9 応用物性 | 一般セッション(ポスター講演)：9 応用物性（ポスター）

[20p-P02-1~29] 9 応用物性（ポスター）

[20p-P02-1]

$Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$の結晶構造及び誘電特性

○(M1)増川 奈々美[1]、濵嵜 容丞[1]、伊藤 満[2]、安井 伸太郎[2]、澤井 眞也[1] (1.防衛大学校、2.東京工業大学)

[20p-P02-2]

マイクロ流路デバイスを用いた金ナノ粒子の新奇三次元構造の構築

○福井 虹太[1]、菅井 俊樹[1]、桒原 彰太[1] (1.東邦大院理)

[20p-P02-3]

形状異方Ni-ferriteナノ微粒子の作製

○阿部 凌大[1]、天野 広希[1]、楠本 悠羽[1]、長谷川 万里萌[1]、渡邉 将太郎[1]、一柳 優子[1,2] (1.横国大院理工、2.阪大院基礎工)

[20p-P02-4]

クライオミリングと液中レーザー溶融法を組み合わせた球状シリコンナノ結晶の作製とMie共鳴の観測 II

○(M2)小林 正稔[1]、岩瀬 友希[1]、宮崎 秀俊[1]、濱中 泰[1] (1.名工大院)

[20p-P02-5]

SiC 添加SiO_x薄膜の酸素含有量と酸素不純物による可視発光の相関

○岩崎 颯太[1]、勝俣 裕[1] (1.明大理工)

[20p-P02-6]

$MnZnFe_2O_4$ナノ微粒子の第三高調波応答におけるGdドープの効果と周波数依存性

○楠本 悠羽[1]、飯島 涼太[2]、阿部 凌大[1]、天野 広希[1]、長谷川 万理萌[1]、渡邉 将太郎[1]、一柳 優子[1,2,3] (1.横国大院理工、2.横国大理工、3.阪大院基礎工)

[20p-P02-7]

銅を用いた光触媒の薄膜化の評価と酸化銅ナノワイヤーの生成

○神例 音絵[1]、滝沢 辰洋[1] (1.信大繊維)

[20p-P02-8]

Efficient Al-Catalyzed SiNW Dimension Control for Device Downscaling of Si/Ge Core-Multishell Heterostructures

○Wipakorn Jevasuwan[1], Naoki Fukata[1] (1.MANA, NIMS)

[20p-P02-9]

Effect of Surface damage of Si nanostructures on SiC formation

○Pengyu ZHANG[1,2], Yonglie Sun[1], Wipakorn Jevasuwan[1], Naoki Fukata[1,2] (1.NIMS, 2.Tsukuba Univ.)

[20p-P02-10]

窒素欠陥を導入したグラファイト状窒化炭素膜の水素センサ特性

○(M1C)植村 皇介[1]、石黒 康志[2]、金杉 和弥[1]、立木 隆[2]、平栗 健二[1] (1.東京電機大、2.防衛大)

[20p-P02-11]
Hole gas accumulation and fabrication of SWIR photodetector using Ge/Si core-shell nanostructure

〇(D)Guanghui WANG[1,2], Chao Le[1,2], Wipakorn JEVASUWAN[2], Naoki Fukata[1,2] (1.Univ. of Tsukuba, 2.NIMS)

[20p-P02-12]
光透過性・導電性・熱耐性を有するn型半導体ハイブリッド電極の湿式作製

〇(M2)松谷 洸之介[1]、石崎 学[1]、栗原 正人[1] (1.山形大院理工)

[20p-P02-13]
無機-有機ハイブリッド化による擬一次元遷移金属酸化物の構造安定化

〇中根 茂行[1]、名嘉 節[2,1]、佐藤 和好[3]、沼子 千弥[4]、寺田 典樹[1]、Ibrahim A.[5]、久富木 志郎[5]、Khalyavin D.D.[6]、Manuel P.[6]、de Visser A.[7]、阿部 浩也[8] (1.物材機構、2.琉球大、3.群馬大、4.千葉大、5.東京都立大、6.ISIS、7.Amsterdam大、8.阪大)

[20p-P02-14]
共通ゲート三重ドット単電子デバイスがポンプ動作するために必要なゲート容量分布

〇吉田 充紀[1]、今井 茂[1] (1.立命館大理工)

[20p-P02-15]
２重ゲートSETによるNANDゲートの構築

〇(M2)尾坂 洋輝[1]、今井 茂[1] (1.立命館大理工)

[20p-P02-16]
溶液成長法によるn型SnSe単結晶の作製と熱電性能の評価

〇(M1)西崎 豪志[1]、向田 雅一[2]、衛 慶碩[2]、今里 和樹[2]、太田 道広[2]、長谷川 将克[1]、川西 咲子[1] (1.京大院エネ科、2.産総研)

[20p-P02-17]
ハイエントロピー化GeTe系材料の形成相と熱電特性

〇高尾 侑希[1]、竹内 久太[1]、石橋 広記[1]、久保田 佳基[1]、小菅 厚子[1] (1.阪公大理)

[20p-P02-18]
結晶/非晶の混相からなる熱電材料の形成相

〇(M1)竹内 久太[1]、廣井 慧[2]、高尾 侑希[1]、石橋 広記[1]、久保田 佳基[1]、小菅 厚子[1] (1.阪公大理、2.島根大材エネ)

[20p-P02-19]
溶融法を用いたα-MgAgSbの合成

〇大島 博典[1]、高島 泰子[1]、後藤 陽介[1]、李 哲虎[1] (1.産総研)

[20p-P02-20]
ニッケルプルシャンブルー類似体における酸化還元電位の温度係数のナトリウム濃度依存性

〇縄野 稜[1]、柴田 恭幸[1]、桂 知也[1]、長井 一郎[1]、大貫 等[1] (1.東京海洋大)

[20p-P02-21]
ショットキー型ゼーベック効果を用いた熱センサの提案

〇上田 彩貴[1]、上沼 睦典[2]、浦岡 行治[1] (1.奈良先端大、2.産総研)

[20p-P02-22]
n型単層CNT膜の長期空気安定性と超音波分散の最適化

○岡野 裕太朗[1]、山本 久敏[1]、三宅 修吾[2]、高尻 雅之[1] (1.東海大院工、2.摂南大学)

[20p-P02-23]

Ge増感型熱利用電池の銅イオン含有ポリエチレングリコール電解液に対する紫外線照射の影響

○尾崎 有紀[1]、松下 祥子[1,2] (1.東工大物質、2.(株)elleThermo)

[20p-P02-24]

三次電池のデバイス構造の検討

○尾崎 映志[1]、柴田 恭幸[1]、長井 一郎[1]、大貫 等[1] (1.海洋大)

[20p-P02-25]

ポリエチレングリコール中の塩化銅の分光分析

○(M1)田村 知仁[1]、松下 祥子[2]、生方 俊[1] (1.横国大院理工、2.東工大院物質理工)

[20p-P02-26]

ガラス上にパターニング形成されたナノ凹凸の表面物性とその応用

○岩尾 克[1]、木下 沢泉[1]、藤田 直樹[1] (1.日本電気硝子)

[20p-P02-27]

ナノ秒パルスレーザー照射による$TlGaSe_2$の表面形状変化

○(M2)美野 領太[1]、Mamedov Nazim[2]、沈 用球[1] (1.大阪公大、2.アゼルバイジャン科学アカデミー)

[20p-P02-28]

風化黒雲母中における層間原子の拡散ポテンシャル

飯野 千秋[1]、籔田 莉名[1]、○小田 将人[1]、村口 正和[2]、早川 虹雪[2,3]、本田 充紀[3,2]、石井 宏幸[4] (1.和歌山大シス工、2.北海道科学大工、3.原子力機構物質科学、4.筑波大数物)

[20p-P02-29]

スルーホール構造をもつ陽極酸化アルミナテンプレートを用いたMoS2ナノチューブの作製と湿度応答性評価

○広野 翔一[1]、松村 多奈[1]、伊藤 健[1]、新宮原 正三[1]、清水 智弘[1] (1.関西大工)

$Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$ の結晶構造及び誘電特性

Crystal structure and dielectric properties of $Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$

○(M1)増川 奈々美[1]，濵嵜 容丞[1]，伊藤 満[2]，安井 伸太郎[2]，澤井 眞也[1]

(1. 防衛大学校、2. 東京工業大学)

○Nanami Masukawa[1], Yosuke Hamasaki[1], Mitsuru Itoh[2], Shintaro Yasui[2], Shinya Sawai[1]

(1. National Defense Academy, 2. Tokyo Institute of Technology)

E-mail: em63001@nda.ac.jp

【緒言】$ACo_2V_2O_8$ (A = Sr, Ba)は、辺共有した CoO_6 八面体が c 軸方向にらせんを描きながら一次元鎖を形成した結晶構造である。$BaCo_2V_2O_8$ の空間群は $I4_1/acd$ で中心対称構造であるが、$SrCo_2V_2O_8$ は $I4_1cd$ の極性構造であり強誘電性が期待される。$BaCo_2V_2O_8$、$SrCo_2V_2O_8$ は、Ising 的な磁気異方性をもつ S＝1/2 擬一次元磁性体であり、これまで磁気特性について多くの研究が行われてきた。[1,2] しかし、誘電特性については報告されていない。そこで、本発表では、$Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$ の作製を試み、元素置換による結晶構造変化、及び誘電特性について評価した。

【実験方法】$Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$ は、炭酸ストロンチウム、炭酸バリウム、しゅう酸コバルト（Ⅱ）二水和物及び五酸化バナジウムを必要量混合し、エタノール湿式混合によって作製した。混合した試料を錠剤化し 900℃及び 930℃で焜焼、粉砕した後、再度錠剤化し 960℃で本焼した。得られた試料の結晶構造解析は、粉末 X 線回折装置（RIGAKU SMARTLAB）により行った。

【結果・考察】 図 1 には、測定した X 線回折パターンより求めた $Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$ の格子体積変化のグラフを示す。Ba^{2+}に比べイオン半径の小さな Sr^{2+}の置換量増加に伴い、格子体積は単調に減少し、固溶体を形成することが確かめられた。図 2 には $Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$ の格子定数比 c/a を示す。x＝0.5 で傾きが変化しており、 x＝0.5 付近で強誘電相から常誘電相に結晶構造が変化していると考えられる。当日は、詳細な結晶構造、磁気特性及び誘電特性についても報告する。

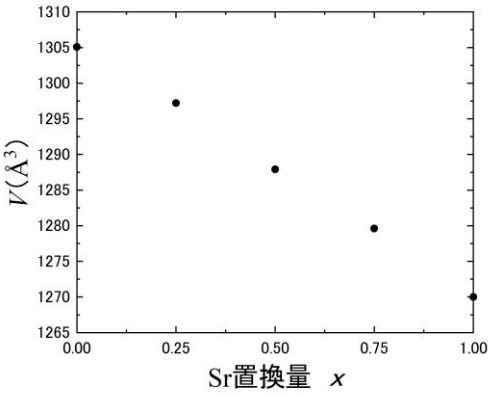


図1 置換量による$Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$の格子体積変化

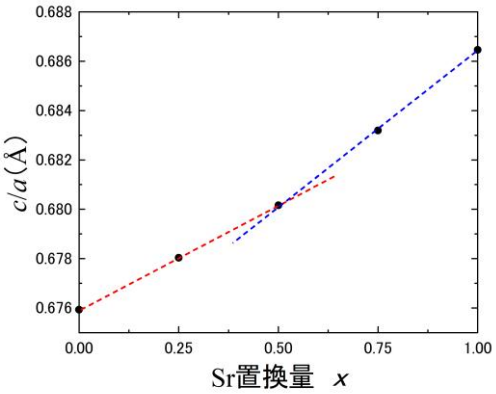


図2 置換量による$Ba_{1-x}Sr_xCo_2V_2O_8$の格子定数c/a変化

【参考文献】

[1] Q. Faure et. al., Nature Physics, 14, 716-722 (2018)

[2] Z. He et. al., Chem. Mater., 17, 2785-3058 (2005)

© 2024年 応用物理学会

マイクロ流路デバイスを用いた金ナノ粒子の新奇三次元構造の構築

Three-Dimensional Building of Gold Nanoparticles in Water in Oil Droplet via Microfluidic Devices

東邦大院理 [1]　○福井 虹太 [1]，菅井 俊樹 [1]，桑原 彰太 [1]

Toho Univ. [1], ○Kota Fukui[1], Toshiki Sugai[1], Shota Kuwahara[1]

E-mail: 6123023f@st.toho-u.ac.jp

金ナノ粒子(AuNPs)に光が照射されることで誘起される局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を利用することにより、位置特異的に AuNPs を融合させることができる[1]。よって、様々なサイズや形状の AuNPs を組み合わせた新奇の三次元構造を構築することができ、新たな光学特性の創出が期待される。当研究室では、サブマイクロメートルスケールのシリカカプセル内部に、三角形プレート型金ナノ粒子(AuNTs)を閉じ込め近接状態を創出し、光を照射することで AuNTs の三次元構造の構築に成功した[2]。しかし、シリカカプセルの合成過程が煩雑であり、シリカカプセルを構成する物質の残留物が AuNTs の三次元構造やその光学特性に影響を与える不純物として作用する可能性がある、といった課題が残る。そこで、本研究では、マイクロメートルサイズの Water in Oil (W/O)ドロップレットを生成できる液滴生成マイクロ流路デバイスに注目した。液滴生成マイクロ流路デバイスを用いて、AuNTs を内包した W/O ドロップレットを作成し、内包する AuNTs の個数、形などを制御することにより新奇の三次元金ナノ粒子の構造構築を研究目的とした。

Microfluidic ChipShop 社の液滴生成マイクロ流路を用い、連続相として 3-ethoxy-1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,6-dodecafluoro-2-(trifluoromethyl) hexane を、分散相として合成した AuNTs 溶液を、それぞれマイクロシリンジに取った。この時、連続層は無色透明、分散層は青色を呈した。シリンジポンプを用いて流速をそれぞれ 20 μL/min に設定し、マイクロ流路に流すことで直径約 100 μm の W/O ドロップレットを作成した。作成した W/O ドロップレットをグリットに滴下し、乾燥後、透過型電子顕微鏡 (TEM)により観察した。

バイアル瓶に回収した W/O ドロップレットの写真を Figure 1 に示す。下層が無色透明であり、上層が青色を呈したことから、それぞれ連続相の溶液と分散層に含まれる生成した W/O ドロップレットであると分かる。また、作成した W/O ドロップレットを乾燥後、TEM により観察した結果を Figure 2 に示す。W/O ドロップレットに内包されたと考えられる AuNTs と W/O ドロップレット由来の物質と考えられる像が得られた。これは、乾燥時にドロップレットがつぶれて内部の水が蒸発し、内包された AuNTs がグリッド上に残留した結果であると考えられる。以上のことから、研究目的の一つである、液滴生成マイクロ流路デバイスを用いた AuNTs を内包した W/O ドロップレットの作成に成功した。

Figure 1. Photograph of W/O droplets.

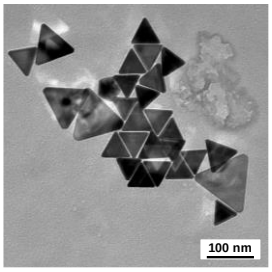


Figure 2. TEM image of AuNTs encapsulated in a W/O droplet.

[1] S. Kuwahara, *et al*., *ACS Appl. Nano Mater.*, 3, 5172-5177 (2020).

[2] R. Yamada, *et al*., *RSC Adv*., 13, 32143-32149 (2023).

© 2024年 応用物理学会

形状異方 Ni-ferrite ナノ微粒子の作製

Preparation of shape-anisotropic Ni-ferrite nanoparticles

横国大院理工[1]，阪大院基礎工[2]

○(M2)阿部 凌大[1]，(M2)天野 広希[1]，(M1)楠本 悠羽[1]，(M1)長谷川 万里萌[1]，

(M1)渡邉 将太郎[1]，一柳 優子[1,2]

Grad. Sch. of Sci. and Eng., Yokohama Nat. Univ.[1], Grad. Fac. of Eng., Osaka Univ.[2]

○Ryota Abe[1], Hiroki Amano[1], Yuu Kusumoto[1], Marimo Hasegawa[1], Shotaro Watanabe[1], Yuko Ichiyanagi[1,2]

E-mail: abe-ryota-yb@ynu.jp

機能性ナノ微粒子は多くの重要な分野において注目を集めている分野である。特に鉄酸化物においては超常磁性を有する稀有な磁気特性によって薬物輸送やバイオメディカル応用としての可能性を持つ材料である[1]。そのような鉄酸化物ナノ微粒子の形状は物理的・化学的に強い相関を持ち、磁気特性を改善する上で重要な要素である。合成方法の違いによって作製された粒子の形態と特性が決定する。しかし、形状異方性の役割はナノスケールにおいて、広範囲・詳細な調査はされていない。本研究では、異なる合成法により作製した $NiFe_2O_4$ ナノ微粒子の形態変化の確認及び、球状と異なる形態を持つ粒子の磁気特性、発熱特性、分散性の比較に取り組んだ。

$NiFe_2O_4$ の作製法について、湿式混合法、水熱合成法に加え、高分子有機物かつ親水性を持つポリエチレングリコール(PEG)溶媒を用いたワンポッド熱溶解法、ソルボサーマル法、超音波キャビテーションによる作製法により、それぞれ粒子を作製した（Fig.1）。それぞれの粒子を $NiFe_2O_4$①(湿式混合法)、$NiFe_2O_4$②(水熱合成法)、$NiFe_2O_4$③(ワンポッド熱溶解法)、$NiFe_2O_4$④(ソルボサーマル法)、$NiFe_2O_4$⑤(超音波キャビテーションによる作製法）とする。作製した $NiFe_2O_4$ ナノ微粒子を粉末 X 線回折(XRD)、重量−示唆熱 (TG – DTA)、透過型顕微鏡 (TEM)、XAFS による粒子の形態・構造評価、磁気特性、分散性、交流磁場下における発熱特性を評価した。

TEM の結果から、$NiFe_2O_4$①、③の粒子は球状であるのに対し、$NiFe_2O_4$②、④、⑤の粒子が六面体状への形態変化の確認ができた。また、XRD の結果から、全作製法の粒子について、粒径 20 ～ 23 nm の単層スピネル構造が確認できた(Fig.2)。以上の結果から、作製された形状異方の粒子がスピネル構造を保ち、構造に変化がないことが示唆された。この結果は XAFS の結果から原子間距離に変化がないことからも裏付けられる。当日は磁気特性分析から発熱のメカニズムを議論する。

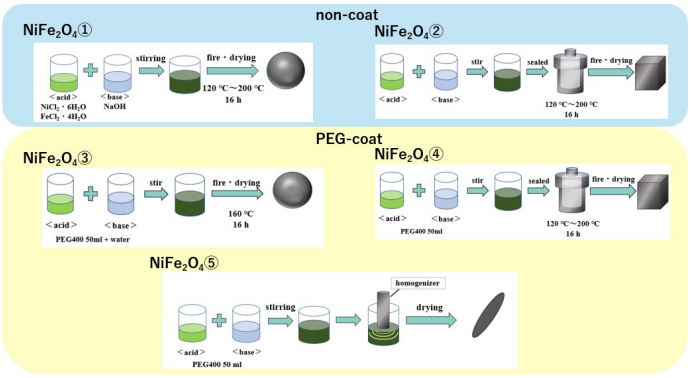


Fig.1 各粒子の作製図

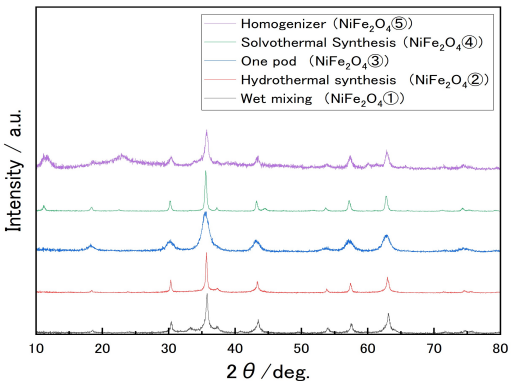


Fig.2 作製粒子別粉末 X 線回折（XRD）結果

[1]Aleksey A. Nikitin, et al., ACS Applied Nano Materials, 6, 15 (2023)

© 2024年 応用物理学会

クライオミリングと液中レーザー溶融法を組み合わせた球状シリコンナノ結晶の作製と Mie 共鳴の観測 Ⅱ

Fabrication of spherical silicon nanocrystals by cryomilling followed by laser melting in liquid and Mie resonance Ⅱ

名工大院、○(M2) 小林 正稔、岩瀬 友希、宮崎 秀俊、濱中 泰

Nagoya Inst. Tech., ○M. Kobayashi, T. Iwase, H. Miyazaki, Y. Hamanaka

E-mail: m.kobayashi.458@stn.nitech.ac.jp

【背景】結晶シリコンは高屈折率誘電体 ($n \gtrsim 3.5$) の特徴を有し、消衰係数は比較的小さい ($\kappa \lesssim 0.1$)。そのためシリコンナノ結晶(Si NC)は Mie 共鳴による強い光散乱を示す。散乱光波長を粒径により制御できるためカラーインクなど新しい機能材料への応用や、共鳴波長での新奇なナノアンテナ特性が注目されている[1]。我々は、液体窒素中でのボールミリング（クライオミリング、CM）による微細化と液中レーザー溶融を組み合わせて Si NC の作製を試みている。サブミクロン粒子の液中レーザー溶融では閾値より小さい粒子をフルエンスにより選択して溶融できるので、高い粒径制御性が期待できる[2]。前回は、Mie 共鳴による散乱ピークを示す Si NC の生成を報告した[3]。今回は、レーザーフルエンス依性性について報告する。

【実験方法】市販のシリコン粉末に CM をおこない、エタノール中 (0.2mg/ml)で撹拌しながらナノ秒 YAG レーザー (532 nm、10 Hz)を 2 時間照射した。密度勾配遠心法により Si NC のサイズ分離をおこなった。遠沈管中に濃度を段階的に変えたショ糖水溶液多重層を作り、最上層に Si NC を加えて遠心処理を実施した[1, 4]。各層に分かれた Si NC を回収し、洗浄した後で光散乱スペクトルを測定した。

【結果と考察】Fig.1 に、各粒径の Si NC に対する波長 532nm のレーザー照射下での相図の計算結果を示す。0.1μm 以上の粒径では、大きいほど溶融するのに高いフルエンスが必要なことがわかる Fig.2 に、フルエンスを 100 から 3200 mJ Pulse^{-1} cm^{-2} の間で変化させた場合の、各層の光散乱ピーク強度を示す。散乱スペクトルは高ショ糖濃度層に大きい NC が分離されていることを示していた。レーザー未照射を除くと、フルエンス増大につれて全ての層の光散乱強度が増加し、Si NC の量が増えることを示している。しかし、100 mJ Pulse^{-1} cm^{-2} では、未照射よりも散乱強度が低い。これはショ糖濃度が低い小粒子が集まる層で顕著である。高いフルエンスではアブレーションが生じ Si NC が微細化され分離される粒子数が増加するが、100 mJ Pulse^{-1} cm^{-2} ではアブレーションは生じず溶融した粒子が融合して粗大化し、分離されず沈殿することを示していると考えている。今後は分離した Si NC の形状と粒径の解析を進める予定である。

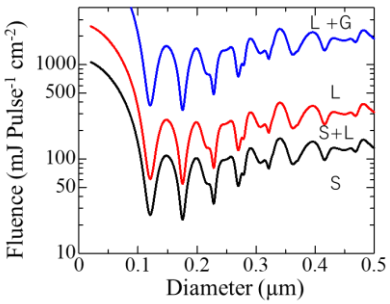


Fig.1 Phase diagram calculated for a Si NC under 532nm laser irradiation. S: solid, L: liquid, G: gas

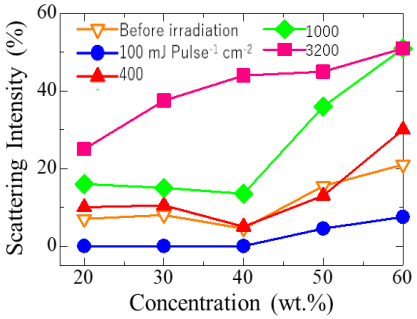


Fig.2 Scattering intensity of Si NCs in each layer under different laser fluence.

[1] H. Sugimoto *et al.*, *Adv. Opt. Mater.* 5, 1700332 (2017).

[2] A. Pyatenko *et al.*, *Laser Photonics Rev.* 7, 596 (2013).

[3]小林他, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会 24p-P05-8

[4] L. Logunov *et al.*, *Nanomaterials* 13, 965 (2023).

© 2024年 応用物理学会

SiC 添加 SiO_x 薄膜の酸素含有量と酸素不純物による可視発光の相関

Correlation between Oxygen Content and Visible Luminescence from Oxygen Impurities in SiC-added SiO_x Thin Films

明大理工，○岩崎 颯太，勝俣 裕
Meiji Univ., ○Sota Iwasaki, Takamasa Nakamura, Hiroshi Katsumata
E-mail: ce231009@meiji.ac.jp

【はじめに】

SiC は間接遷移型半導体であるためバンド間遷移の発光強度が弱いが、微細化した SiC 量子ドット(quantum dot: QD)は、量子サイズ効果により可視短波長領域での発光増強が期待できることから光デバイスへの応用が期待されている[1]。これまで、我々は SiC 添加 SiO_x 薄膜(SiC-SiO_x)の熱処理温度、膜厚を変化させ発光ピークの制御と発光強度の増大を図ってきたが、起源の不明な発光ピークが存在した[2]。本研究では、Granlie らが第一原理計算を用いて SiC-QD 中の酸素不純物(Oxygen impurities :O_i)が強い発光を引き起こすと予測したことに着目し[3]、スパッタリング成膜時の RF 出力が SiC-SiO_x の酸素含有量と発光スペクトルに与える影響を評価し、SiC-QD 中の O_i が発光強度に与える影響を実験的に示した。

【実験方法】

SiO_2 ターゲット(6N, φ4 inch×*t*5 mm)上に SiC チップ(99%, 5×5×*t*3 mm)をチップ/ターゲット面積比、SiC/SiO_2=0.1 で配置し、Ar 雰囲気中で RF マグネトロン共スパッタリング法により、RF 出力を 100-300 W と変えて、c 面サファイア基板上に SiC-SiO_x を成膜した。その後、成膜した試料を 600℃、1 時間、N_2 雰囲気中で熱処理した。試料評価には、EDS 分析、光透過法、PL 法等を用いた。比較として、熱処理前の試料および市販の 4H-SiC ウエハ（n 型, 0.015 - 0.025 Ω·cm）についても同様に評価した。

【結果および考察】

Fig. 1 に RF 出力を 100-300 W に変化させたときのアニール後の試料の PL スペクトルを示す。破線はそれぞれの PL スペクトルをガウス関数により波形分離した波形であり、紫の破線が O_i による発光を示す[3]。RF 出力を 100 W から 300 W に変化させたとき PL ピークは 2.42 eV から 2.30 eV にレッドシフトした。これは RF 出力の増大により SiC-QD の結晶粒径が増大し、量子サイズ効果が生じたと考えられる。また、PL 積分強度は 200 W のとき最大となり、4H-SiC ウエハの PL ピーク(@ 2.26 eV)と比べて約 88 倍の PL 積分強度を示した。Fig. 2 に EDS 分析により導出した SiC-SiO_x における Si に対する O 量と O_i による PL 積分強度の RF 出力依存性を示す。RF 出力を 100 W から 300 W に変化させると O/Si 比は減少し、同様に O_i の発光も減少した。これは O/Si 比と O_i の発光に相関があることを示唆している。面積比 SiC/SiO_2=0.1 から算出した O/Si 比に比べて過剰な酸素が SiC-QD 中に取り込まれ発光に寄与したと考えられる。

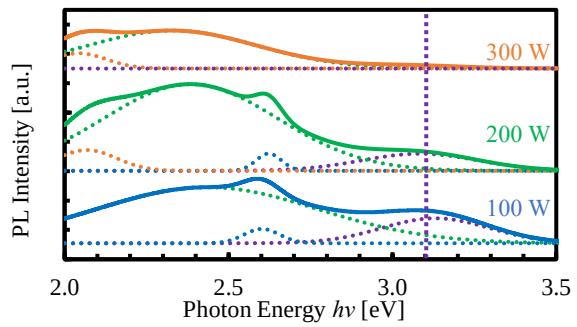


Fig. 1 PL spectra for annealed samples deposited at three different RF powers.

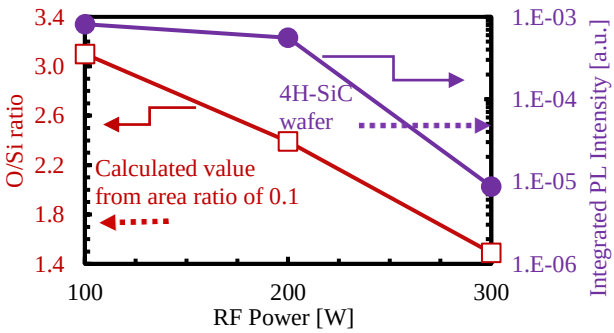


Fig. 2 Relationship between the oxygen content and the integrated PL intensity due to Oi.

[1] Narendra Singh et al., Advanced Materials Proceedings, **2**, 725-728 (2017).
[2] 岩崎颯太他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22a-C401-7 (2023).
[3] Joseph D. Granlie et al., J. Phys. Chem. Lett. **14**, 6202-6208 (2023).

© 2024年 応用物理学会

$MnZnFe_2O_4$ ナノ微粒子の第三高調波応答における Gd ドープの効果と周波数依存性

Effect of Gd doping on the third harmonic responses of $MnZnFe_2O_4$ nanoparticles and their frequency dependence

横浜国立大[1]，阪大[2] ○(M1)楠本悠羽[1]，(B)飯島涼太[1]，(M2)阿部凌大[2]，(M2)天野広希[1]，(M1)長谷川万理萌[1]，(M1)渡邉将太郎[1]，一柳優子[1,2]

Yokohama Nat Univ.[1], Osaka Univ.[2], ○Kusumoto Yuu[1], Iijima Ryouta[1], Abe Ryouta[1], Amano Hiroki[1], Hasegawa Marimo[1], Watanabe Shotaro[1], Ichiyanagi Yuko[1,2]

E-mail: Kusumoto-yu-nt@ynu.jp

近年ではナノスケールの物質を用いた研究が広く行われ、磁性を併せ持つナノ微粒子の研究は様々な応用の可能性を持つ。応用例の一つに Magnetic Particle Imaging (MPI)という新規イメージング技術が挙げられる。MPI は従来のイメージング技術である MRI や CT と比べて高速かつ高解像度のイメージングが可能で安全性も持つことが期待されている。そこで、MPI においてイメージングのトレーサーとして用いられる超常磁性ナノ微粒子について研究を行った。

本研究では当研究室独自の湿式混合法を用いて作製した SiO_2 包含の $Mn_{0.7}Zn_{0.3}Fe_2O_4$ ナノ微粒子に Gd をドープした粒子を作製した。作製した粒子は $Mn_{0.7}Zn_{0.3}Gd_xFe_{2-x}O_4$ として $x = 0, 0.06$ のドープ量の粒子を作製した。ここで、粉末 X 線回折(XRD)を用いることで全ての粒子においてスピネル構造を持つことが確認でき、FP 法により粒径を測定した。粒径は焼成時間を変えることで調整し、14～15 nm の粒子を作製した。実際にドープ量 $x = 0, 0.06$ の粒子で第三高調波測定を行った結果 Fig. 1 のように、MnZn フェライトに Gd をドープすることで第三高調波応答が増大することが確認できた。

作製した粒子の第三高調波応答における交流磁場の周波数依存性について調べた。磁気特性測定装置(XacQuan)を用いてドープ量 $x = 0.06$ の粒子で交流磁場の周波数を変えた際の、交流磁化率は Fig. 2 のように 30 Hz, 100 Hz で最大になった。この周波数において交流磁化率の実数部が最も大きくなり、外部の交流磁場に追従しやすくなるため第三高調波応答が最大になると考えられる。

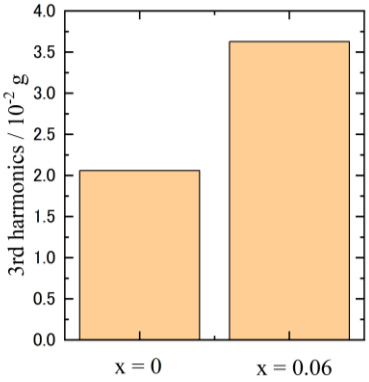


Fig.1 Gd ドープ量 x による第三高調波応答

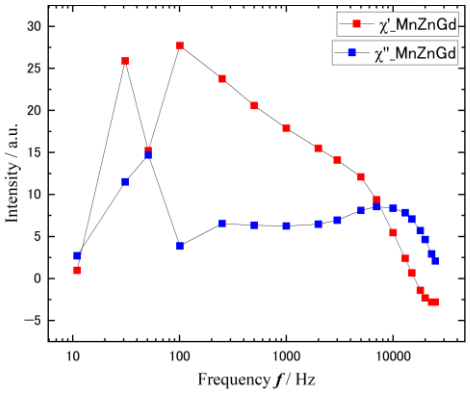


Fig.2 交流磁化率の周波数依存性

© 2024年 応用物理学会

銅を用いた光触媒の薄膜化の評価と酸化銅ナノワイヤーの生成

Thinning of copper-based photocatalysts and generation of copper oxide nanowires

信大繊維　○(M1)神例音絵[1]，滝沢 辰洋[2]

Shinshu Univ.　Faculty of Textile Sci. and Tech., Otoe Kanrei[1], Tokihiro Takizawa[2]

E-mail: 24fs420k@shinshu-u.ac.jp[1], ttakiz1@shinshu-u.ac.jp[2]

可視光で反応する光触媒において、高い酸化力を維持したまま、酸素の還元反応を起こす銅板型光触媒が注目されている。この光触媒は銅の酸化状態が Cu_2O の時に光触媒活性が向上し、CuO の時に活性が低下する事が知られている[1]。この特性より、本研究では、酸化防止剤として SiO_2 を光触媒に含ませる事で、Cu_2O の状態を維持し、光触媒活性を持続させることを目的とした。また、この研究で銅板を酸化させる過程で見られた酸化銅ナノワイヤーについてもふれ、この生成条件を調べることも関連して研究を行った。

光触媒の作製方法は、まず土台となる銅板を大気圧下500℃で 2 時間焼結する。その上に光触媒溶液(アナターゼ型 TiO_2粒子、エタノール、PVA、2-ブタノール、IPA、SiO_2 粒子の混合液)を銅板に滴下し、スピンコート後に焼結してから光触媒薄膜を形成したものをモデル触媒とした。そしてこのモデル触媒に白色 LED を光源とする光照射を行い、SiO_2を含まない触媒を参照として一日ごとに可視光域(600 nm)での拡散反射率測定を行った結果、Fig.1 のようになった。この結果より SiO_2を混合したものでも可視光域での吸収率が高く光応答性が高いことがわかる。また SiO_2無しでは１日目以降から反射率が増加し、可視光吸収特性が低下しているが、SiO_2を混合したものでは３日目あたりまで反射率が低下し続け、可視光応答性の長期持続性を確認できた。

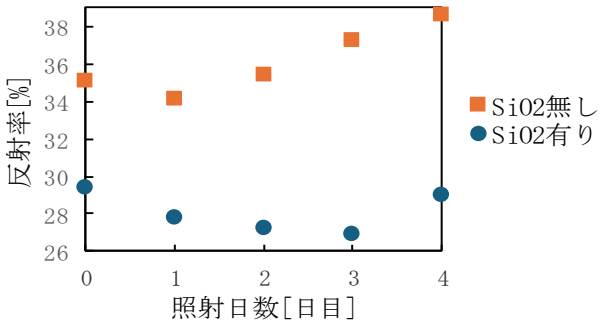


Fig.1. Reflectance and exposure time with or wiothout SiO_2 on anatase photocatalyst

また、この研究に関連して銅板の酸化過程では酸化銅ナノワイヤーの生成を確認できたが、これの生成条件についても併せて考察を加えた。すなわち厚さを制御した銅膜を DC スパッタ法でガラス上に作製し大気圧下で 500 ℃、4 時間の条件下で熱酸化する「熱酸化法」[2]を用いて実験を行い、酸化銅ナノワイヤーの構造を確認した(Fig.2)。これらの結果から、酸化銅ナノワイヤーの生成あるいは成長するには一定以上の厚みが必要であり、その厚さはおよそ 800 nm 以上であることが推測された。また、銅表面にシリカを塗布すると酸化銅ナノワイヤーの生成が阻害されることが分かった。

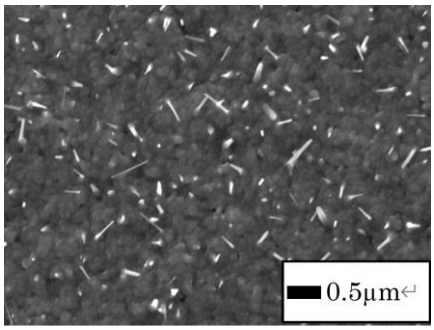


Fig.2. Copper oxide nanowires on copper film

参考文献：[1]小越澄夫ら　Japanese Journal of Applied Physics 53, 098001(2014)

[2] X. Jiang, T. Herricks and Y. Xia, Nano Lett ,2, p.1333-1338(2002)

© 2024年 応用物理学会

Efficient Al-Catalyzed SiNW Dimension Control for Device Downscaling of Si/Ge Core-Multishell Heterostructures

MANA, NIMS, ○Wipakorn Jevasuwan, and Naoki Fukata
E-mail: JEVASUWAN.Wipakorn@nims.go.jp, FUKATA.Naoki@nims.go.jp

Low impurity scattering in undoped Ge shell and enhancing hole gas accumulation by various Si/Ge heterostructural NW designs facilitate superior electrical characteristics for charge carriers of Ge channel layer for transistor applications [1-2]. From our previous studies, SiNWs formed by vapor-liquid-solid (VLS) of chemical vapor deposition (CVD) growth using Al catalysts [3] have been proposed to demonstrate the creation of Si/Ge core-shell heterostructures. The p-Si/i-Ge core-shell heterostructures with the addition of intermediate or/and outermost B-doped p^+-Si shell were optimized to maximize hole gas accumulation [4]. Although the vertical-aligned SiNWs with smooth surfaces, single crystalline properties, and addressing the metal catalyst contamination issue have successfully been achieved, the minimizing SiNWs dimension to downscaling devices has not been investigated yet. Therefore, the modification of the Al catalyst for core SiNW growth control was observed in this study toward the monitoring hole gas accumulation in the Ge channel layer of Si/Ge core-multishell heterostructures.

All samples were carried out using n-Si(111) substrates. Various Al-catalyst film thicknesses of 5 nm to 50 nm were deposited using an electron beam evaporator before the VLS process. Then, the Al-doped SiNW formation was performed with a growth time of 10 min, SiH_4 gas flow of 19 sccm at 700 °C. The 10-nm Ge shell was deposited at 500 °C for 90 sec with a GeH_4 gas flow of 10 sccm. Both 10-nm B-doped intermediate and outermost p^+-Si layers were provided by SiH_4 and B_2H_6 gas flows of 19 of 0.5 sccm for 60 sec at 700 °C.

Figure 1(b) shows SEM images of SiNWs formed by different Al catalyst thicknesses. The reduced catalyst size effectively decreases SiNW diameter. The average NW base diameter could be reduced from 180 to 80 nm by reducing Al catalyst thickness from 50 to 5 nm. Vertical-aligned and smooth surfaces of SiNWs including an Al doping level of 10^{16}-10^{18} atom/cm^3 could be maintained via varying dimensions. Ge optical phonon peaks of bulk Ge toward the Si/Ge core-multishell structures with varying core SiNW

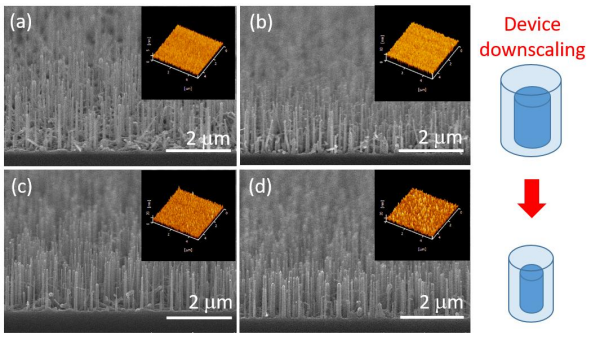


Fig. 1 SEM images of SiNWs formed by VLS growth of CVD using different Al catalyst thicknesses (insets are AFM images) of (a) 5 nm, (b) 10 nm, (c) 25 nm, and (d) 50 nm for downscaling devices.

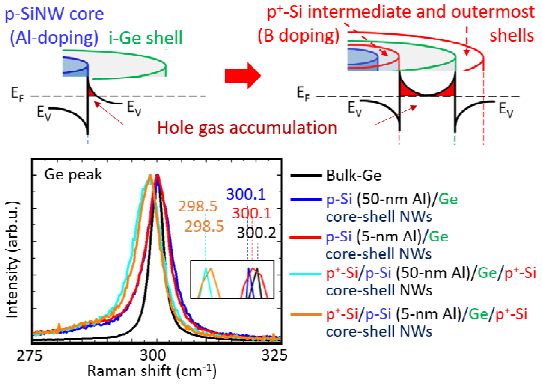


Fig. 2 Schematics of band diagram for Si/Ge core-shell and core-multishell heterostructures, and Raman spectra of SiNWs different.

dimensions were compared as illustrated in Fig 2. Similar asymmetrical broadening (the Fano effect) of Ge optical phonon peaks from both structures confirmed the induced hole gas accumulation in the i-Ge shell region by an additional B-doped Si intermediate and outermost layers. A downshift to a lower number of Ge optical phonon peaks from bulk-Ge of core-shell structure formation is attributed to the compressive stress. The further downshift by the multishell layers indicates enhanced hole gas accumulation. These results indicate the potential for device downscaling in future transistor applications and also emphasize the promise of using Al-catalyzed SiNWs, formed via the bottom-up method, as a core-shell NW-based channel material.

[1] N. Fukata, *et al.*, ACS Nano. 9 (2015) 12182-12188.
[2] X. Zhang, *et al.*, Nanoscale 10 (2017) 21062-21068.
[3] W. Jevasuwan, *et al.*, Nanoscale 13 (2021) 6798-6808.
[4] W. Jevasuwan, *et al.*, JSAP spring meeting 2024, 24p-P05-1.

© 2024年 応用物理学会

Effect of Surface damage of Si nanostructures on SiC formation

◦Pengyu Zhang[1,2], Yonglie Sun[1], Wipakorn Jevasuwan[1], Naoki Fukata[1,2]

Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS)[1], Univ. of Tsukuba[2]

E-mail: ZHANG.pengyu@nims.go.jp, FUKATA.Naoki@nims.go.jp

Introduction

One-dimensional (1D) nanostructures, including nanowires (NWs) and nanotubes (NTs), are promising extensions of silicon (Si) industrial products, offering large junction areas, high integration density, and significant specific surface areas. Carbon-based materials like silicon carbide (SiC) have excellent electronic properties, such as high thermal conductivity, high electron mobility, and wide bandgap, making them ideal for electronic devices[1]. We are currently studying various coated NW structures such as Si/SiC core-shell structures and SiC nanotubes, which show great potential for high-power and high-speed electronic components.

The goal of this research is to develop high-quality, unique 1D structures through chemical vapor deposition (CVD) technology, achieving the growth of SiC on Si core-shell NW structures[2]. Our research aims to expand the practical applications of these nanostructures in various advanced fields.

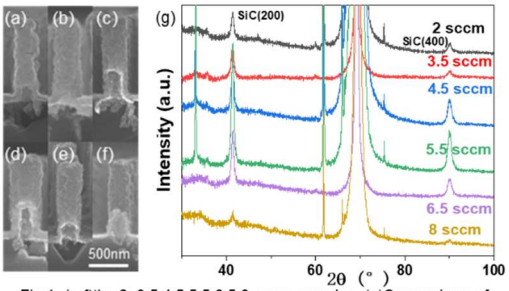


Fig 1. (a-f)the 2, 3.5,4.5,5.5,6.5,8 sccm samples. (g)Comparison of XRD patterns for different samples.

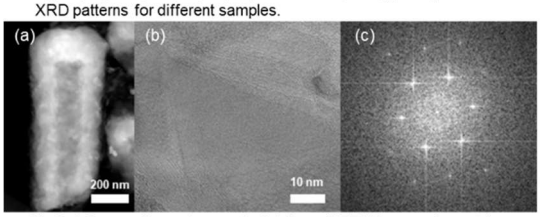


Fig 2. 6.5 sccm flow rate sample (a) Overall TEM image of nanotubes. (b) High-resolution TEM image. (c) FFT image.

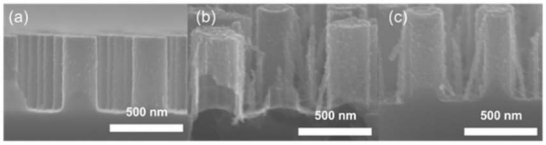


Fig 3.(a)nanostructure formed in 1100℃. (b) Nanotube structure formed at 1140 ℃. (c) Core-shell nanostructure formed at 1140 ℃.

Experimental section

The annealing temperature for the nanotube (NT) structure was raised to 1200 °C, and methane (CH_4) gas was introduced at 800 °C for surface passivation to improve morphology. The CH_4 flow rate was kept stable until the temperature dropped to 1000 °C. To evaluate the impact of different flow rates, the gas flow rates were set to 2, 3.5, 4.5, 5, 5.5, 6.5, and 8 sccm. Then, TEM observation was conducted and surface images were obtained, yielding crystallization-related data. Additionally, to further optimize the NT structure and achieve a high-quality core-shell nanostructure, we conducted temperature variation experiments at 1100 °C and 1140 °C. Low temperatures help to slow down the reaction and reduce silicon diffusion from the wafer.

Results and discussion

The CH_4 flow rate significantly affects the uniformity, quality, and crystallinity of SiC nanotubes (NTs) as shown in Figs.1 and 2. The tube thickness was observed to initially increase and then decrease with the flow rate. The XRD pattern and TEM image clearly indicate the formation of SiC. Additionally, the significant changes in surface structure at different areas formed at an annealing temperature of 1140 °C highlight the impact of temperature and pressure on the reaction compared with the 1100 °C sample, as shown in Figs. 3(a)-(c). Thin nanotube structure, as shown in Fig. 3(b), was achieved through surface Si diffusion, while simultaneously enabling the fabrication of core-shell structures, as shown in Fig. 3(c). Voids were observed on these surfaces. This is thought to be caused by defects introduced on the surface of Si nanowires during the process, which promote the diffusion of Si reacting with C. Therefore, it can be said that the removal of the damage of the Si nanowire surface is also an important factor for the formation of the Si/SiC heterojunction structure.

References:

[1] L. Latu-Romain, et al., Journal of Nanoparticle Research, 13[10], 5425-5433, 2011.

[2] A. Gupta, et al., Bulletin of Materials Science, 27[5], 445-451, 2004.

© 2024年 応用物理学会

窒素欠陥を導入したグラファイト状窒化炭素膜の水素センサ特性

H_2 sensor characteristics of nitrogen defects introduced-graphitic carbon nitride film

東京電機大[1], 防衛大[2] ○(M1C)植村 皇介[1], 石黒 康志[2],
金杉 和弥[1], 立木 隆[2], 平栗 健二[1]

Tokyo Denki Univ.[1], National Defense Acad.[2], ○(M1C) Osuke Uemura[1], Yasushi Ishiguro[2],
Kazuya Kanasugi[1], Takashi Tachiki[2] and Kenji Hirakuri[1]

E-mail: 24kmj03@ms.dendai.ac.jp

【緒言】グラファイト状窒化炭素 ($g\text{-}C_3N_4$) は、窒素と炭素で構成される層状物質で、近年はその優れたガス吸着特性からガスセンサへの応用も注目されている。最近、我々は $g\text{-}C_3N_4$ 膜を水晶振動子上に製膜し、水晶振動子マイクロバランス法 (QCM 法) による水素ガスの検知に成功した[1]。本研究では、水素センサの動作原理の解明やセンサ特性の向上に向けて、$g\text{-}C_3N_4$ に窒素欠陥を導入し、化学組成や電子物性の変化が水素センサ特性に及ぼす影響を調べたので報告する。

【実験方法】$g\text{-}C_3N_4$ は原料のメラミンを電気炉で加熱して合成した。$g\text{-}C_3N_4$ への窒素欠陥の導入 (NvCN) は、メラミンを水酸化カリウムで前処理した後[2]、同様に加熱して合成した。水素センサ特性評価は、合成した試料を水晶振動子上に製膜したものを基板とし、キャリアガスとして窒素を一定量流した状態で、任意の濃度の水素を導入したときの水晶の共振周波数変化の時間依存性を測定した。

【実験結果】NvCN および $g\text{-}C_3N_4$ 粉末の UV-vis 拡散反射スペクトルを測定し、その結果から Tauc プロットを作成した (Fig. 1)。各プロットの立ち上がりの外挿線と横軸との接点から算出したバンドギャップエネルギー値は NvCN が 2.59 eV、$g\text{-}C_3N_4$ が 2.75 eV となり、窒素欠陥導入によりバンドギャップが 0.16 eV 低下したことが確認された。バンドギャップの狭帯化により、価電子帯から伝導帯へ容易に電子が励起されて表面に自由電子が増加し、これがガス分子の吸着特性に影響を及ぼすことが考えられる。本講演では、QCM 測定の結果と、化学組成や表面構造評価の結果から窒素欠陥導入がガスセンサ特性に及ぼす影響およびセンサの動作原理について考察する。

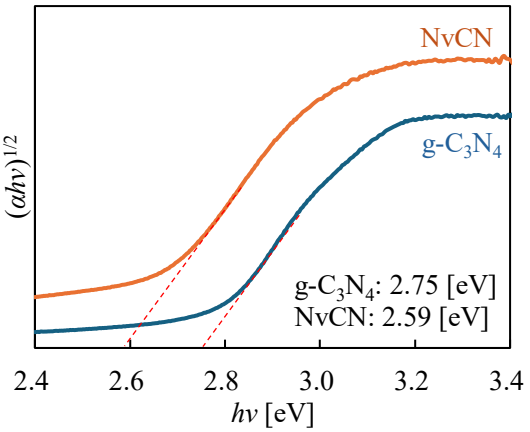


Fig. 1 Tauc Plots for $g\text{-}C_3N_4$ (blue line) and NvCN (orange line). Dashed lines indicate extrapolated lines.

【参考文献】

[1] Y. Ishiguro et al, *J. Mater. Chem. C*, **11**, 10178-10184, (2023).

[2] J. Xue et al, *PCCP*, **21**, 2318-2324, (2019).

© 2024年 応用物理学会

Hole gas accumulation and fabrication of SWIR photodetector using Ge/Si core-shell nanostructure

°WANG Guanghui[1,2], LE Chao[1,2], Wipakorn Jevasuwan[1], Naoki Fukata[1,2]
Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS)[1],
Univ. of Tsukuba[2]
E-mail: WANG.Guanghui@nims.go.jp, FUKATA.Naoki@nims.go.jp

The Ge/Si core-shell nanostructures such as nanowire (NWs) and nanosheets (NSs) have attracted considerable attention for next generation high performance [1]semiconductor devices due to its ability to separate the carrier transport region from the impurity-doped region. However, both the controlled fabrication of Ge/Si core-shell NWs arrays and detailed studies on the collective behaviors related to their integration density remain largely unexplored. Therefore, in this study, Ge core NW and NS arrays with different size were fabricated by top-down method combined with chemical vapor deposition (CVD) to growth Si shell, Ge/Si NW and NS array were produced, and a detailed quantitative analysis using Raman scattering was conducted to investigate hole gas accumulation. Furthermore, compared with i-Ge/i-Si, i-Ge/p-Si was formed by doping of Si shell layer with boron (B) atoms, which led to an increase in hole gas accumulation as the electrical activity of the B atoms was activated. In addition, Ge/Si core-shell photodetectors were fabricated to study their SWIR detection performance. Aside from this, for traditional single-crystal Ge materials, their photodetectors can detect the short-wave infrared (SWIR) region, making them widely used in optical communications and military fields. However, since their maximum detectable wavelength is 1.8 μm[3], which does not fully cover the SWIR range (1-3 μm), their applications are significantly limited. The Ge/Si core-shell nanostructure can extend the detectable range of the detector to 3 μm[4] or even reach the mid-infrared detection region by controlling the band structure of the heterojunction. Based on the point, we plan to fabricate and research SWIR photodetector performance for Ge/Si core-shell nanostructure in the future.

Preparation of core-shell NW and NS arrays:

Preparation of core-shell NW and NS arrays introduce a similar fabricated method: A Ge layer of 500-600 nm thickness was grown on a p-Si substrate through CVD. Subsequently, the Ge layer was coated with a resist layer via spin coating, followed by the formation of patterns with varying of diameters through EB lithography (EBL).

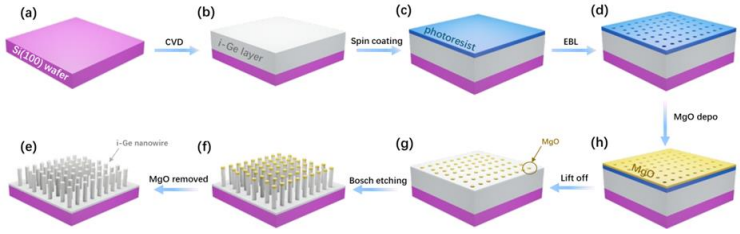


Fig. 1. Fabrication processes of core-shell NW and NS arrays.

Next, MgO layers were deposited onto the resist to serve as a mask. The mask was then lifted off, and the Bosch Etching process was employed to etch away the regions not protected by MgO, resulting in the creation of NWs or NSs. Finally, these NWs or NSs were reintroduced into the CVD chamber to develop an intrinsic Ge (i-Ge) shell and a p-Si shell, as illustrated in Fig. 1.

The SEM image from Fig. 2(a) reveals that the NW arrays exhibit well-aligned structures and can be easily controlled using EBL. EDX analysis was performed concurrently with TEM, further confirming the high-quality crystallinity, as evidenced by the sharp interface observed between the core and shell. Fig. 2(b) shows that as the diameter of the Ge core increases from 50 nm to 75 nm, The phonon peak shifts to higher wavenumbers. This indicates that the hole gas accumulation decreases and the Fano effect is weakened. Figs. 2(c) and 2(d) display the Fano parameters q and Γ for i-Ge/i-Si, showing the increase for the shell is p-Si. The investigation on hole gas accumulation in NSs and the performance of photodetectors is currently ongoing.

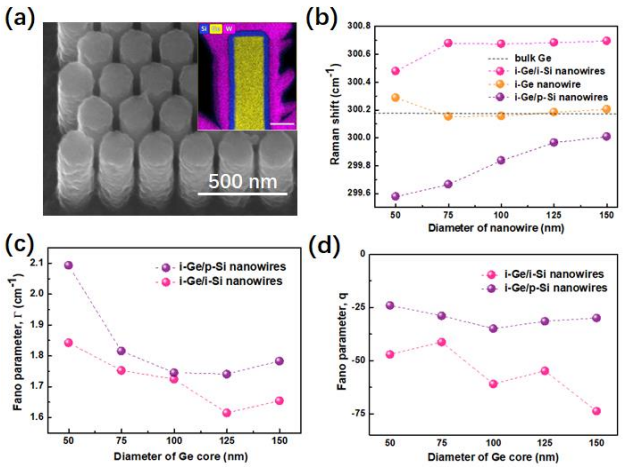


Fig. 2. (a) SEM and EDX images (b) Ge optical phonon peaks with different NW structures for i-Ge, i-Ge/i-Si, and i-Ge/p-Si. Fano parameters of (c) q and (d) Γ estimated from the Ge optical phonon peaks observed for i-Ge/i-Si and i-Ge/p-Si core-shell NW arrays.

Preparation of core-shell NW and NS photodetectors:

We plan to fabricate Ge/Si core-shell photodetector devices. First, we shows the fabrication process of the Ge core photodetector, as shown in Fig 3. Firstly, a thin layer of Au film is deposited on the bottom of the substrate to form the bottom electrode. Next, PMMA is spin-coated on the NWs without removing the residual MgO to form an isolation layer. Then, O_2 etching is used to remove the residual PMMA film on the surface. After that, another Au film is deposited to form the top electrode. Finally, phosphoric acid is used to clean and remove the MgO on top of the nanowires and the residual gold film, thus forming the photodetector. The specific fabrication process is illustrated in Fig 3. The preparation method for the NSs is the same as the aforementioned process. The results will be reported on the day of the conference. The device fabrication method for the core-shell structure is still under investigation.

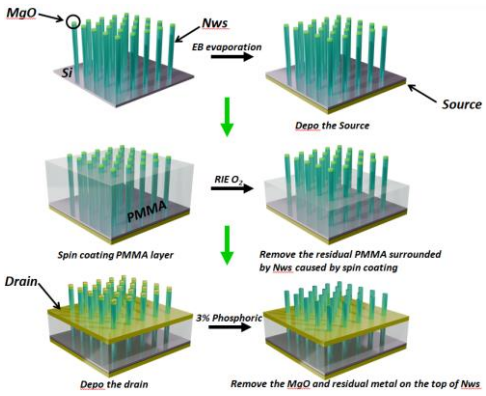


Fig. 3. Fabrication processes of Ge NW and NS photodetectors.

We primarily fabricated Ge/Si nanowires and studied the variations in hole gas accumulation at the interface. The results indicated an enhancement in hole gas accumulation when the shell is p-Si. This lays a solid foundation for future research on NW and NS photodetectors.

References:

[1] N. Fukata, et al., ACSNano, 2012, 6(10), 8887-8895,
[2] D. Suh, IEEE Transaction on Electron Devices, 2018, 65(12), 5406-5411,
[3] D. Suh, et al., The 9th ICST[C], IEEE, 2015, 187-179.

© 2024年 応用物理学会

光透過性・導電性・熱耐性を有する n 型半導体ハイブリッド電極の湿式作製

Solution-processed semitransparent, conductive, and thermal resistant n-type-semiconductor-hybrid electrodes using Ag nanowires

山形大院理工，〇(M2)松谷　洸之介，石崎　学，栗原　正人 Oubutsu Univ.[1], Oubutsu Central Yamagata Univ.,°Kounosuke Matsuya, Manabu Ishizaki, Masato Kurihara
E-mail: s233745m@st.yamagata-u.ac.jp

【緒言】溶液塗布法で作製できるペロブスカイト太陽電池(PSC)は、変換効率 25%を超え、社会実装が進められている。一方で、PSC の光照射面となる透明導電膜は、エネルギー消費の大きな乾式法により作製される。PSC の利点を生かすために、低エネルギー消費な湿式法で透明電極を作製することが求められる。当研究室では、カーボンナノチューブ（SWNT）および銀ナノワイヤー（AgNW）の積層膜（SWNT/AgNW）を、独自の濾過転写法 [1,2] により作製に成功した。課題として、高温環境で AgNW が溶解し、適切な電気伝導経路を作製できない [3]。そこで、SWNT/AgNW 表面を無機酸化物で保護し、耐熱性の向上を目指した。SnO_2 や TiO_2 層を形成することで、耐熱性だけでなく、n 型半導体と透明電極のハイブリッド層 (Fig.1)として利用できる。本研究では、TiO_2前駆体を塗布・低温処理することで、低抵抗・高耐熱性・高光透過性を有する SWNT/AgNW/TiO_2膜の作製を目指した。

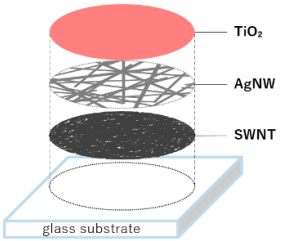


Fig 1. SWNT/AgNW/TiO_2 模式図

【実験】ガラス基板上に濾過転写法 [1,2] により SWNT/AgNW を製膜した。その上にチタニウムイソプロポキシド、過酸化水素水、イソプロパノールを含む TiO_2前駆体溶液をスプレー塗布した。塗布後、150℃で 30 分間焼結処理を行なった。耐熱性評価は、作製した基板を任意の温度で 5 分間ずつ加熱し、シート抵抗値を 4 端子プローブ法にて測定することで行った。

【結果】作製した基板の X 線回折（XRD）パターンより、明確な TiO_2 のシグナルは観測されなかった。Fig. 2 の紫外可視透過スペクトルより紫外領域の吸収が増加したこと、また、走査型電子顕微鏡画像から表面に粒子性の構造を有したことから低結晶またはアモルファス状の TiO_x の形成を示唆した。TiO_x 層形成前後で、抵抗値および可視光透過率は、それぞれ 15→15 Ω sq^{-1}、68.5→66.7%と優れた性能を維持した。また、Fig. 3 には加熱処理後の抵抗値を示す。SWNT/AgNW は 300℃以上で高抵抗化を引き起こし、400℃加熱後は 145 Ω sq^{-1}を示した。それに対して SWNT/AgNW/TiO_2は、400℃加熱後も 18 Ω sq^{-1}と低抵抗を示した。今後は、今回作製した n 型半導体薄膜 SWNT/AgNW/TiO_2を下層電極に使用したペロブスカイト太陽電池を作製し、機能評価を行う。

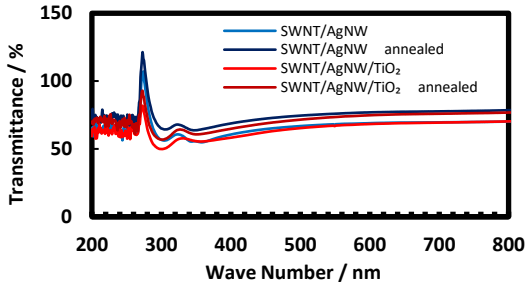


Fig 2. 紫外可視透過スペクトル

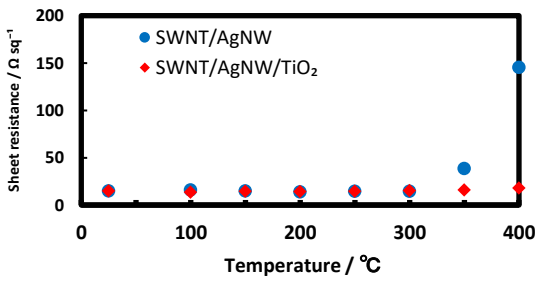


Fig 3. 加熱処理後の SWNT/AgNW と SWNT/AgNW/TiO_2のシート抵抗値.

(1) M. Ishizaki *et al*., *Adv. Mater. Interfaces.* **2021**, 8, 2100953, 特許第 7376077 号.
(2) M. Funabe *et al*., *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2022**, 23, 790.
(3) Y. Huang *et al*., *ACS Appl. Nano Mater.* **2019**, 2, 2456-2466.

© 2024年 応用物理学会

無機–有機ハイブリッド化による擬一次元遷移金属酸化物の構造安定化

Materialization of Quasi 1 Dimensional Transition Metal Oxide by Hybridization with Organic Molecules

物材機構[1]，琉球大[2]，群馬大[3]，千葉大[4]，東京都立大[5]，ISIS[6], Amsterdam 大[7]，阪大[7]
○中根茂行[1]，名嘉節[2]，佐藤和好[3]，沼子千弥[4]，寺田典樹[1], A. Ibrahim[5]，久富木志郎[5]，
D.D. Khalyavin[6], P. Manuel[6],A. de Visser[7]，阿部浩也[8]

NIMS[1], Univ. Ryukyus[2], Gunma Univ.[3], Chiba Univ.[4], Tokyo Metropolitan Univ.[5], ISIS[6], Univ. Amsterdam[7], Osaka Univ.[8], ○Takayuki NAKANE[1], T. Naka[2], K. Sato[3], C. Numako[4], N. Terada[1], A. Ibrahim[5], S. Kubuki[5], D.D. Khalyavin[6], P. Manuel[6], A. de Visser[7] and H. Abe[8]

E-mail: Nakane.Takayuki@nims.go.jp

機能性材料分野では、量子機能が盛んに研究されている。低次元化合物も量子機能研究の一領域であるが、その研究対象の多くは二次元材料である。一次元物質は、機能検証するための試料調製が難しく、応用を期した材料化までも視野に入れると研究対象の選択肢がまだ少ないので、一連の研究は総じて基礎段階の状況にある。特に、原子が一次元的に配列することで得られる機能についての研究は、その検証実験が難しく、研究は理論予測が先行している。言い換えると、高度な機能設計が見込める セラミックスの一次元化が実現した化合物ができれば、当該分野に大きな波及効果を期待できる。そこで我々は、無機-有機ハイブリッド化合物に注目して、量子機能研究のプラットフォームになる化合物探索を行っている。ハイブリッド化合物は、セラミックスの構造体が、多彩な材料設計を期待できる有機分子と結合を介して原子・分子レベルで規則配列する準安定相で、化学的な低温条件で生成する。この相は、量子効果が期待できるナノサイズのセラミックス構造体を高度に配列させる技術として見れば、究極のコンポジット体と見なせるだけでなく、配列体の大型化や量産化なども実現性を視野に入れて研究できる。

本発表では、こうした背景の下で我々が近年発見した擬一次元磁性を示す無機-有機ハイブリッド化合物に関する検証実験の結果を詳細に報告する。試料となる無機-有機ハイブリッド化合物は、0.5 M と 3 M に調整した $FeCl_3$ と CH_3COOK の溶液を 1:1 でエチレングリコールに混合し、180 °C で 2 時間加熱した後、沈殿物を遠心分離・乾燥させることで得られるナノシート状の鉄化合物である。本研究では、この試料に対して様々な視点で特性評価を行った。

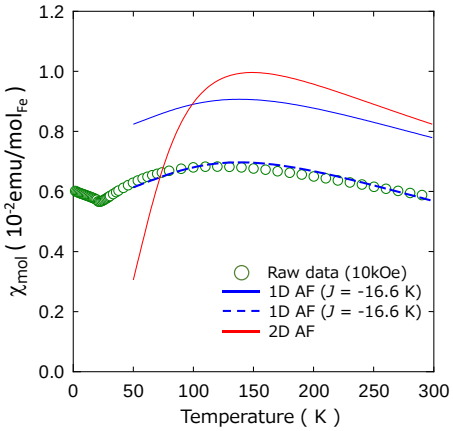


Fig. 1 Temperature dependence of the magnetic susceptibility

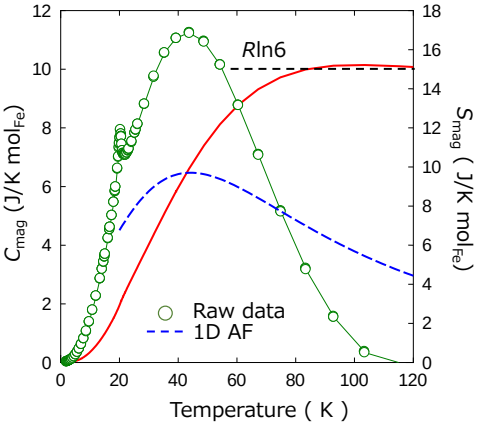


Fig. 2 Temperature dependence of the specific heat and the entropy for the spin system

Fig. 1 は、得られた試料の磁化率である。20K 付近に見られる転移点と高温側の 120K 付近をピークとするなだらかな温度依存性が特徴的である。この温度性依存性は、三次元的な化合物を想定した Currie-Weiss 則等では解析が困難だが、擬一次元の反強磁性と見なすと解析できる。（実験結果を純然たる一次元磁性体の理論曲線 (青実線)と近似させるには、反磁性的なバックグラウンドを考慮する必要があり(青波線)、それでも完全に一致させるのは難しい。）同様の傾向は比熱測定からも確認できる。(Fig.2；ちなみに図中の赤線は比熱から算出されるエントロピーの温度依存性である。この曲線が高温側で S = 5/2 で算出される値に漸近することから、化合物中の鉄は 3 価であると考えらえる。）ここで重要となるのが、20K 付近に見られる転移点である。鎖状に並んだ純然たる一次元の磁性体モデルでは、揺らぎの影響が強すぎるので、図のような明瞭な転移温度の観測は困難な筈である。この物質の場合、鉄酸化物が鎖状より rigid な擬一次元的配列を形成することによって、一次元的な量子機能の発現と転移温度を有する物性の顕在化が両立したと考えられる。この特徴は、応用上非常に興味深く、この物質は一次元遷移金属酸化物を研究するプラットフォームとして有望である。

© 2024年 応用物理学会

共通ゲート三重ドット単電子デバイスがポンプ動作するために必要なゲート容量分布

Gate capacitance distribution for pumping operation in common-gate triple-dot single-electron devices

立命館大理工　○吉田　充紀,　今井　茂
Ritsumeikan Univ., ○Atsuki Yoshida, Shigeru Imai
Email: re0162fp@ed.ritsumei.ac.jp

1．　はじめに

単電子デバイスの中には、ゲート電圧をスイングさせることにより、一方の電極からゼロまたは負の電位差を持つもう一方の電極へ、電子を一個ずつ転送させることのできる単電子ポンプがある。本研究では、共通ゲート三重ドット単電子デバイスにおいて、ゲート電圧のスイングの前後でドット内総電子数が変化しないようなポンプ動作が、どのような電子配置とゲート容量比の時に起こるかを探索し、ポンプ動作が可能なソースドレイン間電圧の限界(臨界電圧)が大きくなる条件について調査する。

2．デバイスの構造

本研究で用いる共通ゲート三重ドット単電子デバイスの等価回路を Fig.1 に示す。ゲート容量はソース側からC_{g1}, C_{g2}, C_{g3}、接合容量はすべてC_jとし、ゲート電圧をV_g、ソース、ドレイン電圧をそれぞれ$-V/2,\ V/2$とする。ここでVはソースドレイン間電圧である。各ドットに存在する電子数をソース側から順番にn_1, n_2, n_3とし、電子配置を(n_1, n_2, n_3)と表す。また、トンネル接合間のトンネリングは、$T_{○○}$と表す。（例えば、ソースからドット１へのトンネリングはT_{s1}）

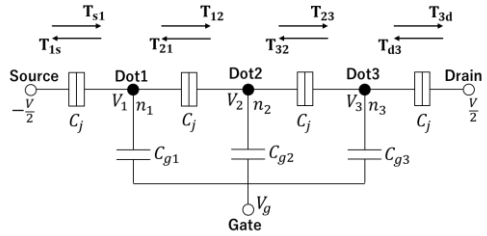


Fig.1 Equivalent circuit of a common-gate triple-dot single-electron device.

3．研究方法

八種類のトンネリングに対するクーロンブロッケード条件を計算し、$V = 0, C_j = C_{g1} + C_{g2} + C_{g3}$ という条件の下で$C_{g1}V_g,\ C_{g2}V_g,\ C_{g3}V_g$をそれぞれ軸とする三次元安定領域図を作成する。ゲート電圧をスイングさせると、三次元図では原点を通る直線上を動作点が移動する。この動作点が、隣接する二つの電子配置の安定領域のオーバーラップ部分の境界面を通過するとポンプ動作が起こる。

具体的には、①(n_1, n_2, n_3)と$(n_1, n_2 + 1, n_3)$のグループ、② (n_1, n_2, n_3) と $(n_1 + 1, n_2 - 1, n_3 + 1)$ のグループ、③(n_1, n_2, n_3)と$(n_1 - 1, n_2, n_3 + 1)$のグループの三種類について、安定領域のオーバーラップが図中の周期的な位置に存在し、ポンプ動作が可能であることが判明している。また、回路の対称性から様々な電子配置の安定領域の形状は電子数にかかわらず、ほぼ同じである。そこで、本研究では、ドット内総電子数の変化がない③の場合について、(1,1,1) (0,1,2)の三次元図を基準として平行移動させることで、様々な電子配置の三次元図を模擬的に作成し、ポンプ動作の起こる範囲が原点から見て広くなる電子配置の組み合わせを予測する。そうして予測した電子配置の組み合わせの三次元図を実際に作成し、これを$C_{g2}V_g$=1 平面に射影する。この射影図の中で臨界電圧が最大となるゲート容量比を探索する。そして、その電子配置とゲート容量比について、縦軸V、横軸V_gの二次元安定領域図を作成し、最大の臨界電圧を求める。

4．研究結果

模擬的な安定領域図より、隣接する二つの安定領域の電子数n_3と$n_3 + 1$が 0 と 1 の場合しかポンプ動作が起こらないことが判明した。

(2,1,0)(1,1,1)の三次元安定領域図の射影図と、臨界電圧が最大となる条件を表した曲線を重ねたものを Fig.2 に示し、Fig.2 により求められたゲート容量比を用いて作成した二次元安定領域図を Fig.3 に示す。

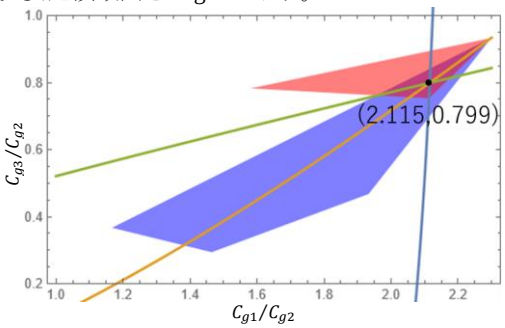


Fig.2 (2,1,0)(1,1,1) projection diagram.

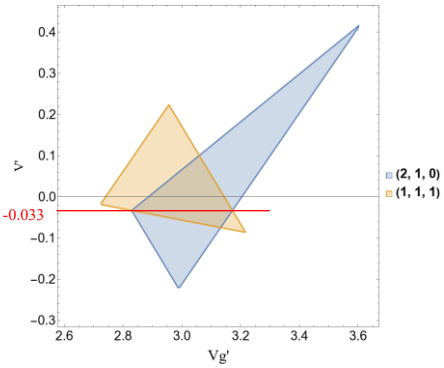


Fig.3 (2,1,0)(1,1,1) stability diagram.

Fig.3 より、(2,1,0)(1,1,1)の臨界電圧は $0.033e/C_j$ となる。n_1, n_2を様々に変化させて同様に臨界電圧を求めた。電子数n_1ごとに臨界電圧の大きさを比較したところ、電子数n_1が偶数の場合は電子数n_2がn_1の半分の時、奇数の場合は電子数n_2が$n_1 + 1$の半分の時に臨界電圧が最大となることが分かった。

5．終わりに

二次元と三次元の安定領域図を用いることにより、ソースドレイン間電圧がゼロの場合において、ポンプ動作が起こるゲート容量値の範囲が大きくなる電子配置を予測し、それぞれの電子配置に対する最大の臨界電圧を求めた。

© 2024年 応用物理学会

2024 年度応用物理学会

二重ゲート SET による NAND ゲートの構築

Construction of NAND gates by double gate SETs

立命館大理工　〇尾坂　洋輝　今井　茂
Ritsumeikan Univ. 〇Hiroki Osaka, Shigeru Imai
E-mail: re0151xr@ed.ritsumei.ac.jp

1．はじめに

論理回路において、CMOS 論理ゲートの実現に必要な MOSFET を単電子トランジスタ(SET)に置き換えることができる。CMOS NAND 回路の p 型 MOSFET の並列接続と n 型 MOSFET の直列接続をそれぞれ SET の並列接続と二重ゲート SET に置き換えることによって NAND 回路が実現することが確認されている。本研究では、先行研究の SET の並列接続も二重ゲート SET に置き換えた単電子 NAND 回路を構築し、動作を解析することを目的とする。

2．回路構造

2 入力単電子 NAND 回路（Fig.1）の Node1、Node2、Node3 にある電子数をそれぞれn_1, n_2, n_3とする。２重ゲート SET のゲート電圧をそれぞれV_{g1}, V_{g2}とし、ゲート容量をC_g、サイドゲート容量をC_s、各トンネル接合の容量を上から順に$C_{t1}, C_{t2}, C_{t3}, C_{t4}$、出力端子容量を$C_{out}$とする。サイドゲートには$V_{sg}$と$V_{DD}+V_{sg}$を印加した。この回路において Node 2 の電子数n_2が変化することにより出力端子容量の充放電が発生し、出力電圧V_{out}が決定する。

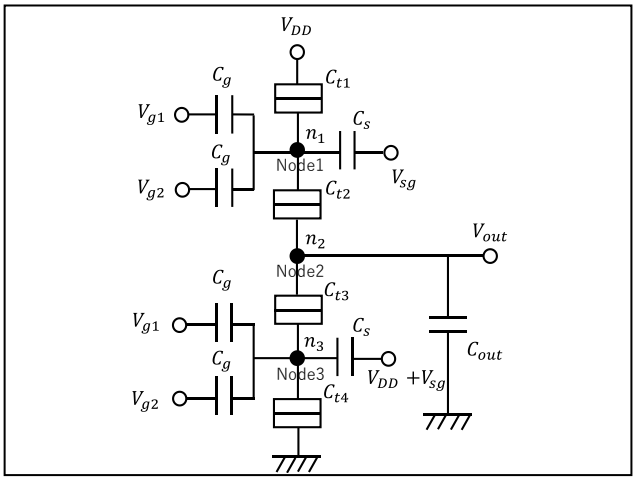


Fig.2 2-input single electron NAND circuit

3．計算方法

各トンネル接合のクーロンブロッケード条件から島の電子数が変化しない安定領域を求める。横軸ゲート電圧$V_{g1}+V_{g2}$、縦軸電源電圧V_{DD}の安定領域図を作成し、その結果を用いてこの回路の入出力特性を求める。サイドゲート電圧を変化させ、NAND 回路として安定して動作する範囲を調べる。また、$V_{sg}=0$とし、NAND 回路として安定して動作する容量比を調べる。

4．計算結果

容量比を $C_{t1}:C_{t2}:C_{t3}:C_{t4}:C_g:C_s:C_{out}=1:2:2:1:0.5:1:5$

と設定し、サイドゲート電圧に印加した電圧V_{sg}によって、安定領域図と入出力特性がどのように変化したかを確認した。$V_{sg}=-0.05\,e/C_s$のときの安定領域図を Fig.3 に示す。安定領域図の青い領域が電子数$n_2=0$、オレンジの領域が$n_2=-1$である。

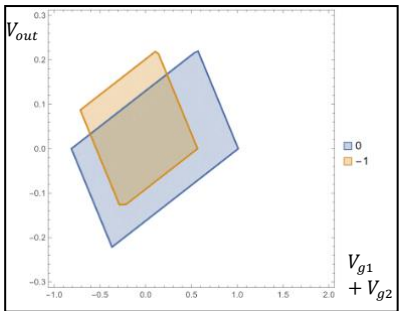


Fig.4 Stability regions ($V_{sg}=-0.05\,e/C_s$)

Fig.1 から電源電圧$V_{DD}=0.1661\,e/C_s$とする。入出力特性のグラフ(Fig.3)から入力が 00 から 01,10 のとき、出力が high になり、入力が 11 のとき、出力が low となっている。少しの誤差が生じても、安定している。

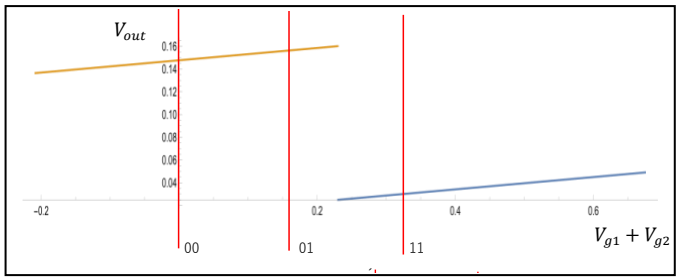
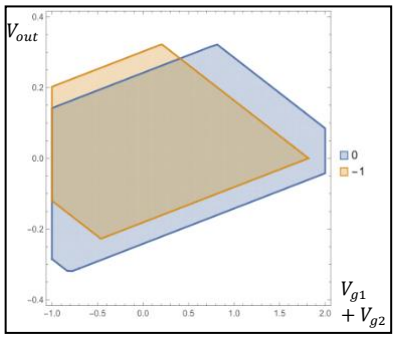


Fig.5 Input-output characteristics ($V_{DD}=0.1661\,e/C_s$)

次に、$V_{sg}=0$とする。容量比を$C_{t1}:C_{t2}:C_{t3}:C_{t4}:C_g:C_s:C_{out}=1:4k:4k:1:k:1:5$ と設定し、kの値によって安定領域図と入出力特性がどのように変化したかを確認した。



$V_{sg}=0$、$k=1/5$のときの安定領域図が Fig.4 である。Fig.4 より$V_{DD}=0.2821\,e/C_s$とした入出力特性を Fig.5 に示す。サイドゲート電圧を変化させた結果と同様に NAND 回路として安定した動作が可能である。

Fig.6 Stability regions ($k=1/5$)

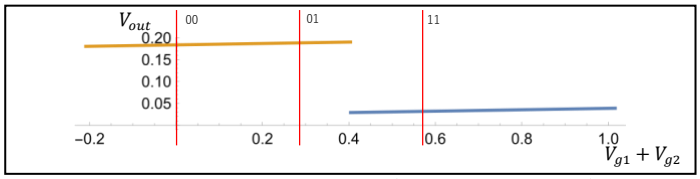


Fig.7 Input-output characteristics ($V_{DD}=0.2821\,e/C_s$)

5．終わりに

二重ゲート SET を用いた回路の動作解析を行い、サイドゲート電圧、容量を調整することで二重ゲート SET の回路が NAND 回路としての動作が確認できた。現在は NAND 回路として動作可能な出力容量の範囲を確認している。

© 2024年 応用物理学会

溶液成長法による n 型 SnSe 単結晶の作製と熱電性能の評価

Fabrication of n-type SnSe single crystals by solution growth method and evaluation of thermoelectric performance of the crystals

京大院エネ科[1]，産総研[2] ○(M1)西崎 豪志[1]，向田 雅一[2]，衛 慶碩[2]，今里 和樹[2]，
太田 道広[2]，長谷川 将克[1]，川西 咲子[1]
Kyoto Univ.[1], AIST[2] ○Goshi Nishizaki[1], Masakazu Mukaida[2], Qingshuo Wei[2], Kazuki Imasato[2], Michihiro Ohta[2], Masakatsu Hasegawa[1], Sakiko Kawanishi[1]
E-mail: nishizaki.goshi.83x@st.kyoto-u.ac.jp

緒言　筆者らはより効率的な熱電発電のために，新たな熱電材料として SnSe に注目した。SnSe は劈開性を持つ層状化合物であり，劈開面に垂直な面外方向の弱い分子間結合により熱伝導率が低いことから，優れた熱電性能を持つとされる。Chang ら[1]により，ブリッジマン法で作製した n 型 Br ドープ SnSe は 773 K で面外方向の性能指数 *ZT* が 2.8 と，高い熱電特性を持つことが報告された。本研究では高い臭素濃度及びキャリア濃度の単結晶 SnSe の育成による *ZT* の向上を目指し，溶液成長法により作製した Br ドープ n 型 SnSe の熱電性能を明らかにすることを目的とする。

実験方法　Sn, Se , $SnBr_2$ を mole%で Sn:71%, Se:24%, Br:5%となるよう合計 50 g を秤量し，石英管に真空封入した。シリコニット炉で 1133 K まで加熱，一定時間保持し，試料を完全な溶融状態とした後に，483 K まで徐冷を行い SnSe の溶液成長を行った。得られた結晶のキャリア濃度，熱伝導率，電気伝導率，ゼーベック係数を測定し，熱電性能を評価した。

結果・考察　ラウエカメラにより，溶液成長法で作製した SnSe が単結晶であることが分かった。また，ホール効果測定により n 型伝導を有することを確認した。作製した単結晶の面外方向の熱伝導率と *ZT* を，ブリッジマン法による報告値と共に Fig. 1 に示す。得られた単結晶の熱伝導率はブリッジマン法による結果と同程度の低い値であった。一方，電気伝導率とゼーベック係数の影響から，*ZT* はブリッジマン法の報告値と比べ 1/6 程度の小さな値であった。これは単結晶表面に生じる酸化膜や，層間に付着している $SnBr_2$ などの不純物が原因であると考えられる。また，作製した試料のキャリア濃度は 8.8×10^{18} cm^{-3} であり，ブリッジマン法で報告されている 1.2×10^{19} cm^{-3} より低かった。溶液成長温度の最適化によりキャリア濃度のさらなる向上を図ることで，熱電性能の向上が期待できる。学会では，面内方向の熱電性能についても報告する。

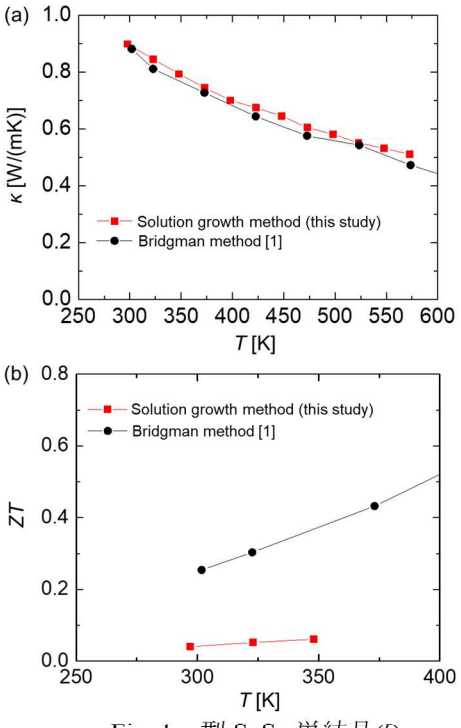


Fig. 1 n 型 SnSe 単結晶の面外方向への熱伝導率(a)および *ZT*(b)の温度依存性.

参考文献[1] Chang et al., Science 360, 778 (2018).

© 2024年 応用物理学会

ハイエントロピー化 GeTe 系材料の形成相と熱電特性

Formation Phases and Thermoelectric Properties of High-entropy GeTe-based Materials

阪公大理[1]，○(M2)高尾侑希[1]，(M1)竹内久太[1]，石橋広記[1]，久保田佳基[1]，小菅厚子[1]
Osaka Metro. Univ.[1], ○Yuki Takao[1], Kyuta Takeuchi[1], Hiroki Ishibashi[1], Yoshiki Kubota[1], Atsuko Kosuga[1]
E-mail: sd23460t@st.omu.ac.jp

緒言

本研究室では、室温―150℃付近の温度域において高い性能を示す GeTe 系材料を開発したが[1]、繰り返しの昇温測定により、熱電性能が劣化してしまうという問題があった。これは、高温域で安定な高対称性の構造が、昇温温度域で安定な低対称性の構造に変化することに起因している。そこで本研究では、先行研究で着目した GeTe 系材料をハイエントロピー合金化させ、高対称性相の安定性の改善と高熱電特性化を同時に達成する材料開発を行うことを目的とする。

実験方法

$Ge_{12}Sb_2Te_{15}$ を Sn、Bi、S、Se 等で置換した試料を真空封入、溶融、アニール処理により作成した。得られたインゴットの結晶構造と熱電特性を評価した。

実験結果

室温での X 線回折パターン(Fig.1)より、$Ge_{12}Sb_2Te_{15}$ は菱面体晶であるのに対し、$Ge_{12}SbBiTe_{15}$ は立方晶構造であり、配置エントロピーが高い Bi 置換試料のほうが、室温においては対称性の高い構造(立方晶)が得られていることがわかる。

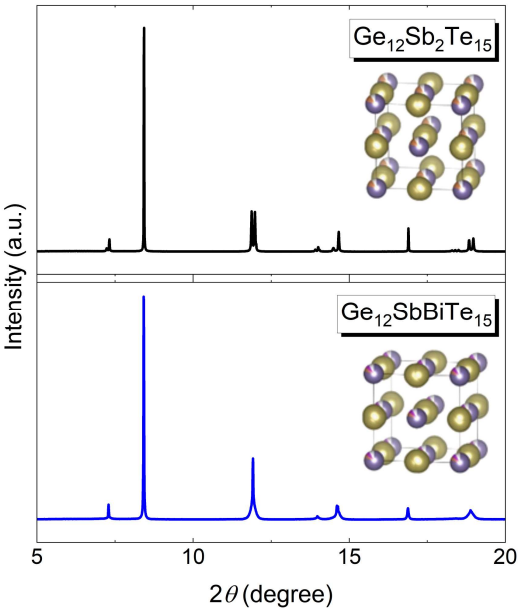


Fig.1. Crystal structure and XRD patterns of $Ge_{12}Sb_2Te_{15}$ and $Ge_{12}SbBiTe_{15}$

結言

高温での相の安定性や熱電特性の結果については、発表当日に報告する予定である。

参考文献

[1] T. Oku, A. Kosuga et al. *Mater. Today Phys.* **20**, p. 100484 (2021).

謝辞

本研究の一部は、高橋産業経済研究財団のご支援により行った。

© 2024年 応用物理学会

結晶/非晶の混相からなる熱電材料の形成相

Formation Phases of Crystalline/Amorphous Mixture Thermoelectric Materials

阪公大理[1], 島根大材エネ[2] ○(M1)竹内 久太[1], 廣井 慧[2], (M2)高尾 侑希[1],
石橋 広記[1], 久保田 佳基[1], 小菅 厚子[1]

Osaka Metro. Univ.[1], Shimane Univ.[2], ○Kyuta Takeuchi[1], Satoshi Hiroi[2], Yuki Takao[1],
Hiroki Ishibashi[1], Yoshiki Kubota[1], Atsuko Kosuga[1]

E-mail: se24130y@omu.ac.jp

緒言

我々の研究室では, 岩塩型の立方晶構造をもつ $Ge_{12}Sb_2Te_{15}$ について研究[1]を行っていたが、Te(4*b*)サイトの一部を S,Se により置換した試料では、シャープな Bragg ピークとハローなパターンからなる X 線回折(XRD)パターンが得られることを見出した。これは、結晶/非晶の混相構造の形成を示唆することから、この構造を適切に制御することができれば、結晶相は電気を通し、非晶相は熱をブロックするような GeTe 系熱電材料が創製できるのではと考えた。そこで本研究では、組成を変化させたときの、結晶・非晶の混相構造やその相分率についての知見を得て、結晶/非晶の混相材料の構造制御可能性について議論する。

実験方法

$Ge_{12}Sb_2S_pSe_qTe_r$(p+q+r=15)を溶融法と熱処理により作製した。得られたバルク体を粉末化し、SPring-8, BL02B2 において、温度可変の放射光粉末 XRD 測定を行うことで、非晶相の結晶化温度や昇温による結晶相の変化を確認した。さらに、SPring-8, BL04B2 において、X 線全散乱測定を行い、測定によって得られる二体分布関数(PDF: pair distribution function)に基づき、結晶相と非晶相の PDF を分離し、それぞれの相分率や構造情報を抽出した。

結果と考察

S,Se 置換試料の XRD パターンにおいて、4, 8, 14° 付近にハローパターンが確認できる(Fig. 1)。PDF 解析により、ハローパターンは短距離秩序(SRO)由来ではなく、非晶由来であることが明らかになった。その他の結果については、発表当日に報告する予定である。

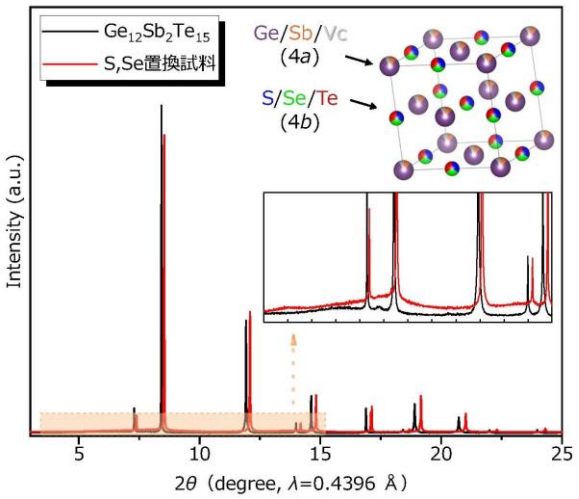


Fig. 1. Syncrtron X-ray diffraction patterns of $Ge_{12}Sb_2Te_{15}$ and S,Se-substituted sample.

参考文献

[1] T. Oku, A. Kosuga et al., *Mater. Today Phys.* **20**, p. 100484 (2021)

謝辞

本研究の一部は、高橋産業経済研究財団の支援を受けて実施した。

© 2024年 応用物理学会

溶融法を用いたα-MgAgSb の合成

Synthesis of α-MgAgSb Using Melting Method

産総研[1] ○大島 博典[1]，高島 泰子[1]，後藤 陽介[1]，李 哲虎[1]

AIST[1], ◦Hironori Ohshima[1], Yasuko Takashima[1], Yosuke Goto[1], Chul-Ho Lee[1]

E-mail: c.lee@aist.go.jp

α-MgAgSb は室温から 300℃の温度領域において 1 W/m・K 以下の低い格子熱伝導率を示し、高い熱電性能を有することで近年注目されている。しかし、これまでの報告では、α-MgAgSb は大量合成に向かないメカニカルアロイング法により合成されており、実用化のためには容易にスケールアップできる合成手法の確立が必要不可欠である。そこで、本研究では工業的に最も適したプロセスの一つである溶融法を用いて α-MgAgSb の合成プロセスの最適化を行った。

本研究では、まず不純物相の仕込み組成依存性を調べた。不純物は熱電特性に大きな影響を与え、特に高温相であるγ-MgAgSb が室温域で残存すると、ゼーベック係数が大幅に小さくなる。次に、溶融体をアニール処理することで、α-MgAgSb の単相化を試みた。その結果、プロセスを最適化することで、ほぼ単相の α-MgAgSb を得ることに成功した。会議では α-MgAgSb の合成手法の詳細やその熱電特性について議論を行う。

謝辞

本研究は JST 未来社会創造事業（JPMJMI19A1）の助成を受け実施されたものである。

© 2024年 応用物理学会

ニッケルプルシャンブルー類似体における酸化還元電位の温度係数のナトリウム濃度依存性

Dependence of temperature coefficient of redox potential on sodium ion concentration in nickel Prussian blue analogues

東京海洋大 ○縄野 稜，柴田 恭幸，桂 知也，長井 一郎，大貫 等

Tokyo Univ. of Marine Sci. & Tech.

○R. Nawano, T. Shibata, T. Katsura, I. Nagai, H. Ohnuki

E-mail: m244017@edu.kaiyodai.ac.jp

環境からの微弱なエネルギーを電気エネルギーに変換するエネルギーハーベスト技術は、持続可能なエネルギー社会の構築に必要な技術として注目されている。我々は、エネルギーハーベストを実現する技術の一つとして、外界の温度変化により自ら充電される「三次電池」を提案している[1, 2]。三次電池は、正極・負極に酸化還元電位の温度係数α (= dV/dT)の異なる 2 種類の電池電極材料を電解液中に配置した構成となっており、デバイスの温度変化を熱起電力 V_{cell} (= $\Delta T(\alpha^{+}-\alpha^{-})$; ΔT : 三次電池の温度変化、α^{+}, α^{-} : 正極、負極材料のα)に変換する。近年、守友ら[3]は、三次電池電極材料候補の 1 つであるプルシャンブルー類似体($Na_xM[Fe(CN)_6]_y$: M は遷移金属)において、異なる遷移金属間で|α|の大きさと結晶学的な Na^{+}イオンサイトの数に相関を見出した。そして、この相関を Na^{+}イオンの配置エントロピーで解釈した。このことから、同一物質でも、結晶構造が異なれば、|α|の大きさが変化することが予想される。

本研究では、ニッケルプルシャンブルー類似体($Na_xNi[Fe(CN)_6]_{0.91}$: Ni-PBA)において、結晶中の Na 量(x)に伴う結晶構造変化が|α|に与える影響を調べた。|α|評価に使用した電極は、クエン酸ナトリウムを用いて高結晶化した Ni-PBA：アセチレンブラック：PVDF =7:2:1 の割合で混合したペーストを ITO ガラス電極上に塗布、真空乾燥させ、17 mol/kg $NaClO_4$ 水溶液中で電気化学的に Na 量を x = 1.04 (cubic 相)と x = 1.54 (trigonal 相)とした。そして、Na 量を同じにした二枚の Ni-PBA 電極を、17 mol/kg $NaClO_4$ 水溶液に挿入し、電極間に温度差（ΔT）を印加して熱起電力（ΔV）を計測した。Fig. 1 に、ΔV の ΔT 依存性を示す。直線で示すように、x = 1.04 で-0.31 mV/K、x = 1.54 で-0.49 mV/K を得た。このように同一物質でも Na 量が異なることで|α|の大きさが変化することが確認できた。講演では他の Na 量にも言及し、結晶構造と|α|の関係性についても議論する。

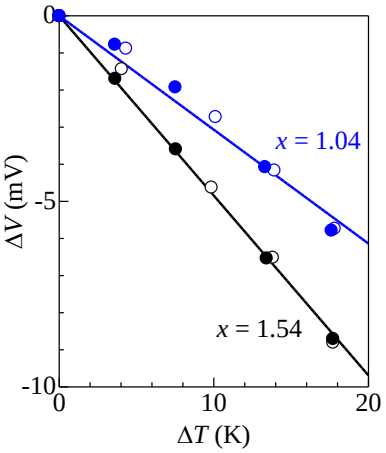


Fig. 1. Thermal voltage (ΔV) against temperature difference (ΔT) for $Na_xNi[Fe(CN)_6]_{0.91}$. Filled and open circles are the data obtained in the ΔT-increasing, -decreasing runs, respectively.

[1] T. Shibata *et al.*, Appl. Phys. Express **11**, 017101 (2018)

[2] I. Takahara *et al.*, ChemstrySelect **4**, 8558 (2019)

[3] Y. Moritomo *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **90**, 063801 (2021)

© 2024年 応用物理学会

ショットキー型ゼーベック効果を用いた熱センサの提案

Thermal Sensor Using the Schottky-type Seebeck Effect

奈良先端大[1]，産総研[2] ○上田 彩貴[1]，上沼 睦典[2]，浦岡 行治[1]

NAIST[1], AIST[2], ○Saiki Ueda[1], Mutsunori Uenuma[2], Yukiharu Uraoka[1]

E-mail: ueda.saiki.up5@ms.naist.jp, m.uenuma@aist.go.jp

【背景・目的】

AI 技術は急速に発展を遂げており、生物の神経回路を模倣するニューロモルフィック技術もまた注目を浴びている。神経回路のなかでも、末梢感覚神経や上皮で感知する受容体として温度感受性 TRP（transient receptor potential）チャネルが知られている[1]。温度感受性 TRP チャネルは、単なる温度計とは異なり、熱刺激を検出して温度閾値によってそのレベルを測定し、脳に信号を送信する受容体であり、超低消費電力で大規模センシングを実現している。

このような生物の感覚受容体は、既存のセンサ技術では再現が困難であるため、代わりに金属絶縁体転移材料により温度閾値を実現したセンシング技術などが研究されている[2,3]。しかし、この材料は電力やヒステリシスなどの課題がある。

一方、我々は熱電発電素子の研究において、ゼーベック効果とショットキー障壁を組み合わせることで、温度閾値を持った熱起電力が発生することを発見している[4,5]。したがって、本研究では金属/半導体界面に生じるショットキー型ゼーベック効果を利用して、温度感受性 TRP チャネルを模擬した受容体型熱センサを提案し、その温度閾値の制御性を評価した。

【素子の構造および動作原理】

熱センサは、n-type Si 基板上に SiO_2 マスクパターンを形成し、その上に Mo 薄膜を成膜して作製する[4,5]。ここで、SiO_2 マスクパターンにより Si 窓を形成し、素子長(d)の Mo/Si 界面を実現する。一方の電極を加熱すると温度差により、Mo/Si 界面に熱起電力が発生する。

【結果】

Fig.1 に温度に対する起電力の計算結果を示す。ここで n-type Si (抵抗率 : 1 Ωcm) 基板上に Mo 薄膜を仮定している。出力される電圧は、温度閾値を持つ出力特性を示しており、温度感受性 TRP チャネルと類似した特性を実現可能であることが明らかとなった。また、素子長(d)により温度閾値の操作が可能であり、素子設計により 30～90 ℃程度まで制御可能であることが明らかとなった。本講演では、実際に作製したセンサの測定値と理論値との整合性を評価し、その結果を報告する。

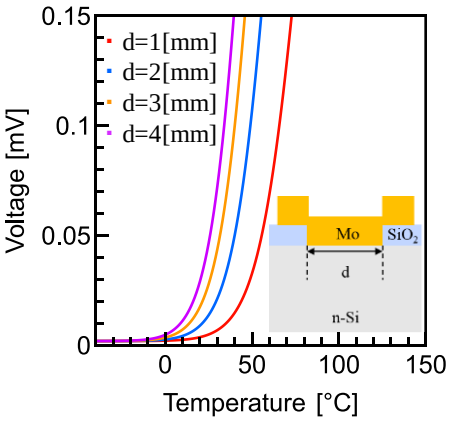


Fig.1 Calculated temperature dependence of output voltage.

【参考文献】

[1] 富永 真琴, 温度感受性 TRP チャネル, 生化学, Vol. 94, No. 2, pp. 236-257 (2022). [2] 矢嶋 赳彬, 生物の神経回路に学ぶ省エネ IoT 技術, 応用物理, Vol. 93, No. 5, pp. 289-293 (2024). [3] Md. Ataur Rahman et al., Adv. Intell. Syst. 2, 2000094 (2020). [4] 前田 俊光, 上沼 睦典, 浦岡 行治, 第 19 回日本熱電学会学術講演会, PS38 (2022). [5] 大谷 将生, 上沼 睦典, 岩本 耕典, 浦岡 行治, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 22p-P05-4 (2023).

© 2024年 応用物理学会

n 型単層 CNT 膜の長期空気安定性と超音波分散の最適化

Optimization of long-term air stability and ultrasonic dispersion of n-type single-walled CNT films

東海大院工 [1]，摂南大学 [2],○(M2)岡野　裕太朗 [1]，山本　久敏 [1]，三宅　修吾 [2]，高尻　雅之 [1]

Graduate School of Engineering, Tokai Univ.[1], Setsunan Univ.[2], ○(M1) Yutaro Okano[1], Hisatoshi Yamamoto[1], Shugo Miyake[2], Masayuki Takashiri[1]

E-mail: 3CAJM010@cc.u-tokai.ac.jp

1. 緒言

熱電変換材料の希少金属の代替として、単層カーボンナノチューブ(SWCNT)がある。先行研究では、カチオン界面活性剤を用いた n 型の SWCNT 自立膜(バッキーペーパー:BP)のゼーベック係数が 2 年以上維持できることを実証していた。[1]BP の作製は、SWCNT 粉末を溶液に入れ、超音波分散処理することで得られる分散液からなり、その分散液の状態が BP の性能に影響を及ぼすと考えられている。そこで本研究では、n 型の BP を作製する際に行う超音波分散の振幅変化が及ぼす、空気安定性の調査を行った。また、ボロメータへの適応の検討を行った。

2. 実験方法

本研究で作製した n 型 SWCNT 分散溶液は、SWCNT 粉末 (SG-CNT ZEONANO SG101)を 0.2 mg、カチオン界面活性剤として DODMAC 1.0 g をイオン交換水に加え、超音波ホモジナイザーを用いて分散し、SWCNT 分散溶液を作製した。作製した分散溶液を減圧濾過法により BP を作製した。その後、作製した BP の構造特性および熱電物性を評価した。熱電物性は ZEM-3 (アドバンス理工)を用いて測定した。試料表面を FE-SEM (HITACHI S-4800)を用いて観察した。

3. 実験結果・考察

ゼーベック係数の値は、一年間正の値にならず、n 型を維持していることが確認できた。超音波振幅に依存せず、ほぼ一定の値を示した。熱抵抗変化率(TCR)の値は、120～150℃でピークを示し、特に超音波振幅が 20%の試料が最大を示した。SEM の画像より、超音波振幅に比例して SWCNT の束が細くなっていることが確認できた。

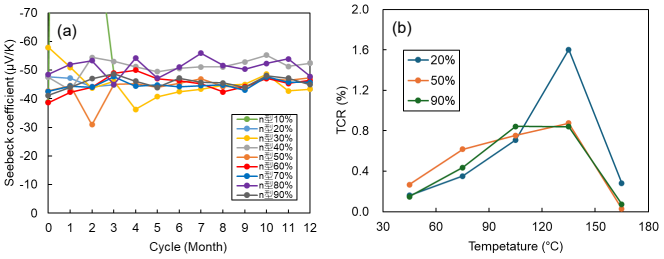


Fig. 1. Relationship between ultrasonic amplitude in (a) Seebeck coefficient and (b) TCR.

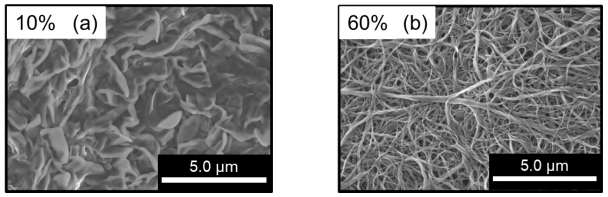


Fig. 2. Surface morphology of SWCNT films using ultrasonic amplitude at (a) 10% and (b) 60%.

4. 結言

SWCNT の分散溶液の超音波振幅に関係なく、ゼーベック係数の値は一年間負の値を示し続けた。また、TCR の値は、120 ~150℃の間において超音波振幅が 20%の試料の値が高いことが確認できた。本発表では、各分散出力で作製した SWCNT 膜の熱電特性について発表をする。

5. 謝辞

本研究で用いた SWCNT (SG-CNT ZEONANO SG101)を試供して頂いた日本ゼオン株式会社 に深謝の意を表します。

6. 参考文献

[1] Y. Amma *et al.* Sci. Rep. 12 (2022) 21603.

© 2024年 応用物理学会

Ge 増感型熱利用電池の 銅イオン含有ポリエチレングリコール電解液に対する紫外線照射の影響

Influence of UV irradiation on polyethylene glycol electrolyte containing copper ions in Ge-sensitized thermal cells

東工大物質[1]、(株)elleThermo[2] ○(B)尾崎有紀[1]、松下祥子[1,2]
Yuki Ozaki[1] and Sachiko Matsushita[1,2] ([1]Tokyo Tech., [1,2]elleThermo, Ltd.)
E-mail: ozaki.y.ad@m.titech.ac.jp, matsushita.s.ab@m.titech.ac.jp

1. 研究背景

半導体増感型熱利用電池 (Semiconductor-sensitized thermal cells ; STCs) は、色素増感型太陽電池の色素の光励起を半導体の熱励起に置き換えた、熱電池の一種である[1][2]。特に、塩化銅を含むポリエチレングリコール (PEG) 600 電解液を用いた系で安定した発電が報告されている[3]。この PEG 電解液は紫外線（UV）の照射などによる退色が知られているものの、退色の原因や電池性能への影響について多くは検討されていない。そこで本実験では、PEG 中の銅イオンに及ぼす紫外線の影響を調べた。

2. 実験

PEG600 1g に対し NaCl 0.3 mmol と ① CuCl または ② $CuCl_2$ を 0.125 mmol を加え、グローブボックス内で 50℃、500 rpm、遮光下で撹拌し電解液を作製した。この 2 種の電解液について、3 極サイクリックボルタンメトリー (CV)・電気化学インピーダンス (EIS)・2 極 CV 測定を行った。EIS は電極間距離 120 μmのフッ素ドープ酸化スズ (FTO) 対称セルに、2 極 CV は EIS と同じ形状で作用極に *n*-Si/Ge、対極に FTO を用いたセルに電解液を挟んだセルを使用した。UV 照射の有無による比較を行うため、3 極 CV では電解液を分注した石英セル、他の測定はアセンブリ後のセルの FTO 面に高圧水銀ランプで UV を照射した。

3. 結果と考察

電解液②の 3 極 CV では、UV 照射時に Cu^{2+} → Cu^{1+}の還元ピークの消失が確認された (Fig 1) 。この結果は UV 照射により Cu^{2+} が還元され Cu^{1+} に変化したことを示唆する。2 極 CV では電解液①よりも電解液②、UV 非照射時よりも照射時の方が、開放電圧が大きくなる傾向が見られた (Fig 2)。STC の開放電圧は Cu^{+}/ Cu^{2+}の酸化還元準位と Ge のフェルミ準位の差であるため、Cu^{2+}が還元されて Cu^{+} 濃度が大きくなり、酸化還元準位が卑へシフトすることで開放電圧が大きくなったと考えられる。当日は 3 極 CV や EIS の結果について報告する。

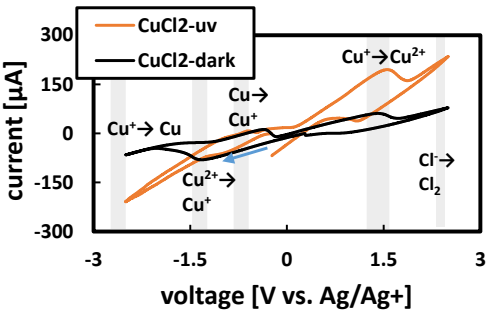


Fig 1. CV of electrolyte②.
Scan rate: 10 mV/s, uv: with UV irradiation, dark: No UV irradiation

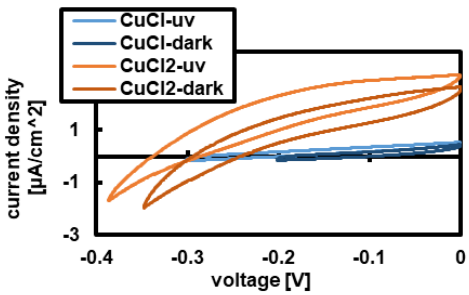


Fig 1. 2-electrode system CV of FTO-Ge cells.
Scan rate: 10 mV/s, uv: with UV irradiation, dark: No UV irradiation

4. 参考文献

[1] H. Kohata.; B. Mei.; Y. Wang, et al., Energy Fuels 36, 19, 11619–11626 (2022).
[2] T. Ikeda.; H.Sekiya.; H.Kohata,.et.al , J. Electroanal. Chem. 895, 15, 115413 (2021).
[3] S. Matsushita, et al., J. Mater. Chem.A., 7, 18249-18256 (2019)

© 2024年 応用物理学会

三次電池のデバイス構造の検討

Investigation of device configuration for tertiary batteries

東京海洋大[1]　○(M2)尾﨑 映志[1]，柴田　恭幸[1]，長井　一郎[1]，大貫 等[1]

Tokyo Univ. of Marine Sci. & Tech.[1]

○E. Ozaki[1], T. Shibata[1], I. Nagai[1], H. Ohnuki[1]

E-mail: m234013@edu.kaiyodai.ac.jp

近年、身近な環境に存在する未利用熱などの排エネルギーを電気エネルギーに変換するエネルギーハーベスト技術の開発が盛んに進められている。我々は、エネルギーハーベストを実現する技術の一つとして、外界の温度変化により自ら充電される「三次電池」を提案している[1-4]。三次電池は、正極・負極に酸化還元電位の温度係数α (= dV/dT)の異なる 2 種類の電池電極材料を電解液中に配置した構成となっており、デバイスに温度変化を与えることで、正負極間に起電力差が生じ、熱起電力 V_{cell} (= $\Delta T(\alpha^{+}-\alpha^{-})$; ΔT : 三次電池の温度変化、α^{+}, α^{-} : 正極、負極材料のα)を得ることができる。ごく最近、柴田ら[3]は 2 種類のプルシャンブルー類似体薄膜を力学的に直接接合した固体素子を三次電池に適用し、その動作実証に成功している。しかし、この素子は接合面の不安定性から動作が安定しないという問題点がある。この問題点を解決するために、本研究では、全固体ポリマー電池の技術を三次電池に適用し、ポリマー電解質を用いた三次電池の試作とその性能評価を行った。

本研究では、正極と負極にコバルトプルシャンブルー類似体($Na_xCo[Fe(CN)_6]_{0.87}$：Co-PBA)、ニッケルプルシャンブルー類似体($Na_xNi[Fe(CN)_6]_{0.94}$：Ni-PBA)を用い、17 mol/kg $NaClO_4$ 水溶液または、5 mol/L NaCl 水溶液とポリアクリル酸ナトリウムを混合して作成したポリマー電解質を用いた。ポリマー電解質を用いた三次電池は、正極 (負極)に、Co-PBA (Ni-PBA)：アセチレンブラック：PVDF ＝ 7：2：1 の割合で混合したものを集電体(PET ITO または SUS304 箔)に塗布し、真空乾燥させたものを使用し、正極と負極の間に作成したポリマー電解質を挟み込み作製した。Fig.1 は、低温 20℃、高温 40℃における熱サイクル試験の結果である。昇温過程で 0.84 mV/K、降温過程で 1.04 mV/K の割合で熱起電力が得られることがわかった。これは、従来の電解液を用いた Co-PBA/Ni-PBA 三次電池[4]の熱起電力と同程度であり、ポリマー電解質を用いた三次電池も従来の三次電池と遜色ない性能を示している。

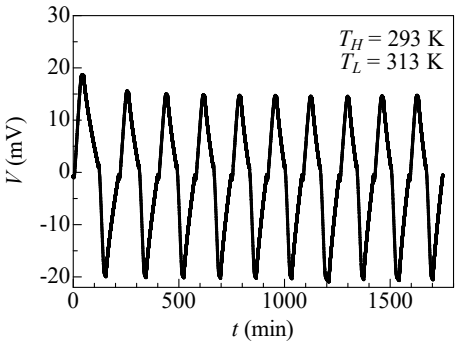


Fig. 1. Thermal cycle of a tertiary battery using polymer electrolyte between T_L=20 ℃ and T_H = 40 ℃.

[1] T. Shibata *et al*., Appl. Phys. Express **11**, 017101 (2018)

[2] I. Takahara *et al*., ChemstrySelect **4**, 8558 (2019)

[3] T. Shibata *et al*., Processes **12**, 175 (2024)

[4] E. Ozaki *et al*., AIP Adv. **14**, 055004 (2024)

© 2024年 応用物理学会

ポリエチレングリコール中の塩化銅の分光分析

Spectroscopic analysis of copper chloride in polyethylene glycol

横国大院理工[1]，東工大院物質理工[2] ○(M1)田村 知仁[1]，松下 祥子[2]，生方 俊[1]

Yokohama Nat Univ.[1], Tokyo Institute Tech.[2], ○Tomohito Tamura[1], Sachiko Matsushita[2], Takashi Ubukata[1]

E-mail: tamura-tomohito-xy@ynu.jp

1. 緒言

エネルギー問題解決のための新しい発電技術として、半導体増感型熱利用電池(STC)の研究が行われている。STCは半導体の熱励起電荷生成と酸化還元反応を組み合わせて発電する電池であり、200℃以下の低温熱を利用するため環境に優しいという利点がある[1]。

STCの電解質には塩化銅をポリエチレングリコール(PEG)に溶解したものが主に使われている。しかし、この電解質を用いてSTCの長期放電を行うと、PEG内で銅の電析が起きるという課題がある[1]。銅粒子電析はPEGと銅イオンの相互作用によるものだと考えられているが、具体的なメカニズムはいまだに解明されていない。

本研究の目的は、PEG中の塩化銅の分光分析を通して、PEGと銅イオンに関する新たな知見を得ることで、STC研究の問題解決につなげることである。特に本研究では、銅電解質に対するNaCl添加による影響を調査した。また、本研究では光照射の実験も行い、STCセル作製において使用する光硬化性樹脂を硬化するために用いられる紫外光の影響について検討した。

2. 実験

$CuCl_2$/PEGおよび$CuCl_2$/NaCl/PEG電解質の吸収スペクトルを測定した。$CuCl_2$濃度は0.05 mmol/g(PEG)で一定とし、NaCl濃度はそれぞれ0, 0.20 mmol/g(PEG)とした。

0.05/0.20 mmol/g $CuCl_2$/NaCl/PEG電解質に365 nm光を照射したときの吸収スペクトル変化を調査した。光照射後のセルは空気中に放置し、その後のスペクトル変化も調査した。

3. 結果と考察

$CuCl_2$/PEG および $CuCl_2$/NaCl/PEG 電解質の吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。主な吸収は 460, 900, 1450, 1930 nm に確認された。1450, 1930 nm の吸収は水の O-H 伸縮振動の倍音及び結合音に対応する[2]。460 nm の吸収は Cu-O の電荷移動吸収によるもので、900 nm の吸収は Cu^{2+}の d-d 遷移によるものであると考えられる[3]。0.05 mmol/g $CuCl_2$/PEG に 0.20 mmol/g NaCl を添加すると、460 nm の吸光度が大きく増加した。また、900 nm の吸光度も増加し、吸収帯の形がブロードに変化した。これは NaCl の Cl^-が Cu-O 電荷移動吸収と Cu^{2+}の d-d 遷移に影響を与えたためと考えられる。

0.05/0.20 mmol/g $CuCl_2$/NaCl/PEG 電解質に 365 nm 光を照射したときの吸収スペクトル変化を Fig. 2 に示す。照射時間とともに 460 nm と 900 nm の吸光度は低下し、64 秒照射時に吸収を示さなくなった。これは、光照射により PEG 中で Cu^{2+}が還元されたためだと考えられる。光照射後にセルを空気中で放置し、時間経過によるスペクトルの変化を確認した。時間経過とともに 460 nm と

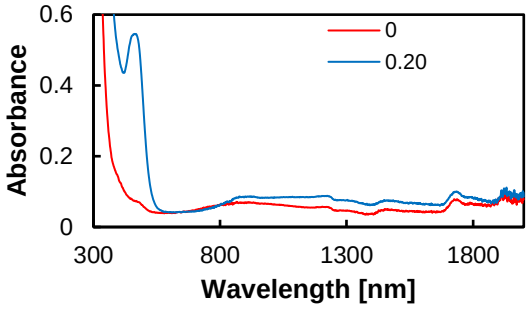


Fig. 1 Absorption spectra of 0.05/x mmol/g $CuCl_2$/NaCl/PEG electrolytes.

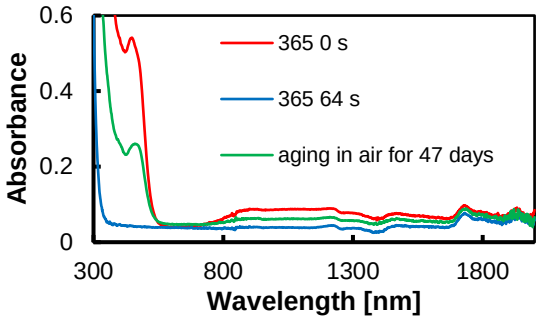


Fig. 2 Absorption spectral change of 0.05/0.20 mmol/g $CuCl_2$/NaCl/PEG electrolyte upon 365-nm irradiation.

900 nm の吸光度は増加した。15 日後には殆ど変化が収束し、47 日後には元の吸光度の半分程度まで回復しているのが確認された (Fig. 2)。460 nm と 900 nm の吸光度が増加したのは、還元された Cu^{2+}が空気中で酸化され、Cu^{2+}濃度が増加したためと考えられる。

4. 結言

$CuCl_2$/PEG 電解質に NaCl を添加すると、Cu-O の電荷移動吸収が増加した。Cu^{2+}の d-d 遷移による吸収も増加し、吸収帯の形がブロードに変化した。$CuCl_2$/NaCl/PEG 電解質に 365 nm 光照射すると、PEG 中で Cu^{2+}の還元が起き、その後空気中に放置すると、還元された Cu^{2+}が酸化されることが示唆された。

5. 参考文献

[1] S. Matsushita, *Proc. of SPIE* **2020**, *11387*, 113870K.
[2] F. Westad, A. Schmidt, M. Kermit, *J. Near Infrared Spectrosc.* **2008**, 16, 265.
[3] A. Tverjanovich, A. Grevtsev, S. Bereznev, *Mater. Res. Express* **2017**, *4*, 015006.

© 2024年 応用物理学会

ガラス上にパターニング形成されたナノ凹凸の表面物性とその応用

Surface properties of patterned nano-asperities on glass and its applications

日本電気硝子(株)[1]，○岩尾 克[1]，木下 沢泉[1]，藤田 直樹[1]

Nippon Electric Glass Co., Ltd.[1], ○Masaru Iwao[1], Takumi Kinoshita[1], Naoki Fujita[1]

E-mail: miwao@neg.co.jp

1. はじめに

マイクロスラリージェット法（Micro slurry-jet: MSJ）【1】を用いて、ガラスに直接、ナノメートルオーダーの凹凸構造の作製が可能となった【2】。本方法の特徴は、ガラス本来の透光性、つや感を保ったまま表面形状、粗さのコントロールができることである。今回我々は、MSJ 法を用いパターニング形成したナノサイズの凹凸構造の表面物性について調査し、応用を検討した。

2. 実験

MSJ 法を用いアルミノシリケートガラス基板（日本電気硝子社製：Dinorex、厚み：1.1mm）の表面に対しアクチュエータに取り付けたノズルを用いてアルミナスラリーを噴射した。さらに x-y 方向にノズルを走査しパターニング加工を行った。Fig.1 に本実験で使用した加工方法の概略図を示す。走査速度、スラリー条件を変え数種類の加工を行った。それら加工後のガラスについては、形状測定を行った。

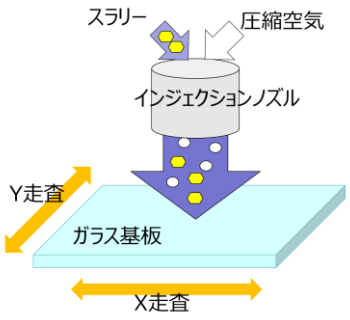


Fig.1 Process image of nano-textured glass.

3. 結果と考察

本方法で作製したガラス表面の凹凸画像を Fig.2 に示す。規則正しく高さの揃ったナノオーダーの凹凸のパターニングがなされていることが分かった。またその表面を拡大すると数 nm の高さの微細な凹凸が存在していた。また Fig.2 にはコントロールした表面粗さ、凹凸高さ、ピッチの範囲を示した。当日は凹凸構造の諸特性および想定される用途について述べる。

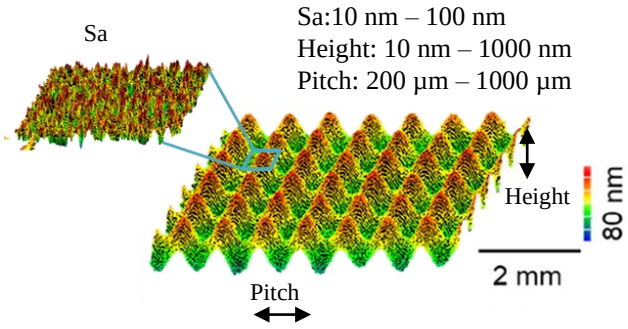


Fig.2 Surface image of nano-textured glass.

Reference [1] Nakanishi Y, et al., Precis Eng 67: 172-177 (2021)

[2] 岩尾ら，第 84 回応用物理学会秋季学術講演会 予稿集 21a-P04-8 (2023)

© 2024年 応用物理学会

ナノ秒パルスレーザー照射による $TlGaSe_2$ の表面形状変化

Surface morphology changes of $TlGaSe_2$ under nanosecond pulsed laser irradiation

大阪公大[1]，アゼルバイジャン科学アカデミー[2]

○(M2) 美野 領太[1]，Nazim Mamedov[2]，沈 用球[1]，

Osaka Metropolitan Univ.[1], Azerbaijan National Academy of Sciences[2]

○Mino Ryota[1], and Nazim Mamedov[2], YongGu Shim[1]

E-mail: si23449f@st.omu.ac.jp

無機材料である３元タリウム化合物において、試料表面のレーザー光照射部に局所的でμm オーダーの膨張変形が誘起される光誘起変形現象が報告されている[1,2]。本現象を用いた光駆動機構への応用展開を考える場合、試料表面の形状変化とポンプ光となるレーザー光照射条件との関係を明らかにする必要がある。これまで、CW 光やミリ秒パルス光照射により、照射光条件と変形特性に関する研究を行ってきた[2,3]。本研究では、パルス時間幅がより短いパルスレーザーを用いることで、光誘起の表面弾性波が誘起されると考え、ナノ秒パルスレーザー照射による $TlGaSe_2$ の表面形状の変形特性について調べた。

バルク単結晶 $TlGaSe_2$ の（001）面を測定面とした。ポンプ光としてナノ秒パルスレーザー（EKSPLA 社 OPO Laser NT342B-10-AW，パルス幅: 約 5 nsec，繰返し周波数: 10 Hz）を用いた。試料表面の変形測定は、He-Ne レーザーをプローブ光（波長:632.8 nm）としたナイフエッジ法を用いた。

ポンプ光照射条件として、波長: 430 nm，スポット直径: 約 4.0 mm，エネルギー: 2.0 mJ とし、試料表面上でポンプ光照射中心からの距離を変化させて測定したプローブ光強度の時間依存性を Fig. 1 に示す。試料表面の変形に対応した時間でプローブ光強度の低下がピーク形状を示す様子が確認でき、ポンプ光照射中心からの距離増大に従い、変形が生じるタイミングの遅延が大きくなっていた。このことは、ポンプ光照射中心付近で発生した変形が試料表面上を伝搬したものと推測できる。Fig. 2 にプローブ光強度低下（変形）がピークを示す時間（Δt_{peak}: Fig. 1 の青矢印）と、プローブ光強度の低下が開始する時間（Δt_{on}: Fig. 1 の赤矢印）のポンプ光照射中心からの距離依存を示す。Δt_{peak} においては 5 mm 以上で遅延時間が大きくなっていたが、これは伝搬する変形波がブロードになったことに起因すると考えられる。一方、Δt_{on} においては、2 mm 以上で線形に増加しており、伝搬速度を求めたところ 17.9 m/s であった。本結果から、ナノ秒パルスレーザーをポンプ光とすることで、$TlGaSe_2$ において光誘起により試料表面を伝搬する変形波（表面弾性波）の発生を観測できたと考えられる。

本研究は JSPS 科研費 JP21H01655、JP23K21045 の助成を受けたものである。

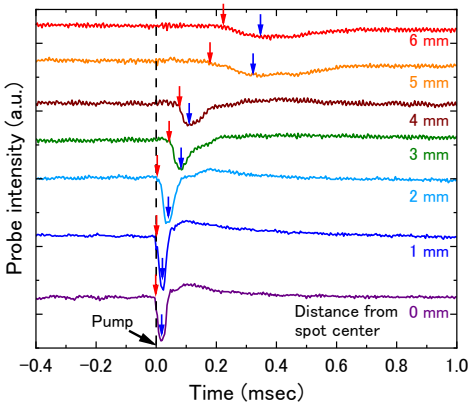


Fig.1 Time dependence of the sample surface deformation at different distances from the pump-spot center.

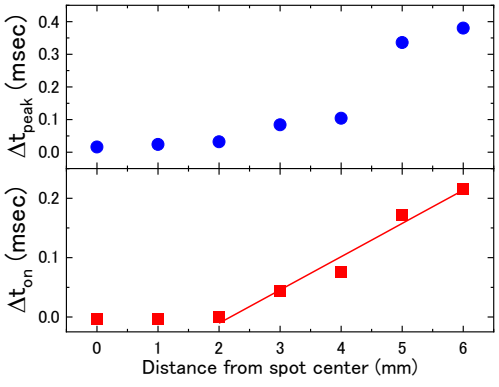


Fig. 2 Deformation peak and onset times as a function of distance from the pump-spot center.

[1] N. Mamedov, K. Wakita, Y. Shim, K. Abe, N. Ogushi, Thin Solid Films **517**, 1434 (2008).
[2] Y. Shim, *et al*., Tech. Phys. Lett., **44**,.643 (2018).
[3] A. Okano, Y. Shim, N. T. Mamedov, 第 69 回応用物理学会春季学術講演会 (2022) 23p-P08-1.

© 2024年 応用物理学会

風化黒雲母中における層間原子の拡散ポテンシャル

Diffusion potentials of interlayer atoms in weathered biotite

和歌山大学・システム工[1], 北海道科学大学・工[2], 原子力機構・物質科学[3], 筑波大学・数物[4],
飯野千秋[1], 籔田莉名[1], ○小田将人[1], 村口正和[2], 早川虹雪[2,3], 本田充紀[2,3], 石井宏幸[4]
Wakayama Univ.[1],Hokkaido Univ. of Sci.[2], JAEA MS[3], Univ. of Tsukuba[4]
Chiaki Iino[1], Rina Yabuta[1], ○Masato Oda[1], Masakazu Muraguchi[2], Kosetsu Hayakawa[2,3],
Mitsunori Honda[2,3], Hiroyuki Ishii[4]
E-mail: moda@wakayama-u.ac.jp

我々は、原料費の低い粘土鉱物から安価なデバイスの創成を目指した研究を進めている[1]。その中で、風化黒雲母や和田石と言った鉱物において、高温領域で高い熱電物性(ZT ～ 0.3)が発現される現象を見出した。この現象を応用すれば、粘土鉱物を熱電デバイスに応用できる可能性がある。現状、熱電性能の起源は全く明らかになっていない。応用のためには、その熱伝導・電気伝導機構の解明が必要となる。本研究では、まず風化黒雲母の電気伝導度に注目した。電気伝導の起源がイオン伝導である場合には、層間における原子拡散が非常に重要となることが期待される。第一原理電子状態計算を用いて風化黒雲母中の層間原子の拡散ポテンシャルを評価することを目的とする。

計算には、PHASE/0 コードを用いた。風化黒雲母中の層間原子の移動について、図 1 に示すように、層間にある Cs が隣接サイトに移動する拡散反応に注目した。図 2 にその断熱ポテンシャルの結果を示す。Cs 原子が層間の隣接サイトに移動する際のポテンシャル障壁は 2.5 eV 程度であることが明らかとなった。この結果は、焼結によって層間距離が狭まった状態ではイオン伝導は起きにくいことを示している。講演では断熱ポテンシャルの層間距離依存性などをもとに、イオン伝導の可能性について議論する予定である。

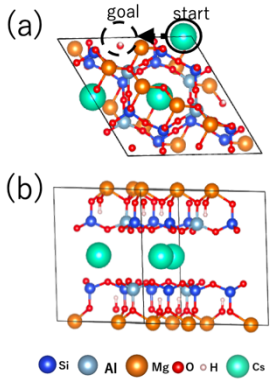


図 1 : 計算モデル。(a)top view と反応経路、(b): side view。

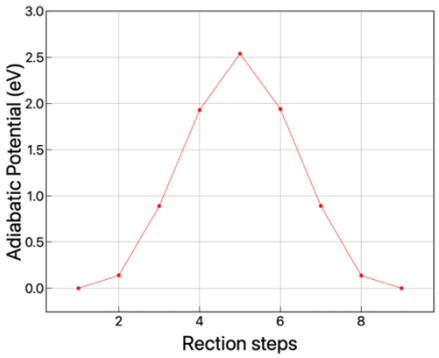


図2: 拡散反応ポテンシャル

[1] M. Honda, *et. al.*, AIP Advances **14**, 055034 (2024).

© 2024年 応用物理学会

スルーホール構造を持つ陽極酸化アルミナテンプレートを用いた MoS_2 ナノチューブの作製と湿度応答性評価

Fabrication of MoS_2 Nanotube Arrays Using Through-Hole Anodic Aluminum Oxide Template and Evaluation of Humidity Respons

広野翔一[1]，松村多奈[1]，伊藤健[1]，新宮原正三[1]，清水智弘[1]

Kansai Univ.[1]

E-mail: k703875@kansai-u.ac.jp

1.序論

二硫化モリブデン(MoS_2)は，シート状の結晶構造を持ち，化学的・熱的に安定であることが知られている[1]。また，MoS_2の欠陥は湿度に対し電気的に敏感に応答するため、湿度センシングにおいて注目されている材料である[2]。本研究では, MoS_2 の湿度に対する応答性を向上させるため、スルーホール構造を持つ陽極酸化アルミナ(AAO)テンプレートを用い，薄膜よりも大きな比表面積が得られる MoS_2ナノチューブを作製し湿度応答性を評価した。

2.実験方法

MoS_2 ナノチューブは減圧濾過法と硫化熱処理を組み合わせて形成した。はじめに直径約 50 nm, 深さ約 40 μm の AAO スルーホール内に減圧濾過法により MoS_2前駆体溶液をコーティングする。次に前駆体溶液付きの AAO を CS_2 雰囲気下 400℃で硫化処理し，さらに 900℃Ar 雰囲気下で焼成し, MoS_2ナノチューブを形成した。

湿度応答性の評価の為, AAO 鋳型の表面(面内)および面直(ナノチューブ長手)方向のそれぞれに Au ギャップ電極を形成し，湿度と電流方向を変化させて MoS_2の電気測定を行った。

3.実験結果

減圧濾過前後ではナノホールの平均直径が約 20 nm 減少したことから，約 10 nm の MoS_2 膜が AAO ホール内に堆積したと考えられる。Fig 1 に湿度応答性結果を示す。縦軸は湿度 25%を基準として，電極間に 2V 印可した際の各湿度雰囲気下での電流値の変化量を示している。 面直方向の湿度応答の方が面内方向より約 6.8 倍高い湿度応答性を示し，素子の湿度応答性が強い電流方向依存性を示した。この結果より，ナノチューブ内では湿度に応答する欠陥がより多く形成すると考えられる。

4.参考文献

1) B. Radisavljevic, nature 6, 147 (2011)

2) Zaixiu Yang, ACS 16, 13267 (2024)

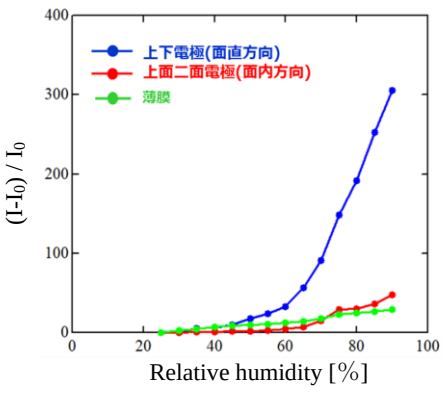


Fig.1 Humidity response of MoS_2 NTs

9 応用物性 | 一般セッション(口頭講演)：9.1 誘電材料・誘電体

[18p-C301-1~11] 9.1 誘電材料・誘電体

[18p-C301-1]
交流分極反転による強弾性ドメイン縞状構造の形成機構と一般性

〇(D)宮本 樹[1]、井上 悟[1]、原田 潤[2]、長谷川 達生[1] (1.東大院工、2.北大院工)

[18p-C301-2]
強誘電体$BaTiO_3$の90°分極回転に必要な外部電場の特異な温度依存性

〇小川 智央[1]、吾妻 真光[1]、尾形 修司[1]、小林 亮[1]、浦長瀬 正幸[1]、都築 貴寛[1]、高橋 佑汰[1]、野崎 拓実[1] (1.名工大工)

[18p-C301-3]
強誘電体ドメイン壁自由エネルギーの温度・空孔濃度依存性に関する分子動力学法計算

〇吾妻 真光[1]、尾形 修司[1]、小林 亮[1]、浦長瀬 正幸[1]、都築 貴寛[1]、小川 智央[1] (1.名工大工)

[18p-C301-4]
第一原理分子動力学シミュレーションによる強誘電体のドメイン構造解析

〇石濱 圭佑[1]、明石 遼介[2]、西谷 侑将[1,3]、松下 雄一郎[1,2,3] (1.東大理、2.QST、3.Quemix)

[18p-C301-5]
(Al, Nb)共ドープ$SrTiO_3$セラミックスの誘電特性

〇(M2)川崎 三葉[1]、谷口 博基[2]、藤原 忍[1]、萩原 学[1] (1.慶大理工、2.名大理)

[18p-C301-6]
遷移金属ドープ$BaTiO_3$強誘電体セラミックスにおける欠陥双極子の制御

〇本田 康朗[1]、松尾 拓紀[1]、野口 祐二[1]、宇都宮 将[2]、佐田 貴生[2]、藤岡 芳博[2]、小田 拓海[3]、木村 耕治[3]、林 好一[3]、八方 直久[4] (1.熊本大、2.京セラ、3.名工大、4.広島市大)

[18p-C301-7]
ビスマス系フェリ誘電体セラミックスにおける電場誘起相転移の制御

〇野口 鈴之介[1]、松尾 拓紀[1]、大山 研司[2]、石垣 徹[3]、野口 祐二[1] (1.熊本大、2.茨城大、3.総合科学研究機構)

[18p-C301-8]
$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$–$(Bi_{1/2}Li_{1/2})TiO_3$リラクサー強誘電体のエネルギー貯蔵特性

〇齊藤 光太郎[1]、中島 宏[2]、森 茂生[2]、Ye Zuo-Guang[3]、松尾 拓紀[1]、野口 祐二[1] (1.熊本大、2.大阪公立大、3.サイモンフレイザー大)

[18p-C301-9]
ナノ粒子の反応焼結による$BiFeO_3$–$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$系非鉛圧電セラミックスの作製

〇橋本 朋樹[1]、藤原 忍[1]、萩原 学[1] (1.慶大理工)

[18p-C301-10]
固相結晶成長法により育成したMnドープ$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zr,Ti)O_3$単結晶の交流ポーリングと圧電特性

〇真岩 宏司[1]、山形 湧志[1]、向 宇[1]、陳 希[1]、山下 洋八[1,2]、Lee Ho-Yong[3] (1.湘南工大工、2.ノースカロライナ州立大、3.セラコンポ)

[18p-C301-11]

$KTa_{1-x}NbO_3$結晶の応力影響下での誘電特性

高橋 大冴[1]、〇今井 欽之[1] (1.京都先端科学大工)

交流分極反転による強弾性ドメイン縞状構造の形成機構と一般性

Formation Mechanism and Generality of Stripe Ferroelastic Domain Structure Induced by AC Polarization Switching

東大院工[1]，北大院理[2]　○(D)宮本 樹[1]，井上 悟[1]，原田 潤[2]，長谷川 達生[1]

U. Tokyo[1], Hokkaido Univ.[2], ○Itsuki Miyamoto[1], Satoru Inoue[1], Jun Harada[2], Tatsuo Hasegawa[1]

E-mail: itsuki-miyamoto76@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

強誘電体の自発分極はドメイン構造を形成し、ドメイン壁の応答が分極反転をはじめとする諸物性に大きく影響する。このうち隣接ドメインの分極配向のなす角が 180°以外であるドメイン壁は、一般に自発歪みと結合しているため（強弾性壁）、応力によるピニングが強い無機強誘電体では電場応答にあまり寄与しないものと考えられている。反対に自発歪みの作用が僅かな強誘電体の場合、強弾性壁の運動を伴う特異な電場応答が期待される。実際、近年開発された柔粘性／強誘電性分子結晶 1-azabicyclo[2.2.1]-heptanium perrhenate (AHR; Fig.1) [1,2]薄膜において、交流電場による連続的な分極反転の結果、印加電場に直交した強弾性壁が周期的な縞状構造を形成することを報告してきた[3]。今回、AHR 薄膜でみられる特徴的なドメイン挙動を各種条件下で観測し、縞状構造の発現条件や再現性を検証することで、その機構を明らかにしたので報告する。

まず AHR 単結晶製膜後のアニール(> T_c)により生じた 71°壁が支配的な初期状態(Fig.2a)から、交流分極反転により分極電場方向成分が全領域で揃った 109°壁周期構造を形成させた(Fig.2b)。その直後にアニールしても 109°壁はほとんど減少しなかった。しかし 3 週間後にアニールしたところ、71°壁と複合したドメイン構造に変化し(Fig.2c)、再び交流電場を印加するとやや間隔の狭い 109°壁周期構造に至った(Fig.2d)。さらに、結晶配向や膜厚の異なる試料における同様な観察結果から、初期ドメイン構造に依らず、印加電場方向と直交した平面に近い強弾性壁による縞状構造が現れることが明らかになった。一連の結果は、このような縞状ドメイン構造の形成が、強弾性壁の電場応答が容易な系における一般的性質であることを示唆している。

[1] J. Harada *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **141**, 9349 (2019). [2] Y. Uemura *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **7**, 035601 (2023). [3]宮本等, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 22a-12P-6.

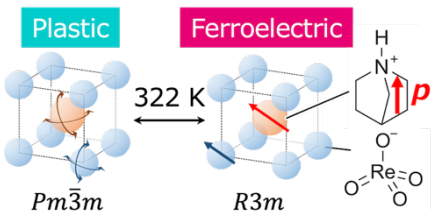


Fig. 1 Schematic structure of AHR. Molecular orientation is disordered/ordered in plastic/ferroelectric phase, respectively. P_s is switchable among ⟨111⟩ directions.

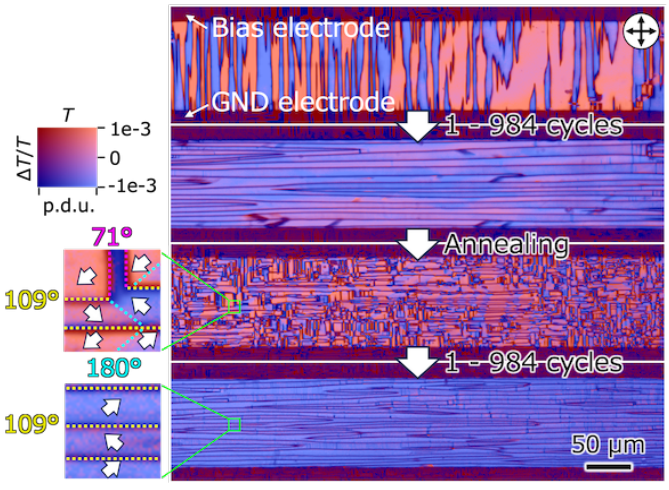


Fig. 2 Domain structure of an ~ (110)-oriented AHR film after repetitive annealing and AC poling (±80 V, 2 kHz). The micrographs include transmittance of polarized light (T) and electro-optic modulation ($\Delta T/T$). Arrows and lines in magnified images denote P_s direction and domain walls.

© 2024年 応用物理学会

強誘電体 $BaTiO_3$ の 90°分極回転に必要な外部電場の特異な温度依存性

Unique temperature-dependence of the external electric field for 90° polarization rotation of ferroelectric $BaTiO_3$

名工大工　○小川 智央，吾妻 真光，尾形 修司，小林 亮，浦長瀬 正幸，
都築 貴寛，高橋 佑汰，野崎 拓実

Nagoya Institute of Technology, ○Tomohiro Ogawa, Hikaru Azuma, Shuji Ogata,
Ryo Kobayashi, Masayuki Uranagase,
Takahiro Tsuzuki, Yuta Takahashi, Takumi Nozaki

E-mail: t.ogawa.970@stn.nitech.ac.jp

Introduction

強誘電体は不揮発性メモリや圧電素子をはじめとして広く応用されている重要な材料である．代表的な強誘電体の１つである $BaTiO_3$ は有害な鉛を含まない利点やドーピングによる誘電特性の向上から再注目されている．メモリ応用に不可欠な分極反転は非線形現象であり，その微視的メカニズムはまだ良く解明されていない．外部電場による分極反転は，自発分極に反並行な向きを持つ分極領域が成長する180°スイッチングが一般的であるが，分極の90°回転が続けて二度生じる場合も報告されている．本研究では，$BaTiO_3$ を対象として，分子動力学計算によって90°分極回転及び180°スイッチングの温度依存性について解析を行なった．

Methods

誘電体をよく表現する Core-Shell 型の原子間ポテンシャルを用い，有限温度（300~350 K）において，周期境界条件化での $BaTiO_3$ 結晶（長辺6.4 nm）に対してシミュレーションを行った．c軸方向に自発分極を持つ正方晶相の $BaTiO_3$ に対して，a軸方向に一様な外部電場を印加した．格子定数は各方向の応力がゼロになるようにシミュレーション中に Berendsen 法によって制御した．外部電場の大きさと向きを変えて，それぞれ各30 ps程度のシミュレーションを行うことで，90°分極回転が生じるために必要な電場（抗電場）の値を得た．

Results

主な結果は以下の通りである：

(1) 正方晶相において，90°分極回転での抗電場の値は180°スイッチングでの値よりも小さい．また，それらの抗電場の温度依存性は，定性的に異なる（Fig. 1）．

(2) 90°分極回転は180°スイッチングと異なり，多数の小規模な核の成長によって生じる．

講演では，抗電場のサイズ依存性やa，c軸方向とは異なる方向に外部電場を印加した場合についても報告する．

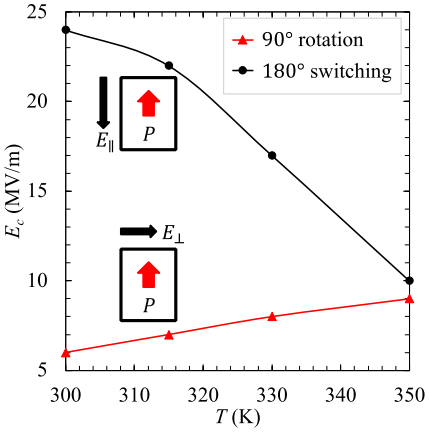


Fig. 1: Coercive fields E_c as functions of temperature.

強誘電体ドメイン壁自由エネルギーの温度・空孔濃度依存性に関する分子動力学法計算

Temperature and vacancy concentration dependences of ferroelectric domain wall energy via molecular dynamics simulation

名工大工　○吾妻 真光，尾形 修司，小林 亮，浦長瀬 正幸，都築 貴寛，小川 智央

Nagoya Institute of Technology

E-mail: h.azuma.651@nitech.jp

緒言

強誘電体はコンデンサや圧電素子，不揮発性メモリなどに広く応用されている重要な材料である．$BaTiO_3$ は有害な鉛を含まない利点やドーピングによる特性向上の期待があり，その特性の研究が多く行われている．ドメイン壁（DW）は自発分極の向きが揃っているドメインを隔てる界面であり，デバイス性能に大きく影響する．例えば，材料を繰り返し分極反転させた際の疲労現象にはドメイン構造や欠陥-DW 間の相互作用が関わると考えられている．本研究では，正方晶相 $BaTiO_3$ における 180° DW および 90° DW について，その存在度に直結する自由エネルギーの温度および空孔濃度依存性を分子動力学法によって計算した．

手法

イオン性結晶を良く表現するシェルモデル原子間ポテンシャルを用いて，有限温度における $BaTiO_3$ 結晶に対して周期境界条件下でシミュレーションを行なった．外部電場を印加した後ゼロ電場下で緩和することで，180° DW および 90° DW の安定な構造を得た．その後，シミュレーションシステムを変形させることでドメイン壁を消去し，系がなした総仕事量として DW とバルクの自由エネルギー差を計算した．さらに，系の中央の DW に酸素空孔を配置し，分極構造と DW 自由エネルギーを計算した．

結果

Fig. 1 に，300K における 90° DW および 180° DW の分極の様子を示す．酸素空孔により DW に垂直な分極成分に不連続が生じ，DW はピン留めされる傾向があった．DW 自由エネルギーは 1~10 mJ/m^2 であり，温度と空孔濃度に依存して変化した．講演ではその詳細を報告する．

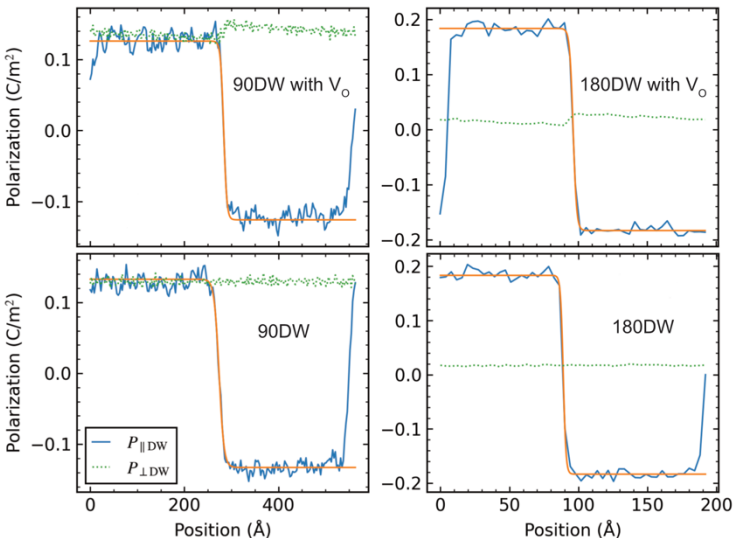


Fig. 1. Local polarization components parallel to the DW ($P_{\parallel DW}$) and perpendicular to the DW ($P_{\perp DW}$). Vacancy concentration is 0.08 nm^{-2} for each DW.

© 2024年 応用物理学会

第一原理分子動力学シミュレーションによる強誘電体のドメイン構造解析

Ab Initio Molecular Dynamics Study of Domain Structures in Ferroelectrics.

東大理[1], QST[2], Quemix[3]
○石濱圭佑[1], 明石遼介[2], 西谷侑将[1,3], 松下雄一郎[1,2,3]
Univ. Tokyo[1], QST[2], Quemix Corp.[3]
○K. Ishihama[1], R. Akashi[2], Y. Nishiya[1,3], Y. Matsushita[1,2,3]
E-mail: k-ishihama@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

強誘電体は外部電場によって反転可能な自発分極を有する物質であり、近年、不揮発性メモリ、センサ、エナジーハーベスタなど多くのデバイスの主要素子として使用されている。[1] 特にMEMS素子としての応用が期待される強誘電体膜においては、下部基材から誘起される歪みによって制御されるドメイン構造が、機械的および電気的特性の決定に重要な役割を果たすことが知られている。エピタキシャル薄膜にかかる応力を制御する手法として単結晶基板と強誘電体膜の格子定数差に起因するミスフィット歪の制御があり、これまで実験・理論計算の両輪で熱心に研究されてきた。[2] 一方で、膜が臨界膜厚以上の厚さになることで誘起される格子緩和と熱歪がもたらす複雑なドメイン構造の形成とその外場応答については、電界印加による可逆的なドメインモーション等の魅力的な実験報告[3]がなされてきたものの、理論計算によるアプローチはシミュレーションサイズの制限等からこれまでほとんど行われてない。

そこで本研究では、第一原理的に決定可能なパラメータで構成される有効ハミルトニアンを用いた分子動力学シミュレーションを用いて、基板の拘束と膜厚が強誘電体膜のドメイン構造にもたらす影響とそれらの電界印可中のドメイン構造の変化の調査を行った。

計算対象は典型的なペロブスカイト構造を有する強誘電体である$PbTiO_3$を選択した。分子動力学シミュレーションはNishimatsuらの開発した強誘電体シミュレーションパッケージである"feram"をベースに改良したコードを用いた。[4]

Figure 1は周期境界条件を課した32×32×32ユニットセルのバルク$PbTiO_3$の300Kにおけるシミュレーション結果を示している。矢印の大きさは分極の大きさ、色は分極方向を示している。高温(800K)でのシミュレーションで用意した初期構造を用いて降温過程を再現することによって、面内および面外方向の分極領域の共存によって生じる機械的歪の緩和に伴う90°のドメイン構造が生成されることが示唆された。発表では薄膜のモデルのドメイン構造との比較とそれらの電界印加による構造変化の解析について報告する。

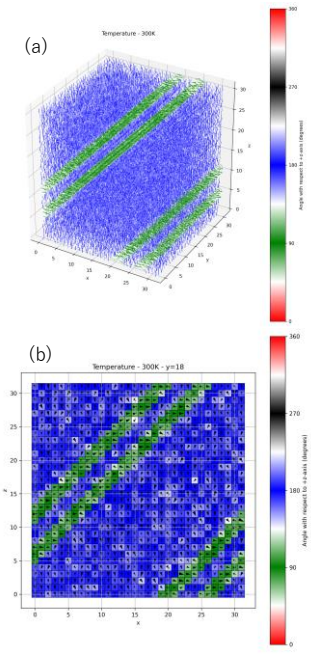


Fig. 1 (a) Simulation cell of bulk $PbTiO_3$ (32 × 32 × 32 unit cells) at 300K, and (b) snapshot of the *x*-*z* plane at *y*=18.

【参考文献】

[1] C. B. Eom and S. T. Mckinstry, MRS Bulletin, **37** (2012).
[2] S. Li et al., Mater. Adv., **3**, 5735 (2022).
[3] M. Nakajima et al., ACS Appl. Electron. Mater. **2**, 1908−1916 (2020).
[4] T. Nishimatsu et al., Phys. Rev. B, **78**, 104104 (2008).

【謝辞】

本研究の一部は、科研費（23KJ0903）の助成を受けたものです。

© 2024年 応用物理学会

(Al, Nb)共ドープ $SrTiO_3$ セラミックスの誘電特性

Dielectric Properties of (Al, Nb)-codoped $SrTiO_3$ Ceramics

慶大理工[1]，名大理[2] ○(M2)川﨑 三葉[1]，谷口 博基[2]，藤原 忍[1]，萩原 学[1]

Keio Univ.[1], Nagoya Univ.[2], ○Mitsuha Kawasaki[1], Hiroki Taniguchi[2], Shinobu Fujihara[1], Manabu Hagiwara[1]

E-mail: hagiwara@applc.keio.ac.jp

自動車産業等では高温・高電界下でも動作が安定で，高い静電容量を持つ誘電体キャパシタが求められている．そこで我々は高温・高電界下で誘電率が安定な常誘電体に着目し新しい誘電体材料の探索を進めている．先行研究[1]では，TiO_2 単結晶へのアクセプタおよびドナーの共ドープによってイオン分極による誘電率が向上することが見出されたが，これまでの我々の研究[2]によりセラミックスでは同様の効果が見られないことが分かった．そこで今回は，同じく常誘電体である $SrTiO_3$ セラミックスへの Al^{3+} と Nb^{5+} を共ドープによる誘電特性の変化を調べた．

本焼温度を 1400 °C とする固相法により $SrTi_{1-x/100}(Al_{1/2}Nb_{1/2})_{x/100}O_3$ (ST-ANx%)セラミックスを得た．共ドープ濃度 x(%)は 0.0, 2.0, 5.0, 10.0 であり，いずれの試料も単相かつ緻密化されていた．Fig. 1(a), (b)に室温における誘電率と誘電損失の周波数およびドープ濃度依存性を示す．誘電率は共ドープによって向上し，x = 5.0 でノンドープの約 2 倍の極大値を示した．また誘電損失についても共ドープによって増大する傾向が見られた．Ti^{4+}サイトへの Al^{3+}および Nb^{5+}の置換固溶によって，これらのドーパントイオンや酸素空孔，Ti^{3+} 等を含む欠陥複合体が形成され，$SrTiO_3$ の誘電特性に影響を及ぼしたものと考えられる．現在，誘電率が向上したメカニズムを調査しているところである．

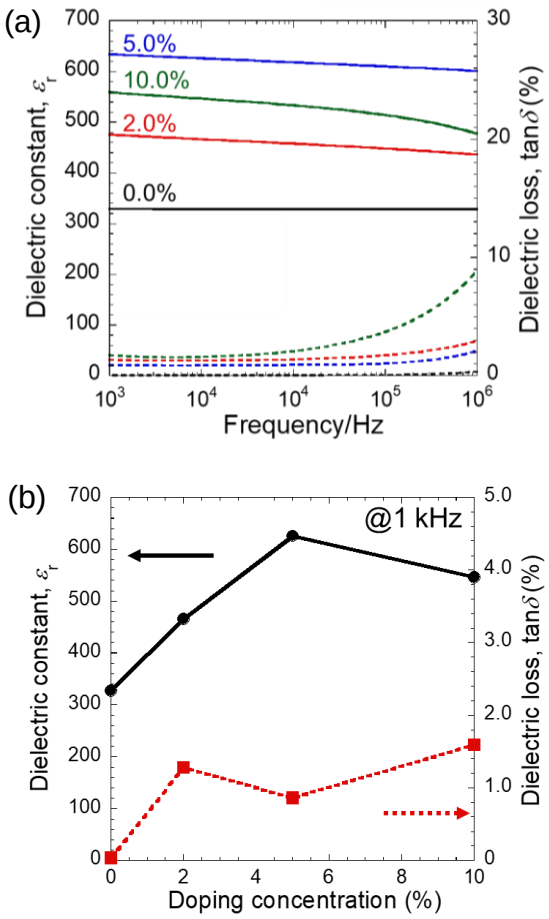


Fig. 1 (a) Frequency and (b) doping concentration dependences of room-temperature dielectric permittivity and dielectric loss for ST-ANx% ceramics with x = 0.0, 2.0, 5.0, and 10.0.

[1] H. Taniguchi *et al.*, *J. Chem. Mater. C*, **8**, 13627 (2020).

[2] M. Kawasaki *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, in-press.

【謝辞】本研究は，文部科学省 革新的パワーエレクトロニクス創出基盤技術研究開発事業 JPJ009777 の助成を受けたものです．

© 2024年 応用物理学会

遷移金属ドープ $BaTiO_3$ 強誘電体セラミックスにおける欠陥双極子の制御

Control of Defect Dipoles in Transition Metal-Doped $BaTiO_3$ Ferroelectric Ceramics

熊本大[1]，京セラ[2]，名工大[3]，広島市大[4]

○(M2)本田 康朗[1]，松尾 拓紀[1]，野口 祐二[1]，宇都宮 将[2]・佐田 貴生[2]・藤岡 芳博[2]，

小田 拓海[3]・木村 耕治[3]・林 好一[3]，八方 直久[4]

Kumamoto Univ.[1], Kyocera Corp.[2], Nagoya Institute of Tech.[3], Hiroshima City Univ.[4]

Yasuaki Honda[1], Hiroki Matsuo[1], Yuji Noguchi[1], Masashi Utsunomiya[2], Takao Sada[2],

Yoshihiro Fujioka[2], Takumi Oda[3], Kouji Kimura[3], Koichi Hayashi[3], Naohisa Happo[4]

E-mail: matsuo_h@cs.kumamoto-u.ac.jp

1. 緒言：積層セラミックコンデンサ（MLCC）の小型・高容量化に向け，エネルギー貯蔵密度（U_{rec}）の飛躍的な向上が求められている[(1)]．我々はペロブスカイト型強誘電体である $BaTiO_3$ を対象に，アクセプタと酸素空孔（$V_O^{\bullet\bullet}$）が会合した欠陥双極子（D_{defect}）を利用した材料設計を提唱してきた[(2)]．これまでに Ti^{4+} を Cu^{3+} で部分置換した Cu(1.5 %)-$BaTiO_3$（$BaTi_{0.985}Cu_{0.015}O_{3-\delta}$）セラミックスにおいて，$D_{defect}$ の配列制御により電場（E）軸方向へシフトした分極電場（P–E）特性を実現し，U_{rec} と実効比誘電率（$\varepsilon_{r,\,eff}$）の大幅な向上を達成している[(2)]．本研究では Cu または Fe をアクセプタとしてドープした Cu (x %)-$BaTiO_3$（$BaTi_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$），及び Fe($x$ %)-$BaTiO_3$（$BaTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$）セラミックスに欠陥双極子を導入し，熱処理条件やドーパントの違いが物性へ与える影響を調査した．

2. 実験：Cu(1.0 %)-doped $BaTiO_3$，Fe(1.0 %)-doped $BaTiO_3$ セラミックスを固相法により作製した．セラミックス試料を切断・研磨加工後，回復アニールを行った．さらにアクセプタの価数制御を目的として酸素分圧制御下で還元アニール（900 °C，12 h）を施し，室温まで急冷した．還元後，D_{defect} の形成のために熱処理［$T_{form.}$ = 200–600 °C（> キュリー温度 T_C），1–24 h］を行った．さらに，エイジング処理［80 °C（< T_C），24 h］を行い，アクセプタと $V_O^{\bullet\bullet}$ から成る D_{defect} の配列を制御した．この過程を経た試料に対し P–E ヒステリシス測定を行った．

3. 結果と考察：P–E 測定の結果，Fe(1.0 %)-$BaTiO_3$ では $T_{form} \leq 500$ °C の試料において Pinched P–E 曲線を観測した．これは電場印可により分極が電場方向に配列しても，再び E = 0 kV cm^{-1} において残留分極（P_r）の小さいマルチドメイン状態が復元していることを示している．エイジング処理を行った結果，各ドメイン内で D_{defect} が P_s と平行に配列し，マルチドメイン状態が安定化されていることが原因と考えられる．$T_{form} \leq 400$ °C では T_{form} の上昇と共に P_r が低下し，T_{form} = 400 °C において最小の P_r = 0.7 kV cm^{-1} を観測した（Fig. 1）．一方，$T_{form} \geq 400$ °C では T_{form} の上昇と共に P_r が増加し，T_{form} = 600 °C では典型的な Single P–E 曲線が観測された．以上の結果は，$T_{form} \leq 400$ °C では D_{defect} が安定に存在し，T_{form} の上昇に伴う $V_O^{\bullet\bullet}$ 移動度の増大が，D_{defect} の形成を促進したことを示している．Cu(1.0 %)-$BaTiO_3$ では $T_{form} < 400$ °C で Pinched P–E 曲線が観測された．T_{form} = 200 °C で最小の P_r = 0.7 kV cm^{-1} を示し，T_{form} = 400 °C では Single P–E 曲線が観測された．以上の結果は，ドーパントによって，D_{defect} が形成される温度域が異なり，各ドーパントに応じて最適な熱処理温度が存在することを示している．本研究により D_{defect} の形成と配列制御には試料の熱処理条件やドーパント種が大きく影響することが明らかになった．これらの条件を最適化することでより優れたエネルギー貯蔵特性を実現できると期待される．

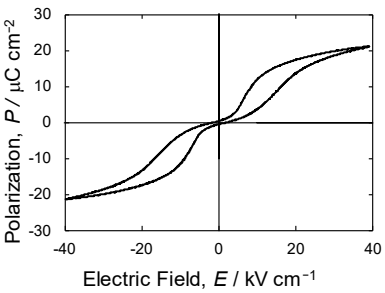


Fig. 1 Polarization property of the ceramics of Fe(1.0 %)-$BaTiO_3$ with T_{form} = 400 °C after the aging treatment.

参考文献(1) Yang L. et al., *Prog. Mater. Sci.* **102**, 72–108 (2019). (2) H. Matsuo *et al*., *NPG Asia Mater.* **14** 80 (2022).

© 2024年 応用物理学会

ビスマス系フェリ誘電体セラミックスにおける電場誘起相転移の制御

Control of electric-field-induced phase transition in Bi-based ferrielectric ceramics

熊本大[1]，茨城大[2]，総合科学研究機構 CROSS[3]

○(M2)野口 鈴之介[1]，松尾 拓紀[1]，大山 研司[2]，石垣 徹[3]，野口 祐二[1]

Kumamoto Univ.[1], Ibaraki Univ.[2], Comprehensive Research Organization for Science and Society.[3]

Suzunosuke Noguchi[1], Hiroki Matsuo[1], Kenji Ohoyama[2], Toru Ishigaki[3], Yuji Noguchi[1]

E-mail: ynoguchi@cs.kumamoto-u.ac.jp

1. 緒言： 非鉛系ペロブスカイト型強誘電体である $Bi_{1/2}Na_{1/2}TiO_3$ (BNT、空間群：*R*3*c*)と $BaTiO_3$ (BT、空間群：*P*4*mm*)の固溶体 $Bi_{(1-x)/2}Na_{(1-x)/2}Ba_xTiO_3$ (BNT–BT)は、モルフォトロピック相境界（MPB）を形成し、MPB 付近の組成領域において優れたエネルギー貯蔵特性、圧電性を示すことから注目されている。組成相境界近傍にフェリ誘電性を示す *P*4*bm* 相の存在が示唆されているが、組成制御の難しさから、結晶構造と物性の相関については統一的な理解には至っていない[(1–3)]。本研究では BNT–BT セラミックスの作製と物性評価を行い、電場誘起相転移の制御を目的とする。

2. 実験：$Bi_{(1-x)/2}Na_{(1-x)/2}Ba_xTiO_3$ (BNT–BT)（*x*：Ba 組成）のセラミックスを固相法により作製した。原料試薬の吸湿による秤量誤差を排除するために、グローブボックスを用いた厳密秤量を行い、nominal 組成からのずれを極力少なくしたセラミックス試料を作製した。作製したセラミックスを加工後、塩酸によるエッチング処理を施した。得られた試料に対して X 線回折（XRD）測定、分極特性測定を行った。また *P*4*bm* 相特有の微弱な超構造反射の観測のため、粉末中性子回折測定を iMATERIA（J-PARC MLF BL20）を用いて行った。

3. 結果と考察：Figure 1 に XRD パターンを示す。結晶構造解析の結果、いずれの組成においてもペロブスカイト単相の試料が得られた。電場印加前の試料の XRD 測定により、Ba-poor 組成（$x \leq 5$ %）では菱面体晶 *R*3*c* 相（強誘電性）、Ba-rich 組成（$x \geq 11$ %）では正方晶 *P*4*mm* 相（強誘電性）であることを明らかにした。粉末中性子回折測定により、MPB 付近の組成領域では正方晶 *P*4*bm* 相（フェリ誘電性）に由来する超構造反射を観測した。一方、電場印加後では MPB 付近に広がっていた *P*4*bm* 相領域が狭まった。

分極特性では *R*3*c* 相、*P*4*mm* 相の組成領域において強誘電体に典型的なシングルヒステリシス曲線を観測した。一方 *P*4*bm* 相の組成領域において、フェリ誘電体に特有のピンチドヒステリシス曲線を観測した。ピンチドヒステリシス曲線を観測した試料に対し、電場印加前後で XRD 測定を行ったところ、電場印加前後ともに *P*4*bm* 相であった。この結果はフェリ誘電 *P*4*bm* 相と強誘電相（*P*4*mm*）の間で可逆な電場誘起相転移が生じていることを示しており、組成制御により可逆な電場誘起相転移の誘起が可能であることが明らかになった。また、フェリ誘電 *P*4*bm* 相は電場誘起相転移に伴う急激な分極値の増加に起因して、大きな実効比誘電率（4,000–5,000）を示した。

4. 結言：BNT–BT 固溶体のセラミックスにおいて、MPB 付近の組成領域でフェリ誘電 *P*4*bm* 相が安定化し、特有のピンチドヒステリシスが得られた。電場印可前後の試料の結晶構造解析から、組成制御により可逆な電場誘起相転移を実現することができた。ピンチドヒステリシスを示すフェリ誘電相は，シングルヒステリシスを示す強誘電相に比べて、大きな実効比誘電率を示した。以上より、可逆な電場誘起相転移を示すフェリ誘電性セラミックスは、新規エネルギー貯蔵材料として有望であることを明らかにした。

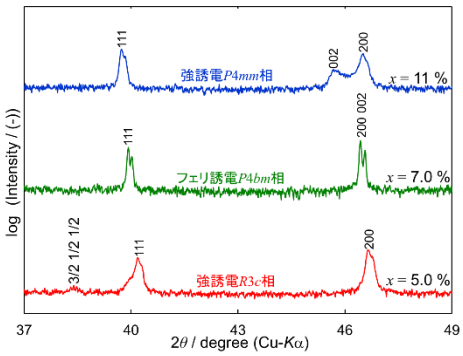


Fig. 1 XRD patterns of the ceramics of $Bi_{(1-x)/2}Na_{(1-x)/2}Ba_xTiO_3$.

参考文献

1.T. Takenaka. et al., *Jpn. J. Appl. Phys*. **30**, 2236–2239 (1991).
2.W. Jo. et al., *J. Appl. Phys*. **109**, 014110 (2011).
3.Y. Kitanaka. et al., *Sci. Rep*. **9**, 4087 (2019).

© 2024年 応用物理学会

$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$–$(Bi_{1/2}Li_{1/2})TiO_3$ リラクサー強誘電体のエネルギー貯蔵特性

Energy storage properties of $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$-$(Bi_{1/2}Li_{1/2})TiO_3$ relaxor ferroelectrics

熊本大[1]，大阪公立大[2]，サイモン・フレイザー大[3]

◦(M2)齊藤 光太郎[1]，中島 宏[2]，森 茂生[2]，Zuo-Guang Ye[3]，松尾 拓紀[1]，野口 祐二[1]

Kumamoto Univ.[1], Osaka Metropolitan Univ.[2], Simon Fraser Univ.[3]

◦(M2) Kotaro Saito[1], Hiroshi Nakajima[2], Shigeo Mori[2], Zuo-Guang Ye[3],

Hiroki Matsuo[1], Yuji Noguchi[1]

E-mail: yuji19700126@gmail.com

【緒言】誘電体キャパシタは、高出力密度かつ長寿命なことから電子回路おいて重要な役割を果たしている。更なる小型化・高容量化に向けて、エネルギー貯蔵密度（U_{rec}）および効率の改善が課題になっている。我々は、$BaTiO_3$ よりも大きな自発分極（P_s）を持つ $(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$（BKT、正方晶 *P*4*mm*）[1] と、$(Bi_{1/2}Li_{1/2})TiO_3$（BLT）との固溶体である BKT-BLT に着目した。密度汎関数理論（DFT）計算により、BLT の結晶構造として菱面体晶（*R*3，mp-1120796）[2] が提案されており、BKT–BLT は組成相境界を形成し優れた誘電物性を発現することが期待される。本研究ではセラミックスを対象に、分極特性、誘電特性およびエネルギー貯蔵特性の評価と結晶構造解析を行うことで、構造と電気物性との関係性の解明に取り組んだ。

【実験手順】固相反応法により BKT–BLT[$Bi_{(1+\delta)/2}K_{(1-x)(1-3\delta)/2}Li_{x(1-3\delta)/2}\square_{\delta}TiO_3$]（□：A サイト空孔、$x$：BLT 含有量、$\delta$：A サイト空孔量）($\delta = 0, 1$ %、0 % ≤ x ≤ 11 %)セラミックスを作製した。原料粉末を混合後、900 °C、4 h で仮焼成を行った。仮焼成粉末を加圧成型によりペレット化し、1060 °C、4 h で本焼成した。切断・研磨加工を行ったセラミックスに回復アニールを施し、Pt 電極をスパッタ法により形成して測定試料を得た。これらの試料に対して誘電率温度依存性、分極ヒステリシス特性を評価した。また電場印加前後の試料に対する X 線回折（XRD）測定を行った。相境界近傍組成の試料に対し、電子回折測定と TEM によるドメイン観察を行った。

【結果と考察】電場印加前試料の結晶構造解析より、1 % ≤ x ≤ 3 % ($\delta = 0$ %)において、*P*4*mm* 相と擬立方晶相の相境界を確認した。一方、電場印加後試料においては、9 % ≤ x ≤ 10 % ($\delta = 0$ %)、7 % ≤ x ≤ 8 % ($\delta = 1$ %)に相境界が存在することが示された。Figure 1 に(x , δ) =(10 %, 0 %)試料の分極-電場（*P*-*E*）ヒステリシス特性及び電流密度-電場（*J*-*E*）ヒステリシス特性を示す。Pinching した *P*-*E* 曲線が得られ、これに対応して 4 つのピークを持つ *J*-*E* 曲線を観測した。XRD 測定の結果と合わせて、これらは擬立方晶相（リラクサー相）と *P*4*mm* 相（強誘電相）の可逆な相転移に由来するものと考えられる。組成相境界近傍では誘電率の向上が観測され、(x , δ) = (8 %, 1 %)において高い比誘電率 $\varepsilon_r = 1400$ と $U_{rec} = 0.69$ J cm^{-3} を得た。誘電率温度依存性において、BKT (x = 0%)では $T = 300$ °C 付近で自発的なリラクサー—強誘電相転移が観測されたのに対し，x ≥ 3 %では全測定温度域においてリラクサー特有の誘電分散が見られた。(x, δ) = (10 %, 0 %)の電子回折と TEM 観察においては、リラクサー特有の散漫散乱と異方的なナノドメイン構造が観測された。これらの結果から、BLT 固溶量の増加と A サイト空孔の導入が Ergodic なリラクサー相を安定化することが示された。本研究により、擬立方晶相（リラクサー相）と *P*4*mm* 相（強誘電相）間の可逆な電場誘起相転移が，U_{rec} の向上に寄与することが示唆された。

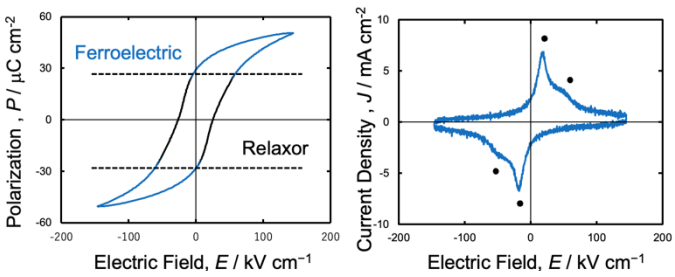


Fig. 1. *P*-*E* and *J*-*E* properties of BKT–BLT ceramics with (x , δ) = (10 %, 0 %).

【参考文献】1. M. Otoničar *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.* **93,** 4168 (2010). 2. A. Jain *et al.*, *APL Mater.* **1,** 011002 (2013).

© 2024年 応用物理学会

ナノ粒子の反応焼結による $BiFeO_3$–$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ 系非鉛圧電セラミックスの作製

Fabrication of $BiFeO_3$–$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$ Lead-free Piezoelectric Ceramics via Reactive Sintering of Nanoparticles

慶大理工，○橋本 朋樹，藤原 忍，萩原 学

Keio Univ., ○Tomoki Hashimoto, Shinobu Fujihara, Manabu Hagiwara

E-mail: hagiwara@applc.keio.ac.jp

環境や人体に有害な Pb を含む従来の圧電セラミックス材料の代替として，Bi 系材料が研究されている．$BiFeO_3$–$(Bi_{1/2}K_{1/2})TiO_3$（BF–BKT）系の固溶体は，0.6BF–0.4BKT の組成比にて優れた圧電特性を示すが[1]，通常の固相反応プロセスでは焼成時に Bi や K が揮発し，圧電特性が劣化してしまう[2]．そこで我々は，BF および BKT ナノ粒子の反応焼結による 0.6BF–0.4BKT セラミックスの作製に取り組んできた．これまでにソルボサーマル法による BF ナノ粒子と固相法による BKT ナノ粒子の反応焼結を試みたが，化学量論組成からのずれによりセラミックスの絶縁性が不十分であった．そこで今回は，BF ナノ粒子の合成方法をゾル-ゲル法に変更し，固相法 BKT ナノ粒子と反応焼結させて 0.6BF–0.4BKT セラミックスを作製した．

硝酸塩を出発原料とするゾル-ゲル法により BF ナノ粒子を合成し，固相法 BKT ナノ粒子と 0.6BF–0.4BKT の目標組成となるようにボールミルで混合した．この混合粉体をペレット状に成形したあと，大気下にて 840 °C または 920 °C の温度で 4 h 焼成し，セラミックスを作製した．

Fig. 1 に BF ナノ粒子の XRD パターンを示す．ゾル-ゲル法によって単相に近い BF ナノ粒子が得られ，またソルボサーマル法に比べて回折ピークの半値幅が小さく，結晶性が高いことが分かる．Fig. 2 に各温度で焼成した 0.6BF–0.4BKT セラミックスの相対密度を示す．ゾル-ゲル法 BF ナノ粒子を用いた 0.6BF–0.4BKT セラミックスはソルボサーマル法 BF ナノ粒子を用いた試料よりも緻密化により高温を要した．一方で 920 °C の焼成によって相対密度が 99%に達し，ソルボサーマル法による BF 粒子を用いた場合よりもさらに緻密なセラミックスが得られた．

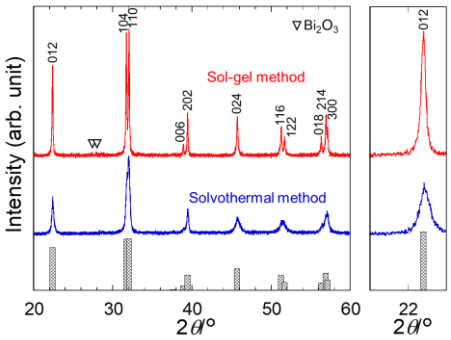


Fig. 1 XRD patterns of BF nanoparticles synthesized by solvothermal method and sol-gel method

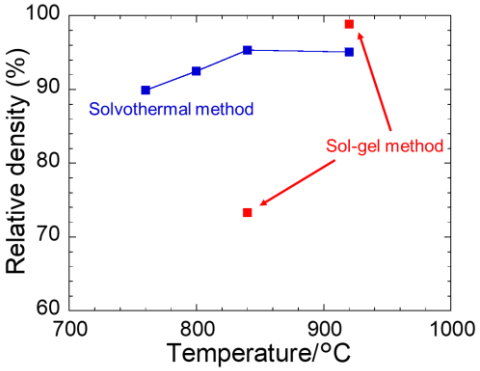


Fig. 2 Densification curves for 0.6BF–0.4BKT ceramics prepared by using BF nanoparticles synthesized by different methods

[1] H. Matsuo *et al.*, *J. Appl. Phys.*, **108**, 104103 (2010).

[2] M. Hagiwara *et al.*, *J. Am. Ceram. Soc.*, **98(2)**, 469–475 (2015).

© 2024年 応用物理学会

AC-poling and piezoelectric properties of Mn doped $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-$Pb(Zr,Ti)O_3$ single crystals grown by solid state crystal growth process

Hiroshi Maiwa[1], Yushi Yamagata[1], Yu Xiang[1], Xi Chen[1], Yohachi (John) Yamashita[1,2] and Ho-Yong Lee [3]
[1] Shonan Institute of Technology, Japan, email address; maiwa@mate.shonan-it.ac.jp
[2] North Carolina State University, USA
[3] Ceracomp Co. Ltd., Korea

The single crystal (SC) with AC poling cycle (ACP) numbers up to 60000 exhibited piezoelectric strain and charge constants d_{33} = 1130 pC/N, g_{33} = 44.6 × 10^{-3}Vm/N, figure of merit (FOM) = $d_{33} \times g_{33}$ = 50.6 pm^2/N, and low acoustic impedance Z_{33}= 30 MRayls, which is 20% lower than that of Bridgman growth SCs.
The $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$-0.3$Pb(Zr.Ti)O_3$ (PMN-0.3PZT) SC grown by solid state crystal growth (SSCG) had high mechanical quality factor Qm>500 and low loss = 0.3%. In addition, the piezoelectric response (d_{33}> 500 pC/N) remained after thermal annealing at 250 °C without any poling, which is called self-poling. And the ACP SC showed a 13°C increase in phase change temperature T_{rt} compared to the DCP SC. This information of ACP SSCG SCs with excellent thermal stability, better Z_{33} matching to water, and high receiving efficiency contributed by high g_{33} gives a new insight of ultrasonic devices.

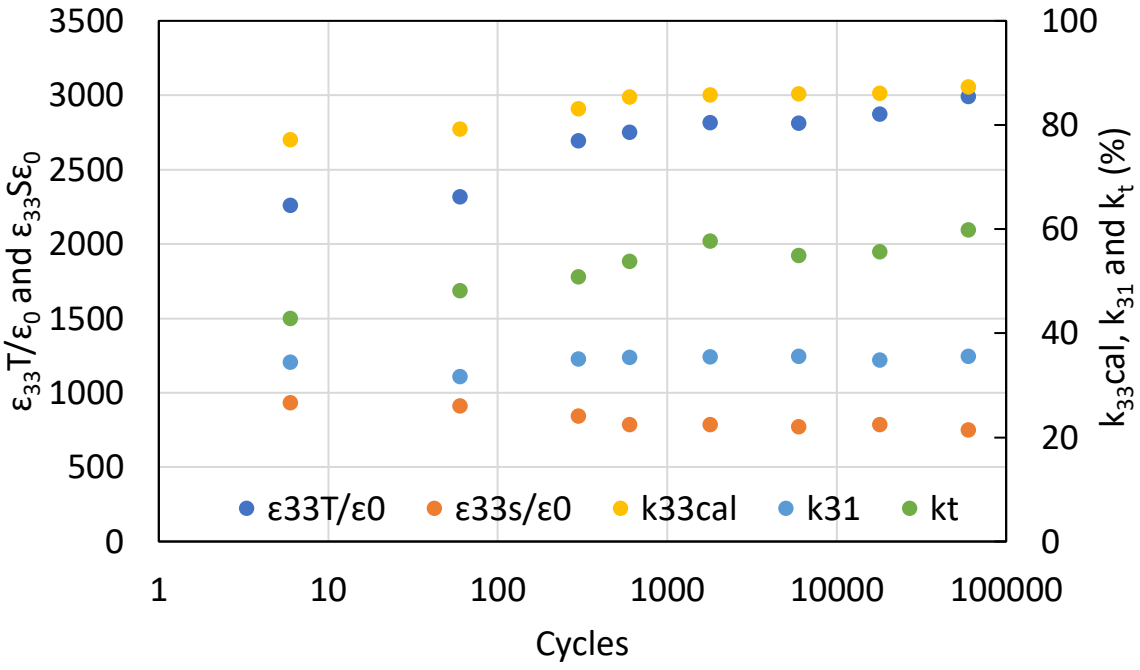


Fig. 1 Cycle dependence of piezoelectric properties of AC-poled PMN-0.3PZT SC prepared by SSCG.

© 2024年 応用物理学会

$KTa_{1-x}NbO_3$ 結晶の応力影響下での誘電特性

Dielectric property of $KTa_{1-x}NbO_3$ crystals under eternal stress.

京都先端科学大工，　○(M1)高橋 大冴 ， 今井 欽之

Engineering faculty of KUAS , Daiki Takahashi, Tadayuki Imai

E-mail: 2024mm13@kuas.ac.jp

[はじめに] $KTa_{1-x}NbO_3$ (KTN) 結晶は巨大な電気光学効果で知られた物質であり、光線の向きを変えることができるなど、電気光学効果に質的な変化をもたらすことが期待されている。KTN の電歪効果による歪みは、それ自身が光路長を変える要因になり、さらに光弾性効果により屈折率変化によっても光路長が変わるため、電気光学デバイスの開発における重要な要素である。一方、KTN に印加する外部応力による歪みは誘電率を変化させ、これは電歪効果の逆の現象であることが知られている[1]。この現象について、$KTaO_3$ や $K_{0.95}Li_{0.05}Ta_{0.73}Nb_{0.27}O_3$ についての報告例はあるが[1],[2] 、リチウムが添加されていない KTN についてはなく、今回我々は、リチウム添加のない KTN への荷重によって発生する誘電率変化を測定し、これから電歪定数の見積もりを行ったので報告する。

[実験] KTN 単結晶ブロックの上面と下面に設置された銅ブロックにより温度制御を行いつつ、これらのブロックに荷重をかけた。さらにこれらのブロックに LCR メーターを測定して誘電率を測定する。荷重を 500g ~ 2000 g に設定し、立方晶から正方晶への相転移温度からの差が+1℃から+11℃間での誘電率の値を測定し比較した。KTN ブロックのサイズは 4.0 mm×3.2 mm×1.2 mm であり、この 4.0 mm ×3.2 mm に電極膜をもうけており、さらにこの面に荷重をかけた。相転移温度は 43℃であった。

[結果] Fig.1 に歪みによる誘電率の温度依存性の変化について、相転移温度からの差が 1℃から 11℃までの範囲で測定した結果を示す。縦軸は誘電率の逆数γであり、荷重による歪みが発生していないときの値からの差分を取っている。Fig. 2 には電歪定数の温度変化についてまとめたものである。$K_{0.95}Li_{0.05}Ta_{0.73}Nb_{0.27}O_3$ についての報告例である文献[2]では Q_{11} は 0.07 m^4/C^2 程度であり、おおむね良好な値が得られていると考えられる。

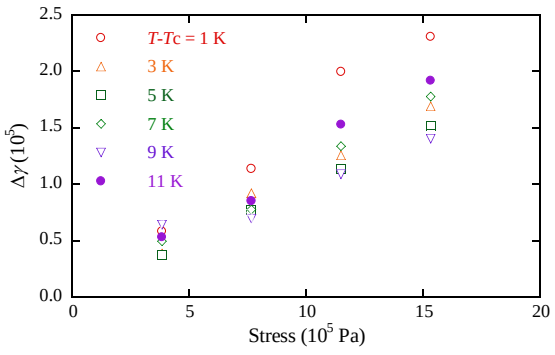


Fig. 1 Stress dependence of $\Delta\gamma$.

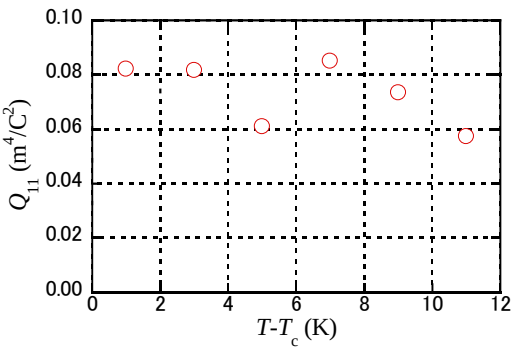


Fig. 2 Temperature dependence of Q_{11}.

[謝辞] 本研究は JSPS 科研費 21K04714 の助成を受けたものです。

[参考文献]
[1]. H. Uwe and T. Sakudo, J. Phys. Soc. Jpn, 38, 186 (1975)
[2]. S. Kawamura, T. Imai, and T. Sakamoto, J. Appl. Phys, **122**, 114101 (2007)

© 2024年 応用物理学会

9 応用物性 | 一般セッション(口頭講演)：9.2 ナノ粒子・ナノワイヤ・ナノシート

[16p-C301-1~18] 9.2 ナノ粒子・ナノワイヤ・ナノシート

[16p-C301-1]
[分科内招待講演] コロイド量子ドットの1次元、2次元、3次元的集合制御

〇夫 勇進[1]、榎本 航之[1]、Miranti Retno[1] (1.理研 CEMS)

[16p-C301-2]
元素間相溶性を駆動力とした前例のない規則合金相の安定化

〇松本 憲志[1]、佐藤 良太[1]、立津 慶幸[2]、工藤 昌輝[3]、寺西 利治[1,4] (1.京大化研、2.名桜大健康情報、3.九大超顕微センター、4.京大院理)

[16p-C301-3]
金属・有機複合太陽電池の新規発電メカニズムの考察

〇松本 渚[1]、加藤 岳仁[2,3] (1.MAS、2.小山高専、3.NPO法人エナジーエデュケーション)

[16p-C301-4]
種々の親水性有機分子で表面終端したSi微粒子のエネルギーギャップ評価

〇(M1)松下 大成[1]、田中 颯[1]、太田 優一[1]、水野 斎[1]、松本 公久[1] (1.富山県立大学)

[16p-C301-5]
Ge コア Si 量子ドットを内包したマイクロディスクからの室温発光特性

〇(M2)細井 康揮[1]、Yamamoto Yuji[2]、Wen Wei-chen[2]、牧原 克典[1] (1.名大院工、2.IHP)

[16p-C301-6]
塗布型半導体薄膜作製を目指した金属酸化物ナノ粒子分散液の作製

〇(M2)齊藤 蓮[1]、石﨑 学[1]、栗原 正人[1] (1.山形大学大学院)

[16p-C301-7]
Correlation Between Assembly Orders and Performance of PbS Colloidal Quantum Dot Photodetectors

〇(D)Dadan Suhendar[1], Yuto Aoki[1], Ricky Dwi Septianto[2,1], Satria Zulkarnaen Bisri[1,2] (1.Tokyo Univ. Agri. & Tech., 2.RIKEN CEMS)

[16p-C301-8]
Finding Evidence of Quantum Confinement Effect in Colloidal $AgBiS_2$ Quantum Dots for Optoelectronic Devices

〇(M1)Fidya Mawaddah[1], Thanyarat Phutthaphongloet[2,3,1], Satria Zulkarnaen Bisri[1,3] (1.Tokyo Univ. Agri. & Tech., 2.Tokyo Tech, 3.RIKEN CEMS)

[16p-C301-9]
A Low-Cost Solution-Processable SnTe Nanocrystals for Optoelectronics

〇(D)Thanyarat Phutthaphongloet[1,2,3], Ricky D. Septianto[1,3], Nobuhiro Matsushita[2], Yoshihiro Iwasa[1], Satria Z. Bisri[1,3] (1.RIKEN CEMS, 2.Tokyo Inst. of Tech., 3.Tokyo Univ. of Agri. & Tech.)

[16p-C301-10]
Solar-heat and UV blocker hybrid thin films with ITO nanoparticles and carbon dots

〇(D)Adrija Das[1,2], Barun Kumar Barman[1], Tadaaki Nagao[1,2] (1.NIMS, 2.Hokkaido University)

[16p-C301-11]

[分科内招待講演] 半導体ナノ構造の機能化による電子・エネルギー素子応用

〇深田 直樹[1,2] (1.物質・材料研究機構、2.筑波大学)

[16p-C301-12]

IrO_2ナノシートを用いたCH_4センサの開発および評価

〇(M2)欧陽 剣[1]、豊島 遼[1]、内田 建[1] (1.東大工)

[16p-C301-13]

六方晶$(NH_4)_xWO_3$ナノワイヤの酸素アニールによる新奇な電子濃度制御技術

〇成田 雄紀[1]、豊島 遼[1]、内田 建[1] (1.東大工)

[16p-C301-14]

金属酸化物表面とのvan der Waals相互作用に基づく脂肪族カルボン酸分子識別

〇(DC)雷 文瑾[1]、細見 拓郎[1]、劉 江洋[1]、田中 航[1]、高橋 綱己[1]、柳田 剛[1,2] (1.東大院工、2.九大先導研)

[16p-C301-15]

ZnOナノワイヤアレイにおける表面積の限界打破と分子センサデバイス応用

〇風間 勇汰[1]、松村 竜之介[1]、岡 紗雪[1,2]、吉田 秀人[3]、ナラトン ケマシリ[2]、蓬田 陽平[1,2]、長島 一樹[1,2] (1.北大総合化学院、2.北大電子研、3.阪大産研)

[16p-C301-16]

溶液成長ZnOナノワイヤの成長後処理による電気絶縁性向上とその機構解明

〇(M1)山中 一輝[1]、渡辺 健太郎[1,2] (1.信州大学、2.信州大学IFES)

[16p-C301-17]

ポリスチレン微小球単層最密配列を利用した超高面密度Siナノワイヤ配列の作製

〇(M1)岩田 拓樹[1]、渡辺 健太郎[1,2] (1.信州大学、2.信州大学 ICCER IFES)

[16p-C301-18]

銀ナノワイヤの金表面における特徴的形状変化

〇渡邉 雄一[1]、栗原 一徳[1]、野村 健一[1] (1.産総研)

コロイド量子ドットの 1 次元、2 次元、3 次元的集合制御

1D, 2D, and 3D Assembly Control of Colloidal Quantum Dots

理研 CEMS[1]　○夫 勇進[1], 榎本航之[1], Retno Miranti[1]
RIKEN CEMS[1], ○Yong-Jin Pu[1], Kazushi Enomoto[1], Retno Miranti[1]
E-mail: yongjin.pu@riken.jp

コロイド量子ドット(QD)は、ディスプレイ・LED 材料として実用化が始まっており、太陽電池、レーザー、センサー、トランジスタ、熱電素子、単一光子発生源、バイオイメージング、光化学触媒、量子コンピュータ素子 等、様々な応用に向けた革新的半導体デバイス材料として多くの注目を集めている。$CsPbBr_3$ ペロブスカイト QD (PeQD) の超結晶(ナノ結晶が集合した結晶)では、複数の励起状態にある量子ドットが集団協調して自発放射する超蛍光が報告されており、孤立 QD とは異なる集合状態での特異的な光・電子物性の発現に多くの注目が集まっている。コロイド QD では、様々な有機配位子による表面修飾により選択的な親・疎水化、QD 間距離の精密制御が可能であり、薄膜集合状態での QD 配列様式の制御に有効である。交互浸漬 Layer by Layer (LBL) 法により作製した CdTe QD 積層膜では、QD 間での電子状態の結合が、基板垂直方向に異方的であり、3 次元集合状態での異方的な配列様式に由来する粒子集合系の電子状態の制御が示されている[1]。コロイド QD の薄膜集合系での配列様式の制御は、固体光・電子デバイスへの応用においては必然的に重要であるにもかかわらず、その研究例は少なく配列制御の困難さに起因している。

$CsPbX_3$ PeQD での実デバイス応用では、電子状態結合を精密に制御した PeQD 固相薄膜形成が重要である。スピンコート法を用いた多段階成膜による LBL 積層が報告されているが、各 PeQD 層の厚みにばらつきがあり、リンカーの導入率が低いという問題がある。我々は、$CsPbBr_3$ PeQD の溶液浸漬 LBL 法により、電子状態結合が精密に制御された PeQD 多層膜の作製および光学特性評価について報告している[2]。LBL 法において、PeQD 溶液からの基板引上げ速度、リンカーおよび溶媒種の最適化により、厳密に制御された PeQD 単膜の多積層化に成功した。PeQD 多層膜の吸収ピークは、LBL 工程数に対して線形に増加しながら、低エネルギー側にシフトした。X 線回折・電子顕微鏡観察による構造解析、吸収スペクトル測定、発光・発光寿命の温度依存性から、PeQD 多層膜内における面外方向への選択的な電子カップリングを明らかにした。

立方体状の $CsPbBr_3$ QD ナノ結晶では、6 面ある結晶面は等価であり、ある特定の結晶面だけを選択的に配位子交換・修飾することは極めて困難である。しかし、石英基板上に集積した PeQD 単層薄膜においては、PeQD の面内方向の 4 つの結晶面は PeQD 自身に囲まれており、面外方向の下側は基板であり上側は空気である。したがって、面内方向と面外方向で対称性が破れている。角度分解吸収および発光測定において、面内方向と面外方向での異なる吸収・発光ピークのシフトから、立方体状 PeQD の面内方向と面外方向での異方的な電子状態の形成を明らかにした[3]。

Dip-coating 法および溶媒 annealing 法を組み合わせた手法により、TEM grid または石英基板上に PeQD 超格子膜を作成した。成膜時の溶媒蒸気や溶媒の種類が PeQD の配列周期に大きく影響を与えることを明らかにした。TEM 画像の FFT 像および制限視野電子線回折は、PeQD が正方状に配列した超格子構造の形成を示している。また、溶媒中に短鎖配位子を溶解させ、混合蒸気雰囲気下における成膜を検討した。TEM 像から配位子鎖長の変化によって PeQD 超格子構造内の粒子間距離を制御できることを明らかにした。このような粒子間距離の制御により、PeQD 間の量子カップリングによる光・電子特性の向上が期待される。

[1] Lee et al., *Nat. Commun.* **2021**, 11, 5471. [2] Enomoto et al. under review. [3] Miranti et al. under review. [4] Enotomo et al. to be submitted.

© 2024年 応用物理学会

元素間相溶性を駆動力とした前例のない規則合金相の安定化

Inter-Element Miscibility Driven Stabilization of Unprecedented Ordered Alloy

京大化研[1]，名桜大健康情報[2]，九大超顕微センター[3]，京大院理[4]
◦松本 憲志[1]，佐藤 良太[1]，立津 慶幸[2]，工藤 昌輝[3]，寺西 利治[1,4]
Inst. for Chem. Res., Kyoto Univ.[1], Dept. of Health Inf., Meio Univ.[2], Ultramicroscopy Res. Ctr., Kyushu Univ.[3], Dept. of Chem., Grad. Sch. of Sci., Kyoto Univ.[4]
◦Kenshi Matsumoto[1], Ryota Sato[1], Yasutomi Tatetsu[2], Masaki Kudo[3], Toshiharu Teranishi[1,4]
E-mail: matsumoto.kenshi.3r@kyoto-u.ac.jp

合金の結晶構造は幾何学的には無数存在するが、実際に合成例のある構造は熱力学支配によりごくわずかである[1]。近年、ナノサイズ効果により準安定相金属ナノ粒子の形成が多数報告されるようになってきたが[2]、合成された準安定相のほとんどが既知の結晶構造であり[3]、新規結晶構造の開拓は依然として未踏領域である。本発表では、熱力学的に安定な $L1_2$（Cu_3Au 型）構造および $A1$ 構造のみ報告例のある $FePd_3$ 合金に対し、Fe とは固溶できないが Pd とは固溶可能な In を微量導入することで前例のない $Z3$ 型構造の形成に成功したので報告する（Fig. 1）[4]。

Fe–Pd–In 三元合金ナノ粒子の合成は、$A1$-$PdIn_x$/FeO_y コア/シェル（$A1$-$PdIn_x$@FeO_y）ナノ粒子の還元熱処理により行った。その結果、$L1_0$ 型 FePd 構造と *bct*-Pd_3In 構造の Pd 1 原子層を共有する形で交互積層した結晶相（$Z3$ 型 $Fe(Pd,In)_3$ 構造）をもつナノ粒子が形成されたことを、粉末 XRD パターンの Rietveld 解析、および原子分解能 EDX 元素マッピングにより明らかにした（図 1）。そこで、$Z3$ 型構造安定化の起源について調べるために、従来 $FePd_3$ 合金で熱力学的に最安定な $L1_2$ 型構造と $Z3$ 型構造の形成エネルギーを第一原理計算により算出したところ、第三元素を置換しなかった場合には $L1_2$ 型構造の方が安定であったが、In と同じ元素間相溶性をもつ第三元素（Cd, Hg, Tl, Pb）を $FePd_3$ 合金の Pd と置換した場合に $Z3$ 型構造が安定になることがわかった。確かに In の代わりに Pb を用いた場合に、$Z3$ 型 $Fe(Pd,Pb)_3$ 構造の形成が確認され、第三元素の元素間相溶性を駆動力として $Z3$ 型構造が安定化されたことが実証された。最後に、計算で得られた電子状態密度（DOS）を In の有無で比較したところ、Fermi 準位近傍での DOS と *d* バンド幅に有意な差が見られず、物理的・化学的な特性という観点で疑似的に $Z3$-$FePd_3$ 構造が形成されたことがわかった。

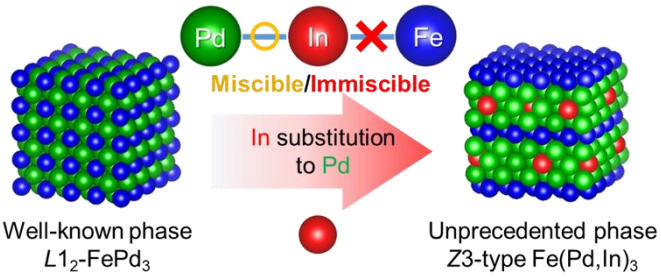


Fig. 1 Unprecedented $Z3$-type structure stabilized by inter-element miscibility

本研究の一部は、JST-CREST（JPMJCR21B4）およびマテリアル先端リサーチインフラ事業の支援によって得られたものである。

[1] R. V. Chepulski *et al.*, *Phys. Rev. B* **2012**, *85*, 144201. [2] Z. Cao *et al.*, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 15131. [3] K. Matsumoto *et al.*, *Trends Chem.* **2023**, *5*, 201. [4] K. Matsumoto *et al.*, *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 1047.

© 2024年 応用物理学会

金属・有機複合太陽電池の新規発電メカニズムの考察

Consideration of Novel Photoelectric Conversion Mechanisms for Metal-Organic Composite Photovoltaic Cells (MOC-PVs)

ミネベアアクセスソリューションズ [1], 小山高専 [2] ○松本 渚 [1*], 加藤 岳仁 [2]

Minebea AccessSolutions Inc. [1], NIT, Oyama College[2], ○Nagisa Matsumoto[1*], Takehito Kato[2]

E-mail: nagisa_matsumoto@minebea-as.com*

1. 背景：

本年の春の学会にて銀ナノ粒子の積層膜とチタンアルコキシド類を組み合わせることで金属外観を有する新型の光電変換素子が実現したことを報告した。この素子は発見直後のため発電は確認できたもののメカニズム等が不明な状態である。その特徴的な IPCE スペクトルの結果から中間バント的な挙動と解釈したが、二光子励起ではないので違う現象ではないかとの指摘を頂いた。今回、データを更に解析して発電メカニズムの考察を行い、知見を得たので報告する。

2. 実験と結果：

基材として ITO または FTO を用意し、チタン(IV)ブトキシドポリマー(以下 TiOBu)をスピンコートして加熱乾燥、その後銀ナノ粒子をコート、最後にホール輸送層として PEDOT:PSS を塗布するのを基本構成とした(Fig.1)。構成を変えて影響を見る為、TiOBu の加熱乾燥後に界面の調整を狙って MK-2 色素の 0.1%溶液に 30min 浸漬する、アクセプター変更として TiOBu を[60]PCBM に換える、前回に続き銀と PEDOT:PSS の間に P3HT をコートして別のドナー性分子で挟む等の変更を実施した。各々の条件サンプルを作成し IPCE スペクトルを測定し、変化や傾向を調べた。

結果、特徴的な 1000nm に掛けて緩やかな裾が確認された場合、300nm の立ち上がりがセットで出現する事が全体の傾向として見出された(Fig.3)。このセットの出現の程度は I-V カーブ形状と緩やかにリンクしている様子も確認された。更に、同一のサンプルを裏表から IPCE スペクトルを測定したところ一方で 320nm のピークが 300nm へシフトする様子が確認された。

3. 考察：

PEDOT または TiOBu のピークの誤認の可能性を検討する。TiOBu を[60]PCBM に変更してもスペクトルは変化しない。また銀と PEDOT の間に濃い赤橙色の P3HT を一層入れても僅かに P3HT のピークが出現する程度の為、より吸収が弱い PEDOT では明確なピークにはならないと予想。

以上の事からこのスペクトルの発生は銀ナノ粒子積層膜に起因すると考える。2 つのピークと 1 つの裾に分けられることから電荷注入ルートは Fig.2 に示す通り 3 通りあり、銀ナノ粒子積層が形成するバンドのはみ出し具合で①と③の出現具合が変動するものと現段階では予想する。この銀ナノ粒子積層中のバンドは、完全な金属外観が発現する理由である『積層膜中で粒子間を超えて自由に動き回る電子』の存在を同時に説明することになり既存の結果と矛盾しない。

この考察を確かなものとするため、より多角的に実験を行い、当日議論することとする。

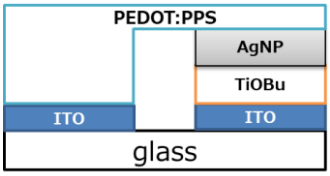


Fig.1 Image of device structure

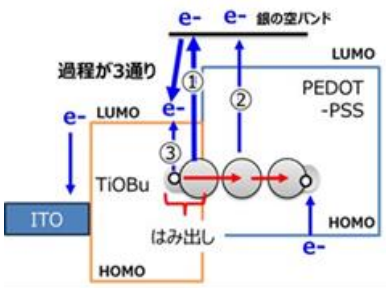


Fig.2 Mechanisms image

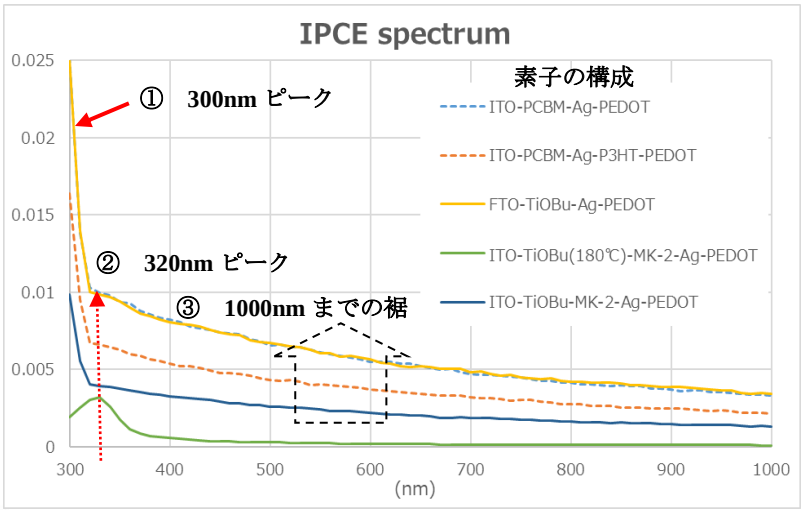


Fig.3 IPCE spectral measurement results

© 2024年 応用物理学会

種々の親水性有機分子で表面終端した Si 微粒子のエネルギーギャップ評価

Energy Gap Evaluation of Si Nanoparticles Terminated with Various Hydrophilic Organic Molecules

富山県立大，○(M1)松下 大成，田中 颯，太田 優一，水野 斎，松本 公久

Toyama Pref. Univ., ○(M1) Taisei Matsushita, Hayate Tanaka, Yuichi Ota, Hitoshi Mizuno, Kimihisa Matsumoto

E-mail: u454023@st.pu-toyama.ac.jp

Si 微粒子は生体に無毒かつ可視域で発光を示すことから、蛍光標識材料等のバイオマテリアルへの応用するための研究が行われている。しかし、Si 微粒子など多くの Si ナノ構造材料は作製直後に表面が水素で終端されているために疎水性を示し、生体への親和性が低いことが課題となっている。この解決策として、我々はこれまでに親水性のカルボン酸を Si 微粒子の表面に終端することにより、蒸留水に分散する蛍光シリコン微粒子の作製を実現してきた。

一方で Si 微粒子の発光は一般的に 900 nm より短い赤色－赤外域であるが、生体応用するためには生体の光学窓と呼ばれる 1000－1400 nm での発光が必要である。Si 微粒子の発光はその表面構造から強く影響を受けるため、表面の分子終端によって長波長での発光を実現する可能性がある。しかし、生体の光学窓まで発光波長をシフトさせるために最適な親水性有機分子を無数にある有機分子の中から探索することは極めて困難である。

そこで本研究では、量子化学計算を用いて Si ナノ粒子の表面に親水性であるカルボン酸で終端した際のエネルギーギャップへの影響を評価し、終端によって長波長での発光の可能性があるカルボン酸を調べることを目的とした。

本研究では、ソルバとして Gaussian16 の密度汎関数（Density Functional Theory（DFT））法を用いて計算行った。用いた汎関数と基底関数はそれぞれ、B3LYP と 6-31G である。扱ったカルボン酸はプロピオン酸($C_3H_6O_2$)、マレイン酸($C_4H_4O_4$)、ペンテン酸($C_5H_8O_2$)、ケイヒ酸($C_9H_8O_2$)である。

表 1 に Si_{39} クラスターのエネルギーギャップ値を 0 ev としたときの Si_{39} クラスターと表面終端した Si_{39} クラスターとのエネルギーギャップの変化量を示す。マレイン酸を終端させたときのエネルギーギャップは Si_{39} クラスターのエネルギーギャップと比べ 2.868 eV 低い値となり、他のカルボン酸を終端させたときの値と比べ大きく変化した。この結果より、マレイン酸を表面終端したときに最も発光波長がレッドシフトする可能性が示された。今回検証した親水性有機分子は一部のカルボン酸であるが、他にもスルホン酸やホスホン酸で表面終端した Si クラスターのエネルギーギャップ計算を行い、生体の光学窓域まで発光波長がレッドシフトする可能性のある終端基を計算する予定である。発表では、この計算結果と併せて有望な有機分子で表面終端した Si 微粒子の光学特性を調べた結果（実験的検証）について報告する。

Table 1. Energy gap difference between bare Si nanoparticles and Si nanoparticles surface-terminated with various organic molecules

	プロピオン酸	マレイン酸	ペンテン酸	ケイヒ酸
Energy difference (eV)	0.395	-2.868	0.395	-0.762

© 2024年 応用物理学会

Ge コア Si 量子ドットを内包したマイクロディスクからの室温発光特性

Room-Temperature PL Properties of Ge-Core/Si Quantum Dots Embedded into Poly-Si Microdisks

[1] 名大院工, [2]IHP - Leibniz-Institut für innovative Mikroelektronik ○[1] 細井 康揮, [2]Yuji Yamamoto, [2]Wei-Chen Wen, and [1] 牧原 克典
[1]Nagoya Univ., [2]IHP - Leibniz-Institut für innovative Mikroelektronik ○[1]Koki Hosoi, [2]Yuji Yamamoto, [2]Wei-Chen Wen, and [1]Katsunori Makihara
E-mail: makihara@nuee.nagoya-u.ac.jp

序＞フォトニック集積回路やチップ上での光配線の実現のため、信号を送信する光源として、Si-ULSI 技術を用いた Si や Ge 量子ドットなどの Si ベースのナノ構造を含むマイクロ共振器レーザーの研究が盛んに行われている。これまでに我々は、熱成長 SiO_2 上に SiH_4 および GeH_4 の LPCVD を制御することで Ge コアを内包した Si 量子ドットが高密度一括形成でき、室温で近赤外領域のフォトルミネッセンス(PL)およびエレクトロルミネッセンスが認められることを報告してきた[1]。本研究では、Ge コア Si 量子ドットを内包したマイクロディスク構造を形成し、室温での PL 特性を評価した。

実験＞化学洗浄した p-Si (100) 基板上に TEOS-CVD により SiO_2(~100nm)膜を堆積した後、PECVD により Si_3N_4(~500nm)を形成した。次に、フォトリソグラフィおよびドライエッチングで形成した開口部に、エピタキシャル成長により直径~500nm の Si ピラーを形成した。その後、膜厚~250nm の poly-Si 膜を堆積した後、PECVD により~2nm の SiO_2 膜を形成した。その後、高 H_2 希釈 SiH_4 および GeH_4 ガスを用いて、Ge コア Si 量子ドットを高密度・一括形成(~10^{11}cm^{-2})した。その後、ALD により SiO_2 膜(~50nm)、Si_3N_4 膜(~50nm)を堆積した後、フォトリソグラフィおよびドライエッチングを行い、直径~6μm のディスクパターンを形成した。最後に、Si_3N_4/SiO_2 層のウェットエッチングにより Ge コア Si 量子ドットを内包したマイクロディスク構造を形成した。室温 PL は半導体レーザー(波長:976nm、出力:~1.3W/cm^2)を用いて評価した。

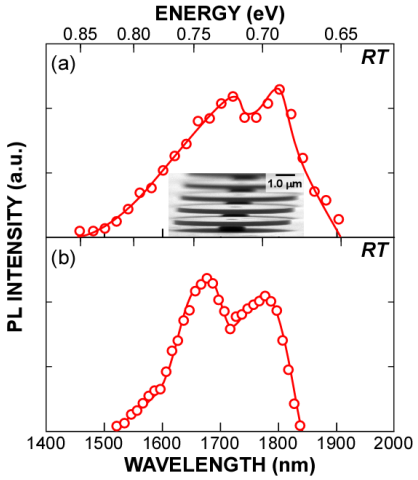


Fig. 1 Room-temperature PL spectrum of (a) the Si-QDs with Ge core embedded into the microdisks, and (b) on SiO_2 without patterns. SEM image of microdisks is also shown in the inset in Fig. 1(a)

結果および考察＞SEM 像から直径~6μm のマイクロディスク構造の形成が確認でき(Inset in Fig. 1(a))、この構造の室温 PL を測定した結果、パターン形成していない SiO_2 膜上に形成した Ge コア Si 量子ドットと同様なブロードなスペクトルが認められることから、マイクロディスク形成プロセスにおけるドットへのダメージは抑制できていることが分かる(Fig.1 (a), (b))。しかしながら、SiO_2 および poly-Si 層での共振は認められなかった。そこで、Si_3N_4/SiO_2 層をエッチング除去する前の構造において(Inset in Fig. 2)、同様に室温 PL を測定したところ、ブロードなスペクトルに重畳したシャープな信号が認められ、各信号ピークの波長間隔は同程度であり、平均波長間隔は~70nm であった(Fig. 2)。Ge コア Si 量子ドットからの発光領域が 1500~1900nm であることとともに、Si_3N_4 の屈折率を考慮すると、認められたシャープな信号は、波長~1620nm 近傍におけるドットからの発光が Si_3N_4 層内で whispering gallery mode (WGM)で共振している可能性が高い。

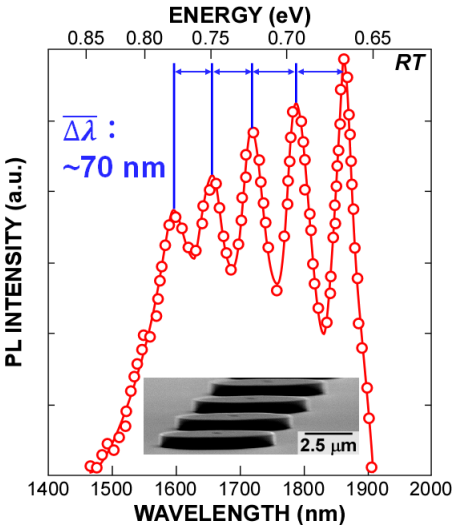


Fig. 2 Room-temperature PL spectrum of the microdisks with a diameter of ~6 μm before removal of Si_3N_4 layer. The SEM image of the structures is also shown in the inset.

結論＞Si_3N_4/SiO_2 で覆われた Ge コア Si 量子ドットを内包する poly-Si マイクロディスク(直径~6μm)に波長 976nm の光を照射したところ、量子ドットの発光の Si_3N_4 における WGM 共振に起因するシャープな信号が室温で認められた。

文献＞[1] K. Makihara et al., Nanomaterials 13, 1475 (2023).

謝辞＞本研究の一部は、国際共同研究加速基金(A) 18KK0409 の支援を受けて行われた。

© 2024年 応用物理学会

塗布型半導体薄膜作製を目指した 金属酸化物ナノ粒子分散液の作製

Preparation of dispersion solutions of metal-oxide nanoparticles to fabricate their solution-processed semiconductor thin films

山形大院理工，○(M2)齊藤 蓮，石﨑 学，栗原 正人

Yamagata Univ., ○Ren Saito, Manabu Ishizaki, Masato Kurihara

E-mail: s233755m@st.yamagata-u.ac.jp

【緒言】近年盛んに研究が行われているペロブスカイト太陽電池(PSC)の変換効率向上には、適切なpおよびn型半導体層の選択が重要となる。PSCの半導体層には、低温・溶液塗布プロセスで製膜可能な有機半導体が広く利用される。安定性・価格の点から、無機半導体の利用が求められるが、エネルギー消費の高いスパッタ等の乾式法、または、湿式法では高温焼成プロセスが必要であり用途が限定的である。ここでは、無機半導体膜の低温・溶液塗布製膜を目指した金属酸化物ナノ粒子(Metal Oxide nanoparticles, MO NPs)分散液の調製を目指した。MO NPs分散液の課題として、サイズ制御のためにMO表面と強く結合する保護分子が利用され、その除去のために高温プロセスが必要となる[1]。本研究では、金属酸化物と弱い結合を形成し、容易に脱離可能なアミン類を用いたMO NPsの合成と分散化を検討した。本研究では、n型半導体としてSnO_2をターゲットとした。

【実験】2-エチルヘキサン酸スズ(II)(Fig. 1)に水、種々のアミンを加え、耐圧容器を用いて200℃で24時間加熱した[2]。得られた生成物をメタノールで洗浄し、ヘキサンに分散させた。

【結果】種々の合成により灰色の粉末が得られた。そのX線回折パターンはSnO_2のシグナルパターンと一致した。水の添加により白色結晶が析出したことから、水酸物の生成→酸化物への変化を示唆した。走査型電子顕微鏡(SEM)像より、得られたSnO_2は20 nm程度の結晶であった(Fig. 2)。SnO_2 NPsヘキサン分散液の動的光散乱(DLS)測定より、分散液中では100 nm程度と1 μmの凝集体が含まれていた(Fig. 3)。希釈時に沈澱が増加することから、表面保護分子とナノ粒子表面との吸着平衡が変化し、凝集を促進したと考えられる。本研究において、アミン類を用いて、分散性の高いSnO_2 NPsの合成およびその分散液の作製に成功した。今後、凝集を抑制する方法の探索、アミン類残存による機能への影響について評価を進めていく。

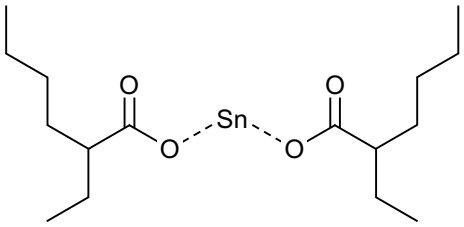


Fig. 1. Tin(Ⅱ) 2-ethylhexanoate structural formula.

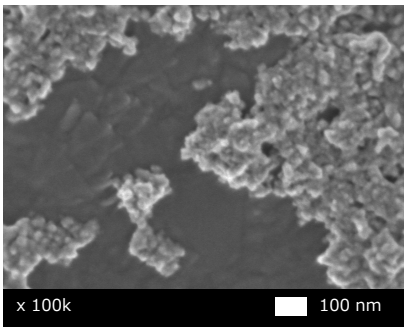


Fig. 2. SEM image of SnO_2.

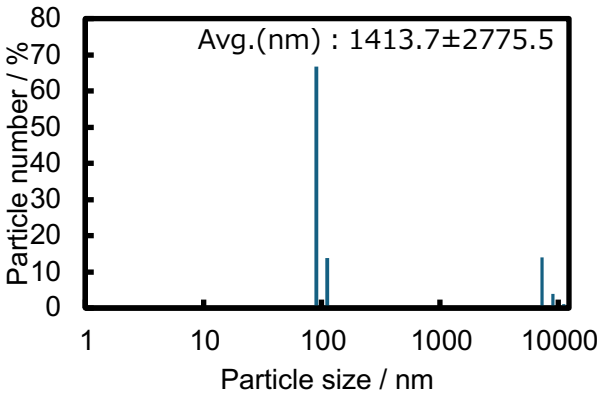


Fig. 3. The particle size distribution of the SnO_2 dispersion solution from DLS.

(1) R. Suzuki *et al*., *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 1–13.
(2) P. Li *et al*., *Chem. Mater*. **2010**, *22*, 4232-4236.

© 2024年 応用物理学会

Correlation Between Assembly Orders and Performance of PbS Colloidal Quantum Dot Photodetectors

Dadan Suhendar[1], Yuto Aoki[1], Ricky Dwi Septianto[2,1], Satria Zulkarnaen Bisri[1,2]

Tokyo Univ. Agri. & Tech[1], RIKEN CEMS[2]

E-mail: satria-bisri@go.tuat.ac.jp

Colloidal quantum dots (CQDs) materials have recently gained significant interest in near-infrared (NIR) photodetector applications such as autonomous driving, machine vision, night vision cameras and disaster prevention. The quantum confinement effect of CQD generates a tunable band gap and light absorption by controlling size, which is essential in photodetection technology. Moreover, the CQDs' solution-processability enables lower manufacturing costs than the other conventional photodetector. However, the implementation of CQDs into high-performing photodetectors still faces several challenges especially from poor photocarrier collection due to the modest charge carrier mobility. Recently, our group found that the charge transport properties of CQDs can be greatly enhanced by controlling the superlattice structure of QDs assemblies[1]. Superlattices of epitaxially-connected QDs demonstrated high electron mobility values together with the potential to realize delocalized band transport in electronic minibands. Nevertheless, the consequence of this high carrier mobility and the potential of delocalized transport toward the performance enhancement in photodetector devices is still questionable especially since the quantum confinement effect may be compromised.

Here, we demonstrate that the enhancements of the assembly order quality of CQDs and the precise control of the superlattice structure formation significantly increase the photodetectors' current density and photoresponsivity. We compare three different assembly structures of PbS QDs, i.e., 1,2-ethanedithiol (EDT) ligand-bridge assembly[1-3], partially ligand-stripped superlattices[1,3], and epitaxially-connected superlattices[1]. To fabricate the different CQDs assembly structures, we used the Langmuir–Schaefer technique based on our previous report[1-3]. In this work, we focus on comparing the performance of photodetector devices having a monolayer of QD assemblies on their channels. We found that the epitaxially-connected QD superlattice assembly demonstrates much higher photoresponsivity than the other photodetectors using different kinds of QD assemblies (fig.1). These findings suggest that the quantum confinement effect nature in the epitaxially-connected QD superlattice is still well preserved even though the charge carrier becomes more delocalized. We may attribute the performance enhancement of the photodetector device mainly due to the improvement of the charge carrier extraction caused by higher mobility values. The findings presented here provide a new formula for designing much improved high-performance QD-based photodetector devices.

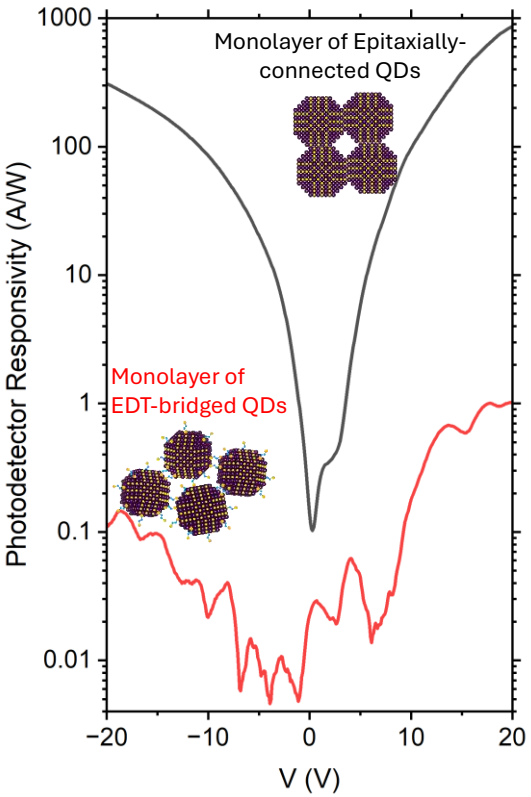


Figure 1. Comparison of responsivity value of the monolayer PbS QD photodetector with two different assembly structures: EDT-bridge QD assembly and epitaxially-connected QD superlattice

Reference:

1. R. D. Septianto, S. Z. Bisri, et al. *Nat Commun.* 14, 2670 (2023).
2. R. D. Septianto, S. Z. Bisri, et al. *NPG Asia Mater*. 12, 33 (2020).
3. L. Liu, S. Z. Bisri, et al. *Nanoscale*. 11, 20467–20474 (2019).

© 2024年 応用物理学会

Finding Evidence of Quantum Confinement Effect in Colloidal $AgBiS_2$ Quantum Dots for Optoelectronic Devices

Fidya Azahro Nur Mawaddah[1], Thanyarat Phutthaphongloet[2,3,1], and Satria Zulkarnaen Bisri[1,3]

[1]Tokyo University of Agriculture and Technology, [2]Tokyo Institute of Technology, [3]RIKEN Center for Emergent Matter Science

Email: satria-bisri@go.tuat.ac.jp

Colloidal quantum dots (CQDs) exhibit unique properties that distinguish them from their bulk form, the so-called quantum confinement effect. This feature is manifested in the form of tunable size-dependent band gaps and discrete energy levels, resulting in distinct optical and electronic properties. One sign of the formation of strong quantum confinement is the appearance of the excitonic peak which directly correlates with QD size and optical properties. CQD materials based on Pb and Cd have been widely used as LEDs, displays, solar cells, and photodetectors, validating their versatility. However, their potential toxicity is concerning in order to comply with regulations in several places. Recently, the exploration of CQD materials has started to switch toward more environmentally friendly compounds, but many fundamental properties are still unknown, both physically and chemically. For example, $AgBiS_2$ (Figure 1a) QDs show potential for solar cell devices [1]. However, synthetically, this material has not reached uniformity in terms of crystal size, shape, and assembly structure. These problems are related to many issues of energetic disorder, resulting in inconsistent optical and electronic properties. Importantly, to date, there are no reports regarding the size-dependent band gap of $AgBiS_2$ QDs as an important feature of CQDs. The lack of a size-dependent feature is one of the main factors this material has not exceeded the performance of Pb and Cd-based QD materials.

Here, we demonstrate the synthesis of $AgBiS_2$ QDs with uniform crystal size, shape, and arrangement (Figure 1b). Through a one-pot synthesis procedure inside an inert glove box, uniform crystal size and good crystal lattice are achieved [2]. This synthesis is achieved through a simple setup and the utilization of cold solvent to abruptly stop the reaction, thus achieving better homogeneity in the crystalline diameter. Precursor ratio variation and reaction time variations are prepared to obtain different sizes of QDs. Importantly, the evidence of quantum confinement is demonstrated by a clear excitonic peak formation. Figure 1c shows an excitonic peak at 410 nm for $AgBiS_2$ QDs having 6 nm diameter, confirming the uniformity of the QDs and the quantum confinement occurrences. This discovery is an important milestone of colloidal $AgBiS_2$ QDs before we can optimize their charge carrier transport in a more precise and controllable manner. This kind of systematic study is critical for further develop these QDs for high-performing solar cells and for many other optoelectronic device applications.

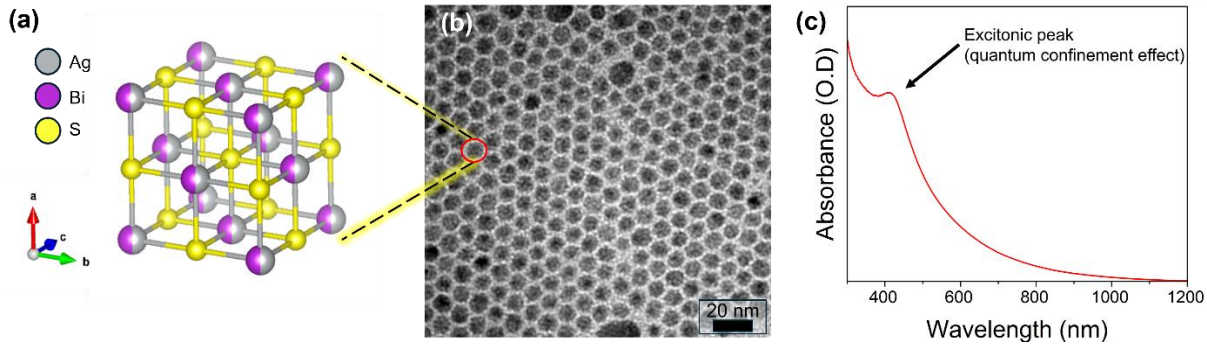


Figure 1 (a) Crystal structure of $AgBiS_2$, **(b)** TEM image showing the size and shape uniformity, and **(c)** UV-Vis absorption spectra of $AgBiS_2$ QD showing clear excitonic peak.

[1] M. Bernechea et al., *Nat. Photonics*. 521-525 (2016).
[2] R. Miranti, S.Z. Bisri et al., *J. Phys. Chem. C*, 126, 11, 5323 (2022); S.Z. Bisri, et al. Patent 特開2022-131898.

We acknowledge support from Retno Miranti (RIKEN-CEMS), Nobuhiro Matsushita (Tokyo Tech), and Yoshihiro Iwasa (RIKEN-CEMS) for input and discussion.

© 2024年 応用物理学会

A Low-Cost Solution-Processable SnTe Nanocrystals for Optoelectronics

RIKEN CEMS[1], Tokyo Inst. of Tech.[2], Tokyo Univ. of Agri. & Tech.[3]

○Thanyarat Phutthaphongloet[1,2,3], Ricky D. Septianto[1,3], Nobuhiro Matsushita[2], Yoshihiro Iwasa[1], Satria Zulkarnaen Bisri[1,3,*]

E-mail:satria-bisri@go.tuat.ac.jp

Colloidal semiconducting nanocrystals (NCs) have emerged as promising candidates for electronic device applications, such as photodetectors, because of the tunability of their optical properties and solution processability. The PbX and HgX chalcogenides (X = S, Se, Te) have been explored extensively, while less toxic alternatives such as SnTe have been far less studied. With its narrow bandgap, SnTe NC is prospective for short-wave to mid-infrared spectrum photodetection. On the other hand, they are also expected to become a lead-free alternative for thermoelectric materials.[1] Big challenges in synthesizing SnTe NCs stemming from their instability, oxidation-prone precursors, and unclear reaction mechanisms hamper their further research.

Here we report a low-cost solution-processable synthesis of monodisperse SnTe NCs and its potential as photodetection materials. Our SnTe NCs were synthesized via the reaction of trioctylphosphine telluride (TOPTe) with tin (II) bromide ($SnBr_2$) in the presence of oleylamine (OLA) which is less toxic, less expensive, and less reactive than commonly used (Bis(bis(trimethylsilyl)amino tin(II), $Sn[N(SiMe_3)_2]_2$).[2] The obtained SnTe NCs have a cubic rock-salt crystal structure identical to that of bulk SnTe (space group $Fm\bar{3}m$). The NC sizes can be tuned from 8.9 to 44 nm by adjusting the growth, injection temperature, and reaction time. A narrow size distribution can be achieved through gradient density ultracentrifugation of the synthesized product.

Without introducing short ligands[1] and halide treatments,[2] the films of as-synthesized oleylamine-capped SnTe NCs demonstrate electrical conductivity. This occurrence is anomalous. Typically, in the other NCs, modulating the nanocrystal distance is vital to obtain conductive pathways. Our observation might suggest the extended reach of the electron Bohr radius of the SnTe NC, signifying its quantum confinement. The obtained SnTe NCs can then be assembled for a photodetector device.

These environmentally benign SnTe NCs will open new opportunities for high-performance and safe optoelectronic devices.

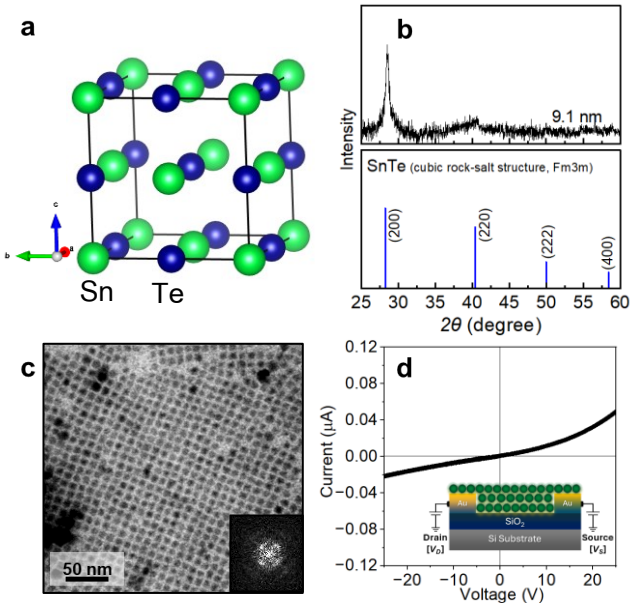


Fig. 1. (a) Cubic rock-salt crystal structure of SnTe (b) X-ray diffraction (XRD) analysis of SnTe NCs. (c) TEM image, and the (d) I-V characteristics of the drop-casted SnTe assembly.

Ref.: [1] M.V. Kovalenko, et al. *JACS* 129, 11354-11355(2007); [2] R. Miranti et al. Appl. Phys. Lett. 117, 173101 (2020).

© 2024年 応用物理学会

Solar-heat and UV blocker hybrid thin films with ITO nanoparticles and carbon dots

物・材機構 MANA[1], 北大院理 [2], ○(D)ダス　アドリジャ [1,2], バルマン クマール バルン [1], 長尾忠昭 [1,2]

MANA- NIMS[1], Department of Condensed Matter Physics, Hokkaido Univ. [2]

○Adrija Das, Barun Kumar Barman, and Tadaaki Nagao

Email: DAS.Adrija@nims.go.jp, NAGAO.Tadaaki@nims.go.jp

Rising global temperatures lead to increased power consumption in buildings. 30-40% of a building's energy is spent behind air conditioning. To reduce such high energy consumption, near infra-red (NIR)/thermal shielding and harmful ultraviolet (UV) radiation blocking materials, as window coatings, are required to provide comfortable and safe interiors while maintaining transparency in the visible region as seen in Fig. 1(a). Oxide semiconductor materials like titanium dioxide, vanadium dioxide, indium tin oxide and cesium doped tungsten oxide serve as wavelength selective absorbers for their high NIR tunability and high transparency in the visible region, but they exhibit reduced efficiency in UV-A (315-400 nm) absorption. Thus, in this presentation we propose a hybrid thin film, of indium tin oxide nanoparticles (ITO NPs) and eco-friendly carbon dots (CDs), hereby called ITO_CDs as a simultaneous NIR and UV blocking window coating material that provides high transparency in the visible region. CDs provide very high UV absorption while promoting aggregation of ITO NPs to form a porous, thin film. Enhanced absorption in the NIR was assigned to light scattering/trapping from such pores in the film. Tuning thickness of the ITO_CDs film increased porosity leading to improved NIR absorption. Further enhancement in NIR absorption was achieved via vacuum annealing the ITO_CDs coated glass in a hydrogen atmosphere. The oxygen vacancies introduced to the Indium oxide lattice resulted in an increase in the concentration of the free electrons, raising the Fermi level position in the conduction band and increasing the particles' polarizability and NIR absorption as seen in Fig. 1(b). Hydrogenation of ITO_CDs film with varying thicknesses, seen in Fig. 1(c), exhibited decreased transmittance close to 0% beyond 1200 nms. The best ITO_CDs film showed a solar blocking efficiency of 71% in the NIR and 84% in the UV while maintaining 70% transparency in the visible region. This method of oxygen vacancy dependent tunable NIR absorption leads to efficient light management for useful energy conservation applications. Oxide semiconductor nanoparticles and environment friendly carbon dots are potential materials as efficient NIR and UV blockers for window and skylight coating applications.

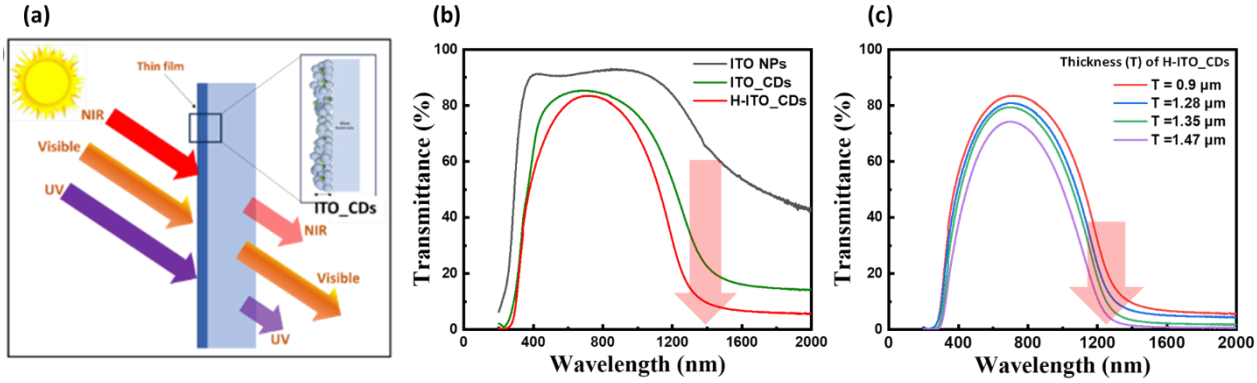


Fig. 1 (a) Schematic showing selective light absorbing ITO_CDs thin film as window/skylight coating (b) Transmittance spectra of ITO NPs and ITO_CDs (pre and post hydrogenation) (c)Transmittance spectra of H-ITO_CDs with varying film thickness. (H-ITO_CDs: hydrogenated ITO_CDs hybrid thin film)

References

[1] B.K. Barman, et al.: Appl. Surf. Sci. 510, 145405 (2020).
[2] S. Li, B. Cui et al.: ACS Appl. Mater. Interfaces. 14, 42522 (2021).

© 2024年 応用物理学会

半導体ナノ構造の機能化による電子・エネルギー素子応用

Functionalized Semiconductor Nanostructures for Future Electronic- and Energy-related Devices

物質・材料研究機構[1]，筑波大[2]　○深田 直樹[1,2]

NIMS[1], Univ. of Tsukuba[2], ○Naoki Fukata[1,2]

E-mail: FUKATA.Naoki@nims.go.jp

半導体ナノ構造であるナノワイヤやナノ結晶は，その次元性とサイズに依存した新しい物性発現の期待から，半導体電子・光素子、熱電素子、化学・バイオセンサー等への様々な応用が期待されており、現在までに様々な半導体材料における研究が報告されている。ここでは、Si、Ge およびそれらのヘテロ接合から形成されるナノワイヤ FET、ナノワイヤ内部に pn 接合を有する太陽電池への応用に関するこれまでの成果を報告する。

前者のナノワイヤを利用した新規トランジスタでは、微小なナノワイヤ中に不純物ドーピングを行うと、ドーピングした不純物自体の散乱により移動度が低下してしまう。そこで，不純物散乱の問題を解決する構造として、不純物のドーピング領域とキャリアの輸送領域を分離できるコアシェルヘテロ接合をナノワイヤ内部に構築する研究を行っている。本構造は，異種化合物半導体のヘテロ接合を利用した高電子移動度トランジスタ（HEMT）の構造をとる。これまでに、Fano 干渉によりホールガス蓄積の実証をできており、ナノワイヤ内部に HEMT 構造の構築までできている。後者の太陽電池応用では、ナノワイヤ内部に pn 接合を形成した pn 接合型ナノワイヤ太陽電池、異種材料との接合によるヘテロ接合ナノワイヤ太陽電池の研究も行ってきた。これらの構造では、ナノワイヤ構造を利用することで光誘起キャリアの効率的な分離と反射低減効果により高効率化を期待できる。更に最近では、Si、化合物半導体、ペロブスカイト材料から構成されるナノ結晶（量子ドット）からのエネルギー移動を利用した変換効率の向上効果に関する研究も行っている。以上の成果に関して、当日は最近の成果も取り入れながら紹介する。

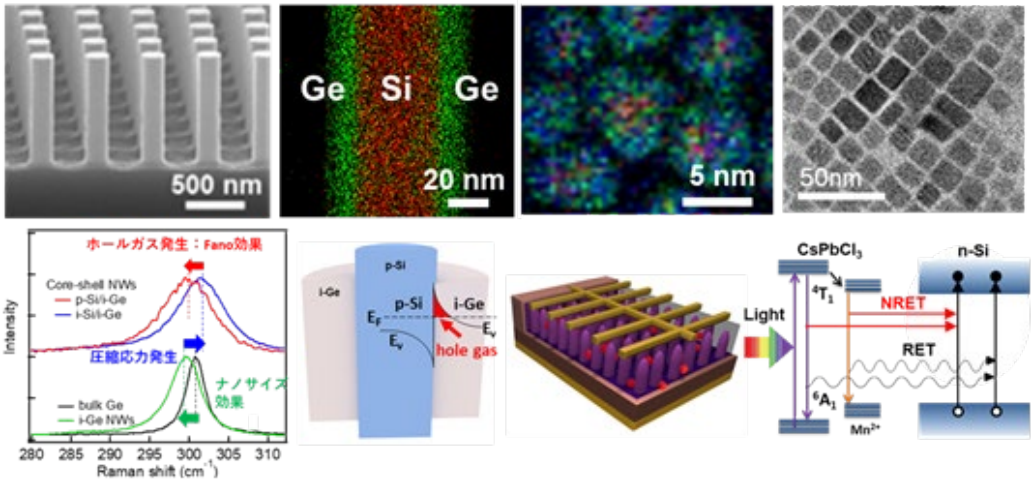


図 1.　半導体ナノ構造の SEM、TEM、EDX 像、コアシェルナノワイヤ中のホールガス蓄積実証および太陽電池素子構造とエネルギー移動の説明図.

IrO_2ナノシートを用いたCH_4センサの開発および評価

Development and Evaluation of CH_4 Sensor Using IrO_2 Nanosheets

東大工 ○(M2) 欧陽 剣，豊島 遼，内田 建
Faculty of Engineering, The University of Tokyo, ○(M2) J. Ouyang, R. Toyoshima, K. Uchida
E-mail: ouyang@ssn.t.u-tokyo.ac.jp

【背景および目的】CH_4の温室効果はCO_2の25倍もあり，近年排出量が増加していることから地球温暖化ガスとして懸念されている．CH_4の排出量を抑制するためには，CH_4濃度を監視するセンサの開発が望まれる．IrO_2(110)面上で，CH_4分子のC-H結合が開裂し，強い歪みが誘起されることなどが報告されている[1]．また，CH_4の開裂と同時にIrO_2薄膜の抵抗率が高くなることが報告されているが[2]，その原理は未だ明らかではない．Fig. 1に示すように，IrO_2(110)面で最表面のIr原子は配位不飽和な$Ir(Ir_{cus})$である．Ir_{cus}に吸着された酸素原子を表面被覆酸素(O_{ot})と呼び，Ir_{cus}の隣にある2列の酸素は，2つのIr原子を繋ぐ架橋酸素(O_{br})と呼ばれる．O_{ot}の存在はCH_4のIrO_2(110)面での吸着エネルギー，反応エネルギー，活性化エネルギーに影響を与えることが報告されている[3]が，酸素に被覆されたIr_{cus}の割合(O_{ot}被覆率)と各エネルギーの関係，またO_{ot}被覆率とIrO_2薄膜がCH_4に暴露されたときの抵抗変化との関係は不明である．本研究では，ニューラルネットワークポテンシャル(NNP)を用いた原子シミュレーション[4]で，IrO_2薄膜のO_{ot}被覆率とIrO_2(110)面でのCH_4の吸着エネルギー，C-H開裂の反応エネルギー，活性化エネルギーの関係を調べた．さらに，反応性スパッタリングでIrO_2薄膜を成膜し，IrO_2をCH_4センサ応用を検証した．IrO_2薄膜のO_{ot}被覆率と抵抗変化の関係を調査し，高いセンサ応答を示す薄膜の製膜条件を探索することで，高感度CH_4センサの開発を目指している．

【計算及び実験方法】CH_4をIrO_2の表面に曝すと，Ir_{cus}に吸着される．その後，CH_4のC-H結合が開裂し，1個のH原子が隣接するO_{br}に移動する．この過程は，IrO_2(110)上で起こる初めの反応であり，反応(1)と定義する．実験的に得られたIrO_2薄膜(110)面のO_{ot}被覆率の上限値は55%であり[5]，本研究では，Material Project（https://next-gen.materialsproject.org）の格子定数データを用いて，4層構造で表面のO_{ot}被覆率が0%から60%のIrO_2スラブを作成した．また，原子シミュレーション計算用ソフトウェアであるMatlantis [4]を使用して，異なるO_{ot}被覆率のIrO_2(110)面でのCH_4の吸着エネルギー，反応(1)の反応エネルギーおよび活性化エネルギーを計算した．デバイス作製に使用した基板には，1 μmの熱酸化膜を形成したシリコン基板を選択した．基板洗浄後，酸素とアルゴンの流量比4:6，プロセス時の圧力が0.65 Pa，金属Irをターゲットとして反応性スパッタリングにより膜厚が5 nmのIrO_2膜を製膜した．その後，IrO_2膜を異なる雰囲気（低真空，乾燥空気，純酸素）で2時間アニールを行った．作製したIrO_2薄膜は，XRDとXRR測定で評価し，アニールによってIrO_2の(110)面が明瞭に形成されることを確認した．また，XPS測定により，各雰囲気でアニールしたIrO_2薄膜の表面化学状態を評価した．さらに，ホットチャック付きのプローバーでIrO_2薄膜のセンサ応答を473 Kで評価した．はじめに，乾燥空気に曝露し，続いて5/10/20ppmのCH_4を含む乾燥空気に曝し，再び乾燥空気に曝した．抵抗値は，四探針法で測定した．

【結果と考察】Fig.2は，O_{ot}被覆率とCH_4の吸着エネルギー及び反応(1)の反応熱の関係を示している．O_{ot}被覆率が増加すると，吸着エネルギーと反応(1)の反応熱は増加する様子が観察され，O_{ot}被覆率の増加は反応(1)を促進する傾向が確認された． Fig.3は異なる雰囲気でアニールしたIrO_2薄膜のXPS測定結果を示す．測定結果から，アニールを行っていないサンプルと比べ，乾燥空気や低真空状態でアニールしたIrO_2薄膜はO_{ot}成分が弱くなる一方，純酸素雰囲気でアニールしたIrO_2薄膜はO_{ot}成分が強くなる様子が観察された．これにより，アニール雰囲気を制御することでIrO_2薄膜の表面酸化状態を制御できることが分かった．Fig.4は純酸素雰囲気でアニールしたIrO_2薄膜のガス測定結果を示している．定常電流が100 μAの四探針測定において，CH_4に暴露された際にIrO_2薄膜の抵抗値が上昇する様子が観察され，また，CH_4濃度が高いほどより大きなセンサ応答を示すことが確認された．

【まとめ・展望】本研究では，原子シミュレーションにより，O_{ot}被覆率がIrO_2(110)面でのCH_4反応に与える影響を調べた．XPS測定により，アニールによって表面酸化状態を制御できることを検証した．また，ガス測定により，IrO_2薄膜がCH_4センサとして応用可能であることを確認した．CH_4はIrO_2(110)面での反応後には，最終的にH_2O・CO_2・CH_2Oに生成されて脱離することが知られている[5]．ゆえに，反応(1)だけでなく，CH_4から生成物までの反応過程や，生成物の脱離エネルギーもセンサ感度に影響を与えると考えられる．各反応の反応熱が高くCH_4に高感度を示すような，薄膜の表面特性を探索する必要がある．

謝辞:本研究は，JST-CREST(JPMJCR19I2)，COI-NEXT (JPMJPF2202)，および科研費(22J12933, 19H00756)の支援を受けたものである．

[1] C.Wang, *et al. J. Phys. Chem. C* **116**, 10 (2012). [2] 梅田竜生ら，第69回応用物理学会春季学術講演会，24a-F408-6 (2022). [3] C.Yeh, *et al. ACS Catal.* **9**, 9 (2019). [4] S. Takamoto *et al.*, *Nat. Commun.*, **13**, 2991 (2022). [5] C.Lee, *et al., J. Phys.: Condens.* **34**, 284002 (2022)

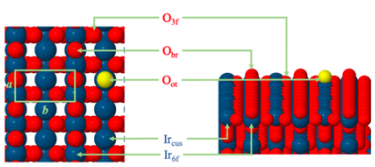


Fig.1 Model representation of IrO_2(110) surface [3]

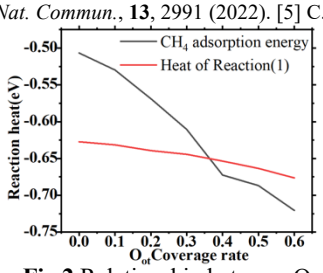


Fig.2 Relationship between O_{ot} coverage rate, CH_4 adsorption energy, reaction heat and activation energy of reaction (1)

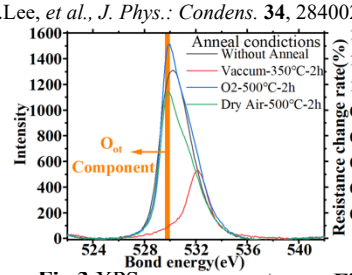


Fig.3 XPS measurement results of O element in IrO_2 nanosheet treated under different annealing conditions

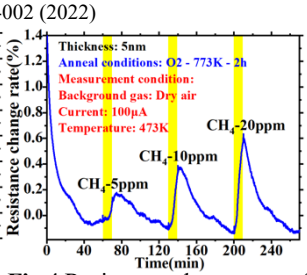


Fig.4 Resistance change rate of IrO2 thin film when exposed to 5/10/20 ppm CH_4

六方晶$(NH_4)_xWO_3$ナノワイヤの酸素アニールによる新奇な電子濃度制御技術

Novel Technique Using O_2 Annealing for Controlling Electron Concentration of Hexagonal $(NH_4)_xWO_3$ Nanowire

東大工，〇(D1)成田雄紀，豊島遼，内田建
Faculty of Engineering, The Univ. of Tokyo, 〇(D1) Yuki Narita, Ryo Toyoshima, Ken Uchida
E-mail: narita@ssn.t.u-tokyo.ac.jp

[研究背景] 六方晶 WO_3（h-WO_3）は，内部へのカチオン挿入によって電子濃度を増大できることが理論的に示されている[1]．しかし，実験的にはアルカリ金属をカチオンとして挿入した h-WO_3 ナノワイヤの抵抗値は 100 MΩ 以上と極めて高いことが知られている[2]．我々はこれまで，水熱合成法を用いて，NH_4^+をカチオンとして最大濃度まで挿入した h-$(NH_4)_xWO_3$ ナノワイヤ（挿入濃度 x = 0.33）を合成し，単一 WO_3 ナノワイヤの 5 桁程度の低抵抗化（約 1 kΩ）を達成した．これにより，h-$(NH_4)_xWO_3$ ナノワイヤが，5 V 以下の電圧で動作する通常の LSI に搭載可能なガスセンサ材料として有望であることを見出した[3]．しかし，LSI に混載するには抵抗値が低すぎるという問題があり，NH_4^+挿入濃度を下げることで，適切な電子濃度をもつナノワイヤを得ることが必要であった．h-WO_3 の更なる特徴として，カチオンが内挿されることで構造安定化が可能な，準安定構造であることが挙げられる．h-$(NH_4)_xWO_3$ は，高温アニールによって NH_4^+挿入濃度を減少させると最安定な単斜晶構造になることが知られ[4]，六方晶構造を維持するには，最大挿入濃度の 1/3 程度までしか減少できない[5]．ゆえに，h-$(NH_4)_xWO_3$ の電子濃度は 1 桁程度すらも制御困難である可能性が考えられていた．本研究では，適切な温度で酸素アニールを行うことにより，h-$(NH_4)_xWO_3$ ナノワイヤの抵抗値を 2 桁程度変調させることに成功した．XRD などによる解析から，六方晶構造を維持しながら 2 桁にも及ぶ電子濃度制御をできることが示されたので報告する．

[実験方法] パラタングステン酸アンモニウム・エチレングリコール・酢酸を用いて，水熱合成法により h-$(NH_4)_xWO_3$ ナノワイヤを得た[6]．合成したナノワイヤ粉末を，電気炉を用いて 200 ℃・10 時間で酸素雰囲気下でのアニールを行った．ナノワイヤの結晶構造・化学組成は，X 線回折(XRD)法・核磁気共鳴分光(NMR)法・紫外可視分光(UV-Vis)法によって評価した．Si 基板上に分散させた単一ナノワイヤの両端に白金電極を堆積することでデバイスを作製し，電気特性を調べた．

[結果と考察] 酸素アニール後のナノワイヤは，XRD 測定により六方晶構造を維持していることが確認された．Fig.1 に示す NMR 測定結果からは，酸素アニール後にも依然として h-WO_3 内に NH_4^+ が存在することが確認された．Fig.2 には UV-Vis 測定により光学特性を調べた結果を示す．h-WO_3 は，電子濃度の増大に伴い赤外吸収を起こす性質を有する[7]．酸素アニール後に赤外領域における吸収係数が減少している様子から，電子濃度の減少が確認された．さらに，Fig.3 に示す電流-電圧特性からは，酸素アニールにより抵抗値が約 1 kΩ から約 200 kΩ にまで上昇する様子が観察され，2 桁程度にも及ぶ電子濃度減少の成功が確認された．しかし，抵抗値から推定される NH_4^+挿入濃度 x の値は約 10^{-3} となり（酸素アニール前の x 値: 0.33），h-WO_3 の安定化には十分でない．低 NH_4^+挿入濃度をもつ h-$(NH_4)_xWO_3$ を得た理由は，NH_4^+が酸素アニール中に酸素原子と結合することで，NH_3 として h-WO_3 内に存在することにあると考えた．NH_4^+挿入濃度が低くとも他の分子により安定化でき，結果的に電子濃度を大幅減少できたと考えられる．今後は，第一原理計算を用いた NH_3 による構造安定化の確認や，アニール条件の調整による自在な電子濃度制御を目指す．

謝辞: 本研究は科研費 18H0543, 19H00756 及び JST-CREST JPMJ19I2 の助成を受けた．

[1] Y. Lee *et al*., *Chem. Mater.,* **28**, 4528 (2016). [2] S. Nekita *et al*., *ACS Appl. Nano Mater.,* **3**, 10252 (2020). [3] 成田雄紀ら，第 83 回応物秋季学術講演会．[4] I. M. Szilagyi *et al*., *Chem. Mater.,* **20**, 4116 (2008). [5] R. Doren *et al*., *Nanoscale,* **13**, 8146 (2021). [6] C. Guo *et al., Nanoscale,* **4,** 3394 (2012). [7] C. Yang *et al*., *Nanotechnology,* **27**, 075203 (2016).

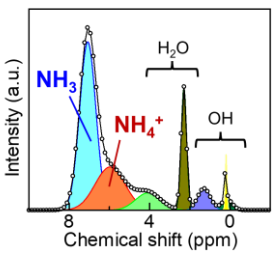


Fig.1: NMR spectra of O_2 annealed h-$(NH_4)_xWO_3$ nanowires.

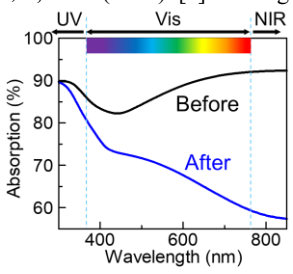


Fig.2: UV-Vis spectra of h-$(NH_4)_xWO_3$ nanowires before and after O_2 annealing.

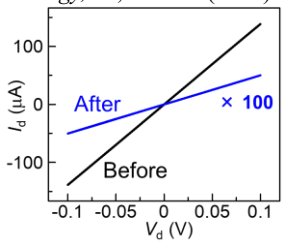


Fig.3: The current-voltage characteristic of a single h-$(NH_4)_xWO_3$ nanowire before and after O_2 annealing.

© 2024年 応用物理学会

金属酸化物表面との van der Waals 相互作用に基づく脂肪族カルボン酸分子識別

Identification of Aliphatic Carboxylic Acid Molecules Based on van der Waals Interactions with Metal Oxide Surfaces

東大院工 [1]，九大先導研 [2]

◦(DC)雷 文瑾 [1]，細見 拓郎 [1]，劉 江洋 [1]，田中 航 [1]，高橋 綱己 [1]，柳田 剛 [1,2]

Eng., The Univ. of Tokyo [1], IMCE, Kyushu Univ.[2]

◦W. Lei[1], T. Hosomi[1], J. Liu[1], W. Tanaka[1], T. Takahashi[1], T. Yanagida[1,2]

E-mail: lei-wenjin1999@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

【背景および目的】近年 IoT の普及に伴い、光や音などの物理情報だけでなく、匂い(揮発性有機分子群) に代表される多次元的な化学情報の利用に注目が集まっている。金属酸化物(MOx)からなる従来型分子センサは、反応性の違いに基づき官能基の異なる有機分子を識別可能であるものの、同一官能基を持つ分子同士を識別することは本質的に困難である。本研究では、揮発性有機分子のアルキル鎖と金属酸化物表面間の van der Waals 相互作用に注目し、官能基の寄与が特に大きい脂肪族カルボン酸分子の識別可能性について検証したので報告する。

【実験方法】MOx ナノワイヤ(NW)を炭素数 3~9 の脂肪族カルボン酸分子からなる混合ガス中に曝露した。一定時間経過後、表面吸着分子を加熱脱離させガスクロマトグラフ重量分析(GC-MS)で定性・定量分析した。

【結果および考察】ZnO-NW を混合ガスに 30 秒, 10, 20, 30 分曝露し脱離分子群の組成を分析・比較した結果、曝露時間の経過につれ主成分が短鎖分子から長鎖分子へと推移することを見出した(**Fig 1a.**)。この結果は、脂肪族カルボン酸分子のアルキル鎖と ZnO 表面間の van der Waals 相互作用が表面近傍での分子拡散の抑制と、かつ表面吸着後のエネルギー安定化の両側面に寄与するためだと予想した。前者に関しては分子動力学計算によりアルキル鎖の伸長に伴う表面移動度の低下が、後者に関しては第一原理計算によりアルキル鎖の伸長に伴う吸着エネルギーの安定化効果の増大が示唆され、仮説を支持する結果となった。

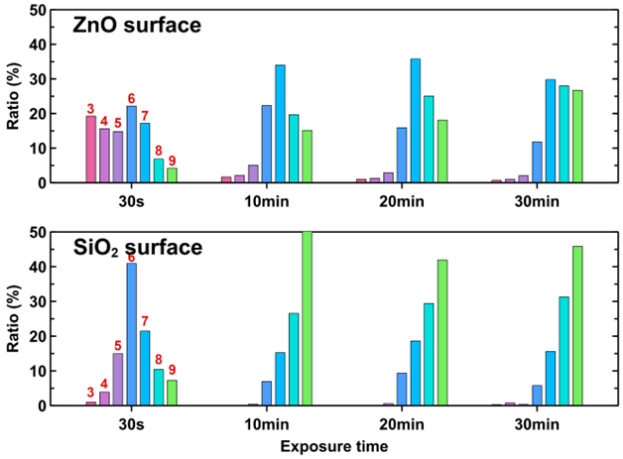


Figure 1. The adsorbed ratios of C3-C9 carboxylic acids on the (a) ZnO surface, and (b) SiO_2 surface after exposing samples to the mixture-gas for 30s, 10min, 20min, and 30min, respectively.

等電点の異なる MOx 表面を用いて同様の吸着脱離実験を行った結果、酸性 MOx 表面では塩基性MOx表面に比べ早い段階で長鎖分子の割合が支配的になることが見出された(**Fig 1b**)。これは、酸性 MOx 表面ではカルボニル基との相互作用が弱く、アルキル鎖の安定化効果への寄与が相対的に増大するためだと考察される。本講演では、等電点の異なる MOx-NW からなる水晶振動子マイクロバランス(QCM)センサを組み合わせた脂肪族カルボン酸混合ガスの組成分析システムについても報告する予定である。

© 2024年 応用物理学会

ZnO ナノワイヤアレイにおける表面積の限界打破と分子センサデバイス応用

Breaking the Surface Area Limit of ZnO Nanowire Arrays and Device Application

北大総合化学院 [1]，北大電子研 [2]，阪大産研 [3]
○(M1)風間 勇汰 [1]，松村 竜之介 [1]，岡 紗雪 [1,2]，吉田 秀人 [3]，ナラトン ケマシリ [2]，
蓬田 陽平 [1,2]，長島 一樹 [1,2]
CSE, Hokkaido Univ. [1], RIES, Hokkaido Univ. [2], SANKEN, Osaka Univ. [3]
°Yuta Kazama[1], Ryunosuke Matsumura[1], Sayuki Oka[1,2], Hideto Yoshida[3], Narathon Khemasiri[2],
Yohei Yomogida[1,2] and Kazuki Nagashima[1,2]
E-mail: kazamayuta8@gmail.com

【背景および目的】金属酸化物ナノワイヤアレイは金属酸化物の物性と 1 次元ナノ材料の特徴を兼ね備えた興味深いナノ構造体であり、化学センサやエネルギー発電、バイオ分析など多岐に渡るデバイス応用研究が期待されている。ナノワイヤの表面積は上記デバイス群の特性を支配する最も重要なパラメータである。しかし、ZnO の結晶面に由来する平滑な表面を有する通常のナノワイヤアレイにおいては、その表面積がナノワイヤの直径・長さ・密度などの幾何学因子によって決定されるため、表面積の増加には原理的な限界があった。本研究では、平滑な表面に微細なナノ構造を形成する化学エッチング技術を導入することで、ナノワイヤアレイにおける表面積の限界を本質的に打破するアプローチを提案する。さらに、得られた巨大表面ナノワイヤのデバイス応用についても報告する。

【実験方法】Si/SiO_2 基板上にゾルゲル法で ZnO シード層を形成した後に、硝酸亜鉛六水和物 25 mM、ヘキサメチレンテトラミン 25 mM、ポリエチレンイミン 2.5 mM, アンモニア 100-500 mM を脱イオン水 100 mL に添加して作製した水溶液に基板を浸漬させ、95ºC で 1-80 時間の水熱合成を行った。ZnO ナノワイヤの形状、結晶方位、分子吸着挙動の評価は SEM、TEM、FTIR を用いて行った。また、水溶液内イオン分布計算を Visual MINTEQ ver.3.1 により行った。分子センシングは水晶振動子マイクロバランス法を用いて評価した。

【結果および考察】 長時間(40 時間以上)の ZnO ナノワイヤ合成を行った所、表面に極めて微細なナノ構造をもつナノワイヤが形成された。合成過程の経時的な形状評価より、表面ナノ構造は長さ方向の成長が停止した後に形成されることを見出した。種々の添加試薬を用いた検討および水溶液内イオン分布計算の結果から、$Zn\text{-}NH_3$ 錯イオンの形成反応に起因する化学エッチングの重要性が示唆された一方で、NH_3 水溶液による化学エッチングのみでは表面ナノ構造が形成されなかったことから、当該表面ナノ構造は局所的な結晶成長と化学エッチングの協奏的作用により形成されたものと考えられる。本形成メカニズムでは水溶液中に残存する Zn 前駆体と ZnO ナノワイヤの間の反応平衡が構造設計の鍵となる。そこで、予め水溶液内の Zn 前駆体を消費させた状態でナノワイヤ合成を実施した結果、ナノワイヤの長さ変調と表面ナノ構造体の形成をそれぞれ独立に制御することに成功した。更に、従来の平滑表面ナノワイヤと比較すると、得られた巨大表面ナノワイヤでは、分子吸着能および分子センシング感度が劇的に向上することを見出した。

本研究で得られた一連の成果は、ナノワイヤアレイにおける表面積の従来限界を本質的に打破し、ナノデバイス群の特性を飛躍的に向上させるために極めて重要な知見となる。当日の発表では、結晶面解析を含めた表面ナノ構造形成メカニズムと分子センシング結果の詳細についても議論する。

Figures: 微細構造表面ナノワイヤの SEM 像 (左図),および QCM センサへの適用結果(中央図・右図)

© 2024年 応用物理学会

溶液成長 ZnO ナノワイヤの成長後処理による電気絶縁性向上とその機構解明

Impact of post-growth treatments on electrical insulation of chemical bath-grown ZnO nanowires and their underlying mechanisms

信州大学 [1]，信州大学 IFES [2]，○(M1)山中 一輝 [1]，渡辺 健太郎 [1,2]

Shinshu Univ. [1], Shinshu Univ. IFES [2], ○Kazuki Yamanaka[1] , Kentaro Watanabe[1,2]

E-mail: kentaro_watanabe@shinshu-u.ac.jp

【背景】圧電材料として一般的な PZT は Curie 点(350℃)以上の高温で圧電性を失うため，高温下の超音波探傷試験などの圧電応用には適用できない。一方、ZnO などのワイドギャップ半導体は、ウルツ鉱型結晶構造の[0001] (+*c*) 方向が圧電性を有する極性軸であり、Curie 温度が存在しないため、高温用圧電材料として優れる。更に我々は，直径 100nm 程度以下の ZnO 単結晶ナノワイヤ(NW)は，バルク単結晶に比べて 100 倍ほど高い 4%もの弾性歪を保持でき、大きな圧電応答が期待できることを見出した[1]。よって ZnO 自立 NW は，個々の結晶が高温下でも高い圧電応答を示しうるため，高温下の超音波探触子材料として潜在的に優れる。しかし実際には，ZnO の合成プロセスに由来して格子間 H_I 等の不純物原子や，ZnO の組成ずれによる格子上の格子空孔 V_{Zn}, V_O や格子間原子 Zn_I, O_I 等がバンドギャップ内にドナー性欠陥準位を形成して *n* 型の導電性を持ちやすく自由電子が圧電電荷を相殺して圧電応答が劣化するため電気絶縁性の改善が課題である。これまでに我々は O_2 雰囲気中 700℃熱処理によって ZnO NW 中のドナー性水素が脱離し NW の電気伝導率が 1/100 に低減することを見出した[2][Fig 1(b)]。本研究では溶液成長後の ZnO NW 配列試料に対し N_2 または O_2 雰囲気下で様々な後処理(700℃熱処理, RF プラズマ処理, UV-O_3 処理)を施し，各処理前後の NW 電気伝導率を比較し、その低減機構を解明する。

【実験方法】Au 薄膜／p^+-Si(111)基板上に溶液成長(CBD)法により化学合成した[0001]配向 ZnO 自立 NW 配列を試料とし、その電気絶縁性を改善するための成長後処理として O_2 または N_2 雰囲気での熱処理(1atm, 700℃, 1 h)または RF プラズマ処理，UV-O_3 処理を検討した。後処理前後の ZnO NW 配列試料に対し独自の「その場差分 *I-V* 測定法」による単一 NW の電気伝導率評価[Fig. 1]を行い、更に電気伝導率の低減機構の解明のため ZnO NW 配列試料の顕微カソードルミネッセンス(CL)分光，X 線回析(XRD)，顕微 Raman 分光，フーリエ変換赤外(FT-IR)分光評価を行った。

【結果・考察】N_2 雰囲気下の熱処理により O_2 と同程度の電気伝導率の低減が見られた。その機構は O_2 雰囲気下の熱処理の場合と類似しており，雰囲気ガス種固有の効果は見られなかった。一方で RF プラズマ処理および UV-O_3 処理においては顕微 CL スペクトルにおける欠陥発光ピークおよび XRD による格子定数の変化がなく、電気伝導率の低減は見込めないことも見出した。

【謝辞】本研究は科研費基盤研究(B)[20H02632] および文部科学省卓越研究員事業の支援を受けた。

参考文献

[1] K. Watanabe, *et al.*, *ACS Nano* **9**, 2989 (2015).

[2] 宮嶋，他，17p-D221-11，応物学会 (2023.3).

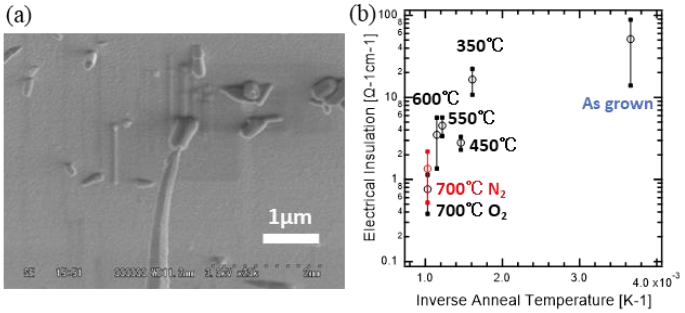


Fig.1 (a) SEM image of contact between ZnO NW / Au film / Si (111) substract and tungsten nanoprobe electrode
(b) Relationship between annealing temperature and electrical Insulation (σ) in a nitrogen(red) or oxygen(black) atmosphere

© 2024年 応用物理学会

ポリスチレン微小球単層最密配列を利用した超高面密度 Si ナノワイヤ配列の作製

Dense Si nanowire arrays fabricated via monolayer assembly of polystyrene nanospheres

信州大学[1]，信州大学 IFES[2]，°(M1)岩田 拓樹[1]，渡辺 健太郎[1,2]

Shinshu Univ.[1], Shinshu Univ. IFES[2], °Hiroki Iwata[1], Kentaro Watanabe[1,2]

E-mail: kentaro_watanabe@shinshu-u.ac.jp

【背景】温度差を電圧に直接変換する Seebeck 効果を原理とした熱電発電のなかでも近年，身の回りの電化製品などの低温廃熱源(<200°C)を対象にした発電が注目されている。熱電材料の性能は無次元性能指数 ZT で表され，Seebeck 係数 S [V·K^{-1}]，熱伝導率 κ [W·m^{-1}·K^{-1}]，電気伝導率 σ [Ω^{-1}·m^{-1}]，絶対温度 T [K]を用いて $ZT = S^2(\sigma/\kappa)T$ で表される。身の回りの低温廃熱から熱電発電に向けては有毒な既存材料ではなく，Si のような無毒かつ安価な Seebeck 係数が大きな材料であることが望ましい。しかし，Si は Seebeck 係数が大きいものの，熱伝導率が高いため，熱電材料として熱電材料の性能が低い。近年 Si のナノ構造化による熱伝導率 κ の劇的低減が ZT 改善に有効であることが示された[1][2]。これは半導体材料では熱伝導の主な担い手はフォノンであり，Si の結晶サイズをナノスケールにするとそれより平均自由行程 λ が大きなフォノン成分が NW 側壁に散乱されて熱伝導を担えなくなることによる。Si 単結晶基板の Metal Assisted Chemical Etching(MACE)[3]により Si ナノワイヤ(NW)／ナノ空孔配列が容易に得られることが知られているが，一般に，従来の MACE 法では NW 直径にばらつきがあるため，直径の大きな NW が支配的に熱伝導に寄与して κ を効果的に低減できない。我々はこれまでに直径 D_{PS} = 262 nm のポリスチレン(PS)微小球の単層最密配列を利用した MACE 法によって Si NW の直径・周期制御を行い，直径が均一な超高面密度 Si 自立ナノワイヤ(Si NW)の三角格子周期配列構造の作製に成功した[5] 。本講演では，さらなる熱伝導低減のため，既存の報告[4]より小さな直径(D_{PS} = 100 nm)の PS 微小球単層最密配列を用いて超高面密度自立 Si NW 配列の作製を試みた結果，直径 87nm 程度の Si NW 配列の作製に成功したので報告する。

【実験】単結晶 Si(001)基板[< 0.02 Ω · cm]表面に Ag 膜を蒸着した後、Ag 膜を触媒として HF/H_2O_2 溶液中で Si を無電解エッチングする MACE 法を用いて Si 自立 NW 配列構造を作製した。自立 NW 周期配列の更なる微細化および熱伝導率の更なる低減のため，D_{PS} = 100 nm の PS 微小球単層周期配列を用いて Si 基板の MACE を行った。Si 基板を有機洗浄した後に UV-O_3 処理によって親水性を付与し、PS 微小球のスピンコートにより単層最密配列を得た。次に RF プラズマ処理により Si 基板上の PS 微小球配列のエッチングをした後に PS 微小球間の空隙に Ag 膜を真空蒸着しエタノール超音波洗浄により PS 微小球を取り除くことで、三角格子状の空孔を有する Ag 膜を単結晶 Si(001)基板表面に得た。これを触媒とした MACE 法により超高面密度自立 Si NW 配列を作製した。また，試料作製条件の向上の手法として，スピンコータの回転条件および，PS 微小球の RF プラズマエッチングの処理時間を変えて構造を作製した。

【結果・考察】PS 微小球のスピンコート条件出しおよび RF プラズマエッチングレート評価の結果, スピンコート 8000rpm, 真空 RF プラズマ時間 1.5min で Fig.1 の Ag 薄膜を得た。これを触媒として MACE 法を行った結果，Fig.2 の直径 87nm 程度の Si NW 配列を得た。詳細は本講演で述べる。

【謝辞】本研究は科研費基盤研究(B)[20H02632] および文部科学省卓越研究員事業の支援を受けた。

参考文献 [1] A. I. Boukai, *et al.*, *Nature* **451**, 168 (2008). [2] A. I. Hochbaum, *et al.*, *Nature* **451**, 163 (2008). [3] Z. Huang, *et al.*, *Adv. Mater.* **23**, 285 (2011). [4] S. Su, *et al.*, *Nanoscale Res. Lett.* **8**, 405 (2013). [5] 内山，他，17p-D221-9 応物学会 (2023.3).

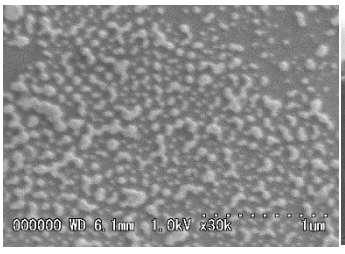


Fig.1 SEM image of Ag particles film after deposited on PS microsphere monolayer (PS microspheres are removed)

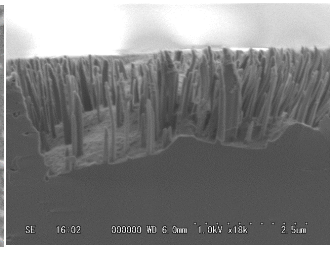


Fig.2 SEM image of Si NWs fabricated by MACE using PS microspheres monolayer

© 2024年 応用物理学会

銀ナノワイヤの金表面における特徴的形状変化

Characteristic shape variation of Ag nanowires on Au surface

産総研 SSRC，○渡邉 雄一，栗原 一徳，野村 健一

AIST SSRC, ○Yuichi Watanabe, Kazunori Kuribara, Ken-ichi Nomura

E-mail: yuichi.watanabe@aist.go.jp

【はじめに】金属ナノワイヤは低抵抗かつ高アスペクト比形状のナノ材料で、そのメッシュ状薄膜は高い透明性、導電性、フレキシブル性を有しており、主に透明電極としての利用が期待されている。Ag ナノワイヤ（AgNW）は市販もされており、透明電極の研究に良く利用されているが、電極として実用化するには長期安定性の問題がある。今回我々は AgNW を用いたデバイスの長期安定性評価を行っている中で、AgNW が Au と接触していると低温環境下でも著しく形状が変化する現象を発見したので報告する。[1]

【実験】石英ガラス上に、メタルマスクを用いて Cr/Au パターン電極を蒸着した。基板をプラズマ洗浄した後、基板上に AgNW 分散液をスピンコートし、AgNW メッシュ膜を作製した。大気下 65 ℃の恒温槽で基板を 52 時間保管した後、電界放出形走査電子顕微鏡（FE-SEM）で形状を観察した。

【結果】Fig.1 に石英基板上、及び Au 電極上で観察された AgNW の SEM 画像を示す。石英基板上の AgNW は形状が変化していないため、65 ℃大気下という条件は AgNW が安定に存在できる環境と考えられる。一方で Au 電極上の AgNW は、石英基板上と同じ条件で作製・保管されていたものの、AgNW があった跡のような模様を残してほとんどが NW の形状を失っていた。他の NW に乗り上げて Au 表面と接触していなかった部分は比較的元の NW 形状が維持されていたため、Au 表面との直接的な接触が本現象を引き起こす主要因と考えられる。

65 ℃大気下は AgNW にとっては本来安定に存在できる低温環境であり、これまでこの温度帯で AgNW が短時間で劣化するという報告はされていない。特に AgNW は透明電極として注目されているため、導電性があり不透明な金属の上での安定性は調査されていなかった。現時点で本現象の詳細機構は未解明であるが、AgNW 機能電極を電子デバイスに実装する際には、回路との接続部に Au を用いるのは注意が必要である。

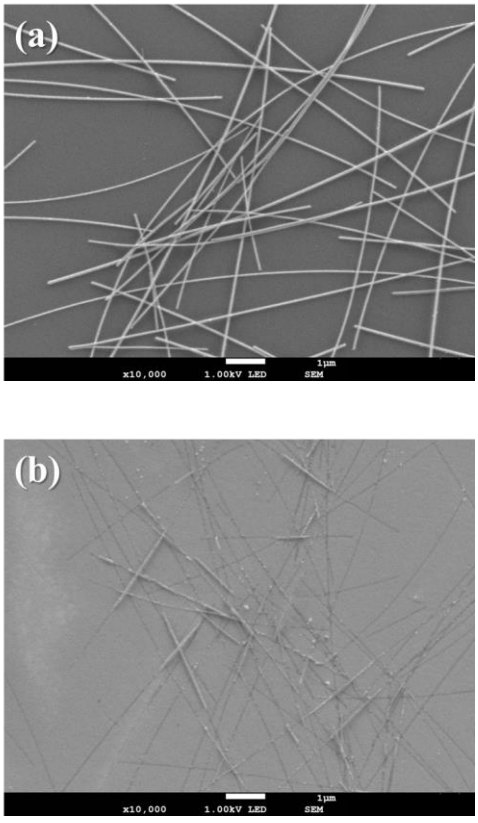


Fig. 1 SEM images of AgNWs on (a) quartz substrate and (b) Au electrode after 65 ℃ heating.

[1] Yuichi Watanabe *et al* 2024 Appl. Phys. Express **17** 045001

© 2024年 応用物理学会

9 応用物性 | 一般セッション(口頭講演)：9.3 ナノエレクトロニクス

[19a-D63-1~9] 9.3 ナノエレクトロニクス

[19a-D63-1]
Particle Computation に学ぶ単電子論理ゲートの改良と進展
〇(M1)水野 創樹[1]、大矢 剛嗣[1,2] (1.横国大院理工、2.横国大IMS)

[19a-D63-2]
複数論理ゲートを表現する単電子反応拡散回路に関する研究
〇(M2)田村 啓一朗[1]、大矢 剛嗣[1,2] (1.横国大院理工、2.横国大 IMS)

[19a-D63-3]
単電子拡散律速凝集モデルのためのブラウン運動回路の改良
〇宮越 遼河[1]、大矢 剛嗣[1,2] (1.横国大院理工、2.横国大IMS)

[19a-D63-4]
巡回セールスマン問題を解く単電子粘菌回路の性能向上検討
〇竹本 椋[1]、大矢 剛嗣[1,2] (1.横国大理工、2.横国大 IMS)

[19a-D63-5]
熱雑音を利用する三連単電子箱回路の設計と増幅回路への応用
〇(B)田口 愛梨[1]、大矢 剛嗣[1,2] (1.横国大理工、2.横国大IMS)

[19a-D63-6]
逆積分変換法による1/f雑音の電子トラップ時定数分布の抽出
〇谷田部 然治[1]、葛西 誠也[2] (1.熊本大、2.北大量集センター)

[19a-D63-7]
静電結合したシリコンナノドット中の単電子熱運動の交差相関測定
〇知田 健作[1]、アンドリュー アントワン[1]、西口 克彦[1] (1.NTT物性研)

[19a-D63-8]
AC Signal Sensing 6 Orders of Magnitude above Cutoff Frequency in Non-equilibrium DRAM
〇(P)Chloe Salhani[1], Kensaku Chida[1], Toshiaki Hayashi[1], Katsuhiko Nishiguchi[1] (1.NTT BRL)

[19a-D63-9]
DRAMセルのエネルギー効率限界：単電子計数を用いた高精度測定
〇清水 貴勢[1]、知田 健作[1]、山端 元音[1]、西口 克彦[1] (1.NTT物性基礎研)

Particle Computation に学ぶ単電子論理ゲートの改良と進展

Enhancements and advances of single-electron logic gates inspired by particle computation

○水野 創樹[1]、大矢 剛嗣[1,2]　1 横国大院理工，2 横国大 IMS

○Soki Mizuno[1], Takahide Oya[1,2]

1 Grad. School of Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., 2 IMS, Yokohama Nat'l Univ.

Email: mizuno-soki-gb@ynu.jp

1. 研究背景・目的

近年、情報化社会が進展していく中で、非ノイマン型の情報処理デバイスが求められている。その一つとして、単電子デバイスが注目されている。単電子デバイスは、電子の一個単位での制御、並列処理、非線形動作が可能という優れた特徴を有する。しかし、単電子回路の最適な情報処理手法は確立されていない。そこで、粒子と障害物を用いて情報処理を行う Particle Computation[1](PC)に着目した。PC では、格子状のマスに粒子と障害物を配置する。配置された粒子に対して"Go Up" (u), "Go Right" (r), "Go Down" (d), "Go Left" (l)という任意の方向へ粒子を移動させる命令を与える。粒子が移動する際に障害物や静止している粒子に衝突した場合、その場所で静止する。各命令は全粒子が静止するまで実行され、命令を繰り返すことによって PC による情報処理が実行され、全ての命令セットを実行した後、最終的な粒子の配置が情報処理の結果となる。PC では、複雑な論理ゲートの実現が報告されており、さらに様々な応用が期待できる情報処理手法である。

本研究では、単電子回路の優れた特徴を生かし、PC を利用した単電子情報処理デバイスの構築を目的とする。

2. 研究内容

前回は、粒子が二つで命令回数が二回の論理ゲートについての単電子 PC 回路シミュレーションについて報告した[2]。今回は粒子の数は二つのまま、命令回数を五回に拡張した単電子 PC 論理ゲート回路(Fig.1 (a))について報告する。

前回の報告では、粒子を命令方向に移動させる命令方向回路と、粒子の静止した位置を記録する衝突判定回路を、命令ごとにそれぞれ用意することによって情報処理が実行できることを確認した。今回の命令セットは<d, l, u, r, d>である。そのため、上下左右それぞれに対して命令方向回路と衝突判定回路を用意する。命令セット順に粒子が移動していくように命令回路と衝突判定回路を接続するが、最初と最後の命令については d で同じ方向であるため、最初の命令方向回路(d)と衝突判定回路(d)に電圧変化の伝搬が戻ってくるようなループをする構造を取る(Fig.1 (b))。これにより、命令回数が五回以上となっても対応可能となる。今回の検証においては、入力として A, B を与え、与えない場合には$\bar{A}, \bar{B}$として入力を与える。五回の命令を実施後に、出力としては AND, OR, NAND, NOR の中から当てはまるもの全てが出力されることとなる。

以上の挙動の表現をする単電子 PC 論理ゲート回路を設計し、動作確認をシミュレーションにより行った。詳細は講演にて述べる。

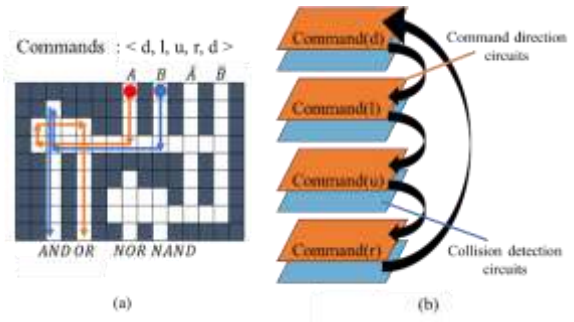


Fig. 1 Single-electron PC circuits
(a) PC logic gate
(b) The structure of the PC logic circuits

【参考文献】

[1] Becker, A.T., et al., Particle computation: complexity, algorithms, and logic., *Nat Comput* vol. 18, pp. 181-201 (2019).

[2] 水野 他, "粒子計算に学ぶ単電子論理ゲートの設計," 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23p-12P-2 (2024).

【謝辞】

本研究の一部は JSPS 科研費・基盤研究(A)(JP23H00169)、および(公財)柏森情報科学振興財団の助成を受け実施された。

© 2024年 応用物理学会

複数論理ゲートを表現する単電子反応拡散回路に関する研究

Study on single-electron reaction-diffusion circuit expressing multiple logic gates

○田村啓一朗[1]、大矢剛嗣[1,2]（1 横国大院理工、2 横国大 IMS）

○Keiichiro Tamura[1], Takahide Oya[1,2]

1 Grad School Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., 2 IMS, Yokohama Nat'l Univ.

Email: tamura-keiichiro-pd@ynu.jp

【研究背景・目的】

近年のナノテクノロジーの発展により、ナノデバイスの一つである単電子回路が注目されている。単電子回路は電子を一個単位で制御でき、確率動作性、非線形性という特徴を持つ。しかし、当回路を用いた最適な情報処理手法は未確立である。本研究では Belousov-Zhabotinsky(BZ)反応と呼ばれる化学反応に着目する。BZ 反応とは特定の溶液を混合したときに溶液の色が時間的に振動する化学反応であり、反応の進行が波のようであることで知られる。また光を照射すると、反応が抑制され、波が特定の方向にのみ進み、平行波のようになる特徴を持つ。そしてこの特徴は論理ゲートの表現に利用できると報告されている[1,2]。ここで、単電子回路では電子トンネルによる電圧変化を波の伝搬のように見立てられる[3]。そこで本研究では単電子回路における波の伝搬の利用により論理ゲートを表現することを目的とする。

【研究内容】

本研究では単電子振動子を、コンデンサを介して二次元平面上に繋げた回路(Fig.1)を二層用意し、層間をコンデンサで接続することで波の広がりを抑制し、平行波を表現する。

前回報告では、平行波が進行中に分岐し、二つの平行波に分かれる挙動の表現について述べた。また、平行波進行安定化を目的とした多重トンネル接合型振動子のパラメータの検討についても説明した[4]。これについて、これまでに表現した挙動を組合わせることで、単電子反応拡散回路が持つシンプルな構造や並列動作性という特徴をさらに生かすことができる。

今回は一つの単電子反応拡散回路において複数論理ゲートを表現する様子について報告する。複数ゲートの表現は振動子のバイアス電圧調整により一つの回路基板を複数の範囲に分けることで行った。この回路上のそれぞれの範囲で入力と見なされる平行波を発生させることで、複数のゲートの出力を同時に得ることができる。詳細は講演にて述べる。

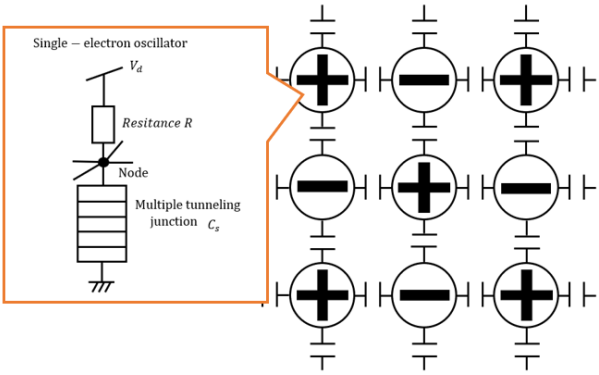


Fig. 1 Two-dimensional array of single-electron oscillators using multiple tunneling junctions. (+/- indicates polarity of V_d.)

【参考文献】

[1] A. Adamatzky, PLoS ONE **11**, e0168267, (2016).

[2] M.-A Tsompanas, et al., Biosystems **206**, 10447, (2016).

[3] T. Oya, et al., Int'l J. Unconv. Comp. **1**, 177, (2005).

[4] 田村啓一朗, 他, 第 71 回応物学会春季学術講演会, 24p-P05-29, (2024).

【謝辞】

本研究の一部は JSPS 科研費・基盤研究(A)(JP23H00169)、および(公財)柏森情報科学振興財団の助成を受け実施された。

© 2024年 応用物理学会

単電子拡散律速凝集モデルのためのブラウン運動回路の改良

Improvements of Brownian motion circuit
for Diffusion Limited Aggregation model based on single-electron circuits

○宮越遼河[1]、大矢剛嗣[1,2] (1 横国大院理工，2 横国大 IMS)
○Ryoga Miyakoshi[1], Takahide Oya[1,2]
1 Grad. School Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., 2 IMS, Yokohama Nat'l Univ.
Email: miyakoshi-ryoga-wg@ynu.jp

【はじめに】

ナノテクノロジーの発展に伴い、様々なナノデバイスの研究が進められている。単電子回路はその一つであり、トンネル効果を利用し、電子を一個単位で制御することができる。特徴として、確率動作性や並列動作性を持つことが知られるが、最適な情報処理手法は確立されていない。

一方で、ブラウン運動する多数の粒子が、核となる粒子に付着し、樹状構造のような集合体を形成していく拡散律速凝集(DLA：Diffusion Limited Aggregation)という現象が金属樹の成長や雪結晶、稲妻など、自然界の様々な所で見られる。この現象をコンピュータにより解析する一般的な方法として、各粒子に対するランダムシミュレーションを行うものがある[1]が、粒子数を増やすことによって膨大な計算量が必要となる課題がある。

本研究では、単電子回路の確率動作性と並列動作性を活かした、計算効率の良い拡散律速凝集シミュレーション回路を構築し、単電子回路の新たな情報処理手法の一つとして確立させる。

【研究内容】

前回の講演では、一方通行回路[2]などを組み込み、ブラウン運動回路を設計した[3]。二次元ブラウン運動回路のシミュレーション結果として、四方向拡散を担う単電子振動子で伝搬が停止してしまう課題が残った。そこで本稿では、その課題解決のため二点の構造改良に取り組んでいる。

一点目はトリガ入力位置の変更である。粒子の始点を設定するためのトリガ電圧源を従来は四方向振動子(Fig.1 の X)に接続していたが、これが原因で四方向へ伝搬しにくい状況となっていた。そのため、トリガ位置は四方向振動子間の途中に変更した。

もう一点は、四方向振動子に接続された拡散を担う経路の振動子(Fig.1 の B1~4)同士への追加接続(Fig.1 の赤色部分)である。従来の回路では、バイアス電圧を下げることにより拡散方向数を制御していたが、この操作が原因で伝搬の安定性に課題があった。ここに追加接続を組み込むと、ある一方向の拡散によるノード電圧変化が残りの三方向の振動子の電子トンネルを妨げるように機能するため、バイアス電圧を下げることなく、拡散方向数を一方向に安定させることができる。この改良回路のシミュレーション結果とその考察の詳細については講演にて述べる。

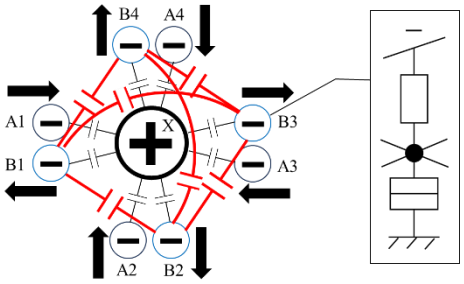


Fig.1 Improved Brownian motion circuit by single-electron oscillators. Configuration of oscillator is described in balloon. "+" and "–" in circle indicates polarity of bias voltage for oscillators.

【参考文献】

[1] 青木貴志, 安田一美, 『日本機械学会論文集 A 編』, 70 巻 692 号, pp. 553-559, (2004).
[2] T. Oya, et al., IEICE Electronics Express, Vol. 2, No. 3, pp. 76-80 (2005).
[3] 宮越遼河, 他, 第 71 回応物学会春季学術講演会, 23p-12P-3, (2024).

【謝辞】

本研究の一部は JSPS 科研費・基盤研究(A)(JP23H00169)、および(公財)柏森情報科学振興財団の助成を受け実施された。

© 2024年 応用物理学会

巡回セールスマン問題を解く単電子粘菌回路の性能向上検討

Performance improvement of single-electron amoeba circuit for solving Traveling Salesman Problem

○竹本 椋[1]，大矢 剛嗣[1,2]　1 横国大理工，2 横国大 IMS
○Ryo Takemoto[1], Takahide Oya[1,2]
1 College of Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., 2 IMS, Yokohama Nat'l Univ.
Email: takemoto-ryo-hn@ynu.jp

【研究背景・目的】

近年、情報化社会の基盤となっているノイマン型コンピュータは、逐次的な計算を得意とする一方、最適化問題等の非線形情報処理を苦手としている。そこで、本研究では既存のコンピュータが苦手とする情報処理をカバーする新たな回路として単電子回路に着目している。

単電子回路は量子効果を利用することで、電子を一個単位で制御可能な回路であり、並列処理等の利点を有する。その一方で、未だ最適な情報処理手法が確立されていないといった課題もある。

そのような課題解決のために、自然界の生物である粘菌が情報処理的な挙動を取ることに着目した。粘菌は餌を求めて自らの体を外部に広げる一方、光刺激を受けるとそれを避けるよう体を縮めるといった挙動を取る。これらを利用し、巡回セールスマン問題の最適解が導出可能であることが報告されている[1]。

本研究では、粘菌による巡回セールスマン問題の求解における一連の流れを単電子回路上で表現し、巡回セールスマン問題の最適解を導出する新たな情報処理回路の実現を目的とする。

【研究内容】

単電子回路上で粘菌の巡回セールスマン問題の求解における一連の流れを表現するにあたって、櫛形の回路(Fig. 1)を用いる。この回路は、二次元上に配列した単電子振動子からなり、振動子のバイアス電圧を制御することで信号伝達の経路が櫛形になるようにしている。図のように、左端に繰り返し外部電圧が印加される度に、電子トンネルに基づいた電圧変化の波が右側の各レーンへと拡散する挙動を取る。回路の各レーンは都市とその訪問順に対応しており、レーンの端部に波が到達する回数から解が導出される。

先行研究[2]にて、このデバイスが都市数 5 以上の巡回セールスマン問題について、最適解を導出できるというシミュレーション結果が示されている。しかし、一部の問題設定において、シミュレーションによる導出解が最適解と一致しない例があることも確認されている。

コストの設定によって最適解を導出できないという欠点を解決するため、実際に粘菌を用いた先行研究[1]において、粘菌の体積が常に一定であることが最適解導出の一つのポイントになっているという報告に注目し、先の単電子回路では表現をしていなかった「粘菌の体積一定」挙動を単電子回路上で表現することを試みた。

具体的には、「特定の時間間隔において、櫛形回路の全レーンの端に到達する波の合計回数を一定にする」ことで常に粘菌の体積が一定であることを表現する。この条件を従来の経路幅調整の式と組み合わせることで、最適解導出過程で、既報告の回路構成を生かしながら、より良い解に遷移する確率を上げることを目的とする。

詳細は講演にて述べる。

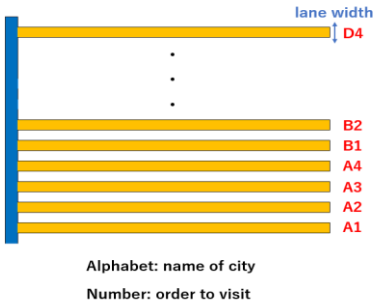


Fig. 1 Design of comb-shaped circuit. It consists of two-dimensional array of single-electron oscillators.

【参考文献】

[1] Liping Zhu et al., Royal Society Open Science, vol. 5, pp. 1-13, (2018).
[2] 松岡拓哉, 他, 第 82 回応物学会春季学術講演会, 13a-N403-6, (2021).

【謝辞】

本研究の一部は JSPS 科研費・基盤研究(A)(JP23H00169)、および(公財) 柏森情報科学振興財団の助成を受け実施された。

© 2024年 応用物理学会

熱雑音を利用する三連単電子箱回路の設計と増幅回路への応用

Design of thermal-noise-harnessing triple single-electron box circuit and its application to signal amplification circuit

田口 愛梨[1]，大矢 剛嗣[1,2]（1 横国大理工，2 横国大 IMS）

Airi Taguchi[1], Takahide Oya[1,2]

1 College of Eng. Sci., Yokohama Nat'l Univ., 2 IMS, Yokohama Nat'l Univ.

E-mail: taguchi-airi-zd@ynu.jp

1. 研究背景・目的

近年ナノテクノロジーの発展により、様々なナノデバイスの開発が進んでおり、その一つに単電子デバイス/回路がある。単電子回路は並列処理に優れるなどの特徴を持つが、ノイズに非常に弱いという欠点がある。ノイズはシステムにおいて障害とみなされ、一般的には排除される。しかし、生体では確率共鳴と呼ばれる現象を巧みに利用し、高精度なセンシング等にノイズが活用されている。

本研究では確率共鳴現象を取り入れ、ノイズを利用して動作する単電子回路として、三連単電子箱回路の設計及び応用を目的とする。

2. 研究内容

電子回路における確率共鳴現象の有効な設計法として、双安定系や並列加算ネットワークがある。双安定系では、ノイズが加わると二つの安定状態のうち、より安定する状態へと遷移が起こる[1]。並列加算ネットワークでは、確率共鳴系を並列に数多く動作させることで応答性能を向上可能である[2]。本研究では、これまでにこれらを参考にして設計した単電子メモリ対回路にて、ノイズを利用し所望の動作をすることと論理回路への応用展開が可能であることを報告している[3]。一方で、出力振幅が減少するという課題が残されていた。そこで今回はノイズを利用可能な三連単電子箱回路を新たに設計し、増幅回路への応用を検討する。

今回設計した三連単電子箱回路(Fig. 1)は、三つの単電子箱を相互に作用するように組み合わせたものとなっている。一つのノードで電子トンネルが発生すると、キャパシタを通してその電位変化を受け取った他の二つのノードではトンネルが抑制されるため、双安定状態となる。

各ノードに対して、正弦波形をとる入力電位を加えた場合のシミュレーションを行った(Fig. 2)。出力は三つのノード電位(V_{n1}~V_{n3})を足し合わせたものとしている。0[K]では電子トンネルが起こらないのに対し、熱雑音環境下（20[K]）では、電子トンネルが多数発生し、確率性を持った応答が得られた。本研究では、このように確率共鳴系を発現することが確認できた三連単電子箱回路を利用し、増幅回路を実現させる。詳細は講演にて述べる。

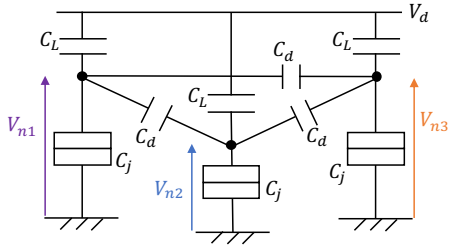


Fig. 1 Triple single-electron box circuit.

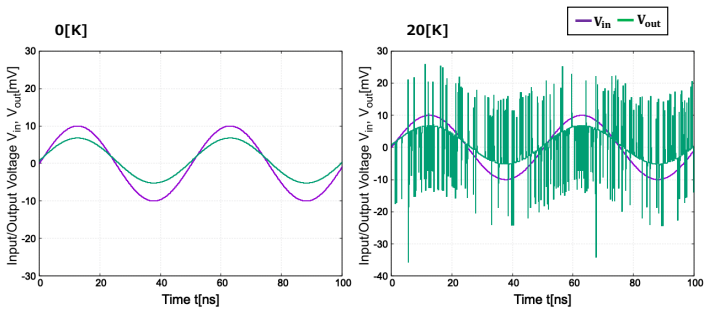


Fig. 2 Simulation result.

【参考文献】

[1] S. Kasai, et al., Appl. Phys. Exp. **11**, 037301 (2018).

[2] J.J. Collins, et al., Nature **376**, 236 (1995).

[3] R. Kaide, et al., JJAP **60**, 085001 (2021).

【謝辞】

本研究の一部はJSPS科研費・基盤研究(A)(JP23H00169)、および(公財)柏森情報科学振興財団の助成を受け実施された。

© 2024年 応用物理学会

逆積分変換法による 1/*f* 雑音の電子トラップ時定数分布の抽出

Extraction of Charge Relaxation Time Distribution of 1/*f* Noise Based on Inverse Integral Transformation Method

熊本大 [1]，北大量集センター[2]　○谷田部 然治 [1]，葛西 誠也 [2]

Kumamoto Univ. [1], RCIQE, Hokkaido Univ. [2], ○Zenji Yatabe[1], Seiya Kasai[2]

E-mail: yatabe@cs.kumamoto-u.ac.jp

【はじめに】パワースペクトル密度 $S(f)$が周波数 f に反比例する $S(f)\sim 1/f^{\alpha}$雑音は半導体デバイスの電流雑音として広く測定される [1–3]。その主な発生要因は酸化膜中や半導体表面・界面の欠陥等による電子トラップの充放電であり、異なる時定数を有するランダムテレグラフ雑音(RTN)の重ね合わせとして $S(f)\sim 1/f^{\alpha}$雑音が発生すると広く認知されている(Bernamont-Surdin-McWhorter モデル:BSM モデル)。BSM モデルに基づきパワースペクトル密度 $S(f)$からトラップの充放電の時定数分布 $G(\tau)$を導出する手法は確立されていない。そこで本研究ではトラップの充放電の時定数分布 $G(\tau)$を導く新規手法について検討した。

【計算方法】BSM モデルの時定数分布 $G(\tau)$を導出するということは第一種フレドホルム積分方程式の積分核を求める ill-conditioned(悪条件)問題そのものである。すなわち通常の最小二乗法では時定数分布 $G(\tau)$が一意的に求まらず、パワースペクトル密度 $S(f)$を同程度に再現する互いに大きく異なる時定数分布 $G(\tau)$を複数個導出してしまう可能性がある。そこで本研究では高分子やコロイド溶液の動的光散乱法で用いられる正則化の手法を取り入れ、トラップの充放電の時定数分布 $G(\tau)$を数値計算で導出することを試みた。

【結果と考察】計算に用いたパワースペクトル密度 $S(f)$を**図 1** に示す。$S(f)$に対応する規格化した自己相関関数 $R(\tau)/R(0)$を**図 2** に示す。提案手法で求めた時定数分布 $G(\tau)$を**図 3** に示す(棒グラフ)。**図 3** の実線はパワースペクトル密度 $S(f)$の逆 Stieltjes 変換により求めた解析解である [3]。提案手法は解析解と一致しており、分布のピーク位置はパワースペクトル密度のコーナー周波数 f_c と一致している。提案手法は電流雑音から安定的(解の一意性)に電子トラップの充放電の時定数分布 $G(\tau)$を抽出できる有用な手法である可能性が示唆された。

[1] T. Muramatsu, K. Miura, Y. Shiratori, Z. Yatabe, and S. Kasai, Jpn. J. Appl. Phys. **51**, 06FE18 (2012).

[2] Z. Yatabe, T. Muramatsu, J. T. Asubar, and S. Kasai, Phys. Lett. A **379**, 738 (2015).

[3] Z. Yatabe, S. Inoue, J. T. Asubar, and S. Kasai, Appl. Phys. Express **11**, 031201 (2018).

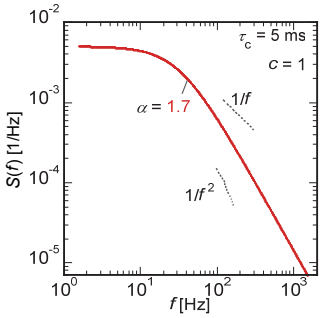


Fig.1 Power spectral density $S(f)$.

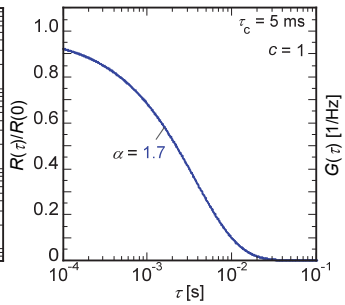


Fig.2 Autocorrelation $R(\tau)/R(0)$.

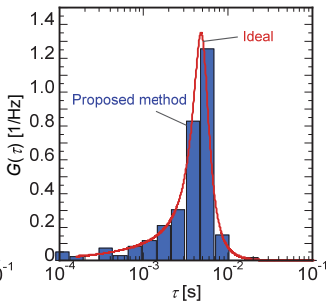


Fig.3 Trap distribution $G(\tau)$.

© 2024年 応用物理学会

静電結合したシリコンナノドット中の単電子熱運動の交差相関測定

Cross-correlation measurement of single-electron thermal motion in capacitively-coupled nanometer-scale dots

NTT 物性科学基礎研究所　○知田 健作，アントワン・アンドリュー，西口 克彦
NTT Basic Research Laboratories
○Kensaku Chida, Antoine Andrieux, Katsuhiko Nishiguchi
E-mail: kensaku.chida@ntt.com

【概要】電子デバイスをナノメートルスケールで集積化するとデバイス中の電子運動はデバイス間の静電結合の影響を受けて相関を持つ。本研究では 20 nm の絶縁層で電気的に絶縁された二つのシリコンナノドット中それぞれにおける単電子の熱運動を観測し、その交差相関関数からナノドット間に働く静電結合の強さを求めた。

【実験手法】本実験で用いた素子は Silicon on insulator 基板上に作製された静電結合した二つのナノドット(Dot 1 と Dot 2)、三端子検出器(Detector)、ゲート電極(Gate)、電子溜(ER)から構成される(Fig. 1)。それぞれの検出器端子(D1, D2, と D3)と二つのナノドットの間の静電結合の強さがそれぞれ異なるため、端子毎にナノドット内電子数(N_1 と N_2)の変化による電流変化$\delta I_{D\alpha}(N_\beta)$が異なる。ここで、α = 1, 2, 3 は検出器端子の番号を、β = 1, 2 はナノドットの番号を表す。２つ以上の検出器端子で計測される電流(I_{D1}, I_{D2} と I_{D3})を組み合わせることで、N_1 と N_2 をモニタすることができる。全ての実験は室温(300 K)で行った。

【結果・考察】検出器電流はナノドット内の単電子熱運動[1]を反映したランダムな増減を示す(Fig. 2)。検出器電流から求めた N_1 と N_2 の同時確率分布は、N_1 と N_2 が同時に増減する可能性が減少した、左側に傾いた楕円形をしている(Fig. 3)。これは、クーロン斥力によって N_1 と N_2 が逆位相で変化していることを意味する(N_1 と N_2 が無相関である場合には、N_1 と N_2 が独立に増減するため、楕円は左右どちらにも傾かない)。N_1 と N_2 の原点はそれぞれの平均値と定義した。N_1 と N_2 の時系列データから交差相関関数$C_{12}(\tau) = \langle N_1(t)N_2(t-\tau)\rangle$を求めると、クーロン斥力による逆位相の単電子熱運動を反映してτ = 0 s で負の値を示した。E_{Cm} のみをフリーパラメータとしたシミュレーションから、$C_{12}(0)$の負の値の大きさがクーロン斥力の強度 E_{Cm} を反映していることが示され、実験結果との比較からナノドット間の E_{Cm} の大きさが約 2 meV であることが分かった。

本研究では、交差相関測定によって、集積化されたナノデバイス間の静電結合に起因する単電子熱運動の相関を観測した。集積化されたナノデバイス中の単電子運動を観測することにより、電流と完全に分離された熱流の計測[2]等の、ナノデバイスに特有の現象を利用したデバイス機能の原理実証と制御を行うことができると期待される。

【謝辞】本研究について議論頂きました北大葛西誠也教授と筑波大都倉康弘教授、NTT 藤原聡博士に感謝いたします。

【参考文献】[1] K. Nishiguchi *et al., Nanotechnol.* **25**, 275201 (2014). [2] R. Sanchez, and M. Buttiker, *EPL* **100**, 47008 (2012).

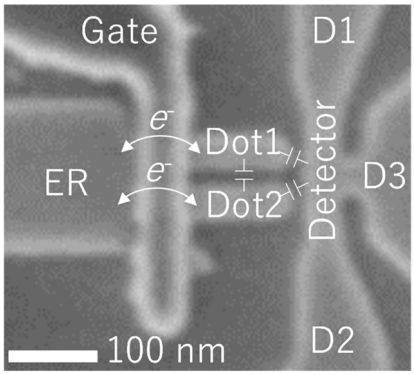


Fig. 1 Scanning electron microscope image of our device. Electrons thermally hop between the dots and ER.

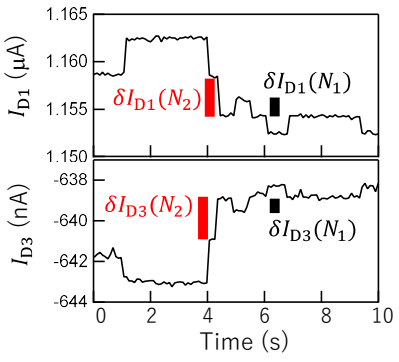


Fig. 2 Detector current through terminal D1 and D3 as a function of time. N_1 and N_2 are estimated by combining I_{D1} and I_{D3}.

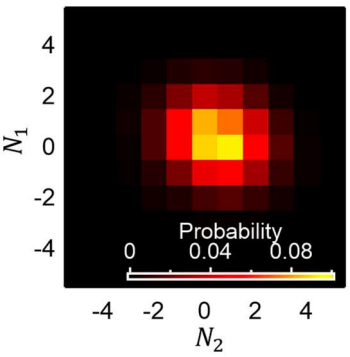


Fig. 3 Joint probability distribution of single-electron thermal motion in the capacitively-coupled dots.

© 2024年 応用物理学会

AC signal sensing 6 Orders of Magnitude above Cutoff Frequency in non-equilibrium DRAM

NTT Basic Research Laboratories. 1, ○C. Salhani[1], K. Chida[1], T. Hayashi[1], and K. Nishiguchi[1]

E-mail: chloe.salhani@ntt.com

The development of information technology requires advanced communication and data processing technologies. In both domains, the use of high-frequency signals is one of the important factors that enable handling vast amounts of data. Devices operating in the frequency domain generally operate within specific frequency ranges, making the cutoff frequency an essential parameter to consider in the process of designing circuits. On the other hand, from the perspective of thermodynamics, non-equilibrium in an energy scale generates energy flow as like thermal gradient generates energy. This energy flow is independent of factors of time such as flow rates and time constant. As such, operating devices in the non-equilibrium domain may provide an avenue to push device performances beyond the limitations of the cutoff frequency.

In this study, we focus on the high-frequency, non-equilibrium performance of a nanoscale dynamic random-access memory (DRAM) device, in which the DRAM reads out an AC signal over six orders of magnitude above its cutoff frequency Γ_0. Fig. 1(a) shows the device, composed of a DRAM and field-effect transistor (FET) labelled the sense-FET. In the DRAM, single electrons shuttle between a nanometer-scale dot (the node) and an electron reservoir (ER). The sense-FET is capacitively coupled to the node and detects its charge. Electrons shuttling between the node and the ER induce a step-like change in the sense-FET current, as shown in Fig. 1(b). In this manner, the evolution of the number of electrons N in the node can be monitored with single-electron resolution at room temperature [1]. The addition of an AC signal on the ER changes the probability distribution of N, seen on Fig.1(c). The features of this distribution depend on the frequency f_{AC} of the AC signal as shown in Fig. 1(d): at low frequency, the average value of N, N_{av}, remains zero, although the observed variance of N, N_{var}, is large. The electrons

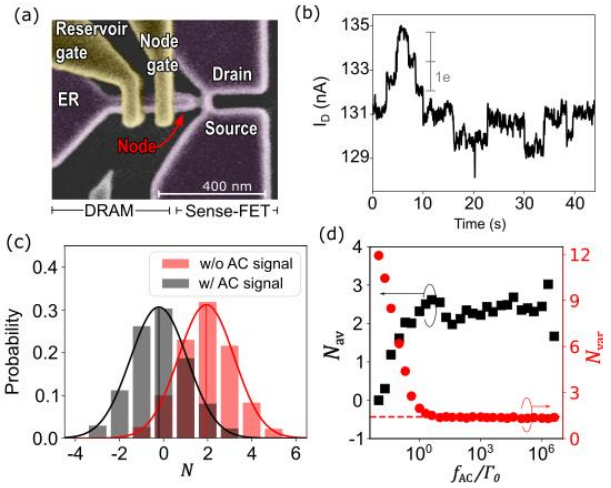


Fig.1. (a) False color scanning electron microscopy image of the device. (b) Sense-FET's current over time. Discrete jumps are visible that correspond to the number $N - \langle N \rangle$ of electrons in the node. (c) The change in the probability distribution of N with the addition of the AC signal on the reservoir when $f_{AC} \gg \Gamma_0$. Average N_{av} and variance N_{var} of $N - \langle N \rangle$, as a function of f_{AC}/Γ_0, frequency of the AC signal normalized by the DRAM's cutoff frequency.

shuttling in and out of the node follow the AC signal, the node and the BL remain in equilibrium. As f_{AC} increases beyond Γ_0, the electron shuttling no longer follows the AC signal. As a result, N_{var} saturates around $N_{var}^{(eq)}$, the value of N_{var} without AC signal, while N_{av} increases significantly compared to $N_{av}^{(eq)}$ [2]. This increase of N_{av} corresponds to an increase of the charge stored in the node, and as such the node and the BL are no longer in equilibrium. In this manner, the operation of the DRAM in the non-equilibrium regime allows the device to behave as an AC signal sensor, detecting AC signals up to six orders of magnitude beyond its internal cutoff frequency.

REFERENCES:

[1] K. Nishiguchi, et al, Jpn. J. Appl. Phys. 47, 8305 (2008).

[2] K. Nishiguchi, et al, Nanotechnology 25, 275201 (2014).

© 2024年 応用物理学会

DRAM セルのエネルギー効率限界：単電子計数を用いた高精度測定

Energy Efficiency Limits of DRAM Cells: High-Precision Measurement Using Single-Electron Counting

NTT 物性基礎研　○清水　貴勢，知田　健作，山端　元音，西口　克彦

NTT Basic Research Labs., ○Takase Shimizu, Kensaku Chida, Gento Yamahata, Katsuhiko Nishiguchi

E-mail: takase.shimizu@ntt.com

DRAM のエネルギー効率化に向けた手段の一つとして、DRAM セルのビット間電位差を低減することが挙げられる[1]。これにより、ストレージキャパシタ(SC)の充放電に伴うエネルギー散逸、すなわち発熱を抑制できる。しかし、信号対雑音比の低下により読み書きにおいてエラーの発生可能性が高まる。雑音低減に向けた技術改善が進む一方で、最終的に DRAM セルが到達可能なエネルギー効率の限界は未だ解明されていない。DRAM セルを模した RC 回路を用いて、放電に伴う発熱の測定を試みた例は報告されているが[2]、発熱を過小評価しており、またエラーは未評価である。

我々は、単電子計数可能なシリコン DRAM 素子を用いて[3]、発熱とエラーの高精度測定を試みた。使用したシリコン素子は、SC、ビット線(BL)、ワード線(WL)からなる DRAM セル構造と、隣接したセンサーの電流I_{D}から SC の電荷$q = ne$ (e: electron charge)を検出するものである[Fig. 1 (a, b)]。測定は室温($T = 300$ K)で行った。主たる発熱は SC の電荷を放電する際に発生する。Fig. 1 (d)に、充電済の SC に対して Fig. 1(c)のように徐々に WL 障壁を下げて放電させた際のI_{D}の時間発展の一例を示す。I_{D}が離散的に変化しており、ここから$n = q/e$の増減を電子一個の分解能で測定できる。nの増減に伴う熱の出入りΔQは、回路のエネルギー変化ΔEとエネルギー保存則$\Delta Q = -\Delta E$から推定でき、SC の化学ポテンシャル$\mu_n = 2E_{\mathrm{c}}(n - 1/2) + \alpha V_{\mathrm{WL}}$と BL 電圧$V_{\mathrm{BL}}$を用いて、$\Delta Q_{N\to N+1} = eV_{\mathrm{BL}} - \mu_{N+1}$, $\Delta Q_{N\to N-1} = \mu_N - eV_{\mathrm{BL}}$で与えられる[4]。ここで、$E_{\mathrm{c}}$は SC の帯電エネルギー、$\alpha$は WL（電圧: V_{WL}）と SC の容量結合で決まる係数であり、予め測定可能である。Fig. 1(e)に、Fig. 1 (d)に対応する発熱$Q = \Sigma_0^t \Delta Q$を示す。$k_{\mathrm{B}}T$ (k_{B}: Boltzmann constant)より小さい熱の出入りを測定できている事が分かる。DRAM セルで問題となる本質的なエラーは熱雑音起因の書き込みエラーで、状態"0"と"1"の放電開始直後に観測したnの確率分布$p_{\mathrm{n}}(t = 0)$の重なりから評価できる[Fig. 1(f)]。本講演では、これらの測定結果に基づき、DRAM セルのエネルギー効率限界について議論する。

[1] T. Vogelsang, Proc. 43rd Annual IEEE/ACM International Symposium on Microarchitecture 363–374 (2010). [2] Alexei O. Orlov et al., Jpn. J. Appl. Phys. 51 06FE10 (2012). [3] K. Nishiguchi et al., Nanotechnol. 25, 275201 (2014). [4] D. V. Averin and J. P. Pekola, EPL, 96 67004 (2011).

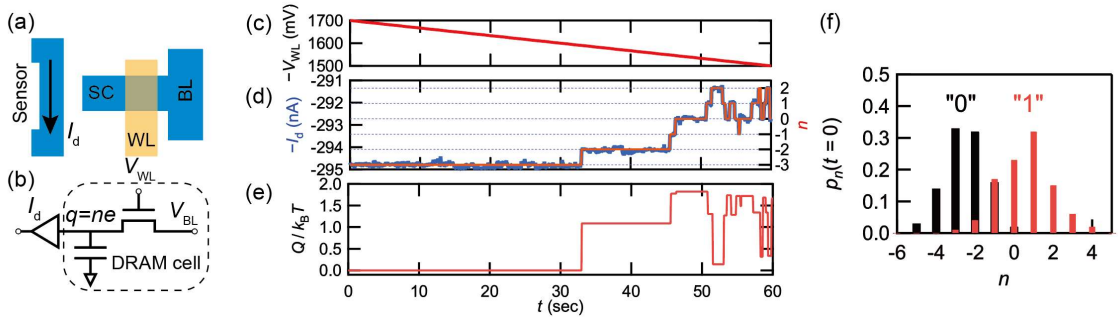


Fig. 1: (a) Schematic of the device and (b) its equivalent circuit. (c) Time evolution of the WL voltage V_{WL}, (d) the detector current I_{D} and $n = q/e$, and (e) the heat dissipation Q during the discharge operation. (e) Initial probability distribution $p_n(t = 0)$ for the states "0" and "1".

© 2024年 応用物理学会

9 応用物性 | 一般セッション(口頭講演)：9.3 ナノエレクトロニクス

[19p-D63-1~7] 9.3 ナノエレクトロニクス

[19p-D63-1]
[分科内招待講演] EBLとELGPによるナノ構造造形とデバイス応用の展開

○真島 豊[1] (1.東工大研究院)

[19p-D63-2]
エレクトロマイグレーション法によるナノギャップ形成のSiO_2膜被覆効果の検証

○(M2)筒井 優貴[1,2]、島 久[2]、秋永 広幸[2]、菅 洋志[1]、内藤 泰久[2] (1.千葉工大、2.産総研)

[19p-D63-3]
$Cu_{1.8}S$ナノプレートトランジスタ

○田中 晴[1]、Yin Dongbao[1]、伊澤 誠一郎[1]、猿山 雅亮[2]、寺西 利治[2]、真島 豊[1] (1.東工大フロ研、2.京大化研)

[19p-D63-4]
Trapping single-C_{60} molecules in liquid by static sub-nm gap electrodes

Hongsen Qiu[1], Yue Tian[2], Xiaohang Qiao[4], Kazuhiko Hirakawa[2,3], ○Shaoqing Du[1,2] (1.SIMIT-CAS, 2.IIS, UTokyo, 3.INQIE, UTokyo, 4.UOL)

[19p-D63-5]
Ortho-Para Nuclear Spin Isomer Fluctuations of H_2O molecule in $H_2O@C_{60}$ Single Molecule Transistors

○(D)Tian Yue[1], Shaoqing Du[1,3], Katsushi Hashimoto[5], Yoshifumi Hashikawa[4], Murata Yasujiro[4], Yoshiro Hirayama[5], Kazuhiko Hirakawa[1,2] (1.IIS, Univ.of Tokyo, 2.INQIE,Univ.of Tokyo, 3.SIMIT, CAS, 4.ICR, Kyoto Univ., 5.Phys. Dept., Tohoku Univ.)

[19p-D63-6]
AuPd合金ナノギャップ電極の混合比と電気特性の関係

○佐藤 拓真[1]、筒井 優貴[1]、竹井 慎登[1]、内藤 泰久[2]、塚越 一仁[3]、菅 洋志[1] (1.千葉工大、2.産総研、3.物材機構)

[19p-D63-7]
原子移動を用いた微細化によるPt/TiO_x接合型水素センサの高性能化

○内藤 泰久[1]、島 久[1]、秋永 広幸[1] (1.産総研)

EBL と ELGP によるナノ構造造形とデバイス応用の展開

Nanoscale Device Fabrication using Electron-beam Lithography (EBL) and Electroless Au Plating (ELGP) and Development of Applications

真島豊

Yutaka Majima

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所

Laboratory for Materials and Structures, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology

E-mail: majima@msl.titech.ac.jp

ナノ構造には、極めて大きな内部圧力が加わることを理解・利用して造形することが肝要である。曲面と圧力差の関係をあらわすラプラスの法則（Laplace's law）によると、物体内外の圧力差 Δp (N/m^2)は、$\Delta p = \gamma\ (1/r_1 \pm 1/r_2)$（ただし、$\gamma$ (N/m)は表面張力、r_1、r_2 は、主曲率の曲率半径、符号は、放物点、楕円点では正、双曲点では負）と表される。例えば、曲率半径 10 nm のナノワイヤを電子線リソグラフィー（Electron Beam Lithography: EBL）により固体基板上に造形し、その表面張力が 1 N/m とすると、ナノワイヤ内部には 100 MPa の大きな内部圧力が加わる。この内部応力はナノワイヤ形状の変化と、ナノワイヤ内部の結晶化をもたらす。

我々は、EBL と独自の無電解金めっき（Electroless Au Plating: ELGP）のプロセス開発を永らく進めてきた。EBL では、Si/SiO_2 基板上にギャップ長 6 nm、ギャップ幅 10 nm、耐熱温度 500℃の白金ナノギャップ電極を作製するナノ造形技術を確立した[1]。ELGP では、白金ナノギャップ電極チップ表面に金を室温でヘテロエピタキシャル成長する技術を確立した。ギャップ長は ELGP により狭窄し、金は表面エネルギーが最小となる球状となり、自己停止機能により電気的に短絡することなく、ギャップ長 0.7 nm、耐燃温度 300℃のヘテロエピタキシャル球状 Au/Pt ナノギャップ電極を作製する技術を確立した[2]。

本報告ではこれら EBL と ELGP を用いたナノ構造造形例を紹介する。また、ナノスケールにおける内部応力と強電界を利用したデバイス応用として、一つの π 共役分子を半導体として用いる単分子トランジスタ[3,4]、ELGP ナノポア DNA シーケンサー、ナノギャップガスセンサー[5]、二次元強誘電半導体を用いた面内分極強誘電電界効果型トランジスタメモリ[6]、ナノ構造誘起 $L1_0$ 規則化 CoPt 強磁性ナノワイヤ[7]などについて紹介する。

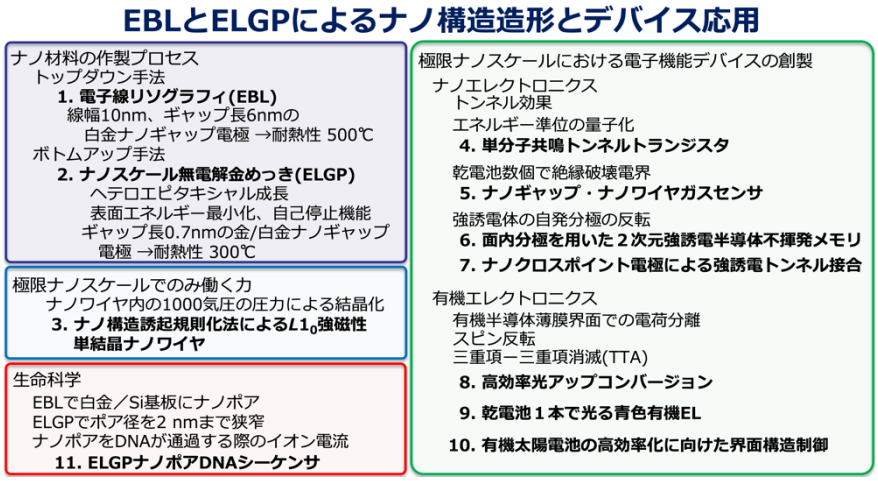


Fig. 1 Nanoscale device fabrication using EBL and ELGP and their applications

本研究は、JST-CREST (JPMJCR22B4)、MEXT D2MatE (JPMXP1122683430)、JST-K program (JPMJKP23H5)、JST-スーパーハイウェイの支援により行われた。

[1] Y. Choi, A. Kwon and Y. Majima, *Appl. Phys. Express*, **12**, 125003 (2019).
[2] Y. Choi, T. Teranishi, and Y. Majima, *Appl. Phys. Express*, **44**, 025002 (2019).
[3] C. Ouyang, K. Hashimoto, H. Tsuji, E. Nakamura, and Y. Majima, *ACS Omega*, **3**, 5125-5130 (2018).
[4] D. Yin, M. Furushima, H. Tanaka, S. Izawa, T. Ono, R. Shintani, Y. Majima, *Adv. Electronic Mater.* accepted (2024).
[5] T. T. Phan, T. Tosa, Y. Majima, *Sensors and Actuators: B. Chemical*, **342**, 130098 (2021).
[6] S. Miao, R. Nitta, S. Izawa, Y. Majima, *Adv. Sci.,* **10**, 2303032 (2023).
[7] R. Toyama, S. Kawachi, J. Yamaura, T. Fujita, Y. Murakami, H. Hosono, Y. Majima, *Nanoscale Adv.*, **4**, 5270 (2022).

© 2024年 応用物理学会

エレクトロマイグレーション法によるナノギャップ形成の SiO_2 膜被覆効果の検証

Investigation of dependence on SiO_2 film covering for nanogap formation by electromigration method

千葉工大[1]，産総研[2] ○(M2)筒井 優貴[1,2]，島 久[2]，秋永 広幸[2]，菅 洋志[1]，内藤 泰久[2]

Chiba Tech[1], AIST[2] ○Y. Tsutsui[1,2], H. Shima[2], H. Akinaga[2], H. Suga[1] and Y. Naitoh[2]

E-mail: ys-naitou@aist.go.jp

【背景・目的】ナノギャップ電極は，絶縁体基板上にナノスケールの空間を 2 枚の金属電極で隔てた構造で，電圧印加によって可逆的な電気抵抗変化を示す．この抵抗スイッチ効果を利用して不揮発性メモリ（ナノギャップメモリ）としての応用も研究されている[1]．ナノギャップメモリに多結晶白金 (Pt) ナノギャップを用いることで，600℃の高温環境下での安定した動作が確認されており，ナノギャップの形状が不揮発性メモリとしての性能に影響することが報告されている[2]．前回，我々はナノギャップにアルミナ膜をコーティングすることで，スイッチ動作中の構造変化量を抑制できることを示した[3]．本研究では，シリコンデバイスではより一般的に用いられる SiO_2 膜による影響を検証した．

【実験方法】Fig. 1(a)にサンプルの概略図を示す．SiO_2 の絶縁膜を備えたシリコン基板上に Ti, Pt, Ti，SiO_2 の順にそれぞれ 1 nm，30 nm，1 nm，30 nm 成膜し，電子ビーム露光装置にてパターニングした．電子ビーム描画装置にて作製したレジストパターンを，ECR イオンシャワー装置で SiO_2 に転写した．レジストを除去した後，Ar ミリング装置で SiO_2 のパターンをハードマスクとして下層の Pt をパターニングし，Pt のナノワイヤ構造を作製した．Ar ミリングの条件を調節し，ハードマスクの SiO_2 とその下層の Ti を除去して再表面を Pt とした素子 (Sample1) とハードマスクの SiO_2 を残して最表面を SiO_2 とした素子 (Sample2) を作製した．作製したナノワイヤに対して feedback-controlled electromigration (FBEM [4]) を用い，ナノギャップ形成を行った．この FBEM および電気特性評価は真空プローバーにて実施した．

【結果・考察】Fig. 1(b)は，Sample1 の FBEM 後の SEM 像であり，Fig. 1(c)は，Sample2 の FBEM 後の SEM 像である．双方ともに電極エッジ部分のファセット構造が表れているが，Sample2 では内部グレインが成長しており，Sample1 は成長がないままと違いが表れている．この結果は，電極表面に SiO_2 層が存在することで，Pt 原子の結晶化が促進された可能性がある．以上のように，本研究を通じて，SiO_2 膜もアルミナ膜と同様に形成構造に影響を与えることが明らかになった．発表では，これらの結果の詳細，および SiO_2 膜が抵抗スイッチ効果にあたえる影響についても紹介する予定である．

【参考文献】[1] Y. Naitoh, *et al*., Nanotechnology 17, 5669-5674 (2006). [2] H. Suga, *et al*., Scientific Reports 6, 34961 (2016). [3] 筒井 他，第 84 回応用物理学会秋季学術講演会，21p-A501-1 (2023). [4] D. R. Strachan *et al*., Appl. Phys. Lett. 86, 043109 (2005).

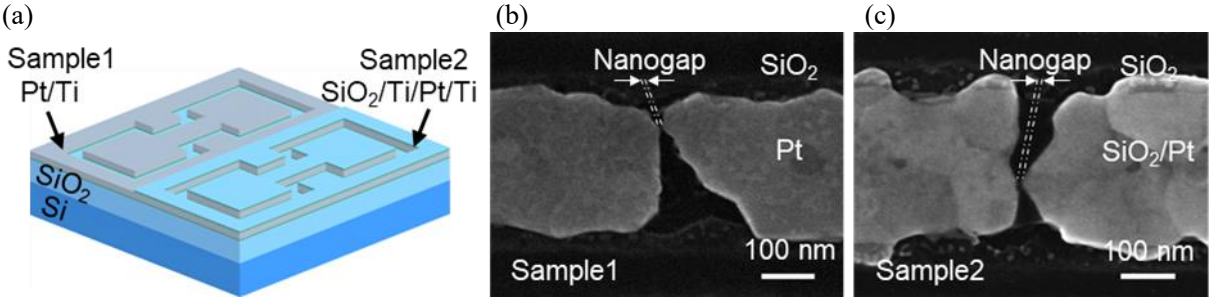


Fig. 1 (a) Schematic of nanowires without (right) and with SiO_2 covered structures (left), respectively. FESEM images of typical nanogaps which were formed using FBEM without (b) and with SiO_2 cap-layer (c).

© 2024年 応用物理学会

$Cu_{1.8}S$ ナノプレートトランジスタ

$Cu_{1.8}S$ Nanoplate Transistor

田中晴[1]，Dongbao Yin[1]，伊澤誠一郎[1]，猿山雅亮[2]，寺西利治[2]，真島豊[1]

Haru Tanaka[1], Dongbao Yin[1], Seiichiro Izawa[1], Masaki Saruyama[2], Toshiharu Teranishi[2], Yutaka Majima[1]

[1]東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所
[2]京都大学 化学研究所

[1]Laboratory for Materials and Structures, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology
[2]Institute for Chemical Research, Kyoto University
E-mail: tanaka.h.cy@m.titech.ac.jp

硫化銅は低毒、安価なイオン伝導体であり、金属銅の原料、触媒、蛍光塗料、帯電防止剤、熱電変換材料などに用いられている。また、CuS、$Cu_{1.75}S$、$Cu_{1.8}S$、$Cu_{1.95}S$、Cu_2S などの多様な組成をとり、立方晶系、斜方晶系、六方晶系、単斜晶系など、組成に依存した多様な結晶系が存在する。同じ組成においても、立方晶系と斜方晶系、あるいは六方晶系と単斜晶系のように結晶多形が存在する。これらの組成の中で $Cu_{1.8}S$ は、格子中の銅欠損がアクセプター準位を形成し、優れた p 型半導体特性を示すことで知られている[1,2]。しかしながら、$Cu_{1.8}S$ ナノ粒子のトランジスタ特性については、これまでにほとんど報告がない。我々はこれまでに六方晶系の $Cu_{1.8}S$ ナノプレートを精密合成し、単離してきた[3]。前回、$Cu_{1.8}S$ ナノプレートをナノギャップ間に導入した素子の電気特性を報告した[4]。

今回我々は、電子線リソグラフィ(EBL)によりギャップ長 57 nm、ギャップ幅 400 nm の白金ナノギャップ電極を作製した。対辺距離 57 nm、厚さ 7 nm の六方晶の $Cu_{1.8}S$ ナノプレートをナノギャップ電極間に導入し、トランジスタ特性を検討した。$Cu_{1.8}S$ ナノプレートのナノギャップ電極間への導入は、分散溶液の基板への滴下により行った。$Cu_{1.8}S$ ナノプレートトランジスタの SEM 像を観察したところ、凝集した $Cu_{1.8}S$ ナノプレートがナノギャップ電極間に導入されていた。$Cu_{1.8}S$ ナノプレートトランジスタは、Fig. 1 に示すようなゲート変調特性を示した。

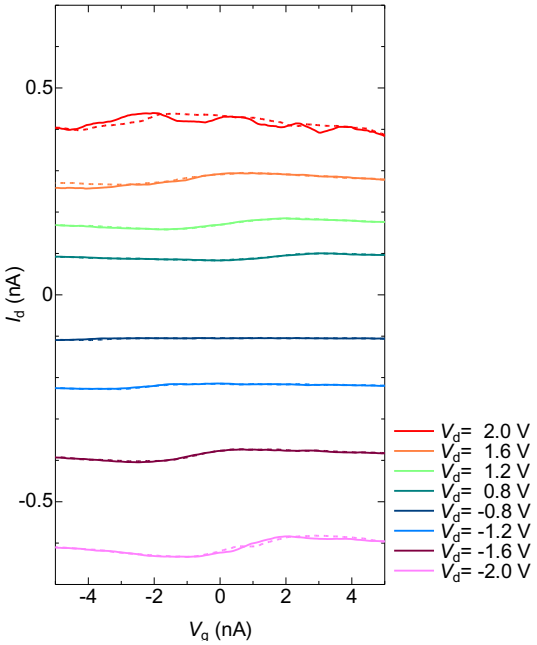


Figure. 1 $Cu_{1.8}S$ ナノプレートトランジスタのゲート変調（I_d-V_g）特性

本研究は、JST-CREST(JPMJCR22B4、JPMJCR21B4)、京都大学化学研究所国際共同利用・共同研究(2024-118)、東京工業大学フロンティア材料研究所共同研究の支援により行われた。

[1] S. W. Gu, Y. X. Zhang, J. Guo, J. Feng, Z. H. Ge, *Mater. Res. Express*, **7**, 015923, (2020).
[2] P. Qin, X. Qian, Z. H. Ge, L. Zheng, J. Feng., L. D. Zhao, *Inorg. Chem. Front.*, **4**, 1192, (2017).
[3] Z. Li, M. Saruyama, T. Asaka, Y. Tatetsu, T. Teranishi, *Science*, **373**, 332 (2021).
[4] 田中晴, Yin Dongbao, 土畑瑛嗣, 新田亮介, 伊澤誠一郎, 猿山雅亮, 寺西利治, 真島豊, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23p-1BB-11 (2024).

© 2024年 応用物理学会

Trapping single-C_{60} molecules in liquid by static sub-nm gap electrodes

[1]SIMIT-CAS, [2]IIS/[3]INQIE, Univ. of Tokyo, [4]Univ. of Liverpool
Hongsen Qiu[1], Yue Tian[2], Xiaohang Qiao[4], Kazuhiko Hirakawa[2,3], ◦Shaoqing Du[1,2]
E-mail: sqdu@mail.sim.ac.cn

Understanding electron transports of a single molecules in liquid has attracted widespread attention due to its great significance in nanoelectronics and molecular dynamics. To date, scanning tunnelling microscopy break junction (STM-BJ) and mechanically controllable break junction (MCBJ) have been used to read single molecular conductance in liquid, demonstrating the feasibility of obtaining single-molecule information in sub-nm gap structures under mechanical dynamic strain. However, both methods necessitate the dynamic adjustment of the distance between the two electrodes, thereby incorporating the effect of the mechanical squeezing force induced by the electrodes on the molecules into the results. In order to obtain the properties of single molecules in a more natural state, it is necessary to develop a method of measuring the current flowing through the molecules without introducing electrode motion.

In this work, we use the static sub-nm gap electrodes to investigate single-C_{60} molecular electron transports in liquid. We created a sub-nm gap in a gold nanojunction by using electromigration [1, 2], and immerse it in a liquid cell. By measuring the current flow of the gold electrodes, we observed the conductance change due to single-molecule trapping. Fig. 1(a) shows the traces of the conductance G normalized by the quantum conductance G_0 ($\equiv 2e^2/h$) of the sub-nm gap electrodes in air, toluene solvent, and fullerene solution environments. We see when the device was in air and pure toluene solvent, the conductance value was ~0.0021 G_0. After the C_{60} solution was dropped, the conductance moved upward randomly as a whole. Furthermore, we measured this sample for 1 hour and plot the histogram of conductance in Fig. 1(b). The histogram for C_{60} solution shows an additional peak around 0.00235 G_0 which is consistent with theoretical calculations [3], indicating that the observed change in conductance may be associated with the capture of single molecules. This result tells us that the static sub-nm electrodes have the potential to capture single molecules in liquid, and the random capture process may come from Brownian motion.

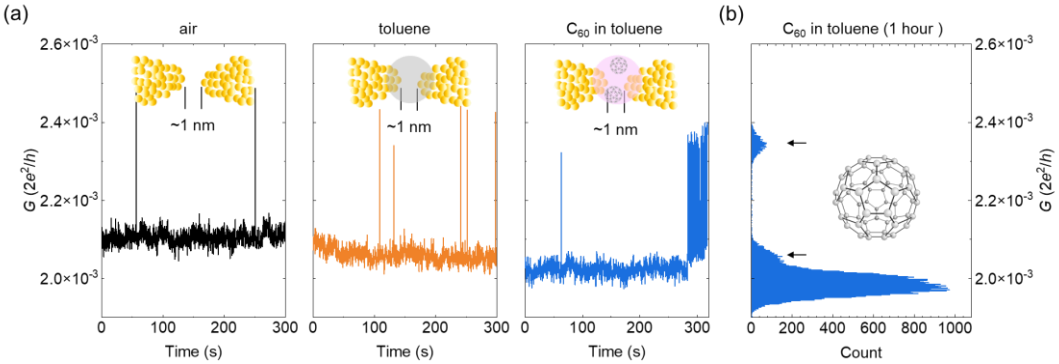


Fig.1 (a) Traces of the conductance G normalized by the quantum conductance G_0 ($\equiv 2e^2/h$) in air, toluene, and C_{60} solution. The bias voltage for all measurements was 50 mV to avoid geometric changes of the gold electrodes. (b) Histogram of conductance of fullerene solution within one hour.

Reference: [1] A. Umeno and K. Hirakawa, Appl. Phys. Lett. 94 162103 (2009). [2] Y. Tian, et al., Appl. Phys. Express 16, 085001 (2023). [3] S. Bilan, et al., Phys. Rev. B 85, 205403 (2012).

© 2024年 応用物理学会

Ortho-Para Nuclear Spin Isomer Fluctuations of H_2O molecule in $H_2O@C_{60}$ Single Molecule Transistors

$H_2O@C_{60}$単一分子トランジスタ中の水分子のオルソ−パラ核スピン異性体間揺らぎ

[1]東大生研・[2]ナノ量子機構・[3]上海マイクロシステム情報技術研、[4]京大化研、[5]東北大理
田　玥[1]，杜　少卿[1,3]，橋本克史[5]、橋川祥史[4]、村田靖次郎[4]、平山祥郎[5]、平川一彦[1,2]
[1]IIS/[2]INQIE, Univ. of Tokyo, [3]SIMIT, CAS, [4]ICR, Kyoto Univ., [5] Phys. Dept., Tohoku Univ.
○Yue Tian[1], Shaoqing Du[3], Katsushi Hashimoto[5], Yoshifumi Hashikawa[4], Yasujiro Murata[4], Yoshiro Hirayama[5], Kazuhiko Hirakawa[1,2]
E-mail: tianyue@iis.u-tokyo.ac.jp

Single molecule transistors (SMTs) are useful structures for probing electronic transport properties of individual molecules. Furthermore, it can read out electronic states of encapsulated atoms/molecules in the endohedral fullerene cage[1]. The nuclear spin isomers of a H_2O molecule in $H_2O@C_{60}$, where a single water molecule is encapsulated within a C_{60} fullerene cage, is attractive for its potential applications to quantum memory. In our previous study, we performed tunneling spectroscopy measurements and observed para (p)- and ortho (o)-states in tunneling conductance spectra, which means they fluctuate very quickly between the p-and o-states. However, a systematic investigation on how the o-p fluctuation takes place is still missing.

Figure 1(a) is the Coulomb stability diagram of a $H_2O@C_{60}$ SMT measured at 300 mK. We focused our attention on the excited states below 10meV (rotational excitations), whose excitation energies reflect the nuclear spin states of the H_2O molecule. The excited state lines with energy of 1meV and 2meV that terminate inside the Coulomb diamond correspond to transitions between excited states. We think the 2meV excitation arises from the rotational excitation of the ortho-water molecule, (1_{01}-1_{10}), and 1 meV excitation state corresponds to the transition from the excited 1_{10} (N-1) of the o-water to the excited 1_{11} (N) state of the p-water. This diagonal transition is one of the paths for the o-p fluctuation of the water molecule. In addition to this path, more paths are available for the o-p fluctuation. A conduction electron flips the H nuclear spin in H_2O molecule by fulfilling the conservation of the energy and the total angular momentum. Such processes can be indicated by diagonal arrows in Fig. 1(b). The vertical arrows represent possible rotational excitations of o-H_2O and p-H_2O. The details will be discussed in the presentation.

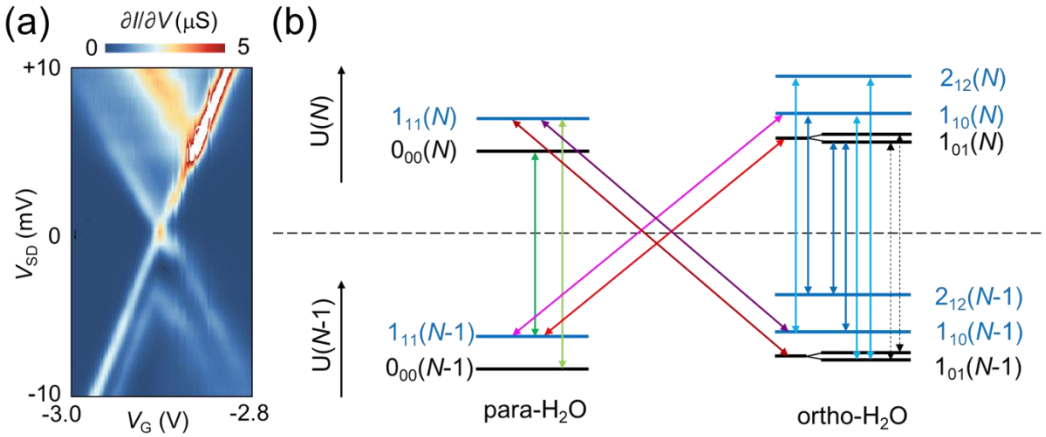


Fig.1 (a) Coulomb stability diagram of a $H_2O@C_{60}$ SMT at 300mK (b) Full map of the possible transition paths for rotational excitations.

References [1] S. Du et al., Appl. Phys. Exp. **13**, 10 (2020). [2] S. Du et al., Nano Lett. **21**, 24 (2021).

© 2024年 応用物理学会

AuPd 混合ナノギャップ電極の電気特性と混合比の影響

Electrical properties of AuPd mixed nanogap electrodes: mixing ratio influence

千葉工大[1]，産総研[2]，物材機構[3] ○(M1)佐藤 拓真[1]，(M2)筒井 優貴[1]，(D)竹井 慎登[1]，
内藤 泰久[2]，塚越 一仁[3]，菅 洋志[1]

Chiba-Tech[1], AIST[2], NIMS[3] ○T. Sato[1], Y. Tsutsui,[1] M. Takei[1],
Y. Naitoh[2], K. Tsukagoshi[3], and H. Suga[1]

E-mail: hiroshi.suga@it-chiba.ac.jp

【背景・目的】ナノギャップ電極は数ナノメートルの間隙を隔てた2つの金属電極から構成され，印加電圧によって抵抗の変化が起きる抵抗スイッチ効果を持ち[1]，不揮発性メモリへの応用が期待できる．先行研究において，この抵抗スイッチ効果の電気特性が電極材料の融点に依存することが報告されている[2]．電極材料に混合材料を用いた際の電気特性は明らかになっていないため，本研究はAuとPdを混合した電極材料のナノギャップ電極を作製し，その電気特性を計測した．

【実験方法】Fig. 1に測定した素子の概略図を示す．厚さ250 nmのSiO_2の絶縁膜を備えた厚さ525 μmのSi基板上に，電子線リソグラフィによってパターンを作製し，AuPd (8:2, 6:4, 3:7)を膜厚10 nmで抵抗加熱蒸着した．エレクトロマイグレーション法により，電圧を印加し電極間に接続された金属ナノワイヤを破断し，ナノギャップを形成した．電気測定は，1×10^{-2} Pa以下の真空及び室温環境下で行った．電極間に0-10 Vの掃引電圧を印加し高抵抗から低抵抗に遷移(Reset)させ，0.2 Vの電圧で抵抗値の読み取りを行った．その後電流制限を伴った0-10 Vの掃引電圧印加を2回行い高抵抗から低抵抗に遷移(Set)させ，それぞれの動作後に0.2 Vの電圧で抵抗値の読み取りを行った．この電圧印加のサイクルを1000サイクル行い，電気特性を評価した．

【結果・結論】Fig. 2 (a)に AuPd (3:7)ナノギャップ電極の Reset 時の $I-V$ 特性を示す．ナノギャップ電極は電流値が最大に到達してから急激に減少する負性微分抵抗 (NDR: Negative Differential Resistance) を発現する．この NDR を開始する電圧値を peak voltage と定義した．Fig. 2 (b)に Au と Pd の混合率と peak voltage の関係を示す．この結果から AuPd ナノギャップ電極において，Pd の混合率が大きくなると peak voltage が低下する傾向がみられた．この傾向は材料の融点の上昇に反しており，電極を構成する Au, Pd の原子のいずれかが優先して動作するなど別の要因が考えられる．講演ではこれらの詳細について議論する．

【参考文献】(1) Y. Naitoh, *et al*., Nanotechnology 17, 5669 (2006). (2) S. Furuta, *et al*., Jpn. Jour. Appl. Phys 47, 1806, (2008).

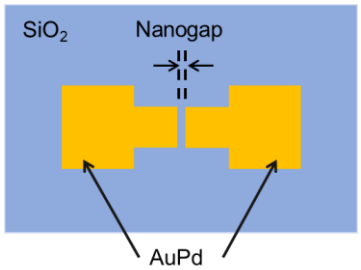


Fig. 1 Schematic diagram of the device structure of the AuPd nanogap electrodes.

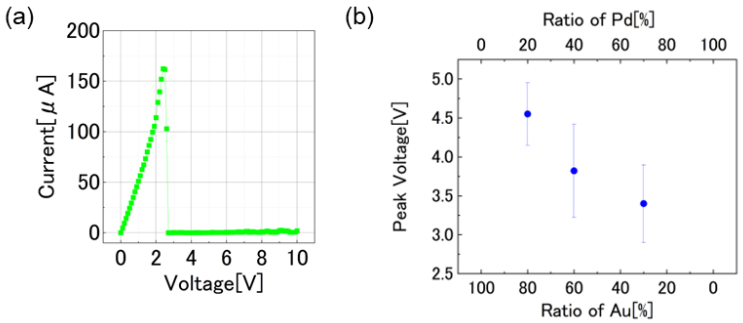


Fig. 2 (a) Typical $I-V$ characteristics of AuPd (3:7) nanogap electrodes during reset operation. (b) Relationship between Au/Pd mixing ratio and peak voltage.

© 2024年 応用物理学会

原子移動を用いた微細化による Pt/TiO_x 接合型水素センサの高性能化

Improvement of Performance of Pt/TiO_x Junction Hydrogen Sensor by Miniaturization using Atom Migration

産総研　◦内藤泰久，島久，秋永広幸

AIST ◦Y. Naitoh, H. Shima, and H. Akinaga

E-mail: ys-naitou@aist.go.jp

近年、脱炭素社会のキーテクノロジーとして水素エネルギーの利活用が提唱されている。しかし、水素は空気中の爆発限界が 4～75%と非常に広い。その為、安全な水素利用について、高感度で省エネルギーな水素センサが必要である。このセンサにはセンシング部に機能性酸化物を用いるものも利用されているが、その感度向上のためにナノ構造を取り入れる手法が盛んに報告される[1]。その中で我々のグループは、ナノギャップ形成技術を応用し、室温でも応答可能な水素センサを開発した[2]。しかしこのセンサは、高湿度時に室温でのセンシングはできず。50℃以上の加熱を必要としていた。本研究では、湿潤環境下で室温動作を実現するため、さらなる微細化による高感度化を目指した。前回の素子では、図(a)左図のように TiO_x 超薄膜の厚さナノギャップの幅により、高さ・横方向の 2 次元のナノサイズ化を実現していたが、今回はさらに、電圧印加による局所的に原子移動(Forming 動作)を発生させ、局所的な導電性パスを形成することで、図(a)右図や図(b)のように奥行方向も合わせた 3 次元のナノサイズ化を実現した。その結果、湿度によりセンサ感度の減衰は多少あるものの、室温で相対湿度 88%の環境下であっても十分にセンシング可能な水素センサを実現した。さらに動作電圧も 1V から 1mV に低減可能であることを実証し、感度向上だけでなく大幅な省電力化も同時に実現した[3]。講演ではこれらの詳細について報告する。

[1] H. Gu, *et al.*, *Sensors* **12** (2012) 5517-5550.

[2] Y. Naitoh, *et al., Sens. Actuators B Chem.* **371** (2022) 132531.

[3] Y. Naitoh, *et al., SSRN* (2024); 10.2139/ssrn.4781236.

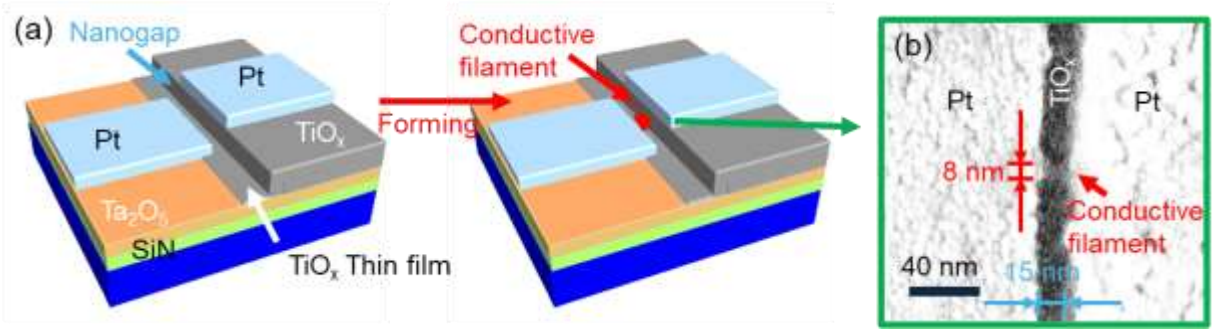


Figure (a) Schematic diagrams of hydrogen sensor before and after forming operation (b) FESEM image of a conductive filament fabricated by atom migration.

© 2024年 応用物理学会

9 応用物性 | 一般セッション(口頭講演)：9.4 熱電変換

[17p-C301-1~11] 9.4 熱電変換

[17p-C301-1]
[第56回講演奨励賞受賞記念講演] 歪み緩和したエピタキシャルMg_3Sb_2薄膜の熱電特性

〇坂根 駿也[1]、鮎川 瞭仁[1]、切通 望[1]、山本 若葉[2]、安原 聡[2]、山下 雄一郎[3]、鵜殿 治彦[1] (1.茨大院理工、2.日本電子、3.産総研)

[17p-C301-2]
Effects of Annealing on the Stability and Thermoelectric Properties of Li-doped Mg_2Sn Epitaxial Films

〇(DC)Kenneth Magallon Senados[1,2], Takashi Aizawa[2], Isao Ohkubo[2], Takeaki Sakurai[1], Takao Mori[1,2] (1.Tsukuba Uni., 2.NIMS)

[17p-C301-3]
RTAの合金化プロセスにおける熱電ホイスラー合金Fe_2VAl薄膜の作製

〇飯田 大介[1]、髙村 陽太[1]、中川 茂樹[1] (1.東工大工)

[17p-C301-4]
歪・欠陥制御したZnO薄膜/r-Al_2O_3のゼーベック係数増大

〇小松原 祐樹[1]、石部 貴史[1]、佐藤 和則[2]、中村 芳明[1] (1.阪大院基礎工、2.阪大院工)

[17p-C301-5]
特異なバンド構造を有するエピタキシャルB20-CoSi薄膜/Siの熱電特性

〇石部 貴史[1,2]、佐藤 和則[3]、山下 雄一郎[4]、中村 芳明[1,2] (1.阪大院基礎工、2.阪大OTRI、3.阪大院工、4.産総研)

[17p-C301-6]
コルーサイト系熱電変換材料の電子構造

〇末國 晃一郎[1]、萩原 岳志[1]、越智 翔大[2]、藤井 進[2,3]、高橋 聖弥[4]、西堀 英治[4]、吉矢 真人[2]、大瀧 倫卓[1] (1.九大院総理工、2.阪大院工、3.九大院工、4.筑波大数理)

[17p-C301-7]
Fe添加Geクラスレートの作製とその熱電特性の調査

〇(M1)木村 雄飛[1]、橋國 克明[2]、阿武 宏明[1] (1.山陽小野田市立山口東理大、2.九大院工)

[17p-C301-8]
Starrydataにおける過去の熱電材料研究の化学組成分布

〇桂 ゆかり[1,2,3]、間藤 智也[1]、小山 栄二[1]、田中 敦美[1]、Dewi Yana[1]、藤田 絵梨奈[1,4]、細野 史一[1]、髙田 悠[1]、木村 薫[4]、熊谷 将也[3,5] (1.物材機構、2.筑波大、3.理研、4.統数研、5.さくらインターネット)

[17p-C301-9]
$K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$水溶液を電解液として用いた半導体増感型熱利用電池の検証

〇西井 大雅[1]、松下 祥子[1,2] (1.東工大物質、2.㈱エレサーモ)

[17p-C301-10]
半導体増感型熱利用電池用Ge粉末電極の作製

○楊 淳祥[1]、トマス ボール[2]、エリック ギャウリックチ[2]、松下 祥子[1,3] (1.東京工業大学物質理工学院、2.ローザンヌ連邦工科大学、3.株式会社エレサーモ)

[17p-C301-11]

Toxic-Element-Free Inverse-Perovskite Oxide Ba_3BO (B = Si, Ge) with Low Thermal Conductivity and High Thermoelectric Performance

○(PC)XINYI HE[1], Shigeru Kimura[1], Takayoshi Katase[1], Terumasa Tadano[2], Satoru Matsuishi[1], Hidenori Hiramatsu[1], Hideo Hosono[1], Toshio Kamiya[1] (1.MDX ES, Tokyo Tech, 2.NIMS)

歪み緩和したエピタキシャル Mg_3Sb_2 薄膜の熱電特性

Thermoelectric properties of strain-relaxed epitaxial Mg_3Sb_2 thin films

茨大院理工[1]，日本電子[2]，産総研[3] ○坂根 駿也[1]，鮎川 瞭仁[1]，切通 望[1]，
山本 若葉[2]，安原 聡[2]，山下 雄一郎[3]，鵜殿 治彦[1]
Ibaraki Univ.[1], JEOL[2], AIST[3] ○Shunya Sakane[1], Akito Ayukawa[1], Nozomu Kiridoshi[1],
Wakaba Yamamoto[2], Akira Yasuhara[2], Yuichiro Yamashita[3], Haruhiko Udono[1]
E-mail: shunya.sakane.sz12@vc.ibaraki.ac.jp

【背景】これまで室温近傍で最も高い性能を示す熱電材料として Bi_2Te_3 系材料が長年研究されてきたが、近年 Mg 系 Zintl 相化合物がこれに匹敵する性能を示すことが報告された[1]。例えば、Te, Cu ドープした $Mg_{3.2}Sb_{2-x}Bi_x$ において室温近傍で *ZT* が 1 を超える報告があり、実用化への期待が高まっている [2]。我々はこれまで、分子線エピタキシー（MBE）法によりサファイア基板上に Mg_3Sb_2 をエピタキシャル成長し、その熱電特性を評価してきた。サファイア基板に対して大気下での熱処理を加えることで高配向性のエピタキシャル Mg_3Sb_2 薄膜の作製に成功した。また、本薄膜は高い移動度を示し、これまで報告されている Mg_3Sb_2 薄膜を上回る高い出力因子を得ることが分かった [3]。本研究では、薄膜の構造を詳細に評価することで、その高い熱電特性の起源を明らかにし、さらなる性能向上の指針を得ることを目的とした。

【実験手法】ピラニア溶液を用いて c 面サファイア（c-Al_2O_3）基板を洗浄し、その後大気下 1000℃で熱処理することで、基板表面を原子レベルで平坦化した。その後、MBE 装置に導入し、基板温度 550℃でクヌーセンセルを用いて Mg と Sb を同時に蒸着することでエピタキシャル Mg_3Sb_2 薄膜を作製した。反射高速電子回折法（RHEED）により in-situ で Mg_3Sb_2 のエピタキシャル成長を確認し、X 線回折法（XRD）や高角度散乱暗視野走査透過電子顕微鏡（HAADF-STEM）法により ex-situ で構造評価を行なった。また、作製した薄膜のゼーベック係数 *S*, 電気伝導率σを ZEM-3 で測定し、ホール効果測定によりキャリア密度と移動度を測定した。熱伝導率は時間領域サーモリフレクタンス（TDTR）法により測定した。

【実験結果】結晶成長中の RHEED パターンを in-situ で確認すると、蒸着直後にサファイアの回折パターンがストリーク状に変化し、Mg_3Sb_2 がエピタキシャル成長していることが分かった。また、蒸着直後に回折パターンの間隔が広がり、歪みが緩和する様子が見られた。そこで断面 HAADF-STEM 観察を行なうと基板から数Åにおいて既に歪みが緩和した Mg_3Sb_2 薄膜が得られていることが分かった。本講演では、歪み緩和した薄膜の熱電特性について詳細に議論した内容を発表する。

【謝辞】本研究の一部は、公益財団法人カシオ科学振興財団の支援により行われた。

【参考文献】[1] J. Zhang, *et al.*, *Nat. Commun.* **8**, 13901 (2017). [2] Z. Liu, et al., *Nat. Commun*. 13, 1120 (2022). [3] A. Ayukawa, *et al.*, *Appl. Phys. Express* **17**, 065501 (2024).

© 2024年 応用物理学会

Effects of Annealing on the Stability and Thermoelectric Properties of Li-doped Mg_2Sn Epitaxial Films

◦(D) Kenneth Magallon Senados[1,2], Takashi Aizawa[2], Isao Ohkubo[2], Takeaki Sakurai[1], Takao Mori[1,2]
[1]University of Tsukuba, [2]National Institute for Materials Science

E-mail: s2230087@s.tsukuba.ac.jp

The recent focus on thermoelectric (TE) devices tailored for Internet of Things (IoT) applications has highlighted the potential of thin films, particularly Mg_2Sn and its derivatives Mg_2(Si, Sn, Ge), due to their cost-effectiveness for such applications.[1] In our previous report, we examined the efficiency of Li as a p-type dopant to the TE properties of Mg_2Sn films grown via molecular beam epitaxy, where XRD analysis revealed prominent Mg_2Sn(nnn) peaks with the presence of secondary Sn phases, and thermoelectric property measurements indicated an increase in electrical conductivity with Li doping and increasing p-type Seebeck behavior with rising measurement temperature.[2] However, further investigations through cyclic measurements of thermoelectric properties showed instability in both conductivity and the Seebeck coefficient after one cycle of measurement.

To address this instability, we investigated the effects of annealing on the thermoelectric properties of Li-doped Mg_2Sn epitaxial films in this new study. After annealing at 473 K, all Li-doped samples demonstrated a uniform trend of decreased electrical conductivity accompanied by an increased Seebeck coefficient. These results suggest that annealing significantly enhances the stability and thermoelectric performance of the films. The highest power factor was ~2.86×10^{-3} W/m·K for as-grown samples, while it was ~2.40×10^{-3} W/m·K after annealing. Hall measurements revealed that carrier concentration decreased while carrier mobility increased post-annealing. Analysis of the carrier scattering mechanism using the Pisarenko plot, which shows the relation between Seebeck and carrier concentration at 300 K, suggest a shift from ionized impurity scattering to acoustic phonon scattering, resulting in a significant increase in the Seebeck coefficient and a decrease in carrier concentration. This also suggests a significant reduction in defect and impurity levels (Sn phases, Li interstitials) after annealing, further supported by the observed disappearance of secondary Sn phases in XRD measurements. These findings underscore the beneficial effects of annealing on the thermoelectric properties of Li-doped Mg_2Sn epitaxial films. Additional studies will be presented to provide insight into how annealing alters the dominant carrier scattering mechanisms and impacts thermoelectric performance.

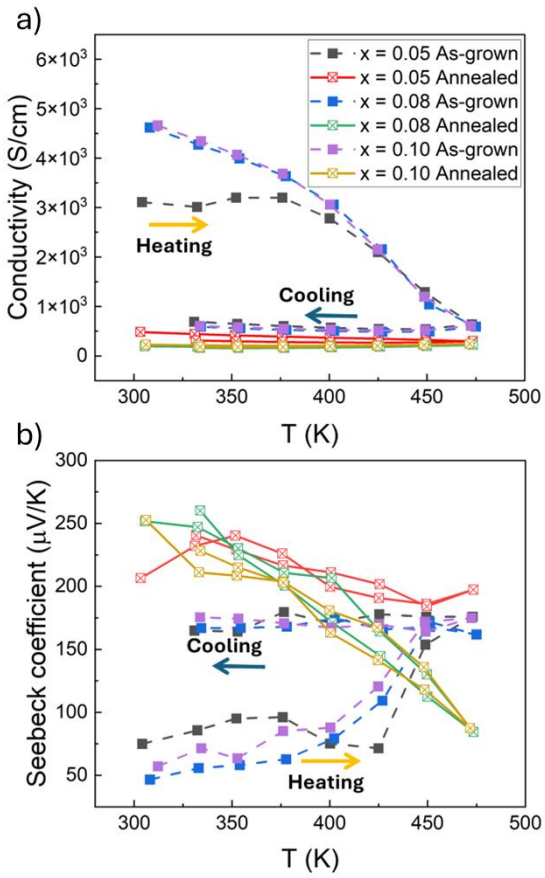


Figure 1 Thermoelectric properties of as-grown and annealed $Mg_{2-x}Li_xSn$ films.

References

1. R. Santos et al. "Recent progress in magnesium-based thermoelectric materials." Journal of Materials Chemistry A, 6(10), 2018, pp. 3328-3341.
2. K. Senados et al. "Efficiency of Li as a p-type Dopant in Epitaxial Mg_2Sn Thermoelectric Thin Films." The 71st JSAP Spring Meeting 2024, March 22-25, Tokyo, Japan, 2024.

© 2024年 応用物理学会

RTA の合金化プロセスにおける熱電ホイスラー合金 Fe_2VAl 薄膜の作製

Formation of thermoelectric Heusler alloy Fe_2VAl thin films by the alloying process of RTA

東工大電気電子，○(M1)飯田 大介，高村 陽太，中川 茂樹
Tokyo Tech, ○Daisuke Iida, Yota Takamura, and Shigeki Nakagawa
E-mail: iida.d.aa@m.titech.ac.jp

【はじめに】低温排熱や体温を用いた熱電発電デバイス[1]を実現するには，100℃以下の低温環境でも高い ZT を示す材料の開発が必要である．その候補として豊富で無害な元素から構成される Fe 基ホイスラー合金に注目が集まっている[2]．我々はこれまでホイスラー合金 Co_2FeSi を高品質に形成する技術として，合金の構成元素の単体膜を積層した構造を Rapid thermal annealing(RTA)によって合金化する方法を開発してきた[3]．さらに，この手法を比較的反応性が高い単体から構成される Fe 基ホイスラー合金 Fe_2TiAl 薄膜に適用するために，新たに酸化防止層を設け，アルゴンと水素の混合ガスの還元雰囲気を用いることを提案した．その結果，RTA 炉中の残留酸素などによる不純物の形成を抑制し，$L2_1$ 相の Fe_2TiAl 薄膜の形成に成功した．[4] 今回は，この手法を低温近傍のゼーベック係数が Fe_2TiAl よりも大きな Fe_2VAl 薄膜に適用し，$L2_1$ 構造の形成に成功したため報告する．

【実験方法】Fig. 1 に RTA による Fe_2VAl の形成方法を示す．石英基板上にスパッタ法で W(30nm)/V(30nm)/Fe(30nm)/Al(30nm)/W(30nm)/Al_2O_3(30nm) を真空一貫成膜した．上部の Al_2O_3 層は表面の酸化防止のため，上下の W 層は合金と Al_2O_3 間，合金と SiO_2 間の反応防止層である．RTA は大気に取り出した後，アルゴンと水素の混合ガス(Ar: 98%，H_2: 2%)雰囲気中で，温度 700℃，時間 20 分の条件で行った．

【評価結果】Fig. 2 に RTA 後の試料の XRD パターンを示す．RTA 後は Fe_2VAl の回折と防止層である W の回折のみが観測された．このことから，構成元素の積層構造がすべて合金化し，W は単体層としてそのまま残る Fig. 1 に示す合金反応が起きたと考えられる．また，Fe_2Val 層は，(110)配向し，格子定数は 5.74Å(バルク値: 5.76Å[5])だった．Fig. 3 に角度を煽りながら測定した XRD パターンを示す．基本格子線(400)と超格子線(200)と(111)回折が見られていることから，$L2_1$ 規則構造を有する Fe_2VAl 結晶相の形成を確認した．また，強度比から規則度を計算したところ $B2$ 規則度と $L2_1$ 規則度はともに約 100%となり，形成したホイスラー合金層がかなり高い規則度を有することがわかった．当日は，今回形成に成功した Fe_2VAl 薄膜の熱電性能などの評価も発表する．

【謝辞】東京工業大学オープンファシリティセンターの分析部門と電子物性設備共用推進体を利用した．

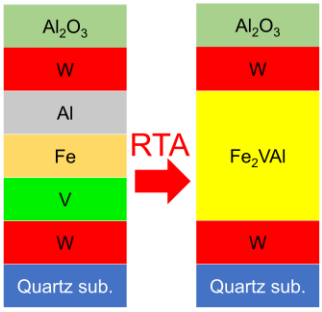


Fig. 1 Rapid thermal alloying process for full-Heusler Fe_2VAl alloy thin films with reaction prevention layers W and Al_2O_3.

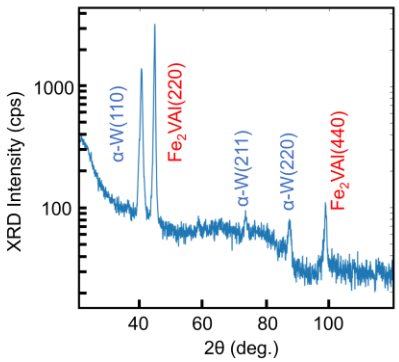


Fig. 2 XRD patterns for the Fe_2VAl film formed with RTA.

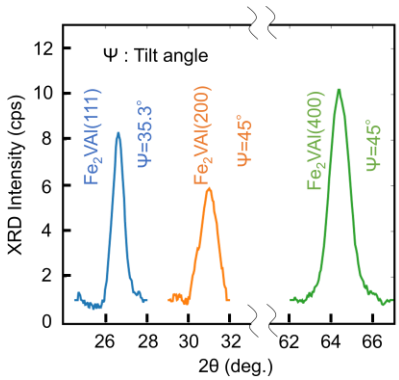


Fig. 3 Fe_2VAl (111), (200), and (400) XRD patterns for the Fe_2VAl film formed with RTA.

[1] Y. Shiotsu, et al., IEEE Trans. Electron Devices, **67**, 3834 (2020). [2] Y. Nishio, et al., AIP Advances, **9**, 125003 (2019). [3] Y. Takamura, et al., J. Appl. Phys., **103**, 07D719 (2008). [4] 飯田他，第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 24p-P05-28, 2024. [5] E. Popiel, et al., J. Less Common Metals, **146**, 127(1989).

© 2024年 応用物理学会

歪・欠陥制御した ZnO 薄膜/r-Al_2O_3 のゼーベック係数増大

Seebeck coefficient enhancement in ZnO films/r-Al_2O_3 by controlling strain and defects

阪大院基礎工 1，　阪大院工 2，○(D)小松原 祐樹[1]，石部 貴史[1]，佐藤 和則[2]，中村 芳明[1]

Grad. School of Eng. Sci., Osaka Univ.[1], Grad. School of Eng., Osaka Univ.[2],

○Yuki Komatsubara[1], Takafumi Ishibe[1], Kazunori Sato[2], and Yoshiaki Nakamura[1]

E-mail: u838364f@ecs.osaka-u.ac.jp

【背景・目的】　現在、エネルギーハーベスティング技術の一つとして、廃熱を電気へ直接変換可能な熱電発電が注目されている。熱電変換効率向上には、出力因子（$S^2\sigma$; S はゼーベック係数、σは電気伝導率）の増大、熱伝導率（κ）の低減が必要である[1,2]。これまで我々は、熱電材料の応用先拡大に向け、透明熱電材料に注目してきた[3]。また極最近、我々は、様々な面方位の基板を用いてエピタキシャル Al doped ZnO（AZO）薄膜を作製したところ、AZO 薄膜/r-Al_2O_3 が AZO 薄膜/c-Al_2O_3 より高い S 値を示すことを発見し、歪の異なる薄膜では有効質量（m）が異なることを明らかにした[4]。一方、歪が有効質量に対してどのように作用するかということに関しては未報告であった。そこで本研究では、AZO/r-Al_2O_3 における高 S 化の物理を実験と理論計算を交えて明らかにすることを目的とする。

【実験方法】　本薄膜成長には、パルスレーザー堆積装置を用いた。蒸着ターゲットには、ZnO 粉末とα-Al_2O_3 粉末を混合し、1100℃で焼結した AZO を用いた。作製したターゲットを用い、酸素雰囲気下で r-Al_2O_3 基板上に AZO 薄膜をエピタキシャル成長した。構造評価には X 線回折法（XRD）を、熱電特性評価には ZEM-3 と自作電気特性測定装置を用いた。

【結果】　格子不整合差に由来する歪を受けて成長した AZO/r-Al_2O_3 の格子定数を用いて第一原理計算を行い、電子の m を計算したところ、本薄膜に印可されている歪程度では m はほとんど変化しないことが分かった。一方、Al のドープ量を固定して成膜時の酸素分圧を制御して薄膜成長を行ったところ、酸素分圧が低減するにつれてキャリア密度、歪、および m が増大する結果を得た。このことから、酸素分圧低減および歪によって、AZO 内にドナー欠陥である酸素空孔や格子間亜鉛が生成することで伝導帯内に欠陥準位が形成され、それらが混成することにより m が増大したと考えられる。本講演では、本試料で得られた S 増大とその物理について詳述する。

【謝辞】本研究の一部は、基盤研究 A（23H00258）の支援により行われた。

【引用】[1] Y. Uematsu, et al., Nat. Commun. 15, 322 (2024). [2] T. Ishibe, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 15, 26104 (2023). [3] T. Ishibe, et al., Appl. Phys. Lett. 122, 041603 (2023). [4] 小松原 祐樹『2023 年 第 70 回 応用物理学会春季学術講演会』、16p-D411-9、2023 年 3 月 15-18 日.

© 2024年 応用物理学会

特異なバンド構造を有するエピタキシャル B20-CoSi 薄膜/Si の熱電特性

Thermoelectric properties of epitaxial B20-CoSi thin film/Si with peculiar band structure

阪大院基礎工[1]，阪大 OTRI[2]，阪大院工[3]，産総研[4]

○石部 貴史[1,2]，佐藤 和則[3]，山下 雄一郎[4]，中村 芳明[1,2]

Eng. Sci. Osaka Univ.[1], OTRI Osaka Univ.[2], Eng. Osaka Univ.[3], AIST[4]

○Takafumi Ishibe[1,2], Kazunori Sato[3], Yuichiro Yamashita[4], Yoshiaki Nakamura[1,2]

E-mail: ishibe.takafumi.es@osaka-u.ac.jp

【背景】Si 基板上薄膜熱電材料は Internet of Things センサ用自立電源として期待されている。熱電性能向上には、$ZT=S^2\sigma T\kappa^{-1}$（$S$: ゼーベック係数、$\sigma$: 電気伝導率、$\kappa$: 熱伝導率、$T$: 絶対温度）の増大が求められる。しかしながら、熱電 3 物性値には相関関係があるため、ZT 増大は難しい [1,2]。$S^2\sigma$増大には、キャリア散乱やバンド構造の制御が必要である。2019 年に、フェルミ準位近傍に特異なバンド構造（Dirac band と Heavy hole band）を有する B20-CoSi バルクは、電子-フォノン相互作用により高 $S^2\sigma$を示すことが報告された [3]。しかし、エピタキシャル B20-CoSi 薄膜/Si を形成した報告は無く、その熱電特性は明らかになっていない。本研究では、エピタキシャル B20-CoSi 薄膜の熱電特性とキャリア輸送物理を明らかにすることを目的とする。

【方法】B20-CoSi 薄膜は分子線エピタキシー法により形成された。化学的に洗浄した Si(111)基板を超高真空槽に導入した後、Si バッファ層を成膜することで Si 清浄表面を取得した。次に、エピタキシャル成長のため、膜厚 20 ML の Co 初期層を成膜した。最後に、室温-200 度で Co と Si を同時に蒸着することで B20-CoSi 薄膜を成長した。構造観察には透過型電子顕微鏡法を、バンド構造評価にはフーリエ変換型赤外分光法（FTIR）を用いた。熱電特性測定には ZEM-3（Advance Riko Inc.）、4 端子法、Hall 効果測定を、κ測定には Time domain thermoreflectance 法を用いた。

【結果】Co 初期層を導入することでエピタキシャル B20-CoSi 薄膜/Si の形成に成功した。比較のためにエピタキシャル薄膜と多結晶薄膜の FTIR 測定を行った結果、両方とも理論と同様のバンド構造を有すると解釈できるものであった。また、S のキャリア密度依存性は、エピタキシャル薄膜、多結晶薄膜ともに同様の傾向を示した。これは、両薄膜が、同等のバンド構造を有することに加えて、両薄膜においては、同等のエネルギー依存性を有する散乱過程に律速されたキャリア輸送が支配的であることに起因する。一方、欠陥の少ないエピタキシャル薄膜は、欠陥散乱の影響が少ないため、多結晶薄膜よりも高い移動度を示した。本講演では、エピタキシャル B20-CoSi 薄膜の熱電特性とその物理について詳述する。

【謝辞】本研究の一部は科研費 基盤研究 A（JP23H00258）、基盤研究 B（JP23H01361）、若手研究（JP24K17613）の支援により行われた。

【参考文献】 [1] Y. Nakamura, et al., *Nano Energy* **12**, 845 (2015)., [2] T. Ishibe, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15**, 26104 (2023). [3] Y. Xia, et al., *Phys. Rev. Appl.* **11**, 024017 (2019).

© 2024年 応用物理学会

コルーサイト系熱電変換材料の電子構造

Electronic structure of colusite-based thermoelectric materials

九大院総理工 [1]，阪大院工 [2]，九大院工 [3]，筑波大数理 [4]，○末國 晃一郎 [1]，萩原 岳志 [1]，
越智 翔大 [2]，藤井 進 [2,3]，高橋 聖弥 [4]，西堀 英治 [4]，吉矢 真人 [2]，大瀧 倫卓 [1]

Kyushu Univ.[1,3], Osaka Univ.[2], Univ. of Tsukuba[4], ○Koichiro Suekuni[1], Takashi hagiwara[1],
Shota Ochi[2], Susumu Fujii[2,3], Seiya Takahashi[4], Eiji Nishibori[4], Masato Yoshiya[2], Michitaka Ohtaki[1]

E-mail: suekuni.koichiro.063@m.kyushu-u.ac.jp

コルーサイト $Cu_{26}T_2M_6S_{32}$ (T = Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W; M = Ge, Sn, Sb)は、低い熱伝導率 κ と比較的高い出力因子 $S^2\rho^{-1}$（S, ゼーベック係数; ρ, 電気抵抗率）を併せ持つ p 型の熱電変換材料である [1, 2]。$Cu_{26}T_2Ge_6S_{32}$ (T = Cr, Mo, W)の研究から、T^{6+}イオンのサイズを W, Mo から Cr に小さくすると、キャリア濃度が同等であるにもかかわらず、S が飛躍的に増大することが報告された [3]。我々の最近の研究でも、$Cu_{26}T_2Ge_3Sb_3S_{32}$ において T^{5+}のサイズを Ta, Nb から V に小さくすると同様の S の増大が観測された [4]。これまでは結晶構造パラメータと物性値との相関を主に調べてきたが、本研究では第一原理計算を用いて、電子構造の変化とその要因を議論した。

計算により得られた $Cu_{26}T_2Ge_6S_{32}$ (T = V, Nb, Ta)の緩和構造の原子間距離（Cu–S, T–S, Cu–T）は、放射光 X 線回折で得られた $Cu_{26}T_2Ge_3Sb_3S_{32}$ (T = V, Nb, Ta)のものと比較的よく一致した。電気伝導に寄与する価電子帯端は、M 点と Γ 点に上端がある複数のバンド（以下、M 点バンドと Γ 点バンド）から成る。$Cu_{26}T_2Ge_6S_{32}$ は、フェルミ準位 E_F が価電子帯内に位置するため、金属的である。T イオンを Ta, Nb から V に変えると、M 点バンドはエネルギーがほぼ不変であるが、Γ 点バンドはエネルギーが低下し E_F に近づくと共に、分散が小さくなった。このバンド構造変化が T = V における S 増大の原因であると考えられる。

バンド構造への原子軌道の寄与を調べると、Γ 点バンドには Cu と S の軌道に加えて、V の t_2 軌道の成分も含まれると分かった。この t_2 軌道は配位子である S の方向を向く軌道である。また、$Cu_{26}V_2Ge_6S_{32}$ の結晶構造パラメータを用いて、V を除いた仮想組成 $Cu_{26}\square_2Ge_6S_{32}$ の計算を行った結果、Γ 点バンドが M 点バンドに比べて大きく上方にシフトした。これらの結果から、Γ 点バンドのエネルギーには、V–S 結合（T–S 結合）が顕著な影響を与えていると言える。さらに、T = Ta, Nb, V を比較すると、T イオンの d 軌道のエネルギーが低下するほど Γ 点バンドのエネルギーが（E_F に向けて）低下するという相関がみられた。以上の結果から、コルーサイトの電子構造には、T–S 結合および T イオンの d 軌道のエネルギーが重要な役割を果たしていると考えられる。

[1] K. Suekuni *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 132107 (2014).
[2] G. Guélou *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **9**, 773 (2021).
[3] P. Kumar *et al.*, *Adv. Energy Mater.*, **9**, 1803249 (2019).
[4] 末國他, 2022 年 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 21p-C102-6.

© 2024年 応用物理学会

Fe 添加 Ge クラスレートの作製とその熱電特性の調査

Preparation of Fe-Doped Ge Clathrates and Investigation of their Thermoelectric Properties

山陽小野田市立山口東理大[1], 九大院工[2] ○(M1)木村 雄飛[1], 橋國 克明[2], 阿武 宏明[1]

Sanyo-Onoda City Univ.[1], Kyushu Univ.[2], ○Yuhi Kimura[1], Katsuaki Hashikuni[2], Hiroaki Anno[1]

E-mail: anno@rs.socu.ac.jp

はじめに

第 14 族元素をベースとするクラスレートは、Phonon Glass & Electron Crystal の概念[1]の熱電材料候補の 1 つとして研究されており、中でも Ge 系クラスレートは高い熱電性能をもつことが知られている。従来の研究において種々の元素置換とその熱電特性への効果が報告されている。これまでに我々は、p 型 $Ba_8Au_6Ge_{40}$ において Au を Fe で部分置換すると熱電性能が向上することを報告[2]している。また、Ba-Fe-Ge 系におけるクラスレート相形成に関する研究報告がある[3]。本研究では新たな元素置換の可能性を探るため Fe で部分置換した $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$ の作製とその熱電特性について調査した。

実験方法

$Ba_{8.2}Ga_{16-x}Fe_xGe_{30}$ (x = 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 6)の仕込組成で構成元素を秤量した原料を、アーク熔解して得たインゴットを 90 μm 以下に粉砕した後、その粉末を放電プラズマ焼結した。試料評価として、粉末 X 線回折（XRD）実験、走査型電子顕微鏡（SEM）観察、電子プローブマイクロ分析（EPMA）を実施した。試料の電気伝導率 σ、ゼーベック係数 S、熱伝導率 κ、および Hall キャリア濃度 n を測定した。

結果と考察

XRD 回折パターンから得られた試料の主相はクラスレート構造であったが、Fe 置換を行った試料には不純物相が含まれていた。また EPMA 結果から仕込組成に比べてクラスレート相の Fe 組成量が少なく、期待通りに置換できていないことが示唆された。Fig.1 に室温付近における S の n 依存性を示す。$x > 0$ の試料では n が増加するために σ は増加し S は減少したが、有効質量 m^*は増大した。この結果から、有効質量が増大した Fe 置換量で固定し、Ga/Ge 比を制御して、n を減少させることができれば熱電性能が増大すると示唆される。

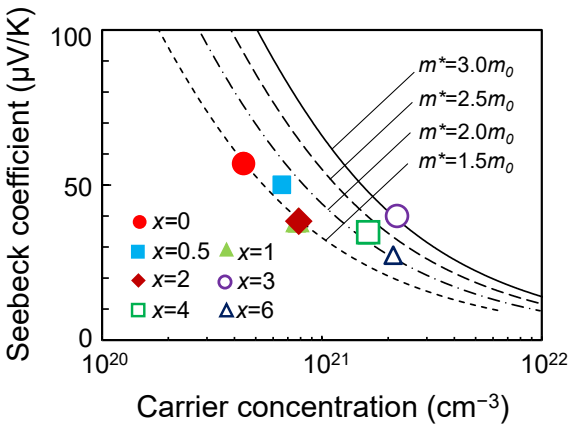


Fig. 1. Carrier concentration n dependence of Seebeck coefficient S.

参考文献

1) G. A. Slack, MRS Symp. Proc. **478**, 47 (1997).
2) 中谷祐介, 橋國克明, 阿武宏明, 2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-D411-13, (2023).
3) A. Grytsiv, *et al.*, Int. J. Mat. Res. **100**, 189 (2009).

© 2024年 応用物理学会

Starrydata における過去の熱電材料研究の化学組成分布

Chemical composition distributions of thermoelectric material research in Starrydata

物材機構 [1], 筑波大 [2], 理研 [3], 統数研 [4], さくらインターネット [5]

○桂 ゆかり [1,2,3], 間藤 智也 [1], 小山 栄二 [1], 田中 敦美 [1], Dewi Yana[1], 藤田 絵梨奈 [1,4],
細野 史一 [1], 髙田 悠 [1], 木村 薫 [4], 熊谷 将也 [3,5]

○Yukari Katsura [1,2,3], Tomoya Mato[1], Eiji Koyama[1], Atsumi Tanaka[1], Dewi Yana[1], Erina Fujita[1,4],
Fumikazu Hosono[1], Yu Takada[1], Kaoru Kimura[4,6], Masaya Kumagai[3,4]

NIMS[1], Univ. of Tsukuba[2], RIKEN[3], ISM[4], SAKURA Internet Inc.[5], Univ. of Tokyo[6]

熱電材料は探索空間の非常に大きな機能材料である。まず熱電効果は半導体において普遍的に発現するため、熱電材料の候補物質は非常に多い。また同族元素置換による熱伝導率低減で熱電特性が改善するため、化学組成の自由度も高い。そして最適ドープ量へのキャリアドープに成功するまでは低い無次元性能指数 *ZT* しか報告されないため、有望な熱電材料が見落とされる可能性も高い。そんな複雑さと自由度から、熱電材料研究では実験データの Materials Informatics (MI)が大きな役割を果たすと考えられる。このため、我々は独自開発の Starrydata2 web システム[1]を用いて、論文から熱電特性の温度依存性のグラフに描かれた実験データを収集したオープンデータベースを構築してきた。ここまで約 9 千論文から 5 万個以上の試料について、14 万カーブ以上の熱電特性の温度依存性データを集めてきた。このデータを解析して、過去の研究者が試行した化学組成を一望した散布図を作ることができれば、高い熱電特性を得られそうな未探索空間を可視化して、熱電分野への新規参入者でも効率的に熱電材料探索の研究を行うことができる。

そこで本講演では、Starrydata 上に熱電特性の収録された試料について、化学組成に基づく分類を行い、さまざまな材料系において過去に実験された化学組成の分布を PCA（主成分分析）によって 2 次元に投影した結果を紹介する。図 1 に示すように、3 元系では三角相図状の形状、4 元系以上ではより複雑な形状に投影され、高い熱電特性の得られる領域への研究例の集中を観察できた。

参考文献 [1] Y. Katsura, M. Kumagai, T. Kodani *et al.*, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **20**, 511 (2019).

謝辞 本研究は JST-CREST JPMJCR19J1, 科研費 19H05820, 19K04999 の支援を受けたものである。

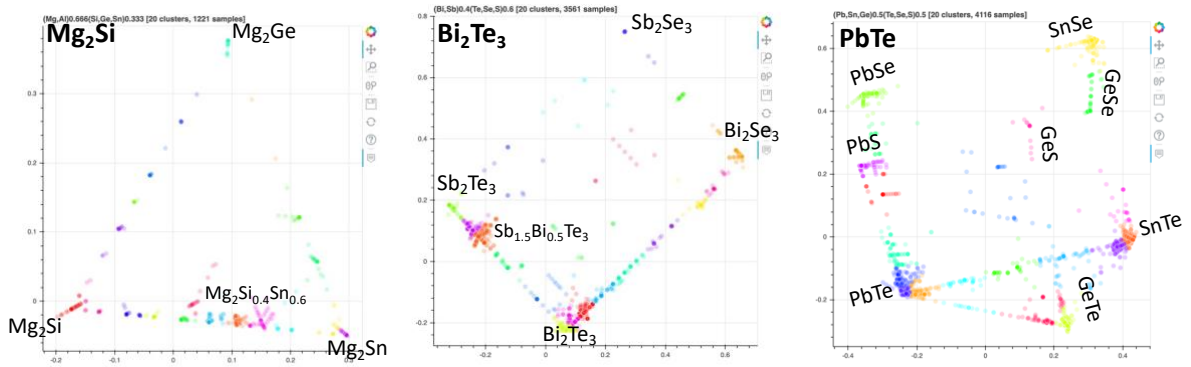


図 1. Starrydata Sample Explorer (https://explorer.starrydata.org/)によって可視化した、$Mg_2(Si,Ge,Sn)$系、$(Bi,Sb)_2(Te,Se,S)_3$ 系、(Pb,Sn)(Te,Se,S)系の熱電材料試料の化学組成の PCA マッピング。

© 2024年 応用物理学会

$K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$水溶液を電解液として用いた半導体増感型熱利用電池の検証

Semiconductor-sensitized thermal cell using $K_3[Fe(CN)_6]$/$K_4[Fe(CN)_6]$ aqueous solution

東工大物質[1]，㈱elleThermo[2] ○(M1)西井 大雅[1]，松下 祥子[1,2]
Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Tech[1], elleThermo, Ltd[2].
E-mail: nishii.t.ab@m.titech.ac.jp

[研究背景] 我々は低温排熱などの地上に豊富に存在する熱エネルギーの有効活用を目的として，半導体増感型熱利用電池（Semiconductor-sensitized thermal cell, STC）の研究に取り組んでいる．STC は色素増感型太陽電池を基にしており，電子の光励起を熱励起に置き換えて発電する電池である．これまで様々なモデルの STC の研究がなされてきたが，原理確認などの基礎研究に止まっており，放電電流値など出力向上に向けた研究は行われていない．そこで， 放電電流値に直結する材料パラメータの一つ，電解液の拡散係数の向上を目指した．従来の STC では電解液として高分子溶液を用いていたが，一般に高分子溶液よりも水溶液における拡散係数の方が大きいことから，本研究では電解液として水溶液を用いることとした．$K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$水溶液は色素増感型太陽電池の使用例があり，安定な一電子反応を起こし，拡散係数が大きいという特徴がある．そのため，$K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$水溶液を電解液として用いて STC のセル作製を行った．

[実験方法] まず，Si 基板の $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液に対する安定性の確認を行った．Si 基板（10 mm ×5 mm×0.525 mm）を 0.04 M $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液に室温で 3 つの条件(5 min, 1 day, 10 days)で浸して表面を光学顕微鏡で観察した．さらに，ICP 分析により $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$水溶液に対する Si の溶出量を測定した．次に，フッ酸処理を行った Si 基板（10 mm ×10 mm×0.525 mm）に，集電極としてカーボンペースト(0.125 mm)をスキージにより塗布した．超純水を用いて 24 h，25℃，500 rpm の条件で混合撹拌することにより 0.04 M $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$水溶液を作製した．絶縁性両面テープ（2 mm×6 mm×0.114 mm）を Si 基板上の両端に貼ったものに $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$水溶液をマイクロピペットで 1 μL 滴下して ITO (Indium Tin Oxide) 基板（10 mm×10 mm×1.1 mm）と挟み，STC セルを作製した (Fig. 1) ．次に，作製したセルが STC として機能するか確認するために発電特性の評価を行った．

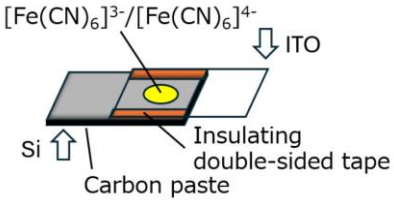


Fig. 1 Schematic image of the fabricated STC cell.

[結果と考察] $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$水溶液に浸した Si 基板を光学顕微鏡で確認したところ表面の溶出などは確認できなかった．また，ICP 分析による結果においても、Si の溶出量は STC の作動に大きな影響を及ぼさないことが確認された． $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$水溶液を電解液として用いた STC セルに対し ITO を対極, Si を作用極としてサイクリックボルタンメトリーによって 25℃での発電性能の評価を行った（Fig. 2）．開放電圧は 0.5 V, 短絡電流は 0.035 μA であった．これらのことから，電解液として水溶液を用いた新しい STC のセル作製で発電が確認された．発表では， より詳細な電気化学特性について報告する．

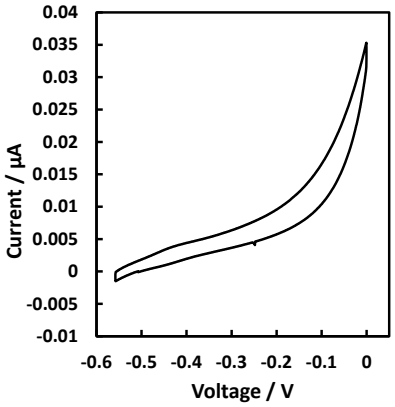


Fig. 2 Electrical characteristics of STC using $K_3[Fe(CN)_6]$/ $K_4[Fe(CN)_6]$ aqueous solution at room temperature（scan rate : 10 mV/s）.

[参考文献]

1. Y. Hida, T. Isobe, A. Nakajima and S. Matsushita, Bull. Chem. Soc. Jpn. 95 (5), 813-818 (2022).
2. Y. Inagawa, T. Isobe, A. Nakajima and S. Matsushita, J. Phys. Chem. C 123 (19), 12135-12141 (2019).
3. S. Matsushita, S. Sugawara, T. Isobe and A. Nakajima, ACS Appl. Energy Mater. 2 (1), 13-18 (2019).

© 2024年 応用物理学会

半導体増感型熱利用電池用 Ge 粉末電極の作製

Preparation of Ge powder electrodes for semiconductor-sensitized thermal cells

東工大物質 [1], EPFL[2], elleThermo[3], Ltd.○(M1)楊淳祥 [1], Thomas Bour[2],Eric Greulich[2],松下祥子 [1,3]
Tokyo Tech. [1], EPFL[2], elleThermo[3], Ltd., Chunxiang Yang[1], Thomas Bour[2], Eric Greulich[2] and Sachiko Matsushita[1,3]
E-mail: matsushita.s.ab@m.titech.ac.jp

1.[緒言]

我々は,排熱や地熱といった形で日本に豊富に存在する熱エネルギーの有効活用を目的とし,色素増感型太陽電池から着想を得た半導体増感型熱利用電池(Semiconductor-sensitized Thermal Cell, STC)の研究・開発を行っている[1][2]。本系は半導体の熱励起電荷による酸化還元反応を利用して発電するが,取得電流の向上に向けて半導体電極面積の増加が課題とされている。そこで本研究では,新たな電極材料として Ge 粉体およびカーボンを用いた Ge ペーストを電極材料として検討し，比表面積増大を試みた。

2.[実験手順]

Ge 粉体(Germanum Metal 99.999% Powder≒45 μm, フルウチ化学)をボールミル(P-6, Fritsch)により 600 RPM で 10 分間の条件で 2 回粉砕し,粒径が 20 μm 以上の粗大粒子比率を下げた。得られた Ge 粉体表面の GeOx をフッ酸処理により除去した。フッ酸処理はフッ酸(4 wt%)中に Ge 粉体を 15 分間含浸後,超純水で 2 回洗浄することで行った。Poly(vinylidene fluoride) (PVDF) 0.341 g を 80 ℃に加熱した 1-methyl-2-pyrrolidone(NMP) 9.7 g,12.7 g にそれぞれ溶解させ,ポリマー溶液を二つ作製した。ポリマー溶液と Li250 0.306 g,Ge 粉体 4.002 g を 300 RPM で 24 時間混合攪拌し, 2 種類の Ge ペーストを作製した。それぞれのペーストをベーカー式アプリケーターで一回銅箔(1.5 cm×3.5 cm)上に 3 cm 長塗布し,80 ℃で 24 時間乾燥させることで 2 種類の Ge ペースト電極を得た。その後, スペーサーとした厚さ 114 μm カプトンテープ(1.5 cm×1.5 cm)の中心に直径 6 mm の円をパンチで切り取り, Ge ペースト電極に貼り付けた。PEG1540 を溶媒とした電解液（Cu^{+} 0.25 mmol/g, Cu^{2+} 0.25 mmol/g, NaCl 0.6 mmol/g）をカプトンテープの穴中心に,1.5 μL 滴下し, FTO 基板(2.5 cm×2.5 cm)を対極として上にかぶせてセルとした（図 1)。最後に,組み立てたセルを一日エージング後,40 ℃の恒温槽に設置し, Scan rate 10 mV/s の条件でサイクリックボルタンメトリー(CV)測定をした。

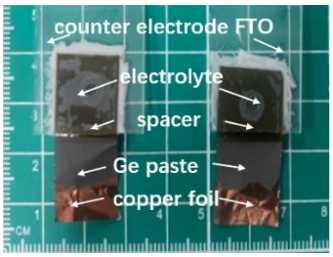


Fig. 1. Samples prepared with 9.7 g (left) and 12.7 g (right) of NMP.

3.[結果と考察]

NMP 9.7 g で作製した Ge ペースト電極(図 1 左)の表面ラフネス平均値は 9.173 μm, 膜厚は 25.4 μm であった。温度 40 ℃, scan rate 10 mV/s で測定した CV において, NMP 9.7 g で作製したセルは短絡電流 5 μA および-0.45 V の開放電圧を示した。本 Ge ペーストにより,電極大面積化が可能と示唆できた。詳細は当日発表する。

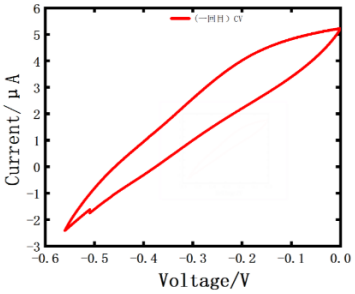


Fig. 2 .CV at 40°C of STC (semiconductor-sensitized thermal cells) prepared with 9.7 g of NMP.

参考文献

[1] S. Matsushita, *et. al., Mater. Horiz.*, 4, 649, 2017.
[2]2023 年第 70 回応用物理学会春季学術講演会　講演予稿集「Ge 粉体を用いた半導体増感型熱利用電池電極の作製」土井亮太

© 2024年 応用物理学会

Toxic-Element-Free Inverse-Perovskite Oxide Ba_3BO (B = Si, Ge) with Low Thermal Conductivity and High Thermoelectric Performance

MDX ES, Tokyo Tech[1], NIMS[2]

°Xinyi He[1], Shigeru Kimura[1], Takayoshi Katase[1], Terumasa Tadano[2], Satoru Matsuishi[1], Hidenori Hiramatsu[1], Hideo Hosono[1], and Toshio Kamiya[1]

E-mail: h-xinyi@mces.titech.ac.jp

Keywords: Thermoelectric oxides; Lattice thermal conductivity.

[Introduction] Given the recently intensifying energy crisis, the focus on thermoelectric technology for converting waste heat into electrical power has increased. The energy conversion efficiency ZT ($= S^2 \cdot \sigma \cdot T \cdot \kappa^{-1}$) of thermoelectric materials relies on the Seebeck coefficient (S), electronic conductivity (σ), and thermal conductivity (κ), which includes both electronic (κ_{ele}) and lattice (κ_{Lat}) contributions. Consequently, high ZT thermoelectric materials necessitates both large S and high σ to achieve a high power factor (PF = $S^2\sigma$), along with low κ to maintain a significant temperature gradient. Up to now, high ZT values have predominantly been demonstrated in heavy metal chalcogenides. However, the use of toxic elements, such as Pb and Te, is not favored for widespread practical applications of thermoelectricity. In this study, we propose the inverse perovskite-type Ba_3BO (B = Si, Ge) as a novel candidate of thermoelectric materials, distinguished by their absence of toxic elements and high ZT.

[Computational details] Theoretical computations for κ_{Lat} are performed based on Peierls–Boltzmann theory using ALAMODE and VASP codes. Electronic band structures and the density of states are calculated using the HSE hybrid functional. S, σ and κ_{ele} are calculated using PERTURBO and QE codes.

[Results and Discussion] We have found that Ba_3BO exhibits favorable band structures conducive to a high PF. The valence band edge, arising from the outer p state of the negatively charged B anion with a substantial ion size, along with highly dispersive bands featuring multiple valley degeneracy, enables both high σ and high S, simultaneously. Additionally, we have observed that Ba_3BO bulks exhibit remarkably low κ_{lat} of 1.00 W/(mK) for Ba_3SiO and 0.77 W/(mK) for Ba_3GeO at room temperature (RT). These values are significantly lower than 8.2 W/(mK) of normal perovskite $SrTiO_3$ bulk,[2] and even lower than 1.7–2.0 W/(mK) of Bi_2Te_3 and PbTe bulks.[3-5] We have investigated the origin of low κ_{lat} in Ba_3BO. The crystal structure of Ba_3BO is constructed from a highly distorted O–Ba_6 octahedra framework with the weak O–Ba ionic bonds, as depicted in **Fig. 1(a)**, providing extremely low group velocity (v_{ph}) and strong phonon scattering. With high PF and low κ_{lat}, Ba_3SiO and Ba_3GeO exhibited rather high ZT of 0.16 and 0.35 at RT, respectively, continuously increasing up to 0.84 at T = 623 K for Ba_3SiO and 0.65 at T = 523 K for Ba_3GeO. Furthermore, based on the first-principles calculations, we predicted that a higher ZT could be attained by optimizing hole concentration in Ba_3BO (up to 2.14 for Ba_3SiO and 1.21 for Ba_3GeO at T = 600 K, **Fig. 1(b)**). Further elucidation will be provided at the Meeting.

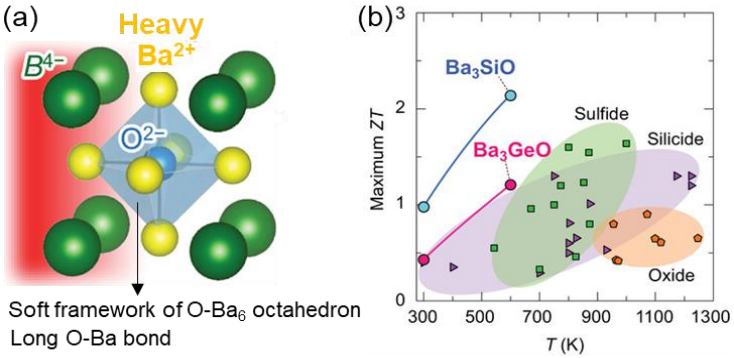


Fig. 1 (a) Crystal structure of Ba_3BO (B = Si and Ge) (b) Calculated ZT as a function of temperature (T) for Ba_3BO compared to other eco-friendly thermoelectric materials.

References [1] X. He, et al. *Adv. Sci.* 2307058 (2023). [2] X. He, et al. *Adv. Funct. Mater.* 2213144 (2023). [3] C. B. Satterthwaite, et al. *Phys. Rev.* 108, 1164 (1957). [4] H. J. Goldsmid, *J. Appl. Phys.* 32, 2198–2202 (1961). [5] A. A. El-Sharkawy, et al. *Int. J. Thermophys.* 4, 261 (1983).

© 2024年 応用物理学会

9 応用物性 | 一般セッション(口頭講演)：9.5 新機能材料・新物性

[19p-C301-1~14] 9.5 新機能材料・新物性

[19p-C301-1]

[The 56th Young Scientist Presentation Award Speech] Mechanochromic polydiacetylene: a breakthrough in bio- and force-sensors

○Jianlu Zheng[1], Kaori Sugihara[1] (1.Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

[19p-C301-2]

Boosting CO_2 Reduction Reaction via Synergistic Photo-Piezocatalysis in Ag-Doped $BaTiO_3/TiO_2$ Heterostructures

○(B)YenChang Chen[1], TingHan Lin[1], KuoPing Chiang[1], JiaMao Chang[1], MingChung Wu[1] (1.Chang Gung Univ.)

[19p-C301-3]

Performance of In-Material Reservoir Computing in a Ferroelectric $YMnO_3$ Single Crystal

○Muzhen Xu[1], Kyoka Furuta[2], Ahmet Karacali[3], Yuki Umezaki[2], Yuki Usami[1,3], Yoichi Horibe[1,2], Hirofumi Tanaka[1,3] (1.Neumorph Center, Kyushu Inst. Tech,, 2.Mater. Sci. Eng., Kyushu Inst. Tech,, 3.LSSE, Kyushu Inst. Tech,)

[19p-C301-4]

Performance of MoSe2-SWNT in-material reservoir computing device on time-series prediction tasks

○(DC)AlifSyafiq KamarolZaman[1], Saman Azhari[1,2], Yuki Usami[1,3], Hirofumi Tanaka[1,3] (1.Kyutech, 2.Waseda University (IPS), 3.Neuromorphic Center)

[19p-C301-5]

van der Waals マルチフェロイクス$CuCrP_2S_6$の単結晶育成と光電特性評価

○村田 陵河[1]、笹川 崇男[1] (1.東工大フロンティア研)

[19p-C301-6]

$TaSe_2$の結晶多形制御と磁気輸送特性評価

○前田 誠貴[1]、笹川 崇男[1] (1.東工大フロンティア研)

[19p-C301-7]

Electronic structures in magnetic shape memory alloys Fe_3X (X=Pd, Pt) by quasiparticle self-consistent GW

○(D)Artur Akatov[1], Masao Obata[1], Jakub Lustinec[1], Rinku Majumder[1], Takao Kotani[2], Tatsuki Oda[1] (1.Kanazawa Univ., 2.Tottori Univ.)

[19p-C301-8]

準粒子自己無撞着GW法のよる透明超伝導体の光学特性研究

○(M1)丹羽 陽弥[1]、小幡 正雄[1]、小谷 岳生[2]、小田 竜樹[1] (1.金沢大理工、2.鳥取大工)

[19p-C301-9]

銅カルコゲナイド層を持つ新規層状複合アニオン化合物の合成と物性評価

○尾島 響[1,2]、河野 颯之介[1,2]、東 陽一[2]、長谷 泉[2]、加藤 隆寛[1,2]、岩佐 祐希[2]、西尾 太一郎[1]、荻野 拓[2] (1.東理大理、2.産総研)

[19p-C301-10]
低ドープ域で組成制御した放射率可変素子(SRD)の電気抵抗率評価
〇佐藤 京介[1]、太刀川 純孝[2]、齋藤 智彦[3]、桑原 英樹[1] (1.上智大理工、2.ISAS/JAXA、3.東理大先進工)

[19p-C301-11]
セラミック湿度センサー材料へむけた溶融塩法を用いた粘土鉱物からの和田石合成
〇本田 充紀[1,2]、早川 虹雪[1,2]、馬酔木 ゆめの[2]、村口 正和[2]、小田 将人[3]、飯野 千秋[3]、石井 宏幸[4] (1.原子力機構・物質科学、2.北海道科学大学・工、3.和歌山大学・シス工、4.筑波大学・数物)

[19p-C301-12]
Na-XゼオライトにおけるPLのAg置換数依存性
〇北澤 祐人[1]、鳴海 旬哉[1]、宮永 崇史[1]、鈴木 裕史[1] (1.弘前大院理工研)

[19p-C301-13]
Na-YゼオライトにおけるPLのAg置換数依存性およびAg/Cu共置換
〇鳴海 旬哉[1]、北澤 祐人[1]、宮永 崇史[1]、鈴木 裕史[1] (1.弘前大学大学院理工学研究科)

[19p-C301-14]
Zeolite-AにおけるPLのAg置換数依存性
〇鈴木 裕史[1]、鳴海 旬哉[1]、佐藤 大和[1]、目黒 晴輝[1]、宮永 崇史[1] (1.弘前大学大学院理工)

Mechanochromic polydiacetylene: a breakthrough in bio- and force-sensors

Jianlu Zheng[1], Kaori Sugihara[1*]

[1] Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, 4-6-1 Komaba Meguro-Ku, Tokyo 153-8505, Japan

[*]E-mail: kaori-s@iis.u-tokyo.ac.jp

Polydiacetylene (PDA) is a special kind of π-conjugated material widely used in sensing applications due to its facile polymerization and dual signals (visual color change and turn-on fluorescence) upon exposure to external stimuli, which leads to sensing application of PDA in bloom. Despite ionochromism, biochromism, and thermochromism having been extensively studied before, the related mechanism is left unstudied. For example, **how much and which direction of stimuli exactly twist the backbone and alters its optical properties is unknown, limiting the further tuning of these applications.** In 2021, Sugihara Group[1] first demonstrated quantitative and anisotropic force-fluorescence correlation of PDA thanks to a unique setup in the lab, nano-friction force/fluorescence microscopy (Fig. 1). We expanded this technique under aqueous solution to study mechanochromism at the nanoscale[2]. In addition, it is possible to quantify the anisotropic mechanochromism. Our results will make all the previous sensing performed by this mechanochromic PDA more understanding, which will open a new pathway for developing easy-to-use (naked-eye detection) point-of-care diagnostic tools.

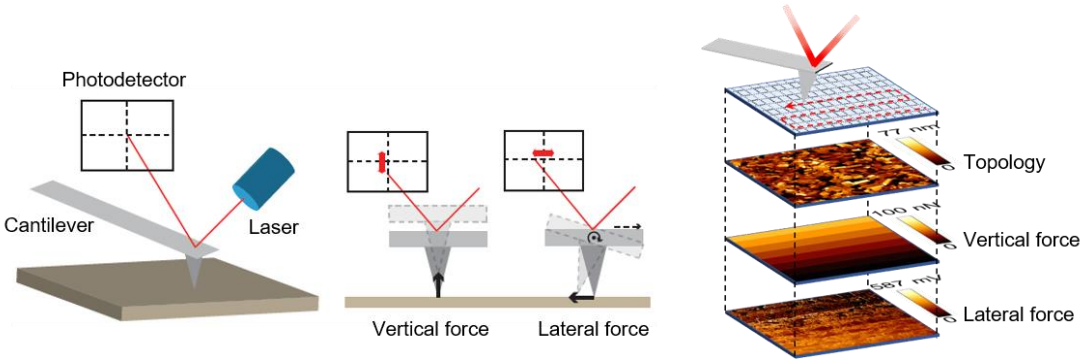


Fig. 1 Dual friction force/fluorescence microscopy[3]

1. Juhasz, L.; Ortuso, R. D.; Sugihara, K., Quantitative and Anisotropic Mechanochromism of Polydiacetylene at Nanoscale. *Nano Lett* **2021,** *21* (1), 543-549.

2. Zheng, J.; Jo, S.; Chen, J.; Das, B.; Juhasz, L.; Cabral, H.; Sugihara, K., Dual Nanofriction Force Microscopy/Fluorescence Microscopy Imaging Reveals the Enhanced Force Sensitivity of Polydiacetylene by pH and NaCl. *Anal Chem* **2023,** *95* (30), 11335-11341.

3. Zheng, J.; Das, B.; Sugihara, K., Dual Friction Force/Fluorescence Microscopy. *Anal Chem* **2024,** *96* (3), 949-956.

© 2024年 応用物理学会

Boosting CO_2 Reduction Reaction via Synergistic Photo-Piezocatalysis in Ag-Doped $BaTiO_3/TiO_2$ Heterostructures

Department of Chemical and Materials Engineering, Chang Gung Univ.[1]

Center for Sustainability and Energy Technologies, Chang Gung Univ.[2]

◦Yen-Chang Chen[1], Ting-Han Lin[1,2], Kuo-Ping Chiang[1], Jia-Mao Chang[1], and Ming-Chung Wu[1,2,*]

E-mail: mingchungwu@cgu.edu.tw

With global warming on the rise, controlling carbon dioxide emissions will become one of the most important issues of this century. Carbon Capture and Utilization (CCU) technology is considered a highly promising approach. This study proposes the use of piezo-photocatalysts, aiming to utilize sustainable energy sources (such as mechanical energy from rivers and sunlight) to carry out carbon dioxide reduction reaction (CO_2RR), thereby achieving the vision of sustainable development through circular energy. We design a heterostructure catalyst based on the photocatalytic properties of silver-doped titanium dioxide (Ag-doped TiO_2) and the piezocatalytic properties of barium titanate ($BaTiO_3$, BTO) using hydrothermal methods. By utilizing silver-doped titanium dioxide as a structural template and meticulously adjusting the compositions, we can precisely tailor the Ag-doped BTO/TiO_2 heterostructures. We also vary the morphologies and crystal structures, further influencing their performance in three-phase catalysis for CO_2RR. Furthermore, we investigate the possible mechanisms to unveil the unique synergistic effects of the catalyst. Attributed to the synergistic effects of photocatalysis and piezocatalysis, the optimized heterostructure photo-piezocatalyst demonstrates significantly enhanced CO_2RR performance under UV light irradiation and ultrasonic vibration. Compared to individual photocatalysis and piezocatalysis, the heterostructure of Ag-doped BTO/TiO_2 under photo-piezocatalysis conditions achieves a CO yield of 7.29 μmol/g·h, which is 3.90 times (1.50 μmol/g·h for photocatalysis) and 5.40 times (1.14 μmol/g·h for piezocatalysis) higher than the yields from the individual catalytic methods, respectively. The results show that the heterostructure formed by BTO and Ag-doped TiO_2 effectively integrates charge transfer pathways through its synergistic catalytic effect, accelerating the overall catalytic reaction and serving as a nanogenerator.

© 2024年 応用物理学会

Performance of In-Material Reservoir Computing in a Ferroelectric $YMnO_3$ Single Crystal

○Muzhen Xu[1], Kyoka Furuta[2], Ahmet Karacali[3], Yuki Umezaki[2], Yuki Usami[1,3], Yoichi Horibe[1,2], Hirofumi Tanaka[1,3]
[1] Kyushu Inst. Tech. Neumorph Center, [2] Kyushu Inst. Tech. Mater. Sci. Eng.,
[3]Kyushu Inst. Tech. Hum. Intel. Sys.
E-mail: xumuzhen@brain.kyutech.ac.jp

[Introduction] Reservoir computing (RC) is an efficient machine learning paradigm characterized by the training of only the weights between the reservoir and output layers in a supervised manner. Utilizing various physical materials to replace the reservoir layer holds the potential for achieving high-speed and energy-efficient in-material RC. Yttrium manganese oxide ($YMnO_3$), a unique ferroelectric material, features a network of semiconductive domains and walls analogous to a reservoir layer. This study aims to evaluate the computing ability of $YMnO_3$ as an in-material reservoir by analyzing its electrical responses from different conductive paths (same side and different side).

[Methods] The surface of $YMnO_3$ crystallites was polished perpendicularly to the c-axis, and a 16-electrode array was deposited on both the top and bottom sides. I-V characteristics were measured by sweeping the bias between ±5V. To perform an RC benchmark task (waveform generation tasks), a bipolar sinusoidal wave with a frequency of 11 Hz and a peak amplitude of 5 V was applied to the device. Fifteen outputs from the same side as the input and sixteen from the opposite side were recorded. These outputs were processed using ridge regression to fit desired waveform targets (sawtooth, square, and sin(2ω) waves).

[Results and Discussion] The I-V curves of $YMnO_3$ displayed significant nonlinearity when measured on both the same and different sides, which is essential for providing the high dimensionality and nonlinear mapping required for reservoir computing. The I-V characteristics showed similar nonlinearity across both measurement types. Phase shifts were evaluated from the shape of the Lissajous plots of the input voltage (Vin) and output voltage (Vout). These plots revealed that the phase shifts were similar across both measurement types, indicating comparable memory capabilities despite the differences in conductive paths. The above unexpected but intriguing results suggest that the internal structure of $YMnO_3$ is complex enough to support consistent electrical behavior regardless of the measurement direction. In the challenging waveform generation tasks, $YMnO_3$ demonstrated high performance with most accuracies exceeding 80%. The comparable accuracies between the two types of measurements can be attributed to the similar nonlinearity and phase delay observed. In conclusion, the in-material RC performance of $YMnO_3$ is not significantly influenced by its internal conductive paths, demonstrating its potential for application in in-material RC due to its effective performance in waveform generation tasks.

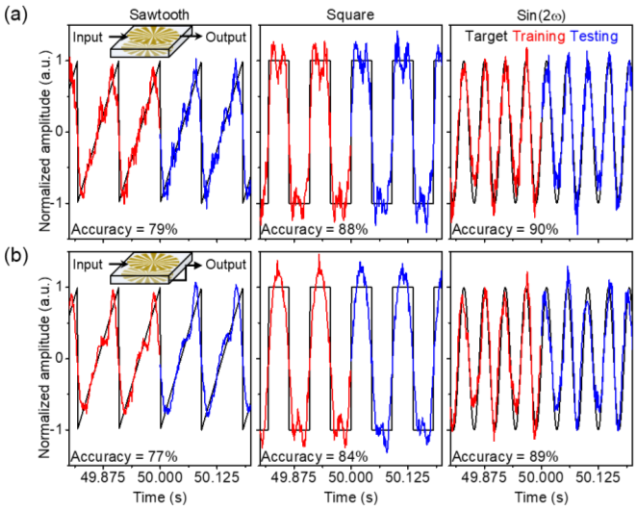


Fig. 1 Prediction of sawtooth, square, and sin(2ω) waves from multiple nonlinearized output waves measured from the same (a) and different sides (b) of the $YMnO_3$.

Ref. [1] Choi, T., et al. *Nature Mater* 9, 253–258 (2010).

© 2024年 応用物理学会

Performance of $MoSe_2$/SWNT in-material reservoir computing device on time-series prediction tasks

Alif Syafiq Kamarol Zaman[1], Saman Azhari[1,2], Yuki Usami[1,3], Hirofumi Tanaka[1,3]
LSSE, Kyushu Inst. Tech. (Kyutech)[1], Waseda University (IPS)[2], Neuromorphic Center, Kyutech[3]
E-mail: tanaka@brain.kyutech.ac.jp

Reservoir computing (RC) is an innovative framework derived from recurrent neural networks that facilitates temporal information processing with significantly reduced learning complexity and power consumption. This study presents a high-efficiency temporal signal processing device, utilizing a memristor-based material with a core-shell structure. We developed a hybrid material device composed of $MoSe_2$/SWNT, drop-casted onto a microelectrode array with a SiO_2/Si substrate and aluminum electrodes. The device exhibited resistive switching behavior in its I-V characteristics when tested within a ±5V potential window at a 50mV/s scan rate. The combination of $MoSe_2$ and SWNTs into a core-shell structure results in a synergistic and emergent behavior, that is, resistive switching. These behaviors include enhanced electrochemical activity, high surface area, excellent conductivity, and unique nonlinear dynamics. Huang et al. demonstrated that the hybrid structure enhances electrochemical activity due to the high surface area and excellent conductivity of SWNTs, which facilitate efficient electron transport and reduce charge transfer resistance [1]. Standalone $MoSe_2$ or SWNT does not exhibit resistive switching behavior. This results in improved nonlinear dynamics, essential for complex computational tasks. Therefore, several RC tasks were conducted to test the device ability on temporal tasks. Fig. 1 (a) and (b) show waveform generation tasks for sawtooth and square waves with over 90% accuracy. Fig. 1 (c) is the NARMA2 temporal benchmark task where the device could predict 200 points with 90% accuracy. We believe the random network of the nanojunctions creates a complex pathway for electron transport, contributing to the overall nonlinearity observed in the system. Furthermore, the source of nonlinearity could be from the nanojunctions that can form localized states and trap sites, which will influence the charge transport properties. In summary, the $MoSe_2$/SWNT device holds potential for future implementation in nanocomposite-based resistive switching memory devices. It can be used as an information processing unit to compute machine learning tasks by mimicking the reservoir computing architecture in-material [2].

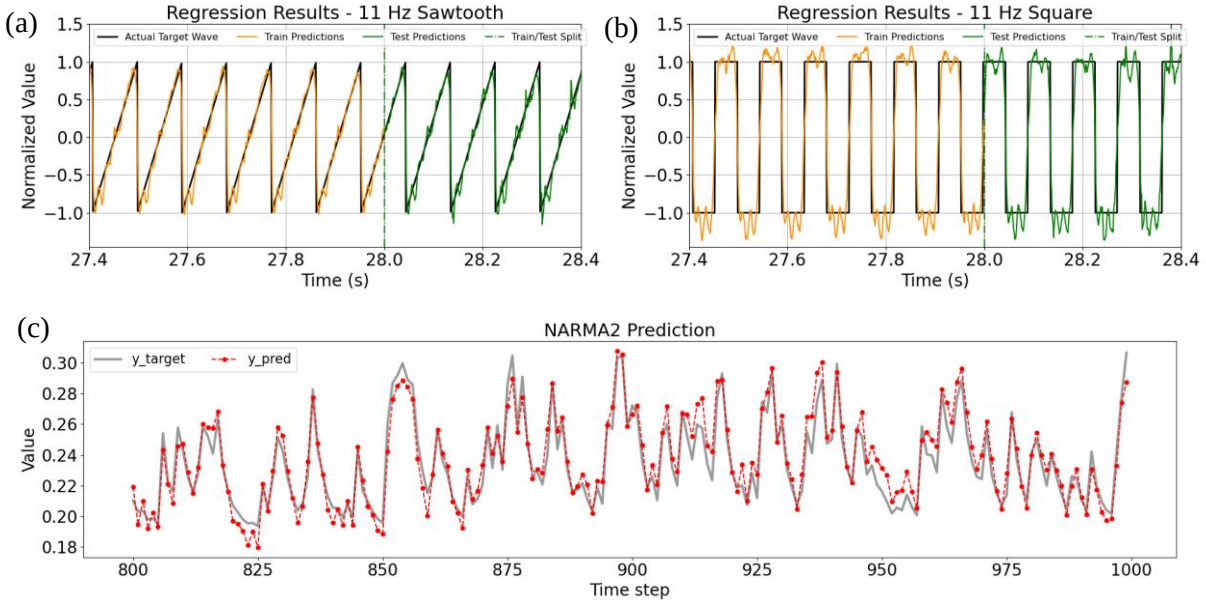


Figure 1 (a)(b) Waveform generation tasks example. (a) Sawtooth wave, (b) Square wave. (c) NARMA2 prediction task.

Refs. [1] Huang et al., *Nanoscale* **7**, 18595 (2015). [2] D. Banerjee et al., Adv. Intell. Syst. **4**, 2100145 (2022).

© 2024年 応用物理学会

van der Waals マルチフェロイクス $CuCrP_2S_6$ の単結晶育成と光電特性評価

Growth of Single Crystals and Evaluation of Photoelectric Properties in the van der Waals Multiferroics $CuCrP_2S_6$

東工大フロンティア研　°村田陵河，笹川崇男

Laboratory for Materials and Structures, Tokyo Institute of Technology
Ryoga Murata and Takao Sasagawa
E-mail: murata.r.ah@m.titech.ac.jp

$CuCrP_2S_6$（空間群；P_c）は van der Waals 物質の中でも稀有な、反強誘電性と反強磁性を兼ね備えたマルチフェロイクスである。層内の上下に交互に配列した CuS_3 四面体（Fig. 1(a)）に由来した分極応答、CrS_6 八面体と CuS_3 四面体から成るハニカム構造（Fig. 1(b) 破線）に由来した磁性応答を示す。ユニークな結晶構造を起源とする、T_N（= 32 K）以下での磁場印加による分極発現が報告されており、Type-Ⅱマルチフェロイクスとする見解もある[1]。一方で、室温でも分極応答が報告されており[2,3]、常誘電相（空間群；C2/c）への転位や室温での物性評価については未解明な部分も多い。そこで我々は、分極構造をもつ反強誘電相 $CuCrP_2S_6$ の単結晶を育成し、結晶構造を反映した光学的・電気的特性の評価に取り組んできた。そして、最終的には外場による物性制御の可能性について実験実証することを目的とした。

定比組成で混合した原料中の S を自己輸送剤として用いる気相輸送法で育成することにより、ミリメートルサイズの単結晶が得られた（Fig. 1(c) 挿入図）。X 線回折によってこの結晶のへき開面を分析すると、00*L* 面の回折を確認できた（Fig. 1(c)）。ここで、目的とする反強誘電相の選択的育成が課題となるが、実験結果と反強誘電相および常誘電相の X 線回折シミュレーションとを比較すると、008 面の回折強度の端的な違いから目的相を育成できたことが確認された。さらに、Bulk 単結晶を用いて透過測定を行うと、1000 nm 付近から透過率が減少する様子を観測し、可視光領域に吸収をもつことも分かった（Fig. 1(d)）。以上のように、$CuCrP_2S_6$ が可視光領域でシフト電流の観測が期待できる空間反転対称性の破れた絶縁体であることが確認できたため、単結晶をへき開した薄片のデバイスを作製し、光照射下の電圧電流特性の評価に現在取り組んでいる。

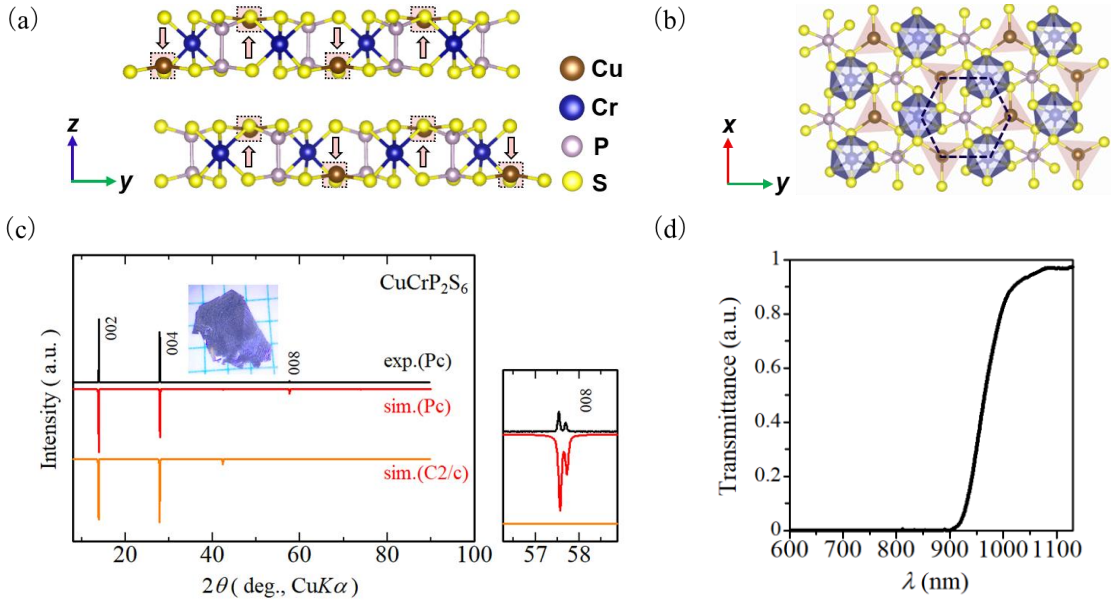


Fig. 1 (a) The crystal structure of $CuCrP_2S_6$ projected onto the (a) *yz* face, and (b) *xy* face. The polarization direction is marked by red allows. (c) XRD patterns of $CuCrP_2S_6$. The inset shows photograph of the grown single crystal. The enlarged figure shows the 008 diffraction peaks. (d) Transmittance spectrum of $CuCrP_2S_6$.

［1］C. B. Park *et al.*, Adv. Electron. Mater, **8**, 6, 2101072, (2022).
［2］X. Wang *et al.*, Nature Commun. **14**, 840 (2023).
［3］Y. Ma *et al.*, Nature Commun. **14**, 7891 (2023).

© 2024年 応用物理学会

$TaSe_2$ の結晶多形制御と磁気輸送特性評価

Control of Crystal Polymorphism and Evaluation of Magnetrotransport Properties in Single Crystals of $TaSe_2$

東工大フロンティア研　○前田 誠貴，笹川 崇男
MSL, Tokyo Institute of Technology, ○Tomoki Maeda and Takao Sasagawa
E-mail: maeda.t.av@m.titech.ac.jp

遷移金属ダイカルコゲナイド (TMDC) は、2 次元の構造ユニットがファンデルワールス力によって積み重なった層状構造をとることが特徴で、豊富な物性を示すことから盛んに研究が行われている。TMDC の層の重なり方は多様で、カルコゲン元素が遷移金属に対して八面体型に配位した層や、三角柱型に配位した層などの積層方法によって様々な結晶構造が実現する。中でも結晶多形をもつ TMDC では、同じ化学組成でも異なる物性が得られるため、結晶多形の制御を試みる研究が精力的に行われている [1]。

我々は TMDC の中でも数多くの結晶多形をもち、電荷密度波や超伝導などの豊富な物性を示す $TaSe_2$ に注目した。これまで $TaSe_2$ において、八面体の層が同じ位置に重なる 1T 構造と、三角柱型の層が互い違いの向きに重なる 2H 構造は広範囲に研究されてきた。しかし、複雑な結晶構造をもつ他の多形に関しては、単結晶の作り分けの方法や物性評価に関する報告例が限られていた。そこで本研究では、様々な温度条件で $TaSe_2$ の単結晶を育成し、結晶多形の制御および育成した単結晶の物性評価を行った。I_2 を用いた化学気相輸送法によって、1T 構造と 2H 構造に加え、三角柱型と八面体型の層が交互に重なる $4H_b$ 構造の $TaSe_2$ 単結晶を育成することに成功した。また、得られた単結晶にアニール処理をすることで多形変換が起こることを発見し、$4H_b$ 構造から、三角柱型の層が 2 層ずつ違う向きに重なる $4H_c$ 構造の単結晶を得ることに成功した (fig. 1)。断熱消磁冷凍機を用いて 0.2 K の極低温まで電気抵抗率を測定し、常圧ではまだ単結晶育成の報告例がない $4H_b$ 構造の磁気輸送特性を評価した。Fig. 2 に示すように、無磁場での超伝導転移は 0.67 K で観測され、これは安定相である 2H-$TaSe_2$ で従来報告されていた超伝導転移温度 (0.2 K [2]) を上回ることが明らかになった。講演では更に、異方性を含む磁場中での超伝導の振る舞いや、第一原理計算による電子構造をもとに、$TaSe_2$ における結晶多形と物性の関係について議論する。

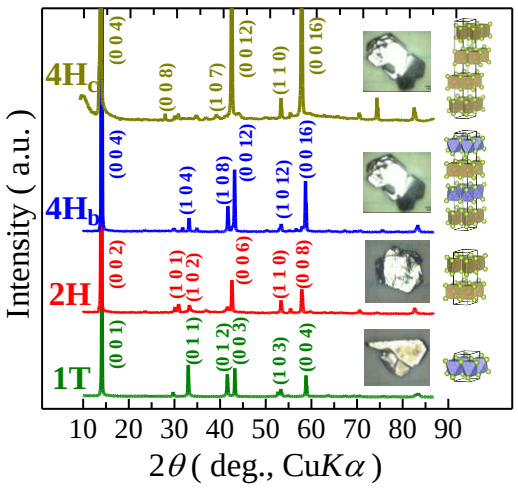


Fig. 1 Crystal structures, photographs of grown single crystals, and powder XRD patterns of 1T, 2H, $4H_b$, and $4H_c$-$TaSe_2$.

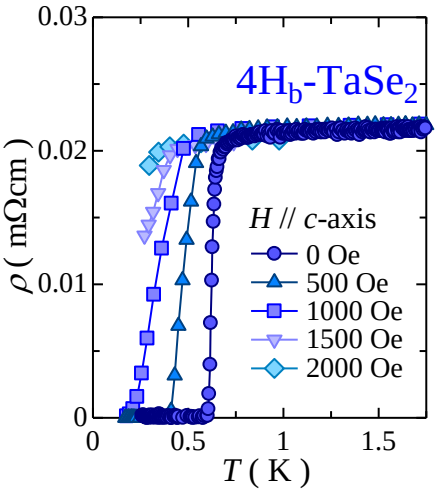


Fig. 2 *ab*-plane resistivity under various magnetic fields parallel to the *c*-axis in a $4H_b$-$TaSe_2$ single crystal.

[1] H. Katzke *et al*., Phys. Rev. B **69**, 134111 (2004).
[2] K. Yokota *et al*., Physica B **284**, 552 (2000).

© 2024年 応用物理学会

Electronic structures in magnetic shape memory alloys Fe_3X (X=Pd, Pt) by quasiparticle self-consistent GW

Artur Akatov[1], Masao Obata[1], Jakub Lustinec[1], Rinku Majumder[1], Takao Kotani[2], Tatsuki Oda[1]

Kanazawa University[1], Tottori University[2]

E-mail: arturakatov@yandex.ru

The rapid development of new information technology has led to the emergence big data. To solve the problems of transmission and storage of such information data, new magnetic materials are required. Some of the promising materials are Fe-Pd and Fe-Pt alloys. Recently, scientific interest in such alloys has only increased. By adjusting the percentage of iron, the magnetic order can be changed. Such alloys are observed in ferromagnetic, paramagnetic and antiferromagnetic states. Fe-Pd and Fe-Pt alloys can find applications in ferromagnetic shape memory alloy (FSMA). In the research history to these FSMAs, the electronic structures have been investigated using the best method at that time. Indeed, for the Ni-Mn-Ga system of FSMA, the theoretical various approaches have been performed as well as a lot of experimental investigations. Our group has applied a new advanced first-principles theoretical approach to the stoichiometric regular alloy and have found that the lattice modulation of martensite phase suggested from the austenite phase was obtained as a result of electronic structure calculations [1]. Such agreement with experiments has never been obtained by the conventional theoretical approach. In this work, the electronic structures of Fe_3Pd and Fe_3Pt have been performed for investigating their ferromagnetic shape memory effect with using the advanced method: quasiparticle self-consistent GW (QSGW) method. This allows us to include electron localization effect more realistically than those in the conventional method of density functional theory (DFT). Calculations were performed for the cases with cubic symmetry. For investigating conditions to structural instability in detail from the electronic states, we calculated the generalized susceptibility $\chi_0(\mathbf{q})$. Its profiles indicated different behavior between the QSGW and DFT methods. Such difference implies difference in the conditions of martensitic transformation. We may also investigate both the effects on spin-orbit interaction in the electronic structure and physical accuracy of QSGW methods compared with results of the experimental measurements. The details of the systems and calculations will be discussed in the presentation.

[1] M. Obata, T. Kotani, and T. Oda, Phys. Rev. Materials, **7**, 024413 (2023)

© 2024年 応用物理学会

準粒子自己無撞着 GW 法による透明超伝導体の光学特性解析

First principles analysis on optical properties in the transparent superconductor

金沢大学[1]，鳥取大学[2]，○(M1)丹羽 陽弥[1]，小幡 正雄[1]，小谷 岳生[2]，小田 竜樹[1]

Kanazawa Univ.[1] Tottori Univ.[2], ○Haruya Niwa[1], Masao Obata[1], Takao Kotani[2], Tatsuki Oda[1]

E-mail: niwaharuya@stu.kanazawa-u.ac.jp

透明超伝導体(TSC)は、可視光域の光を透過する超伝導体で、その特性から液晶などの光エレクトロニクスデバイスや太陽電池に用いられる透明電極材料等への応用が期待される。スピネル型結晶構造をもつ遷移金属酸化物 $LiTi_2O_4$(LTO)は TSC の中で最も高い超伝導転移温度 Tc~13K をもつことが知られており[1]、スピネル酸化物の中では唯一の超伝導体でもある。近年、レーザー蒸着法により高品質な単結晶薄膜(膜厚 100nm 程度)が創製されるようになったことで、LTO の光学特性が実験的に調べられ、透明性の起源などが議論されてきた[2]。一方、理論的には、密度汎理論(DFT)に基づいた第一原理からの電子構造が計算されてきた[3]。フェルミ準位付近の電子構造は電荷移動により占有された O2p 軌道を主成分とするバンドと Ti3d の t_{2g} 軌道を主成分とする O2p との混成バンド、同じく e_g 軌道を主成分とする混成バンドである。フェルミ準位は、Ti 周りの 3 回対称結晶場により t_{2g} 軌道から分かれた e'_g 軌道を主成分とする 2 本のバンドにかかっており、単位胞当たり 2 電子が占有されている。DFT 法では局所領域の一様電子ガスモデルから出発しているため、酸化物での O バンドと Ti バンドの相対エネルギー位置が正しく得られない傾向や d 軌道電子の局在性が精度よく評価されない傾向がある。そのため、DFT 法の第一原理電子状態計算では、LTO の透明性を明確に説明するような結果は得られていなかった。そこで本研究では、多体摂動論に基づいた、電子相関効果をより具体的に考慮した GW 近似を採用した準粒子自己無撞着 GW 法(QSGW)[4]を用いて電子構造を計算し、光学特性について解析を行った。この計算手法では乱雑位相近似(RPA)により誘電関数を計算し、遮蔽されたクーロン相互作用を用いている。

QSGW の計算結果では、DFT と比較すると、O バンドの上端は約 1eV だけ低エネルギー側から現れ、Ti の t_{2g} と e_g バンドの幅がそれぞれ 24%、40%だけ小さくなった。DFT による電子構造では、フェルミ準位がかかる t_{2g} バンドと e_g バンドのバンド間遷移エネルギー差が 2.6eV であり、可視光領域(1.6～3.3eV)に光吸収が想定されるが、QSGW による電子構造は、この遷移エネルギー差が 3.1eV となっており、光吸収領域と可視光領域との重なりが大幅に減っている。実際、誘電関数は、1.5eV～3.1eV の間で虚部スペクトルが 0 に近くなり、実部スペクトルは 1.5eV(波長 820nm に相当)から正となっている。可視光領域ではほとんど光吸収がないことに相当する。また、誘電関数から計算されたエネルギー損失関数における強いピーク(プラズモンピーク)の位置は、反射率が大きく変化する位置や吸収係数がピークとなる位置等の実験値[2]とも良く一致している。このことより通常の金属に見られるような金属反射が LTO では見られないことを示唆している。QSGW による光学スペクトルは LTO の透明性を示し、実験とも良く対応している。講演では、各種の光学スペクトルおよびエネルギー損失関数を示し、電子構造とスペクトルに関する詳細を議論する。

[1] P. P. Edwards et al., J. Solid State Chem. **54**, 127 (1984)

[2] T. Ohsawa et al., ACS Appl. Electron. Mater. **2**, 517 (2020)

[3] S. Satpathy, R. M. Martin, Phys. Rev. B **36**, 7269 (1987)

[4] M. van Schilfgaarde, T. Kotani, and S. Faleev, Phys. Rev. B, **76**, 16 (2007)

© 2024年 応用物理学会

銅カルコゲナイド層を持つ新規層状複合アニオン化合物の合成と物性評価

Synthesis and characterization of new layered mixed anion compounds with copper- chalcogenide layer

東理大理[1]，産総研[2]

○尾島 響[1,2]，河野 颯之介[1,2]，東 陽一[2]，長谷 泉[2]，加藤 隆寛[1,2]，岩佐 祐希[2]，

西尾 太一郎[1]，荻野 拓[2]

Tokyo Univ. of Science[1], AIST[2]

○Hibiki Ojima[1,2], Sonosuke Kono[1,2], Yoichi Higashi[2], Izumi Hase[2], Takahiro Kato[1,2], Yuki Iwasa[2],

Taichiro Nishio[1], Hiraku Ogino[2]

E-mail : ojima.hibiki@aist.go.jp

【背景】層状構造を持つ複合アニオン化合物は、p 型透明導電性や励起子発光など、積層構造に由来した様々な機能性が発現することから近年注目を集めている[1,2]。本研究では Fig.1 のように逆蛍石構造を持つ銅カルコゲナイド層と酸化物ペロブスカイト層が積層した物質系に着目した。この系は、$AE_2M^1M^2ChO_3$ あるいは $AE_3M^1{}_2M^2{}_2Ch_2O_5$（$AE$：アルカリ土類金属、$M$：遷移金属・13 族元素など）の式で様々な元素の組み合わせが可能である。 一方で、応用にはより高い特性が必要で、構造と物性との関係を明らかにする必要がある。前回我々は、この系の他の化合物より小さな格子サイズを持つ新規化合物 $Ca_2AlCuSO_3$ の合成に成功したことを報告した[3]。今回は、更に探索を進め、類縁物質 Ca_2MCuSO_3 の合成を試みた。

【実験方法】試料の合成は高圧合成法で行った。合成した試料に対し粉末 X 線回折法(XRD)による構成相の同定および格子定数の決定、走査型電子顕微鏡による組成分析、紫外可視分光光度計による拡散反射スペクトル測定、四端子法による電気抵抗率測定等を行った。

【結果】探索の結果、測定した XRD パターンから Fig.1 の構造を持つ新物質 $Ca_2GaCuSO_3$ の生成を確認した(Fig.2)。4.5 GPa の高圧力下で、900℃、仕込み組成 O ~ 3.5 の合成条件により、ほぼ単相の $Ca_2GaCuSO_3$ 試料が得られた。$Ca_2GaCuSO_3$ の格子定数は $a \sim 3.79$ Å, $c \sim 15.06$ Å で $Ca_2AlCuSO_3$ より大きく、拡散反射スペクトルのクベルカムンク変換で求めたバンドギャップは 2.7 eV 程度と $Ca_2AlCuSO_3$ より 0.6 eV 低い値となった。バンド計算結果から、この違いは Al→Ga 置換により伝導帯下端への Ga s 軌道の寄与が生じたためであると考えられる。他の物性については講演で議論する。

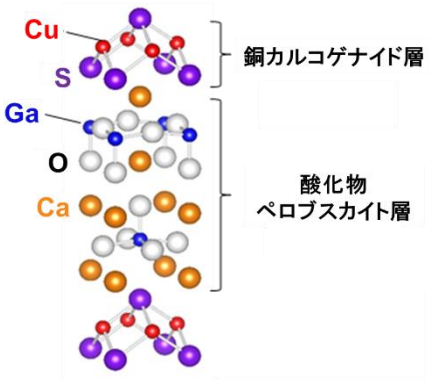


Fig.1 Crystal structures of $Ca_2GaCuSO_3$.

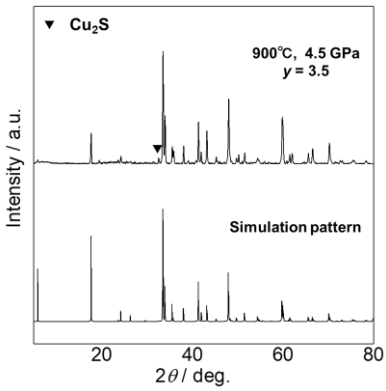


Fig.2 XRD patterns of $Ca_2GaCuSO_y$.

[1] K. Ueda *et al., Appl. Phys. Lett.* **78** (2001) 2333–2335, [2] H. Ogino *et al., Appl. Phys. Lett.* **101** (2012) 191901.

[3] 尾島 他，第 71 回応用物理学会春季学術講演会.

© 2024年 応用物理学会

低ドープ域で組成制御した放射率可変素子(SRD)の電気抵抗率評価

Evaluation of Electrical Resistivity in Smart Radiation Device with Controlled Chemical Composition in Low Doping Range

上智大理工[1]，ISAS/JAXA[2]，東理大先進工[3]
佐藤 京介[1]，太刀川 純孝[2]，齋藤 智彦[3]，桑原 英樹[1]
Department of Physics, Sophia University[1]
Institute of Space and Astronautical Science, Japan Aerospace Exploration Agency[2]
Department of Applied Physics, Tokyo University of Science[3]
K. Sato[1], S. Tachikawa[2], T. Saitoh[3], and H. Kuwahara[3]
E-mail: k-sato-2z5@eagle.sophia.ac.jp

1. はじめに　宇宙空間における宇宙機の熱制御方法は, 赤外放射率（以下放射率）が温度に依らず高いラジエータ（放熱面）を用いて, 高温時には熱ふく射により排熱を促し, 低温時にはヒータを使用して搭載機器の温度を保つ方法が一般的に用いられている. しかし, 宇宙空間での電力は限られており, ヒータの省電力化が課題となっている. そこで, 次世代熱制御デバイスとして Smart Radiation Device (SRD) が開発された. SRD は Perovskite 型 Mn 酸化物が示す低温金属-高温絶縁体相転移を利用し, その放射率の温度変化により, 信頼性が高く, ヒータの省電力化を実現できる. Perovskite 型 Mn 酸化物は AMnO$_3$ と表され, A サイトの元素の組み合わせを変えることで, ホールドープ量やバンド幅, 局所格子歪みを制御し, SRD の放射特性の向上を図る研究が行われている[1]. 現在までの研究で, 低ホールドープ・広バンド幅を示す組成が放射特性が優れている傾向が確認されている.

広バンド幅を示す結晶の作製には, イオン半径の大きい陽イオンを A サイトを構成する元素として用いる. そこで, 本研究では K^+ などの 1 価の陽イオンに着目した. K^+ は従来用いていた Sr^{2+} や Ca^{2+} と比較しイオン半径が大きく, 2 価の陽イオンと同量で 2 倍のホールドープを行える. 今回 K^+ などの 1 価の陽イオンを使用し, 低ホールドープ・広バンド幅を示す試料の作製を目指した. また, K^+ は揮発性元素であるため, 単結晶試料と比較し試料作製温度の低い多結晶試料を作製し, 粉末 X 線結晶構造解析, 磁化・電気抵抗率の温度依存性測定を行い SRD 特性を評価した.

2. 結果と考察　Fig. 1 に作製した $La_{0.84}Sr_{0.16}MnO_3$ 及び $La_{0.875}Sr_{0.09}K_{0.035}MnO_3$ 多結晶試料の磁化（上）と電気抵抗率（下）の温度依存性を示す. 両者を比較すると, 仕込み組成のホールドープ量は同じであるが, 後者は Sr^{2+} よりイオン半径の大きい K^+ を使用しているため, 広バンド幅となるよう意図した組成となっている. 実際に, $La_{0.875}Sr_{0.09}K_{0.035}MnO_3$ は, $La_{0.84}Sr_{0.16}MnO_3$ と比較し, 強磁性相が安定化し, 強磁性相転移温度がわずかに高温となっている（Fig. 1 （上））. また, 低温側でのキャリアの局在が抑えられていることがわかる（Fig. 1 （下））. 飽和磁化や, 粉末 X 線結晶構造解析により求めた Mn-O 原子間距離から計算した両者の Mn 価数は, 誤差の範囲内で一致していたため, $La_{0.875}Sr_{0.09}K_{0.035}MnO_3$ が K^+置換によって意図した広バンド幅の効果が現れていると考えられる. 当日は K^+ に加えて, 他の 1 価の陽イオンや Ba^{2+} を用い組成制御した多結晶試料の物性についても報告する.

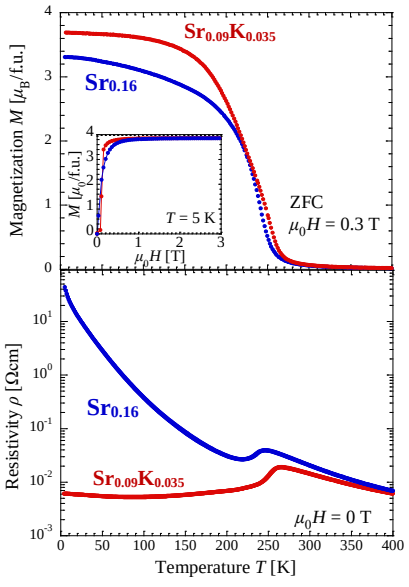


Fig. 1 Comparison of $La_{0.84}Sr_{0.16}MnO_3$ and $La_{0.84}Sr_{0.09}K_{0.035}MnO_3$ polycrystals for temperature dependence of magnetization (upper) and resistivity (lower). Inset shows M-H curves for the above two samples.

[1]　佐藤京介，太刀川純孝，齋藤智彦，星野遼，遠藤颯，桑原英樹，第 84 回応用物理学会秋季学術講演会，21p-A311-11 (2023).

© 2024年 応用物理学会

セラミック湿度センサー材料へむけた溶融塩法を用いた粘土鉱物からの和田石合成

Synthesis of Wadalite from Clay Minerals Using Molten Salt Treatment for Ceramic Humidity Sensor Materials

原子力機構・物質科学[1]，北海道科学大学・工[2]，和歌山大学・システム工[3]，筑波大学・数物[4]，
○本田 充紀[1,2]，早川虹雪[1,2]，馬酔木ゆめの[2]，村口 正和[2]，小田将人[3]，飯野千秋[3]，石井宏幸[4]
JAEA MS[1], Hokkaido Univ. of Sci.[2], Wakayama Univ.[3], Univ. of Tsukuba[4]
○Mitsunori Honda[1,2], Kosetsu Hayakawa[1,2], Yumeno Masebo[2], Masakazu Muraguchi[2],
Masato Oda[3], Chiaki Iino[3], Hiroyuki Ishii[4]
E-mail: honda.mitsunori@jaea.go.jp

湿度センサーは多岐にわたる分野での環境監視に不可欠な役割を果たし、特にセラミック湿度センサーは広く利用されている。セラミック湿度センサー材料の母体材料として報告されている和田石は高温焼結プロセスを通じて製造されるがコストに問題がある[1]。我々は、粘土鉱物から溶融塩法を活用することによる機能性材料開発に取り組んでいる[2]。本研究では風化黒雲母を用いて溶融塩法により和田石を合成する新たなプロセスを開発することを目的とする

試料には風化黒雲母を用い、NaCl-$CaCl_2$ 混合塩および $CaCl_2$ 単塩を用いた溶融塩法により 700℃で 2 時間反応させた後に自然冷却した。その後水洗いを数回行った後に乾燥させて XRD および XRF 分析を行った。

図 1 は(1) Cs 吸着した WB、(2) NaCl-$CaCl_2$ 混合塩により溶融塩処理した Cs 吸着した WB および (3) $CaCl_2$ 塩により溶融塩処理した Cs 吸着した WB の XRD パターンである。WB を構成する層構造に由来するピークが 9℃付近に確認できた。溶融塩処理後は 9℃付近のピークが消失し、WB とは異なる結晶が合成されたことが確認できた。この時 $CaCl_2$ 単塩による溶融塩処理した場合が、最も高純度で和田石が合成される事を確認した。図 2 は同試料の XRF 分析結果である。XRD において高純度で和田石が合成された場合には、Ca 比率が最も高くなることが確認された。

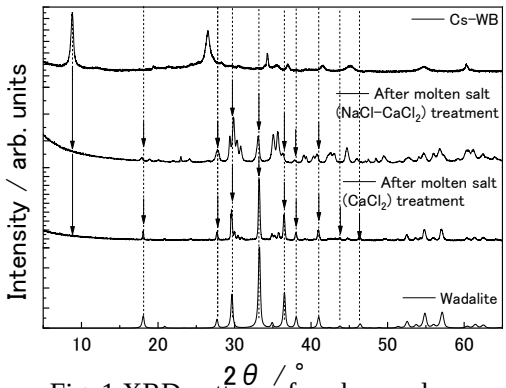


Fig. 1 XRD pattern of each sample

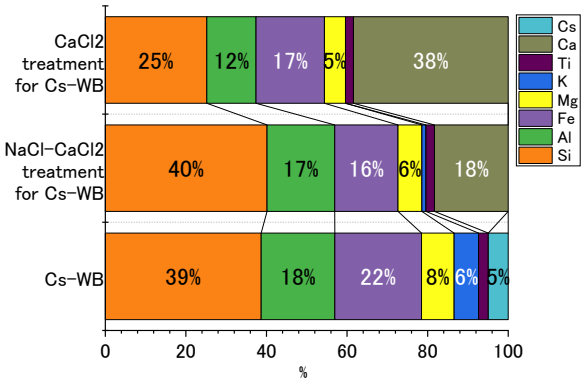


Fig.2 XRF analysis of each sample

[1] K. Hayashi, et. al., Electrochemical and Solid-State Letters, 12, 2, J11-J13 (2009).[2] M. Honda et al., AIP advances, 14, 055034 (2024)

© 2024年 応用物理学会

Na-X ゼオライトにおける PL の Ag 置換数依存性

Dependence of PL on the number of Ag exchanges in Na-X zeolite

弘前大院理工　○北澤祐人　鳴海旬哉　宮永崇史　鈴木裕史

Grad. Sch. of Sci. & Technol., Hirosaki Univ.

○Yuto Kitazawa, Junya Narumi, Takafumi Miyanaga, Yushi Suzuki

E-mail: uc@hirosaki-u.ac.jp

[諸言]

Ag をゼオライトにドープした Ag 形ゼオライトは、加熱等の処理により強いフォトルミネッセンス(PL)を発現する[1]。この材料はレアアースを使用しないため広範な応用が期待されている。我々は様々なアプローチを用いて PL 発現機構の解明を試みてきた。以前の研究[2]で、X 型ゼオライトに置換する Ag 数を調整し PL 挙動を調査したところ、Ag 数及び加熱温度の変化に伴い、7 種類の蛍光バンドの発現及び消失を確認した。この結果から、置換する Ag 数の変化や加熱処理によって、各蛍光バンドの発現に適した配位サイトへ Ag が移動することで、PL 挙動が変化すると予想した。本研究では、Ag 数を調整した Ag 形ゼオライトを作成し、PL・EPMA・XAFS 測定により PL 挙動の調査や、Ag 周辺の局所構造解析を行い、蛍光バンドが発現する際の Ag の位置を明らかにすることを試みた。これらの結果から Ag 形ゼオライトの PL 機構を解明することを目的とした。

[実験方法]

Ag イオン交換ゼオライトは、市販の Na-X 型ゼオライト[東ソー株式会社製、合成ゼオライト]を脱イオン水で pH 7 付近になるまで洗浄した後、硝酸銀水溶液に浸漬(25 ℃, 2 時間)することで作製した。その後、大気中で風乾した。PL 測定は、未加熱または加熱(300 ℃, 500 ℃で 3 時間)後に、分光蛍光光度計(F-2700 形 分光蛍光光度計 日立ハイテクサイエンス社製)を用いて(励起波長、蛍光波長ともに 220-700nm, 室温)行った。EPMA 測定は、エネルギー分散型 (EDS)電子プローブマイクロアナライザ(JXA-8230 JEOL 製)を用いて定量分析を行った。

[結果]

Fig.1 は(a)未加熱の Ag 数 3.18 の試料, (b)未加熱の Ag 数 13.41 の試料, (c)300 ℃で加熱した Ag 数 3.18 の試料の 3D-PL スペクトルである。PL スペクトルを確認しやすくするため、それぞれのグラフで PL 強度を示す Z 軸を調整している。(a)を基準に(b)と比較すると、Ag 数の増加によって短波長の蛍光バンドが消失し、長波長の蛍光バンドが発現している。同様に (c)と比較すると、加熱処理によって、短波長の蛍光バンドが弱まり、長波長の蛍光バンドが発現している。これらの結果から、Ag 数の変化や加熱によって、蛍光バンドが変化することが明らかになった。XAFS は現在解析中であるが、Ag の局所構造が明らかになれば、これらの蛍光バンドが発現する際の Ag の位置を明らかにできる。詳細は発表当日に報告する。

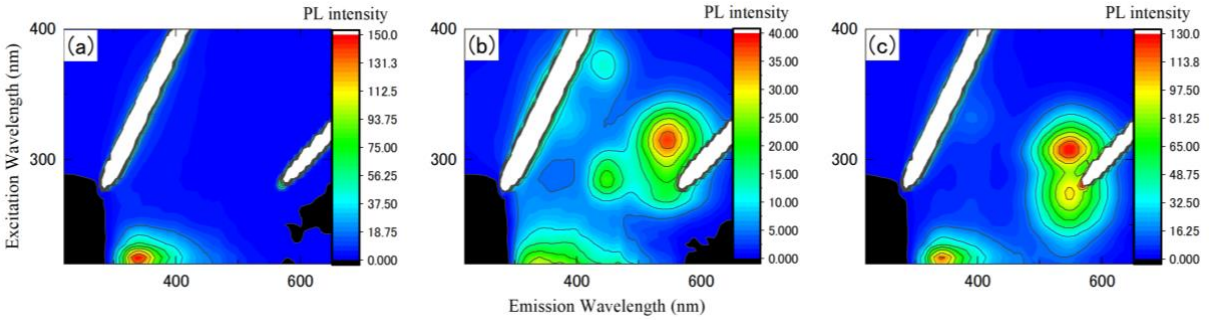


Fig. 1 Comparison of PL behavior with Ag number and sample heating

[1] H. Hoshino, Y. Sannnohe, Y. Suzuki, T. Azuhata, T. Miyanaga, K. Yaginuma, M. Itho, T. Shigeno, Y. Osawa, Y. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 77, No. 6, 2008, 064712-1 - 064712-7.
[2]北澤祐人 et.al. 第 71 回応用物理学会春季学術講演会

© 2024年 応用物理学会

Na-Y ゼオライトにおける PL の Ag 置換数依存性および Ag/Cu 共置換

Dependence of Na-Y zeolite PL on the number of Ag exchange and Ag/Cu co-exchange

弘前大院理工　○鳴海旬哉　北澤祐人　宮永崇史　鈴木裕史

Grad. Sch. of Sci. & Technol., Hirosaki Univ.

○Junya Narumi, Yuto Kitazawa, Takafumi Miyanaga, Yushi Suzuki

E-mail: uc@hirosaki-u.ac.jp

[諸言]Ag をゼオライトにドープした Ag 形ゼオライトは、加熱等の処理により強いフォトルミネッセンス(PL)を発現する[1]。この材料はレアアースを使用しないため広範な応用が期待されている。我々は様々な測定方法を用いて PL 発現機構の解明を試みてきた。以前の研究で、Ag 形ゼオライトの PL 発現には、Ag の最適個数が存在する可能性が示された[2]。また、Ag/Cu 形ゼオライトでは、PL の消光・減衰が確認され、これは Cu 共存による影響であると示唆された[3]。さらに、EXAFS 解析の結果から、Ag はゼオライト骨格の六角柱・六員環の中心付近に配位することや、Cu 水和物の立体障害により Ag がそれらに近づけないことが推定された[4]。以上の結果から、Ag 形ゼオライトの PL 発現には適切な Ag 配位サイトが存在すると予想した。本研究では、Ag・Cu 数をそれぞれ調整した Ag, Ag/Cu 形ゼオライトを作製し、PL・EPMA・XAFS 測定をおこなった。これらの結果から、PL 発現のための Ag の最適個数や、Ag・Cu 周辺の局所構造を明確にし、PL 発現の際の Ag 配位サイトを明らかにすることで、PL 機構の解明を試みた。

[実験方法]市販の Na-Y 型ゼオライト[東ソー株式会社製、合成ゼオライト]を脱イオン水で pH 7 付近になるまで洗浄した後、イオン交換を行った。イオン交換は、Ag 形ゼオライトの場合は硝酸銀水溶液、Ag/Cu 形ゼオライトの場合は硝酸銀・硫酸銅水溶液を混合した溶液を使用し、温度 25 ℃で 24 時間攪拌を行い、洗浄後大気中で充分に風乾させて作製した。PL 測定は、500 ℃で 3 時間加熱後、室温で分光蛍光光度計(F-2700 形 分光蛍光光度計 日立ハイテクサイエンス社製)を用いて行った。EPMA 測定は、エネルギー分散型 EPMA(EDS)で電子プローブマイクロアナライザ(JXA-8230 JEOL 製)を用いて定量分析を行った。

[結果]Fig.1 に Ag 数が(a) 1.25, (b) 1.98, (c) 3.96, (d) 45.2 個の Ag 形ゼオライトを 500 ℃で 3 時間加熱後に測定した 3D-PL スペクトルを示す。PL 強度は、Ag がほぼ完全置換されている(d)よりも、Ag 数が約 1 - 4 個程度である(a), (b), (c)の方が強いことが確認された。さらに、PL 強度が最も強いのは(b)であったことから、PL 発現の Ag の最適個数は約 2 個であることが明らかになった。Ag/Cu 形ゼオライトの PL や XAFS は現在測定中であるが、PL 挙動の変化や、Ag・Cu 周辺の局所構造を明らかにすることで、PL 発現の際の Ag 配位サイトを明らかにできると期待される。詳細は発表当日に報告する。

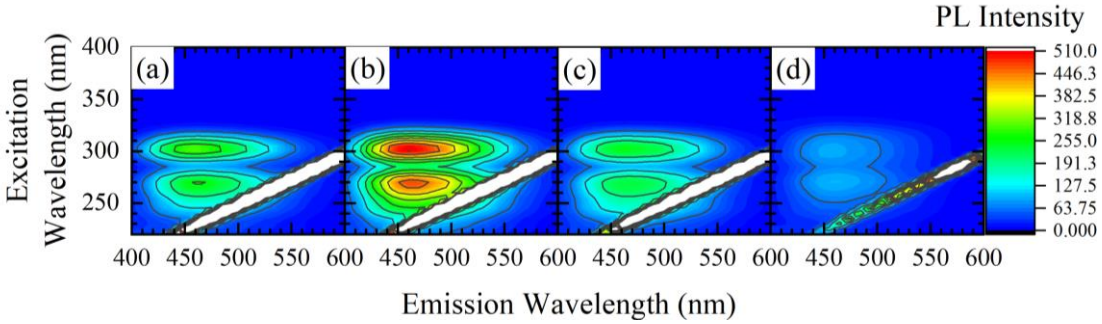


Fig.1 3D-PL spectra of Ag-type zeolites with Ag numbers of (a) 1.25, (b) 1.98, (c) 3.96, and (d) 45.2, measured after heating at 500 °C for 3 hours.

[1] H. Hoshino, Y. Sannnohe, Y. Suzuki, T. Azuhata, T. Miyanaga, K. Yaginuma, M. Itho, T. Shigeno, Y. Osawa, Y. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 77, No. 6, 2008, 064712-1 - 064712-7.
[2] 鳴海旬哉 et al. 第 85 回応用物理学会秋季学術講演会
[3] 鳴海旬哉 et al. 第 70 回応用物理学会春季学術講演会
[4] 鳴海旬哉 et al. 第 71 回応用物理学会春季学術講演会

© 2024年 応用物理学会

Zeolite-A における PL の Ag 置換数依存性

Dependence of photoluminescence of zeolite A on the number of silver loadings

弘前大院理工　°鈴木裕史，鳴海旬哉，佐藤大和，目黒晴輝，宮永崇史

Hirosaki Univ., °Yushi Suzuki, Junya Narumi, Yamato Sato, Haruki Meguro, Takafumi Miyanaga

E-mail: uc@hirosaki-u.ac.jp

[緒言] Agをゼオライトにドープしたag形ゼオライトは、加熱等の処理により強いフォトルミネッセンス(PL)を発現する[1]。これまでゼオライト内に形成されるAgクラスターに焦点を当て、X線吸収端微細構造測定(XAFS)や赤外吸収測定(IR)を用いてPL発現機構の解明を試みてきた。その結果、PLが観測される条件である大気共存下・室温においてはクラスターが崩壊していることを解明した[2, 3]。一方でPLは形成されるAgクラスターによるものであると主張する報告[4]もある。そこで、真空排気によりクラスターを形成させてそのPLを観測したところ、大気中でのPLがクラスターによるものではないことを明らかにした。[5] 今回は、Agが配位するPLサイト解明の足掛かりを得るため、置換するAg数を減らした際のPL挙動を明らかにすることを目的に研究を行った。あわせて、クラスター形成・崩壊過程とクラスターによるPL強度変化が一致しないことの考察も行う。

[実験方法] 市販のNa-A型ゼオライト[東ソー株式会社製、合成ゼオライト]を洗浄した後、イオン交換を行った。イオン交換は、硝酸銀水溶液の濃度を変化させ、Ag置換量の制御を行った。PL測定は、分光蛍光光度計(F-2700形 分光蛍光光度計 日立ハイテクサイエンス社製)およびマルチチャンネル分光器 Flame(slit 100 μm, Ocean Insight)を用いて行った。定量分析は、エネルギー分散型EPMA (JXA-8230 JEOL製)を用いて行った。

[結果] 最高置換数12個のゼオライトAに置換数を0.07個から11個まで変化させ、400℃ 3時間加熱後冷却して測定した3D-PLをFig. 1に示す。置換数11個である(d)のスペクトルがこれまで得られていたものである。置換数を1個未満に制御することによりこれまでとは全く異なるバンドが観測された。これらは(当然ながら)クラスターによるバンドとも大きく異なっており、全く新しいバンドである。この振る舞いはX型と類似している。一方、Ag置換数変化に対して波長が不変で強度のみが変化するY型とは全く異なる挙動である。クラスターによるPL強度変化も含め、詳しくは当日報告する。

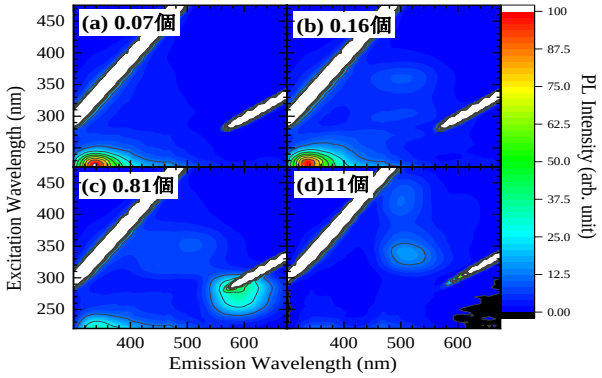


Fig. 1 **Ag-A ゼオライトの 3D-PL スペクトル**

ユニットセル当たりの Ag 数

(a) 0.07 個 (b) 0.16 個 (c) 0.81 個 (d) 11 個

[1] H. Hoshino, Y. Sannnohe, Y. Suzuki, T. Azuhata, T. Miyanaga, K. Yaginuma, M. Itho, T. Shigeno, Y. Osawa, Y. Kimura, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 77, No. 6, 2008, 064712-1 - 064712-7.
[2]: A. Nakamura, M. Narita, S. Narita, Y. Suzuki, T. Miyanaga, Journal of Physics: Conference Series 502 (2014), Apr. 2014, 012033-1 – 012033-4.
[3]: S. Narita, T. Miyanaga, Y. Suzuki, Adv. Appl. Phys., Vol. 4, 2016, no. 1, 13-22.
[4]: G.D. Cremer, E.C. Gonzalez, M.B.J. Roeffaers, B. Moens, J. Ollevier, M.V. der Auweraer, R. Schoonheydt, P.A. Jacobs, F.C. De Schryver, J. Hofkens, D.E.De Vos, B.F. Sels, T. Vosch, J. Am. Chem. Soc., 131 (8) (2009), 3049-3056.
[5]: 鈴木裕史 et. al., 84回応用物理学会秋季学術講演会

© 2024年 応用物理学会