

一般セッション(ポスター講演) | 9 応用物性：9 応用物性 (ポスター)

■ 2025年9月9日(火) 9:30 ~ 11:30 | 金P04 (体育館)

■ [9a-P04-1~33] 9 応用物性 (ポスター)

◆ 英語発表

[9a-P04-1] 【Speaker Absent】 Impact of Thermally-Induced Microstructural Evolution on the Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Strontium Cerate

○(D)Arpita Tripathi¹, Shail Upadhyay¹ (1.IIT (BHU) Varanasi)

[9a-P04-2] 高濃度同位体¹⁸O層を含む強誘電性NdドーブHfO₂薄膜の作製と評価

○(M1)吉田 聖陽^{1,2}、清水 荘雄²、高木 優香¹、坂口 勲² (1.東京理科大学、2.物質・材料研究機構)

[9a-P04-3] MPB組成Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃のドメイン構造と圧電特性における交流分極の周波数依存性

○安達 大晴¹、松尾 拓紀¹、野口 祐二¹、佐藤 幸生¹ (1.熊大半)

[9a-P04-4] T-Learnerを用いた応力誘起強誘電状態SrTiO₃におけるフレキシソ電気効果の因果量推定

○清家 一真¹、真中 浩貴¹、三浦 陽子² (1.鹿児島大学院理工、2.鈴鹿高専)

[9a-P04-5] 直接観測に基づく強弾性ドメイン壁のピニングと分極反転機構の解明

○(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.北大院理)

[9a-P04-6] 非破壊可逆電気コンタクトプローブとその利用

○吉武 道子¹ (1.NIMS)

[9a-P04-7] InPナノワイヤ太陽電池における吸収率の構造依存性シミュレーション

○崎山 祐弥¹、下村 和彦¹ (1.上智大理工)

◆ 英語発表

[9a-P04-8] The alignment of silver nanowires under the influence of surfactant

Yewon Han¹, Yeonho Kim¹, Oildoo Kim¹ (1.Konkuk University)

◆ 英語発表

[9a-P04-9] Positioning and Isolation of Al-Catalyzed Si Nanowire Formation Using Al Catalyst Nanoarrays Patterned by Nanoimprint Lithography

○Wipakorn Jevasuwan¹, Naoki Fukata¹ (1.NIMS)

◆ 英語発表

[9a-P04-10] SiC Formation on SiNW and Si Surface via Close Space Technique Carbonization

○Pengyu ZHANG^{1,2}, Wipakorn Jevasuwan¹, Naoki Fukata^{1,2} (1.NIMS, 2.Tsukuba Univ.)

◆ 英語発表

[9a-P04-11] The influence of size engineering for aligned-well vertical Si/Ge nanosheets array using SWIR photodetector

○(D)Guanghui WANG^{1,2}, Jevasuwan Wipakorn², Fukata Naoki^{1,2} (1.University of Tsukuba, 2.NIMS MANA)

[9a-P04-12] 三層構造Mnドーブ量子ドットにおける濃度消光の抑制と量子効率の向上

○大迫 優斗¹、西田 猛斗¹、岡本 潤哉¹、西村 悠陽¹、渋谷 昌弘¹、金 大貴¹ (1.阪公大工)

[9a-P04-13] レーザーアブレーションで作製したITOナノ粒子集合体を用いたプラズモニック屈折率センサ

○小川 弘隆^{1,2}、イスンヒョク¹、立間 徹¹ (1.東大生研、2.日本ペイント株式会社)

[9a-P04-14] Cuドーピングタングステン酸ナノ半導体の光機能発現機構解明

○山内 輝¹、渡辺 精一²、張 麗華² (1.北大工学院、2.工学研究院)

[9a-P04-15] 単一分子架橋系の有限温度効果の第一原理計算による研究

○古島 弥来¹、植本 光治¹、小野 倫也¹ (1.神戸大工)

[9a-P04-16] アナログ抵抗変化特性のシミュレーションモデルの改良

○湯浅 拓海¹、林 巧巳^{1,2}、西 佑介¹ (1.舞鶴高専、2.阪大工)

◆ 英語発表

[9a-P04-17] Thickness Dependent Bandgap Modulation in Ga-Doped In₂O₃ A First Principles Study

○(P)Chitra Pandey¹ (1.Institute of Industrial Science, The University of Tokyo)

[9a-P04-18] La,Nb共ドーピングSrTiO₃の熱電性能の評価

○(M2)三上 慶一郎¹ (1.北大院)

[9a-P04-19] 塩化銅ポリエチレングリコール溶液の加熱による微粒子生成

○田村 知仁¹、松下 祥子^{2,3}、生方 俊¹ (1.横国大院理工、2.Science Tokyo、3.(株) elleThermo)

[9a-P04-20] 分子ナノスケール熱電デバイスの作製と評価方法の構築

○古川 昂佑¹、松坂 美月¹、上田 拓海¹、上杉 良太²、小峰 啓史²、海住 英生^{1,3} (1.慶大理工、2.茨大工、3.慶大スピンセンター)

[9a-P04-21] MEMS技術を利用した薄膜熱特性測定技術の検討

○山田 義春¹、笥 芳治¹ (1.大阪技術研)

[9a-P04-22] pn型SWCNT/メッシュ膜を用いたウェアラブル性を有するTEGの作製

○中山 大翔¹、雨澤 拓也¹、高尻 雅之¹ (1.東海大院工)

[9a-P04-23] 湿式紡糸法で作製したN型CNT系の開発と熱電発電デバイスへの応用

○内田 圭祐¹、高尻 雅之¹ (1.東海大院工)

[9a-P04-24] 液相分離構造を有する三次電池の性能評価

○縄野 稜¹、柴田 恭幸¹、石澤 朋哉¹、長井 一郎¹、大貫 等¹ (1.東京海洋大)

[9a-P04-25] Si半導体増感型電池における光・熱励起依存性

○西井 大雅¹、松下 祥子^{1,2} (1.東京科学大院、2.株式会社elleThermo)

[9a-P04-26] 正孔電荷分離層による半導体増感型熱利用発電の高効率化の試み-CuO@Fe₂O₃ナノチューブ応用

○(DC)孫 曉艶¹、松下 祥子^{1,2} (1.東京科学大学、2.(株) elleThermo)

[9a-P04-27] PVDF-HFP固体電解質を用いたGe増感型熱利用電池

○尾崎 有紀¹、松下 祥子^{1,2} (1.Science Tokyo 物質、2.(株) elleThermo)

[9a-P04-28] Ge増感型熱利用発電におけるPEG1540系電解質内のイオン拡散と発電挙動

○中村 祐太¹、松下 祥子^{1,2} (1.東京科学大学、2.(株)elleThermo)

[9a-P04-29] Ag₂S増感型熱利用電池における光・熱照射の影響

○(M1)須永 健斗¹、松下 祥子^{1,2} (1.東京科学大学院、2.株式会社elleThermo)

◆ 英語発表

[9a-P04-30] Synthesis of P(EGMEA3-g-ENR1) by UV-photopolymerization and investigation of the effect of different photoinitiator concentrations

○(D)Yanrong Bai^{1,2}, Kailing Chai², Mutsuhiro Shima¹, Keisuke Yamada¹, Tian Khoon Lee² (1.Gifu Univ., 2.UKM)

[9a-P04-31] リチウム過剰系層状酸化物正極の遷移金属元素が果たす機能と電池特性

○廣井 慧¹、尾原 幸治¹、濱本 楽²、中塚 海斗²、乙倉 悠人²、大石 昌嗣² (1.島根大材エネ、2.徳島大工)

[9a-P04-32] 元素置換によるZrTe₅のLifshitz 転移温度の制御

○(M1)中川 航成¹、柳澤 亮人¹、宮川 宣明¹ (1.東理大先進工)

[9a-P04-33] ZnO多層逆オパール構造の作製と光特性評価

○野本 将太¹、伊藤 健¹、新宮原 正三¹、清水 智弘¹ (1.関大シス理)

Impact of Thermally-Induced Microstructural Evolution on the Mechanical, Thermal, and Electrical Properties of Strontium Cerate

Arpita Tripathi¹, Shail Upadhyay^{1*}

¹ Advanced Materials Laboratory, Indian Institute of Technology (BHU), Varanasi, India-221005

E-mail: supadhyay.app@itbhu.ac.in

Abstract: Perovskite oxide SrCeO_3 has been emerged as a versatile material due to multifunctional properties. Its application for practical devices requires in-depth understanding of the role of grains, grain boundaries, and porosity on the properties. In this study, SrCeO_3 was synthesized via the conventional solid-state reaction route. To study the effect of grain growth and elimination of porosity on the properties, pellets of the synthesized powder were sintered at different temperatures (1300-1600 °C). The mono-phasic formation was confirmed through X-ray diffraction (XRD) analysis and structural parameters determination by Rietveld refinement. Scanning electron microscopy was used to study changes in the microstructure. The optical band gap was estimated using UV-Visible spectroscopy in reflectance mode. To measure the hardness of the samples, Vicker microindenter was used. Hardness and grain size follow the Hall–Petch equation. Oliver and Pharr's method was employed to measure the elastic modulus of the samples. Phase and thermal stability of samples were confirmed by recording XRD and TG/DSC regularly at an interval of 10 days. The dielectric and electrical properties of the sintered pellets were measured across a wide frequency range (100 Hz - 2 MHz) and temperature range (RT - 600 °C). Conduction in the sample above room temperature is governed by doubly ionized oxygen vacancies. This study further helps in application of strontium cerate as TBC materials.

高濃度同位体 ^{18}O 層を含む強誘電性 Nd ドープ HfO_2 薄膜の作製と評価

Preparation and characterization of Nd doped ferroelectric HfO_2 thin films

with ^{18}O enriched layer

東京理科大学¹, 物質・材料研究機構²

○(M1) 吉田 聖陽^{1,2}, 清水 荘雄², 高木 優香¹, 坂口 勲²

Tokyo Univ. of Sci.¹, National Institute for Materials Science²

°Seiyo Yoshida¹, Takao Shimizu², Yuka Takagi¹, Isao Sakaguchi²

E-mail: SHIMIZU.Takao@nims.go.jp

2011 年に HfO_2 基薄膜において強誘電性が発現することが報告され、大きな注目を集めている^[1]。 HfO_2 は従来の強誘電材料と比べて 10 nm 以下の極薄膜でも強誘電性を示すことに加えて、半導体プロセスとの親和性が高いため、次世代強誘電体メモリ材料として期待されている。 HfO_2 基材料の強誘電相は、準安定相である直方晶相であると考えられているが、この相を出現させるためには、ドーパント元素の導入、熱処理条件の最適化、酸素空孔の制御が重要であると考えられている。特に酸素空孔と結晶相の変化、つまり強誘電性の発現についてはその電界による再分配を含めて大いに注目を集めているが、直接的な実験例は少ない。そこで本研究では、Nd をドープした HfO_2 薄膜に対して、酸素移動のマーカーとなる ^{18}O を高濃度を含む層を挿入した積層膜の作製と、その膜の特性評価を行った。

薄膜作製は、パルスレーザー堆積法によって Pt/Ti/SiO₂/Si 基板に行った。成膜は非加熱の室温で成膜を行い、500°C で熱処理することによって結晶化を行った。ターゲットとして、Nd5% および 7% ドープした HfO_2 セラミックスターゲットを用いた。 ^{18}O を高濃度を含む層は、 ^{18}O 中にて 1000°C で熱処理したターゲットを用いた成膜によって作製した。

第一段階として、Nd 濃度の最適化をターゲットに含まれる Nd の量を変化させることによって行った。Nd 濃度を 5% と 7% のターゲット製膜した結果、7% で強誘電性が増大することが確認された。次に、Nd7% ドープの ^{18}O - HfO_2 と ^{16}O - HfO_2 の積層膜の作製を行った。図 1 に積層膜における P - E ヒステリシスの測定結果を示す。この結果、通常の手法によって作製した膜と同等の強誘電性が積層膜でも確認することができた。

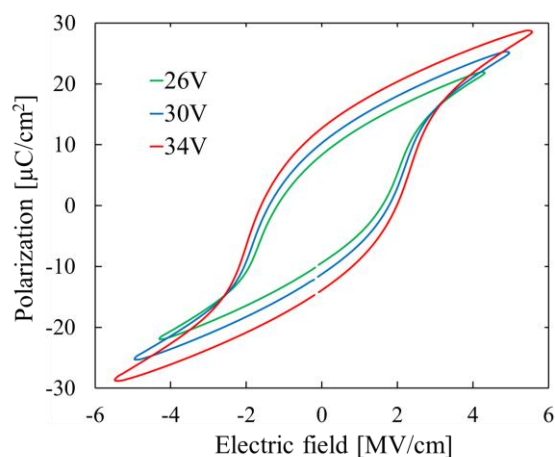


Figure 1. P - E hysteresis curves for HfO_2 -based stacked film under various fields.

[1] Börscke, et al., Appl. Phys. Lett. 99, 102903 (2011).

MPB 組成 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ のドメイン構造と圧電特性における 交流分極の周波数依存性

Frequency dependence of domain structure and piezoelectric performance in AC-poled morphotropic phase boundary $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$

熊大半¹, [○](M1)安達大晴¹, 松尾拓紀¹, 野口祐二¹, 佐藤幸生¹

Kumamoto Univ.¹, [○]Taisei Adachi¹, Hiroki Matsuo¹, Yuji Noguchi¹, and Yukio Sato¹

E-mail: sato-yukio@kumamoto-u.ac.jp

【緒言】強誘電体はセンサーや画像診断用トランスデューサーなどの種々の圧電デバイスに広く利用されている。その中でもモルフォトロピック相境界(MPB)組成の $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{--PbTiO}_3$ (PMN-PT) は 1000 を優に超える非常に高い圧電係数 (d_{33}) を示す[1]ため、精密機器や医療機器において小型化と高性能化を実現する材料として重宝されている。圧電体を使用する際には、抗電界の数倍の電圧を印加し、電気分極が揃った領域であるドメインを単一化する分極処理が施される。従来、分極処理は直流電圧で行われてきた(直流分極(DCP))が、近年、交流電圧で行う「交流分極(ACP)」の方がより短時間で高い圧電・誘電特性をもたらすことが報告された[2]。しかしながら、ACP による圧電・誘電特性向上のメカニズムに関して統一した結論は出ていない。そこで本研究では PMN-PT において ACP 時における交流電圧の周波数が圧電・誘電特性やドメインの構造に与える影響を調べることを目的とした。

【実験方法】PMN-PT 単結晶に電極形成後、プログラマブル電源を用いて 12 kV/cm (peak-to-peak)の交流電圧を印加し、ACP を施した。サイクル数は 90 で固定し、周波数は 1, 20, 50, 150, 450 Hz とした。また、一部の試料については 8.49 kV/cm の直流電界を印加して DCP も施した。ACP、DCP、未分極試料に対して、 d_{33} メーターを用いた d_{33} の測定、インピーダンスアナライザによる静電容量、誘電損失、インピーダンス、位相の測定を行った。また、測定された静電容量と試料厚さおよび電極面積から比誘電率(ϵ_r)を算出した。未分極試料と 50Hz で ACP を施した試料について、集束イオンビーム法(FIB)で薄片試料を作製し、透過型電子顕微鏡法(TEM)による暗視野像の観察を行った。加えて、自作した特殊形状のチップに FIB 加工した薄片試料を接着し、専用の試料ホルダーを用いて、電圧印加その場 TEM 観察も行った。

【結果および考察】ACP で d_{33} および ϵ_r は向上し、交流電圧の周波数が高いほど高い傾向であった。周波数 20Hz 以上の ACP では、 d_{33} および ϵ_r がいずれも DCP の場合より高くなり(Fig. 1)、一例として、450 Hz の ACP で、 d_{33} は 1890 ± 105 (pC/N)、 ϵ_r は 6946 と、DCP による値の $d_{33} = 1305$ (pC/N)、 $\epsilon_r = 4773$ より高かった。TEM 観察から、ACP 試料においては未分極試料と比べてマイクロドメインバンドのサイズが小さい傾向にあった(Fig. 2(a)および(b))。加えて、電圧印加その場 TEM 観察では、0.1 Hz の交流電圧を印加してもドメインがあまり応答しなかったが、これは 20 Hz の交流電圧の印加でドメインが大きく応答するという先行研究[3]の結果とは異なる。これらの結果をまとめると、ACP における周波数はドメインの応答に大きく影響を与え、ひいては、 d_{33} および ϵ_r を大きく左右する因子であることが強く示唆された。

【参考文献】

[1] J. Kuwata *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 21, p. 1298, Sep. 1982.

[2] Y. Yamashita *et al.*, US patent, US20150372219A1, Dec. 2015.

[3] Y. Sato, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 125, p. 242906, Dec. 2024.

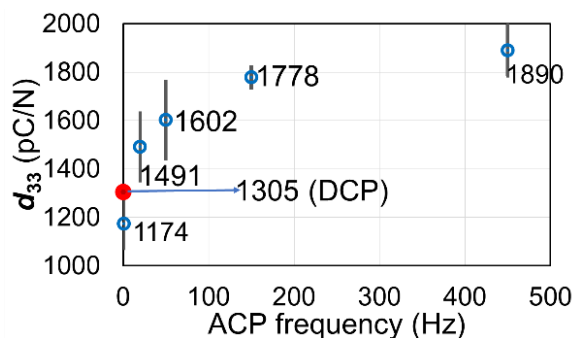


Fig. 1 Dependence of d_{33} on AC-poling frequency in PMN-PT single crystal

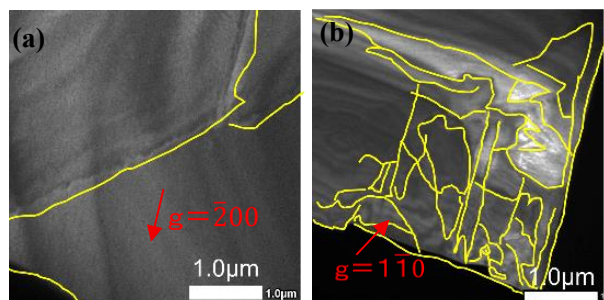


Fig. 2 Dark-field TEM image of PMN-PT single crystal (a) without poling and (b) AC-poled at 50Hz by 12 kV/cm (peak-to-peak). Yellow lines indicate domain walls.

T-Learner を用いた応力誘起強誘電状態 SrTiO_3 におけるフレキシソ電気効果の因果量推定

鹿児島大院理工^A, 鈴鹿高専^B
清家 一真^A, 真中 浩貴^A, 三浦 陽子^B

Identification of flexoelectric effects in the stress-induced ferroelectric state SrTiO_3 using causal inference in statistics.

Kagoshima Univ.^A and NIT, Suzuka Col.^B
Kazuma Seike^A, Hirotaka Manaka^A, Yoko Miura^B

これまで本グループでは SrTiO_3 で出現する応力誘起強誘電転移機構を明らかにするため、複屈折イメージング測定を行ってきた。本物質に[001]方向から外力を加えると応力が不均一に発生するため、強誘電転移温度(T_F)も不均一に広がっていることを報告してきた[1]。他の多くの研究より、応力誘起強誘電領域では発生した応力や歪による圧電効果による分極だけでなく、ひずみ勾配によるフレキシソ電気効果に分極が重畳すると考えられているが、それらの寄与は分離できていなかった。

本グループでは複屈量の空間分布から応力や歪の大きさだけでなく、それらが集中している領域が特定できることに注目し、機械学習の一つである統計的因果推論を用いて、圧電効果とフレキシソ電気効果の寄与を分離することを試みている[1]。前回の学会では、14.1 K、40.0 K、90.0 K、130.1 K の4つの温度で取得した複屈折量と T_F との関係について、構造方程式モデリング(SEM)と有向非巡回グラフ(DAG)を用いて、相関関係と因果関係について議論した。さらに40.0 Kと14.1 Kにおける位相差を用いた Two-model learner (T-Learner)の解析結果も報告した。この解析では、すでに報告されている K-shape 法を用いたクラスタリングの結果を利用し、クラスタ E1 と E2 では応力が集中する処置群、クラスタ E3 と E4 では応力が均一である未処置群とした。その結果、処置群と未処置群との間で T_F の差が 1.83 K [1.63 K, 2.04 K]であり、そのうち圧電効果の寄与が 0.36 K [0.18 K, 0.54 K]、フレキシソ電気効果の寄与が 1.49 K [1.23 K, 1.75 K]と結論付けた。この議論では、処置群と未処置群とのクラスタ分けによって推定結果が変わる課題があった。最近、偏光顕微鏡では隣接する画素間で偏光が重なり合うため、その寄与を考慮したクラスタリングに成功した。そこで本研究では、新たなクラスタリング結果を基にして、再度、同じ因果推論を行い、クラスタ分けの違いによって、推定値がどのように変化するかを評価した。下図には5×5画素分の偏光情報を畳み込んでクラスタリングを行った結果を基にした、T-Learner の結果を示す。この結果より、処置群と未処置群の間で T_F の差が 1.99 K [1.87 K, 2.11 K]であり、そのうち圧電効果による上昇分が 0.83 K [0.80 K, 0.85 K]、フレキシソ電気効果の上昇分は 1.16 K [1.02 K, 1.31 K]となった。新たなクラスタリング結果では、 T_F が高い領域だけより選別する傾向があったために 2 群間の差は大きくなったが、フレキシソ電気効果の影響は相対的に減少した。これは T-Learner を用いた反実仮定の弱点であるため、X-Learner での解析も今後、検討が必要である。

[1] K. Toyoda 他: Sci. Technol. Adv. Mater Meth. **3**, 2278322 (2023),
H. Manaka 他: *ibid.* **4**, 2342234 (2024),
K. Seike 他: *ibid.* **5**, 2503698 (2025).

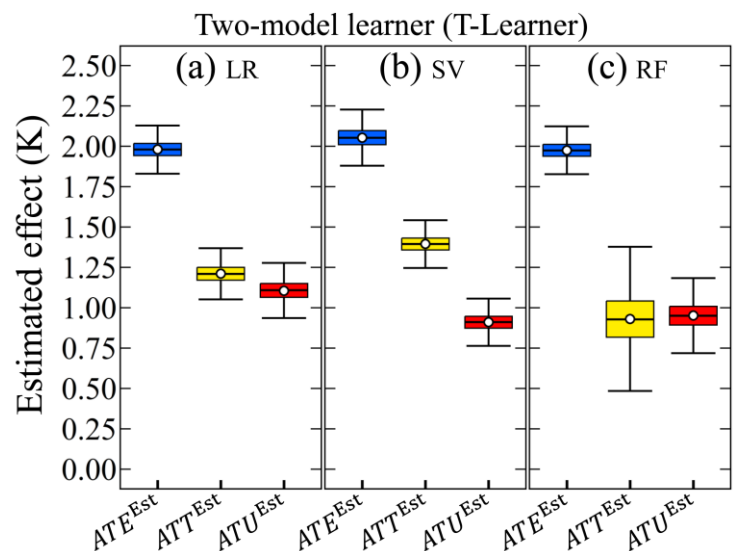


Figure. Box-and-whisker plots of effect sizes using T-Learner with (a) linear regression (LR), (b) support vector machine (SV), (c) random forest (RF).

直接観測に基づく強弾性ドメイン壁のピンニングと分極反転機構の解明

Mechanism for Pinning of Ferroelastic Domain Walls and Polarization Switching

Revealed by Direct Observation

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. Tokyo¹, Hokkaido Univ.², [○]Itsuki Miyamoto¹, Satoru Inoue¹, Jun Harada², Tatsuo Hasegawa¹

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

強誘電体におけるドメイン壁の電場応答は、分極反転や誘電・圧電等の諸特性に大きく影響する[1]。特に強弾性ドメイン壁の実際の運動を観測することは重要な課題であるものの、従来の材料では密度の高く変位の小さいことなどから困難であった。我々はこれまで、分子配向秩序による多軸分極を示す柔粘性/強誘電性分子結晶[AH][ReO₄] (図 a) に注目し、偏光顕微鏡像の電場変調[2]により強弾性ドメイン壁の変位を直接観測できることを報告してきた[3]。今回、ドメイン壁の電場応答を系統的に解析し、これに基づきピンニングや分極反転の機構を調べたので報告する。

電場反転から撮像までの遅延時間 t_d を掃引し 71°ドメイン壁の変位 Δx_0 を時間分解した結果、ドメイン壁に作用する電場の駆動力とピンニングの復元力が平衡する位置に達した後、連続的なクリープ運動を示す様子が観測された (図 b)。平衡位置の電場依存性を詳細に調べると、2 段階のピンニング (I から II)、分極反転 (III)、ドメイン壁間反発 (IV) という 4 段階からなることが分かった (図 c)。これはドメイン壁位置に対する復元力の分布に対応しており、電氣的・機械的ピンニングの特徴的なスケールを示唆している。これらは広範囲で観察可能なため、数十個のドメイン壁に対して同様の解析を行い統計的に調べることができる。さらに大きな電場下では、ドメイン壁の履歴的運動と対消滅が観察された (図 d 挿入図)。以上は分極反転ヒステリシス (図 d) の本質的な機構であり、強誘電体のドメイン応答に関する重要な知見を与えることが期待される。

[1] A. K. Tagantsev *et al.*, *Domains in Ferroic Crystals and Thin Films* (Springer New York, 2010). [2] Y. Uemura *et al.*, *Phys. Rev. Appl.* **14**, 024060 (2020). [3] 宮本等, 第 72 回応用物理学会春季学術講演会, 16p-K307-16.

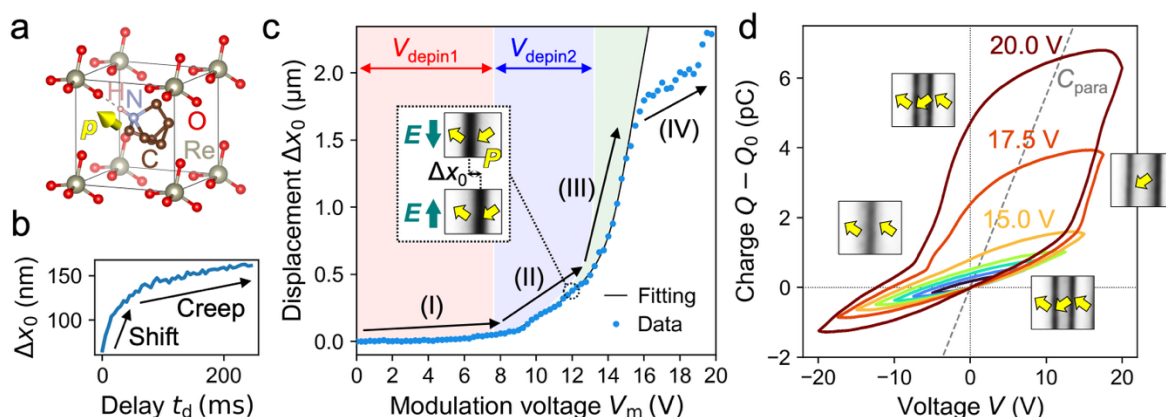


Fig. (a) Crystal and molecular structure of [AH][ReO₄]. The rhombohedral lattice permits the electric dipole $\mathbf{p}$ in $\langle 111 \rangle_{\text{pseudocubic}}$ directions. (b) Dependence of the domain-wall displacement on the delay time. (c) Dependence on the modulation voltage. The fitting curve represents the distribution of pinning force. The inset shows polarized light micrographs of the 71° domain wall under ± 12 V. (d) P-E hysteresis loops measured by a virtual ground circuit with various voltage amplitude and the corresponding micrographs. The yellow arrows are the polarization direction of each domain.

非破壊可逆電気コンタクトプローブとその利用

Non-Destructive Soft Electric Contact Probe: Principles and Applications

物材機構¹, °吉武 道子¹

NIMS¹, °Michiko Yoshitake¹

E-mail: yoshitake.michiko@nims.go.jp

AFM において非破壊測定とみなされる弾性変形領域の圧力を, AFM のような精密な制御無しに目視で調整できるプローブを開発・特許化し[1,2], 市販プローバーで通常の針状探針と交換して脱着可能な標準サイズ (Fig. 1 に外観写真) についてはすでに市販されている[3]。また, 試料への押し付け圧の制御方法も確立している[4]。このソフトプローブを用いると, 脆い材料を破壊せずに電気特性測定や電圧印加を行うことができ, 蒸着により電極形成すると蒸着金属が試料内部に潜り込んでしまう SAM 膜やポーラスな試料でも電極金属が試料内部に潜り込む心配はない。

本プローブを用いると, 4nm 厚の金属膜やグラフェンなどを破壊せずに電気接触が取れる[1]ほか, 冷却ポンプなどの振動や温度変化による収縮に対しても安定した電気接触が取れる (QST: 境先生) [5], 電流が漏れる粒界と接触せずに ReRAN スイッチング特性が測定できる (東京理科大: 木下先生) [6], MOF のような脆い試料の電気伝導率の温度特性が測定できる ((東京理科大: 木下先生) [7], 酸化物誘電体において Au スパッタ蒸着電極よりも電気接触が良好と思われる特性測定ができる (熊本大: 松尾先生[8], Fig. 2 参照) などの利点がある。当日はサンプル展示も行う予定である。

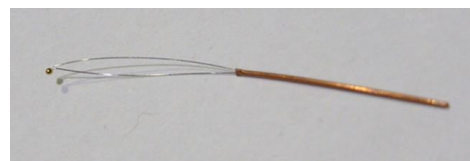


Fig. 1 Appearance of standard soft probe.

[1] e-J. Surf. Sci. Nanotech. Vol. 13 (2015) 307-311.

[2] 吉武道子、柳生進二郎、知京豊裕、特許第 6408257 号

[3] 合同会社 KIK :

<https://www.kik-llc.jp/>

[4] 2021 年第 82 回応用物理学会秋季学術講演会, 12a-N203-10

[5] 2022 年第 69 回応用物理学会春季学術講演会, 22p-P03-22

[6] 2016 年 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 15p-P3-15

[7] PSA-19 (2019), P-04

[8] private communications (2024)

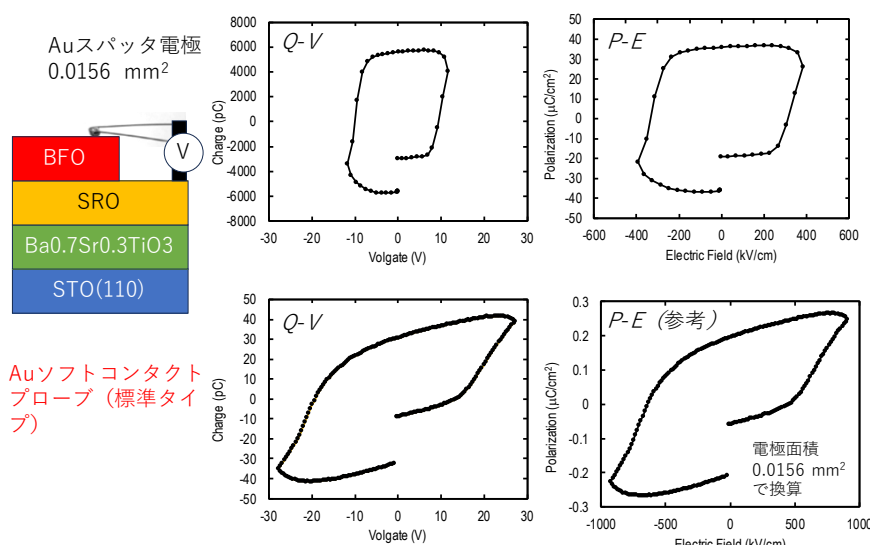


Fig. 2 Comparison of measured Q-V, P-E curves of BFO films using Au film and soft probe as a contact probe.

InP ナノワイヤ太陽電池における吸収率の構造依存性シミュレーション **Simulation of Structure Dependence of Absorption in InP Nanowire Solar Cells** 上智大学大学院 理工学専攻, 崎山祐弥, 下村和彦 Sophia University, Yuya Sakiyama, Kazuhiko Shimomura E-mail: kshimom@sophia.ac.jp

はじめに

近年の脱炭素社会に向けた代替エネルギーの開発において、われわれは人工業による光-水素エネルギー変換素子の実現に向けた研究を行っている。この素子に用いる太陽電池の変換効率を向上させる方法の一つとして、ナノワイヤ構造の導入が挙げられる。ナノワイヤ構造の導入により多重反射が可能であるため、従来のプレーナー構造と比べ光吸収率の向上が期待できる。本研究では、ナノワイヤサイズによる多重反射シミュレーションを行い、吸収率のプレーナー構造との比較検討を行った。

計算方法

Fig.1は、本研究でのシミュレーションモデルである。 n 等分した光を仮定し、各光線に光線近似を用いて反射回数を算出した。その後、300-1000nm の範囲において、InP の屈折率および吸収係数の波長依存性から、フレネルの公式およびランベルト・ベールの法則を用いて、太陽光スペクトルの光量に対する吸収量の比率を計算した。ここでの計算は、ナノワイヤ径、ナノワイヤ間隔、ナノワイヤ高さの値を変えて行っている。また、光線の入射角はAM1.5の条件下である42度で行っている。

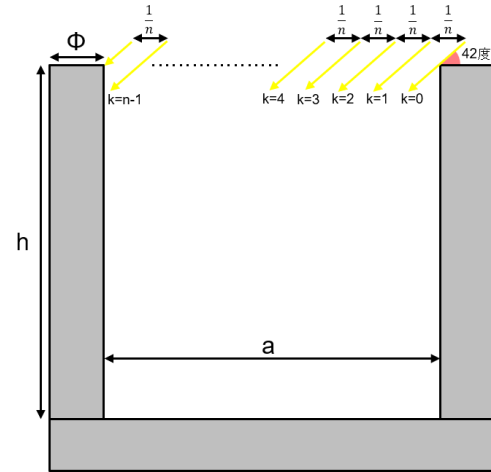


Fig.1 シミュレーションモデル

計算結果

Fig.2は、 $n=1000$ においてナノワイヤ高さを1500nmに固定し、ナノワイヤ径およびナノワイヤ間隔を200-1000nmの範囲で変化させた際の光吸収率である。この結果から、ナノワイヤ径、ナノワイヤ間隔がともに600nmの時に最高吸収率である74.4%が得られたことがわかる。また、Fig.3は、ナノワイヤ径600nm、ナノワイヤ間隔600nmにおいてナノワイヤ高さを500-3000nmの範囲で変化させた際の光吸収率である。この図から、今回のモデルでの光吸収率は約77%に漸近しており、 $h>2000\text{nm}$ で75%以上の光吸収率が得られた。プレーナー構造と比較しても、光吸収率が向上していることがわかる。以上の結果から、本研究のモデルでの最適なナノワイヤサイズは、 $a=600\text{nm}$ 、 $\Phi=600\text{nm}$ 、 $h>2000\text{nm}$ であると言える。ここで、吸収されていない23%の内、約17%はナノワイヤ上面による反射であることが計算により確認できたため、反射防止剤の導入によりさらなる光吸収率の向上が見込める。

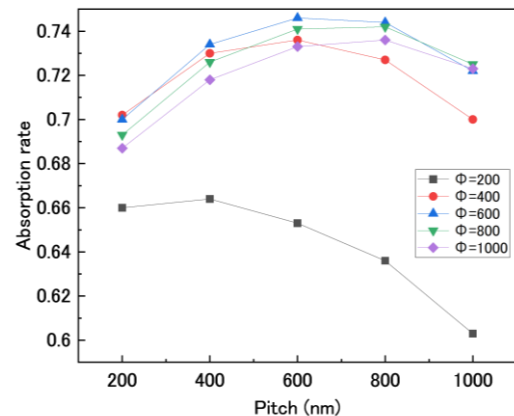


Fig.2 ナノワイヤ径および間隔に対する光吸収率の変化

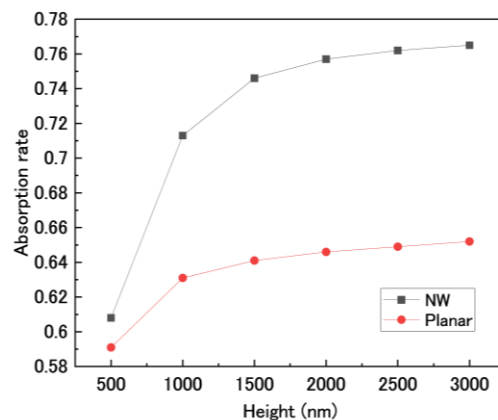


Fig.3 ナノワイヤ高さに対する光吸収率の変化

参考文献

- [1] L. Hu and G. Chen, Nano Lett. 7, 3249 (2007).
- [2] J. Wallentin et al., Science 339 (2013) 1057-1060.

The alignment of silver nanowires under the influence of surfactant

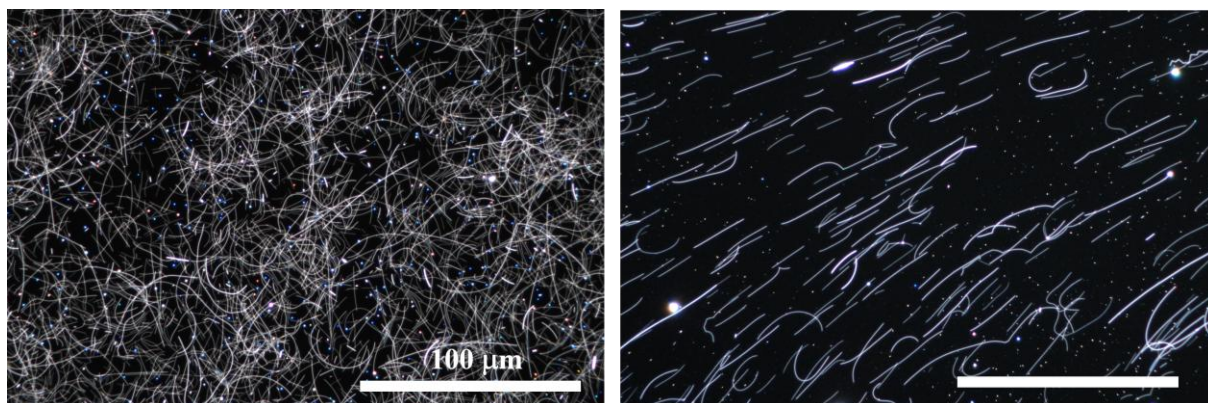
Konkuk Univ.¹, Yewon Han¹, Yeonho Kim¹, °Ildoo Kim¹

E-mail: ildookim@kku.ac.kr

Silver nanowires are conventional material to make a thin sheet of conducting layer. There are many ways to process the nanowires, but the coat-and-dry method is perhaps the most common technique. However, the evaporation of complex fluid usually accompanies the emergence of strong internal flow effect, which sometimes changes the deposition pattern.

In this study, we report the spontaneous patterning of silver nanowires when a small amount of surfactant is added to the solution of silver nanowires. Using nanowires of diameter 200 nm and length 2000 nm, we make aquatic solution and added sodium dodecyl sulfate. We simply coat a glass substrate with the solution, and we let it dry by heating the substrate at 150 degree Celcius for 15 minutes. Our visual inspection shows that the pattern of nanowires after the solution is fully evaporated is influenced by the concentration of sodium dodecyl sulfate. When the surfactant concentration is below a certain value, nanowires form a random and isotropic pattern. However, when the concentration is above the certain value, nanowires starts to align in a single direction.

This work is supported by National Research Foundation of Korea (NRF) grant, funded by the Ministry of Science, ICT and Future Planning (No. 2021R1C1C1010158).



Positioning and Isolation of Al-Catalyzed Si Nanowire Formation Using Al Catalyst Nanoarrays Patterned by Nanoimprint Lithography

MANA, NIMS, ◯Wipakorn Jevasuwan, and Naoki Fukata

E-mail: JEVASUWAN.Wipakorn@nims.go.jp, FUKATA.Naoki@nims.go.jp

One-dimensional nanowires (NWs) have garnered significant attention for their potential in high-efficiency solar cells and high electron mobility transistors (HEMTs) due to their exceptional electrical, optical, and mechanical properties. In our previous reports [1-2], vapor-liquid-solid (VLS) growth using aluminum (Al) as a catalyst was proposed to synthesize single-crystalline silicon (Si) NWs, effectively addressing the issue of metal catalyst contamination. SiNW-based solar cells with efficiencies of up to 9% were successfully demonstrated. Additionally, the tuning of hole gas accumulation in the intrinsic germanium (i-Ge) shell region of unintentionally Al-doped p-Si/i-Ge core-shell nanowires (NWs), achieved through various core-multishell NW structure designs, has demonstrated promising progress toward vertical HEMT applications. However, for advanced device fabrications, the precise positioning and isolation of SiNW structures are essential for manufacturing. Therefore, in this study, we aim to tackle the challenge of achieving Al catalyst array nanopatterning with controllable size, position, and shape using nanoimprint lithography processes to facilitate the growth of SiNWs.

All samples were prepared using n-Si (111) substrates. A 50-nm-thick Al film was deposited via sputtering for both patterned and non-patterned catalyst samples. The formation of SiNWs was carried out with a growth time of 10 minutes, using a SiH_4 gas flow rate of 20 sccm at 700 °C [1-2]. For nanopattern creation, UV-imprint lithography was employed with a quartz mold featuring a 200-nm-diameter and a 500-nm-pitch circular pattern [3-4]. Then, lift-off processes were performed to reveal the Al catalyst nanoarrays after the Al film deposition, as illustrated in Fig. 1(a).

Figures 1(b) and 1(c) present a comparison between the as-sputtered Al catalyst and the Al catalyst nanoarrays. The as-sputtered Al catalyst exhibits scattered nanohillocked structures. In contrast, the nanoimprint process successfully

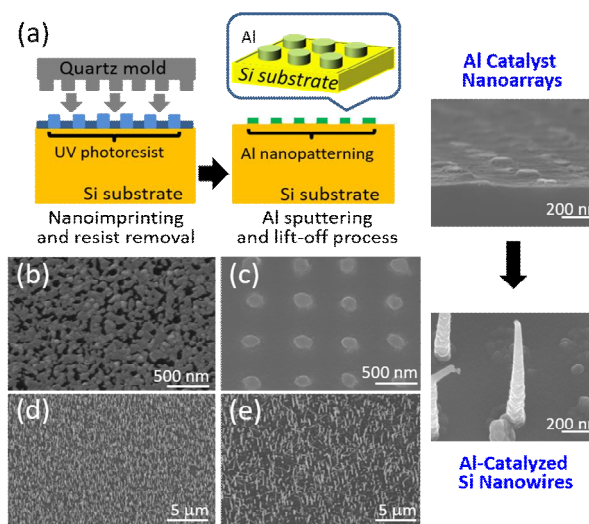


Fig. 1 (a) Schematics of Al catalyst nanopatterning by nanoimprint processes, and SEM images of (b) as-sputtered Al catalyst, (c) Al catalyst nanoarrays patterned through the nanoimprint process, (d) SiNWs formed by Al catalysts without patterning, and (e) SiNWs formed by Al catalyst nanoarrays.

facilitated the positioning and isolation of the Al catalyst, resulting in 50-nm-thick circular patterns that closely match the dimensions of the quartz mold design. The formation of SiNWs using these patterned Al catalysts demonstrated improved control over position and isolation, as shown in Figs. 1(d) and 1(e). Although location control was successful, the SiNW vertically misaligned orientation and their rough surface remain, indicating a need for further optimization of the catalyst or growth conditions. The adjustment of Al catalyst thickness and growth temperature is currently under investigation. Additional results, characterizations, and their Si/Ge core-shell structures for HEMT applications will be presented at the conference.

References:

- [1] W. Jevasuwan, *et al.*, *Nanoscale* 13 (2021) 6798-6808.
- [2] W. Jevasuwan, *et al.*, *ACS Appl. Energy Mater.* 6 (2023) 7169-7179.
- [3] W. Jevasuwan, *et al.*, *JJAP.* 56 [4S] (2017) 04CP01.
- [4] W. Jevasuwan, *et al.*, *JJAP.* 56 [8] (2017) 085201.

SiC Formation on SiNW and Si Surface via Close Space Technique Carbonization

Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), NIMS¹, Univ. of Tsukuba²

°Pengyu Zhang^{1,2}, Wipakorn Jevasuwan¹, Naoki Fukata^{1,2}

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

Introduction

Silicon carbide (SiC) has emerged as a promising wide-bandgap semiconductor for next-generation power and high-frequency electronics, owing to its large bandgap (3.26 eV for 4H-SiC), high thermal conductivity ($3.7 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), excellent chemical stability, and high breakdown field strength. However, the heteroepitaxial growth of high-quality, continuous SiC thin films on silicon (Si) substrates remains a critical challenge. Under low-pressure conditions, rapid gas-phase reactions between CH_4 , Si, and residual oxygen at elevated temperatures complicate process control, while Ar carrier gas can promote unwanted Si transport. To overcome these limitations, we introduce a modified close space technique (CST) that confines CH_4/Ar flow between two boundary layers, suppressing undesired gas-phase reactions [1].

Experimental section

Silicon (Si) with a carbon (C) layer formed by carbonization at 1000°C , along with Si nanowire (NW) samples of uniform height (600 nm) fabricated via electron beam lithography and Bosch etching, were initially subjected to CST carburization at 1200°C (Fig. 1) for 1, 15, and 30 minutes, as shown in Fig. 2. Subsequently, SiNWs with different heights ranging from 600 nm to 2400 nm were carburized under the same CST conditions at 1200°C for 15 minutes (Fig. 3). These experiments, involving variations in carbonization duration and the spatial gap between the carbonized Si layer and the SiNW or Si surface, were carefully monitored to enable the effective formation of a SiC layer.

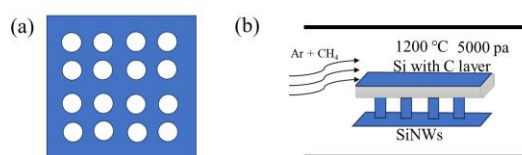


Figure 1. (a) Top-view schematic of the SiNW substrate. (b) Schematic illustration of the sample placement during the carburization process.

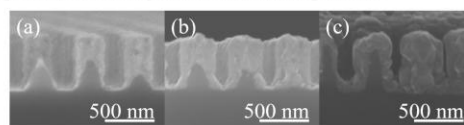


Figure 2. Cross-sectional SEM images of SiC/SiNW samples after annealing at 1200°C for (a) 1 min, (b) 15 min, and (c) 30 min, respectively.

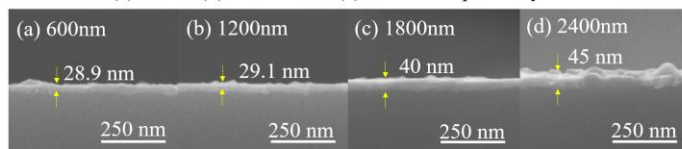


Figure 3. (a-d) Cross-sectional SEM images of SiC/Si surfaces formed by different inter-wafer gap, showing the corresponding SiC layer thickness after carburization.

Results and discussion

Under the CST method, the growth rate of SiC on SiNWs and Si surfaces was significantly reduced with shorter carburization durations and smaller inter-wafer gaps, as shown in Figs. 2 and 3. A growth rate of approximately 1.33 nm/min was observed for SiC on SiNW surfaces. Notably, Si surfaces without elevated NW support structures, corresponding to an approximate $1 \mu\text{m}$ height difference, exhibited a measurable increase in SiC thickness. This increase, approximately 10 nm of additional SiC per micron of height, suggests a strong correlation between vertical confinement and localized growth enhancement. The internal geometry and spacing between facing wafers play a critical role in shaping the local reaction environment by suppressing gas-phase diffusion and promoting vapor-solid or solid-solid interactions. The confined configuration retains reactive species near the substrate surface, thereby minimizing undesired side reactions. Conversely, increasing the inter-wafer spacing reduces the confinement effect, potentially disturbing local concentration gradients and altering surface reaction kinetics. This phenomenon will be the focus of future optimization efforts aimed at further elucidating the spatially confined reaction dynamics governing CST-based SiC formation.

Reference

1. T. Furusho, S.K. Lilov, S. Ohshima, and S. Nishino, Thirteen. Int. Conf. Cryst. Growth Conj Uction Elev. 237-239, 1235-1238 (2002).

The influence of size engineering for aligned-well vertical Si/Ge nanosheet array using SWIR photodetector

°WANG Guanghui^{1,2}, Wipakorn Jevasuwan¹, Naoki Fukata^{1,2}

Research Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS)¹,
Univ. of Tsukuba²

E-mail: WANG.Guanghui@nims.go.jp, FUKATA.Naoki@nims.go.jp

Semiconductor nanostructures, especially optoelectronic detection devices represented by silicon/germanium (Si/Ge) core-shell vertical nanostructures, have received widespread attention in recent years. The Si/Ge core-shell vertical nanostructure exhibits great potential in improving carrier mobility, enhancing photogenerated carrier separation efficiency, and improving device stability due to its excellent heterojunction interface quality and unique band structure^{[1]-[4]}. Although Si/Ge core-shell vertical nanosheets have shown promising prospects in the field of optoelectronic detection, there are still several urgent issues that need to be addressed in current research. For example, in the preparation process of nanosheet arrays, how to accurately control the orientation of nanosheets and maintain the uniformity of the array is one of the important challenges to achieve maximum performance. In addition, the specific effects of array density and aspect ratio of nanosheets on optoelectronic performance are not yet clear, and existing research mostly focuses on a single or few parameters, lacking systematic and comprehensive exploration. In this report, we achieved a significant improvement in the performance of the photodetector by changing the aspect ratio and density of the nanosheet, allowing its absorption to reach 100% and enabling selective absorption within a specific wavelength range. The purpose of this work is to reveal the physical mechanism between parameter regulation and optoelectronic performance improvement of Si/Ge nanosheet arrays, providing important experimental basis and theoretical guidance for the design of future high-performance nanostructure photodetectors.

Preparation of Si/Ge nanosheet array:

Si/Ge nanosheet arrays were formed as follows Si substrates were coated with a resist layer via spin coating, followed by the formation of patterns with varying diameters through electron beam lithography (EBL).

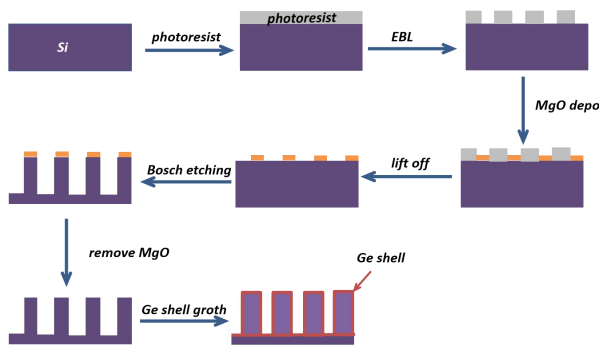


Fig. 1. Fabrication processes of Si/Ge nanosheet array.

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 NSs. Finally, these NSs were reintroduced into the CVD chamber to form n-Ge shell, as illustrated in Fig. 1.

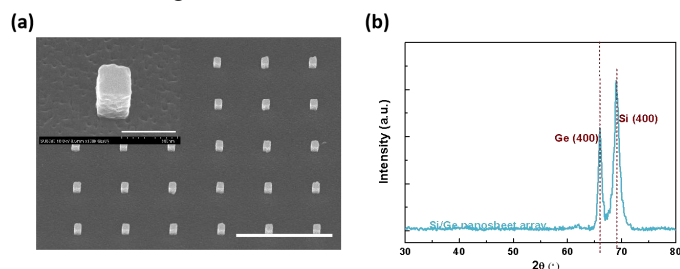


Fig. 2. (a) SEM images and (b) XRD data of Si/Ge nanosheet array.

The SEM image from Fig. 2(a) reveals that the Si/Ge NS arrays exhibit well-aligned structures and can be easily controlled using EBL. Fig. 2(b) XRD reveals the assurance of good crystal quality for the next step of optoelectronic performance analysis.

Optoelectronic performance evaluation:

Figure 3 (a) shows the PL spectrum of NSs, from which it can be seen that the peak intensity of Si/Ge core-shell is lower than that of Si, indicating the formation of type II energy bands and an increase in carrier separation efficiency. Figure 3 (b) shows the photodetector diagram, revealing a significant improvement in photoelectric performance.

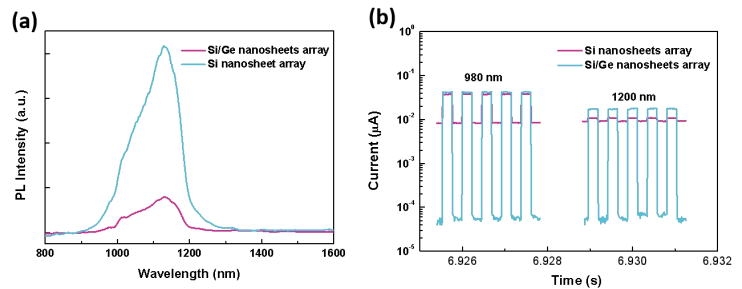


Fig. 3. (a) PL spectrum of Si/Ge NSs compared with Si NSs, (b) Photodetector performance under the laser illustrated by 980nm and 1200 nm of 0.5V bias and 2mW/cm²

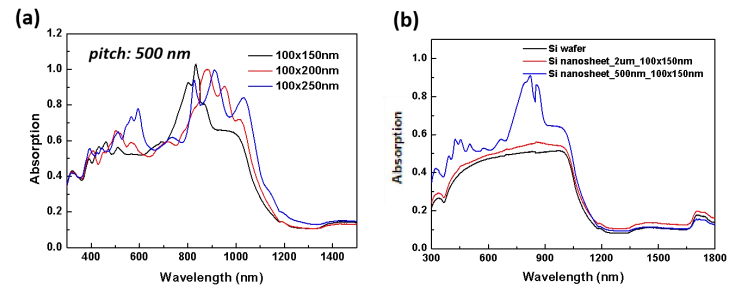


Fig. 4. (a) Absorption of Si/Ge NSs with different Si NSs planar size, (b) Comparison of Si wafer and various density Si NSs with 2-um and 500-nm pitches.

Afterward, we planned to achieve selective control of light absorption by photodetectors by adjusting the aspect ratio and density of NSs. Figure 4 shows the results of the first attempt on Si NSs. It was found that with the increase of aspect ratio and density, the absorption peak gradually redshifts, and the absorption efficiency significantly improves, which may be due to the influence of Mie resonance. This result lays an important foundation for the subsequent research on core-shell photodetectors.

Conclusion:

We significantly improved the performance of the photodetector by changing the aspect ratio and density of the nanosheets to achieve an absorption rate upto 100% and achieving selective absorption within a specific wavelength range.

References:

- [1] N. Fukata, et al., ACS Nano, 2012, 6(10), 8887-8895.
- [2] N. Fukata, et al., ACS Nano, 2015, 9(12), 12182-12188.
- [3] D. Suh, et al., The 9th ICST[C], IEEE, 2015, 187-179.
- [4] D. Suh, IEEE Transaction on Electron Devices, 2018, 65(12), 5406-5411.

三層構造 Mn ドープ量子ドットにおける濃度消光の抑制と量子効率の向上

Suppression of Concentration Quenching and Enhancement of Quantum Efficiency in Mn-Doped Core/Shell/Shell Quantum dots

阪公大工 ○大迫 優斗、西田 猛斗、岡本 潤哉、西村 悠陽、渋谷 昌弘、金 大貴

Osaka Metropolitan Univ.

○Y. Osako, T. Nishida, J. Okamoto, H. Nishimura, M. Shibuta, and D. Kim

E-mail: sr25786r@st.omu.ac.jp

II-VI族半導体量子ドットに Mn イオンをドープすることで、ホストから Mn へのエネルギー移動を介した ${}^4T_{1g} \rightarrow {}^6A_{1g}$ の $d-d$ 遷移に基づく発光（以下、Mn 発光）が観測される[1]。この Mn 発光は、大きなストークスシフトと高い量子効率を示し、紫外光を可視光に変換する波長変換材料としての応用が期待されている[2]。さらに、ホスト量子ドットのバンド端エネルギーと Mn 発光エネルギーが近接する場合には、バンド端発光との 2 波長発光が観測され[3]、温度応答型の蛍光センサとしての展開も見込まれる[4]。

我々はこれまでに、Mn イオンを ZnS シェルに導入した三層構造量子ドット (ZnSe/ZnS:Mn/ZnS) を水熱合成法で作製し、高い発光効率を実現する手法を開発してきた[2, 5]。本手法では、ホスト表面を Mn ドープ層 (ZnS:Mn) で被覆し、その上に保護層 ZnS を成長させる構造を取っている。一方で、自己清浄化作用により、ドープ層形成時には過剰 Mn イオンの導入が必要であり、結果として Mn 間距離が短くなり、エネルギー移動による Mn 発光の抑制が生じるという課題がある。

本研究では、ZnS:Mn 層の形成後に一定期間の保管工程を挿入することで、過剰 Mn の自然排出を促し、高い発光強度を維持した Mn ドープ量子ドットの作製を試みた。具体的には、CdSe および ZnSe をホストとし、ドープ層形成後に冷暗所で n 日間保管した後、保護層を成長させた三層構造量子ドットを作製した。Mn の仕込み濃度は Zn に対して 22.5 mol%とした。保管期間中に褐色の沈殿物が析出し、これは過剰 Mn が硫化マンガンとして沈殿したものと考えられる。遠心分離により量子ドットと沈殿物を分離後、保護層 ZnS を形成した。この方法を用い、1.6~2.4 nm の粒径を持つ CdSe および ZnSe 量子ドットから計 5 種の試料を作製し、保管日数 $n = 0 \sim 14$ で発光特性を評価した。その結果、保管 4 日後 ($n = 4$) に保護層を形成した場合に全ての試料で Mn 発光が最大化され、 $n = 0$ に比べて最大で約 1.4 倍の強度向上を確認した。発光減衰プロファイルの測定でも寿命の延長が観測され、Mn 濃度の適正化による濃度消光の抑制が示唆された。

本研究により、ドープ層形成後の保管工程によって過剰 Mn を選択的に除去し、高効率 Mn 発光を実現できる新たなプロセスを確立した。本手法はホスト材料やサイズに依存せず適用可能であり、温度応答型蛍光材料や波長変換デバイスへの応用展開が期待される。

[1] R. N. Bhargava *et al.*, Phys. Rev. Lett. **72**, 416(1994).

[2] H. Nishimura *et al.*, J. Mater. Chem. C **9**, 693(2021).

[3] V. A. Vlaskin *et al.*, Nano Lett. **10**, 3670(2010).

[4] C. H. Hsia *et al.*, ACS Nano. **5**, 12, 9511(2011).

[5] H. Nishimura *et al.*, RSC Adv. **12**, 6255(2022).

レーザーアブレーションで作製した ITO ナノ粒子集合体を用いた プラズモニック屈折率センサ

Plasmonic refractive index sensors based on ITO nanoparticles ensemble fabricated
by a laser ablation method

東大生研¹, 日本ペイント株式会社² °小川 弘隆^{1,2}, イ スンヒョク¹, 立間 徹¹

The Univ. of Tokyo¹, Nippon Paint Co., Ltd.², °Hiroataka Ogawa^{1,2}, Seung Hyuk Lee¹, Tetsu Tatsuma¹

E-mail: ogawa07@iis.u-tokyo.ac.jp

局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) は、金属ナノ粒子の自由電子の振動が光の電場と共鳴する現象である。LSPR は、ナノ粒子周囲の屈折率が増加すると、それに概ね比例して共鳴波長がシフトするので、プラズモニック屈折率センサ (LSPR センサ) として用いられ、固体表面状態の評価や化学センシングなどに応用できる。従来こうしたセンサには、可視域で LSPR を示し、化学的に安定な金ナノ粒子が主に用いられてきた。LSPR センサの屈折率感度は一般に、共鳴波長が長波長になるほど高くなるといわれる。金ナノ粒子の共鳴波長を長波長にする手法として、ナノ粒子の異方性増大や、粒子間の共鳴カップリングなどが挙げられる。一方、LSPR は金属ナノ粒子だけではなく、十分なキャリア密度や移動度を持つ化合物ナノ粒子も示す。その中で、近赤外領域で LSPR を示すスズドープ酸化インジウム (ITO) ナノ粒子は、貴金属と比較して安価であり化学的にも安定である。また、ドーピングや酸化状態制御によってキャリア密度を制御できるため、LSPR センサへの応用が期待できる。しかしながら、従来の ITO ナノ粒子¹は主に溶液中で合成されるため、表面の有機保護剤がセンシングを阻害する傾向がある。

本研究では、レーザーアブレーション法により保護剤フリーで合成すると同時に固体基板に担持した ITO ナノ粒子²を用いて、近赤外領域における屈折率センシングを行い、その特性を評価した。異なるレーザー転写条件により ITO ナノ粒子基板を作製し、それらの周囲の屈折率変化に伴う LSPR 波長シフトと、その屈折率感度 (Figure 1) や Figure of merit (FOM) を評価し、LSPR センサへの適用可能性を検討した。また、ITO ナノ粒子基板を加熱して酸化させることで、LSPR 波長を長波長にシフトさせ、屈折率感度の変化を調べた。さらに、作製した ITO ナノ粒子担持基板の屈折率感度について、有限差分時間領域 (FDTD) 法による解析も行った。本研究は公益財団法人天田財団 (助成番号 AF-2023237-C2) の支援を受けて実施した。

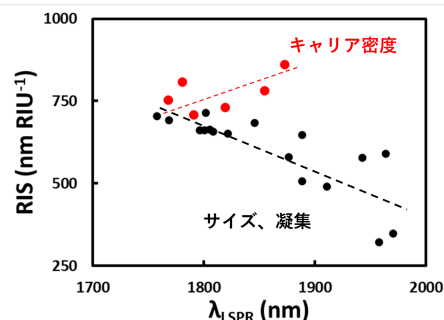


Figure 1. 異なる条件で作製した ITO ナノ粒子基板に関する屈折率感度 (RIS) の LSPR 波長依存性

参考文献

1. M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga, and T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 17736 (2009).
2. S. H. Lee, M. Yin, and T. Tatsuma, *Appl. Phys. Lett.*, **126**, 023502 (2025).

Cu ドープタングステン酸ナノ半導体の光機能発現機構解明

Elucidation of the opto-functional mechanism in Cu-doped nano-tungstic acid semiconductors

北大工学院¹, 工学研究院² ○(M2) 山内 輝¹, 渡辺 精一², 張 麗華²

Eng, Hokkaido Univ.¹, F. of Eng.², °Kira Yamauchi¹, Seichi Watanabe², Lihua Zhang²

E-mail: yamauchi.kira.f3@elms.hokuda.ac.jp

【緒言】近年、カーボンニュートラルの実現のために化石燃料に代わるエネルギー源として再生可能エネルギーのうち太陽光が注目されている。光に関するエネルギー変換を伴う材料を光機能材料というが、その材料の光吸収特性は極めて重要となる。しかし、現状はエネルギーバンドギャップが大きく、紫外領域において動作するものがほとんどなので、可視光・赤外光に対応可能な新たな材料が求められている。タングステン酸($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)は、バンドギャップが 2.3eV 程度で比較的小さいことから、可視光で利用できる。さらに、Cu をドープすることで、光生成した電子・正孔対の再結合率を抑制できる可能性がある^[1]。そこで、本研究では Cu をドープしたタングステン酸を用いて、光照射の有無による光電気化学特性の調査を行い、タングステン酸の光吸収機構を解明することを目的とした。

【方法】1 g の W に対する mol 比 1% の Cu (粒径 74 μm) を過酸化水素水 (10 wt.%, 40 mL) に溶解させた。作製した溶液に SUS316 ステンレス基板 (150°C, 5h のアニール処理) を浸漬させて 100rpm の攪拌条件下で UV 照射 ($\lambda=365\text{nm}$, 27mW/cm²) を 3 日間 one-pot デバイス作製を行った。その後、作製した試料を 50°C で乾燥させることでタングステン酸積層デバイス基板を得た。得られた積層デバイスを作用電極、Pt を対極電極、Ag/AgCl を参照電極として三電極法を用いて光電気化学測定を行った。電解液には H₂SO₄ 0.5M、照射光には AM1.5G 疑似太陽光を用いて測定した。その他に UV-Vis-NIR による吸光度測定、XRD、SEM を用いた構造解析も行った。

【結果】Fig. 1 に作製したデバイスの吸光度測定の結果を示す。Cu をドープすることで可視光、赤外光域の吸光度が上昇した。Fig. 2 に暗所下と AM1.5G 疑似太陽光照射下での CV 測定の結果を示す。光照射によって電子が伝導帯へ励起することで、伝導に寄与するキャリアが増加し、カソード掃引で光電流値が増加した。

References:

[1] Melbert Jeem et al., Adv. Mater. 35, 2305494 (2023)

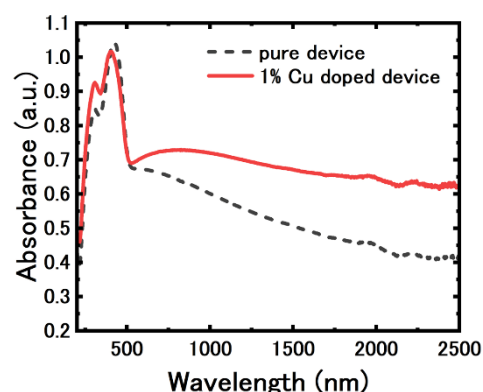


Fig.1 Results of absorbance measurement by UV-VIS-NIR

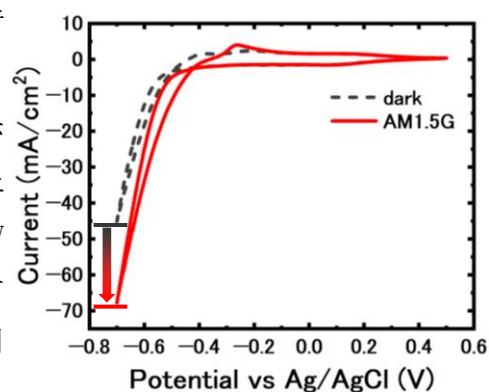


Fig.2 Results of cyclic voltammetry measurement under light irradiation

単一分子架橋系の有限温度効果の第一原理計算による研究

First-principles study of finite temperature effect of a single molecule cross-linking system

神戸大工¹, °古島 弥来¹, 植本 光治¹, 小野 倫也¹

Kobe Univ.¹, °Miku Furushima¹, Mitsuharu Uemoto¹, Tomoya Ono¹

E-mail: furushima@eedept.kobe-u.ac.jp

〔背景〕 単一の分子を電子デバイスの素子として用いる技術、分子エレクトロニクスに近年注目が集まっている[1]。我々はこれまで、図1に示されるような Si₂x₂ 骨格を持つπ共役系分子が電極間に架橋されている系について、整流効果やトランジスタ実現の可能性の第一原理研究に取り組んできた[2]。

近年、我々は Si₂x₂ 骨格を持つ分子架橋系において分子軌道を介した共鳴トンネル効果による伝導性が生まれることを明らかにした[3]。これはすなわち、分子軌道の形状や分子軌道準位が重要な知見であるということを示している。

ところで、実デバイスの特性には温度が影響する。しかしながら第一原理計算によって温度の効果を取り込んで伝導特性を予想することは計算コストの観点から困難である。一方で、先述の共鳴トンネル効果の知見に基づけ

ば、分子軌道準位の温度依存性から定性的・半定量的な伝導特性の予想が可能となる。

本研究では密度汎関数法と分子

動力学法により分子軌道の温度依存性を計算し、有限温度での分子架橋系の特性予測を試みた。

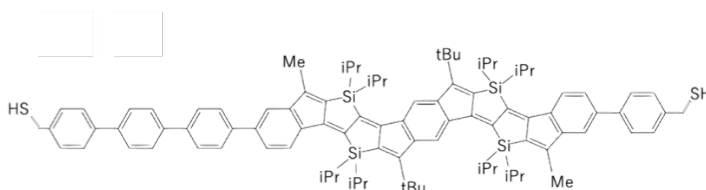


Fig. 1. A chemical formula of Si₂x₂ molecule.

〔手法〕 Vienna *ab initio* simulation package により、9, 30, 50 K の温度条件下で図1の分子の分子動力学計算を実行した。各タイムステップでの分子軌道準位を取得し、エネルギーの揺らぎを解析した。エネルギー準位の揺らぎ、構造、伝導特性の解析結果を当日報告する。

〔参考文献〕

- [1] Y. Liu, *et al.*, *Chem. Phys. Rev.* **2**, 021303 (2021). [3] M. Furushima, *et al.*, *New J. Chem.* **48**, 16008
[2] D. Yin, *et al.*, *Adv. Electron. Mater.* 2400390 (2024).
(2024).

〔謝辞〕 本研究は JST CREST (JPMJCR22B4) の支援を受けたものである。

アナログ抵抗変化特性のシミュレーションモデルの改良

Improvement of Simulation Model for Analog Resistance Change Characteristics

舞鶴高専¹, 阪大工², ○湯浅 拓海¹, 林 巧巳^{1,2}, 西 佑介¹

NIT Maizuru College¹, Osaka Univ.², ○T. Yuasa¹, T. Hayashi^{1,2}, Y. Nishi¹

E-mail: s9292@g.maizuru-ct.ac.jp

はじめに 次世代不揮発性メモリやシナプス素子として期待されている抵抗変化型メモリは、根幹たる抵抗変化特性の起源が明らかになっていない。我々は、酸化タンタルを用いた抵抗変化素子が示すアナログ抵抗変化特性の解析として、酸素空孔が構成する導電性フィラメントの濃度分布シミュレーションモデルを用いてフィラメントの連続的な切断と再形成を確認した [1]。しかし、実素子での実験における抵抗変化素子に流れる電流値とは十倍近い差があったため、本研究では電流値を整合させることを目的とする。

手法 実素子の酸化タンタルは化学組成が不明な粒界を多数含む多結晶や非晶質である。そのため、単結晶酸化タンタルとしての物性値には変更の余地があり、まずは一つの物性値を変化させることによって電流値を整合させるを試みた。ここでは、抵抗変化層である酸化タンタルの電気伝導率 $\sigma_{Ta_2O_5}$ ・熱伝導率 $k_{Ta_2O_5}$ について、以下の式を用いて解析を行った。

$$\sigma_{Ta_2O_5} = \sigma_0 e^{-\frac{E_{AC}}{kT}} \quad (1)$$

$$k_{Ta_2O_5} = k_0(1 + \lambda(T - T_0)) \quad (2)$$

なお、本研究では酸素空孔のフィック拡散とドリフト効果を考慮した連成シミュレーションを、COMSOL Multiphysics を用いて構築した [2]。

結果・考察 酸化タンタルの熱伝導率を増加させた場合の電流-電圧特性を Fig1(a) に示す。熱伝導率を 70 倍とすることで、実素子に近い 1.8 mA 程度の電流値を得ることができた。抵抗変化層内の酸素空孔濃度の変化が活発になることで酸素空孔が増加し、電流値も増加したと考えられる。Fig1(b) より熱伝導率を 70 倍とすることで等倍状態よりフィラメントがはっきり形成され、またその濃度も大きいことが見て取れる。しかし、100 倍以降の濃度分布を観察すると酸素空孔の流入が遅れており、フィック拡散が大きく酸素空孔の流入を超えて拡散していることが分かった。

一方、酸化タンタルの電気伝導率を増加させた場合の電流-電圧特性を Fig2(a) に示す。電気伝導率が増加するに従い電流値を増加させたが、同時に開口率が低下し、抵抗変化特性が見えなくなった。これは酸化タンタルに電流が必要以上に流れたためであると考えられる。Fig2(b) に示す酸化タンタルの電気伝導率を 20 倍にした場合の濃度分布からわかるように、等倍状態のフィラメントから大きく形状が変わっていない。このことからフィラメントの電流値が mA 間隔で変化していないことが分かる。

以上の結果より、大きい抵抗変化特性を得るためにはフィラメントと酸化タンタルの電気伝導率のギャップが非常に重要であり、酸素空孔が供給された場合に電気伝導率が大きく増加することが理想的であるといえる。

参考文献

[1] Y. Nakamura and Y. Nishi, MEMRISYS 2021, P-11

[2] Y. Nakamura and Y. Nishi, Jpn. J. Appl. Phys. 61, SM1012 1-7 (2022)

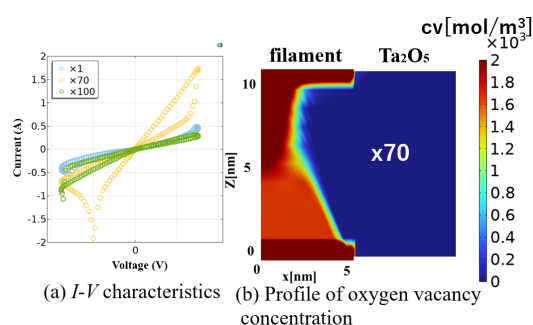


Fig1 In the case of change in thermal conductivity

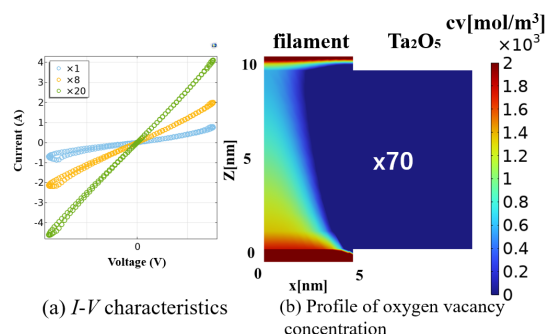


Fig2 In the case of change in electrical conductivity

Thickness-Dependent Bandgap Modulation in Ga-Doped In_2O_3 : A First-Principles study

Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, °Pandy Chitra, Masaharu Kobayashi

E-mail: ch-pandy@iis.nano.u-tokyo.ac.jp

Introduction: In_2O_3 -based oxide semiconductors have emerged as promising channel materials for monolithic 3D (M3D) integration due to their high mobility, wide bandgap, and compatibility with low-temperature processes [1]. As device scaling pushes channel thicknesses below 5 nm, understanding how structural confinement and doping affect the electronic structure becomes critical for enabling back-end-of-line (BEOL) device stacking. Ga-doping is commonly employed to stabilize In_2O_3 and tune its carrier concentration [2], but its role in confined geometries remains unclear. In this work, we explore how Ga substitution alters the band structure and transport-related parameters in ultrathin In_2O_3 slabs, with direct relevance to oxide-based M3D transistor design.

Results and Discussion: The quantum confinement effect on In_2O_3 and Ga-doped In_2O_3 (IGO) thin films were theoretically studied by DFT as implemented in Quantum ATK simulation package. Optimized norm-conserving pseudopotentials and the Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) exchange-correlation were used. We constructed hydrogen-passivated In_2O_3 slabs with thickness varying from 1–5 nm, as shown in **Fig. 1**. A vacuum layer of 2.5 nm was added to both sides of the slabs. Ga-doping was introduced by substitution at $\text{In}:\text{Ga}=3:2$ ($\sim 40\%$ Ga). Electronic structure calculations were carried out using GGA-PBE within the Quantum-ATK framework, with full relaxation of atomic positions and surfaces. Bandgap was extracted from the band structures, and electron effective mass (m^*) was determined by parabolic fitting near the conduction band minimum (CBM).

Undoped slabs exhibited the expected bandgap widening by quantum-confinement from 1.31 eV (5 nm) to 2.05 eV (1 nm) as shown in **Fig. 2**. Moreover, the IGO slabs reveal a lower bandgap across thicknesses (1.29 eV to 1.17 eV) than the In_2O_3 slabs, defying the expectation of bandgap widening by forming GaOx . Projected DOS analysis showed no gap states, pointing to intrinsic band edge shifts. We attribute this to Ga replacing delocalized In 5s orbitals at the CBM with more localized Ga 4s states, [3,4] thereby reducing conduction band dispersion and lowering both the bandgap and electron effective mass. m^* in Ga-doped slabs remains stable ($\sim 0.19 m_e$) across thicknesses, whereas undoped In_2O_3 shows m^* decreasing from 0.29 to $0.20 m_e$, with increasing slab thickness.

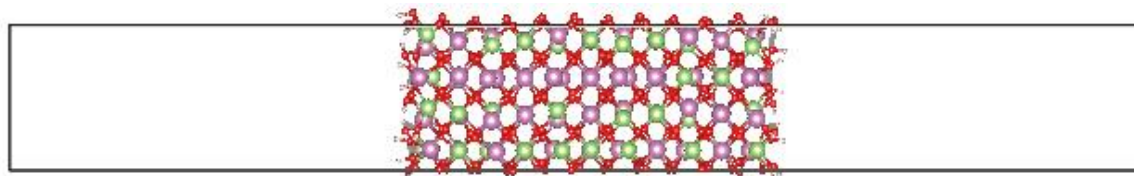


Fig.1 Atomic structure of 3nm-thick Ga-doped In_2O_3 slab

Summary: Nanosheet oxide semiconductor In_2O_3 and IGO shows bandgap widening by quantum confinement. Ga-doping in ultrathin In_2O_3 induces bandgap narrowing and stabilizes carrier effective mass by modifying conduction band orbital character. The behavior is driven by orbital hybridization rather than defect states. These findings highlight the interplay between doping and confinement, providing key insights for future oxide M3D device engineering.

References [1] Omura, Hideyuki, et al. *Journal of Applied Physics* 105.9 (2009).

[2] K. Hikake et al., *IEEE Trans. Electron Devices*, 71, 2373–2379 (2024).

[3] Alexandr I Cocemasov et al 2020 *J. Phys.: Condens. Matter* 32 225703

[4] Julia E Medvedeva and Chaminda L Hettiarachchi *Phys. Rev. B* 81, 125116

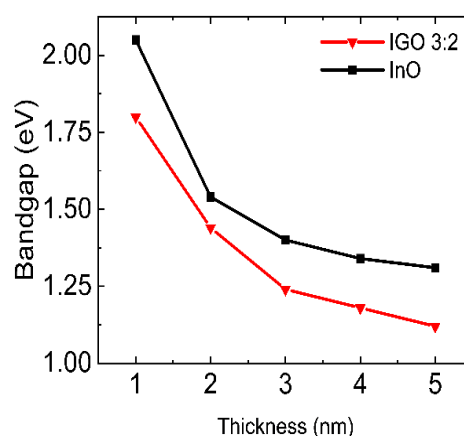


Fig.2 Bandgap versus slab thickness for In_2O_3 and IGO slabs.

La,Nb 共ドーブ SrTiO₃ の熱電性能の評価

Evaluation of thermoelectric performance of La, Nb co-doped SrTiO₃

北大院¹, 光・熱エネ研², [○](M2)三上慶一郎, 沖中憲之², 張麗華³

Hokkaido Univ.¹, Photon&Thermal Energy Lab.², [○]Keiichiro Mikami¹,

Okinaka Noriyuki², Zhang Lihua³

E-mail: mikami.keiichiro.d6@elms.hokudai.ac.jp

1. はじめに

現在、将来的な化石燃料の枯渇や地球温暖化による影響で、エネルギー分野への関心が高まっている。その中で、日々、製鉄所や発電所、自動車などから大量に排出される熱を電気に変える熱電変換材料に注目が集まっている。熱電変換材料は、主に性能が優秀であるが有毒でありコストが高い重金属熱電材料、無毒で安く化学的に安定しているが性能が低い酸化物熱電材料などがあるが、本研究では低環境負荷である酸化物熱電材料に着目した。熱電性能は無次元性能指数である ZT 値によって表され、 $ZT = \sigma S^2 T / \kappa$ と定められる。ここで σ は電気伝導率、 S はゼーベック係数、 κ は熱伝導率、 T は絶対温度である。本研究の目的は、酸化物熱電材料である SrTiO₃(以下 STO) を用いて、液相燃焼合成法により La や Nb を共ドーブすることで、電子数密度を増加、低い電気伝導率を向上させ、熱電性能を引き上げることである。

2. 実験方法

STO の原料となる硝酸塩と、ドーブ元素の硝酸塩及び燃料(グリシン、尿素)を水と一緒に攪拌した。その後、電気炉により 500°C 5 分間燃焼させ、不純物を飛ばすため 1000°C で 10 時間アニール処理を施した。出来上がった粉末試料に対し、XRD、SEM、EDS による解析を行い、組成や形状などを調べた。その後、粉末試料をカーボンダイスに投入し、SPS により焼結させた。出来たバルク体を 3 mm×3 mm×10 mm にカットし、熱電特性評価装置(ZEM-3)によって電気伝導率及びゼーベック係数を測った。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に実験により得られた電気伝導率の温度依存性を示す。La を 10%、Nb を 20% ドープした試料で La を 2%、Nb を 2% ドープした試料に比べ、大きい電気伝導率を引き出すことに成功した。これは、効率の良いドーピングによりドーピング元素が目的のサイトに添加されたためだと考えられる。また ZT 値の温度依存性について Fig.2 に示す。温度の上昇とともに ZT 値は上昇し、他金属元素をドーピングしたことによる性能向上が確認された。

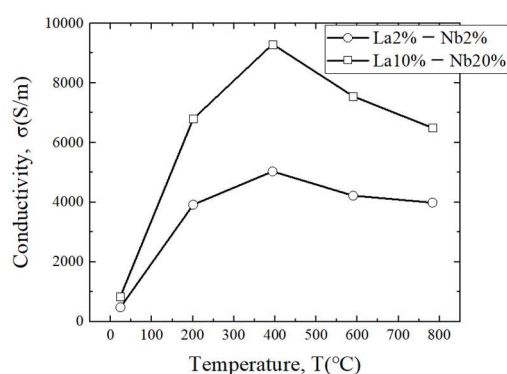


Fig. 1 Electrical conductivity of La, Nb co-doped STO

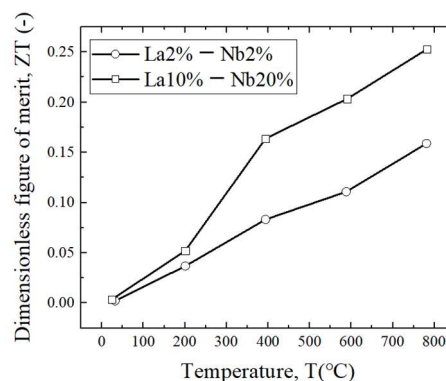


Fig. 2 Temperature dependence of dimensionless figure of merit

塩化銅ポリエチレングリコール溶液の加熱による微粒子生成

Formation of microparticles by heating copper chloride polyethylene glycol solution

横国大院理工¹, Science Tokyo², (株) elleThermo³ ○(M2) 田村 知仁¹, 松下 祥子^{2,3}, 生方 俊¹

Yokohama Nat Univ.¹, Science Tokyo², elleThermo, Ltd.³, °Tomohito Tamura¹,

Sachiko Matsushita^{2,3}, Takashi Ubukata¹

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

1. 緒言

エネルギー問題解決のための新技術として、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電解質中のイオンの酸化還元反応を組み合わせることで発電する電池である^[1]。温度差を必要とせず、200 °C以下の低温熱を直接電気に変換できる、放電終了後に電池を熱源に放置するだけで発電性能が回復するなどの利点がある^[1]。

STCの電解質として、塩化銅とNaClをポリエチレングリコール(PEG)600に溶かした溶液を主に使用している。しかし本電解質でSTCの長期放電を行うと、PEG中で銅粒子が生成し、発電性能が低下するという課題がある^[1]。銅粒子生成は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。

本研究では塩化銅ポリエチレングリコール溶液の加熱により生じる微粒子に着目し、その生成条件および形状について調査した。また、NaCl添加による微粒子生成抑制効果についても評価した。本研究で得られた知見をもとに、PEG中における銅粒子生成機構を解明し、STCの長期発電安定性向上に貢献することを目指している。

2. 実験

サンプル瓶にPEG600、CuCl₂、NaClを順に加えて常温で攪拌し、0.05 mmol/g CuCl₂/PEG溶液と0.05/0.10 mmol/g CuCl₂/NaCl/PEG溶液を調製した。洗浄した二枚のガラス基板の間に調製した溶液を滴下し、両面テープで接着することで、評価用のガラスセルを作製した。作製したガラスセルをオープン内で加熱し、紫外・可視分光光度計(日本分光 V-670)で加熱による溶液の吸収スペクトル変化を確認した。加熱により溶液中で生成した微粒子については、光学顕微鏡(OLYMPUS BX50)、レーザー顕微鏡(キーエンス VK-X3000)、SEMおよびEDX(日立ハイテク FlexSEM 1000 II)を用いて観察と分析を行った。

3. 結果と考察

0.05 mmol/g CuCl₂/PEG 溶液を 120~170 °C で加熱することにより、光学顕微鏡にて光不透過な微粒子の生成を確認した。CuCl₂/PEG 溶液を 140 °C で 63.5 時間加熱することで生成した微粒子の SEM データを Fig. 1 に示す。SEM 画像から、微粒子は一边が数 10 μm 程度の大きさで、正四面体形状であることが判明した。微粒子の EDX データを Fig. 2 に示す。EDX スペクトルから Cu と Cl ピークが確認され、CuCl₂ または CuCl の生成が示唆された。文献^[2]において、廃棄銅スクラップから水熱法により正四面体形状の CuCl 粒子が得られることが報告されており、提示された CuCl の SEM および EDX データは本研究の結果と一致した。これにより、CuCl₂/PEG の 120~170 °C 加熱により、CuCl 粒子が生成すること

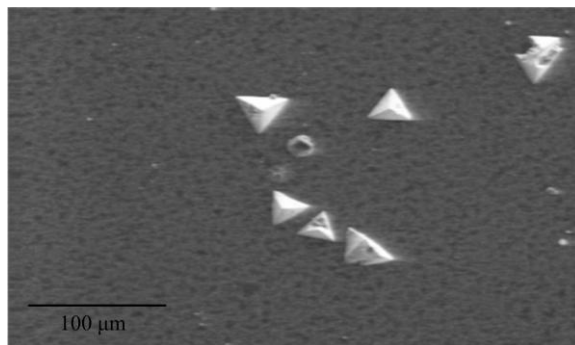


Fig. 1 SEM image of light-opaque particles obtained by heating 0.05 mmol/g CuCl₂/PEG at 140 °C for 63.5 h.

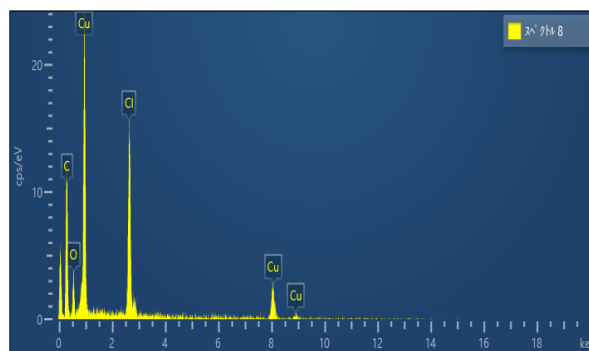


Fig. 2 EDX spectrum of light-opaque particles obtained by heating 0.05 mmol/g CuCl₂/PEG at 140 °C for 63.5 h.

が示唆された。

一方、0.05/0.10 mmol/g CuCl₂/NaCl/PEG 溶液を加熱しても正四面体形状の CuCl 微粒子は析出せず、代わりに光学顕微鏡にて NaCl と考えられる光透過粒子の生成を確認した。この結果から、NaCl には CuCl 粒子の生成を抑制する効果があることが示唆された。

4. 結言

CuCl₂/PEG 溶液を加熱すると、正四面体形状の CuCl 粒子が生成されることが、SEM、EDX より示された。一方、CuCl₂/NaCl/PEG 溶液では CuCl 粒子の析出は見られず、代わりに NaCl と考えられる粒子が生成した。

5. 参考文献

- [1] S. Matsushita, Proc. of SPIE 2020, 11387, 113870K.
- [2] H. Hou, Y. Yao, S. Liu, J. Duan, Q. Liao, C. Yu, D. Li, Z. Dai, Waste Management 2017, 65, 147–152.

分子ナノスケール熱電デバイスの作製と評価方法の構築

Fabrication of molecular nanoscale thermoelectric devices and establishment of its evaluation method

慶大理工¹, 茨大工², 慶大スピンセンター³

○古川 昂佑¹, 松坂 美月¹, 上田 拓海¹, 上杉 良太², 小峰 啓史², 海住 英生^{1,3}

Keio Univ.¹, Ibaraki Univ.², CSRN, Keio Univ.³

○Kosuke Furukawa¹, Mizuki Matsuzaka¹, Takumi Ueda¹,

Ryota Uesugi², Takashi Komine², and Hideo Kaiju^{1,3}

E-mail: kousuke_0618@keio.jp

近年, 持続可能な社会の実現に向けて高効率な熱電変換材料・デバイスの開発が注目されている. 最近, 熱電材料として有機分子である 2,7-dioctyl[1]benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene (C8-BTBT)を用いることで, 巨大なゼーベック効果の発現が報告された[1, 2]. また, ナノ構造を有する熱電材料では, 低次元化によるゼーベック係数の増大が提案されている[3, 4]. 一方, 当研究室では金属薄膜のエッジを利用した分子ナノ接合の作製に成功した[5]. そこで本研究では Au/C8-BTBT/Au ナノ接合の作製と評価, 並びに, 熱電特性測定装置の構築を目的とした.

低融点ガラス上に数 nm から数十 nm の膜厚で Au 薄膜を成膜し, その上に低融点ガラスを熱圧着した. 同試料を半分に切断後, 研磨を行い glass/Au/glass (S-Au)を作製した. S-Au の研磨面上に C8-BTBT を成膜し同じ試料を上下に重ねることで, Au/C8-BTBT/Au ナノ接合を作製した. S-Au の電気特性評価には導電性原子間力顕微鏡(c-AFM)を用いた.

Fig. 1 に C8-BTBT 成膜後の S-Au (Au 膜厚 82 nm)における c-AFM 像を示す. Au エッジに沿った一様な電気伝導を観測した. Fig. 2 に Au エッジ上の C8-BTBT 薄膜における局所電流電圧(*I-V*)特性を示す. *I-V* 特性が非線形性を示していることから, Au エッジ上において C8-BTBT が成膜できていることがわかった. ナノ接合作製のための要素技術を構築したため, Au/C8-BTBT/Au ナノ接合を作製し, 直流 4 端子法を用いてナノ接合の抵抗測定を行った. その結果, 温度上昇とともに抵抗が減少する分子由来の温度依存性を観測した. 当研究室ではこれまでに最小で接合面積 $7 \times 7 \text{ nm}^2$ 程度の分子ナノ接合の作製に成功してきた. 本技術を用いて今後は更なる微小な接合面積を有する Au/C8-BTBT/Au ナノ接合の創製を目指す. Fig. 3 にナノ接合の熱電特性測定セットアップを示す. デバイス上面に取り付けたヒーターに電流を供給して上下 Au 電極間に温度差を生じさせ, 差動熱電対により温度差を測定する. さらに同時に, 直流 4 端子法によりデバイスの熱起電力および電気抵抗を測定する. 詳細な測定方法および結果については講演会当日に報告する.

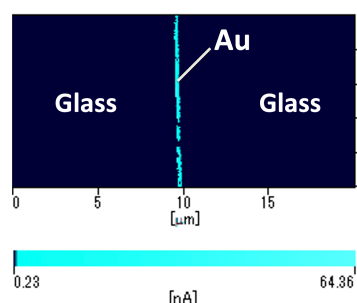


Fig. 1 c-AFM image of the S-Au coated with C8-BTBT thin films.

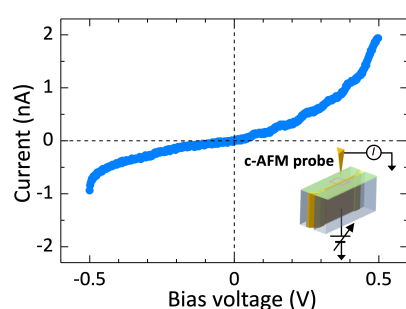


Fig. 2 *I-V* characteristics of the polished Au edge coated with C8-BTBT thin films.

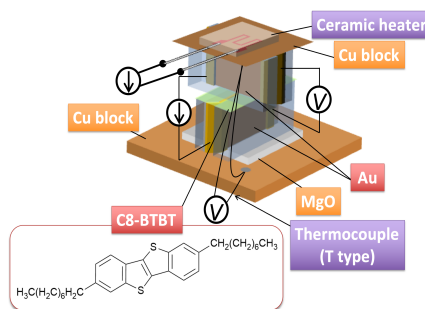


Fig. 3 Measurement setup for Seebeck effect in nanojunctions.

- [1] H. Kojima *et al.*, Mater. Chem. Front. **2**, 1276 (2018). [2] M. Nakamura *et al.*, Faraday Disc. **250**, 361 (2023).
 [3] C. M. Finch *et al.*, Phys. Rev. B **79**, 033405 (2009). [4] L. D. Hicks *et al.*, Phys. Rev. B **47**, 12727 (1993).
 [5] M. Matsuzaka *et al.*, Nanoscale Adv. **4**, 4739 (2022).

MEMS 技術を利用した薄膜熱特性測定技術の検討

Consideration of a Thin-Film Thermal Property Measurement Method Using
MEMS Technology

大阪産業技術研究所 〇山田 義春, 笥 芳治

Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology 〇Y. Yamada, Y. Kakehi

E-mail: yamada@orist.jp

はじめに

持続可能な社会の実現に向けて熱電発電や熱流制御技術への期待が高まっている。このため、薄膜材料の熱特性を精密に測定する技術が求められている。しかし、薄膜材料の測定においては、基板の影響が大きいため、特に熱伝導率の測定は容易ではない。これまで、いくつかの手法が提案されているが、いずれも高価な装置や複雑な解析が必要などの課題がある。本研究では、熱容量が非常に小さいというダイアフラム構造の特徴を活かした、薄膜の熱特性を簡便に測定する手法について検討したので報告する。

実験

シリコンウエハにダイアフラムの構造体となる厚さ 1 μm の Ta_2O_5 をスパッタ法で製膜した。この後、ヒーターと、温度計となる Pt をスパッタ法で製膜、パターニングし、さらに被測定対象の薄膜をスパッタ法で製膜、パターニングした。最後に、裏面からシリコン深堀エッチングでシリコンをエッチングすることによりダイアフラム構造とすることで被測定部分の熱容量を小さくした。作製した測定試料の顕微鏡写真と模式図を Fig. 1 に示す。

結果

熱特性の測定は、ヒーターについては電流、電圧を測定することで発熱量を求め、温度計については事前に Pt の抵抗温度係数を求めておいて抵抗値から温度を推定した。Fig. 2 に発熱量と、ヒーター上流部と下流部に作製した温度計の温度差の時間変化の測定結果例を示す。熱容量が非常に小さいため温度の変化が発熱量の変化にほぼ追従できていることが分かる。発表では、有限要素法による計算と合わせて、測定結果を報告する予定である。

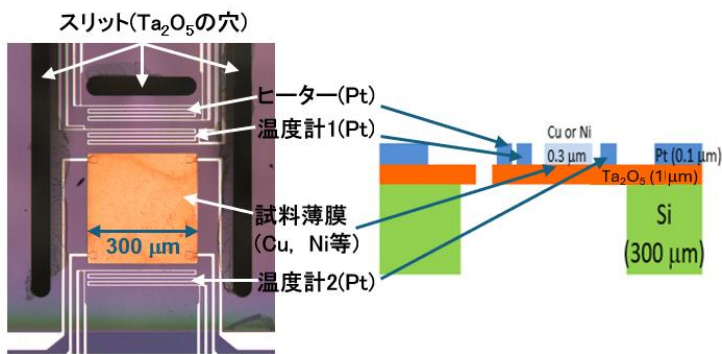


Fig. 1. A photograph and a schematic diagram of the fabricated sample.

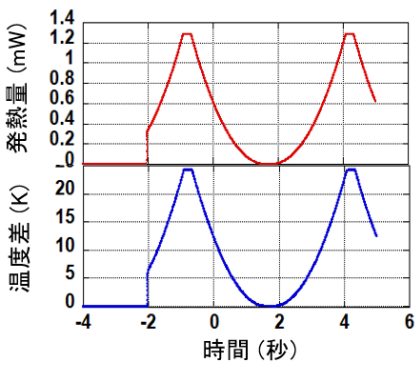


Fig. 2. Example of measurement results.

pn 型 SWCNT/メッシュ膜を用いたウェアラブル性を有する 熱電発電デバイスの作製

Fabrication of wearable thermoelectric device using pn type SWCNT/mesh films

東海大院工¹,[○]中山 大翔¹, 雨澤 拓也¹, 高尻 雅之¹

Grad. Sch. Eng., Tokai Univ.¹,

[○]Hiroto Nakayama¹, Takuya Amezawa¹, Masayuki Takashiri¹

E-mail: 5CAJM035@tokai.ac.jp

1. 緒言

温度差によって発電する熱電変換素子は、廃熱を電気エネルギーへと変換することが可能なことから、クリーンなエネルギーとして注目されている。先行研究において、網目構造を持つメッシュ材料に SWCNT をディップコーティングすることにより、p 型 SWCNT/メッシュ膜^[1]及び n 型 SWCNT/メッシュ膜^[2]の作製に成功している。

本研究では、p 型と n 型を組み合わせたウェアラブル性を有する pn 型 SWCNT/メッシュ膜を用いた熱電発電デバイスを作製し、その応用先の模索を行った。

2. 実験方法

SWCNT をメッシュにコーティングする方法として、コーティング剤である SWCNT 分散液(0.3~0.4 wt%, 界面活性剤 SDBS)にメッシュ材料である PPS をディップするディップコーティングを用いた。p 型 SWCNT/メッシュ膜は、SWCNT 分散液にディップコーティングすることにより作製した。n 型 SWCNT/メッシュ膜は、p 型 SWCNT/メッシュ膜に、n 型ドーパントすることにより作製した。具体的には、p 型 SWCNT/メッシュ膜に n 型ドーパント剤として、陽性界面活性剤 DODMAC 1.0 g をエタノール溶媒 50 mL に分散させたものを用い浸漬させ、

乾燥後に 150 °C で熱処理を行い、n 型へと変化させた。その後、SWCNT/メッシュ膜の酸化による p 型への変化を抑えるために、超撥水スプレーによるフッ素コーティングを行った。

作製した p, n 型 SWCNT/メッシュ膜を用いて、Fig.1 のように銅細線で配線した熱電発電デバイスを作製した。作製後、Fig.2 のように水泳帽に熱電発電デバイスを縫い付け、額を熱源とした発電性能評価を行った。

本発表では、これらの実験の結果に加え、熱電発電デバイスの応用先の模索を踏まえて発表をする。

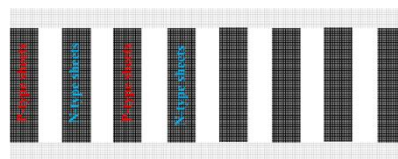


Fig.1 Image of device

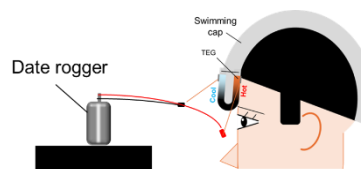


Fig.2 Schematic Diagram of the Experiment

3. 参考文献

- [1] K. Miura et. al. Coatings 14, 126, (2024).
- [2] 雨澤拓也 春季応用物理学会(2024)

湿式紡糸法で作製した N 型 CNT 糸の開発と熱電発電デバイスへの応用

Fabrication of N-type wet-spun CNT yarns and application for thermoelectric generators

東海大院工¹, [○](M1)内田 圭祐¹, 高尻 雅之¹

Grad. Sch. Eng., Tokai Univ.¹, [○]Keisuke Uchida¹, Masayuki Takashiri¹

E-mail: 5CAJM008@tokai.ac.jp

1. 緒言

CPS/IoT 社会の発展に伴い、センシング・エネルギーデバイスの重要性が増す中、その有望な候補として環境中へ放出される熱を電気エネルギーへと変換可能な熱電変換技術を使用したものが着目を浴びつつある。

そこで本研究では単層カーボンナノチューブ (SWCNT) を用いたフレキシブル性を有する N 型 CNT 糸を湿式紡糸法で作製し、それを熱電発電デバイスに応用した。

2. 実験方法

湿式紡糸の紡糸溶液となる CNT 分散液の作製のため、CNT : ZEONNANO SG101、分散材として界面活性剤 : DODMAC を使用した。作製した分散液に Sodium Alginate を添加し、均一に混ざるまで攪拌した後にシリンジへ充填し、CaCl₂ 水溶液へ直接紡糸した。その後、完全に乾燥しきるまで Fig. 1 のように吊り下げる形で乾燥させた後、熱処理を行った。

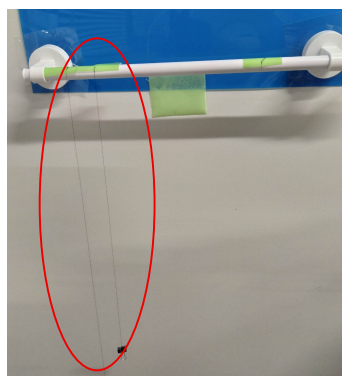


Fig. 1 Picture of CNT yarn drying.

3. 実験結果・考察

Fig. 2 に作製した CNT 糸の熱電評価特性の測定結果を示す。複数回計測したゼーベック係数の値から熱処理した CNT 糸は N 型の熱電特性を示した。これは DODMAC の塩素によって、CNT 糸に電子が与えられたためと考えられる^[1]。

本発表では、開発した N 型 CNT 糸と既に関済済みの P 型 CNT 糸を使用した熱電発電デバイスの作製方法と出力性能についても報告する。

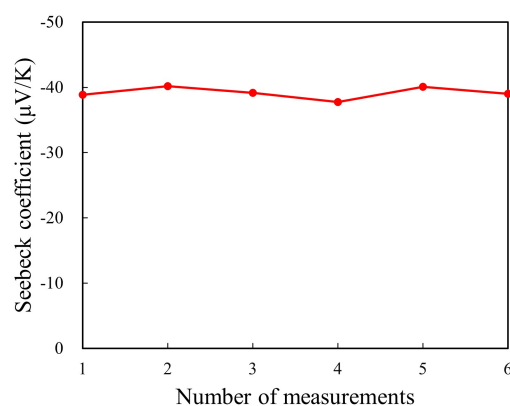


Fig. 2 Seebeck coefficient of N-type CNT yarn.

4. 謝辞

本研究は日本ゼオン(株)提供の SG-CNT によって遂行されました。この場を借りて深くお礼申し上げます。

5. 参考文献

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

液相分離構造を有する三次電池の性能評価

Performance Evaluation of a Liquid-separation structure type tertiary battery

東京海洋大 [○]縄野 稜, 柴田 恭幸, 石澤 朋哉, 長井 一郎, 大貫 等

Tokyo Univ. of Marine Sci. & Tech.

[○]R Nawano, T. Shibata, T. Ishizawa, 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。一方で、これまでに報告されてきた電極活物質の α は、正確には使用された電解液の影響を含んでいる。しかし、正極、負極、電解液が同一セル内にある従来の三次電池構造では、電解液の温度係数成分は相殺されるため、無視されてきた。ところが、近年の研究により、電極の活物質の α は、評価する電解液の種類により異なることがわかり [3]、これは電解液の寄与を示唆している。

本研究では、電解液の寄与を有効活用し、より大きな V_{cell} を得ることを目指して、2種類の電解液を塩橋で接続した液相分離構造を有する電池セルを用い、その性能評価を行った。正極にはナトリウムイオンをゲストイオンとするコバルトプルシャンブルー類似体(Co-PBA)を、負極にはリチウムイオンをゲストイオンとするニッケルプルシャンブルー類似体(Ni-PBA)を用いた。電解液としては、負極側に硝酸リチウム(5 mol/L)、正極側に硝酸ナトリウム(5 mol/L)をそれぞれ使用した。正負極の α はそれぞれ $\alpha^+=+0.51$ mV/K、 $\alpha^-=-1.06$ mV/Kであった。

Fig.1 に、電池セルの熱サイクル測定結果を示す。電池セルの温度係数は昇温過程で1.54 mV/K、降温過程で1.66 mV/Kを示し、それぞれの電極から予想される値($= 1.57$ mV/K)に近い結果を得た。これは、Co-PBA と Ni-PBA を用いた従来の三次電池の温度係数($= 0.99$ mV/K[4])よりも大きな値である。講演では、電池セルのサイクル特性や放電容量などの性能も議論する予定である。

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

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

[3] 石澤ら、第 72 回応用物理学会春季学術講演会
[17a-p01-28]

[4] I. Nagai *et al.*, Appl. Phys. Express **14**, 094004 (2021)

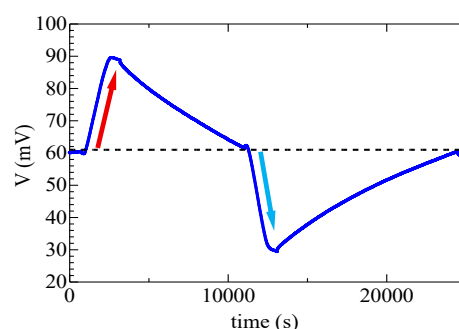


Fig. 1. Thermal voltage (V) against time in the first cycle between the high ($T_H=40$ °C) and low ($T_L=20$ °C) temperature

Si 半導体増感型電池における光・熱励起依存性

Light and Heat Excitation Response in Si-sensitized Thermal Cells

東京科学大院¹, 株式会社 elleThermo² [○](M2) 西井 大雅¹, 松下 祥子^{1,2}

Science Tokyo.¹, elleThermo, Ltd.², [○]Taiga Nishii¹, Sachiko Matsushita^{1,2}

E-mail: matsushita.s.ab@m.titech.ac.jp

[研究背景]

地上に豊富に存在する低温排熱などの熱エネルギーの有効活用を目的として、我々は、半導体増感型熱利用電池 (Semiconductor-sensitized Thermal Cell, STC) の研究^[1]を行っている。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。従来は Ge 半導体を用いた STC が主流であったが、供給バランスの問題からほかの半導体についても材料探索を行う必要がある。そこで、太陽電池として多くの研究がなされている Si 半導体に着目した。Si 半導体電極を用いる際には光電効果を考慮する必要がある。STC の熱励起電荷による発電とは独立に捉える必要がある。本研究では Si 半導体増感型電池(Si-STC)を作製し、光・熱それぞれの発電挙動について調査した。

[実験方法]

c-Si 電極 (作用極), ITO (インジウムドープ酸化スズ) 電極 (対極), $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ 水溶液 (電解質) を用いて STC のセル作製を行った。電極同士は絶縁性両面テープで固定し、電解質注入後、両面テープの周囲 4 辺をシリコン樹脂で封止した。光依存性の確認については、暗室内(25°C)で光照射 (ルミナエース光源) の有無による電気化学測定を行った。また、熱依存性の確認については、暗室内の恒温槽(25, 30, 40°C)で電気化学測定を行った。

[結果と考察]

光照射の場合 (light) は非照射時 (dark) の 20 倍程度の短絡電流値を観測したことから、Si 半導体電極を用いた STC の光依存性が確認された(Fig. 1)。Si 半導体の光励起電荷による電流値の増大が STC の発電性能に大きく寄与していることが考えられる。長期放電特性の挙動により大きな差が出たため、詳細な電気化学特性評価については発表にて報告する。

[参考文献]

1. S. Matsushita, S. Sugawara, T. Isobe and A. Nakajima, ACS Appl. Energy Mater. 2 (1), 13-18 (2019).

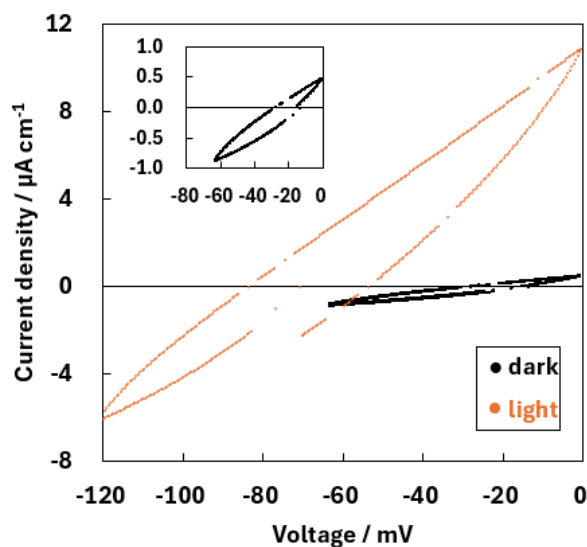


Fig. 1 Light-dependent cyclic voltammogram (Scan rate : 10 mV s⁻¹) in Si-STC.

正孔電荷分離層による半導体増感型熱利用発電の高効率化の試み- CuO@Fe₂O₃ ナノチューブ応用



Synthesis of CuO@Fe₂O₃ Nanotubes for High-Efficiency Semiconductor-Sensitized

Thermal Cell Enabled by a Hole-Electron Separation Layer

Science Tokyo¹, (株) elleThermo² ○(DC)孫 曉艷¹, 松下 祥子^{1,2}

Science Tokyo¹, elleThermo, Ltd.², ○(DC)Xiaoyan Sun¹, Sachiko Matsushita^{2,2}

E-mail: sun.x.0a14@m.isct.ac.jp

1. 緒言

我々は低温熱を直接電気に変換する新規技術、半導体増感型熱利用発電 (Semiconductor-sensitized Thermal Cell, STC) を研究している^[1]。STC は色素増感型太陽電池をベースにしており、熱励起された電子の酸化還元反応によって発電する (Fig. 1)。STC は「回復時間」や「再放電」などのユニークな特性を備えており、低温熱エネルギーの効率的な活用に新たな可能性を提供する。しかし新しい技術であり、電極での電子逆反応抑制等も行われていない。本研究では、半導体電極にヘテロ結合を導入することで正孔電子分離の促進を狙い、発電効率の向上を目指した。

2. 実験方法

本研究では、水熱合成法を用い、Cu 基板上に CuO ナノチューブの主体を成長させ、次にその主体上に Fe₂O₃ を成長させることで、正孔電荷分離層となる CuO@Fe₂O₃ ナノチューブを合成した。CuO@Fe₂O₃ ナノチューブを有する Cu 基板をハーフセルとして使用し、CuCl/CuCl₂@PEG600 電解液中で CV 測定やキャリア濃度評価などの電気化学測定を行った。ケルビンプローブ (FAC-2、理研計器) による材料のフェルミ準位測定と Mott-Schottky 解析を組み合わせ、バンド構造を詳細に明らかにした。また、FTO 対電極を取り付け電池化した後、発電性能の評価を行った。

3. 結果および考察

TEM 観察の結果、CuO ナノチューブの主体上に粒径約 10 nm の Fe₂O₃ パウダーが多数生成していることが確認された (Fig. 2)。CuO ナノチューブの成長時間が 10 分間である条件下では、優れた放電特性と回復能力を示した。電極面積 0.126 cm² において、40℃で、開放電圧 0.58 V および短絡電流 4.24 μA の発電特性が確認された。さらに、20 nA 定電流放電—4 h 開放電圧測定による評価の結果、120 回以上のサイクルにおいて回復特性が維持されることを確認した。材料のバンド構造解析結果に基づき、各組成のバンド位置が近接し、熱励起電流が円滑に流れる可能性を示唆した。

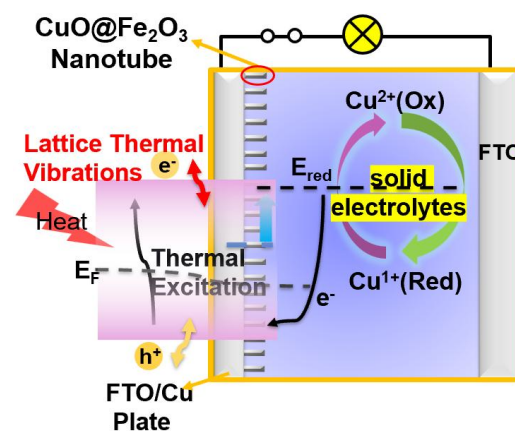


Fig. 1 Schematic image of the Semiconductor-sensitized thermal cell introduced CuO@Fe₂O₃ nanotubes as a hole-electron separation layer.

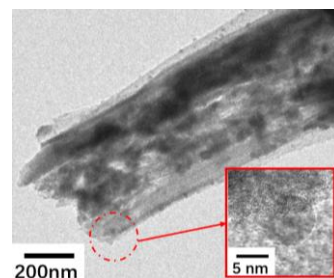


Fig. 2 TEM image of CuO@Fe₂O₃ nanotube.

[1] Kohata, H.; Mei, B.; Wang, Y.; Mizukoshi, K.; Isobe, T.; Nakajima, A.; Matsushita, S. Electrolyte Thickness Dependence upon Ge-Sensitized Thermal Cells. *Energy Fuels* 2022, 36 (18), 11619–11626.

PVDF-HFP 固体電解質を用いた Ge 増感型熱利用電池

Ge-Sensitized Thermal Cell with PVDF-HFP Solid Electrolyte

Science Tokyo 物質¹, (株)elleThermo² ○(M1)尾崎 有紀¹, 松下 祥子^{1,2}

Science Tokyo¹, elleThermo, Ltd.², °Yuki Ozaki¹, Sachiko Matsushita^{1,2}

E-mail: 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 ; STC) は、色素増感型太陽電池における色素の光励起を、半導体の熱励起に置き換えた電池であり¹、主に半導体極に Ge、電解質に液体ポリエチレングリコールを用いた系での報告例が挙げられている。しかしながら液体電解質は電極との接触面積が変化しやすい等、セル構成や設置状態に性能が依存することが課題となっている^{2,3}。そこで本研究では、PVDF-HFP (ポリ(フッ化ビニリデン-co-ヘキサフルオロプロピレン))を用いた固体高分子電解質(Solid Polymer Electrolyte ; SPE)を作製し、STC への適用を検討した。

2. 実験

PVDF-HFP、NMP(N-メチル-2-ピロリドン)、PEGDME (ポリ(エチレングリコール)ジメチルエーテル)、NaCl、CuCl、CuCl₂を 50°Cで攪拌し、80°Cで乾燥させて約 1cm 角の電解質膜を得た。これを図 1 のようにフッ素ドープ酸化スズ(FTO)対極、*n*-Si/Ge 作用極で挟んだセルを組み立て、電気化学測定を行なった。このとき電極間には電極同士の接触を防ぐため、50 μ m 径のガラスビーズも配置した。

3. 結果

図 1 に作製したセルの模式図と温度依存性 2 極サイクリックボルタンメトリー (CV)の結果を示す。短絡電流値が正、開放電圧値が負であることから、40°Cから 90°Cの条件で SPE を用いての発電を確認できた。また、短絡電流値のアレニウスプロットから活性化エネルギーを算出し、既存の系⁴と同水準であることが確認された。

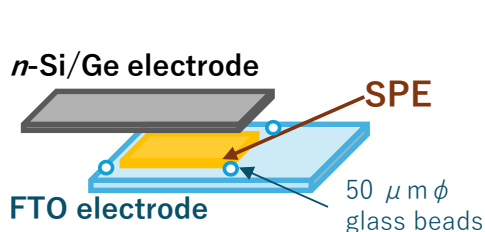


図 1. 作製した STC セルの構造.

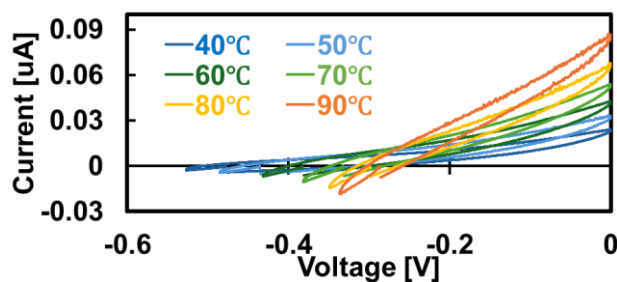


図 2. 温度依存性 CV (昇温時).

4. 参考文献

- (1) Kohata, H.; *et al.*, *Energy Fuels* **2022**, 36 (19), 11619–11626.
- (2) Chen, K.; *et al.*, *Energy Conv. Manag.* **2025**, 331, 119678.
- (3) Chai, Y.; *et al.*, *Polymers*. **2024**, 16 (12), 1732.
- (4) Yuta, N.; *et al.* *ACS Electrochem.* **2025**, published online.

Ge 増感型熱利用発電における PEG1540 系電解質内のイオン拡散と発電挙動 Ion Diffusion and Power Generation Behavior in PEG1540-Based Electrolytes for Ge-Sensitized Thermal Cells

東京科学大院¹, (株)elleThermo² ○(M2)中村 祐太¹, 松下 祥子^{1,2}

Science Tokyo¹, elleThermo, Ltd.², °Yuta Nakamura¹, Sachiko Matsushita^{1,2}

E-mail: matsushita.s.ab@m.titech.ac.jp

1. 緒言

我々は排熱を利用すべく、半導体増感型熱利用電池(Semiconductor-Sensitized Thermal Cell, STC)の研究開発に取り組んでいる^[1]。色素増感型太陽電池における色素の光励起に代えて、半導体の熱励起を利用し電解質の酸化還元反応を起こす STC では、ポリエチレングリコール(PEG)1540 固体電解質での発電が報告されている^[2]。一方、本発電が半導体の溶解によるものではないかと疑念を示唆されることもある。そこで半導体電極側のみに酸化還元種を含まない電解質を設置させて発電させときの発電の様子を調査し、発電機構の解明に取り組んだ。

2. 実験方法

本研究では、作用極に *n*-Si/Ge、対極に FTO ガラスを用いた。*n*-Si/Ge は *n*-Si ウェハ上に Ge を 2 μm 蒸着した材料で、10 分間超純水にて超音波洗浄と 15 分間のフッ酸処理を行った。FTO は 10 分間エタノールにて超音波洗浄を行った。両電極に厚さ 114 μm 絶縁テープを 2 辺に貼り付けた後、速やかに Ar 雰囲気下のグローブボックス(GB)に導入した。電解液は同様の GB 内で作製した。PEG1540 1 g に対して、CuCl 0.25 mmol/g、CuCl₂ 0.25 mmol/g、NaCl 0.6 mmol/g の割合で混合したものを 80°C で 1 晩攪拌した(ele_0.25)。これと同様の手法で、PEG1540 内に NaCl のみ加えたものも用意した(ele_0)。最後に、各電極上に 1.5 μL の電解液を滴下し(電極/電解液の接触面積約 1.3 cm²)、メッシュを挟み込んだ(Fig. 1)。FTO 側電解液は ele_0.25 を用い、Ge 側電解液は ele_0, ele_0.25 それぞれを滴下したものを準備した。ele_0 で作製したセルを cell_0、ele_0.25 で作製したセルを cell_0.25 とした。これらを大気中室温下、2 極式サイクリックボルタンメトリーにより発電能を評価した。

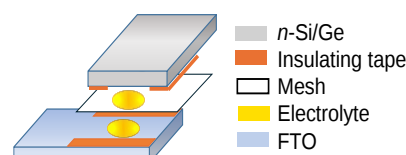


Fig. 1. Schematic diagram of the used cell.

3. 結果と考察

各セルのサイクリックボルタンメトリー(CV)の結果から、電解質全体に Cu イオンを含む cell_0.25 は電池として発電する一方、cell_0 では発電が確認されないことが明らかになった(Fig. 2)。また、cell_0.25 の開放電圧は既存の報告と近い値を示した^[2]。よって、PEG1540 固体電解質と Ge 電極を用いた STC における発電は、Ge の PEG1540 への溶解ではなく、電解質イオンの酸化還元によるものであることが示唆された。なお、CuCl または CuCl₂ のみを含まない電解質を用いた結果については発表にて詳細を報告する。

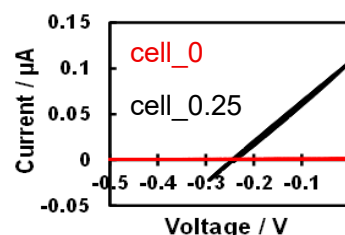


Fig. 2. Cyclic voltammograms (10 mV/s) at room temperature. Red and black lines are without and with Cu ions.

参考文献

- 1) S. Matsushita, *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 18249.
- 2) Y. Nakamura, *et al.*, *ACS Electrochemistry*, 2025, published online.

Ag₂S 増感型熱利用電池における光・熱照射の影響

Effects of light and heat irradiation on Ag₂S-sensitized thermal cells

東京科学大学¹, (株)elleThermo² ^{○(M1)}須永 健斗¹, 松下 祥子^{1,2}

Science Tokyo.¹, elleThermo, Ltd.², ^{○(M1)}Kento Sunaga¹, Sachiko Matsushita^{1,2}

E-mail: matsushita.s.ab@m.titech.ac.jp

【緒言】我々は等温環境下で発電する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の原理に基づいており、光により電子を励起する仕組みを熱によって励起する仕組みに置き換えて発電する電池である^[1]。現在の主流は Ge を使用したモデルである。しかし Ge は国の重要鉱物に指定され、かつ輸入相手国に限られるなど Ge に依存することの危険性が高まっている。そこで本研究では低毒性で色素増感型太陽電池としての使用実績のある Ag₂S を Ge に代わる半導体として用いて研究を行った。

【実験方法】FTO 基板に TiO₂(P25)ペーストを塗布・乾燥して作製した電極を 0.1 M AgNO₃ 水 / エタノール溶液(v:v = 9:1)内に浸漬し、紫外線を照射することで、TiO₂ 上に Ag を付加した。得られた基板を 0.02 M 硫黄 N-N ジメチルホルムアミド溶液へ 8 h 浸漬し Ag の硫化を行い、100℃で 12 h 真空乾燥し、Ag₂S 電極を得た^[2]。電極の結晶相を XRD 測定により同定した。Ag₂S 電極表面を直径 7.76 mm の円を残して削り取り、直径 7.76 mm の穴をあけた厚さ 144 μm の絶縁テープをスペーサーとし、穴を電解液で満たし、Pt スパッタを行った FTO 基板をかぶせることでセルを作製した。電解液には 5 mM フェロセン, 0.4 M LiClO₄ ジメチルスルホキシド溶液を用いた。

本セルでサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定 (スキャンレート: 20 mV/s) を用い、セルの温度環境 (非加熱および 90℃加熱) および光環境 (無照射および光照射) の組み合わせによる電気化学的特性の変化を評価した。

【結果と考察】作製した電極からは Ag₂S と TiO₂ の存在が確認された。CV 測定から読み取れた短絡電流と開放電圧の相関を Fig. 1 に示す。非加熱・光照射の場合、0.64 μA の短絡電流と 0.16 V の開放電圧を得た。さらに加熱・光照射の場合、1.45 μA の短絡電流値と 0.14 V の開放電圧を得た。加熱により熱励起電荷の数が増加した結果、短絡電流が増加し、励起電荷数に対する擬フェルミ準位の割合が減少したことで開放電圧値が減少したと考えられ、熱と光が短絡電流と開放電圧に与える関係が示唆された。

[1] S. Matsushita, *et al.*, J. Mater. Chem. A (2019) 7, 18249.

[2] Y. Inagawa, *et al.*, J. Phys. Chem. C (2019) 123, 12135-12141.

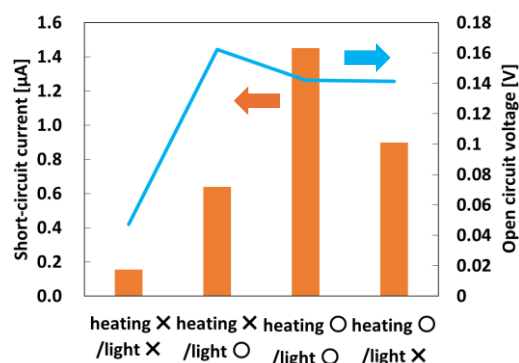


Fig. 1 Short-circuit current and open-circuit voltage under light and heat irradiation.

Synthesis of P(EGMEA3-g-ENR1) by UV-photopolymerization and investigation of the effect of different photoinitiator concentrations

Gifu Univ. ¹, Kebangsaan Malaysia Univ. ² (D2) Bai YanRong ^{1,2}, KaiLing Chai ², Mutsuhiro Shima ¹,

Keisuke Yamada ¹, Lee Tian Khoon ²

E-mail: bai.yanrong.i1@s.gifu-u.ac.jp

This study presents the synthesis of a novel graft polymer material through UV-induced photopolymerization of epoxidized natural rubber (ENR) with ethylene glycol methyl ether acrylate (EGMEA), using 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenone (DMPA) as a photoinitiator. The focus lies in developing a high-performance polymer matrix with tunable properties for potential use in energy storage applications, such as polymeric binders or electrolytes. By systematically varying the DMPA concentration, the photografting process was optimized to balance reaction kinetics, grafting efficiency, and structural uniformity. As shown in Figure 1 and Figure 2, In situ Raman spectroscopy enabled real-time monitoring of the reaction, revealing the influence of initiator content on the progression and completion of grafting ^[1]. Complementary infrared (IR) spectroscopy confirmed the formation of grafted structures, indicating successful integration of methacrylate units into the ENR backbone ^[2]. The study highlights the critical role of photoinitiator dosage: insufficient or excessive DMPA adversely affects polymerization, either through incomplete grafting, light absorption competition, or residual content. The optimized synthesis route yields a new class of UV-curable elastomeric materials with improved efficiency, reduced processing time, and enhanced compatibility for battery-related applications. This work provides a promising pathway for the development of functional polymer systems with tailored performance via light-driven synthesis techniques.

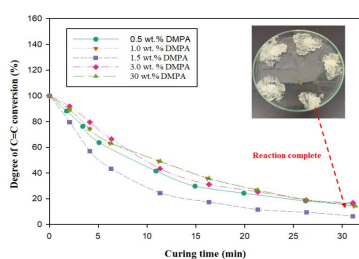


Figure 1

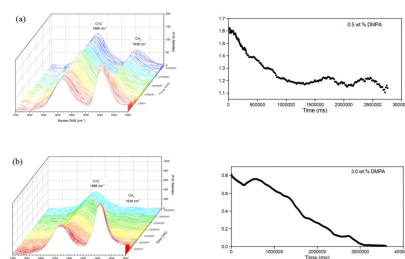


Figure 2

Figure 1. Effect of DMPA Concentration on C=C Conversion during UV Curing Process

Figure 2. (a) 3D Raman spectra of 0.5 wt.% DMPA and the corresponding intensity ratio of the C=C (1666 cm^{-1}) to CH_3 (1638 cm^{-1}) bands as a function of reaction time (b) 3D Raman spectra of 3.0 wt.% DMPA and the corresponding intensity ratio of the C=C (1666 cm^{-1}) to CH_3 (1638 cm^{-1}) bands as a function of reaction time

References:

- [1] N. J. Azaki, et.al., *ACS Appl. Polym. Mater.*, **5** (2023) 4953-4956.
- [2] Y. Wang, et.al., *Polym. Chem.*, **11** (2020) 3268-3279.

リチウム過剰系層状酸化物正極の遷移金属元素が果たす機能と電池特性

Role of transition metal elements in lithium-rich layered oxide cathodes

and the battery performance

島根大材エネ¹, 徳島大理工² ○廣井 慧¹, 尾原 幸治¹,

濱本 楽², 中塚 海斗², 乙倉 悠人², 大石 昌嗣²

Shimane Univ.¹, Tokushima Univ.²

E-mail: s_hiroi@mat.shimane-u.ac.jp

$\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMeO}_2$ (Me = Ni, Co, Mn) で記述される Li 過剰系層状酸化物 (Li-rich layered oxides, LLO) は、250 mAh/g 以上の充放電容量を示すことから、次世代のリチウムイオン二次電池正極の有力な候補として期待されている。我々のグループでは、高確度で結晶中のサイト占有率を決定できる「atomic pair distribution function (PDF) を利用した結晶構造解析法 (結晶 PDF 解析)」を通じて、Mn-rich となる LLO において充電状態でも結晶相の崩壊を防ぐメカニズムである「アダプティブピラー」を提唱した^[1]。本研究では、Ni, Co-rich LLO に対して同様の結晶 PDF 解析を行い、充放電に伴う遷移金属元素の機能可視化を試みた。

測定対象の LLO 試料は、前駆体の遷移金属炭酸塩を液相法にて作製し、得られた前駆体と Li 源を固相法により合成し、900 °C 以上で熱処理をした。試料の組成は $\text{Li}_{1.13}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=0.87$) であり、 x, y, z のいずれかを 0.50 とした試料を Me-rich LLO とした。充放電による影響の評価を目的として、試料に対して 20 回充電/放電を施した。充放電試験の結果、Ni-rich LLO は低容量高耐久、Co-rich LLO は高容量低耐久、Mn-rich LLO は高容量高耐久であることが確認された。各試料の PDF を得るために、SmartLab(Rigaku)による Ag 線源を使用した X 線全散乱測定を行った。

結晶 PDF 解析の実行により、pristine の他、20 回充電(20d)、20 回放電(20c)試料に対しても構造精密化に成功した。Ni, Mn-rich では充放電状態に関わらず単相であるものの、Co-rich LLO にのみ 20c に第 2 の結晶相の形成が認められた。しかし、20d では単相に戻るため、充放電に伴う第 2 の結晶相の可逆的形成が耐久性低下に寄与すると示唆された。Figure 1 は Ni, Co, Mn-rich LLO の遷移金属元素占有比率の充放電に対する変化を示す。大半が Me 層を占有する Ni-rich LLO とは対照的に、Co, Mn-rich LLO では充放電に伴う Me 層と Li 層との間の遷移金属移動が確認された。Ni-rich LLO では遷移金属元素の Li 層への移動が制限されるため、骨格を支える Li 層の遷移金属元素が不足し、十分な Li イオン脱離量が得られないと考えられる。また、容量・耐久性双方に優れる Mn-rich LLO では、過去の報告通り 20c において Li 層中の四面体サイトを占有する遷移金属元素が増加した。

[1] S. Hiroi et al., *Small* 18(42), 2203412 (2022).

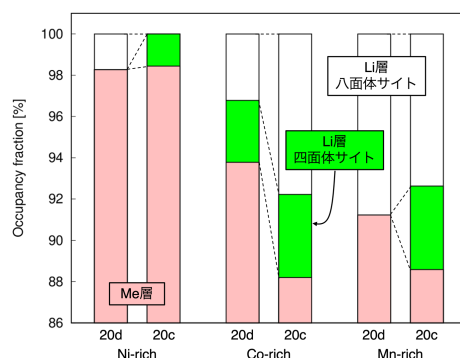


Fig. 1 各 LLO の充放電による遷移金属元素占有率の変化。

元素置換によるZrTe₅のLifshitz 転移温度の制御

Control of the Lifshitz transition temperature in ZrTe₅ by Elemental substitution

東理大先進工,[○]中川 航成,柳澤 亮人,宮川 宣明

Tokyo Univ. of Sci, [○]Kosei Nakagawa, Ryoto Yanagisawa, Nobuaki Miyakawa

E-mail: 8425521@ed.tus.ac.jp

【背景・目的】遷移金属カルコゲナイドZrTe₅は特徴的な電気抵抗率の温度依存性を示す。この抵抗のピークは相転移(電荷密度波転移)に起因すると考えられていたが、角度分解光電子分光の測定結果から化学ポテンシャルのシフトによるフェルミ面の形状変化(Lifshitz 転移)に由来することが明らかになった[1]。一方で近年、ZrTe₅の磁場中の輸送特性に興味深い性質があることが知られるようになり、例えば極めて大きな磁気抵抗・ネルンスト効果が観測されている。しかしこれらの磁場に対する巨大な応答は電気抵抗率のピーク温度 T_p の近傍のみで顕著であり、室温付近での応答はかなり小さくなる。そこで私たちはZrTe₅において室温付近で大きな応答を引き出すために、元素置換によるキャリアドーピングを行い、抵抗のピーク温度 T_p をより高温側に变化させることを試みた。

【結果】ZrTe₅のZrサイトを周期表で1つ左隣にあるNbで部分置換した場合、電子数が増加し、フェルミエネルギーが上昇すると考えられる。そのため T_p はNb置換により、高温側にシフトすると予想し、化学気相輸送法(CVT 法)を用いて、Zr_{1-x}Nb_xTe₅(x=0,0.05)の作製を行った。作製したZr_{1-x}Nb_xTe₅(x=0,0.05)について電気抵抗率の温度依存性を測定した結果、予想に反して、Nb置換した試料において T_p が低くなる結果を得た。Zr_{1-x}Nb_xTe₅の外因的電子キャリアとして、Nb置換に由来するキャリアとTe欠損に由来するキャリアが考えられる。Nb置換した試料ではTe欠損が減り、トータルの外因的電子キャリアが減少したため、 T_p が低下した可能性がある。当日はNb以外の元素の置換効果およびゼーベック効果やホール効果などの他の物性測定結果も併せて報告し、より詳細な議論を行う予定である。

【参考文献】

[1] Zhang, Yan, et al. "Electronic evidence of temperature-induced Lifshitz transition and topological nature in ZrTe₅." Nature communications 8.1 (2017): 15512.

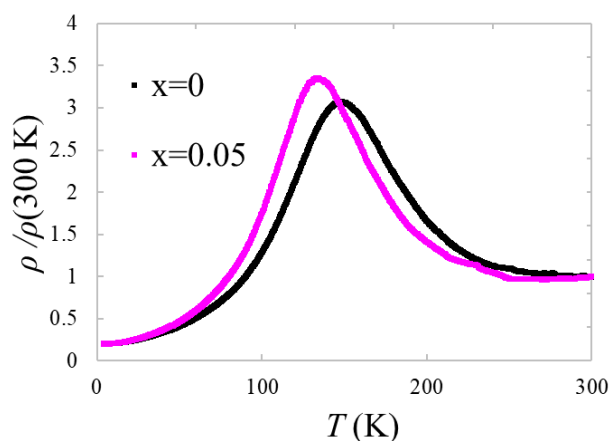


図1 Zr_{1-x}Nb_xTe₅(x=0,0.05)の電気抵抗率の温度依存性

ZnO 多層逆オパール構造の作製と光特性評価

Fabrication of ZnO multilayer inverse opal structure and evaluation of optical properties

関西大シス理工¹, ○(M1)野本将太¹, 伊藤健¹, 新宮原正三¹, 清水智弘¹

Kansai Univ.¹, ○(M1) Nomoto Shota¹, Takeshi Ito¹, Shoso Shingubara¹, Tomohiro Shimizu¹,

E-mail: k252691@kansai-u.ac.jp

1. 序論

自己組織化プロセスにより配列したコロイド結晶を鋳型に用いた逆オパール構造は、周期的ナノ構造に由来した特有の光学的性質を有し、その構造サイズにより光の制御が可能である[1]. これまで我々は直径 200 nm のポリスチレン(PS)球を用いた単層コロイド結晶を鋳型として、単層 ZnO 逆オパール構造を作製し、その UV 光検出感度が薄膜より高くなることを明らかにした[2]. 本研究では更なる検出感度の向上を目指し、PS 球多層コロイド結晶を鋳型に用いた多層逆オパール構造の作製を試み、単層、薄膜試料との比較を行った.

2. 実験方法

直径 200 nm の PS 球分散液を用い、単層コロイド結晶は SiO₂ 基板上に 650 rpm 60 s スピンコート法で形成した. 多層コロイド結晶は SiO₂基板上に滴下後、ゆっくりと溶液を蒸発させることで形成した. ZnO の作製はゾルゲル法を用いた. 熱処理は大気中で室温から 500 °Cまで加熱した後、1 時間維持し、ZnO の結晶化と PS 球の除去を同時に行った. 光検出素子は逆オパール構造上にメタルマスクを用いて金をスパッタし、ギャップ電極を形成した. 光応答測定は暗室および 370 nm の照射下、室温で行った.

3. 実験結果

Fig.1(a)に単層逆オパール構造, Fig.1(b)に多層逆オパール構造の SEM 像を示す. 空洞サイズは単層が約 180 nm であり、多層が約 110 nm であった. Fig.2 に試料の I-V 測定結果を示す. ON/OFF が多層構造では 1.58×10^5 であり、単層構造は 1.05×10^3 を示した. 多層構造にすることにより、単層構造より高い ON/OFF になる結果となった. 当日は、前駆体や熱処理条件を変更して作製した多層逆オパールと光応答特性について報告する.

4. 参考文献

- [1] X. Ye, Nano Today. 6 (2011)
[2] Y. Kiyomi, Micro and Nano Engineering 16 (2022)

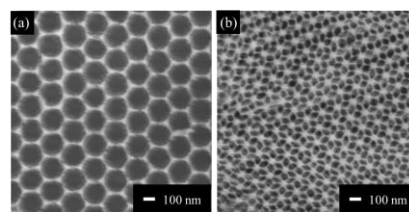


Fig.1 SEM images of ZnO inverse opal
(a) monolayer(2D) and
(b) multilayer(3D)

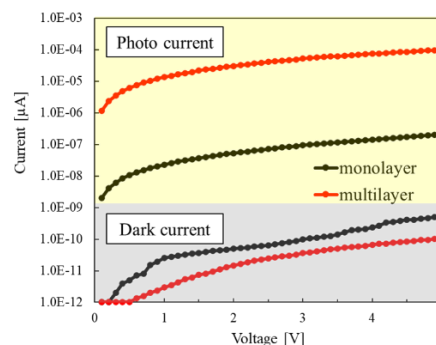


Fig.2 I-V characteristics and ON/OFF ratio of ZnO inverse opal