約10倍)増加させることに成功した。
- (2) LaNiO₃膜の極薄化でフォノンドラッグ熱電能が約5倍増加する現象を見出し、遷移金属酸化物における電子相関の制御によって、フォノンドラッグ熱電能を増強できる可能性を示した。
- (3) 実験と計算から、格子歪の導入による遷移金属酸化物のフォノンドラッグ熱電能の増加には、平均自由行程の 長いフォノンが関与していることを見出した。

室温で観測したフォノンドラッグ熱電能の増大の発現機構を解明したことは大きな成果。今後、さらなる発電量の増 大に向けてバルク体での研究に期待している。

### 酒井 英明

磁化により熱勾配と垂直方向に熱起電力が発生するネルンスト効果の起電力増大に向け、高い電子移動度と磁 気秩序を併せ持つ多層ディラック電子系磁性体を開発する。

[研究の成果]

多層ディラック電子系結晶のキャリア濃度の制御により熱磁気・熱電発電性能が最適化できることを示し、磁気秩序 がディラック電子と結合する微視的メカニズムを解明した。

また、自発磁化を有する多層ディラック電子系磁性体 AMnX2(A:アルカリ土類金属、希土類金属、X: Bi, Sb)では特 異なスピン・バレー状態に起因する巨大な異常熱磁気効果を見出した。これらの知見や学理は、様々なトポロジカ ル磁性体の物質設計に資すると期待できる。

CREST 李チームの理論グループとの共同研究の成果を共著論文にしており、本領域の CREST とさきがけ研究者間 連携研究の良い例を示した。今後、当該分野をけん引する若手研究者としての活躍を期待する。

### 中嶋 宇史

圧電性高分子材料を用いて①ウェアラブル超柔軟性圧電ポリマー、②塗布印刷向け自己分極型圧電ポリマー、 ③低コスト・大面積化の非フッ素系圧電ポリマー、を開発する。

[研究の成果]

- (1) 非フッ素系のナイロン系材料を用いて、電気機械結合係数(電気エネルギーへの変換効率の指標)が 10%を超える圧電性フィルムの溶液キャスト成膜法による合成に成功した。このフィルムの振動発電デバイスへの応用が期待される。
- (2) フッ化ビニリデン系材料において、熱処理のみで膜が分極する成膜条件を見出した。電界を用いない本手法は 塗布できる(プリンタブル)圧電膜形成の新しい技術を開発した。
- (3) 柔軟性の高いシアン化ビニリデン系圧電膜の構造解析を進め、大きな圧電特性発現の原因は非晶性の微構造 にあることを明らかにした。

さきがけ研究の期間で出願した特許は9件とさきがけ研究者の中でも突出しており、特筆に値する。さきがけ研究の 当初から化学メーカーと共同で研究開発を進めてきた結果、優れた圧電性高分子膜の開発に成功し、展示会など で有機材料を用いた圧電デバイスの有効性を発表して社会的関心を誘起するなど、顕著な活躍をしてきた。 今後は、さきがけ研究にて得られた成果を社会実装に移す実用化ステージの技術開発に期待している。

### 中村 優男

光照射によって結晶構造の空間反転対称性が破れた物質で生じるシフト電流の発生機構を実験的に検証しその 学理を探求するともに、シフト電流増大の物質設計指針を明らかにする。



[研究の成果]

- (1) 異なる金属電極の実験から、シフト電流は低エネルギー散逸性を持つこと、格子欠陥量依存性の実験よりシフト 電流がバルク内部および表面状態に鈍感であることを明らかにした。
- (2) 超短パルスレーザーの励起で発生したシフト電流のダイナミクスをテラヘルツ放射分光で測定し、シフト電流が サブ psec の超高速応答を示すことを確認した。
- (3) 有機電荷移動錯体 TTF-CA(電子型強誘電体)で既報物質中最大のシフト電流発生がみられ、シフト電流光電変換材料として電子型強誘電性物質が有望であることが確認された。
- (4) シフト電流光電変換のデバイス動作実証に向けて、分子線エピタキシー法で分極軸が基板面に垂直に配向した 薄膜の作製に初めて成功し、その薄膜が期待通り強誘電性を示すことも確認した。

シフト電流による電力量は環境エネルギーとして利用するにはまだ微小だが、シフト電流の学理究明などの学術的な研究を通してさらなる電力量増大に期待する。

### <u>野々口 斐之</u>

超分子ドーピング法によるp/n型極性変換、欠陥エンジニアリング、さらに半導体 CNT の分散技術など、カーボ ンナノ材料の熱電機能と安定性を高める基盤技術を創出する。

[研究の成果]

(1) 表面錯体形成に基づくn型 CNT の耐熱化

各種のドーパントの検討や、電気化学ドーピングによる電解質イオンのスクリーニングにより、優れた安定性を 示すn型カーボンナノチューブの設計指針を構築した(Small 2017, 13, 1603420 扉絵に選出; Chem. Commun., 2017, 53, 10259 バックカバーに選出; J. Mater. Chem. A 2018, 6, 21896 Emerging Investigators に選出)。

(2) 有機塩を用いた電子構造制御と熱電応用

有機塩によるイオン間相互作用がドーピングに寄与することを示し、とくにp型ドーピングにおけるカウンターア ニオン依存性を明らかにした(Small. 2017, 13, 1700804 インサイドフロントカバーに選出)。

以上の結果、CNT の電力因子がさきがけ研究の開始時よりも5倍程度増大し、熱電変換デバイスへの応用の目処 がたった。さきがけ研究の期間で行った招待講演 22 件は研究成果の注目度を反映しており、特筆に値する。

村田 理尚

有機材料の中で高い電気伝導率を示す π 共役ジチオラート錯体に π 共役ユニットを導入するボトムアップ合成法 とフレキシブル熱電材料膜の塗布技術を開発する。

[研究の成果]

- (1) 4つの硫黄原子が1つのニッケル原子に結合した構造を含む金属錯体のπ共役ユニットを含むジチオラートの 汎用的な合成法を確立した。合成したジチオラート型ニッケル錯体の実験より、熱電特性にはπ共役ユニットが 大きく影響することを見出し、ゼーベック係数ならびに電気伝導率を改善するための分子構造設計の指針を明 らかにした。
- (2) 溶液プロセスによる製膜が困難であったジチオラートにコアシェル型ポリスチレン微粒子を加えた塗布法を開発し、高い性能(PF=13 μW m<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>)の熱電膜を得た。

これら n 型熱電材料の設計指針ならびに製膜法に関する知見は、有機熱電材料の開発・応用の観点から評価でき る。塗布可能で大気安定な n 型材料の開発は、熱電モジュールの新しい方向への発展が期待できる。

### 柳谷 隆彦

電波発電のレクテナ応用を目指して、結晶配向制御技術を用いたGHz帯の圧電薄膜昇圧素子を開発する。 [研究の成果]

- (1) 斜入射スパッタ成長法により c 軸が傾斜しかつ高配向性を保った ScAIN 薄膜の成長技術を用いて分極反転多 層構造(12 層ジグザク傾斜反転 ScAIN 薄膜)の形成に成功した。4 層時の k<sub>15</sub>'<sup>2</sup>は 11.3%と非常に良好である(横 波の電気機械結合係数では、世界最高値)。
- (2) 基板付き共振子構造の 4 層ジグザク傾斜反転 ScAIN 薄膜トランス共振子では入出力開放条件下で 12 倍の増幅を実現。さらに PZT 圧電セラミックス板を積層させた昇圧素子(1MHz付近の AM 帯)でも5 倍を超える増幅を得た。
- (3) 分極反転構造の圧電トランス薄膜共振子のモデル化(等価回路モデル)に初めて成功。汎用回路シミュレータに 組み込めるモデルの開発により、圧電トランスの社会実装に向けて大きく前進した。



特筆すべきは、さきがけ研究の期間で発表した論文数32件と学会発表155件である。本研究を通じて得られた成果 をもとに電機メーカーや材料メーカーとの共同研究、受託研究が進んでいる。大面積の成膜ができればレクテナ素 子に標準的に搭載される可能性があり、その波及効果は大きい。科学技術分野の文部科学大臣賞も受賞しており、 顕著な活躍をしたと認められる。今後、共同研究者として参画するステップアップ後のCREST石橋チームでさきがけ 研究で得た圧電昇圧素子の有効性を実証することを期待している。

### 山田 智明

強誘電体ナノロッド膜の表面・界面の静電相互作用が生み出す特異な分極状態を利用して材料全体が大きな分 極を起こす巨大圧電応答の機構を解明する。

[研究の成果]

- (1) SrTiO<sub>3</sub> 基板上の Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1→x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT)ナノロッドのサイズや側面の金属被覆の有無によって分極方位の制御ができることを確認。分極モデルに基づくシミュレーションで実験結果を再現できることから、理論と実験の両面から、ナノロッドの分極には静電相互作用が強く関与していることを明らかにした。
- (2)分極傾斜した(111)正方晶 PZT ナノロッド膜ではサイズの減少により圧電応答が向上し、同組成のバルクに比べて最大で約5倍の圧電定数を示すことを見出した.熱力学現象論計算から、サイズの減少によって分極電荷の不完全遮蔽による脱分極電界の増大がその要因であることを明らかにした。
- (3) 分極方位が異なる2つの PZT 組成を積層させた人工超格子ナノロッド膜では各層厚が薄くなるほど圧電応答が 増加し、両組成のバルクの圧電定数を上回ることが実験的に示した。
- (4) ナノロッド膜を用いた発電デバイスの構造設計とその発電性能の見積もりの結果、ナノロッドの密度を制御すれ ばべた圧電膜より高いエネルギー変換効率が得られることが明らかとなった。

分極傾斜ナノロッド膜の巨大圧電応答の研究は国内外での評価は高く、複数の研究機関と共同研究を始める契機 にもなっている。今後、共同研究者として参画するステップアップ後の CREST 神野チームでさきがけ研究で得た研 究の成果を実証することを期待している。

### 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 | È |

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 学長
- 齊藤 英治 東京大学大学院工学系研究科 教授
- 篠原 真毅 京都大学生存圈研究所 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
- 竹内 敬治\*2 (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
- 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

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\*3 (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

- \*1 2015年7月~2018年3月まで参画
- \*2 2019 年 4 月 ~ 参画
- \*3 2015 年 7 月~2019 年 3 月まで参画



(参考)

件数はいずれも、2019年9月末現在。

(1) 外部発表件数

|     | 国内  | 国際  | 計   |  |
|-----|-----|-----|-----|--|
| 論 文 | 14  | 97  | 111 |  |
| 口頭  | 243 | 117 | 360 |  |
| 合計  | 257 | 214 | 471 |  |

(2)特許出願件数

| 国内 | 国際 | 計  |
|----|----|----|
| 12 | 4  | 16 |

### (3)受賞等

#### ·片瀬 貴義

71回日本セラミックス協会賞進歩賞(2017)
平成30年度花王科学奨励賞化学・物理学部門(2018)
第31回安藤博記念学術奨励賞(2018)

東京工業大学 挑戦的研究賞·末松特別賞(2019)

### ・酒井 英明

大阪大学賞(2018)

・野々口 斐之

日本熱電学会優秀講演賞(2019)

・村田 理尚

第30回有機合成化学協会東ソー研究企画賞(2017)

・中嶋 宇史

第 65 回応用物理学会春季学術講演会 Poster Award(2018)

·柳谷 隆彦

平成 30 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰(2018) 早稲田大学リサーチアワード(国際研究発信力)(2017)

·山田 智明

強誘電体応用会議最優秀発表賞(2017) 日本セラミックス協会第 37 回エレクトロセラミックス研究討論会最優秀賞(2017)

## (4)招待講演

国際 30件

国内 61 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

| 片瀬 貴義  | 東京工業大学 科学技術創成研究院  | 遷移金属酸化物歪界面を利用した  | 4,000 |
|--------|-------------------|------------------|-------|
|        | 准教授               | フォノンドラッグ熱電能の制御   |       |
|        | 北海洋土台 雨之利尚四南部 中数  |                  |       |
|        | 北海道入学 电于科学研究所 助教  |                  |       |
| 酒井 英明  | 大阪大学 大学院理学研究科 准教授 | 多層ディラック磁性体における新奇 | 4,000 |
|        |                   | 熱磁気発電現象の開拓       |       |
|        | 同上                |                  |       |
| 中嶋 宇史  | 東京理科大学 理学部第一部 准教授 | 柔構造制御に基づく機能性圧電ポ  | 4,477 |
|        |                   | リマーの創製           |       |
|        | 同講師               |                  |       |
| 中村 優男  | 理化学研究所 創発物性科学研究セ  | バルク光起電力効果による光電変  | 2,510 |
|        | ンター 上級研究員         | 換プロセスの機構解明と高効率化  |       |
|        |                   | に向けた新材料開拓        |       |
|        | 同上                |                  |       |
| 野々口 斐之 | 奈良先端科学技術大学院大学 先端  | 超分子ドーピングを駆動力とする高 | 4,000 |
|        | 科学技術研究科 助教        | 性能ナノカーボン熱電膜の創製   |       |
|        |                   |                  |       |
|        | 奈良先端科学技術大学院大学 物質  |                  |       |
|        | 創成科学研究科 助教        |                  |       |
| 村田 理尚  | 大阪工業大学 工学部 准教授    | π拡張型ジチオラート金属錯体を  | 4,010 |
|        |                   | 用いた中性熱電材料の創製     |       |
|        | 京都大学 化学研究所 助教     |                  |       |
| 柳谷 隆彦  | 早稲田大学 電気·情報生命工学科  | 分極反転構造の圧電トランス薄膜  | 4,010 |
|        | 准教授               | 音響共振子による電波発電     |       |
|        |                   |                  |       |
|        | 同上                |                  |       |
| 山田 智明  | 名古屋大学 大学院工学研究科 准教 | 強誘電体ナノ構造の分極操作によ  | 4,095 |
|        | 授                 | る巨大圧電膜の創製        |       |
|        |                   |                  |       |
|        | 同上                |                  |       |



## 研究報告書

「遷移金属酸化物歪界面を利用したフォノンドラッグ熱電能の制御」

研究タイプ:通常型 研究期間: 2016 年 12 月~2020 年 3 月 研究者: 片瀬 貴義

1. 研究のねらい

無毒で資源量が豊富な酸化物熱電変換材料は熱的・化学的に安定であり、メンテナンスフ リーの熱電変換素子への応用が期待されるが、カルコゲナイド等の実用材料と比べて、熱電 変換効率は未だ低いままである。熱電変換効率は無次元性能指数  $ZT(=S^2 \sigma T/\kappa)$ によって評 価され、物質の熱電能(S)・導電率( $\sigma$ )・熱伝導率( $\kappa$ )に依存し、大きな S、高い $\sigma$ 、低い $\kappa$ が要 求される。しかし良好な半導体では、キャリア密度を増やして $\sigma$ を高くすると S が小さくなる「ト レードオフの相関」があるために、通常の酸化物熱電材料では高い Sと大きな $\sigma$ を両立させる のは難しく、大きく性能を上げられない課題を抱えている。

本研究では、熱電材料が根本的に抱えるトレードオフの相関に縛られず、酸化物の熱電性 能を向上させる方法として"フォノンドラッグ熱電能"に着目した。一般に熱電能は、温度差に 従って発現する電子拡散熱電能とフォノンドラッグ熱電能の和で表される。電子拡散熱電能は 物質の状態密度とフェルミエネルギーで決まる、いわば物質固有値であるが、フォノンドラッグ 熱電能は、電子と格子振動の相互作用によって発現し、電子拡散熱電能に付加的に寄与す ることができる。従って、フォノンドラッグ熱電能を最大限に利用すれば、トレードオフの相関に 縛られず、酸化物の熱電性能を向上させる可能性があるが、フォノンドラッグ熱電能はごく限 られた材料でしか報告例が無く、極低温でしか発現しない現象であるとされてきた。フォノンド ラッグ熱電能を効果的に制御し、最大限に引き出して利用する方法を開発することは、将来の 酸化物熱電変換材料の探索・応用にとって極めて重要であると考える。

本研究では、遷移金属酸化物のフォノンドラッグ熱電能を制御すること、及び、フォノンドラッ グ効果による熱電性能向上を実証することに挑戦した。フォノンドラッグ熱電能は、C. Herring

らによって  $S_g = (m^* v_s l_\lambda)/(\tau_e eT)$  で定式化されており、電子の有効質量 / 緩和時間 (= 1/キャリア移動度)と、フォノンの群速度 × 平均自由行程に依存する。そこで、通常のバンド伝導体と比べて、キャリア有効質量の大きい強電子相関金属の LaNiO<sub>3</sub> を選択し、エピタキシャル薄膜を用いた格子歪制御(フォノン状態の制御)と②極薄膜化(強相関電子状態の制御)の 2 つのアプローチによって、フォノンドラッグ熱電能の制御を試みた。電子・フォノン状態の観点からフォノンドラッグ熱電能発現の起源を明らかにするとともに、熱電特性の向上を検討した。





## 2. 研究成果

(1)概要

・LaNiO<sub>3</sub> 薄膜に引張歪(+3.4%)から圧縮歪(-2.5%)を導入することで、室温の導電率と熱電能の両方が増加し、トレードオフの相関を破って、出力因子を 10<sup>3</sup>倍(バルク単結晶と比較しても約 10 倍)増加させることに成功した。

実験と計算を併用することで下記を明らかにした。

=> 圧縮歪でキャリア濃度は増加するが、移動度(ェ。・m\*)は殆ど変化しない

=> 通常の半導体理論ではトレードオフの相関を破る現象を説明できない(圧縮歪でキャリア 濃度が増加し、熱電能は減少する)

=> 圧縮歪の導入によって、大きなフォノンドラッグ熱電能が誘起される

=> 圧縮歪でウムクラップ散乱が抑制され、室温でも平均自由行程の長いフォノンが残存する 以上のことから、格子歪によって、遷移金属酸化物のフォノンドラッグ熱電能を大きく制御でき ることを示し、平均自由行程の長いフォノンがフォノンドラッグ熱電能を増加させることで、トレ ードオフの相関を破って熱電特性を向上できる可能性を見出した。

・LaNiO<sub>3</sub>薄膜を極薄化することで、フォノンドラッグ熱電能が約5倍増加する現象を見出した。 => 膜厚を50nmから1nmまで変化させると、LaNiO<sub>3</sub>薄膜の抵抗率は金属的な温度依存性から絶縁体の温度依存性に変化する

=> 極薄化によって、キャリア濃度は殆ど変化しないが、移動度が大きく減少する

以上のことから、遷移金属酸化物における電子相関の制御によって、フォノンドラッグ熱電能 を増強できる可能性を示した。



(2)詳細

研究テーマ 1「エピタキシャル歪によるフォノンドラッグ熱電能の制御」

LaNiO<sub>3</sub>エピタキシャル薄膜(膜厚は 25nm)はKrF エキシマレーザーを用いたパルスレーザー 堆積法(PLD, 基板温度 700°C, 成膜時の酸素圧は 25Pa)により作製した。面内格子不整合 性(Δ*a/a*)が-4.0%から+3.4%の各種ペロブスカイト単結晶基板(YAIO<sub>3</sub>(110)、LaAIO<sub>3</sub>(110)、 LSAT(001)、NdGaO<sub>3</sub>(001)、SrTiO<sub>3</sub>(001)、DyScO<sub>3</sub>(110)、GdScO<sub>3</sub>(110))上に LaNiO<sub>3</sub> 薄膜をエピ タキシャル成長させ、格子歪と熱電特性の相関を評価した。

まず、高分解能X線回折による結晶構造評価を行っ たところ、 $\Delta a/a$  が±3%以上の格子不整合 YAIO<sub>3</sub>・ GdScO<sub>3</sub>基板上の LaNiO<sub>3</sub>薄膜は、格子緩和したバルク 成長をしており、一方、 $\Delta a/a$  が±3%以下の LaAIO<sub>3</sub>・ LSAT・NdGaO<sub>3</sub>・SrTiO<sub>3</sub>・DyScO<sub>3</sub> 基板上では、基板にロ ックされたコヒーレント成長をしていることが分かった。 面直と面内の格子定数比(c/a)を算出したところ、c/a= 1.025(LaAIO<sub>3</sub>)の面内圧縮歪から 0.966(DyScO<sub>3</sub>)の 面内引張歪まで制御できたことが分かった。

LaNiO<sub>3</sub>薄膜の c/a 比に対する、室温の導電率( $\sigma$ )と 熱電能(S)を図1に示す。c/a比の増加に伴って、 $\sigma$ が 1×10<sup>3</sup>Scm<sup>-1</sup>から4×10<sup>4</sup>Scm<sup>-1</sup>に増加すると同時に、|S/も 7 $\mu$ VK<sup>-1</sup>から21 $\mu$ VK<sup>-1</sup>まで増加した。このことから、歪 を印加した LaNiO<sub>3</sub> 薄膜ではトレードオフの相関を破っ て $\sigma$ と Sの両方が増加することを見出した。薄膜の出力 因子(PF)を算出したところ、引張歪から圧縮歪によっ て、0.05 $\mu$ Wcm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>から18 $\mu$ Wcm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>に約10<sup>3</sup>倍増加す ることが分かった。これはバルク単結晶(PF =2 $\mu$ Wcm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>)と比較しても約10倍大きく、実用材料であ る Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>の15-40  $\mu$ W cm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>と比較しても、同程度の 出力因子が得られている。

ホール効果測定と磁気抵抗測定からキャリア濃度と 移動度の算出を行い、第一原理計算(NIMS・只野央将 博士との共同研究)によって得られた各歪下での安定

構造・電子状態との比較を行った。まず、引張歪から圧縮歪の印加によって、移動度は殆ど 変化しないが、キャリア濃度が増加することが分かった。第一原理計算から、圧縮歪下では 酸素のホール面が下がってフェルミ準位を横切ることから、伝導を担う Ni3d の eg軌道に電子 ドープされることで、キャリア濃度が増加したと考えられる。次に、ボルツマン輸送方程式によ って、σ、S、PF の計算を行ったところ、圧縮歪によってσが上がると S は小さくなり、通常の 半導体理論ではトレードオフの相関を破る現象を説明できないことが分かった。



図 1: 室温での LaNiO<sub>3</sub>薄膜の *c/a*比に 対する導電率(の)、熱電能(S)、出力 因子(*PF*)。



次に引張歪から圧縮歪まで制御したLaNiO3薄 膜の抵抗率( $\rho$ )と S の温度変化を測定した(図 2)。全ての薄膜の p は、室温から 10K まで金属 的な温度依存性を示すのに対して、Sは100K以 上の高温領域で温度に対して線形に減少する 金属的な温度依存性を示すが、低温域ではフォ ノンドラッグ効果による Sの増加が見られた。引 張歪では、25K 付近で僅かな正のフォノンドラッ グ熱電能のピークが見られ、圧縮歪では、負の フォノンドラッグ熱電能のピークが見られており、 圧縮歪の導入によって大きなフォノンドラッグ熱 電能が誘起されることが分かった。低温での PF を算出したところ、特に低温側では最大で 86µW cm<sup>-1</sup>K<sup>-2</sup>に到達する巨大なPFが得られており、フ ォノンドラッグ効果によって、PF が大きく増大す ることが分かった。

歪によって変化するLaNiO₃薄膜のフォノンドラ ッグ効果の起源を解明するために、フォノンドラ

ッグ熱電能( $S_g = (m^* v_s l_\lambda)/(\tau_e eT)$ , C. Herring, Phys. Rev. 96, 1163 (1954).)に寄与するキャリア の有効質量  $m^* \cdot 緩和時間 \tau_e$ 、フォノンの群速度  $\kappa \cdot 緩和時間 \tau_\lambda \cdot 平均自由行程 人の評価を行っ$ た。まず、光学伝導度測定(筑波大学・藤岡淳先生との共同研究)から、ドルーデモデルによって



図 2: LaNiO<sub>3</sub> 薄膜の *c/a* 比に対する抵抗率 (*p*)、熱電能(*S*)、出力因子(*PF*)の温度変化。

有効電子数とたの算出を行った。有効電子数は圧縮歪によって増加し、ホール効果・磁気抵抗測定の結果と整合した。たは歪に対して殆ど変化がなく、m\*(=qte/µ)は歪によって殆ど変化しないと言える。フォノン輸送特性を評価するためには熱伝導率測定が必要であるが、薄膜も基板も酸化物であり、熱伝導率が殆ど同じであるため、薄膜試料の熱伝導率を正確に評価するのが難しい。そこで、非調和性を考慮したフォノン計算から いとれを算出した。温度 25Kにおいては、歪(c/a 比)に対して、いは殆ど変化しないが、低周波数フォノンのたが圧縮歪によって大きく増加することが分かった。この結果、圧縮歪によってウムクラップ散乱が抑制され、んが増加することが分かった。今後、詳細な計算による議論が必要であるが、圧縮歪下における低温でのフォノンドラッグ熱電能の増大は、んの増加が起源であると考えられる。次に室温での計算も行ったところ、引張歪下では、んが極めて短いフォノンしか存在しないが、圧縮 歪下では、んの長いフォノンが室温でも残存することが分かった。このことから、室温でもフォノンドラッグ熱電能に寄与し、S を増加させることで、トレードオフの相関を破って、室温の熱電特性を向上できたと考えている。



### 研究テーマ 2「低次元化によるフォノンドラッグ熱電能の制御」

LaNiO3は、極薄化によって金属からモット絶縁体に転移することが知られており(P. C. King et al., Nat. Nanotechnol. 9, 443 (2014).)、強相関電子の電子状態を制御することができる。そ こで、テーマ1と同様な薄膜作製法を適用し、極薄化による電子の局在化とフォノンドラッグ熱

電能の相関を調べた。大きな負のフォノンドラッグ 熱電能が見られた、LaAlO<sub>3</sub> ( $\Delta a/a = -1.3\%$ )基板 上の LaNiO<sub>3</sub>薄膜において、熱電特性の膜厚依存 性を評価した(図 3)。膜厚を 50nm から 1nm まで 変化させたところ、LaNiO<sub>3</sub>薄膜の $\rho$ は、金属的な 温度依存性から絶縁体の温度依存性に変化する ことが確認できた。室温のSは、膜厚に寄らず殆 ど変化しないが、フォノンドラッグ熱電能のピーク 値は、50nm から 1nm へと膜厚の減少に伴って大 きく増加することが分かった。直線的な温度変化 を示す電子拡散熱電能を考慮し、フォノンドラッグ 熱電能を算出したところ、6 $\mu$ VK<sup>-1</sup> から 28 $\mu$ VK<sup>-1</sup> へ 約 5 倍増加することが分かった。

ホール効果と磁気抵 抗測定により、キャリア 濃度と移動度の算出を 行ったところ、歪依存性 とは真逆で、膜厚の減少 に伴って、移動度は減少 するー方で、キャリア濃 度は殆ど変化しないこと が分かった。図4に、各 膜厚の磁気抵抗の磁場 体存性を示すが、膜厚



図 3: LaNiO<sub>3</sub> 薄膜の膜厚に対するする抵抗率 (ρ)と熱電能(S)の温度変化。



図 4: 25nm から 3nm 厚の LaNiO3薄膜の磁気抵抗の膜厚依存性。

の減少に伴って、正の磁気抵抗が抑制され、5nm以下では、低温で負の磁気抵抗が見られて いる。金属からモット絶縁体に転移するまでにキャリアの局在性(*m*\*の増大)が増して、移動 度が減少したと考えられる。このことから、極薄化に伴う移動度の減少がフォノンドラッグ熱電 能の増大に大きく影響していると考えられる。

興味深い点は、これまでフォノンドラッグ熱電能が報告されてきた高純度半導体の Si 等で は、熱電能ピークより高温側では 1/Tに比例して急激に減少するが、LaNiO<sub>3</sub>極薄膜で見られ たフォノンドラッグ熱電能の大きな裾は、これまでに見られた例が無く、遷移金属酸化物の強 相関電子とフォノンの相互作用を反映したものであると期待され、今後、強相関電子とフォノ ンドラッグ熱電能の相関を明らかにする必要がある。

3. 今後の展開

圧縮歪を導入した LaNiO<sub>3</sub> において、室温での低周波数フォノンとフォノンドラッグ熱電能の



相関を理論的に解析することで、室温フォノンドラッグ効果の理解を深めていく。また、極薄膜の m\*を実験的に評価するために、LaNiO<sub>3</sub>/LaAlO<sub>3</sub>人工超格子を作製し、光学伝導度測定を進めると共に、強相関電子とフォノンドラッグ熱電能の相関も調べていく予定である。更に、圧縮 歪を導入した LaNiO<sub>3</sub>薄膜を用いた熱電素子を試作し、室温での熱電性能向上を実験的に示していく予定である。これにより、フォノンドラッグ熱電能の制御方法を確立し、更に高性能な酸化物熱電変換材料の設計指針を確立していく。

- 4. 自己評価
  - ・研究目的の達成状況

当初の計画通り、格子歪と極薄膜化によるフォノンドラッグ熱電能の制御に成功した。フォノ ンドラッグ熱電能の制御を実証したのは初めての例であるだけでなく、室温でトレードオフの 相関を破って、熱電特性向上を見出せたことは大きな成果であると考えている。室温フォノン ドラッグ効果については理論的な解析がまだ不十分な段階であり、深く考察を進めて行くと共 に、デバイス作製による熱発電効率の向上も今後の研究課題として継続していく。

研究の進め方(研究実施体制及び研究費執行状況)

最初の1,2年次は薄膜試料作製・評価装置の購入・立ち上げを行いつつ、自ら実験・評価を 行って、本研究課題の鍵となる結果を得ることができた。3年次からは、さきがけ領域内での 共同研究、及び、理論計算の共同研究を開始したことにより、より深い分析・考察をすること ができた。3年次からは修士課程学生1名、4年次からは学部学生1名が加わり、更に研究 を加速して進めることができた。

・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)

フォノンドラッグ熱電能は極低温でしか発現しない現象として認識されていたが、室温フォノ ンドラッグ効果によって熱電性能を向上させる可能性を示すことができた。酸化物は光学フォ ノンの分散が大きいことが特徴であり、内包する軽い酸素に由来した群速度の大きいフォノン が比較的高い温度まで存在するので、フォノンドラッグ効果を発現するのに適した材料系であ ると考える。今後、遷移金属酸化物の熱電性能向上に向けて、新たな材料設計・探索に繋が ると期待している。

領域会議や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. <u>Takayoshi Katase</u> and Hiromichi Ohta, "Surface charge accumulation and electrochemical protonation of transition metal oxides using water-infiltrated nanoporous glass",



Semicond. Sci. Technol. 34, 123001 (2019).

2. <u>Takayoshi Katase</u> and Hiromichi Ohta, "Oxide-based optical, electrical, and magnetic properties switching devices with water-incorporated gate insulator", Jpn. J. Appl. Phys. 58, 090501 (2019).

3. <u>Takayoshi Katase</u> and Hiromichi Ohta, "Transition-metal-oxide based functional thin-film device using leakage-free electrolyte", J. Ceram. Soc. Jpn. 125, 608-615 (2017).

(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

・樋口雄飛、<u>片瀬貴義</u>ら, "熱起電力と導電率のトレードオフの関係を破る酸化物熱電材料 LaNiO<sub>3</sub>の高出力特性", 第 67 回応用物理学会春季学術講演会、上智大学、東京, 2020 年 3月 12-15 日.

・<u>片瀬貴義</u>ら、"トレードオフの相関を破る酸化物熱電材料の高出力特性"、応用物理学会 新領域、第10回強的秩序とその操作に関わる研究グループ研究会、東京、2020年1月11 日.

• <u>T. Katase</u>, "Unusually large power-factor enhancement by breaking thermoelectric trade-off relation in transition metal oxide", Materials Research Meeting 2019, Yokohama, Japan, Dec. 10–14, 2019.

•<u>T. Katase</u> et al., "Enhanced thermoelectric power-factors by strain control in strongly correlated lanthanum titanate", Materials Research Meeting 2019, Yokohama, Japan, Dec. 10–14, 2019.

・<u>片瀬貴義</u>ら、"引張歪から圧縮歪まで制御したLaNiO₃薄膜の構造とフォノンドラッグ熱電特性"、日本セラミックス協会 第 39 回電子材料研究討論会、ウィンク愛知、名古屋、2019 年 11 月 28-29 日.

## 受賞

•The Ceramics Society of Japan, 58th Symposium of Basic Science of Ceramics, World Young Fellow Meeting 2020, Presentation Award

・第 71 回 日本セラミックス協会賞 進歩賞

·東京工業大学 挑戦的研究賞·末松特別賞

### 著作物

Toshio Kamiya, Hidenori Hiramatsu, Keisuke Ide, <u>Takayoshi Katase</u> and Hideo Hosono: Exotic Crystal Structures and Electronic Structures in Novel Structured Inorganic Materials; Chapter 6, Novel Structured Metallic and Inorganic Materials, ed. by Yuichi Setsuhara, Toshio Kamiya, and Shin-ichi Yamaura (Springer Nature Singapore Pte Ltd.), 107–120, (2019).



## 研究報告書

「多層ディラック磁性体における新奇熱磁気発電現象の開拓」 研究タイプ:通常型 研究期間: 2016 年 10 月~2020 年 3 月

研究者: 酒井 英明

1. 研究のねらい

熱磁気効果は、磁場または自らの磁化により、熱勾配と垂 直方向に熱起電力が発生する現象であり、ネルンスト効果や スピンゼーベック効果が挙げられる。通常の金属の熱磁気効 果は、熱勾配と平行に発生するゼーベック効果に比べると1-2 桁以上小さい起電力のため、ほとんど注目されてこなかった。 しかし、熱勾配と直交する熱起電力は、大面積化が容易であ り、環境発電における微小な熱流でも効率的に電気へ変換で きるため、発電モジュール実装において大きなメリットがある。 そこで本研究では、巨大ネルンスト起電力に不可欠な高移動 度と、ゼロ磁場駆動に不可欠な磁気秩序の両者を併せ持つ、 多層ディラック電子系磁性体 AMnX2(A: アルカリ土類、希土類

金属、X: Bi, Sb)の新規開拓を目的とする。申請者らは、本物

質系の基本物質である EuMnBi2の合成に近年成功し(図1参



図 1: EuMnBi<sub>2</sub>の結晶・磁気構 造。中央の Bi 正方格子がデ ィラック電子状態を担う。

照)、Bi 正方格子上のディラック電子と、Eu<sup>2+</sup>(スピン=7/2)とMn<sup>2+</sup>(スピン=5/2)からなる絶縁層 の磁気秩序が、強相関状態を形成していることを見出した。さらに、高移動度のキャリアを反 映して、9 テスラの磁場で 10 μV/K(50 K)以上のゼーベック効果に匹敵するネルンスト効果を 観測しており、優れた熱磁気発電も期待できる系である。

本研究では、まず EuMnBi<sub>2</sub>を出発点にブロック層を化学修飾することで、物性パラメータを 系統的に制御したディラック電子系を創製し、巨大ネルンスト効果のキャリア濃度やバンド構 造、磁気構造に対する依存性を明らかにすることを目指した。得られた基礎データから、ネル ンスト起電力の巨大化や性能向上に向けた設計指針を提示することを目標とした。

さらに、ゼロ磁場での異常ネルンスト起電力の観測を目指し、自発磁化を有するディラック 電子系(弱)強磁性体の開拓を進めた。絶縁層内の磁性元素の部分置換により、(弱)強磁性 を安定化させ、巨大な異常ネルンスト効果による熱磁気発電を実証することを目標とした。

またディラック電子層が積層した特異な結晶構造を利用し、層間方向に熱勾配を印加した際に、面内方向に発生する新しい熱磁気効果についても探索した。このような配置では、ディ ラック電子とスピン流が結合した新奇物理現象も期待できるため、革新的な熱磁気発電技術 を提案することも目指した。



2. 研究成果

(1)概要

本研究では多層ディラック電子系磁性体 AMnX2を新規開拓し、巨大な熱磁気効果や熱電効 果による発電現象の学理構築と性能実証を目的とした。この結果、以下のような主要な成果が 得られた。

(A)多層ディラック電子系において、幅広いキャリア濃度制御法を確立し、熱磁気・熱電発電 性能が最適化できることを実証した(図 2)。また磁気秩序がディラック電子と結合する微視的メ カニズムを解明した(図 3)。

(B)自発磁化を有する多層ディラック電子系磁性体を新規開拓し、特異なスピン・バレー状態と巨大な異常熱磁気効果を発見した(図 4)。

以上の成果では、多層ディラック電子系の優れた熱磁気効果を実証するだけでなく、それを 可能とする微視的な電子・格子構造も解明することに成功している。これより得られた知見や 学理は、本物質系に限らず様々なトポロジカル磁性体の物質設計に資すると期待できる。

(2)詳細

以下、上記項目ごとに成果を具体的に説明する。

(A-1)基本物質 EuMnBi2におけるキャリア濃度制御を利用したネルンスト・ゼーベック起電力 の最適化

ネルンスト・ゼーベック起電力はキャリア濃度に敏感であるため、まずは基本物質である EuMnBi<sub>2</sub>においてその制御法を確立し、起電力の最適化を目指した。図2にEu<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>MnBi<sub>2</sub>の ネルンスト・ゼーベック起電力の温度依存性のキャリア濃度に対する変化を示す。Gdドープ量 (x)が増加すると、電子ドープによりフェルミエネルギーがディラック点に近づく(図2上部の挿 入図)。最も特徴的な振る舞いは、ゼーベック起電力とネルンスト起電力のキャリア濃度依存性



図 2: Eu<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>MnBi<sub>2</sub>単結晶の(a) ゼーベック起電力 S(0 T)、(b)ネルンスト起電力 N(9 T) の温度依存性 のキャリア濃度に対する変化。x の増加に従い、フェルミエネルギーはディラック点に近づく(上部 の挿入図)。



が大きく異なる点である。ゼーベック起電力は、母物質に Gd を 0.5%置換し p 型キャリアを減ら すことで増加するが、さらに多くの Gd で置換すると減少に転じる。このような振る舞いは、第一 原理計算の結果と定性的によく一致する。

一方、ネルンスト起電力は、Gd 置換に対し単調に増加し続け、x=0.01 の最高値は母物質の 約5倍に達する。半古典理論(モットの式)では、ネルンスト起電力のピーク値は µ/E<sub>F</sub>(µ:移動 度、E<sub>F</sub>:フェルミエネルギー)で表されるが、通常の放物線バンドの系では、E<sub>F</sub> が小さくなりバン ド端に近づくと移動度µが落ちるため、ネルンスト起電力の大きな増大は見込めない。しかし、 本研究対象のディラック電子系ではバンド端でもµが落ちず、x=0.01 まで上昇し続けるため、図 2(b)のような大幅な増大に至ったと考えられる。このようにネルンスト起電力には、ディラック的 バンド特有の増大効果があることを実験的に初めて明らかにした[論文準備中]。ただし、最も ディラック点に近づいたと予想される x=0.06 では、ネルンスト起電力は減少する。この原因とし ては、Bi の強いスピン軌道相互作用により生じたディラック点での小さなギャップにより、µが落 ちてしまった可能性が高い。Sb の部分置換などによりスピン軌道相互作用を弱体化させること で、ディラック点近傍でさらに大きなネルンスト起電力も期待できる。

<u>(A-2)基本物質 EuMnBi2</u>における磁気秩序と強く結合したディラック電子の微視的状態の解 明

上記のようなキャリア濃度制御に加え、本物質系では磁気秩序を利用したバンド制御も可能 である。実際、本物質の電気抵抗率やネルンスト・ゼーベック効果は、Eu 層の反強磁性状態に 強く依存する実験結果が得られている。しかし、磁気秩序の変化がディラック電子バンドにどの ような影響を与えるかについては未解明であった。特に、異常ネルンスト効果にはディラック電 子バンドのスピン分裂度合いが重要となるため、各反強磁性相においてランダウ準位の微細 構造を解析し、スピン分裂を定量的に評価した。この結果、ディラック電子の有効質量は反強 磁性相に大きく依存しないが、g因子は大きく変化している(50%以上)ことを発見した。この起源

を明らかにするために、第一原理計算を行った 結果、Eu スピンがフロップした状態では、*c* 軸方 向に正味の磁化が発現するため、ゼーマンエネ ルギーに加え、Eu 局在スピンとの交換エネルギ ーが付加され、実効的に *g* 因子がくりこみを受け ることがわかった(図 3)。このように、実験と理論 の両面からディラック電子バンドが Eu 局在スピン と強相関状態にあることを実証した(論文 [1],[3])。特に、強相関効果によりスピン分裂幅が 増大していることがわかり、強磁性を実現できた 暁には大きな異常ネルンスト効果が期待できる。



(B)自発磁化を有する極性ディラック磁性体BaMnX2におけるスピン・バレー結合状態の解明と 巨大異常熱磁気効果の観測





図 4: 自発磁化を有する極性ディラック磁性体 BaMnX<sub>2</sub>。正方晶がわずかに歪み直方晶となり、面内方 向に極性をもつ(左)。Sb や Bi の強いスピン軌道相互作用の結果、正方格子のスピン縮退したディラ ック電子とは大きく異なる、スピン・バレー結合したディラック電子が実現する(中央)。この特異 な電子状態は輸送現象に顕著に現れ、スピン偏極したバルク半整数量子ホール効果を示す(右)。

自発磁化によるゼロ磁場での熱磁気発電を実証することを目的に、(弱)強磁性体の新規開 拓を進めた。まずは、反強磁性秩序した Mn スピンが面内にわずかに傾くことにより自発磁化を 有することが知られていた BaMnX<sub>2</sub> に着目した。しかし、BaMnX<sub>2</sub> の自発磁化は 10<sup>-4</sup>~10<sup>-3</sup> μ<sub>B</sub>/Mn と非常に小さく、その起源も不明であった。そこで、詳細な結晶構造解析を行った結果、 正方晶がわずかに直方晶に歪み、面内方向に極性を持つ従来にない結晶構造を有することを 見出した(図 4 左)。さらに光電子分光測定と第一原理計算の結果、空間反転対称性の破れと スピン軌道相互作用の協奏により、バレーごとに異なるスピン偏極を示すディラック電子バンド がゼロ磁場で実現していることがわかった(図 4 中央)。さらにバルク量子ホール効果において も、このようなスピン・バレー結合を反映した量子化が観測された(論文[4])。

以上で明らかとなったゼロ磁場でのスピン偏極状態では、わずかな自発磁化でも異常熱磁 気効果が期待できる。実際、層間方向に熱流を印加し面内方向(自発磁化の方向)に磁場を印 加する配置でネルンスト効果を測定したところ、ゼロ磁場近傍で急激に立ち上がる異常ネルン スト効果に酷似した振る舞いを観測した。詳細な温度変化を調べたところ、75 Kから 200 K 程 度の広い温度領域で 5~8 μV/K の大きな異常ネルンスト起電力の観測に成功した。

また BaMnX<sub>2</sub>系に加え、EuMnBi<sub>2</sub>の Eu 層の強磁性化にも取り組んだ。その結果、ブロック層 の元素置換によりわずかな自発磁化を有する物質を合成し、ゼロ磁場でのネルンスト起電力 を実証した。ただし、元素置換した結晶ではフェルミエネルギーがディラック点から離れている ため、今後はキャリア制御も併せて行うことで、起電力の巨大化が見込める。

3. 今後の展開

本研究の成果から、多層ディラック電子系では、磁性ブロック層の元素置換によるキャリア 濃度やバンド構造の制御に加え、格子歪みによる(バレー依存)スピン偏極の実現が可能で あることが明らかとなった。特に後者の特異なディラック電子状態は、室温・ゼロ磁場で実現し ており、バンドのスピン分裂のエネルギーも十分大きいため、室温かそれ以上の温度領域でも 優れた異常熱磁気効果を示す可能性がある。ただし、実用化物質を目指す観点からは、ゼロ 磁場での起電力を安定化させる必要があるため、磁性ブロック層の自発磁化またはそのヒス テリシスの増大や、磁気転移温度(現在 285 K)の上昇を目指した物質開発が今後重要となる。



これらの設計指針としては、EuMnBi2 系(弱)強磁性物質の開発で得られた知見が活かせると 期待している。また、スピン・バレー・磁性・量子位相がカップルした特異な電子状態を利用す ることで、本研究で見出した異常熱磁気効果に加え、様々な非従来型の電気・熱輸送現象の 開拓も見込める。

4. 自己評価

ブロック層を利用したディラック電子の状態制御と熱磁気・熱電効果の最適化を実証できた 点は目標どおりであった。系統的にパラメータを調整し、ディラック電子系材料の熱電・熱磁気 材料としてのポテンシャルを実験的に解明した成果であり、今後の材料開発の基本指針とし て波及効果が予想される。一方、ディラック電子系強磁性体の創製では、弱強磁性体の合成 に留まっており、様々な合成を試みたものの、完全な強磁性体の実現には至らなかった。しか し研究終盤で、ディラック電子の巨大なスピン分裂を強磁性ではなく、スピン軌道相互作用に より実現できることを見出した。この結果、弱強磁性体でも巨大な異常熱磁気効果を発見でき た点は、予定以上の成果であった。特に本物質では、スピン・バレー自由度を利用した従来に ないトポロジカル輸送現象が観測できると予想され、幅広い分野から注目が集まると期待して いる。

研究体制や予算執行について、ほぼ当初の計画通りに進めることができた。これに加え、 CRESTとの合同領域会議において、李チームの理論グループと熱電・熱磁気効果について詳 しく議論ができた結果、共同研究を遂行できた。これにより、ディラック電子系に関する成果 (論文[1],[4])だけでなく、関連物質の熱電性能向上とそのメカニズム解明に関する成果(論文 [2]、プレスリリース)を発表できた点は、予定以上の進展であったといえる。

### 5. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1. H. Masuda, H. Sakai\*(責任著者), M. Tokunaga, M. Ochi, H. Takahashi, K. Akiba, A. Miyake, K. Kuroki, Y. Tokura, and S. Ishiwata, "Impact of antiferromagnetic order on Landau-level splitting of quasi-two-dimensional Dirac fermions in EuMnBi<sub>2</sub>", Phys. Rev. B (Rapid Communication) **98**, 161108(R) (2018).

2. T. Nishimura, H. Sakai<sup>\*</sup>(責任著者), H. Mori, K. Akiba, H. Usui, M. Ochi, K. Kuroki, A. Miyake, M. Tokunaga, Y. Uwatoko, K. Katayama, H. Murakawa, and N. Hanasaki, "Large Enhancement of Thermoelectric Efficiency Due to a Pressure-Induced Lifshitz Transition in SnSe", Phys. Rev. Lett. **122**, 226601 (2019).

3. M. Kondo, H. Sakai<sup>\*</sup>(責任著者), M. Komada, H. Murakawa, N, Hanasaki, "Angular dependence of interlayer magnetoresistance for antiferromagnetic Dirac semimetal *A*MnBi<sub>2</sub> (*A*=Sr, Eu)", JPS Conf. Proc, **30**, 011016 (2020).

4. H. Sakai\*(責任著者), H. Fujimura, S, Sakuragi, M. Ochi, R. Kurihara, A. Miyake, M. Tokunaga, T. Kojima, D. Hashizume, T. Muro, K. Kuroda, T. Kondo, T. Kida, M. Hagiwara, K. Kuroki, M. Kondo, K. Tsuruda, H. Murakawa, and N. Hanasaki, "Bulk quantum Hall effect of spin-valley-coupled Dirac fermions in a polar antiferromagnet BaMnSb<sub>2</sub>", Phys. Rev. B



(Rapid Communication) 101, 081104(R) (2020).

5. H. Masuda<sup>\*</sup>, H. Sakai<sup>\*</sup>(責任著者), H. Takahashi, Y. Yamasaki, A. Nakao, T. Moyoshi, H. Nakao, Y. Murakami, T. Arima, and S. Ishiwata<sup>\*</sup>, "Field-induced spin reorientation in an antiferromagnetic Dirac material EuMnBi<sub>2</sub> revealed by neutron and resonant x-ray diffraction", Phys. Rev. B **101**, 174411 (2020)..

### (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] H. Sakai, "Dirac fermion transport coupled with magnetic order in a layered antiferromagnet EuMnBi<sub>2</sub>", Max-Planck Institute CPfS seminar 2017 (招待講演)

[2] H. Sakai et al., "Spin-split Landau levels of quasi 2D Dirac fermions dependent on antiferromagnetic order in EuMnBi<sub>2</sub>", 9th Joint European Magnetic Symposia (JEMS) Conference 2018(口頭発表)

[3] H. Sakai, "Bulk quantum Hall effect of massless Dirac fermions in BaMnSb<sub>2</sub>", Workshop on Spin-Orbit Interaction and G-factor (SOIG2019)(招待講演)

[4] H. Sakai, "Correlated quantum transport in layered Dirac antiferromagnets", Cond Mat Seminars (University of St Andrews, 2019) (招待講演)

[5] H. Sakai et al., "Bulk Half-integer Quantum Hall Effect in Dirac Antiferromagnet BaMnSb<sub>2</sub>", International conference on strongly correlated electron systems (SCES2019)(口頭講演)
[6] 酒井英明, "強磁場を用いたディラック電子系磁性体の強相関量子輸送現象の解明",
第 15 回強磁場フォーラム総会(受賞講演)

[受賞]

[1] 大阪大学賞「新奇伝導現象を示すディラック・ワイル電子系強相関物質の研究」(2018 年 11月)

[2] 第1回強磁場フォーラム フロンティア奨励賞「強磁場を用いたディラック電子系磁性体の 強相関量子輸送現象の解明」(2019 年 11 月)

[著作物]

[1] 酒井英明, "ディラック電子の流れを制御できる新磁性体", パリティ(丸善出版) **31**, No. 11, 30-33 (2016).

[2] 酒井英明, "磁石の中のスピン秩序を利用したディラック電子の制御", パリティ(丸善出版) **32**, No. 01, 30-32 (2017).

[3] 酒井英明, "圧力による電子バレー制御を利用した熱電性能の向上次世代熱電材料セレン化スズの高性能化を例として", クリーンエネルギー(日本工業出版) 28, No. 11, 20-24 (2019).

[4] 酒井英明, "新奇伝導現象を示すディラック・ワイル電子系強相関物質の開発", 生産と技



術(生産技術振興協会) 72, No. 1, 91-93 (2020).

[プレスリリース]

[1]「室温で 2 倍以上に!圧力による電子バレーの制御により熱電性能の向上に成功」 (2019年6月7日)を実施。日経産業新聞(5面、2019年6月20日),科学新聞(1面、2019 年6月21日)に記事掲載。



## 研究報告書

「柔構造制御に基づく機能性圧電ポリマーの創製」

研究タイプ:通常型 研究期間: 2016 年 12 月~2020 年 3 月 研究者: 中嶋 宇史

1. 研究のねらい

電気-カ学的エネルギーの相互変換を実現する圧電材料は、その優れたエネルギー変換能と 幅広い材料体系を有し、振動発電素子、センサ、アクチュエーターとして数多くの応用がなされて いる。ポリフッ化ビニリデン PVDF に代表される圧電性ポリマー材料は、柔軟性、成形加工性、透 明性、軽量性、環境調和性に特長があり、その新しい応用展開に期待が集まっている。特に、数 兆個ものセンサが結ぶ IoT 社会の実現に向けて、様々なデバイスならびに製造方法の形態に最 適化された新たな圧電材料群の創出が求められている。本研究ではこの要求に応えるため、世 界に先駆けて、以下の3 つの圧電ポリマー材料をサイエンスドリブンに実現することを研究目的 とする。

・ウェアラブルエネルギーハーベスティング技術に資する『超柔軟性圧電ポリマー』の実現 ・プリンタブルエネルギーハーベスティング技術に資する『自己分極型圧電ポリマー』の実現 ・低コスト・大面積化に資する『非フッ素系圧電ポリマー』の実現



2. 研究成果



た圧電性を有するフィルムを実現することができた(図1)。圧電特性として電気エネルギーへの変換効率の指標となる電気機械結合係数が10%を超え、均一性に優れたフィルムが得られているため、振動発電デバイスへの応用が期待される。また、フッ化ビニリデン系材料の薄膜において、電界印加による分極処理を用いずに、熱処理のみで分極を形成する諸条件を見出すことができた。本手法は、電界を用いないため圧電膜が絶縁破壊等なくプリンタブルに形成できる技術として活用できると考えている(図2)。さらに柔軟性材料であるシアン化ビニリデン系圧電膜の構造についても詳細な検討を進め、非晶性である本材料の微構造が大きな圧電特性発現の鍵を握っていることを明らかにした。

(2)詳細

研究テーマ A「超柔軟性圧電ポリマーの開発」

非晶性を示す VDCN/VAc 共重合体に関して、その圧電性の起源について明らかにすること で柔軟性の高い圧電ポリマーの設計指針を得ることを目的とした研究を進めてきた。これま で、圧電応答顕微鏡観察の結果から、局所的には完全な非晶質ではなく、小さな秩序構造が あることが明らかになった。図3に溶液キャスト法で作製したシアン化ビニリデン/酢酸ビニ ル(VDCN/VAc)共重合体フィルムの AFM 表面像、圧電応答顕微鏡像(PFM 強度像)、硬さ 像の観察結果を示す。図の上下の違いは、観察場所の異なる結果によるものである。本 測定によって、VDCN/VAc は 20~50 nm 程度の微小グレインから構成され、さらにこの微 小グレイン中に 10 nm 以下の微細な圧電活性領域が存在することが明らかになった。以上 の結果は、VDCN/VAc において、リラクサー強誘電体に見られるような、極微小な極性ナ ノ領域によって圧電性が発現していることの証左であると考えられる。さらに硬さ像と PFM 強度像との比較から、圧電応答が大きな箇所は





柔らかく、逆に小さな箇所は硬いことが明らかになった。硬さ像の違いは VDCN/VAc の結 晶性を反映しており、非晶部の存在が圧電性発現に重要な役割を果たしていることが本 結果から推測されている。以上の結果は、代表的な振動発電材料である PVDF 系高分子 の圧電機構とは全く異なるものであると考えられる。

### \_研究テーマ B「自己分極型圧電ポリマーの開発」

熱処理のみで圧電性ポリマーの分 極を一方向に誘起する研究に関して は、代表的な強誘電性ポリマーである VDF/TrFE 共重合体を用いて実験を 進めた。190℃で融解させた後、90~ 160°Cの温度域で 300min の等温結晶 化を行うことで、その分極形成がどの ように変化するかについて詳細に調査 した。図4に示すように、160℃と高い 温度で熱処理を行うことで、最も高い 圧電性を誘起できることが明らかとな った。この時に自発分極の向きは、熱 処理温度によらず試料下部から上部 方向になることも明らかとなった。融解 後からの結晶形成過程を AFM によっ てその場観察すると、より高温側では



図3 各温度で等温結晶化した VDF/TrFE 膜の 局所圧電応答計測(中央部が電圧印加部分)

分子鎖が基板平行方向になると推測される針状結晶(エッジオンラメラ結晶の集合体)が形成 されており、この分子鎖の配向性の違いが自己分極形成後の圧電性の違いに影響を及ぼして いると推測される。一方向に分極が形成される駆動力については、基板と結晶界面の相互作 用について検討を重ねる必要があるが、運動性の高い融解状態から、降温過程で分極が自己 組織的に形成されるという事実は PVDF 系強誘電性ポリマーにおいては普遍的な現象である と言え、インクジェット法といったプリンタブル成膜技術を本技術に活用することで、塗布のみに よって圧電性が発現可能な技術を確立することができた。

### <u>研究テーマ C「非フッ素系圧電ポリマーの開発」</u>

圧電性ナイロンフィルムの実用化展開を目的とし、フィルムの大面積化および特性向上のた めの諸条件の確立を進めた。これまで溶液をシャーレ等に入れて乾燥させる溶液キャスト法を ドクターブレード法に変更し、最大 A4 サイズの膜を短時間で得られることを確認した(図4)。さ らに、膜の乾燥条件、熱処理条件、延伸条件の最適条件を調査し、圧電性が発現するる結晶 を優先的に結晶化させることに成功するとともに、その強誘電性を評価した(図5)。このときの 残留分極値は 50 mC/m<sup>2</sup>であり、PVDFフィルム 60 mC/m<sup>2</sup>とほぼ同程度となった。さらに、圧電 共鳴法を用いて、ナイロン膜の誘電率、弾性率、圧電率に関する評価を行った。その結果をま とめたものが、表1である。まずエネルギー変換能を示す電気機械結合係数 k は一般的な PVDF を超える結果となっており、応用上有用な結果が得られている。





図4 作製したナイロン膜 (いずれも 10mm 角程度)

弾性率 c が大きく柔らかな材料とは 言えないが、一定の歪に対する発電 量 U は U(J) ~ k<sup>2</sup>c で表されるため、 例えば 1%の歪を仮定すると 1.35 mJ と PVDF をはるかに凌ぐ出力が得ら れることが明らかになった。また、あ くまで材料コストのみの考慮である が、出力を材料コストで割った際の 性能指標を比較すると、高分子系圧 電材料中最も優れた特性となること



図5 D-Eヒステリシス曲線の熱処 理温度依存性

表1 ナイロン膜の圧電特性比較

| サンフ <sup>°</sup> ル<br>10mm × 10mm × 50µm | k<br>[-] | c<br>[GPa] | 発電(mJ)<br>@1% | 出力<br>比較 | J/\$<br>比較 |
|--|----------|------------|---------------|----------|------------|
| 高配向PVDF                                  | 0.2      | 3.0        | 0.75          | 4.2      | 4.2        |
| 商用PVDF                                   | 0.12     | 2.0        | 0.18          | 1        | 1          |
| 高配向VDF/TrFE                              | 0.3      | 10         | 5.6           | 31       | 6.3        |
| 未延伸VDF/TrFE                              | 0.23     | 2.3        | 0.76          | 4.2      | 0.85       |
| ナイロン                                     | 0.14     | 11         | 1.35          | 7.5      | 10         |

が明らかになった。実際には、弾性率が大きいので大きな応力を印加する機構や、成膜プロセスまでも含めたコスト試算、さらには圧電性の経時変化等についても検討していく必要があるが、弾性率 c が大きいことからも優れた結晶性、配向性を有していることは間違いなく、本材料が振動発電材料として優れた可能性を秘めていると結論づけた。

3. 今後の展開

今後は、実用化につながる基礎・応用両面の研究を加速させていきたいと考えている。ナイロ ン系材料はフッ素を含まず、使い捨ても可能な低コストな振動発電素子が実現できる可能性を 有している。これについては、材料のみならず電極やパッケージ、配線なども含めた素子全体の 低コスト化を検討していく必要がある。使いすて可能ということで、医療用途や温湿度や振動環 境が過酷なインフラ応用への展開を検討していきたい。シアン化ビニリデン系材料に関しても、 その大きな振動発電能の発現機構をもとに、より最適な材料設計を実行していくフェーズに取り 組んでいきたいと考えている。また、自己分極現象に関しても、より普遍的な材料において適用 可能な原理を見出していくことによって、新しい展開を見出していきたいと考えている。

振動発電素子自体の発電能はいまだ mW 以下であり、蓄電素子との差別化が難しいところで はあるが、本研究でも見出している機械学習を併用することで、スパースなセンサ信号でも有意 な情報を抽出可能な新しいエッジデバイスの創出にも挑戦していきたいと考えている。



### 4. 自己評価

当初掲げた3つの研究課題については、それぞれ学術的な未解決の課題は残すものの、 企業連携に繋がる実用的成果が得られ、当初の計画以上に発展性が見られたと考えている。 研究実施体制及び研究費執行状況も、当初の計画通り進めることが出来たとともに、企業提 携研究費用や研究加速予算を適宜申請し、集中すべき課題に対して効果的な研究展開を推 し進めることができたと考えている。成果発表のために参加した CEATEC2019 での講演は講 演会場が満席、成果展示ブースでは 3500 名を超える参加者を向かい入れることが出来、社 会的関心を誘起するができたと考えている。また、領域内研究者と新たな連携を開始できる きっかけになったとともに、SciFos 活動等を中心とした企業連携を高密度に推し進めることも できた。さきがけ研究にて得られた成果を社会実装に活用するフェーズに移行するための環 境準備も同時に整えることができ、今後の進展に注力していきたいと考えている。

### 5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文) 発表

1. N. Takahashi, N. Sakiyama, T. Yamamoto, S. Kishi, Y. Hashizume, <u>T. Nakajima</u>, T. Yamamoto, M. Hasegawa, T. Ito, T. Kawahara, "An Evaluation of Wooden House Health Monitoring System using PVDF Piezoelectric Sensor with 3-layer Neural Network and Inverted Binary-Data Augmentation", *PROCEEDINGS of IEEE 17th World Symposium on Applied Machine Intelligence and Informatics* **2019**, 135-140.

2. S. Fukuda, Y. Hashizume, <u>T. Nakajima</u>, S. Okamura, "Composition dependence of energy storage properties of antiferroelectric (Pb,Y)(Sn,Zr)O<sub>3</sub> thin film capacitors", *Jpn J. Appl. Phys.* **2018**, 57, 11UF08–1 $\sim$ 5.

3. Y. Kamata, T. Sekiguchi, <u>T. Nakajima</u>, T. Sasaki, Y. D.-Hyun, D. Tanaka, S. Shoji, "Analysis of vinylidene fluoride-trifluoroethylene copolymer film for nonpolarized energy harvester", *Jpn J. Appl. Phys.* **2017**, 56, 070301-1~3.

4. Y. Kamata, D. H. Yoon, T. Sasaki, Y. Nozaki, S. Yamaura, T. Sekiguchi, <u>T. Nakajima</u>, and S. Shoji, "Stacked piezoelectric energy harvesting device by printing process", *Micro Nano Lett.*, 2016, 11, 650–653.

5. Y. Nakagawa, Y. Hashizume, T. Nakajima, A. Gruverman, and S. Okamura, "Domain switching kinetics in vinylidene fluoride/tetrafluoroethylene copolymer thin films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, **2016**, 55, 10TA12-1~5.

### (2)特許出願

研究期間累積件数:10件(公開前の出願件名については件数のみ記載)

1.

発明者:山田秀祐、<u>中嶋宇史</u>、橋爪洋一郎、岡村総一郎
 発明の名称:位置検出装置、モデル学習装置、位置検出システム、及びプログラム
 出願
 人:学校法人東京理科大学



出 願 日: 2018/11/12 出 願 番 号: 特願 2018-085731

2.

発明者:<u>中嶋宇史</u> 発明の名称:無線センサ装置及び状態推定システム 出願人:学校法人東京理科大学 出願日:2018/6/19 出願番号:特願2018-125320

3.

発明者: <u>中嶋宇史</u>、山本貴博、福山秀敏、橋爪洋一郎
 発明の名称: 熱電物性測定装置及び熱電物性測定方法
 出願人: 学校法人東京理科大学
 出願日: 2017/7/24
 出願番号: 特願2017-142754

4.

発明者:川江健、徳田規夫、松本翼、馬場一気、柄谷涼太、<u>中嶋宇史</u>
発明の名称:MFS型の電界効果トランジスタ
出願人:国立大学法人金沢大学
出願日:2017/3/17
出願番号:特願2017-052989

5.

発明者:山本貴博、<u>中嶋宇史</u>、阿武宏明、小鍋哲
発明の名称:半導体材料、導電性層にキャリアを生じさせる方法、熱電変換素子、及びス イッチング素子
出願人:学校法人東京理科大学
出願日:2016/10/14
出願番号:特願PCT/JP2016/080628

(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)

1. (受賞)第65回応用物理学会春季学術講演会 Poster Award、2018 年3月「圧電素子を 用いた建物の損傷検出における機械学習の活用」岸 朔矢、岸 映裕、橋爪 洋一郎、<u>中嶋</u> <u>宇史</u>、山本 貴博、河原 尊之、長谷川 幹雄、伊藤 拓海、崔 彰訓、岡村 総一郎

2. (招待講演) <u>T. Nakajima</u>, "Materials development of piezoelectric polymers for vibrational energy conversion", The 10th Japan and China Symposium on Ferroelectric Materials and Their Applications, 2018 年 9 月, 犬山国際観光センター

3. (招待講演) <u>T. Nakajima</u>, "Vibrational Energy Harvesting Based on Flexible Polymers<sup>"</sup>, IUMRS-ICEM2018, 2018 年 8 月, Daejeon convention center (Korea)

4. (著作物) 中嶋宇史、橋爪洋一郎、岡村総一郎「高性能フィルムの開発と応用「第 27 章 圧電性高分子材料を用いた振動発電エナジーハーベスト」、シーエムシー出版, 2016, pp.



287-294

5.(著作物)T. Nakajima, "Magnetostrictive Fe-Co Alloy Thin Film", Novel Structured Metallic and Inorganic Materials, Springer, 2019, pp.99-103



## 研究報告書

「バルク光起電力効果による光電変換プロセスの機構解明と高効率化に向けた新 材料開拓」

研究タイプ:通常型 研究期間: 2016 年 10 月~2020 年 3 月 研究者: 中村 優男

1. 研究のねらい

太陽電池に代表される光電変換素子では、まず物質に光を吸収させて電子正孔対を生成 し、次にこれを空間分離し整流することで外部に電流を取り出している。既存の光電変換素子 は、電子正孔対の空間分離に p-n 接合を用いている。p-n 接合では開放端電圧がバンドギャ ップで制限されるため、狭バンドギャップの半導体を用いた赤外光の光電変換では、電圧がボ トルネックとなり変換効率が落ちてしまう。一方、結晶構造の空間反転対称性が破れた物質で は、接合構造がなくても光照射によって外部バイアス無しに電流が発生することが知られてお り、バルク光起電力効果と呼ばれている。バルク光起電力効果では発生する開放端電圧はバ ンドギャップに制限されないため、特に赤外光領域で既存の光電変換素子を上まわる効率が 期待される。

近年バルク光起電力効果に関する理解が 進み、シフト電流と呼ばれる光電流がその起 源であることが明らかになった。シフト電流は 二次の非線形効果で発生する直流電流であ り、その応答関数は光学遷移に伴う波動関数 の量子力学的位相(ベリー位相)の変化に比 例する(図 1)。これは、シフト電流が波動関数 の量子干渉効果で生じる電流であることを意 味する。シフト電流は理論研究が先行し、実



験的な検証はこれまでなされていなかった。本研究のねらいは、シフト電流の特性を実験的に 検証しその学理を探求するともに、シフト電流を増大させるための物質設計指針を明らかにし、 環境発電素子としての応用可能性を明らかにすることである。

本研究ではまず、バルク単結晶を用いてシフト電流の本質に実験的に迫ることを目指す。 ベリー位相に駆動されるシフト電流が、電場に駆動される通常の光電流と比べてどのような異 なる特性を持つのか、特に両者のエネルギー散逸性の違いに焦点を当てて研究を行う。次に、 バルク光起電力効果の効率向上に向けた物質開拓を行う。シフト電流の増大に直結する物質 の特性を明らかにし、高効率シフト電流光電変換に資する物質の設計指針を示す。最後に、 大きなシフト電流発生能を持つ物質を薄膜化し、薄膜デバイス構造でのシフト電流光電変換 の動作実証を行う。電極の最適化やヘテロ接合化を行い、可視赤外光域での高い光電変換 特性を実証することで、革新的な光電変換素子の実現への可能性を探る。



2. 研究成果

(1)概要

研究は、A. シフト電流の学理の解明、B. 物質開拓、C. 薄膜化とデバイス動作実証の3つのテーマを平行して進めた。それぞれの研究テーマにおいて以下の成果が得られた。

<u>A-1. シフト電流の欠陥耐性の実証</u>

シフト電流を取り出す際の電極での損失を減らすための電極材料の特性を明らかにした。電 極を最適化することで、光キャリアの移動度が変化してもシフト電流は変化しないことが明確に なった。これはシフト電流の低エネルギー散逸性の一面を実証したことになる(研究成果リスト の 2, 3, 6)。

さらに、結晶中の格子欠陥量を広い範囲で変化させた試料でシフト電流を評価し、シフト電流 が欠陥量によらず常に一定値であることを明らかにした。また、分光手法によりシフト電流が表 面再結合にもほとんど影響されないことを明らかにした。この結果はシフト電流がバルク内部 および表面に対して高い堅牢性を持っていることを示しており、シフト電流の低エネルギー散逸 性のより強い証拠である。

<u>A-2 シフト電流の高速応答性の実証</u>

光学遷移と同時に実空間で電子の波束が変位して発生するシフト電流は、超高速の応答性 を持つことが期待される。そこで、超短パルスレーザーで試料を励起し、発生するシフト電流の ダイナミクスをテラヘルツ放射分光測定によって調べた。その結果、サブピコ秒のパルス幅の 励起光に対し、ほぼ同じ時間スケールでシフト電流が応答していることを明らかし、シフト電流 の超高速応答性を実証することができた(研究成果リストの4)。

B. シフト電流の巨大化に向けた物質探索

ベリー位相由来の分極成分が支配的である電子型の強誘電体は、同じくベリー位相の関与 するシフト電流も大きい可能性があると考え、代表的な電子型強誘電体である有機電荷移動 錯体の TTF-CA のシフト電流特性を調べた。その結果、既報物質中で最大のシフト電流発生 の性能指数を観測し、電子型強誘電性を持つ物質がシフト電流光電変換材料として有望であ ることを示した(研究成果リストの1)。

### C. 薄膜試料を用いたシフト電流光電変換のデバイス動作実証

シフト電流光電変換のデバイス動作実証に向けて、可視光応答性を持つヨウ化物強誘電体 SbSIの薄膜作製に取り組んだ。Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>とSbI<sub>3</sub>の化合物を原料とする分子線エピタキシー法によ り、分極軸が基板面に垂直に配向した薄膜の作製に初めて成功した。また作製した薄膜が期 待通り強誘電性を示すことも確認した。(研究成果リストの 5)

(2)詳細

研究テーマA「シフト電流の基礎学理の解明」

波動関数のベリー位相に駆動されるシフト電流は、通常の電場に駆動される光電流とは異なる性質を持っていることが期待される。特に低エネルギー散逸性と高速応答性は、シフト電流が示す顕著でかつ応用上も重要な性質である。そこで、可視光に強い応答性を持ち、かつ強誘電性を示す代表的な物質であるヨウ化硫化アンチモン(SbSI)の単結晶試料を用いて、シフト電流の欠陥耐性とパルス光に対する高速応答性の実証を行った。



### A-1 シフト電流の欠陥耐性の実証

光電流を測定するためには、一般的に何らかの電極を通して試料にコンタクトを取る必要が あるが、試料と電極界面で散逸要因があるとシフト電流の非散逸性が隠れてしまう。そこでま ず、シフト電流の取出しに対する電極の影響を調べた。図 2(a)のように SbSI 単結晶の分極軸 に沿って電極を配置し、白色光照射で発生するシフト電流を観測した。図 2(b)に示すように、観 測されるシフト電流は電極材料によって大きく変化し、電極材料の仕事関数が深くなるにつれ て系統的に大きくなっていった。この結果は、図 1(b)挿入図に示す SbSI のバンドと電極のフェ ルミレベルのエネルギー位置関係より、p 型半導体である SbSI の多数キャリアと良好なコンタ クトが得られる仕事関数の深い電極を用いると効率的にシフト電流を取り出すことができること を示唆している。さらに上記の結果はシフト電流が多数キャリアによって駆動されていることを 示している。これは、一般的な p-n 接合における光電流が少数キャリア駆動であるのとは大きく 異なる。

最も大きなシフト電流が得られた Pt 電極試料における、光照射下での電流電圧(*I-V*)特性の 温度依存性を図 2(c)に示す。ゼロバイアスで有限の光電流が観測されており、これがシフト電 流である。シフト電流はほとんど温度によって変化していない。一方、*I-V*特性の傾きは電場印 加によって生じた光電流を示しており、こちらは低温に向かって急激に減少しており、この変化 は 4 桁にも及ぶ。光キャリア量と光キャリア寿命の温度依存性は小さいと考えられることから、 電場による光電流の温度変化は移動度の変化に起因する。それにもかかわらずシフト電流が 温度変化しないことは、シフト電流が移動度の影響を受けない電流であることを示している。一 方で開放端電圧は移動度に反比例して増加し、最低温では試料によっては数 100 V もの高い 電圧が観測されている。



図 2 (a) SbSI の結晶構造と光電流の測定配置の概念図。(b) 電極の仕事関数と観測されたシ フト電流の大きさの関係。挿入図は SbSI と電極のバンドのエネルギー位置関係。(c) Pt 電極の 場合の光照射下での電流電圧特性の温度依存性。

次にシフト電流に対する欠陥の影響を調べた。結晶中の格子欠陥は、キャリアの後方散乱や 再結合を誘起し、通常の電流にとってエネルギー散逸を増大させる要因である。一方、トポロ ジカルな起源を持つシフト電流は、そのような欠陥の影響を受けにくいとされるが、それを実験 的に示した例はなかった。

欠陥耐性の実証には、SbSIの単結晶試料が合成時のわずかな条件の違いによって暗伝導 度が数桁も変化することを利用した。温度依存性を解析した結果、この暗伝導はフェルミレベ



ル近傍にある欠陥準位間を通した Variable-range hopping(VRH)で生じており、その欠陥準位 密度が試料によって大きく異なることがわかった(図 3(a))。暗伝導度が系統的に異なる代表的 な6個の試料(A-F)を選びその暗伝導度とシフト電流の温度依存性を調べた。試料AとFの間 でVRHに寄与する欠陥準位密度は5桁も異なるにも関わらず、シフト電流は試料によらず一定 であった(図 3(a))。この結果は欠陥に対するシフト電流の高い堅牢性の明確な証拠である。

さらに、シフト電流に対する表面欠陥の影響を光電流作用分光法により調べた。試料表面で は、ダングリングボンドなどの影響を受け、電子は試料内部に比べてさらに強い散乱や再結合 を受ける。図 3(b)の上図は電場印加下で生じる光電流(光伝導)の作用スペクトル、下図は電場 を印加せずに測定した光電流すなわちシフト電流の作用スペクトルを示す。電場下でのスペク トルはバンド端付近でピークを持ち、高エネルギー側では吸収係数が増加しているにも関わら ず光電流のスペクトル強度は急激に減少し、3 eV ではほとんど消失してしまっている。高エネ ルギー側でスペクトル強度が消失する原因は、吸収係数が大きくなると表面付近でのみ光キャ リアが生成されるようになり、キャリアが強く表面散乱や再結合の影響を受けて伝導度が減少 するためである。一方、シフト電流のスペクトルはバンド端で急峻に立ち上がり、高エネルギー 側でもスペクトル強度がほとんど落ちていない。この結果は、シフト電流が表面欠陥の影響も 受けていないことを示している。以上より、シフト電流が試料内部及び表面のどちらの欠陥に対 しても強い耐性を持ちエネルギー散逸の少ないトポロジカルな電流であることを実証できた。



図 3 (a) SbSI の暗伝導度とシフト電流の温度依存性。暗伝導度は T<sup>1/4</sup> にスケールしており、 variable-range-hopping による伝導であることがわかる。(b) (上図) 外部バイアス印加下の光 電流(光伝導)と吸収係数のスペクトル。(下図) ゼロバイアスでの光電流(シフト電流)のスペクト ル。

### <u>A-2 シフト電流の高速応答性の実証</u>

シフト電流は光学遷移と同時に電子の波束が実空間変位して発生する光電流であるため、 光学遷移に近い時間スケールで電流応答が起こることが期待される。そこで、パルス光で SbSI の単結晶を励起し、発生するシフト電流の過渡応答をテラヘルツ放射分光測定によってシフト



電流の応答性を調べた。図 4(a)に示すように、パルス光が試料中にシフト電流を誘起すると、 荷電粒子の運動により電磁波が放射される。励起光としてパルス幅サブピコ秒の超短パルス レーザーを用いた場合テラヘルツ帯域の電磁波が発生し、この波形を解析することで電流のダ イナミクスを再現することができる。

図 4(b)は励起パルス光のエネルギーを変えた時のテラヘルツ放射の応答である。バンドギャップ(~2 eV)以上と以下で波形が変化していることがわかる。バンドギャップ以下でのテラヘル ツ放射の原因は、光の電場で分極が変化することで生じる光整流と呼ばれるもので、これは実 電流を発生しない。一方バンドギャップ以上のエネルギーで励起すると光整流とシフト電流の 両方から由来するテラヘルツ放射が起こる。これを因子解析してシフト電流由来の成分を抽出 し、装置関数を考慮して電流の応答に変換した。

図 4(c)は得られたシフト電流の過渡応答である。励起光のパルス幅 130 fs とほぼ同じパルス 幅のシフト電流が発生しており、シフト電流が超高速応答性を持つことが示されている。さらに 励起光と同時に発生する電流成分に加えて、遅れて逆向きに流れる成分や遅い緩和成分も観 測されている。これらは脱励起過程での放射再結合やフォノンによる散乱の効果が現れている と考えられる。



図 4 (a) THz 放射分光によるシフト電流のダイナミクス観測の概念図。(b) バンドギャップ以上 (2.1 eV)と以下(1.8 eV)で励起した場合の THz 放射の時間波形。(c) THz 放射の解析から得られ たシフト電流の過渡応答。

研究テーマB「シフト電流の巨大化に向けた物質探索」

シフト電流光電変換の実用応用に向けて、格段に大きなシフト電流発生能を持つ物質を開拓 する必要がある。しかし、どのような物質を選べばシフト電流が大きくなるのか明確な指針は存 在しなかった。そこで、以下のような考えのもとにターゲットとする物質を選定した。

結晶中の電気分極には、電荷を持ったイオンの変位によって生じるイオン分極と、電子分布 の非対称性によって生じる電子分極の2種類が存在する。現代的な観点では電子分極は占有 バンドのベリー位相で与えられる。一方、シフト電流の大きさは基底状態と励起状態のベリー 位相の差に比例する。したがって電子分極とシフト電流は一対一に対応するわけではないが、 基底状態のベリー位相が大きい物質では光励起による位相変化も大きくなるのではないかと 考えた。

そのような条件を満たす物質として、有機電荷移動錯体の tetrathiafulvalene-p-chloranil (TTF-CA)を選んだ。この物質は、図 5(a)に示すようにドナー分子の TTF とアクセプター分子の



CA が交互積層した構造を持ち、T<sub>c</sub> = 81 K 以下で自発分極が発生して強誘電性を示す。この 自発分極には 2 つの起源があり、一つはドナーアクセプター分子が変位して二量体を組むこと によって生じるイオン分極、もう一つは二量体化した分子間での電荷移動によって生じる電子 分極である。TTF-CA では電子分極の方が 10 倍以上大きいことがわかっており、代表的な電 子型の強誘電体とされている。

TTF-CA の単結晶を用いて光起電力効果を調べた。図 5(b)に示すように、Tc でゼロバイアスの光電流、すなわちシフト電流が急激に立ち上がるのが観測された。低温でシフト電流が消失してしまっているのは、TTF-CA ではまだ電極を最適化できていないためである。

図 5(c)は TTF-CA の光学伝導度スペクトルとシフト電流の作用スペクトルを示す。光学伝導 度は 0.5 eV に電荷移動励起子の形成によるピークを示し、このエネルギーが半導体における バンドギャップに相当する。シフト電流はこの直上の 0.6 eV から立ち上がり、中赤外から紫外に 至る広い帯域で電流発生が観測されている。この作用スペクトルから、グラス係数と呼ばれる シフト電流の非線形光学伝導度を吸収係数で割った値を求めた。グラス係数はシフト電流発生 の性能指数に相当する。図 5(d)に示すように、TTF-CA は既報物質で最大のグラス係数を持つ ことがわかった。以上から、電子型強誘電性を示す有機電荷移動錯体がシフト電流発生に適し た電子構造であることが実証された。また、有機電荷移動錯体は光学ギャップが中赤外域にあ ることから、赤外光による発電という点でも優れた物質であることが示された。



図 5 (a) TTF-CA の結晶構造。 (b) ゼロバイアス光電流(シフト電流)の温度依存性。(c) 上図 TTF-CA の光学伝導度スペクトル、下図 シフト電流スペクトル。(d) TTF-CA のグラス係数と他 の物質との比較。

研究テーマC「薄膜試料を用いたシフト電流光電変換のデバイス動作実証」

シフト電流光電変換のデバイス動作実証に向けて、可視光に対してシフト電流発生能を持つ 物質の薄膜化に取り組んだ。薄膜の利点は単なる大面積化や効率の評価といったことにとど まらず、将来的にヘテロ接合化による効率向上も期待できる。

対象とした物質は、バルク試料で既にシフト電流を観測している SbSI である。SbSI の薄膜作 製は、化学気相輸送法やスピンコート法による先行研究があるが、いずれも多結晶の薄膜し か得られていない。本研究では高品質の薄膜を作製するために、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>と SbI<sub>3</sub>の化合物をソー スとする分子線エピタキシー(MBE)法を用いた。Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>は通常の K セルでの蒸着が可能である が、SbI<sub>3</sub> は蒸気圧が非常に高いため通常の K セルでは安定したフラックス制御ができなかっ



た。そこで図 6(a)に示すようなバルブドセルを導入し、安定した Sbl<sub>3</sub>フラックスの供給を可能にした。 成膜プロセスはまず、Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>に対して Sbl<sub>3</sub>のフラックスを 10 倍以上大過剰で供給し、室温 でアモルファス膜を形成した。この膜を密閉容器に入れて 150°Cでアニールすることで結晶化した。薄膜を普通にアニールすると、結晶化過程でランダムに結晶化が起こり、薄膜の不均一性 や表面の凹凸が激しくなることがわかった。そこで、アニール前に原子層堆積法による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の 薄膜(膜厚 2 nm)で SbSI の表面をキャップすることで、アニール後も均一で平坦な薄膜を得た。

図 6(b)に作製した薄膜の X 線回折パターンを示す。SbSI (002)の明瞭な回折ピークが観測さ れており、その他のピークは見られないことから、分極軸である c 軸が基板面に垂直に揃った 配向膜の作製に成功していることがわかる。さらに吸収スペクトルから求めた薄膜のバンドギ ャップは間接が 1.9 eV, 直接は 2.1 eV であり、バルク結晶とほぼ同じ値を持つことを確認してい る。図 6(c)は強誘電転移温度以下で測定した圧電応答力顕微鏡(PFM)の結果である。電場に よる圧電応答の位相成分の 180 度変化および明瞭なヒステリシスの観測に加えて、電場によ る分極ドメインの書き込みにも成功しており、薄膜が強誘電状態になっていることが確認でき た。

現在バッファー層の導入などによる SbSI 薄膜の結晶性の更なる向上に取り組んでおり、結 晶性を高めた薄膜に透明電極を配置して基板面に垂直方向の光起電力測定を行い、シフト電 流光電変換のデバイス動作実証の準備を進めている。



図 6 (a) MBE 法による SbSI 薄膜作製の概念図。(b) Pt/Si(001)及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(001)基板上に作製し た SbSI 薄膜の X 線回折パターン。(c) Pt/Si 上の SbSI 薄膜の PFM 測定の結果。

### 3. 今後の展開

本研究では有機の電子型強誘電体の TTF-CA が高いシフト電流発生能を持つことを明ら かにした。しかし TTF-CA は強誘電転移温度が低温であるため、実用化に向けて今後より高 い転移温度を持つ物質を開拓していく。また、シフト電流の大きな物質の候補を絞り込むにプ ロセスで、第一原理計算や機械学習による支援も取り入れる。

デバイス動作実証に関しては、現在確立しつつある MBE 法による SbSI 薄膜の成膜技術を ヘテロ接合の作製に発展させる。本研究では SbS に研究対象を絞ったが、この物質はヨウ素 を別のハロゲンに置換することでバンドギャップやバンド位置を変えることができることが知ら れている。この特性を生かしてヘテロ接合を作製し、シフト電流を妨げる還流電流を減らし変 換効率の向上を図る。さらに近年、ペロブスカイト型ハライドにおいて新しい可視光応答型の 強誘電体が相次いで報告されており、現在取り組んでいるヨウ化物薄膜作製技術を生かして このような新物質の開拓にも取り組む。



さらに、本研究で実証したシフト電流の低散逸性や高速応答性は、環境発電素子のみなら ず光センサやイメージセンサにおいても強く要望される特性である。今後はより広い応用用途 を視野に入れたシフト電流の研究を展開していく。

4. 自己評価

バルク光起電力効果の学理の解明に関しては、その起源であるシフト電流の低散逸性や 高速応答性を明確に示すことができ、研究提案時の目標以上の成果が得られた。これらの 成果は、既存の光電変換方法に対するシフト電流光電変換の高い優位性を示しており、革 新的な光電変換素子の実現を期待させるものである。この点で、本研究成果は科学技術及 び社会・経済への大きな波及効果を持つと考えられる。また光電変換効率の向上に向けた 大きなシフト電流発生能を持つ物質の開拓に関しても、有機の電荷移動錯体において最高 の性能指数を観測し、今後の物質開発の指針を示すことができた点で研究目標はほぼ達成 できた。一方で、可視・赤外光に対する 1%以上の変換効率を薄膜デバイス構造で実現すると いう目標を掲げていたが、これは達成できなかった。その理由は、薄膜化の対象として SbSI を選んだが、ヨウ化物薄膜の MBE 成長がこれまでほとんど前例がなく、それに一から挑戦し たため成膜技術の確立に時間がかかってしまったためである。しかしながら、様々な問題を 解決して配向膜の作製に既に成功している。この過程で培った成膜技術はハライド薄膜にお ける光電子機能の研究に今後大きな発展をもたらすことが期待される。

5. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

- M. Nakamura, S. Horiuchi, F. Kagawa, N. Ogawa, T. Kurumaji, Y. Tokura, and M. Kawasaki, "Shift current photovoltaic effect in a ferroelectric charge-transfer complex", Nat. Commun. 8, 281 (2017).
- M. Nakamura, H. Hatada, Y. Kaneko, N. Ogawa, Y. Tokura, and M. Kawasaki, "Impact of electrodes on the extraction of shift current from a ferroelectric semiconductor SbSI", Appl. Phys. Lett. 113, 232901 (2018) (selected as a featured paper).
- 3. T. Morimoto, M. Nakamura, M. Kawasaki, and N. Nagaosa, "Current-voltage characteristic and shot noise of shift current photovoltaics", Phys. Rev. Lett. 121, 267401(2018).
- M. Sotome, M. Nakamura, J. Fujioka, M. Ogino, Y. Kaneko, T. Morimoto, Y. Zhang, M. Kawasaki, N. Nagaosa, Y. Tokura, and N. Ogawa, "Spectral dynamics of shift current in ferroelectric semiconductor SbSI" Proc. Natl. Acad. Sci. USA 116, 1929–1933 (2019).
- S. Inagaki, M. Nakamura, H. Hatada, R. Nishino, F. Kagawa, Y. Tokura, and M. Kawasaki, "Growth of visible-light-responsive ferroelectric SbSI thin films by molecular beam epitaxy" Appl. Phys. Lett. 116, 072902 (2020).
- M. Nakamura, H. Hatada, Y. Kaneko, N. Ogawa, M. Sotome, Y. Tokura, and M. Kawasaki, "Non-local photocurrent in a ferroelectric semiconductor SbSI under local photoexcitation" Appl. Phys. Lett. 116, 122902 (2020).



### (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:中村優男、川﨑雅司、十倉好紀、永長直人、森本高裕、金子良夫 発明の名称:光電変換素子、光センサ、発電装置、及び光電変換方法 出願人:理化学研究所

- 出 願 日: 2018/1/5
- 出 願 番 号: 特願 2018-000543
- (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. 中村優男, "強誘電半導体を使った新しいシフト電光電変換の基礎と応用"強的秩序 とその操作に関わる研究グループ主催第7回研究会,名古屋,2018年9月(招待講 演)
- 2. 中村優男, "有機電荷移動錯体におけるシフト電流光電変換"日本化学会 第 99 回 春季年会, 神戸, 2019 年 3 月 (招待講演).
- 3. Masao Nakamura, "Potentials of organic ferroelectrics in shift current photovoltaics" CEMS Topical Meeting on Organic Photoelectronics, Wako, 2019 年 6 月 (招待講演).
- 4. 中村優男, "強誘電半導体における低散逸で高速応答のシフト電流光電変換"応用物 理学会 秋季学術講演会, 札幌, 2019 年 9 月(招待講演).
- 5. Masao Nakamura, "Shift current: a new perspective on ferroelectric photovoltaics" Materials Research Meeting 2019 (MRM2019), Yokohama, 2019 年 12 月 (招待講演).

### 受賞

1. 理研梅峰賞 "強誘電体におけるシフト電流のトポロジカルな特性の実証" 2020 年 3 月

著作物

1. 小川直毅, 五月女真人, 中村優男, 森本高裕 "光起電力の新しい量子力学的描像 「シフト電流」"日本物理学会誌 75, 154 (2020)

### プレスリリース

1. "量子力学的な作用による光電変換を実証" 2017 年 8 月 21 日 RIKEN Research "Solar cells with a quantum shift" 2017 年 12 月 8 日



## 研究報告書

## 「超分子ドーピングを駆動力とする高性能ナノカーボン熱電膜の創製」 研究タイプ:通常型

研究期間: 2016年10月~2020年3月 研究者: 野々ロ 斐之

1. 研究のねらい

環境センシングから医療デバイス通信まで、幅広い情報集約・利用を可能とするビッグデー タ社会が到来しつつある。膨大な端末を利用するため、バッテリーのみならず太陽光発電を中 心とする環境発電が電源として想定される。一方、ポータブル機器や、暗所や極地などオンデ マンドな電池交換が困難な環境おける電源など、従来の環境発電技術ではカバーできない需 要を解決するため、熱電変換の利用が期待される。熱電発電は温度勾配に比例する起電力 に基づき、環境発電技術として有望である。

従来の熱電変換技術は無機系材料を中心に成功を収めているが、そのほとんどが高温(3 00℃以上)向けであり、また比較的比重の大きなセラミックス材料が主でることから、大規模 な工業排熱向けと位置づけられる。一方で、より低品位な200℃以下の排熱は全体の70% 程度を占めるが、その電力再生は一般的に極めて困難である。低温熱源からは輻射熱が期 待できないため、エクセルギー損失低減のためにモジュールの密着性、すなわち熱電材料の 柔軟性が要求される。現時点ではシーズ技術不在に伴う未開拓の分野も多く存在するが、環 境規制の強化を背景として現状比20%超の排出(燃費)削減を求められている自動車産業 や、センサー端末をはじめとするモバイル発電用途を鑑みると、材料の耐久性や環境負荷性 も考慮すべきである。上記の要請を同時に実現するために、軽量性、柔軟性、耐久性、低温 における高発電効率を包括的に満足させる新熱電材料群の開発が望まれる。

本提案研究では、ナノカーボン材料が新たな多機能・高性能熱電材料となりうることに着目 し、さまざまな階層の分子間相互作用を導入することで、ナノカーボン材料の熱電機能と安定 性を飛躍的に向上させる学理を構築することを目的とする。とくにナノカーボンは定義上、無機 物であるが、その取扱いは有機化学と極めて親和性が高い。擬2次元の広大なグラフェン表 面は物理吸着のみならず種々の化学吸着や官能基変換を可能とする。このことを踏まえ、本 研究ではソフトケミストリーに基づく超分子ドーピング法によるp/n型極性変換、欠陥エンジニ アリング、さらには用途に適した半導体カーボンナノチューブの分散技術などの基盤技術を創 出する。これら基盤技術を以って、超軽量、低環境負荷性の超分子熱電システムの飛躍的な 性能向上を実現する。



### 2. 研究成果

#### (1)概要

熱電技術は①正負キャリア制御、②高出力化を必要とする。それぞれの課題に対し、カー ボンナノチューブ薄膜にフォーカスを絞り、超分子ドーピングに基づく下記2点の研究項目の 新原理を実証するとともに、その学理を構築することを当初の目的とした。

① 研究テーマA 表面錯体形成に基づくn型 CNT の耐熱化

② 研究テーマB 有機塩を用いた電子構造制御と熱電応用

研究テーマAでは、各種のドーパントの検討や、電気化学ドーピングによる電解質イオンのス クリーニングにより、優れた安定性を示すn型カーボンナノチューブの設計指針を構築した (*Small* 2017, 13, 1603420 **扉絵に選出**; *Chem. Commun.*, 2017, 53, 10259 バックカバーに選 出; *J. Mater. Chem. A* 2018, 6, 21896 Emerging Investigators 2018 に選出)。研究テーマBで は、有機塩によるイオン間相互作用がドーピングに寄与することを示し、とくにp型ドーピング におけるカウンターアニオン依存性を明らかにした(*Small.* 2017, 13, 1700804 インサイドフロ ントカバーに選出)。以上の検討により、熱電パワーファクターを研究開始時よりも5倍程度、 増大させた。

### (2)詳細



図1. 安定なn型カーボンナノチューブの設計.

大気ならびに熱に対し安定なn型カーボンナノチューブ膜を作製するため、種々のカウンタ ーカチオンを設計した。研究開始当初から提唱するイオン間相互作用の効果を実証するた



め、種々のカウンターカチオン種を設計した(Small 2017, 13, 1603420; Chem. Commun., 53, 10259)。また、ドーピング効率や安定性を定量的に評価するため、電気化学ドーピングによる イオン種のスクリーニングを行った(主な研究成果リスト・論文4, J. Mater. Chem. A 2018, 6, 21896)。カーボンナノチューブ中の電荷はπ共役を通じて非局在化する。ドーピングにより注 入された電荷を安定化するためには、非局在化したカウンターイオンを導入すれば良いと考 えた。このことは硬い・軟らかい酸塩基(HSAB)則とも矛盾しない。今回の電気化学ドーピング では、電解質にカリウム塩を用いたときは、大気中でn型のカーボンナノチューブ膜を作製で きなかった。一方で、テトラメチルアンモニウム塩を電解質に用いたときにn型化に成功し、テ トラブチルアンモニウム塩、クラウンエーテル錯体塩、さらには環を拡張したベンゾクラウンエ ーテル塩の順にそのドーピング効率は改善した(図1)。このことはイオン間相互作用に基づく 作業仮説に矛盾しないと考えている。



研究テーマB 有機塩を用いた電子構造制御と熱電応用

図2. A カーボンナノチューブ/電解質コンポジットのイオン交換. B イオン交換前後のカー ボンナノチューブ膜のゼーベック係数とパワーファクター. C ゼーベック係数にみられる電解 質ドーパントのカウンターアニオン依存性.

研究開始当初にイオン液体添加によりカーボンナノチューブ膜の熱電特性が向上すること を見出した。さきがけ研究期間内に構築した薄膜の分光評価法により、イオン液体が制御性 の良いp型ドーパントとして働くことを明らかにした。また、イオン性ポリマーによりカーボンナノ チューブ回りにトリメチルアンモニウム塩を固定化し、熱電特性にみられるカウンターアニオン 依存性を検討したところ、カウンターアニオンのサイズや形状に強く依存することが明らかとな った(主な研究成果リスト・論文5、*Small.* 2017, 13, 1700804)。

熱電特性を改善する取り組みとして、ボロンドープカーボンナノチューブの合成制御ならび に分子ドーピング(主な研究成果リスト・論文3, ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019, 11, 7235-7241, フロントカバーに選出.), UV/オゾン照射による構造欠陥密度の制御とその効果 (主な研究成果リスト・論文1, J. Appl. Phys. 2019, 126, 135108.)などについて検討した。この



ほか、プロトタイプとして作製したフレキシブル熱電発電モジュールの発電性能を報告した(主な研究成果リスト・論文2, MRS Advances. 2019, 4, 147.)。

3. 今後の展開

得られた材料の安定性や発電出力に基づき、熱電発電素子の開発を進める。同時に、本プ ロジェクトではカーボンナノチューブの構造制御にも取り組んできた。この成果をもとに、未だ明 らかでないカーボンナノチューブの熱電特性にみられる構造物性相関を明らかにしていく。

4. 自己評価

研究期間内に、研究開始時に想定した課題をほぼ研究計画通りに解決した。イオン液体に よるカーボンナノチューブ膜の熱電効果の改善など、当初の研究構想では想定していなかった 結果もあったが、そのメカニズムを解明し、論文にまとめることが出来た(主な研究成果リスト・ 論文5, Small. 2017, 13, 1700804)。さきがけ研究の支援により、とくに評価技術が高度化し、よ り詳細な物性の解析ができるようになった。当初想定したキャリア密度の評価技術の一つが予 備検討により否定されたが、その代替案として導入した遠赤外分光法が本研究の推進に有効 に活用された。本プロジェクトならびに今後に期待される成果や取り組みは、有機熱電変換分 野の学術創成に大きく貢献していくと考えている。

- 5. 主な研究成果リスト
  - (1) 論文(原著論文) 発表
    - Y. Nonoguchi, A. Tani, T. Kitano, T. Kawai. Enhanced Thermoelectric Properties of Semiconducting Carbon Nanotube Films by UV/ozone Treatment. *Journal of Applied Physics*. 2019, 126, 135108.
    - M. Ishimaru, A. Kubo, T. Kawai, Y. Nonoguchi. A π-type Thermoelectric Generator Wrapped with Doped Single-walled Carbon Nanotube Sheets. *MRS Advances*. 2019, 4, 147-153.
    - W.-H. Chiang, Y. Iihara, W.-T. Li, C.-Y. Hsieh, S.-C. Lo, C. Goto, A. Tani, T. Kawai, Y. Nonoguchi. Enhanced Thermoelectric Properties of Boron-substituted Single-walled Carbon Nanotube Films. ACS Applied Materials & Interfaces. 2019, 11, 7235-7241, Front Cover に選出.
    - 4. Y. Nonoguchi, K. Kojiyama, T. Kawai. Electrochemical n-Type Doping of Carbon Nanotube Films by Using Supramolecular Electrolytes. *Journal of Materials Chemistry A*. 2018, 6, 21896-21900, **2018 Emerging Inverstigators に選出**.
    - M. Nakano, T. Nakashima, T. Kawai, Y. Nonoguchi. Synergistic Impacts of Electrolyte Adsorption on the Thermoelectric Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes. *Small.* 2017, 13, 1700804, Inside Front Cover に選出.



### (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. (**Invited**) Y. Nonoguchi, Tuning the Thermoelectric Properties of Carbon Nanotube Films by Molecular Doping. **233rd ECS Meeting**, Seattle, WA, May 14, 2018.
- (Invited) Y. Nonoguchi, Thermoelectric materials consisting of doped carbon nanotubes.
   2018 MRS Fall Meeting & Exhibit, Boston, MA, November 27, 2018.
- (Invited) Y. Nonoguchi, Thermoelectric Materials Made from Molecularly-doped Semiconducting Carbon Nanotube Networks. Materials Research Meeting 2019, Yokohama, December 13, 2019.

### 受賞等

- 4. Journal of Materials Chemistry A 2018 Emerging Investigators 選出
- 5. 第16回 日本熱電学会学術講演会 優秀講演賞 (2019)



## 研究報告書

### 「π拡張型ジチオラート金属錯体を用いた中性熱電材料の創製」

研究タイプ:通常型 研究期間: 2016 年 10 月~2020 年 3 月 研究者: 村田 理尚

1. 研究のねらい

次世代のエナジーハーベスト技術として、安価でフレキシブルな熱電変換デバイスの実現に 期待が高まり、有機合成化学ならびに有機機能化学の観点からの材料開発が重要な技術的 課題となっている。高性能な熱電変換素子を実現するには、性能指数 *ZT* = *S* σ*T* / κ (S: ゼ ーベック係数、σ: 電気伝導率、κ: 熱伝導率)が大きな値を示す物質が求められる。本研究 は、優れた熱電特性を示す新材料をボトムアップ合成により創り出し、再現性のある製膜プロ セスを併せて開発することにより、フレキシブル熱電素子の高性能 n 型材料を開発するための 指針を示すことを狙いとして進めたものである。

有機材料ならびに有機金属錯体材料は一般に熱伝導率  $\kappa$ が低いため、本研究では、高い 電気伝導率  $\sigma$ を示すことが知られる  $\pi$  共役ジチオラート錯体に関心をもった。4つの硫黄原子 がニッケルなどの金属イオンに平面四配位で結合した構造をもつジチオラート錯体について、 その高い電気伝導率は 1980 年代から研究され、2000 年以降は TTF 骨格を用いることにより 分子性金属としての特性などが報告されてきた。一方、この金属錯体は強い凝集力により溶解 性が極めて乏しく、柔軟性・成形性にも欠け、デバイスへの応用はほぼ未開拓となってきた。例 外的に、市販の試薬から一段階で合成できるエテンテトラチオラートを含む金属錯体が、有機 系材料としてはトップクラスの n 型熱電特性を示し、大気下での高い安定性も備えていることが Zhuらによって明らかにされた。n 型ドーパント材料を用いてつくられる n 型有機材料が多くの場 合において空気に不安定であることを考えると、相当に魅力的な物質である。本研究では、ジ チオラート錯体にチオフェン環などの  $\pi$  共役ユニットを導入できる汎用的かつ簡単なボトムアッ プ合成法の実証と、フレキシブル熱電変換素子に直結する溶液プロセスに基づく熱電膜の創 出にねらいを定め、熱電変換技術の高度化に向けた研究開発を行った。

### 2. 研究成果

### (1)概要

有機熱電デバイスに向けて現在までに報告されてきた n 型材料の多くは、不活性ガス雰 囲気下での製膜プロセスが必要となるなど、大気に対する安定性に課題を抱え、熱電性能 も PEDOT:PSS やカーボンナノチューブに代表される p 型材料と比較すると不十分な状況に ある。これに対して本研究は、4つの硫黄原子が1つのニッケル原子に結合した構造を含む 金属錯体について、n 型熱電材料に応用する上での課題を解決しようとしたものである。π 共役ユニットを含むジチオラート型ニッケル錯体は 1980 年代から導電性について報告がな されているが、2010 年代ごろから n 型熱電材料として面白い物性をもつことが明らかにされ てきた。この錯体材料は合成が容易であるものの、市販の化合物からの合成により得られ る物質には大きな制約があり、構造と物性の相関、あるいは材料の設計指針に関する研究



は未開拓である。さらに、固体中での強い凝集力を反映して、すべての有機溶剤に対して不 溶であるため、溶液プロセスによる製膜が困難という大きな課題も抱えている。

本研究では、A)多彩な構造を実現するための汎用的な合成手法の確立と熱電特性の評価、B)安価な大量生産を見据えた溶液プロセスによる新塗布法の開発について重点的に検討を進め、n型熱電材料の課題解決につながる知見を得ることができた。すなわち、ジチオラート型ニッケル錯体の  $\pi$  共役ユニットが熱電特性に大きなインパクトを及ぼすことを実証し、ゼーベック係数ならびに電気伝導率を改善するための設計指針を示した。さらに、溶液プロセスによる塗布法に関しても、ポリスチレンを用いたコアーシェル型微粒子を調整する手法による独自の塗布法を見出した。この手法により、ボールミルを利用する従来法(*PF* = 10  $\mu$ W m<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>)より高い性能(*PF* = 13  $\mu$ W m<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>)を示す熱電膜が調整でき、放射光を用いた GIWAXD 測定によって膜内部の配向に face-on 型の異方性があることを明らかにした。

(2)詳細



図2. 主鎖にベンゼン環あるいはビチオフェンユニットを導入したニッケル錯体から調整した 熱電膜の性能



π共役ニッケル錯体の多彩な構造を簡便に実現するために、パラジウム触媒を用いる前 駆体の合成について検討した。その結果、収率に改善の余地はあるものの、ベンゼン環や チオフェン環などを含むテトラチオール誘導体が短段階の合成経路によって単離できること がわかった(図1)。これらの前駆体は、4つの硫黄原子にシアノエチル基が結合した構造を もち、塩基の作用により脱保護が進行する。実際、塩化ニッケル(II)の存在下において NaOMeを作用させた後、空気酸化することにより、各種溶媒に全く不溶の黒色固体が得ら れた。元素分析の結果、窒素原子はほぼ観測されなかったことから、脱保護がほぼ完全に 進行したものと考えられる。Yee らが 2018年に報告したボールミルを用いるニッケル錯体の 機械的粉砕法を参考にして、合成したニッケル錯体から溶液プロセスによる製膜をガラス基 板上にて行うことができた。その熱電特性を評価した結果、興味深いことに、π共役ユニット の構造によって p型または n型特性を示すことが明らかとなった。また、ビチオフェンを含む ニッケル錯体の膜の表面には光沢が見られ、電気伝導率( $\sigma = 0.09$  S cm<sup>-1</sup>)は低下した のに対して、負に高いゼーベック係数( $S = -82 \mu V K^{-1}$ )が得られた。なお、電気伝導率は π共役ニッケル錯体の構造を最適化することにより大幅に向上( $\sigma > 10^2$  S cm<sup>-1</sup>、n型)す るという知見も得られた。

### 研究テーマB「導電性ニッケル錯体の溶液プロセスによる塗布法の開発」

 $\pi$  共役ジチオラート錯体は有機溶媒に対する溶解性が極めて低いため、溶液プロセスに よる塗布法を用いることが困難である。従って、上述の研究では、ボールミルにより機械的 に粉砕する既知の手法を用いた。不溶性のニッケル錯体を"化学的"に高分散状態にして塗 布することはできないだろうか。先に Armes らは、導電性ポリピロールで被覆されたポリスチ レン微粒子に関する調整法を示し、得られたコアーシェル型微粒子をペレットに成型すること により導電性 ( $\sigma = 1$  to 0.1 S cm<sup>-1</sup>)を示すことを報告している。この手法を参考にすること により、n 型熱電材料である  $\pi$  共役ニッケル錯体により被覆されたポリスチレン微粒子を調 整することができた(図3a,b)。



図3.(a) ポリスチレンを用いたコアーシェル型微粒子の作製に用いた導電性ニッケル錯体の構造、(b) コアーシェル型微粒子の SEM 画像、(c) 塗布条件を最適化した膜の SEM 画像、(d) フレキシブル基板上への塗布膜の形成。







まず、得られたコアーシェル型微粒子を含む懸濁液をそのままガラス基板上に塗布したと ころ、その導電性( $\sigma$  = 0.04 S cm<sup>-1</sup>)はかなり低い結果となった(図3b)。これは微粒子間 における相互作用が不十分であることが要因と考えられたため、種々の製膜条件を検討し た結果、塗布に利用する溶媒やアニール温度を最適化することにより、高い導電性( $\sigma$  > 50 S cm<sup>-1</sup>)を達成できることがわかった(図3c)。また、この手法によりフレキシブル基板上 にも、性能をそれほど損なうことなく塗布膜を調整できることを確認した(図3d)。パワーファ クター*PF*値を比較すると、ボールミルを用いる手法(*PF* = 10  $\mu$ W m<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>)よりコアーシェ ル型微粒子を用いて製膜した方がやや高い熱電性能(*PF* = 13  $\mu$ W m<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>)よりコアーシェ ル型微粒子を用いて製膜した方がやや高い熱電性能(*PF* = 0.4  $\mu$ W m<sup>-1</sup> K<sup>-2</sup>)は大幅に 低下した。このことから、コアーシェル型微粒子を用いる塗布法では、溶媒と温度の効果に より、微粒子表面の導電性ニッケル錯体がわずかに溶解するなどの理由により、緻密な膜 が形成されたものと推察している。放射光を用いた GIWAXD 測定の結果、 $\pi$  共役ニッケル錯 体は基板に対して face-on 配向をとっていることが示唆された。熱電測定は ZEM-3 (アドバ ンス理工製)を用いて面内方向で行ったものであるが、 $\pi$ スタック構造に異方性のあること が示唆された。

### 3. 今後の展開

本研究においては、導電性ニッケル錯体の物性-相関を解明すべく、合理的で簡単な合成ル ートを確立することにより、数種類のπ共役ニッケル錯体の熱電特性を評価した。とくに、縮環し たチエノチオフェン骨格の導入が、高い電気伝導率を実現する設計指針になることを見出した。真 に優れた n型材料の開発における大きな進展であり、今後はこの設計指針に基づいて、金属の 種類や新構造をさらに探索するとともに、機械的粉砕に頼らない塗布法を進化させる。これにより、 フレキシブル熱電変換デバイスの実用化に大きく貢献するとともに、ペロブスカイト太陽電池など 他のフレキシブルデバイスへの展開も図りたい。



### 4. 自己評価

本研究は最高性能の有機熱電材料を開発することを目標としつつ、学術的な課題を要素ご とに解決すべく研究を進めてきた。採択後、すぐに大学を異動したため、研究補助員1名を雇 用させていただき、研究実施体制をできる限り早期に整えられるように努めた。熱電性能評価 装置などの高価な装置を保有することができ、また、合成化学を実施する環境も十分に整備 することができ、支障なく研究を進めることができた。一方で、製膜法の確立が当初の予想以 上に大きな課題であることに気づき、その検討に時間を要したため、熱電性能に関する研究 成果の発信が予定通りに進められなかった点が大きな反省点である。しかしながら、本研究を 通じてここまでに蓄えてきた n 型熱電材料の設計指針ならびに製膜法に関する知見は、独自 性および科学技術の進展という観点から明らかに意義深いものである。塗布可能で大気安定 な n 型材料の発展は、熱電モジュールの研究において、これまでにない新潮流をもたらすこと ができると考えている。

### 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文) 発表

- Murata M., Kaji S., Nishimura H., Wakamiya A., Murata Y., Efficient Synthesis of One- and Two-Dimensional Multimetallic Gold-Bis(dithiolene) Complexes. Eur. J. Inorg. Chem. 2016 3228-3232.
- Tsukao M., Hashikawa Y., Toyama N., Muraoka M., Murata M., Sasamori T., Wakamiya A., Murata Y., Propeller-Shaped Aluminum Complexes with an Azaperylene Core in the Ligands. Inorganics 2019, 7 (9), 109.
- K. Ueda, Y. Yamada, T. Terao, K. Manabe, T. Hirai, Y. Asaumi, S. Fujii, S. Kawano, M. Muraoka, M. Murata, High-performance, air-stable, n-type thermoelectric films from a waterdispersed nickel-ethenetetrathiolate complex and ethylene glycol, 2020, submitted.
- 4. Murata M, Togo M, Mishima D, Harada A, Muraoka M, Benzo- and Thieno-Annulated Tetracenes: A One-Pot Synthesis via Cross-Dehydrogenative Annulation. **Org. Lett.** 2020, in press.

### (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

- 2017 年 7 月 第 52 回有機反応若手の会、磨洞温泉、特別講演 「次元性の制御された機能性 π 共役物質の合成研究」 <u>村田 理尚</u>
- 2017 年 8 月 IUMRS-ICAM2017, Kyoto University, 招待講演 Efficient Syntheses and Properties of Two- and Three-Dimensional π-Conjugated Molecules and Metal Complexes



Michihisa MURATA

- 2017 年 8 月 第37 回有機合成若手セミナー、同志社大学、依頼講演 「拡張 π 電子系の制御合成と熱電変換材料の創出」 <u>村田 理尚</u>
- 2018 年 9 月 第 67 回高分子討論会、北海道大学、依頼講演
   「フレキシブル熱電デバイスのための配位高分子の創製」
   村田 理尚
- 2019 年 8 月 炭素材料学会 次世代の会 講演会、大阪工業大学、依頼講演 "Design and Application of Carbon-Rich n-Type Semiconductors" <u>村田 理尚</u>
- 2019 年 12 月 "Solution-Processed n-Type Thermoelectric Films of π-Conjugated Nickel Complexes" MRM 2019 Satellite Symposium, International Symposium on Thermoelectric Energy Harvesting, 横浜商工会議所 <u>Michihisa Murata</u>

受賞

2017年12月 第30回有機合成化学協会研究企画賞(東ソー)



## 研究報告書

### 「分極反転構造の圧電トランス薄膜音響共振子による電波発電」

研究タイプ:通常型 研究期間: 2016 年 10 月~2020 年 3 月 研究者: 柳谷 隆彦

1. 研究のねらい

大量のパッシブセンサを用いて、あらゆるモノや家電製品がインターネットにつながる IoT 社会の到来が期待されている。一方、ここ十年で通信用周波数バンドの数は何倍にも増加し、環境の電磁波エネルギー密度は年々増加している。5G 規格の立ち上げや、人工密集地における新たな近距離無線通信の普及が予想されており、さらなるエネルギー密度の増大が見込まれる。本研究は、独自の結晶配向制御技術を用いてGHz帯の新しい圧電薄膜昇圧素子を開発し、電磁波発電用のアンテナ整流器へ応用を目指すものである。

アンテナ整流器内のダイオードの電波⇔直流電圧の変換効率は、微小なエネルギーの電波 に対しては電波の電圧が大きいほど増大する。そのため環境電磁波を十分に昇圧する必要が ある。また、地上デジタル放送やスマートフォン通信、無線 LAN 等が最も密集しかつ、エネルギ 一密度の高いUHF帯(300MHz~3GHz)からエネルギーを得なければならない。

そこで本研究では、現状GHz帯で最も圧電性と機械品質係数Q値が高いScAIN圧電薄膜を用いて、c 軸ジグザク傾斜積層構造を作製する。これにより地デジ帯で動作する昇圧素子を作製し、10 倍を超える開放電圧の増幅を目指した。

2. 研究成果

(1)概要

分極反転構造を持つ圧電薄膜の形成とアンテナ整流器(レクテナ)向けのトランス応用につい て提案した。地デジ帯を想定して、動作周波数は 500 MHz 付近になるように層厚を調整して いる。スパッタ源を自作し、斜入射スパッタ成長法を採用することにより、c 軸が傾斜しかつ高 配向性を保った ScAIN 薄膜の成長を実現した。さらに分極反転多層構造(12 層ジグザク傾斜 反転 ScAIN 薄膜)の形成に成功した。4 層時の k15<sup>'2</sup>の平均値は 11.3%と非常に良好である (横波の電気機械結合係数では、他機関と比べて最高値)。HBAR 構造(基板付き共振子構 造)の 4 層ジグザク傾斜反転 ScAIN 薄膜トランス共振子では、入出力開放電圧において 12 倍の増幅を実現し、等価回路モデルによるシミュレーション結果とも良い一致を示した。さら に、犠牲層エッチングを用いて FBAR 構造(基板除去構造)のトランスも実現し、比帯域幅を HBAR 構造に比べて 30 倍改善させた。また、1MHz付近の AM 帯を目指した昇圧素子も PZT 圧電セラミックス板を積層させて形成し、5 倍を超える増幅を得た。今後、この昇圧素子をアン テナ整流器に搭載することにより、高効率な微小電波—直流電圧の変換が期待できる。

(2)詳細

研究テーマ A「c 軸ジグザグ傾斜反転 ScAIN 薄膜を用いた地デジ帯の昇圧素子の実現」 一般的に電波から直流電圧への変換には、図1に示すようなアンテナと整流回路(レクチフ ァイア)を組み合わせたレクテナと呼ばれる素子が使われる。レクテナの変換効率は、ダイオ



ードにしきい電圧がかかる際に、最大となることが知られている。しかしながら、一般的な都会の電波環境においても電磁波強度は微弱であり、効率を引き出すことは難しい。そこで、電波の振幅を増幅するために Dickson charge pump などの昇圧回路が良く用いられる。しかし、昇圧回路には GHz 帯での効率低下やインピーダンス不整合、大型化の問題がある。

そこで、本研究では圧電薄膜音響共振子(FBAR)と圧電トランスの両方の機能・構造を組み合わせた新しい圧電トランス薄膜音響共振子について提案した(図 1)。この構造では、ある特定の周波数の超高周波をトランス機能により増幅できると考えられる。





図 1 新しい圧電トランス薄膜音響共振子 のレクテナ用昇圧回路への応用



本研究室では RF マグネトロンスパッタ法において、スパッタ粒子を基板に対して斜めに入 射させることで、c 軸が傾斜した ScAIN 薄膜を成長させる独自技術を保有している。本研究で は、各層成膜ごとに基板を 180° 回転させて傾斜角度がジグザクに反転した 12 層の ScAIN 薄 膜(ジグザグ構造)の成長を試みた。

まず、単層の c 軸傾斜 ScAIN を成長させ、擬似すべりモードの電気機械結合係数 k<sub>15</sub>'の c 軸傾斜角度依存性を測定した。その結果、Sc 濃度が上がるに従って k<sub>15</sub>'が高くなることを確 認した。k<sub>15</sub>'<sup>2</sup> は最大で 17%にも達し、これはすべりモードの圧電薄膜としては、最高の値であ る。図 2 に作製した c 軸ジグザク傾斜配向 ScAIN 薄膜の断面 SEM 画像を示す。狙いどおり 微結晶が 45° 程度傾斜し互いにジグザクに反転したジグザグ構造が形成されていることがわ かる。

次に基板を含む HBAR 構造のトランス共振子を作製した。0.5 mm 厚の石英ガラス基板の表面と裏面にそれぞれ 4 層と1 層の傾斜ジグザク反転 ScAIN 薄膜を成長させた。

図 3 と図 4 に 4 層構造の(0002)面極点図と断面 SEM 写真をそれぞれ示す。(SEM 写真で) 右に傾斜した偶数層由来の極および左に傾斜した奇数層由来の極がそれぞれ上下に観測さ れていることがわかる。偶数層の傾斜角度ばらつきの平均を示すピーク角度は *x* =45°、奇数 層は *x* =44° でほぼ目標どおりである。傾斜角度ばらつきを示すピーク半値幅は偶数と奇数層 でそれぞれ 9.1°、11°であった。X 線の吸収を考えるとあくまで下層部より上層部の配向性を反 映したデータではあるものの、全体の傾斜角度ばらつきは良い。

トランスの増幅特性の評価のためには、両面を同時にプロービングする必要がある。そこで基板両面を左右からRFプローブで挟む測定系を構築した。図5にネットワークアナライザを



用いて測定した S パラメータにより、計算した開放電圧の入出力電圧比を示す。500 MHz 付近の地デジ帯において 12 倍程度の良好な電圧増幅が得られていることがわかる。Mason の等価回路モデルによる理論値と比べても、遜色なく、特性も良く合っていることがわかる。図 6 に通過特性を示す。500 MHz 付近の動作周波数において、低損失な特性が得られており、図7 の等価回路モデル(青線)とも良い一致を示している。



図 3 c 軸ジグザク傾斜配向 ScAIN 薄膜 (4 層)の(0002)極点図







図 5 傾斜ジグザク反転トランスの入出力 電圧比(開放電圧)の実測値と Mason の等 価回路モデル(図 7)による理論値



図 6 傾斜ジグザク反転 ScAIN 薄膜トラン ス共振子の通過特性の実測値と Mason の 等価回路モデル(図 7)による理論値





図7 N層の分極反転構造を持つ圧電トランス共振子の Mason 等価回路モデル

研究テーマ B「積層 PZT 板を用いた AM 帯の昇圧素子の実現」

ラジオ放送に広く用いられている AM 放送波帯での電波増幅を試みた。今回、電気機械結 合係数の大きな PZT(チタン酸ジルコン酸鉛)板を用いた。図8に示すように、PZT の分極方向 を上下に反転させて積層した構造を用いて5倍程度の電圧増幅に成功した。また、積層する 層数を増やすことで電圧増幅率が増えることも確認された。



図 8 AM 放送波帯(1 MHz)におけるバルク PZT 積層圧電トランスの電圧増幅率周波数特性

研究テーマC 「自立構造 c 軸ジグザグ傾斜反転 ScAIN 薄膜を用いた地デジ帯の広帯域昇圧 素子の実現」

前述研究テーマAの基板付き圧電トランスでは基板の多重共振が原因でQ値は高いものの帯域は狭い。単一の周波数で使う用途には最適だが、広帯域でのエネルギーハーベスティングには不向きである。そこで、基板を挟まない ScAIN のジグザグ多層構造を用いた圧電トランスの作製を試みた。

図9のように4層ジグザグ構造を用いた自立構造の基板なし圧電トランスを作製した。図9 のように ScAIN ジグザグ薄膜(出力側)は犠牲層の上に成膜され、中間電極を作製した後に ScAIN 傾斜単層薄膜(入力側)を作製した。その後にヨウ素溶液によって犠牲層(Au)を除去 し、上部、下部のパターン電極を作製することで基板を挟まない ScAIN のジグザグ多層構造 を用いた圧電トランスの作製に成功した。

作製した圧電トランスの断面 SEM 画像を図 10 に示す。ジグザグ構造が作成されていることが



確認できる。また、作製した圧電トランスの通過特性と入出力比の周波数特性をネットワーク アナライザで測定した結果を図 11 に示す。地デジ帯において、入出力比約3 倍の電圧増幅を 得ていることがわかる。また図 12 の通過特性について基板付き圧電トランスと比較すると、30 倍広帯域化に成功している。さらに、電気機械伝送線路モデルとも良い一致を示した。



### 3. 今後の展開

本研究の圧電トランスを実用化するには、量産化による低コスト化が必要である。そのため には、本研究独自の c 軸傾斜配向 ScAIN をシリコンウエハ全面に均一に成長させる技術を確立 しなければ半導体プロセスに載らない。今後ウエハ全面の素子試作を目指して、成膜装置・手法 の開発に取り組む。またレクテナへの実装、試作、動作実証も重要な課題であり、今後レクテナ 全体を含めたモデル化、最適化にも取り組んでいく。

### 4. 自己評価

### <u>研究の達成状況:</u>

重要な地デジ帯域において、最終目標10倍増幅に対して、12倍増幅を実現しており目標を超 える成果が出ている。その他、UHF帯において横波の電気機械結合係数のワールドレコードの



達成、圧電薄膜を用いた分極反転多層構造の世界初の実現、圧電トランス薄膜共振子のモデ ル化など得られた成果は大きい。

### <u>研究の進め方:</u>

クライオポンプや XRD 装置などの購入設備により、大幅に薄膜の結晶性が向上しており、本 研究に果たした役割は大きく、効果的に予算を執行できている。

<u>研究成果の科学技術及び社会・経済への波及効果:</u>

今後、大面積成膜が実現すれば、多くのレクテナ素子に標準的に搭載される可能性があり、 波及効果は大きい。また特筆すべきところは、分極反転構造の圧電トランス薄膜共振子のモデ ル化(等価回路モデル)に初めて成功したことにもあり、実験結果や現象を良く説明している。本 モデルは汎用の回路シミュレータにプラグインすることもでき、レクテナ全体の特性を知ることが できる。素子をモデル化できることは社会実装に向けて大きな意義を持っている。

### 5. 主な研究成果リスト

### (1)論文(原著論文)発表

1. T. Shimidzu, T. Mori, and <u>T. Yanagitani</u>, "Frequency-switchable polarity-inverted BAW resonators based on PZT/PTO epitaxial films using difference in coercive field," Appl. Phys. Lett., vol. 114, no. 21, pp. 212902, (2019).

2. T. Shimidzu and <u>T. Yanagitani</u>, "Frequency-switchable polarity-inverted BAW resonators based on electric-field-induced piezoelectric PMN-PT/PZT epitaxial film stacks,"

J. Appl. Phys. vol. 126, pp. 114104 (2019).

3. K-h. Sano, R. Karasawa, and <u>T. Yanagitani</u>, "ScAIN thick film ultrasonic transducer in 40 MHz-80 MHz,"

IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq.Contr. vol. 65, no. 11, pp. 2097 - 2102, (2018).

4. M. Kawabe, S. Takayanagi, H, Ichihashi, M. Suzuki, <u>T. Yanagitani</u> and M. Matsukawa, "Rapid wave velocity measurement by Brillouin scattering using coherent phonons induced by ScAIN piezoelectric thin-film transducer,"

IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq.Contr. vol.65, no.10, pp.1882-1887, (2018).

5. S. Tomita, <u>T. Yanagitani</u>, S. Takayanagi, H. Ichihashi, Y. Shibagaki, H. Hayashi, and M. Matsukawa, "Evaluation of the acoustoelectric effect in the thickness direction of c-plane ZnO single crystals by Brillouin scattering," J. Appl. Phys. vol. 121, 235102 (2017)

### (2)特許出願

研究期間累積件数:5件(公開前の出願件名については件数のみ記載)
1.
発明者:柳谷隆彦,唐澤嶺
発明の名称:トランス及び該トランスを用いたレクテナ
出願人:早稲田大学
出願日: 2017/04/28
出願番号:特願2017-090568
2.
発明者:柳谷隆彦,鈴木雅視
発明の名称: Piezoelectric layer and piezoelectric device comprising the piezoelectric layer



- 出 願 人: 早稲田大学 出 願 日: 2017/03/30 出願番号: PCT/IB2017/000451 3. 発明者:中村大輔、永岡直樹、黒瀬愛美、待永広宣、柳谷隆彦 発明の名称: 圧電デバイス、及び圧電デバイスの製造方法 出 願 人:日東電工株式会社 出 願 日: 2018/09/28 出 願 番 号: 特願 2018-185549 4. 発明者:柳谷隆彦,鈴木雅視 発明の名称: Piezoelectric layer and piezoelectric device comprising the piezoelectric layer 出 願 人: 早稲田大学 出 願 日: 2017/03/30 出願番号: US20190089325A1 5. 発明者:柳谷隆彦,鈴木雅視 発明の名称: Piezoelectric layer and piezoelectric device comprising the piezoelectric layer 出 願 人: AVAGO TECHNOLOGIES LIMITED
- 出 願 日: 2017/03/30



## 研究報告書

「強誘電体ナノ構造の分極操作による巨大圧電膜の創製」

研究タイプ:通常型 研究期間: 2016 年 10 月~2020 年 3 月 研究者: 山田 智明

1. 研究のねらい

強誘電体の圧電性(機械-電気エネルギー変換機能)は、従来からアクチュエータや加速度センサに応用されてきたが、近年のエネルギー問題の深刻化とユビキタス・IoT 社会への期待に伴い、環境振動発電素子(エナジーハーベスタ)への応用が期待されている。特に IoT 社会に要求される小型自立電源としての応用を見据えた時、強誘電体の薄膜化は必須である。しかし、薄膜を始めとするナノスケールの強誘電体材料は、サイズの減少に伴う出力低下が大きな課題であることが知られている。この回避策の一つとして、特定の振動周波数で共振して出力を増幅するカンチレバー構造の利用があげられるが、環境振動の広い周波数域に対応することは容易ではなく、発電素子を小型化する上でも障害となる。従って、強誘電体薄膜自体の圧電特性を飛躍的に高めることは重要である。

本研究では、強誘電体の圧電効果を飛躍的に向上させる鍵が、「いかに強誘電体の分極方 位をダイナミック且つ可逆的に変化させることができるか」にあることに着目した。具体的には、 強誘電体のナノロッド膜を用いて、その表面・界面の静電相互作用が生み出す特異な分極状態 を利用するとこで、材料全体が大きな分極回転を起こす巨大圧電応答を誘起することを目指した。 まず、(1)ナノロッドの分極と表面との静電相互作用を利用して、分極状態が制御可能であるこ とを明らかにし、この知見を活かして(2)分極傾斜ナノロッド膜における圧電特性の向上を目指 すとともに、(3)人工超格子ナノロッド膜による更なる特性向上の可能性を検討した。また(4)ナ ノロッド膜を用いたナノジェネレーターのテスト構造を設計し、発電性能の評価・検証を行うことで、 提案するナノジェネレーターの可能性を明らかにすることを目的とした。

2. 研究成果

(1)概要

本研究の主な成果は、(1)ナノロッドの静電相互作用を利用した分極制御と、この知見を 活かした(2)分極傾斜ナノロッド膜における圧電特性の向上、(3)人工超格子ナノロッド膜に おける圧電特性の向上、および(4)ナノロッド膜を用いたナノジェネレーターのテスト構造の評 価・検証、に分けられる。以下にこれらの概要を示す。

1) ナノロッドの静電相互作用を利用した分極制御

これまでの研究で、SrTiO<sub>3</sub> 基板上の Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT) ナノロッドではサイズの制御や側 面の金属被覆の有無によって分極方位が選択可能であることを見出していた。本研究では、 これらの手法が異なる基板にも適用でき、シミュレーションでも実験結果を再現できることを明 らかにした。これにより、理論・実験の両側面から、静電相互作用を利用したナノロッドの分極 制御が可能であることを示した。



2) 分極傾斜ナノロッド膜における圧電特性の向上

上記1)の知見を元に、分極傾斜した(111)正方晶 PZT ナノロッド膜において、サイズの減少 により圧電応答が向上し、同組成のバルクに比べて最大で約5倍の圧電定数を示すことを見 出した。さらに熱力学現象論計算から、サイズの減少によって分極電荷の不完全な遮蔽がも たらす脱分極電界が増大し、分極回転を伴う構造相転移が容易化したことが、圧電特性の大 幅向上の要因であることを明らかにした。

3) 人工超格子ナノロッド膜における圧電特性の向上

上記2)を発展させ、分極方位が異なる2つの PZT 組成を積層させた人工超格子ナノロッド 膜を作製し、さらなる圧電応答の向上を目指した。その結果、各層の厚みの減少に伴い圧電 応答が増加し、両組成のバルクの圧電定数を上回ることを示した。

4) ナノロッド薄膜を用いたナノジェネレーターのテスト構造の評価・検証

これまでの研究で得られた知見を活かし、ナノロッド膜を用いたナノジェネレーターのテスト 構造の設計と、その発電性能の推定・評価に取り組んだ。その結果、ナノロッド膜は振動エネ ルギーの効率的な投入に課題があるもののエネルギー変換効率は高いこと、発電性能の向 上には、個々のナノロッドの圧電特性だけではなく密度の制御も重要であることが明らかとな った。

(2)詳細

1) ナノロッドの静電相互作用を利用した分極制御

これまでの研究で、SrTiO<sub>3</sub>基板上に作製した(100)/(001)正方晶 PZT ナノロッドでは、サイズ 制御とロッド側面の金属被覆によって垂直・水平分極の割合が変化することを見出していた。 これらの結果は、定性的にはロッド側面の分極電荷の遮蔽状態の違いとその影響(静電相互 作用)で説明できるが、サイズ依存性については、基板と膜との熱膨張係数差による応力の 違いで説明することも可能であった。そのため、本テーマでは、異なる基板上においても同様 の変化が起こることを実験的に示し、さらにシミュレーションでも実験結果を再現することを目 指した。

異なる基板として、ナノジェネレーターの応用にも適した Si 基板を用い、CeO2/YSZ エピタキ シャルバッファー層を介して、PZT 膜をパルスレーザー堆積法(PLD 法)を用いて(100)/(001) エピタキシャル成長させた。得られた膜を集東イオンビームを用いてサイズを精密に制御した ナノロッド形状に加工し、相転移温度以上に加熱してナノロッドで安定なドメイン構造を作製し た。Si 基板の熱膨張係数は PZT のそれよりも小さく、その結果 PZT には引っ張り応力が働く ため、PZT 膜は垂直分極の cドメインよりも水平分極を有する aドメインが優勢となる。しかし、 ロッドの幅の減少とともに cドメインは増加し、幅 1µm のロッドでは cドメインの割合は 94 %ま で増加した。この結果は、ロッド側面における分極電荷の不完全な遮蔽による脱分極電界の 影響(静電相互作用)でのみ説明可能である。

得られた実験結果が静電相互作用で説明できることを確認するために、Phase filed シミュレ



ーションを実施した。結果の一例を図1に示す。図に示されるように、ロッドの幅の減少ととも に *c*ドメインの割合は増加し、ロッド側面を金属で被覆すると *c*ドメインの割合は減少すること がわかる。これにより、理論・実験の両側面から、ナノロッドの静電相互作用を利用することで 分極制御が可能であることを示した<sup>[1]</sup>。



図1:PZT ナノロッドのドメイン構造の Phase filed シミュレーション結果(Si 基板上の例)。 *c*ドメインの割合はロッドの幅の減少とともに増加し、側面の金属被覆によって減少する。

2) 分極傾斜ナノロッド膜における圧電特性の向上

上記1)から、ナノロッドの分極状態は、側面における分極電荷の遮蔽状態に大きく左右され ることが明らかとなった。しかし1)のようにロッドに対して垂直・水平な分極軸を有するナノロッ ドでは、2つの安定な分極軸が存在するために、材料全体に渡って可逆的な分極回転を期待 することはできない<sup>[2]</sup>。そこで、ロッドに対して分極軸が傾斜したナノロッドに注目した。このよ うな構造では、ロッドのサイズの減少に伴う脱分極電界の増大により、分極回転を伴う構造相 転移が容易化することが期待できる。

この仮説を実証するために、分極傾斜した(111)正方晶 PZT ナノロッド膜の作製とそのサイズ 制御に取り組んだ。具体的には通常の薄膜作製より一桁高い酸素分圧による PLD 法を用い て、堆積温度および基板とターゲット間距離を制御することで、異なるサイズのナノロッド膜を 作製した<sup>[3]</sup>。その結果、平均半径を 27nm から 73 nm の間で制御することに成功した。

作製したナノロッドの圧電特性を、電界下 XRD 測定を用いて評価した。具体的には、外部放 射光施設 SPring8 にて、集光した高輝度 X 線をナノロッド膜の電極上に照射し、電場を印加し ながら XRD 測定を行うことで、逆圧電効果による圧電格子歪みを測定した。その結果、ナノロ ッド膜の平均半径の減少とともに圧電応答が向上し、平均半径 27 nm のナノロッド膜では明ら かにバルクを超える応答が得られることを見出した(図2)。圧電定数 d<sub>3</sub> は 260 pm/V 以上と 見積もられ、これはバルクの理論値の約5倍であった。

得られた結果を理論的に検証するために熱力学現象論計算を行った。その結果(a)ロッドの 半径の減少とともに脱分極電界が増加し、分極がソフト化することで、外場によって分極が傾 斜した(111)正方晶から垂直分極を有する(111)菱面体晶への構造相転移が期待できること、 (b)構造相転移に必要な外場は、ロッドの半径減少に対して対数関数的に低下し、現実的な 電荷遮蔽長(サブÅ)を考慮すると数+nm以下の半径で圧電応答の増大が期待できることが 示された。電荷遮蔽長が0.1~0.2Åのときに最も実験結果をよく再現することから、本アプロー チの妥当性が示された。





図2:分極傾斜(111)正方晶 PZT ナノロッド膜の圧電特性のサイズ依存性。横軸はナノロッドの 平均半径、縦軸は圧電定数 d3を示す。平均半径の減少とともに圧電特性が増大した。

3)人工超格子ナノロッド膜における圧電特性の向上

2)を発展させ、分極方位の異なる2つの PZT 組成を積層させた人工超格子ナノロッド膜を 作製し、さらなる圧電応答の向上を目指した。具体的には、2)の(111)正方晶 PZT ナノロッド 膜を土台とし、この上に(111)菱面体晶 PZT と(111)正方晶 PZT を交互に積層させることで、各 層の厚みが 3~24 nm の人工超格子構造の作製を試みた。その結果、交互に積層する際の 酸素分圧を 200 mTorr にすることで、ナノロッド形状を維持しながら超格子構造が成長するこ とを明らかにした。

作製した人工超格子ナノロッド膜は、XRD 測定により超格子構造に基づくサテライトピーク が観察され、良好な周期構造が形成されていることを確認した。図3に人工超格子ナノロッド 膜と、比較として作製した人工超格子の平坦膜の圧電応答顕微鏡による圧電応答測定結果 を示す。図から分かるように、基板から拘束を受けないナノロッド膜は平坦膜より大きな圧電 特性を示し、さらに各層の厚みの減少とともに圧電応答が増大することが明らかになった。各 層の厚み3 nmの人工超格子ナノロッド膜の圧電定数(90 pm/V)は、それぞれの層を構成す る PZT のバルクの圧電定数を優位に超えることがわかった。



図3:人工超格子ナノロッド膜および人工超格子平坦膜の圧電特性。 各層の厚み:24 nm(左)、3 nm(右)。各層の厚みの減少とともに圧電応答が増大した。

4) ナノロッド薄膜を用いたナノジェネレーターのテスト構造の評価・検証

ナノロッド膜を用いたナノジェネレーターのテスト構造の設計と、その発電性能の推定・評価 に取り組んだ。まず、圧電方程式を用いて d<sub>3</sub> モードのナノジェネレーターのテスト構造のモデ ルを構築し、有限要素法によるシミュレーションを併用することで、理論モデルが妥当であるこ



とを確認した。このモデルを用いて、薄膜とナノロッド膜の出力電圧を比較した結果、ナノロッドは基板からの拘束を受けないため、上記2)3)で取り組んだ圧電応答の向上を加味しなくても、電圧は約33%増加することがわかった。さらにナノロッド膜には空隙があることから、単位面積当たりに投入する力を一定とした場合、図4に示すように、ナノロッドの密度が減少するほど電圧・出力パワーともに増加することが明らかになった<sup>[4]</sup>。ナノロッド膜の正圧電測定においても、同様の傾向を示唆する結果が得られた。

一方、従来の d<sub>d1</sub> モードのカンチレバー素子と比較すると、入力された機械エネルギーを電 気エネルギーに変換する効率はナノジェネレーターの方が高いものの、環境中の振動を機械 エネルギーとしてナノジェネレーターに投入することが難しいことがわかった。そのため、より 実用的な素子にするためには素子の構造を工夫する必要がある。現在、ポアソン比やヤング 率の異なる基材を用いた新しい素子構造の検討を継続して進めている。



図4:ナノジェネレーターのテスト構造と、電圧および出力パワーのナノロッド密度依存性。 理論モデルを用いた数値計算結果と有限要素法によるシミュレーション結果を示す。 ナノロッドの密度の減少に伴い、電圧・出力パワーが増加する。

### 3. 今後の展開

本さきがけ研究では、強誘電体の圧電効果を飛躍的に向上させる鍵が、「いかに強誘電体の 分極方位をダイナミック且つ可逆的に変化させることができるか」にあることに着目し、分極傾斜 ナノロッド膜および人工超格子ナノロッド膜を用いて圧電特性の向上を達成した。特に、分極傾 斜した(111)正方晶 PZT ナノロッド膜では、半径の減少とともに圧電定数が増大し、最大で同組成 のバルクの約5倍の圧電定数を示すことを実験的に明らかにした。さらにこの結果が、分極回転 を伴う構造相転移の容易化が要因であることを理論的に示した。また、ナノジェネレーターのテス ト構造の設計と発電性能の評価・検証により、ナノロッド膜は振動エネルギーの効率的な投入に 課題があるもののエネルギー変換効率は高いこと、発電性能の向上には、個々のナノロッドの 圧電特性だけではなく密度の制御も重要であることが示された。

今後は本研究で得られた知見を元に、以下の2つのアプローチで研究を展開したいと考えて いる。一つは、本研究で利用したナノロッドの膜の分極と表面との静電相互作用を、PZT 以外の 材料系にも適用することである。特に、環境に有害な鉛を含まない非鉛強誘電体材料に適用す ることで、材料の構成元素(化学組成)に頼らない新しい特性設計指針としての利用が期待でき ると考えており、一部の実験を既に開始している。

もう一つは、本研究で得られた知見を平坦膜に活かす試みである。上記のようにナノロッド膜 を用いたナノジェネレーターの欠点として、機械エネルギーの投入が困難である点が挙げられる。



従って、実際の応用では、素子構造や応力印加方法の工夫が必要となる。一方、最近の研究で、 一部の人工超格子の平坦膜では、界面での静電相互作用により特殊な分極状態が出現するこ とが報告されており、我々の予備実験で、これらの平坦膜では外場により分極状態が大きく変化 する可能性が示唆されている。本さきがけ研究で示した可逆的な分極回転に基づく巨大圧電応 答を、ナノロッド膜だけでなく平坦膜でも実現できれば、実用的な高効率エナジーハーベスタとし ての可能性が拓けることが期待できる。

### 4. 自己評価

本さきがけ研究では、強誘電体の圧電効果を飛躍的に向上させる鍵が、「いかに強誘電体の 分極方位をダイナミック且つ可逆的に変化させることができるか」にあることに着目し、ナノロッド 膜を用いた圧電応答の大幅な向上を第一に目指した。この点については、実際に分極傾斜 (111)正方晶 PZT ナノロッド膜においてバルクの約5倍の圧電定数を達成し、実験・理論の両側 面でこれを実証したほか、人工超格子ナノロッド膜においても圧電定数の向上を示した。また、 ナノジェネレーターへの展開として、テスト構造の設計と発電性能の推定・評価に取り組み、発電 性能の向上には個々のナノロッドの圧電特性だけではなく密度の制御も重要であることを明らか にした。従って、本研究課題である「強誘電体ナノ構造の分極操作による巨大圧電膜の創製」と いう観点で、当初の試みを十分に達成する成果が得られたと考えている。また、本研究のアプロ ーチは、強誘電体材料の化学組成に頼らない新しい特性設計指針として利用でき、特に、環境 に有害な鉛を含まない非鉛強誘電体材料への適用が大きく期待できると考えている。

ー方で、エナジーハーベスタとしての応用として、計画当初の概算に甘さがあったことが反省 点として挙げられる。研究を進めるなかで、上記のようにナノロッド膜を用いたナノジェネレーター は、振動周波数によらずエネルギー変換効率は高いものの、振動エネルギーの効率的な投入 に課題があることがわかった。従ってナノロッド膜を実用的に用いるためには、素子構造や応力 印加方法の工夫が必要となる点で、今後に課題を残す結果となった。また、実用化を踏まえたナ ノロッド膜の大面積化をスパッタリング法で試み、現在までにその成長条件を確立しつつあるが、 今後継続して条件の最適化に取り組む必要がある。

これらの研究成果のうち、特に PZT ナノロッドの分極制御と分極傾斜ナノロッド膜が示す巨大 圧電応答については、幸いにも国際会議の招待講演依頼を多数頂いた。また、前者については プレスリリースを行い、これらがきっかけで国内外の研究機関と共同研究を始めるきっかけにも なった。また本研究を通して、得られた知見を平坦膜に活かすアプローチや、ナノロッド膜の超音 波プローブやセンサへの応用など、多くの新展開の可能性が得られた。

最後に、本研究によって短期では解決困難な課題に腰を据えて取り組むことができたこと、 領域総括およびアドバイザーの先生方から実用化を見据えた視点に基づく極めて重要なご指摘 を数多く頂けたことが、本研究を遂行する上で不可欠でした。深く感謝申し上げます。

### 5. 主な研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表(10件中)

 <u>T. Yamada</u>, D. Ito, T. Sluka, O. Sakata, H. Tanaka, H. Funakubo, T. Namazu, N. Wakiya, M. Yoshino, T. Nagasaki, and N. Setter, "Charge Screening Strategy for Domain Pattern



Control in Nano-scale Ferroelectric Systems", Sci. Rep., 7, 5236 (2017).

- Y. Ehara, S. Yasui, T. Oikawa, T. Shiraishi, T. Shimizu, H. Tanaka, N. Kanenko, R. Maran, <u>T. Yamada</u>, Y. Imai, O. Sakata, N. Valanoor, and H. Funakubo, "In-situ Observation of Ultrafast 90° Domain Switching under Application of an Electric Field in (100)/(001)-oriented Tetragonal Epitaxial Pb(Zr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>)O<sub>3</sub> Thin Films", *Sci. Rep.*, 7, 9641 (2017).
- K. Okamoto, <u>T. Yamada</u>, J. Yasumoto, K. Nakamura, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "Influence of Deposition Conditions on Self-assembled Growth of Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> Nanorods by Pulsed Laser Deposition at Elevated Oxygen Pressure", *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **126**, 276-280 (2018).
- J. Song, <u>T. Yamada</u>, M. Yoshino, and T. Nagasaki, "Theoretical Analysis of Nanogenerators with Aligned Nanorods for Piezoelectric Energy Harvesting", *Sens. Mater.*, **31**, 3669–3679 (2019).

(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)
- 1. 主な招待講演(抜粋)
  - 10th Asian Meeting on Electroceramics-2016 (AMEC-2016) (Taipei, Taiwan) (2016 年 12 月)
  - 2017 International Forum on Functional Materials (IFFM 2017) (Jeju, Korea) (2017 年 6 月)
  - 2018 ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM (IFAAP) Joint Conference (Hiroshima, Japan) (2018 年 5 月)
- プレスリリース「振動発電の高効率化に新展開:強誘電体材料のナノサイズ化による新た な特性制御手法を発見」(2017 年 7 月)



さきがけ「微小エネルギー」研究領域 研究総括:谷口 研二(大阪大学・名誉教授)

# 音波を使って電波を増幅

研究者 柳谷 隆彦 (早稲田大学理工学術院先進理工学研究科・准教授) 研究課題名:「分極反転構造の圧電トランス薄膜音響共振子による電波発電」 研究期間: 2016.10~2020.03



## 図 ジグザク圧電薄膜による音波を使った電波増幅素子

左図:左側のアンテナから入力された微弱な電波は分極反転構造に入ると音波に変換されます。その音波は構造内で共鳴しま す。さらに共鳴した音波は再度電波に変換されます。この過程で電波の電圧が昇圧されます。昇圧された電波は右側のダイオード で効率良く直流電圧に変換されるため、電池の代わりになります。右図は分極反転構造(ジグザク構造)の電子顕微鏡写真です。

大量のセンサを用いて、あらゆるモノや家電製品が インターネットにつながる IoT 社会の到来が期待され ています。一方、ここ十年で通信用周波数バンドの数 は何倍にも増加し、環境の電磁波エネルギー密度は 年々増加しています。この環境電波はセンサを充電 するエネルギー源として期待されていますが、まだま だ微弱で利用するのは難しいのが現状です。

本研究では、微弱な電波を効率良く直流電圧に変 換するために、音波を使って電波を増幅させる新しい 昇圧素子を開発しました。通常の昇圧素子(変圧器) では、コイルを使って電誘導により電気を磁気エネル ギーに変換して入力から出力へと伝えます。しかし電 波のように周波数が高い領域では動作しない問題点 があります。これに対して本研究では電波を音波に変 換して入力から出力側にエネルギーを伝えることで、 地デジやスマートフォンで使う高い周波数で、昇圧す ることに成功しました。

### >>参考情報

## ▶ 論文

1. T. Shimidzu, T. Mori, and T. Yanagitani, Appl. Phys. Lett., **114**, 212902, (2019).

2. T. Shimidzu and T. Yanagitani, J. Appl. Phys. **126**, 114104 (2019).

3. K-h. Sano, R. Karasawa, and T. Yanagitani, IEEE Trans. Ultrason., Ferroelectr., Freq.Contr. **6 5**, 2097 (2018).

- ▶ 特許出願
  - トランス及び該トランスを用いたレクテナ, 特願 2017-090568

### 受賞

- 「早稲田大学リサーチアワード(国際研究発信 力)」(2017)
- 平成 30 年度科学技術分野の文部科学大臣表 彰(2018)

