

E - I M R

先端エネルギー材料
理工共創研究センター

Collaborative Research Center on Energy Materials

平成28年度
研究成果報告書

2016 Report on Research Activities

はじめに

先端エネルギー材料理工共創研究センター(E-IMR)は、前身である低炭素社会基盤材料融合研究センター(LC-IMR)を発展的に改組して平成27年4月に発足致しました。

クリーンで経済的な持続的社會を実現するためには、エネルギー変換や物質輸送において高い効率や性能を示す先端材料の開発が不可欠です。本センターでは、理学と工学とを融合した「理工共創」の研究を強力に推進することにより、スピン、電子、イオン、ホール、フォトン等の多様なキャリアを原子レベルで制御した先端エネルギー材料を創成します。理工共創研究のため、理学系および工学系研究者が新たな研究部門を構成していることも特徴です。このような取り組みにより、エネルギー材料分野での研究フロンティアを開拓して世界最高水準の材料研究を推進するとともに、異分野融合に関する高度な研究能力をもつ若手人材の育成にも努めます。

具体的な研究部とそれぞれの研究ターゲットは以下の通りです：

1) スピンエネルギー材料研究部では、新概念の変換機能を持つエネルギー材料の実現を目指して、スピン流を介したエネルギー変換に関する学理を追求し、変換効率が高く経済性・耐久性にも優れたエネルギー材料の創成に取り組み、将来の創エネ・省エネ社会の構築に貢献します。

2) イオンエネルギー材料研究部では、高性能・高機能な全固体二次電池や多機能型二次電池の実現に向けて、イオン輸送と化学エネルギー変換における学理を追求して新規な固体電解質と電極材料の開発に取り組み、新しい電池がもたらす快適な社会の構築に貢献します。

3) 光エネルギー材料研究部では、より多くの電気エネルギーを得ることのできる低コスト・高効率太陽電池の実現を目指して、シリコン多結晶の融液成長や薄膜成長に関する新しい学理と結晶成長技術の確立を理工共創で取り組み、太陽の光エネルギーを最大限に利用する創エネ社会の発展に貢献します。

4) 材料プロセス・社会実装研究部では、本センターの研究成果である先端エネルギー材料の早期の社会実装を目指し、高い性能と品質を持ち経済性に優れた材料を製造する材料プロセス研究と、エネルギー材料の性能評価手法の開発、材料・デバイスの性能実証に取り組み、先端エネルギー材料を基盤とした新しいエネルギーシステムの構築に貢献します。

「高効率エネルギー変換・高速輸送現象の実現に向けた新しい学理の構築」、「社会実装を目指した材料創製の指導原理の確立」、そして「理工共創研究による新しい研究能力を持った人材の育成」を目標とする本センターの今後の活動にご期待下さい。

平成29年8月

先端エネルギー材料理工共創研究センター
センター長 折茂 慎一

目次

Contents

はじめに Introduction

1. 概要 Outline	1
2. 新聞発表等 Press Release	4
3. 外部研究資金リスト List of Budgets	9
4. 特許リスト List of Patents	13
5. 各種受賞・表彰リスト List of Prizes and Awards	15
6. 主催した会議・研究会・ワークショップ Organized Meetings, Workshops and Conferences	16
7. 研究成果報告 Report on Research Activities	24
7-1. スピンエネルギー材料研究部	24
共創研究の成果 Report on Research Activities	
論文リスト List of Publications	
国内会議等発表リスト List of Presentations at Domestic Meetings	
国際会議等発表リスト List of Presentations at International Meetings	
研究成果報告書 Report on Research Activities	
7-2. イオンエネルギー材料研究部	54
共創研究の成果 Report on Research Activities	
論文リスト List of Publications	
国内会議等発表リスト List of Presentations at Domestic Meetings	
国際会議等発表リスト List of Presentations at International Meetings	
研究成果報告書 Report on Research Activities	
7-3. 光エネルギー材料研究部	80
共創研究の成果 Report on Research Activities	
論文リスト List of Publications	
国内会議等発表リスト List of Presentations at Domestic Meetings	
国際会議等発表リスト List of Presentations at International Meetings	
研究成果報告書 Report on Research Activities	

7.4. 材料プロセス・社会実装研究部	100
共創研究の成果 Report on Research Activities	
論文リスト List of Publications	
国内会議等発表リスト List of Presentations at Domestic Meetings	
国際会議等発表リスト List of Presentations at International Meetings	
研究成果報告書 Report on Research Activities	
7.5. 客員教員 Visiting Professors	129
研究成果報告書 Report on Research Activities	
8. 職員及び運営委員 名簿 List of Staffs	134

1. 概要

Outline

持続的 社会実現のための 原子レベルでの複合キャリア制御による 先端エネルギー材料の創成

クリーンで経済的な持続的社會を実現するためには、エネルギー変換や物質輸送において高い効率や性能を実現する先端材料の開発が不可欠です。本センターでは、理学と工学とを融合した「理工共創」の研究を強力に推進することにより、スピン、電子、イオン、ホール、フォトン等の多様なキャリアを原子レベルで制御した先端エネルギー材料を創成します。理工共創研究を実施するため、理学系および工学系研究者が新たな研究部を構成していることも特徴です。このような取り組みにより、エネルギー材料分野での研究フロンティアを開拓して世界最高水準の材料研究を推進するとともに、異分野融合に関する高度な研究能力をもつ若手人材の育成にも努めます。



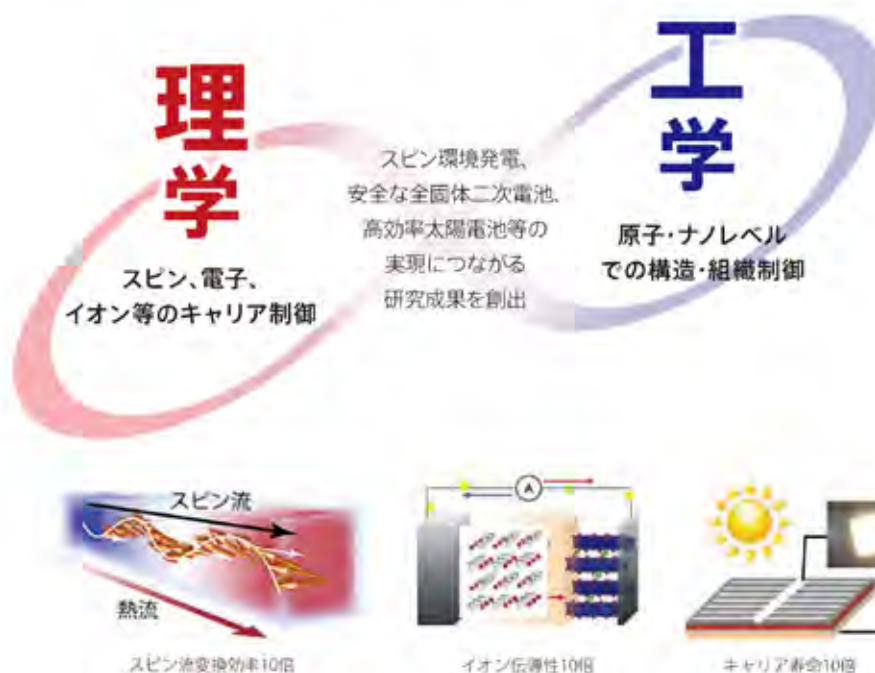
センター長 折茂 慎一

目 標

- ◎ 高効率エネルギー変換・高速輸送現象の実現に向けた新しい学理の構築
- ◎ 社会実装を目指した材料創成の指導原理の確立
- ◎ 理工共創研究による新しい研究能力を持った人材の育成

原子レベルでの複合キャリア制御

エネルギー変換や物質移動において高い効率や性能を実現するために、スピン、電子、イオン、ホール、フォトンなどの多様なキャリアを複合的に取り扱い原子レベルで制御する



東北大学金属材料研究所の理学系研究部門で蓄積されたスピン、電子、イオン等のキャリア制御に関する研究実績と、工学系研究部門で蓄積された原子・ナノレベルでの構造・組織制御に関する研究実績を融合し、基礎から応用までの研究を系統的・包括的に実施します。

実施体制



スピンエネルギー材料研究部

スピン流をエネルギー変換や発電技術に展開する

21世紀に入り、私たちの生活で馴染みのある熱や音波、振動、光等を持つエネルギーから磁気の流れ（スピン流）を生み出し、それを利用して電流を得るといふ、全く新しいエネルギー変換の原理が発見されています。この新しい原理に基づいたエネルギー変換技術が実用的なものになると、私たちは熱や光などのエネルギーをこれまで以上に電力として有効利用することができるようになります。その技術を実用的なものにするためには、新しい原理に基づいたエネルギー変換を高い効率で行うことのできるエネルギー材料の開発が必要となります。さらに、その新しいエネルギー材料には経済性や耐久性も求められます。

スピンエネルギー材料研究部門では、新概念の変換機能を持つエネルギー材料の開発を目指して、スピン流を介したエネルギー変換に関する学理を追求し、変換効率が高く経済性・耐久性にも優れたエネルギー材料の創成に取り組み、将来の創エネ・省エネ社会の構築に貢献します。



図1. スピン流を介したエネルギー変換の原理。スピン流を介してエネルギー変換を行うことが可能である。

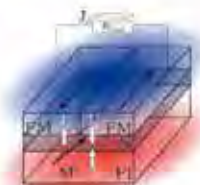


図2. スピン流を介したエネルギー変換の原理。スピン流を介してエネルギー変換を行うことが可能である。

イオンエネルギー材料研究部

高速イオン伝導材料を利用して近未来型二次電池を創成する

私たちの暮らしの中では、充電して利用する二次電池（蓄電池）が多く使われています。もし、二次電池の充電容量が増え、1回の充電で利用できる時間が長くなり、そして従来の電池にはない機能を持つと、私たちの生活はこれまで以上に快適なものになると期待できます。そのような高い充電性能を持つ電池のひとつが全固体二次電池であり、電池自身に新しい機能を付け加えた近未来型とも言える電池が多機能型二次電池です。これらの優れた全固体二次電池を開発するには全く新しいコンセプトと材料が必要であり、また、多機能型二次電池の実現には充・放電の電池特性と協奏して光や磁場などに応答する新しい材料の開発が求められます。

イオンエネルギー材料研究部門では、ハイパフォーマンスな全固体二次電池や多機能型二次電池の実現に向けて、イオン伝導と化学エネルギー変換における学理を追求して新規な固体電解質と電極材料の開発に取り組み、新しい電池がもたらす快適な社会の構築に貢献します。



図3. ハイパフォーマンスな全固体二次電池や多機能型二次電池の実現に向けて、イオン伝導と化学エネルギー変換における学理を追求して新規な固体電解質と電極材料の開発に取り組み、新しい電池がもたらす快適な社会の構築に貢献します。



図4. ハイパフォーマンスな全固体二次電池や多機能型二次電池の実現に向けて、イオン伝導と化学エネルギー変換における学理を追求して新規な固体電解質と電極材料の開発に取り組み、新しい電池がもたらす快適な社会の構築に貢献します。

共に
創る

光エネルギー材料研究部

太陽の光エネルギーをより経済的に大量に利用する

太陽光発電に使われるシリコン（Si）多結晶型太陽電池は、Si単結晶型に比べて経済的に製造できますが、光を電気に変換する効率が低いという課題があります。そのエネルギー変換効率を向上できれば、太陽エネルギーの利用が増すばかりではなく、社会への普及が速むことによって市場の拡大と価格の低下が期待され、さらに社会に広く普及するという好循環が生まれる可能性があります。そのためにも高いエネルギー変換効率を実現可能な高品質なSi多結晶を作り出すことが必要です。さらに、高品質化が実現すれば、この基礎上にSiとは異なる光エネルギーを利用する別の材料を結晶成長させた新しい太陽電池の創成も可能となります。

光エネルギー材料研究部門では、より多くの電気エネルギーを得ることのできる低コスト・高効率太陽電池の実現を目指して、Si多結晶の結晶成長や薄膜成長に関する新しい学理と結晶成長技術の確立を理工共創で取り組み、太陽の光エネルギーを最大限に利用する創エネ社会の発展に貢献します。

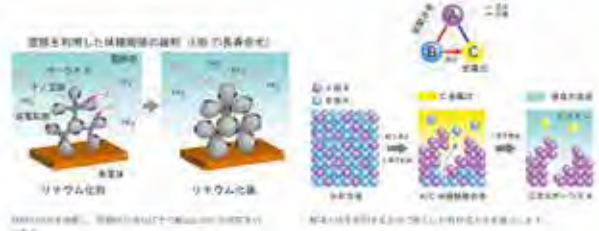


材料プロセス・社会実装研究部

先端エネルギー材料の速やかな社会実装に挑戦する

最新の材料研究で得られる先端技術シーズが社会の中に広がるためには、実用化に向けた多くの課題を乗り越えることが必要となります。エネルギー材料として効率的にエネルギーを生み出し貯えたりすることができることや、その導入や維持に係る経済性や安心して利用できる安全性にも優れていることが求められます。これらの要求を満たすエネルギー材料を製造するための材料プロセスを確立するとともに、性能や経済性を評価する研究も重要となります。

材料プロセス・社会実装研究部門では、本センターの研究成果である先端エネルギー材料が広く社会に実装されていくことを目指し、高い性能と品質を持ち経済性に優れた材料を製造する材料プロセス研究と、エネルギー材料の性能評価手法の開発、材料・デバイスの実験室での評価、先端エネルギー材料を基盤とした新しいエネルギーシステムの構築に貢献します。



国際共同研究部

エネルギー材料研究の国際共創力を強化する

海外の優秀なエネルギー材料研究者を客員教授として招聘し、新たな研究フロンティアの開拓や成果の社会実装化に向けた国際共同研究に取り組みます。

2. 新聞発表等

Press Release

新聞発表等

東北大金研 100 年素材革新の未来 新エネ材料、次代開拓
日本経済新聞 2016 年 4 月 1 日

水素発見から 250 年 無限のクリーンエネルギー
読売新聞 2016 年 6 月 19 日

磁石になる電池開発 東北大、リチウムイオンで
日経産業新聞 2017 年 1 月 26 日

水素大量貯蔵へ 東北大など新物質合成
日経産業新聞 2017 年 3 月 14 日

3. 外部研究資金リスト

List of Budgets

外部研究資金リスト ※下線は研究代表者

Spin Mechanics

BAUER GERRIT ERNST-WILHELM、野村 健太郎、高橋 三郎、TRETIAKOV OLEG

基盤研究(A)

2013年4月～2018年3月

ナノスピンの変換科学

スピン変換機能設計班： 村上 修一、前川 禎通、多々良 源、永長 直人、

BAUER GERRIT ERNST-WILHELM

新学術領域研究

2014年4月～2019年3月

規則合金スピントロニクス材料の新展開

高梨 弘毅、Gerrit Bauer、白井 正文

基盤研究(S)

2013年6月～

熱・力学的スピンの変換

齊藤 英治、小野 正雄、高梨 弘毅

新学術領域研究

2014年10月～

電圧トルク MRAM プロジェクト／単結晶化・高集積化・3次元化プロジェクト

鈴木 義茂、湯浅 新治、高梨 弘毅、他

受託研究費 (JST)

2014年10月～

ナノスピンイオニクスの開拓

水口 将輝

挑戦的萌芽研究

2014年4月～2017年3月

ナノ超空間を利用した熱・スピン・電界交差相関による高効率エネルギー変換材料の創製

水口 将輝

戦略的創造研究推進事業

2015年10月～2021年3月

スピントフォニクス創生

内田 健一、塩見 淳一郎、井口 亮

基盤研究(A)

2015年4月～2018年3月

π -集積型ピラードレイヤー構造による格子・空間物性制御

宮坂 等

新学術領域研究

2015年4月～2017年3月

マルチフェロイック混合原子価磁性鎖

宮坂 等

(挑戦的)萌芽研究

2015年4月～2017年3月

化学的相互作用/物理応答の協奏的可逆交換を実現する多孔性導電性磁石の創製

宮坂 等

基盤研究(A)

2016年4月～2019年3月

二次電池を利用した配位高分子電極の磁気相転移制御

宮坂 等

三菱財団研究助成金(宮坂等)

2015年10月～2016年9月

高密度水素化物の材料科学-水素の結合自由度を利用したハイドライド・ギャップの克服

折茂 慎一、齋藤 寛之

基盤研究(S)

2013年4月～

リチウムイオン電池用新規固体電解質の研究

高木成幸、折茂 慎一

共同研究費

2013年4月～2017年3月

多孔性配位高分子（PCP）水素貯蔵材料に関する研究

折茂 慎一

共同研究費

2016年8月～2017年3月

高水素配位錯イオンの創製とエネルギー 関連機能の創出

高木 成幸

若手研究(A)

2016年4月～2018年3月

その場観察法による Si 多結晶の融液成長メカニズムの解明

藤原 航三、沓掛 健太郎

基盤研究(A)

2014年4月～2017年3月

その場観察法による Si 多結晶の融液成長メカニズムの解明（国際共同研究強化）

藤原 航三

国際共同研究加速基金（国際共同研究強化）

2016年10月～2019年3月

mono-like Si 結晶におけるシード境界からの転位発生メカニズムの解明

沓掛 健太郎

若手研究(A)

2013年4月～2015年3月

発光イメージングによる欠陥特性の定量

沓掛 健太郎、原 康介、太子 敏則

基盤研究(B)

2016年4月～2019年3月

光・磁気局所解析法による有機半導体粒界物性評価ならびに粒界エンジニアリング

櫻井 岳暁、沓掛 健太郎

基盤研究(C)

2016年4月～2019年3月

オープンセル型ナノポーラスシリコンの開発と長寿命大容量リチウムイオン電池への応用

加藤 秀実、和田 武、市坪 鉄

基盤研究(A)

2013年4月～2017年3月

仙台市における未利用再エネを利活用した防災対応統合型エネルギーマネジメントシステムの事業化可能性調査

河野 龍興、折茂 慎一、湯本 道明、高木 成幸

地産地消型再生可能エネルギー面的利用等推進事業費補助金

2016年10月～2017年2月

再エネ出力抑制対応水素製造及び熱化学昇圧と街区における水素利用マネジメントの技術開発

河野 龍興、折茂 慎一、湯本 道明、高木 成幸

受託研究費：清水建設

2016年11月～2017年9月

4. 特許リスト

List of Patents

特許リスト

マイクロ波アシスト磁気記録媒体、マイクロ波アシスト磁気記録媒体の製造方法及びマイクロ波アシスト磁化反転方法

関 剛斎、高梨 弘毅、周 偉男、荒井 礼子、今村 裕志

特願 2016-95547 (2016年5月11日出願)

マイクロ波アシスト磁気記録媒体

関 剛斎、高梨 弘毅

特許第 5927627 号 (2016年5月13日登録)

熱電発電デバイス

桜庭 裕弥、長谷川 浩太、水口 将輝、高梨 弘毅

特許第 6079995 号 (2017年1月27日登録)

L10型FeNi規則合金の製造方法

水口 将輝、田代 敬之、高梨 弘毅、小嶋 隆幸、三浦 良雄、辻川 雅人、白井 正文

特願 2016-175873 (2016年9月8日出願)

磁区観察装置及び磁区観察方法

内田 健一、大門 俊介、井口 亮、齊藤 英治

特願 2016-081799 (出願)

深部体温計

石田 真彦、井口 亮、塩見 雄毅、齊藤 英治、沢田 亮人、桐原 明宏、寺島 浩一、追川 康之

特願 2017-69801 (出願)

リチウム空気電池

蓑輪 浩伸、林 政彦、小林 隆一、折茂 慎一、松尾 元彰

特許第 6048937 号 (2016年12月2日登録)

水素貯蔵材料複合体及びその製造方法

青木 正和、折茂 慎一、佐藤 豊人

特開 2016-108196 (2016年6月20日公開)

全固体リチウム電池

鈴木 渉平、川治 純、折茂 慎一、宇根本 篤、吉田 浩二
特開 2016-201310 (2016 年 12 月 1 日公開)

全固体リチウム電池

鈴木 渉平、川治 純、折茂 慎一、宇根本 篤、吉田 浩二
特開 2017-004910 (2017 年 1 月 5 日公開)

マッピング方法および測定装置

沓掛 健太郎、菊池 亮太、下山 幸治
特願 2017-032950 (2017 年 2 月 24 日出願)

リチウム空気二次電池

加藤 秀実、和田 武、森下 史弥、野原 正也、阪本 周平、由井 悠基、林 政彦、
小松 武志
特願 2016-165559 (2016 年 8 月 26 日出願)

5. 各種受賞・表彰リスト

List of Prizes and Awards

各種受賞・表彰リスト

日本磁気学会「優秀研究賞」

規則合金スピントロニクスデバイスにおける機能性創出

高梨 弘毅 (関 剛斎)

2017年9月7日

61st Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials 「ベストポスター賞」

Switching Probability Under Spin Wave Excitation in an In-plane Magnetized $L1_0$ -FePt /
 $Ni_{81}Fe_{19}$ Exchange-coupled Bilayer

高梨 弘毅 (周 偉男)

2016年11月1日

日本金属学会第26回若手講演論文賞 (宇根本篤)

Bulk-type all-solid-state lithium batteries using complex hydrides containing cluster-anions

折茂 慎一

2017年3月15日

6. 主催した会議・研究会・ワークショップ

Organized Meetings, Workshops and Conferences

主催した会議・研究会・ワークショップ

Ino Japan Workshop on Magnetism at the nanoscale 2016

東北大学 知のフォーラム

2016年12月1日～12月2日

Regensburg-Tohoku Workshop on Solid-State Physics and Spintronics

ホテル ルーセントタカミヤ 蔵王

2017年3月28日～3月30日

INDIA-JAPAN COOPERATIVE SCIENCE PROGRAMME

Indo Japan Workshop on “Magnetism at the nanoscale” 2016

Date: Dec. 1st (Thu.) - Dec. 2nd (Fri.) 2016

Venue: TOKYO ELECTRON House of Creativity 3F, Lecture Theater
Katahira Campus, Tohoku University, Sendai, JAPAN

Registration Fee: FREE

Contact: ijwmn2016@imr.tohoku.ac.jp

SPEAKERS

A. Barman (S. N. Bose National Centre, India)
S. Bedanta (NISER, India)
S. Bosu (NIMS, Japan)
V. Chandrasekhar (NISER, India)
Y. Fukuma (Kyushu Institute of Technology, Japan)
T. Kubota (Tohoku Univ., Japan)
H. Mamiya (NIMS, Japan)
S. Mitani (NIMS, Japan)
M. Mizuguchi (Tohoku Univ., Japan)
S. Mizukami (Tohoku Univ., Japan)
P. K. Muduli (Indian Institute of Technology, India)
Y. Otani (Univ. of Tokyo, Japan)
Y. Sakuraba (NIMS, Japan)
D. Samal (Institute of Physics, India)
P. Sharma (Tohoku Univ., Japan)
T. Seki (Tohoku Univ., Japan)
K. Takanashi (Tohoku Univ., Japan)



Supported by
Japan Society for the Promotion of Science (JSPS)
Department of Science and Technology, India (DST)
Institute for Materials Research, Tohoku University
Tohoku Forum For Creativity, Tohoku University

http://magmatelab.imr.tohoku.ac.jp/IJWMN_main.html

University of Regensburg & Tohoku University

Ceremony Commemorating the University Level Agreement and MoU of Jointly Supervised Ph.D.

March 28, 2017

11:30 am - 1:00 pm

11:30-12:00 Introduction of Each Universities
Ceremony Commemorating Agreements
12:00-13:15 Luncheon Meeting / Students Luncheon Discussion

Venue: Espace

**2F Katahira Kitamon Commons,
Katahira Campus, Tohoku University**



Espace 2nd floor

Regensburg-Tohoku Workshop on Solid-State Physics and Spintronics

March 28-30, 2017 in Zao

Supported by
Graduate Program in Spintronics



Main Speakers

University of Regensburg

Christian BACK

Dominique BOUGEARD

Franz GIESSIBL

Milena GRIFONI

Matthias KRONSEDER

John LUPTON

Klaus RICHTER

Dieter WEISS

Tohoku University

Gerrit BAUER

Yoshiro HIRAYAMA

Fumihiko MATSUKURA

Junsaku NITTA

Special Guest

Mikito KOSHINO (Osaka University)

Organizing Committee

Junsaku NITTA (Co-Chair)

Dieter WEISS (Co-Chair)

Yoshiro HIRAYAMA (Vice-Chair)

Gerrit E.W. BAUER

Dominique BOUGEARD



Venue

Lucent Takamiya, 942 Zao-Onsen
Yamagata, 990-2310, Japan
Tel: +81-23-694-9135

Contact us

Spintronics team

International Joint Graduate Programs Office

Tohoku University

Tel: +81-22-795-3657/5716

Email: spin.all@grp.tohoku.ac.jp



Program

Regensburg-Tohoku Workshop on Solid-State Physics and Spintronics

March 28th

- 15:20-15:30 Opening J. Nitta (Tohoku)
- 15:30-15:55 Talk 1 D. Weiss (Regensburg)
“Transport in graphene and topological insulator antidot lattices”
- 15:55-16:20 Talk 2 F. Matsukura (Tohoku)
“Field and current-induced magnetization reversal in elliptic CoFeB/MgO magnetic tunnel junctions”
- 16:20-16:45 Talk 3 M. Koshino (Osaka)
“Physics of incommensurate 2D crystals”
- 16:45-17:00 Talk 4 R. Kozlovsky (Regensburg)
“Magnetotransport in 3D Topological Insulator Nanowires”
- 17:00-17:15 Talk 5 D. Hou (Tohoku)
“Sign change of spin Hall magnetoresistance in Pt/NiO/YIG structures”
- 17:15-17:30 Talk 6 O. Tretiakov (Tohoku)
“Spin-orbit Torque Driven Skyrmion Hall Effect”
- 17:30-17:45 Talk 7 J. Llandro (Tohoku)
“Magnetic gyroids: topological effects via 3D nanostructuring?”
- 17:45-22:00 Poster Session/ Dinner

Poster Session (17:45-22:00)

Poster 1 T. Gruenbaum (Regensburg)

“Suppression of parasitic AMR signals in measurements of the inverse spin Hall effect”

Poster 2 H. Gamou (Tohoku)

“Comparison of current induced effective fields in Ta/CoFeB/MgO hetero-structure between epitaxial and amorphous Ta underlayers”

Poster 3 F. Dirnberger (Regensburg)

“Spin dynamics in single GaAs nanowires”

Poster 4 M. Takahashi (Tohoku)

“Transport characteristics of triple-gated quantum-point-contacts”

Poster 5 F. Eberle (Regensburg)

“Electrical control of large spin-valve signals in spin injection devices with a 2DEG channel”

Poster 6 T. Masuda (Tohoku)

“Transport characteristics of InSb trench type in-plane gate quantum point contacts”

Poster 7 M. Kronseder (Regensburg)

“Stripe domain pattern in non-centrosymmetric ultrathin Fe/Ni-films on Cu(001)”

Poster 8 T. Dohi (Tohoku)

“Spin-wave resonance and its electric-field modulation in nanoscale CoFeB/MgO magnetic tunnel junctions”

Poster 9 M. Shinozaki (Tohoku)

“Homodyne-detected ferromagnetic resonance in nanoscale magnetic tunnel junction under perpendicular magnetic fields”

7. 研究成果報告

Report on Research Activities

7. 研究成果報告

Report on Research Activities

7-1. スピンエネルギー材料研究部

Spin Energy Materials Research Division

教授 Bauer, Gerrit Ernst-Wilhelm

教授(兼) 高梨 弘毅

准教授 水口 将輝

助教(兼) 井口 亮

共創研究の成果 Report on Research Activities

論文リスト List of Publications

国内会議等発表リスト List of Presentations at Domestic Meetings

国際会議等発表リスト List of Presentations at International Meetings

研究成果報告書 Report on Research Activities

7-1. スピンエネルギー材料研究部

論文リスト

Spin Hall magnetoresistance in a canted ferrimagnet

Kathrin Ganzhorn, Joseph Barker, Richard Schlitz, Matthias Althammer, Stephan Geprägs, Hans Huebl, Benjamin A. Piot, Rudolf Gross, Gerrit E. W. Bauer, and Sebastian T. B. Goennenwein

Physical Review B,94[9](2016)094401-1-091101-6

Modelling of the Peltier effect in magnetic multilayers

Isaac Juarez-Acosta, Miguel A. Olivares-Robles, Subrojati Bosu, Yuya Sakuraba, Takahide Kubota, Saburo Takahashi, Koki Takanashi, and Gerrit E. W. Bauer

JOURNAL OF APPLIED PHYSICS,119[7](2016)073906-1-073906-11

Theory of spin Hall magnetoresistance (SMR) and related phenomena

Yan-Ting Chen, Saburo Takahashi, Hiroyasu Nakayama, Matthias Althammer, Sebastian T B Goennenwein, Eiji Saitoh, and Gerrit E W Bauer

JOURNAL OF PHYSICS-CONDENSED MATTER,28[10](2016)103004-1-103004-15

Magnon spin transport driven by the magnon chemical potential in a magnetic insulator

L. J. Cornelissen, K. J. H. Peters, G. E. W. Bauer, R. A. Duine, and B. J. van Wees

Physical Review B,94[1](2016)014412-1-014412-16

Observation of temperature-gradient-induced magnetization

Hou Dazhi, Qiu Zhiyong, Iguchi R, Sato K, Vehstedt EK, Uchida K, Bauer GEW, and Saitoh E

Nature Communications,7(2016)1-6

Microscopic calculation of thermally induced spin-transfer torques

Kohno Hiroshi, Hiraoka Yuuki, Hatami Moosa, and Gerrit E. W. Bauer

Physical Review B,94[10](2016)104417-1-104417-12

Magnon Polarons in the Spin Seebeck Effect

Takashi Kikkawa, Ka Shen, Benedetta Flebus, Rembert A. Duine, Ken-ichi Uchida, Zhiyong Qiu, Gerrit E.W. Bauer, and Eiji Saitoh

Physical Review Letters,117[20](2016)207203-1-207203-6

Spin pumping into two-dimensional electron systems

Takuya Inoue, Gerrit E. W. Bauer, and Kentaro Nomura

Physical Review B,94[20](2016)205428-1-205428-7

Thermal Spin Dynamics of Yttrium Iron Garnet

Barker, Joseph, and Bauer, Gerrit E. W.

Physical Review Letters,117[21](2016)217201-1-217201-5

Energy repartition in the nonequilibrium steady state

Yan, Peng, Bauer, Gerrit E. W., and Zhang Huaiwu

Physical Review B,95(2017)024417-1-024417-17

First-principles study of exchange interactions of yttrium iron garnet

Xie, Li-Shan, Jin, Guang-Xi, He, Lixin, et al.

Physical Review B,95(2017)014423-1-014423-7

Magnetic-proximity-induced magnetoresistance on topological insulators

Takahiro Chiba, Saburo Takahashi, and Gerrit E. W. Bauer

Physical Review B,95(2017)94428-1-94428-10

Vortex-dynamics-mediated low-field magnetization switching in an exchange-coupled system

Weinan Zhou, Takeshi Seki, Hiroko Arai, Hiroshi Imamura, and Koki Takanashi

PHYSICAL REVIEW B,94[22](2016)220401-1-220401-1-5

Resonant magnetization switching conditions of an exchange-coupled bilayer under spin wave excitation

W. Zhou , T. Yamaji , T. Seki , H. Imamura , and K. Takanashi

Appl. Phys. Lett.,110[8](2017)082401-1-082401-5

Electronic structure and magnetic anisotropy of $L1_0$ -FePt thin film studied by hard x-ray photoemission spectroscopy and first-principles calculations

S. Ueda, M. Mizuguchi, Y. Miura, J. G. Kang, M. Shirai, and K. Takanashi

Applied Physics Letters,109[4](2016)042404-1-042404-5

Temperature dependence of enhanced spin relaxation time in metallic nanoparticles:
Experiment and theory

T. Koda, S. Mitani, S. Takahashi, M. Mizuguchi, K. Sato, T. J. Konno, S. Maekawa, and
K. Takanashi

Physical Review B,93[8](2016)85402-1-85402-7

Microstructural evolution and correlated magnetic domain configuration of
nanoparticles embedded in a single crystal of Cu₇₅-Ni₂₀-Fe₅ alloy

J. S. Kim, T. Taniuchi, M. Mizuguchi, S. Shin, K. Takanashi, and M. Takeda

Journal of Physics D: Applied Physics,49(2016)335006-1-335006-7

Growth of L1₀-FeNi thin films on Cu(001) single crystal substrates using oxygen and
gold surfactants

T. Kojima, M. Mizuguchi, and K. Takanashi

Thin Solid Films,603(2016)348-352

Effective fluorination of single-layer graphene by high-energy ion irradiation through a
LiF overlayer

S. Entani, M. Mizuguchi, H. Watanabe, L. Y. Antipina, P. B. Sorokin, P. V. Avramov, H.
Naramoto, and S. Sakai

RSC Advances,6(2016)68525-68529

単原子交互積層法による新規磁気異方性材料 L1₀-FeNi 薄膜の作製と特性評価

水口 将輝、小嶋 隆幸、田代 敬之、高梨 弘毅

まぐね, 12[1] (2017) 13-20

One-dimensional spinon spin currents

Daichi Hirobe, Masahiro Sato, Takayuki Kawamata, Yuki Shiomi, Ken-ichi Uchida, Ryo
Iguchi, Yoji Koike, Sadamichi Maekawa, and Eiji Saitoh

Nature Physics,13[1](2017)30-34

Spin-current-driven thermoelectric generation based on interfacial spin-orbit coupling

A. Yagmur, S. Karube, K. Uchida, K. Kondou, R. Iguchi, T. Kikkawa, Y. Otani, and E.
Saitoh

Applied Physics Letters,108[24](2016)242409

Observation of temperature-gradient-induced magnetization

D. Hou, Z. Qiu, R. Iguchi, K. Sato, E.K. Vehstedt, K. Uchida, G.E.W. Bauer, and E.Saitoh
Nature Communications,7(2016)12265

Thermal imaging of spin Peltier effect

Shunsuke Daimon, Ryo Iguchi, Tomosato Hioki, Eiji Saitoh, and Ken-ichi Uchida
Nature Communications,7(2016)13754

Spin-current-induced magnetoresistance in trilayer structure with nonmagnetic metallic interlayer

Ryo Iguchi, Koji Sato, Ken-ichi Uchida, and Eiji Saitoh
Japanese Journal of Applied Physics,56[4](2016)40306

Measurement of Spin Pumping Voltage Separated from Extrinsic Microwave Effects

Ryo Iguchi, and Eiji Saitoh
Journal of the Physical Society Japan,86[1](2017)11003

7-1. スピンエネルギー材料研究部

国内会議等発表リスト

Magnetic Anisotropy Change Induced by Electric Field for Fe-Pt-Pd Alloys

(ポスター)

Satoru Kikushima, Takeshi Seki, Ken-ichi Uchida, Eiji Saitoh, and Koki Takanashi

SMS2016

2016年5月18日～20日, 東北大学金属材料研究所

Anomalous Nernst Effect in Epitaxial Co / Ni Multilayer Thin Films (ポスター)

鈴木 英伸、水口 将輝、高梨 弘毅

SMS2016

2016年5月18日～20日, 東北大学金属材料研究所

Fe-Pt-Pd 合金薄膜における垂直磁気異方性の電界制御

菊島 悟、関 剛斎、内田 健一、齊藤 英治、高梨 弘毅

日本磁気学会第40回学術講演会

2016年9月5日～8日, 金沢大学角間キャンパス

Co / Ni エピタキシャル多層膜における異常ネルンスト効果

鈴木 英伸、水口 将輝、高梨 弘毅

日本磁気学会第40回学術講演会

2016年9月5日～8日, 金沢大学角間キャンパス

Co と Ni の膜厚比を変えた Co/Ni エピタキシャル多層膜における異常ネルンスト効果

鈴木 英伸、水口 将輝、小金澤 智之、高梨 弘毅

日本金属学会 2016年秋期(第159回)講演大会

2016年9月21日～23日, 大阪大学豊中キャンパス

スピン波を利用した交換結合膜における共鳴スイッチング

関 剛斎、周 偉男、高梨 弘毅

東北大学電気通信研究所 共同プロジェクト研究会

2017年1月31日, 東北大学片平キャンパス

Electric Field Effect on Magnetic Anisotropy for Fe-Pt-Pd Alloys (ポスター)

菊島 悟、関 剛斎、内田 健一、齊藤 英治、高梨 弘毅

ナノスピンの変換科学平成 28 年度年次報告会

2017 年 3 月 2 日～3 日, 東京工業大学大岡山キャンパス

Resonant Magnetization switching conditions of an exchange coupled bilayer under spin wave excitation

Weinan Zhou, T. Yamaji, T. Seki, H. Imamura, and K. Takanashi

第 64 回応用物理学会春季学術講演会

2017 年 3 月 14 日～17 日, パシフィコ横浜

磁性金属ナノ構造におけるスピン熱電変換 (招待)

水口 将輝、高梨 弘毅

日本磁気学会第 63 回スピンエレクトロニクス専門研究会

2017 年 3 月 31 日, 日本大学駿河台キャンパス

スピン熱電変換素子の開発と機能評価 (招待)

水口 将輝

TIA かけはし「未利用熱エネルギーを変換する熱発電素子」研究会

2017 年 1 月 30 日, 高エネルギー加速器研究機構

SLiT-J が拓く先端的磁性材料研究と産学共創の将来展望 (招待)

水口 将輝

東北大学金属材料研究所共同利用ワークショップ

3 GeV 高輝度放射光 SLiT-J と産学協創

2016 年 12 月 13 日～14 日, 東北大学金属材料研究所

数値計算を用いたスピンペルチェ効果に伴う熱分布の解析 (ポスター)

大門 俊介、井口 亮、齊藤 英治、内田 健一

日本物理学会 2016 年秋季大会

2016 年 9 月 13 日～16 日, 金沢大学角間キャンパス

金属二層膜/磁性絶縁体接合におけるスピン注入効率

井口 亮、佐藤 浩司、内田 健一、齊藤 英治

日本物理学会 2016 年秋季大会

2016 年 9 月 13 日～16 日, 金沢大学角間キャンパス

高磁場下におけるスピンゼーベック効果の時間応答変化

日置 友智、邱 志勇、侯 達之、井口 亮、内田 健一、齊藤 英治

日本物理学会 2016 年秋季大会

2016 年 9 月 13 日～16 日, 金沢大学角間キャンパス

スピン波熱移送効果のスピンホール効果による変調

安東 秀、内田 健一、井口 亮、大門 俊介、齊藤 英治

日本物理学会 2016 年秋季大会

2016 年 9 月 13 日～16 日, 金沢大学角間キャンパス

非局所配置におけるマグノン拡散長の温度依存性 (ポスター)

大柳 洸一、井口 亮、邱 志勇、齊藤 英治

第 77 回応用物理学会秋季学術講演会

2016 年 9 月 13 日～16 日, 朱鷺メッセ

Generation of spin current by spin pumping under nonlinear magnetization dynamics

(ポスター)

Shingo Watanabe, Daichi Hirobe, Yuki Shiomi, Ryo Iguchi, and Eiji Saitoh

第 77 回応用物理学会秋季学術講演会

2016 年 9 月 13 日～17 日, 朱鷺メッセ

スピン偏極 Rb ビームによる Pt 薄膜へのスピン注入の試み

下村 優輔、永田 祐吾、大柳 洸一、井口 亮、追川 康之、齊藤 英治、畠山 温

日本物理学会第 72 回年次大会

2017 年 3 月 17 日～20 日, 大阪大学豊中キャンパス

スピンペルチェ効果の高磁場抑制

伊藤 隆一、井口 亮、大門 俊介、大柳 洸一、内田 健一、齊藤 英治

日本物理学会第 72 回年次大会

2017 年 3 月 17 日～20 日, 大阪大学豊中キャンパス

縦型スピンゼーベック効果の温度依存性の定量測定

井口 亮、内田 健一、大門 俊介、齊藤 英治

日本物理学会第 72 回年次大会

2017 年 3 月 17 日～20 日，大阪大学豊中キャンパス

スピンゼーベック効果とスピンペルチェ効果の相反性の検証

大門 俊介、井口 亮、日置 友智、齊藤 英治、内田 健一

日本物理学会第 72 回年次大会

2017 年 3 月 17 日～20 日，大阪大学豊中キャンパス

擬一次元モット絶縁体 Sr_2CuO_3 におけるスピノン・スピン流の観測

廣部 大地、佐藤 正寛、川股 隆行、塩見 雄毅、内田 健一、井口 亮、小池 洋二、
前川 禎通、齊藤 英治

日本物理学会第 72 回年次大会

2017 年 3 月 17 日～20 日，大阪大学豊中キャンパス

スピノン・スピン流の熱的輸送についての微視的理論

佐藤 正寛、廣部 大地、川股 隆行、塩見 雄毅、内田 健一、井口 亮、小池 洋二、
前川 禎通、齊藤 英治

日本物理学会第 72 回年次大会

2017 年 3 月 17 日～20 日，大阪大学豊中キャンパス

7-1. スピンエネルギー材料研究部
国際会議等発表リスト

Theory of magnetic insulator | metal bilayers(Invited)
BAUER GERRIT ERNST-WILHELM
International Workshop on Spintronics Memory and Logic
2016.4.30-5.3, Beijing, China

From Spintronics to Spin Caloritronics(Invited)
BAUER GERRIT ERNST-WILHELM
2nd International Advanced School on Magnonics 2016
2016.6.19-24, Exeter, UK

Magnon transport in magnetic insulators(Invited)
BAUER GERRIT ERNST-WILHELM
Core-to-Core Workshop
2016.6.23, Kaiserslautern, Germany

Spin(calori)tronics with magnons(Invited)
BAUER GERRIT ERNST-WILHELM
Spin Caloritronics 7
2016.7.11-15, Utrecht, Holland

Theory of magnetic insulator | metal bilayers(Invited)
BAUER GERRIT ERNST-WILHELM
Interfacial spintronics and spin waves
2016.7.18-22, San Sebastian, Spain

From Mesoscopic Thermoelectrics to Spin Caloritronics(Invited)
BAUER GERRIT ERNST-WILHELM
New Trends in Topological Insulators 2016 and 17th International Conference on Narrow
Gap Systems (NGS17)
2016.7.24-29, Wurzburg, Germany

Magnon-polarons in YIG(Invited)

BAUER GERRIT ERNST-WILHELM

4th International Conference and School of the Asian Union of Magnetics Societies
(ICAUMS 2016)

2016.8.1-5, Tainan, Taiwan

Spin(calori)tronics with Magnons(Invited)

BAUER GERRIT ERNST-WILHELM

SpinCat PhD workshop

2016.8.18-19, Mainz, Germany

Who's Afraid of YIG?(Invited)

BAUER GERRIT ERNST-WILHELM

Numerics meeting

2016.10.4, Delft, Holland

Spin(calori)tronics of magnetic insulator | metal bilayers(Invited)

BAUER GERRIT ERNST-WILHELM

International School and Conference on Nanoscience and Quantum Transport

2016.10.10, Kyiv, Ukraine

Spin Caloritronics with Yttrium Iron Garnet(Invited)

BAUER GERRIT ERNST-WILHELM

SPICE Workshop Quantum Spintronics: Spin transport through quantum magnetic
materials

2016.9.21-23, Mainz, Germany

Aspects of magnon-phonon transport in magnetic insulators(Invited)

BAUER GERRIT ERNST-WILHELM

Workshop on Simulation and Modeling of Emerging Electronics (SMEE2017)

2017.1.11-13, HongKong, China

Magnons and Phonons in YIG(Invited)

BAUER GERRIT ERNST-WILHELM

37th REIMEI Workshop on Frontiers of Correlated Quantum Matters and Spintronics

2017.1.14-16, Ibaraki, Japan

Rotations and Vibrations(Invited)

BAUER GERRIT ERNST-WILHELM

Spin Mechanics 4

2017.2.20-25, Lake Louise, Canada

Who is afraid of YIG?(Invited)

BAUER GERRIT ERNST-WILHELM

Tohoku-Regensburg University Meeting

2017.3.28-30, Zao, Japan

Advanced Spintronic Materials Based on Ordered Alloys(Invited)

Koki Takanashi

The 4th International Conference of Asian Union of Magnetism Societies (ICAUMS2016)

2016.8.1-5, Tainan, Taiwan

Advanced spintronic materials based on ordered alloys(Invited)

Koki Takanashi

Tohoku / York / Kaiserslautern 4th JSPS Core-to-Core Workshop on “New-Concept Spintronics Devices”

2016.11.19-20, Sendai, Japan

Spin dynamics in ordered alloy systems and its application to spintronic devices(Invited)

Takeshi SEKI, and K. Takanashi

The 9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing(PRICM9)

2016.8.1-5, Kyoto, Japan

Electric Field-Induced Magnetic Anisotropy Change for Fe-Pt-Pd Alloys(Poster)

Satoru Kikushima, Takeshi Seki, Ken-ichi Uchida, Eiji Saito, and Koki Takanashi

The 4th International Conference of Asian Union of Magnetism Societies (ICAUMS 2016)

2016.8.1-5, Tainan, Taiwan

Magnetization Switching in Exchange-Coupled Systems(Invited)

Takeshi SEKI, W. Zhou, and K. Takanashi

The 4th International Conference of Asian Union of Magnetism Societies (ICAUMS 2016)

2016.8.1-5, Tainan, Taiwan

Switching Probability Under Spin Wave Excitation in an In-plane Magnetized $L1_0$ -FePt / $Ni_{81}Fe_{19}$ Exchange-coupled Bilayer(Poster)

Weinan ZHOU, T. Seki, T. Yamaji, H. Imamura, and K. Takanashi

MMM2016

2016.10.31-11.4, New Orleans, LA, USA

Spin wave-assisted magnetization switching in $L1_0$ -FePt / $Ni_{81}Fe_{19}$ exchange-coupled bilayer system

Weinan Zhou, T. Seki, and K. Takanashi

INDIA-JAPAN COOPERATIVE SCIENCE PROGRAMME: Indo Japan Workshop on "Magnetism at the nanoscale"2016

2016.12.1-2, Sendai, Japan

Electric Field-Induced Magnetic Anisotropy Change for Fe-Pt-Pd Alloys(Poster)

Satoru Kikushima, Takeshi Seki, Ken-ichi Uchida, Eiji Saito, and Koki Takanashi

2016 Tohoku University University of York Joint Seminar: Prospect of Future Spintronics ~from physics to devices~

2016.8.29-30, Sendai, Japan

Anomalous Nernst Effect in Epitaxial Co / Ni Multilayer Thin Films(Poster)

Hidenobu Suzuki, M. Mizuguchi, and K. Tkanashi

2016 Tohoku University University of York Joint Seminar: Prospect of Future Spintronics ~from physics to devices~

2016.8.29-30, Sendai, Japan

Novel Ordered Alloy with Large Uniaxial Magnetic Anisotropy(Invited)

M. Mizuguchi

The 3rd Conference on Magnetism and Its Applications

2017.1.3-5, Bangkok, Thailand

Novel Magnetic Material: " $L1_0$ -ordered FeNi"(Invited)

M. Mizuguchi, T. Kojima, T. Y. Tashiro, and K. Takanashi

Indo Japan Workshop on "Magnetism at the Nanoscale" 2016

2016.12.1-2, Sendai, Japan

Artificial Synthesis of Magnetically Anisotropic Materials in Iron Meteorite by Atomic Building Blocks(Invited)

M. Mizuguchi

International Symposium on Supramolecular Science-Based Organic Materials and Devices

2016.12.9-11, Narashino, Japan

Spin caloritronics in energy conversion materials(Invited)

M. Mizuguchi, K. Hasegawa, H. Suzuki, and K. Takanashi

4th JSPS Core-to-Core Workshop on “New-Concept Spintronic Devices”

2016.11.20, Sendai, Japan

Anomalous Nernst effect in Co / Ni epitaxial multilayer films

M. Mizuguchi, H. Suzuki, and K. Takanashi

9th International Symposium on Metallic Multilayers

2016.6.19-23, Uppsala, Sweden

Recent progress in spin caloritronics for energy conversion(Invited)

M. Mizuguchi, and K. Takanashi

2016 Japan & France joint workshop

2016.5.19-21, Paris, France

Spin currents and thermomagnetic effects in ordered alloys(Invited)

M. Mizuguchi

2016 EMN Croatia Meeting

2016.5.4-7, Dubrovnik, Croatia

Quantitative temperature dependence of the spin Seebeck effect in a longitudinal configuration

Ryo Iguchi

Zao Winter Physics Workshop 2017

2017.3.5-9, Zao, Japan

Spin Current Generation Derived from Mechanical Rotation of SAW(posters)

D. Kobayashi, R. Takahashi, R. Iguchi, M. Matsuo, S. Maekawa, E. Saitoh, and Y. Nozaki

The 9th International Symposium on Metallic Multilayers

2016.6.19-23, Uppsala, Sweden

Microwave Attenuation in Surface Acoustic Wave Devices Using a Spin-Rotation Coupling(posters)

D. Kobayashi, R. Takahashi, R. Iguchi, M. Matsuo, S. Maekawa, E. Saitoh, and Y. Nozaki

9th International Conference on Physics and Applications of Spin-Related Phenomena in Solids

2016.8.8-11, Kobe, Japan



先端エネルギー材料
理工共創研究センター
第2回ワークショップ

スピンエネルギー材料研究部

Gerrit Bauer

高梨弘毅 (兼)

水口 将輝・井口 亮 (兼)

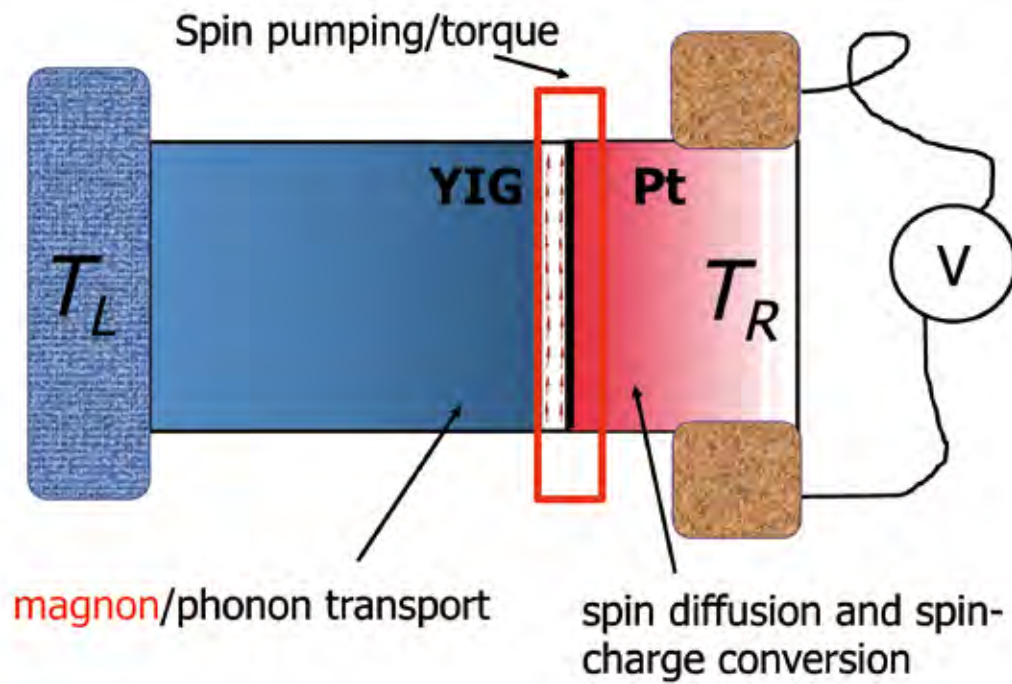
平成28年12月8日



Spin Caloritronics

Johan Christian Claussen Dahl - Brennende mølle (1856)



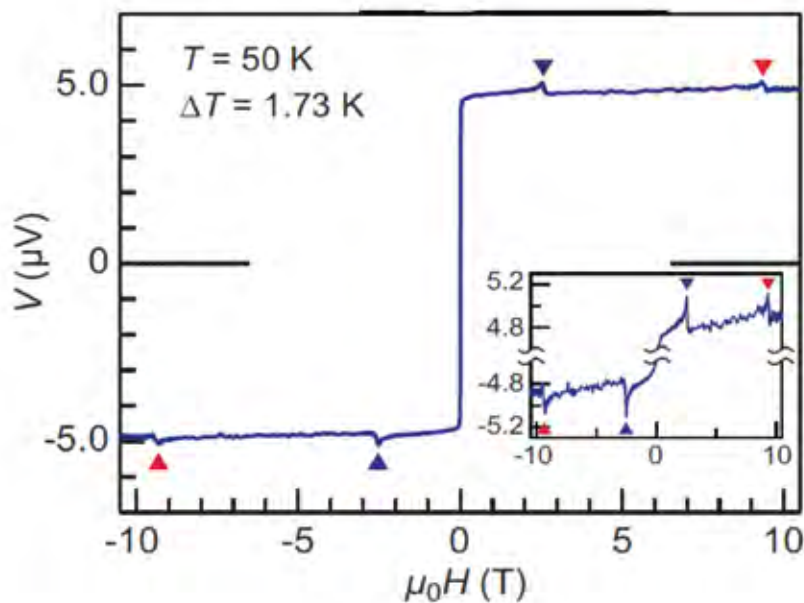


PHYSICAL REVIEW LETTERS



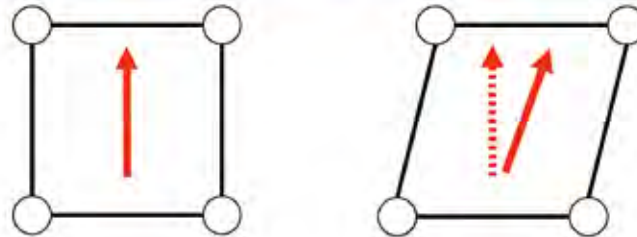
Magnon Polarons in the Spin Seebeck Effect

Takashi Kikkawa,^{1,2,*} Ka Shen,³ Benedetta Flebus,⁴ Rembert A. Duine,^{4,5} Ken-ichi Uchida,^{1,6,7,†} Zhiyong Qiu,^{2,8}
Gerrit E. W. Bauer,^{1,2,3,7} and Eiji Saitoh^{1,2,7,8,9}



Magnetic anisotropy couples magnetic and lattice order

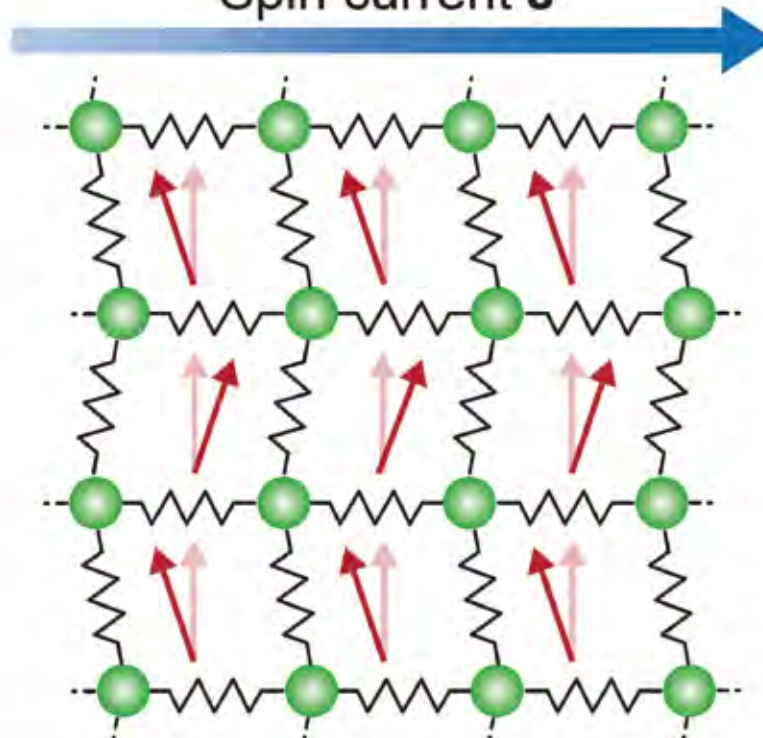
magnetostriction, magnetoelasticity



Dynamics

- thermalization of lattice and spin
- magnon-phonon drift
- hybridized states (Kittel, 1958)

Spin current J^S

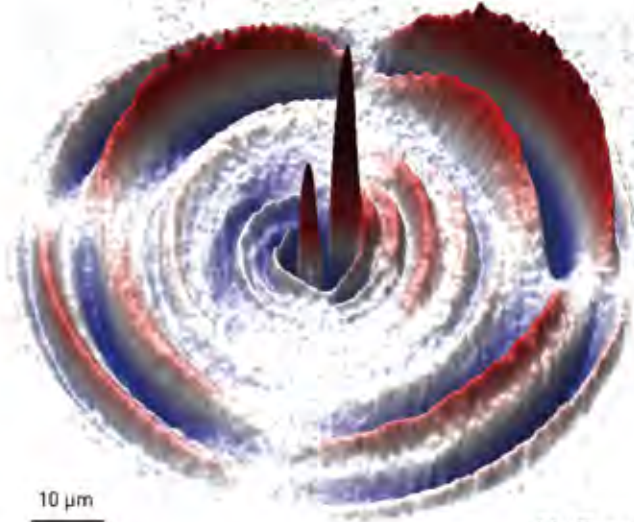
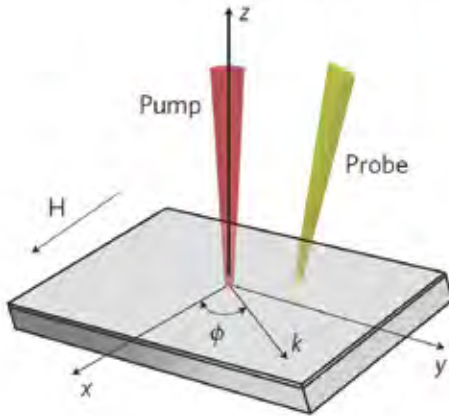


Femto-second optical excitation



Excitation by – Inverse Faraday effect
– Heat

Detection by – Faraday or Kerr rotation

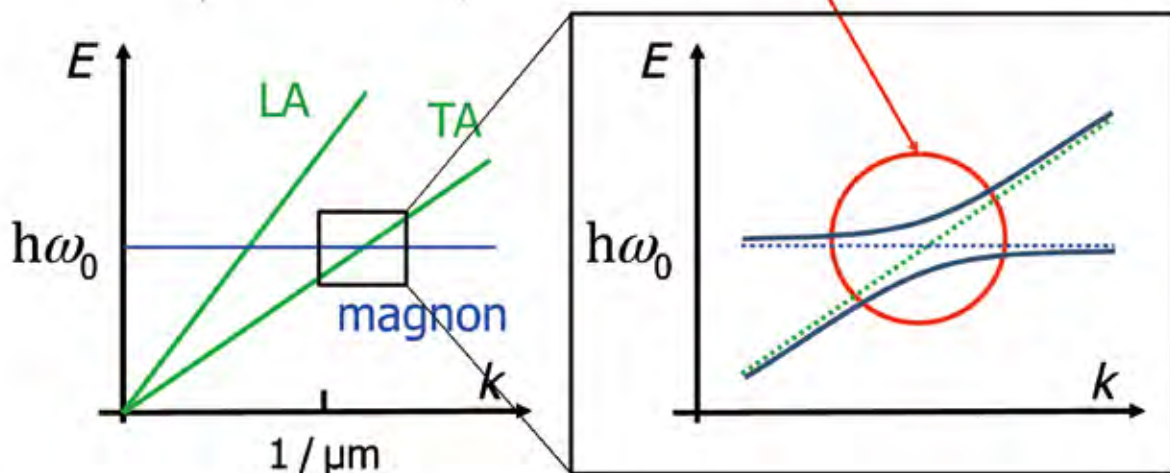
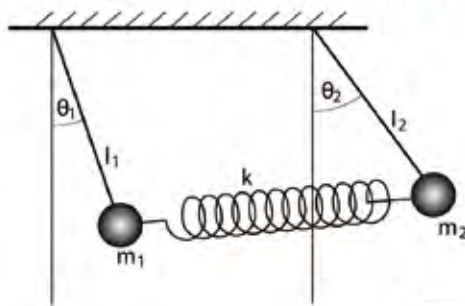


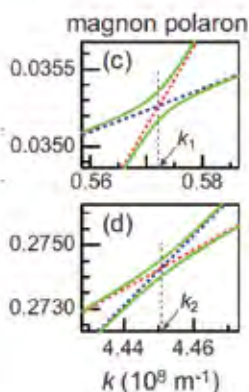
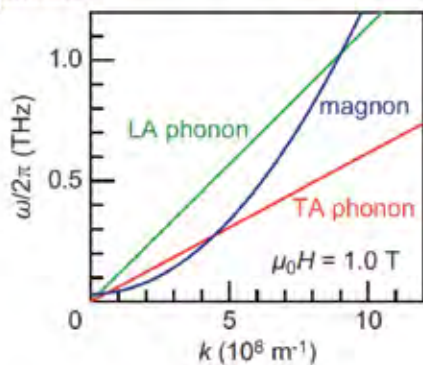
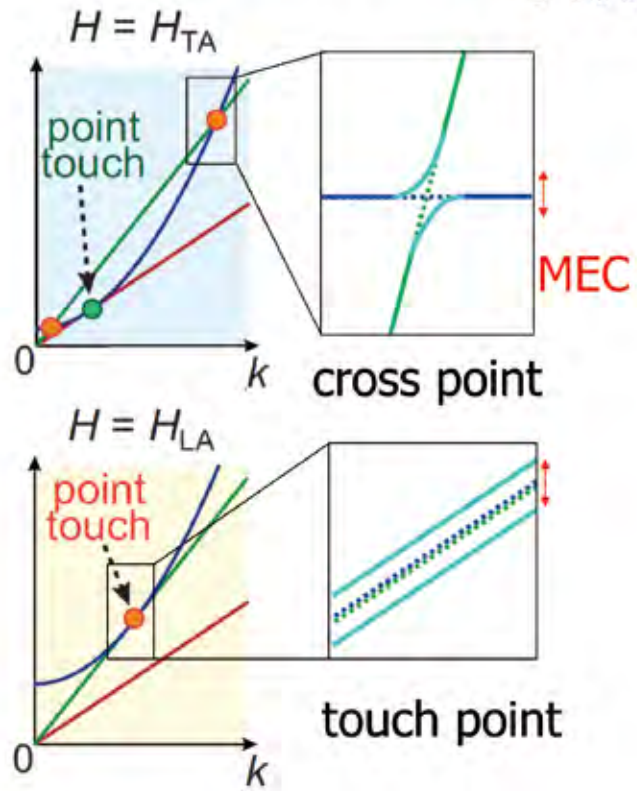
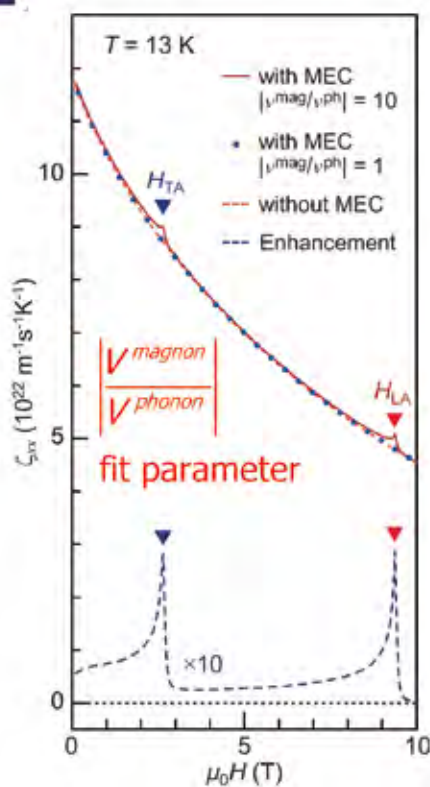
Ogawa *et al.* (2015)
Sato *et al.* (2012)
Hashimoto *et al.* (unpublished).

10 μm

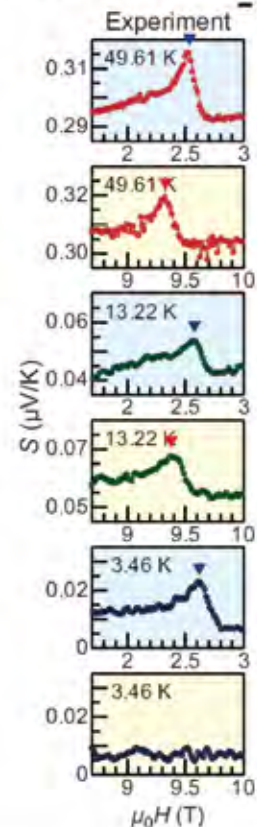
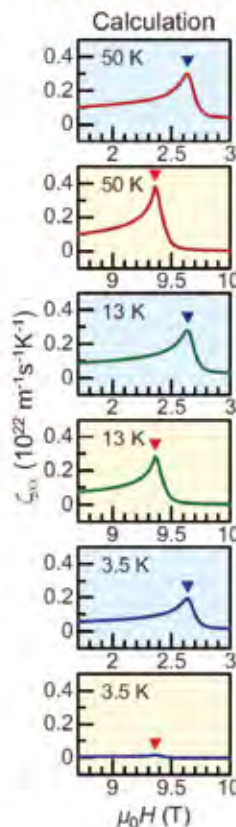
© Ogawa

Magnon-polaritons





$$\eta = \left(\frac{v_{magnon}}{v_{phonon}} \right)^2 = 100$$



スピンと熱・電気

スピン流

スピン
角運動量



伝導電子:

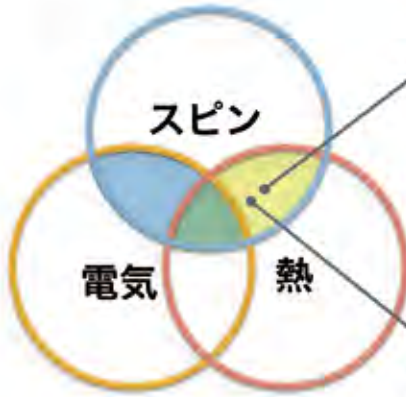


伝導体

マグノン:



磁性体 (伝導体・絶縁体)



スピンゼーベック効果

温度勾配 \rightarrow スピン流

Uchida et al. Nature (2008)

熱電素子応用

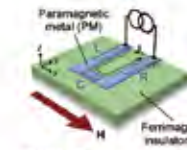
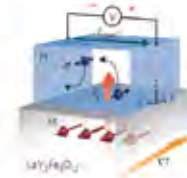
Kirihara et al. Nat. Mater. (2012)

スピンペルチェ効果

スピン流 \rightarrow 温度勾配

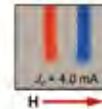
Flipse et al. Phys. Rev. Lett. (2014)

Daimon et al. Nat. Commun. (2016)



スピン流

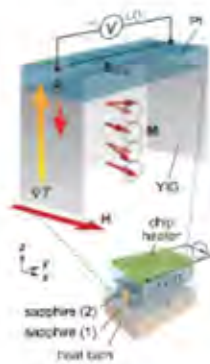
ジュール熱



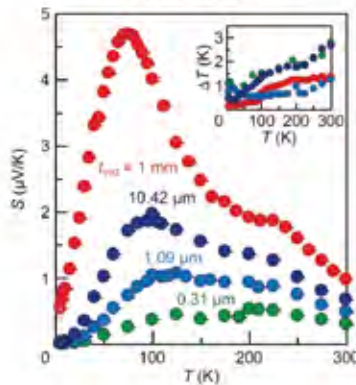
スピンゼーベック効果:最近の進展

縦型スピンゼーベック効果

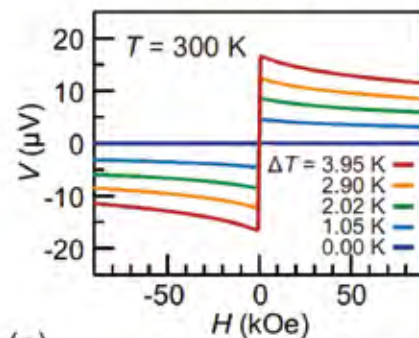
温度勾配 \rightarrow スピン流



膜厚依存性



高磁場抑制



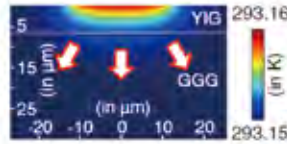
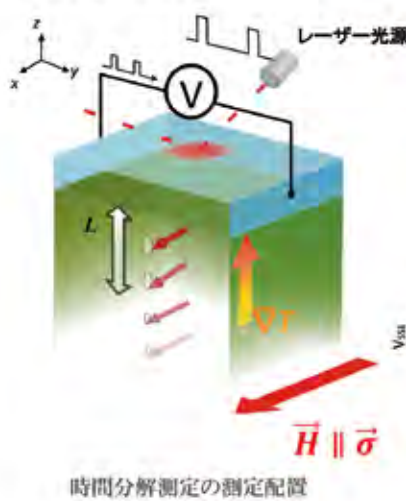
Kikkawa et al. Phys. Rev. B (2015)

強磁性絶縁体中の熱励起されたマグノンは長距離伝播し、
磁場が強いとマグノンによるスピン流量が減少する

時間分解測定によるアプローチ

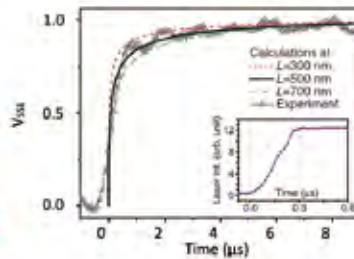
時間依存熱流による空間分解測定

時間分解測定



空間的な温度の時間変化

温度勾配の長さスケールが時間とともに長くなる



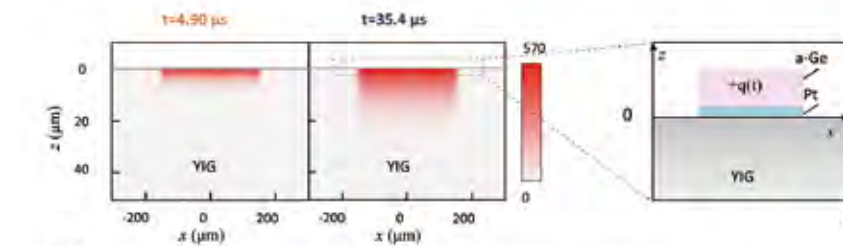
マグノン有効拡散長の見積もり

バルク内部における温度勾配の時間変化とSSEの時間応答が一致

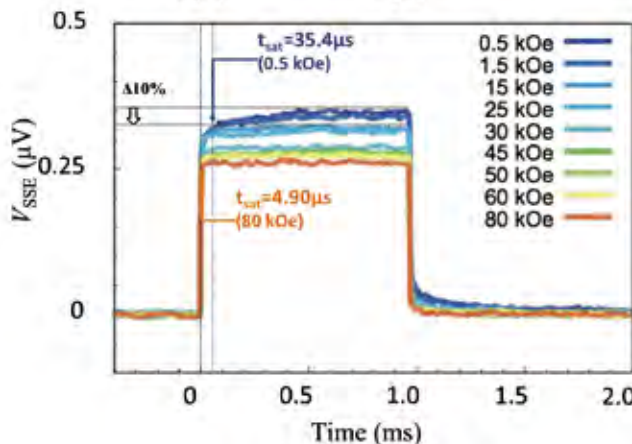
$$V_{SSE}(t) \propto \beta \int_0^L \nabla T_x(z, t) \exp\left(-\frac{z}{L}\right) dz$$

M. Agrawal et al., Phys. Rev. B 89, 224414 (2014)
M. Agrawal et al., Appl. Phys. Lett. 104, 202410 (2014)

高磁場下のSSE時間分解測定



•COMSOLによるシミュレーション



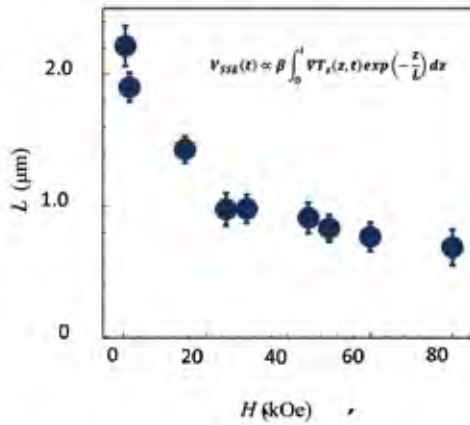
0.1 mm程度の領域の温度勾配まで SSEに寄与する

一方で、高磁場下ではSSE信号の抑制と時定数の減少を同時に観測

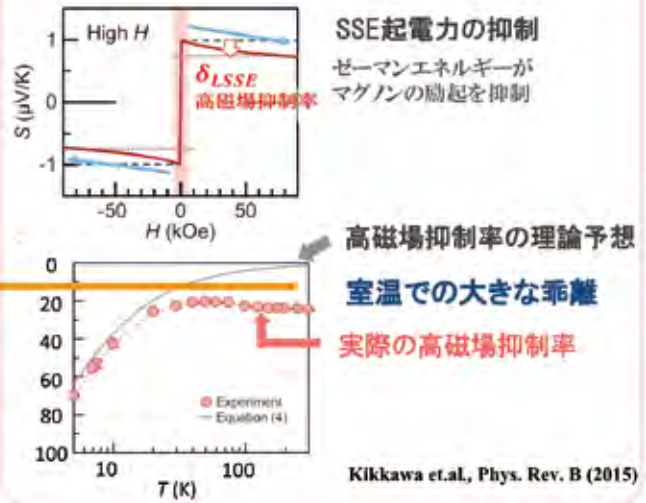
SSEに対するバルク寄与が高磁場下で抑制される

高磁場下のSSE時間分解測定

マグノン有効拡散長の磁場依存性



SSE起電力の高磁場抑制



SSEの主体と成るマグノンの伝播距離は、磁場に強く依存する

➡ 低エネルギーマグノンの制御が出力向上の鍵

スピンゼーベック効果の温度依存性

低エネルギーマグノンの制御が出力向上の鍵
低温におけるマグノン: 高寿命

温度依存性を高精度に定量的に測ると...

スピンゼーベック出力電圧 → ~ 10倍
スピンゼーベック出力電力 → ~ 100倍

これまでとは異なる、新しい情報が得られる



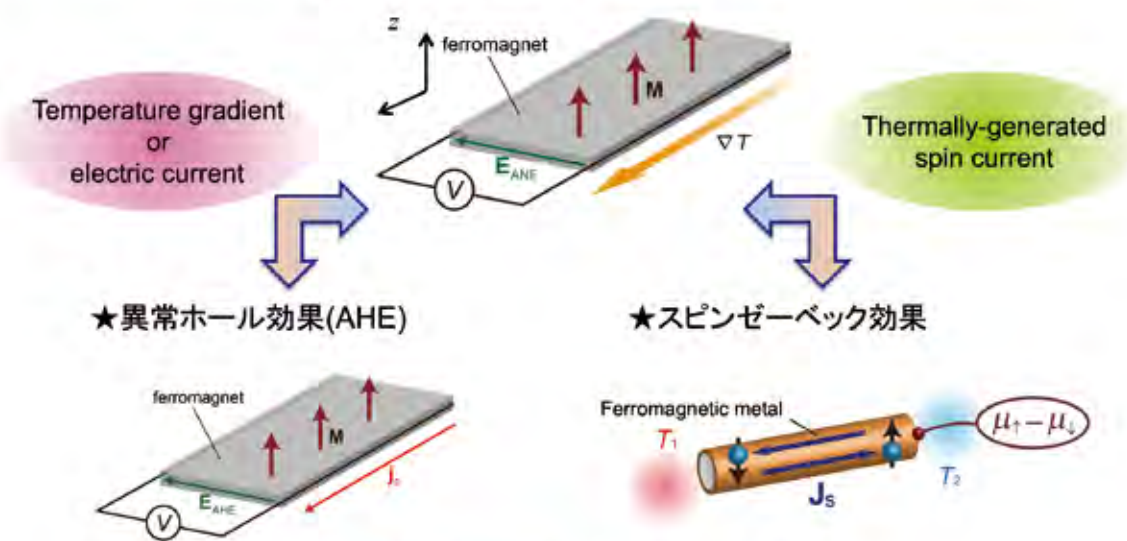
スピンエネルギーを利用した新規熱電材料の開発

金属ナノ超構造における熱・電圧変換機能の創製



スピンエネルギーを利用した新規熱電材料の開発

★異常ネルンスト効果 (ANE)



スピン軌道相互作用がANEとAHEの起源

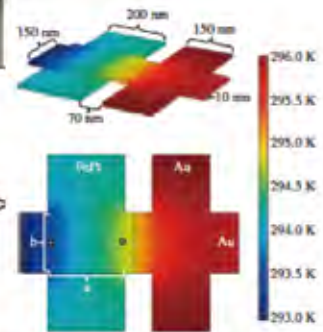
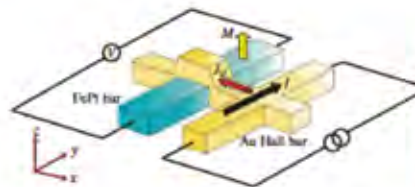
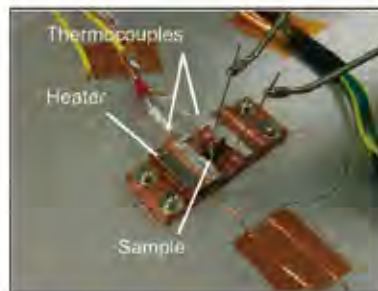
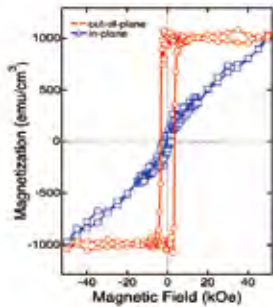
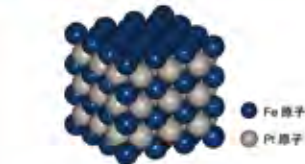
→ ANE, AHEと磁気異方性の関連に注目



スピンエネルギーを利用した新規熱電材料の開発

強磁性規則合金における異常ネルンスト効果の測定

L1₀ ordered FePt



有限要素法による
モデル解析



ナノサイズの素子においても、異常ネルンスト
効果の物理を定量的に評価

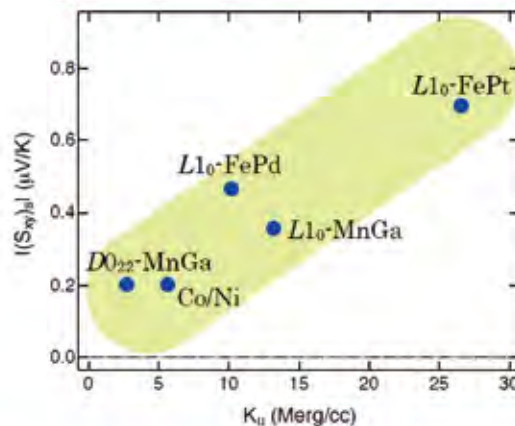
M. Mizuguchi *et al.*, Applied Physics Express, 5 (2012) 093002.



スピンエネルギーを利用した新規熱電材料の開発

Anomalous Nernst coefficient

$$Q_s = \frac{1}{\mu_0 M_s} \cdot \frac{E_N}{\nabla T}$$



規則合金系における異常ネルンスト効果と磁気異方性の正の相関



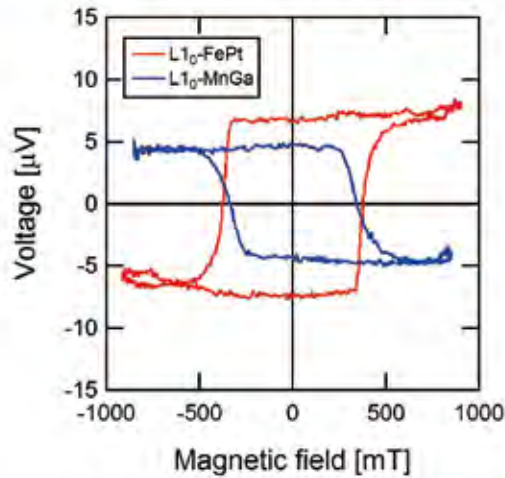
適切な材料設計と素子構造の最適化が必須

K. Hasegawa *et al.*, Applied Physics Letters, 106 (2015) 252405.

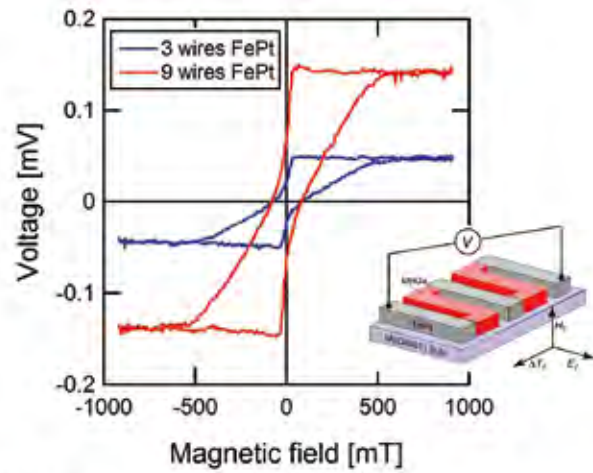


スピンエネルギーを利用した新規熱電材料の開発

FePt and MnGa



FePt / MnGa thermopile



FePtのネルンスト係数の符号は MnGaのそれと逆

FePt: $Q_s = 0.58 [\mu\text{V}/\text{TK}]$

MnGa: $Q_s = -0.76 [\mu\text{V}/\text{TK}]$

ネルンスト電圧は、FePt/MnGaワイヤの本数に比例して増加

Y. Sakuraba *et al.*, Applied Physics Express, 6 (2013) 0330032.

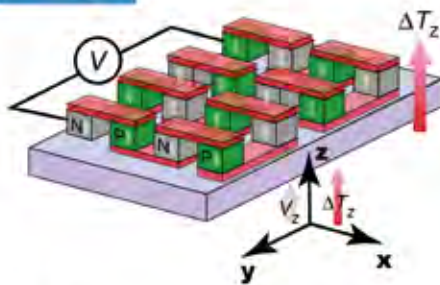


スピンエネルギーを利用した新規熱電材料の開発

■ゼーベックモジュール



p型-n型半導体の直列素子



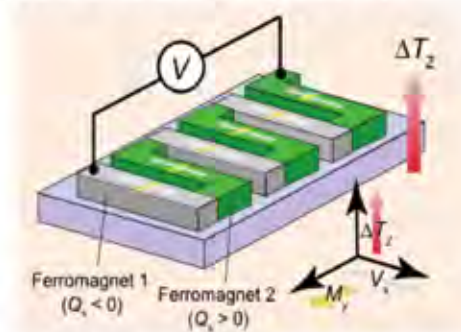
問題点

- エネルギー変換効率が低い: $ZT \sim 1$
- モジュールが複雑なために高コスト
- BiやTeの様な環境負荷の大きい元素が必要

→異常ネルンスト効果を利用した熱電素子

■ネルンストモジュール

磁化方向あるいはネルンスト係数の符号の異なる強磁性体の連結



アドバンテージ

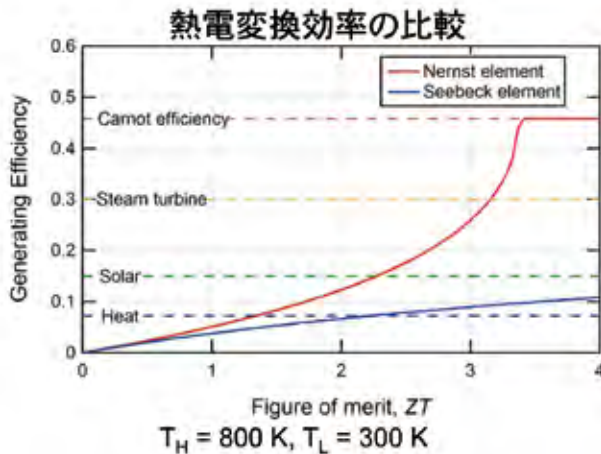
- 単なる面内直列素子
- FeやCoの様なありふれた磁性元素
- 素子自体の発熱の問題が回避可能

低コスト



スピンエネルギーを利用した新規熱電材料の開発

■ネルンストモジュールの応用例



ZT>1でネルンストの変換効率の増加率が顕著

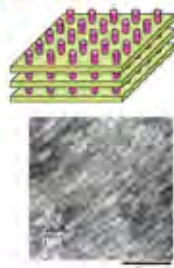
異常ネルンスト効果を利用した新規熱電素子の開発への道筋



スピンエネルギーを利用した新規熱電材料の開発

高効率熱電変換素子の開発

ナドット積層構造



ナノポーラス構造



高密度に配列した金属超空間
⇒界面での電子スピン散乱・スピンエントロピー変化によるネルンスト電圧の飛躍的増大

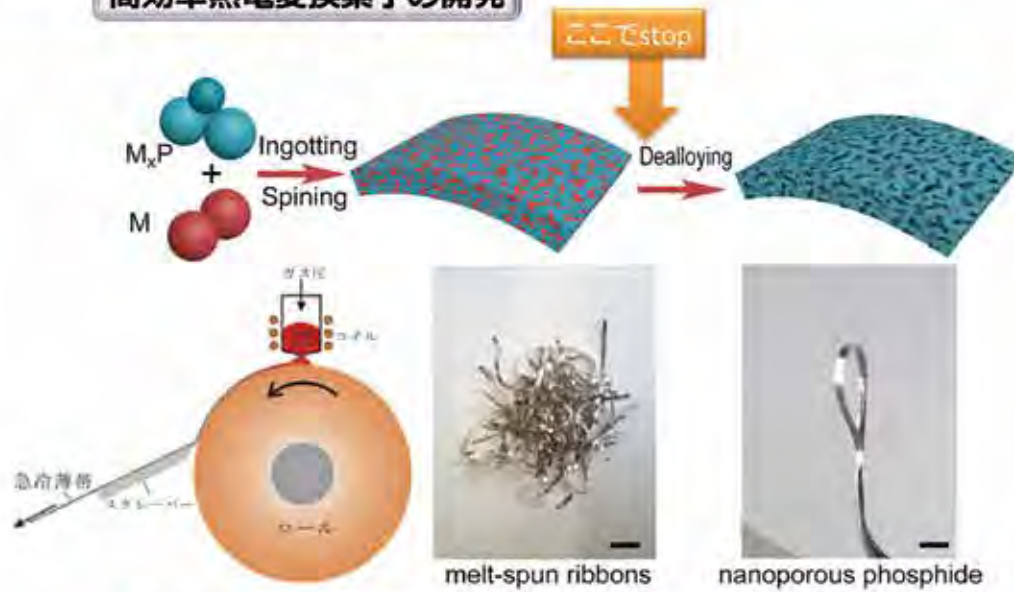
現行の熱電素子の変換効率からの増大効果が期待される

JST-CREST ナノ超空間を利用した熱・スピン・電界交差相関による高効率エネルギー変換材料の創製 (2015~).



スピンエネルギーを利用した新規熱電材料の開発

高効率熱電変換素子の開発



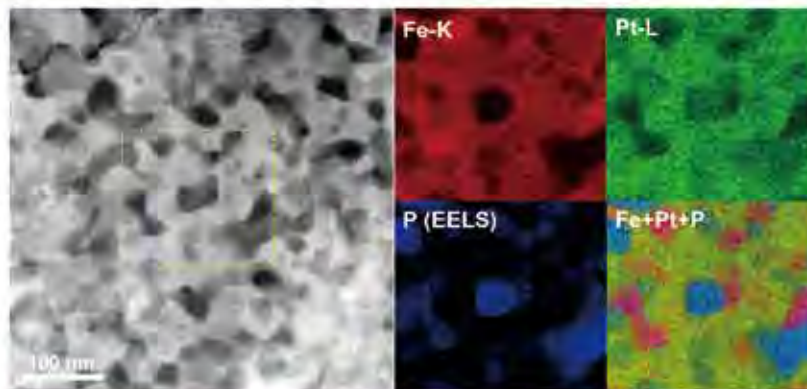
ナノポーラス磁性金属埋め込み構造の作製

WPI 藤田グループと共同研究



スピンエネルギーを利用した新規熱電材料の開発

高効率熱電変換素子の開発



Fe₄₀Pt₄₀P₂₀(at.%) (2krpm) のSTEM, EDS

Fe-Pt 規則相に起因する回折ピークを確認



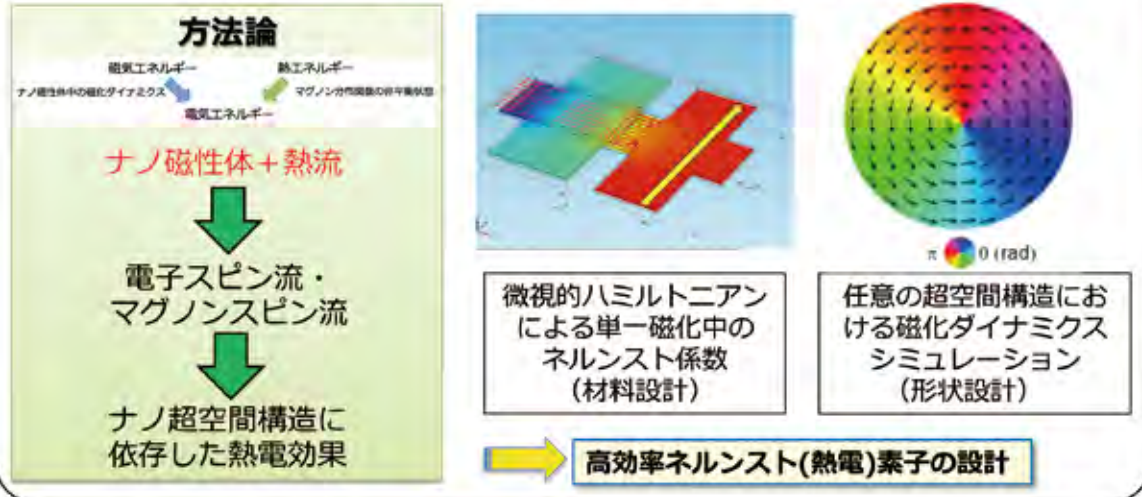
ナノポーラス超構造の熱電特性評価



スピンエネルギーを利用した新規熱電材料の開発

熱電応答のシミュレーションと実験の比較

空間構造を取り入れた電気磁気応答解析



⇒ 社会へ大きなインパクト・貢献を与える熱電変換材料の創出

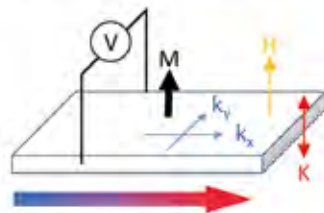
JST-CREST ナノ超空間を利用した熱・スピン・電界交差相関による高効率エネルギー変換材料の創製 (2015~)



スピンエネルギーを利用した新規熱電材料の開発

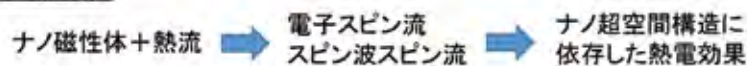
熱電応答のシミュレーション

Anomalous Nernst Effect



Spin-wave excitation in Nanostructure

本研究課題への発展



他のグループとの連携

電界効果や磁化ダイナミクスの実験値

微視的ハミルトニアンによる単一磁化中のネルンスト係数 (材料設計)

任意の超空間構造における磁化ダイナミクスシミュレーション (形状設計)

巨大異常ネルンスト素子の設計

東邦大 大江グループと共同研究



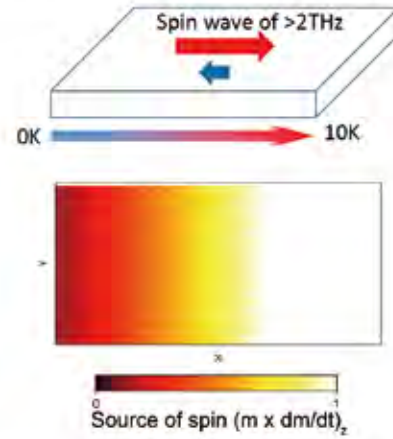
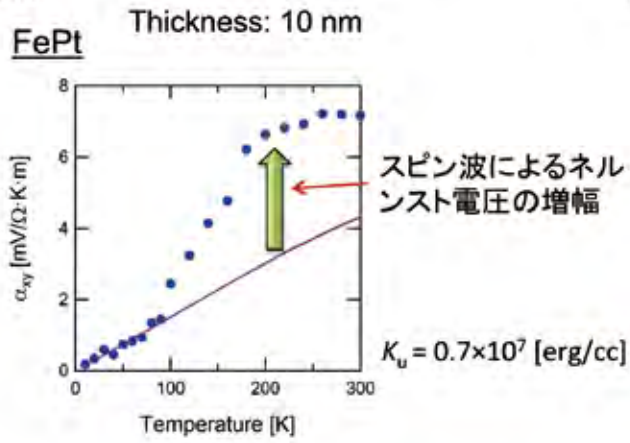
スピンエネルギーを利用した新規熱電材料の開発

熱電応答のシミュレーション

スピン波による異常ネルンスト効果の増大

実験

シミュレーション



温度勾配の方向に、スピン(面直方向)の湧き出しに勾配がある

実験との定量的な比較 (スピンの量、温度など)

7. 研究成果報告

Report on Research Activities

7-2. イオンエネルギー材料研究部

Ion Energy Materials Research Division

教授(兼) 宮坂 等

准教授(兼) 高木 成幸

教授 折茂 慎一

共創研究の成果 Report on Research Activities

論文リスト List of Publications

国内会議等発表リスト List of Presentations at Domestic Meetings

国際会議等発表リスト List of Presentations at International Meetings

研究成果報告書 Report on Research Activities

平成 28 年度の共創研究の概要

連続通電不要な電磁石-LIB を用いた充放電連動型磁石の開発：リチウムイオン二次電池 (LIB) セルを用い、充放電により常磁性体 (充電時) と強磁性体 (放電時) をスイッチする正極材料の開発を行い、比較的安定に LIB 充放電に連動して磁気スイッチを実現する分子材料を見出した (図 1)。また、これらの物質設計を元に、多様な多次元格子を持つ物質に対して、LIB セルの設計を行い、多孔性格子構造に依存した磁気スイッチ挙動を見出した。

高水素配位錯イオンの創製と固体イオニクスの開拓：高密度水素化物の形成が困難とされる 5 族、6 族元素に多数の水素が配位した高水素配位錯イオンの創製に取り組み、ニオブとタンタル、モリブデン、タングステンの 4 元素にそれぞれ 9 つもの水素が結合した錯イオン (図 2) と、複数のリチウムイオンからなる 4 種の新たな錯体水素化物の合成に成功した。第一原理分子動力学計算にてこれらの水素化物におけるリチウムイオンの挙動を詳細に解析し、室温近傍にて既存材料を上回る高速リチウムイオン伝導の発現を理論予測した。

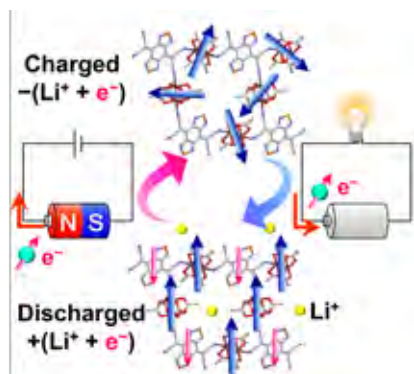


図 1 LIBセルの充放電による磁気スイッチ. 放電により常磁性からフェリ磁性に変換.

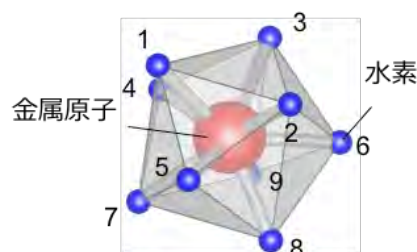


図 2 遷移金属原子 1 つあたりに 9 つもの水素が結合した高水素配位錯イオン

平成 29 年度の共創研究の予定

- 1) 安定な充放電-磁石スイッチを実現する材料の開発 (室温磁石)
- 2) 新規水素貯蔵材料の開発
- 3) 高水素配位錯体水素化物において理論予測された高速リチウムイオン伝導の実験実証とデバイス実装の推進。

7-2. イオンエネルギー材料研究部

論文リスト

Tuning of Stepwise Neutral-Ionic Transitions by Acceptor Site-Doping in Alternating Donor/Acceptor Chains

Keita Nakabayashi, Masaki Nishio, and Hitoshi Miyasaka

Inorg. Chem.,55(2016)2473-2480

Construction of an Artificial Ferrimagnetic Lattice by Li-Ion Insertion into a Neutral Donor/Acceptor Metal-Organic Framework

Kouji Taniguchi, Keisuke Narushima, Julien Mahin, Wataru Kosaka, and Hitoshi Miyasaka

Angew. Chem. Int. Ed.,55(2016)5238-5242

Trans-heteroleptic carboxylate-bridged paddlewheel diruthenium(II, II) complexes with 2,6-bis(trifluoromethyl)benzoate ligands

Yoshihiro Sekine, Wataru Kosaka, Hirohisa Kano, Changxiao Dou, Taiga Yokoyama, and Hitoshi Miyasaka

Dalton Trans.,45(2016)7427-7434

Copper Selenide as a New Cathode Material based on Displacement Reaction for Rechargeable Magnesium Batteries

Yuta Tashiro, Kouji Taniguchi, and Hitoshi Miyasaka

Electrochimica Acta,210(2016)655-661

Regulation of NO uptake in flexible Ru dimer chain compounds with highly electron-donating dopants

Jun Zhang, Wataru Kosaka, Hiroki Fukunaga, Susumu Kitagawa, Masaki Takata, and Hitoshi Miyasaka

Inorg. Chem.,55(2016)12085-12092

Stepwise fabrication of donor/acceptor thin films with a charge-transfer molecular wire motif

Yoshihiro Sekine, Taiga Yokoyama, Norihisa Hoshino, Manabu Ishizaki, Katsuhiko Kanaizuka, Tomoyuki Akutagawa, Masa-aki Haga, and Hitoshi Miyasaka

Chem. Commun.,52(2016)13983-13986

Liquid-like ionic conduction in solid lithium and sodium monocarba-closo-decaborates near or at room temperature

W.Si Tang, M. Matsuo, H. Wu, V. Stavila, W. Zhou, A.A. Talin, A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Skripov, A. Unemoto, S. Orimo, and T.J. Udovic
Advanced Energy Materials,6[8](2016)1502237-1-1502237-6

新規イオン伝導体群としての錯体水素化物 -材料探索と全固体電池への実装-
松尾 元彰、宇根本 篤、折茂 慎一

Electrochemistry,84[1](2016)26-30

Fast lithium-ionic conduction in a new complex hydride-sulphide crystalline phase

A. Unemoto, H. Wu, T.J. Udovic, M. Matsuo, T. Ikeshoji, and S. Orimo
Chemical Communications,52[3](2016)564-566

Complex hydride for composite negative electrode-applicable to bulk-type all-solid-state Li-ion battery with wide temperature operation

K. Yoshida, S. Suzuki, J. Kawaji, A. Unemoto, and S. Orimo
Solid State Ionics,285(2016)96-100

Metallic intermediate hydride phase of LaMg₂Ni with Ni-H covalent bonding: Precursor state for complex hydride formation

K. Miwa, T. Sato, M. Matsuo, K. Ikeda, T. Otomo, S. Deledda, B.C. Hauback, G. Li, S. Takagi, and S. Orimo
The Journal of Physical Chemistry C,120(2016)5926-5931

Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds

T. Sato, S. Takagi, S. Deledda, B.C. Hauback, and S. Orimo
Scientific Reports,6(2016)23592-1-23592-10

Effect of the structural evolution on the ionic conductivity of Li-N-H system during the dehydrogenation

B. Paik, M. Matsuo, T. Sato, L. Qu, A.R. Wolczyk, and S. Orimo
Applied Physics Letters,108[21](2016)213903-1-213903-5

Stabilizing lithium and sodium fast-ion conduction in solid polyhedral-borate salts at device-relevant temperatures

W.S. Tang, M. Matsuo, H. Wu, V. Stavila, A. Unemoto, S. Orimo, and T.J. Udovic
Energy Storage Materials,4(2016)79-83

Carbon-rich active materials with macrocyclic nanochannels for high-capacity negative electrodes in all-solid-state lithium rechargeable batteries

S. Sato, A. Unemoto, T. Ikeda, S. Orimo, and H. Isobe
Small,12[24](2016)3381-3387

Bulk-type all-solid-state lithium batteries using complex hydrides containing cluster-anions

A. Unemoto, K. Yoshida, T. Ikeshoji, and S. Orimo
Materials Transactions,57[9](2016)1639-1644

Stabilizing superionic-conducting structures via mixed-anion solid solutions of monocarba-closo-borate salts

W.S. Tang, K. Yoshida, A.V. Soloninin, R.V. Skoryunov, O.A. Babanova, A.V. Skripov, M. Dimitrievska, V. Stavila, S. Orimo, and T.J. Udovic
ASC Energy Letters,1[4](2016)659-664

Hydrogen release reactions of Al-based complex hydrides enhanced by vibrational dynamics and valences of metal cations

T. Sato, A.J. Ramirez-Cuesta, L. Daemen, Y.-Q. Cheng, K. Tomiyasu, S. Takagi, and S. Orimo
Chemical Communications,52[79](2016)11807-11810

錯体水素化物固体電解質と硫化物ガラス固体電解質のハイブリッド利用による室温動作可能な4 V 級バルク型全固体リチウム二次電池の開発
宇根本 篤、野上 玄器、田沢 勝、谷口 貢、折茂 慎一
日本金属学会誌,80[12](2016)720-725

The renaissance of hydrides as energy materials

R. Mohtadi, and S. Orimo
Nature Reviews Materials,2(2016)16091-1-16091-15

7-2. イオンエネルギー材料研究部

国内会議等発表リスト

多孔性磁石の創製—Postsynthetic methodによる磁気制御— (招待)

宮坂 等

第1回ナノとマクロの時・光・空間をつなぐ分子組織化学研究会

2016年6月11日, 名古屋大学化学科会議室

多孔性分子磁性体の研究 (招待)

宮坂 等

東京大学物性研究所短期研究会「第1回固体化学フォーラム研究会: 固体物質・材料研究の
現在と未来」

2016年6月14日～15日, 東京大学物性研究所 柏キャンパス

多孔性分子磁石の科学 (招待)

宮坂 等

2016年度 PHyM シンポジウム

2016年6月15日, 東北大学片平キャンパス 南総合研究棟1F大会議室

Study on the fabrication and characterization of the thin film of charge-
transferred framework by electrochemical deposition

Yoshihiro Sekine, Wataru Kosaka, Kouji Taniguchi, Yoshihiro Sekine, and Hitoshi
Miyasaka

錯体化学会第66回討論会

2016年9月10日～12日, 福岡大学

Variable magnetic properties of π -stacked pillared layer framework compounds tuned
by their 「MCP*2」 pillar spins and solvation

Hiroki Fukunaga, Yoshihiro Sekine, Wataru Kosaka, Kouji Taniguchi, and Hitoshi
Miyasaka

錯体化学会第66回討論会

2016年9月10日～12日, 福岡大学

新規一次元集積錯体におけるゲスト分子に依存した中性・イオン性転移 (ポスター)
高橋 優介、鳴島 佳佑、西尾 正樹、関根 良博、高坂 亘、谷口 耕治、宮坂 等
錯体化学会第 66 回討論会
2016 年 9 月 10 日～12 日, 福岡大学

Li イオン電池を利用した多孔性電荷移動集積体の磁性制御 (ポスター)
志藤 奈波、鳴島 佳佑、関根 良博、高坂 亘、谷口 耕治、宮坂 等
錯体化学会第 66 回討論会
2016 年 9 月 10 日～12 日, 福岡大学

分子間 π - π 相互作用制御を目指した水車型 Ru 二核(II, II)錯体の構築と電荷移動集積体の構築 (ポスター)
島田 知果、関根 良博、高坂 亘、谷口 耕治、宮坂 等
錯体化学会第 66 回討論会
2016 年 9 月 10 日～12 日, 福岡大学

ディスプレイスメント反応型新規マグネシウム二次電池正極材料 Cu₂Se の開発
田代 勇太、高坂 亘、関根 良博、谷口 耕治、宮坂 等
錯体化学若手の会 東北支部第八回勉強会
2016 年 11 月 5 日, 東北大学金属材料研究所

Strong Driving Force for Charge Transferred Coordination Polymers: Redox Sensitive Paddlewheel-type Dichromium (II, II) Building Blocks (ポスター)
Po-Jung Huang, Yoshihiro Sekine, Wataru Kosaka, Kouji Taniguchi, and Hitoshi Miyasaka
錯体化学若手の会 東北支部第八回勉強会
2016 年 11 月 5 日, 東北大学金属材料研究所

Li イオン電池を利用した多孔性電荷移動集積体の磁性制御 (ポスター)
志藤 奈波、鳴島 佳佑、関根 良博、高坂 亘、谷口 耕治、宮坂 等
錯体化学若手の会 東北支部第八回勉強会
2016 年 11 月 5 日, 東北大学金属材料研究所

分子間 $\pi - \pi$ 相互作用制御を目指した水車型 Ru 二核(II, II)錯体の構築と電荷移動
(ポスター)

島田 知果、関根 良博、高坂 亘、谷口 耕治、宮坂 等
錯体化学若手の会 東北支部第八回勉強会
2016 年 11 月 5 日, 東北大学金属材料研究所

新規一次元集積錯体におけるゲスト分子に依存した中性・イオン性転移
高橋 優介、鳴島 佳佑、西尾 正樹、関根 良博、高坂 亘、谷口 耕治、宮坂 等
錯体化学若手の会 東北支部第八回勉強会
2016 年 11 月 6 日, 東北大学金属材料研究所

Tuning the ionization potential of trans-heteroleptic paddlewheel-type
diruthenium complexes by substitution on benzoate ligand (ポスター)
Kinanti Aliyah, Y. Sekine, W. Kosaka, K. Taniguchi, and H. Miyasaka
第 132 回金属材料研究所講演会
2016 年 11 月 24 日～25 日, 東北大学金属材料研究所

動的格子空間制御による磁気スイッチング (招待)
宮坂 等
分子研研究会「金属錯体の情報制御と機能連動」
2017 年 3 月 6 日～7 日, 分子科学研究所

Gas-responsive Porous Magnet of a Layered Assembly of Paddlewheel-type Diruthenium
Unit and TCNQ
Wataru KOSAKA, LIU Zhaoyuan, ZHANG Jun, and Hitoshi MIYASAKA
日本化学会 第 97 春季年会 (2017)
2017 年 3 月 16 日～19 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス

中性・イオン性転移を示す一次元鎖状錯体におけるゲスト分子吸脱着による転移制御
高橋 優介、鳴島 佳佑、西尾 正樹、高坂 亘、関根 良博、谷口 耕治、宮坂 等
日本化学会 第 97 春季年会 (2017)
2017 年 3 月 16 日～19 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス

One-dimensional chain compounds based on paddlewheel-type dichromium(II, II) complexes: the electronic effect of bridging ligands in their ambiguous magnetic behavior

Po-Jung Huang, Y. Sekine, W. Kosaka, K. Taniguchi, and Hitoshi Miyasaka

日本化学会 第 97 春季年会 (2017)

2017 年 3 月 16 日～19 日, 慶應義塾大学日吉キャンパス

キラリティを導入した強磁性有機・無機ハイブリッド塩化物における光学的電気磁気効果

谷口 耕治、西尾 正樹、阿部 伸行、木村 尚次郎、澤田 祐也、有馬 孝尚、宮坂 等

日本物理学会 第 72 回年次大会

2017 年 3 月 17 日～20 日, 大阪大学

銅酸化物超伝導体の超過剩ドーパ領域における強磁性ゆらぎの発達

倉嶋 晃士、足立 匡、川股 隆行、野地 尚、中島 理、宮坂 等、渡邊 功雄、

宮崎 正範、幸田 章宏、門野 良典、小池 洋二

日本物理学会 第 72 回年次大会

2017 年 3 月 17 日～20 日, 大阪大学

配位高分子における物質輸送とイオン輸送による磁気相制御 (招待)

宮坂 等

東京理科大学 2016 年度分子連関相乗系研究部門成果報告会

2017 年 3 月 31 日, 東京理科大学

高水素配位錯体水素化物の高圧相と電子状態

高木 成幸、飯島 祐樹、佐藤 豊人、齋藤 寛之、池庄司 民夫、折茂 慎一

日本金属学会 2016 年秋期 (第 159 回) 大会

2016 年 9 月 21 日～23 日, 大阪大学豊中キャンパス

高密度水素化物の材料科学 - 次世代電池デバイスへの展開 - (招待)

折茂慎一

産総研・東北大数理先端材料モデリングオープンイノベーションラボラトリ (MathAM-OIL)

第 1 回企業連携ワークショップ

2017 年 1 月 25 日, TKP ガーデンシティ PREMIUM 神保町

高密度水素化物の材料科学 -量子ビーム科学への期待- (招待)

折茂慎一

JAEA-QST 放射光科学シンポジウム 2017

2017年2月23日～24日, SPring-8 放射光普及棟大講堂

7-2. イオンエネルギー材料研究部

国際会議等発表リスト

Magnetic Tuning by the Intercalated $[MCp^*]_2$ in π -Stacked Pillared Layer Frameworks (Poster)

Hiroki Fukunaga, Yoshihiro Sekine, Wataru Kosaka, and Kouji Taniguchi

Summit of Materials Science (SMS2016) 100th Anniversary of Institute for Materials Research (Tohoku Univ. IMR)

2016.5.18-20, Sendai, Japan

A 2D Layered $[Ru_2]_2$ TCNQ Magnet With Solvent-Induced Tc Switching from 9 to 99 K (Poster)

Jun Zhang, Wataru Kosaka, Yoshihiro Sekine, and Kouji Taniguchi

Summit of Materials Science (SMS2016) 100th Anniversary of Institute for Materials Research (Tohoku Univ. IMR)

2016.5.18-20, Sendai, Japan

Design Of Metal-Organic Frameworks Possessing A Strong Donor Characteristic And The Control Of Their Physical Properties (Poster)

Changxiao Dou, Wataru Kosaka, Yoshihiro Sekine, and Kouji Taniguchi

Summit of Materials Science (SMS2016) 100th Anniversary of Institute for Materials Research (Tohoku Univ. IMR)

2016.5.18-20, Sendai, Japan

Functional Layered MOFs: Nano-Design for Bulk Magnets (Invited)

Hitoshi Miyasaka

2nd Bordeaux Olivier Kahn Discussions (2nd BOOK-D) (Bordeaux, France)

2016.5.26-28, Bordeaux, France

Magnetic Sponges for Solvents and Gases (Invited)

Hitoshi Miyasaka

42th International Conference on Coordination Chemistry (Brest, France)

2016.7.3-8, Brest, France

DESIGN OF METAL-ORGANIC FRAMEWORKS POSSESSING A STRONG DONOR CHARACTERISTIC AND THE CONTROL OF THEIR PHYSICAL PROPERTIES

(Poster)

Changxiao Dou, Wataru Kosaka, Yoshihiro Sekine, Kouji Taniguchi, and Hitoshi Miyasaka

13th Materials Science School for Young Scientists (KINKEN-WAKATE 2016) Workshop for Young Investigators on Functional Molecular Materials and Molecular Related Magnetism (Rising Star Pre-ICMM (Tohoku Univ. IMR)

2016.9.3-4, Sendai, Japan

The Effect of the Intercalated $[MCp^*]_2^+$ Spins in the π -Stacked Pillared Layer Frameworks (Poster)

Hiroki Fukunaga, Yoshihiro Sekine, Wataru Kosaka, and Kouji Taniguchi

13th Materials Science School for Young Scientists (KINKEN-WAKATE 2016) Workshop for Young Investigators on Functional Molecular Materials and Molecular Related Magnetism (Rising Star Pre-ICMM (Tohoku Univ. IMR)

2016.9.3-4, Sendai, Japan

Guest-Induced Modification of a Ferrimagnetic Coordination Network Composed of Paddlewheel $[Ru_2]$ Units and TCNQ

Jun Zhang, Wataru Kosaka, Yoshihiro Sekine, and Kouji Taniguchi

13th Materials Science School for Young Scientists (KINKEN-WAKATE 2016) Workshop for Young Investigators on Functional Molecular Materials and Molecular Related Magnetism (Rising Star Pre-ICMM (Tohoku Univ. IMR)

2016.9.3-4, Sendai, Japan

Strong Driving Force for Charge Transferred Donor-Acceptor Coordination Polymers: Redox Sensitive Paddlewheel-type Dichromium(II,II) Building Blocks (Poster)

Po-Jung Huang, Yoshihiro Sekine, Wataru Kosaka, Kouji Taniguchi, and Hitoshi Miyasaka

13th Materials Science School for Young Scientists (KINKEN-WAKATE 2016) Workshop for Young Investigators on Functional Molecular Materials and Molecular Related Magnetism (Rising Star Pre-ICMM (Tohoku Univ. IMR)

2016.9.3-4, Sendai, Japan

Control of Magnetic Properties in Donor/Acceptor Metal-Organic Framework by Lithium-Ion Battery (Poster)

Nanami Shito, Keisuke NARUSHIMA, Julien MAHIN, and Yoshihiro SEKINE

13th Materials Science School for Young Scientists (KINKEN-WAKATE 2016)

2016.9.3-4, Sendai, Japan

Neutral-Ionic transition in a 1-D chain complex depending on guest molecules (Poster)

Yusuke Takahashi, Keisuke NARUSHIMA, Masaki NISHIO, Yoshihiro SEKINE,

Wataru KOSAKA, Kouji TANIGUTCHI, and Hitoshi MIYASAKA

13th Materials Science School for Young Scientists (KINKEN-WAKATE 2016)

2016.9.3-4, Sendai, Japan

Artificial Ferrimagnetic Lattice Induced by Li-Ion Insertion in a Neutral Layered [Ru₂II,II]2/TCNQ System (Poster)

Kouji Taniguchi, Keisuke Narushima, Julien Mahin, Wataru Kosaka, and Hitoshi

Miyasaka

The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets(ICMM2016)

2016.9.4-8, Sendai, Japan

in situ Magnetic and Dielectric Monitoring of Selective NO Adsorption from a Gate-Open-Type Chain Bundle to an No-Adducted Isomers (Poster)

Wataru Kosaka, Jun Zhang, Yoshihiro Sekine, Kouji Taniguchi, and Hitoshi Miyasaka

The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets(ICMM2016)

2016.9.4-8, Sendai, Japan

Fabrication of Thin Film Composed of Charge-Transferred Metal-Organic Framework (Poster)

Yoshihiro Sekine, Wataru Kosaka, Kouji Taniguchi, and Hitoshi Miyasaka

The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets(ICMM2016)

2016.9.4-8, Sendai, Japan

The Effect of the Intercalated [MCp*₂]⁺ Spins in the π -Stacked Pillared Layer Frameworks (Poster)

Hiroki Fukunaga, Yoshihiro Sekine, Wataru Kosaka, Kouji Taniguchi, and Hitoshi Miyasaka

The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets(ICMM2016)
2016.9.4-8, Sendai, Japan

Electronic State Modulation via Solvation/Desolvation Process in a Layered Ferrimagnet Composed of Paddlewheel [Ru₂] Units and TCNQ (Poster)

Jun Zhang, Wataru Kosaka, Yoshihiro Sekine, Kouji Taniguchi, and Hitoshi Miyasaka

The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets(ICMM2016)
2016.9.4-8, Sendai, Japan

Design of Metal-Organic Frameworks Possessing a Strong Donor Characteristic and the Control of Their Physical Properties (Poster)

Changxiao Dou, Wataru Kosaka, Yoshihiro Sekine, Kouji Taniguchi, and Hitoshi Miyasaka

The 15th International Conference on Molecule-Based Magnets(ICMM2016)
2016.9.4-8, Sendai, Japan

Porous Molecular Magnets (Invited)

Hitoshi Miyasaka

KINKEN-KIST Joint Seminar

2016.10.24-25, Sendai, Japan

Porous Molecular Magnets designed by Dynamical π -figurations (Invited)

Hitoshi Miyasaka

3rd International Symposium on π -System Figuration

2017.1.27-28, Nagoya, Japan

Advanced hydride research for energy storages (Invited)

S. Orimo

E-MRS, Function-Assembly of Nano-Materials towards Electronics, Energy and Biological Applications (Organized the WPI Centers in Japan)

2016.5.2-6, Lille, France

Complex hydrides as advanced battery materials (Invited)

S. Orimo

HYDEM2016, HYDRIDES AS ENERGY MATERIALS

2016.6.1-3, Aarhus, Denmark

An increasing diversity of complex hydride research (Invited)

S. Orimo

International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2016 (MH2016)

2016.8.7-12, Interlaken, Swiss

Exploration of hydrogen-rich materials (Poster)

S. Takagi, Y. Iijima, T. Sato, H. Saitoh, K. Ikeda, T. Otomo, K. Miwa, T. Ikeshoji, K. Aoki,
and S. Orimo

International Symposium on Metal-Hydrogen Systems 2016 (MH2016)

2016.8.7-12, Interlaken, Swiss

Advanced hydride research for all-solid-state battery devices (Invited)

S. Orimo

Japan (JST)-Switzerland (ETHZ) Joint Workshop "Hydrogen Technology and Energy
Storage"

2016.10.5-6, Tokyo, Japan

Complex hydrides for energy device research (Invited)

S. Orimo

French Japanese Innovation Year, "French-Japanese symposium on green production
and storage of hydrogen "

2016.12.6, Osaka, Japan

Complex hydrides for advanced energy device research (Invited)

S. Orimo

MANA International Symposium 2017

2017.2.28-3.3, Tsukuba, Japan



先端エネルギー材料
理工共創研究センター

イオンエネルギー材料研究部

宮坂 等・高木成幸

—イオンと物質輸送制御による近未来材料開発—



イオンエネルギー材料研究部の体制

イオンエネルギー材料研究部

教授 (兼)
宮坂 等

酸化還元活性電極格子
多機能型ソフトマテリアル
機能協奏型二次電池



理学系研究部門出身

理学

物質開発・基礎学理の構築・
物性評価・機能性の提案

准教授
~~助教~~ (兼)
高木 成幸

第一原理計算
高密度水素化物



工学系研究部門出身

工学

材料開発・材料評価・
デバイス設計と評価

工学

理論的予測・材料への
フィードバック

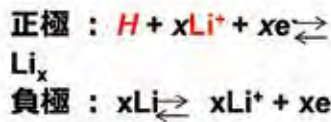


連携

学内研究・学外研究、産業界・企業との共同研究

高速イオン伝導材料を利用して近未来型二次電池を創製する

- (1) 結晶空隙に対するイオン挿入・引き抜きを利用 (ホスト・ゲスト反応)
- (2) 正極と負極間のゲストイオンの往復と電池充放電の両者の制御

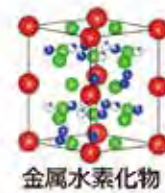
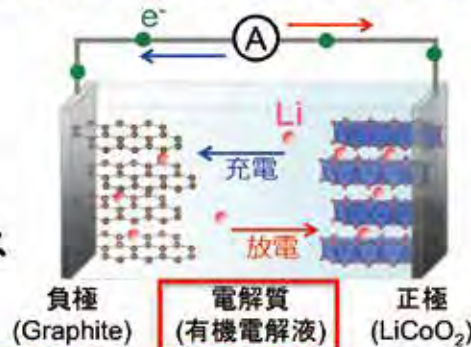


(H: ホスト, Li+: ゲスト)

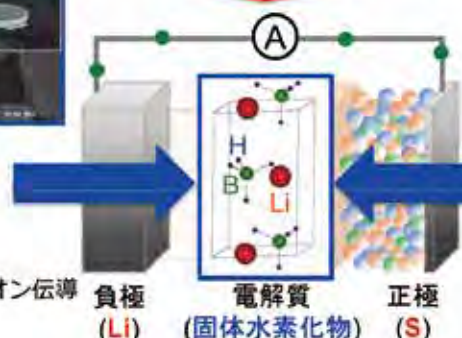
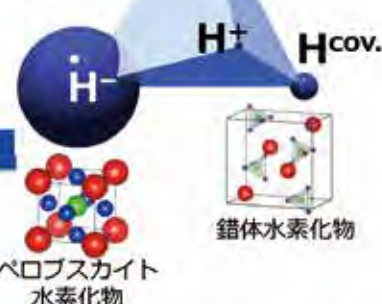


優れた充放電特性を示す
全固体電池デバイス

- ・ Liに対して安定
- ・ 加工性に優れる
- ・ 粒界抵抗が小さい、高いイオン伝導率
- ・ 電位窓が広い

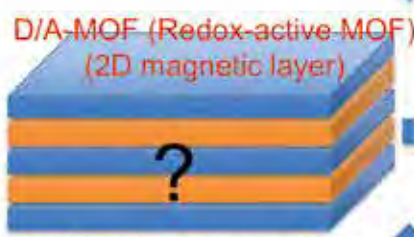


I H
2.20

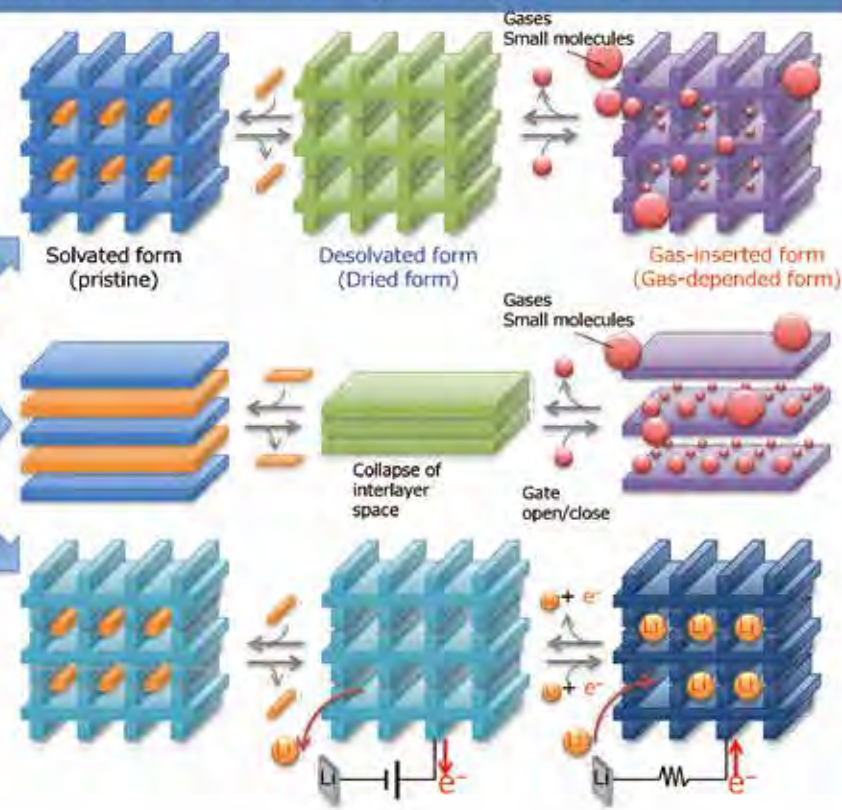


Strategy: Combination of functional layers by postsynthesis

Use of frameworks and pores (space)

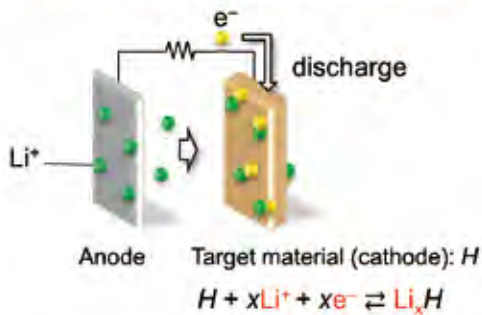


- ✓ Solvents or intercalated molecules
- ✓ Redox-active layer
- ✓ Magnetic spacer/mediator
- ✓ Functional layer
- ✓ Pores accessible by molecules or ions

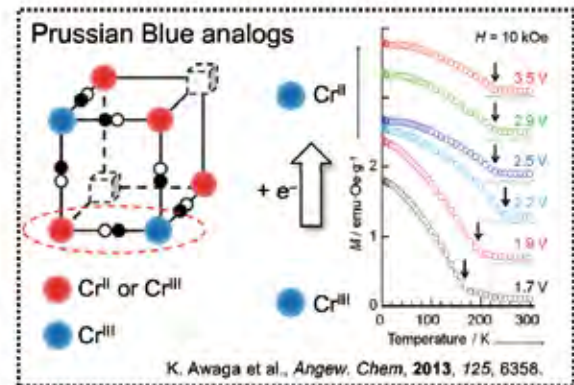


Magnetic control in Li-ion Battery cells

◆ Ion and electron insertions using LIB



- Ion insertion to pores in a material
- Reduction (electron insertion) of the material
- Magnetic control could be caused by the valence change of framework components

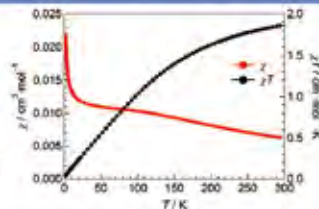
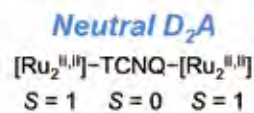


Up to now **Magnetic control in LIBs** → Magnetic control of transition temperatures

Objective in this work: **Magnetic switch between non-magnetic phase and magnetic phase using LIBs**

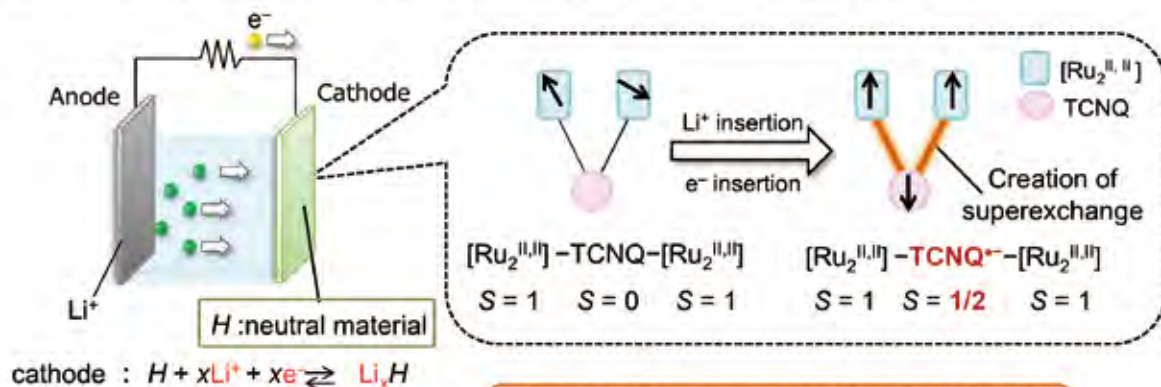
Creation of materials with "abnormal" valence states

STEP 1: Synthesis of neutral D_2A form by the D/A design



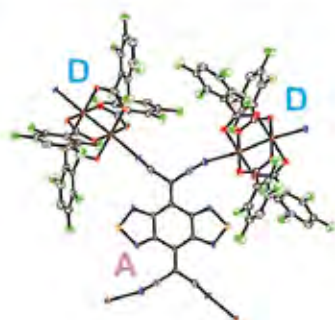
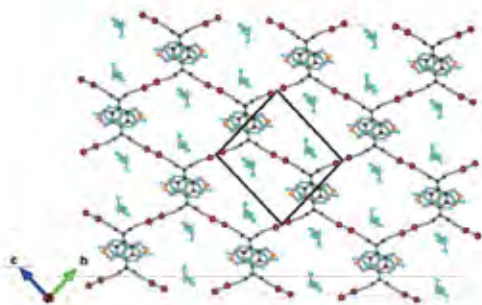
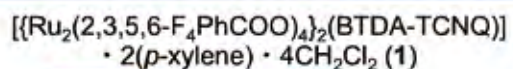
N. Molokawa et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2010, 132, 1532

STEP 2: Insertion of Li^+ ion into pores and insertion of e^- into frameworks



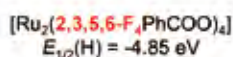
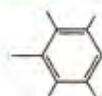
Design of unique magnetic phase by the insertion of ions/electrons

Synthesis of neutral D₂A-MOF



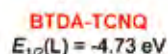
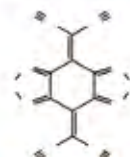
Local bond distances and the evaluation of valence

[Ru₂]



Comp.	Bond distance (Å)	state
[Ru ₂ ^{II,II}]	2.06-2.08	
[Ru ₂ ^{II,III}] ⁺	2.01-2.03	
1	Ru(1)-O _{eq} = 2.063	[Ru ₂ ^{II,II}]
	Ru(2)-O _{eq} = 2.059	[Ru ₂ ^{II,II}]

TCNQ unit

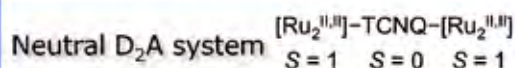


Kistenmacher relationship

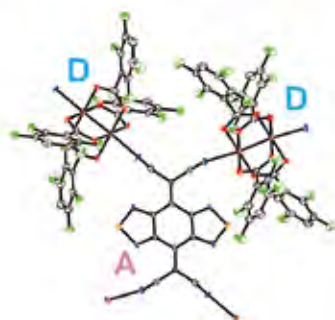
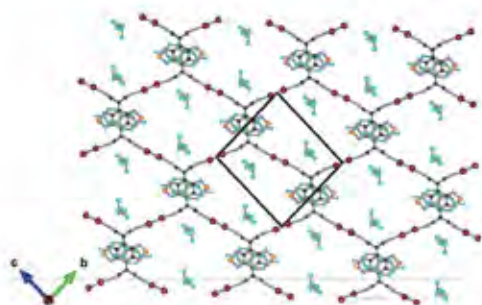
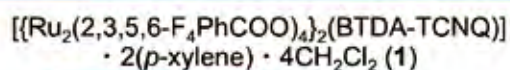
$$\rho = A[c/(b+d)] + B$$

$$A = -50.00, B = 23.25$$

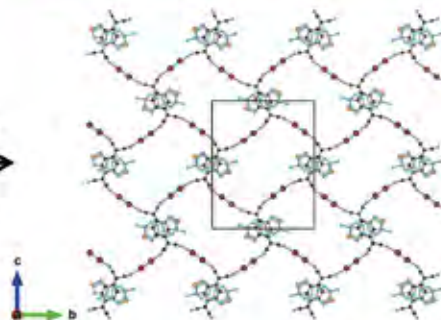
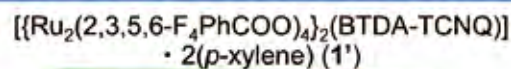
Comp.	ρ	state
1	-0.35	0



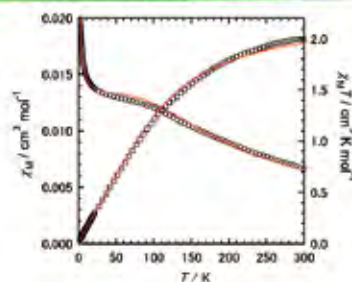
Crystal-to-crystal transition by drying treatment



r.t. in vacuo
□4CH₂Cl₂

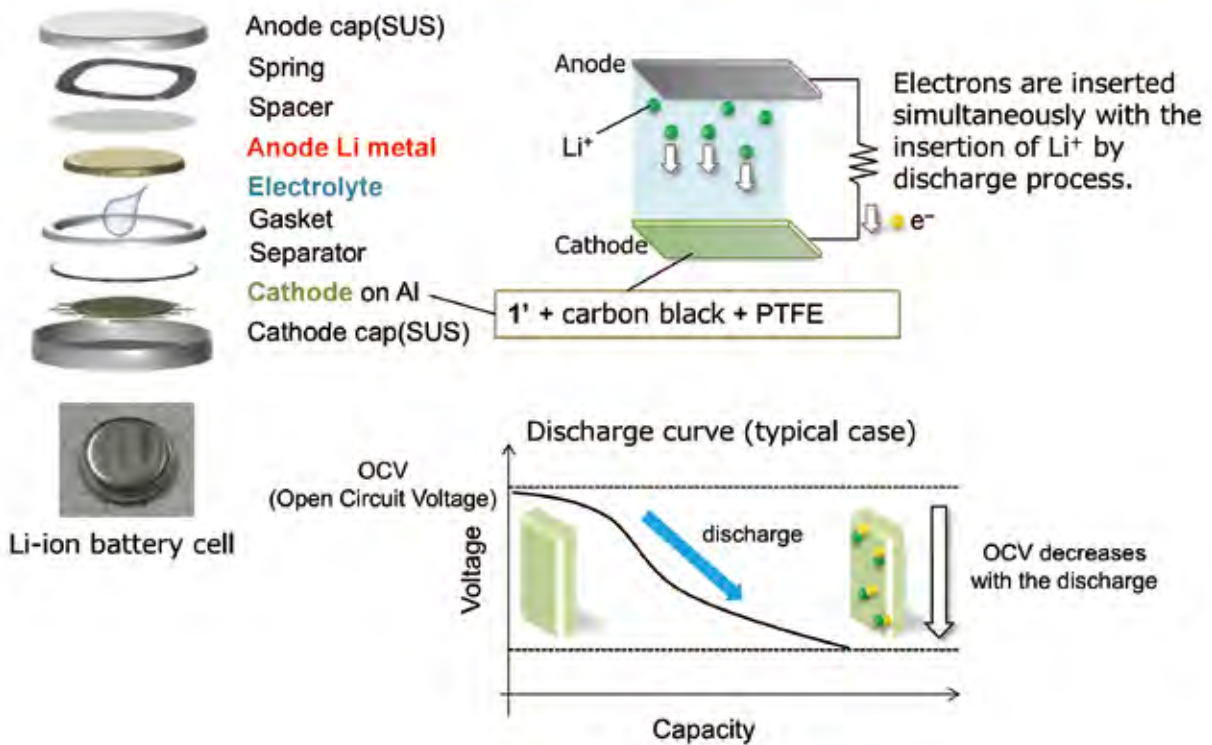


Magnetic properties of 1'

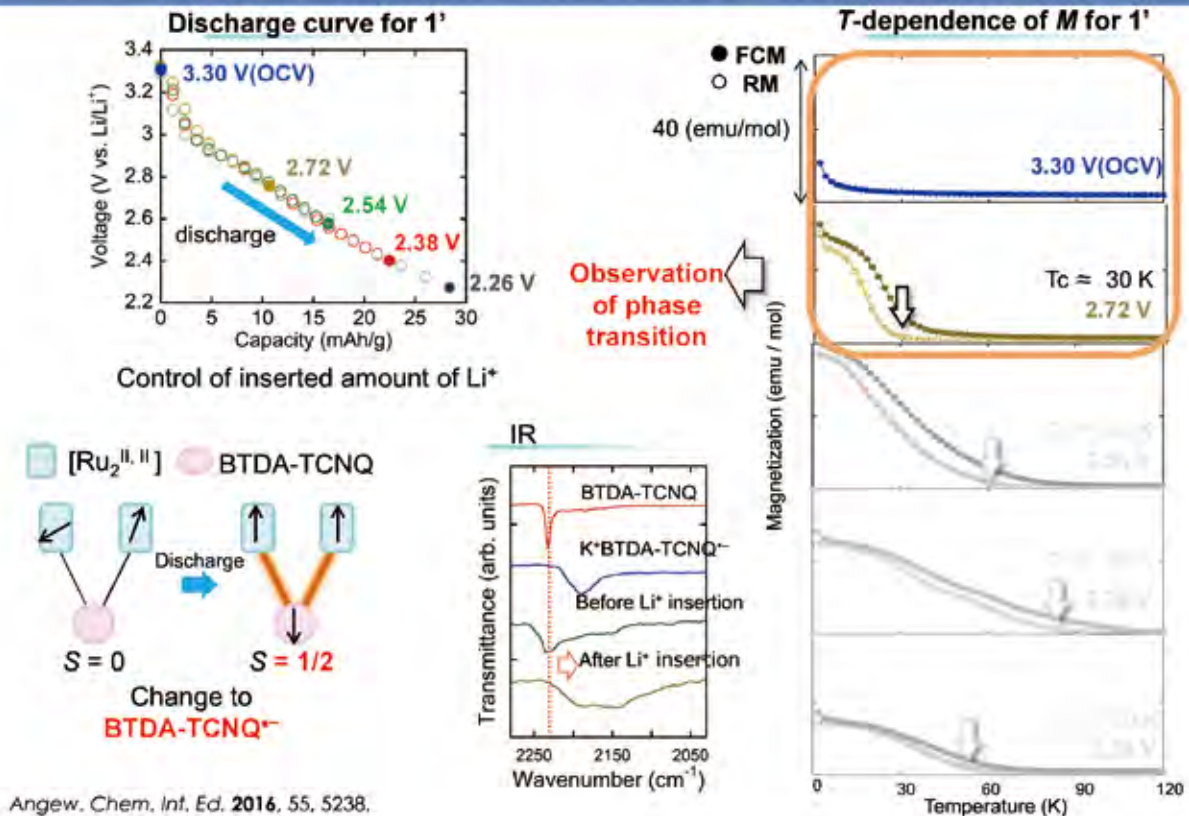


Typical case for [Ru₂^{II,II}] with S = 1

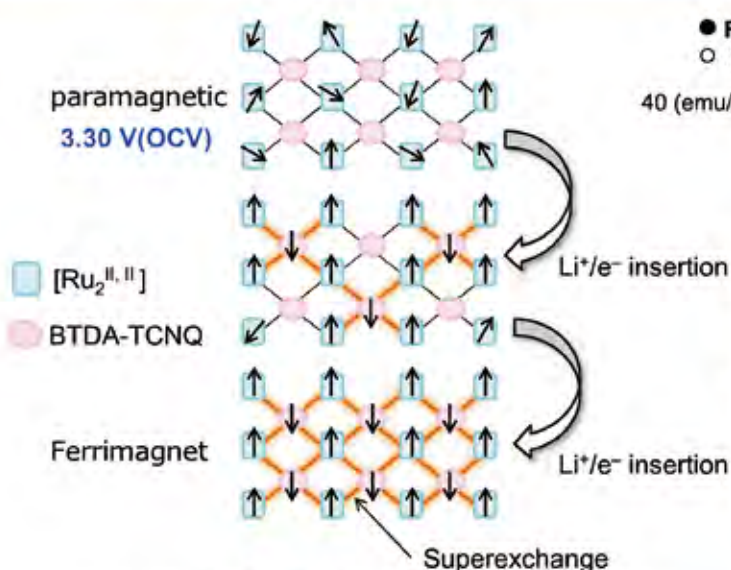
Li insertion in LIB cell



Magnetic control due to stepwise electron filling



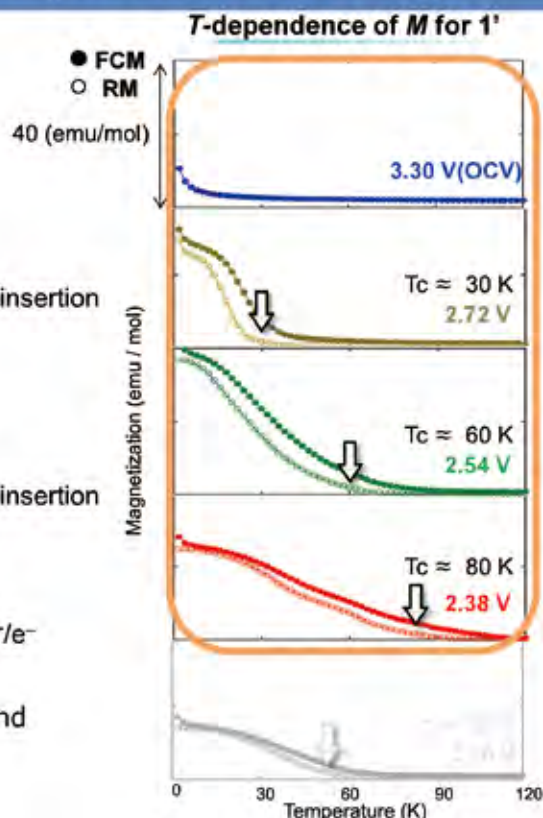
Magnetic control due to stepwise electron filling



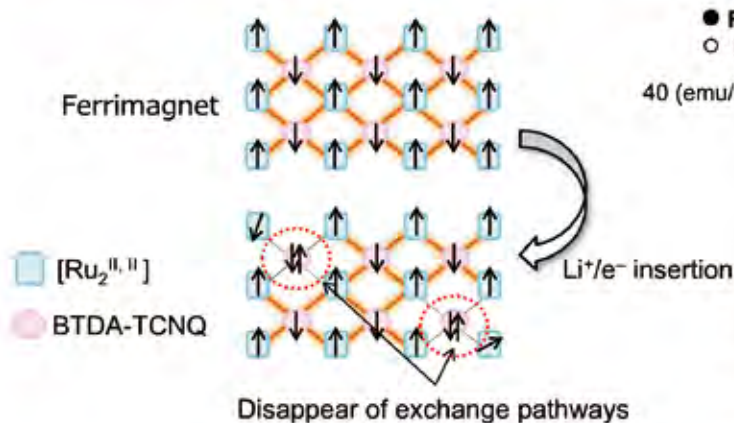
Formation of BTDA-TCNQ⁻ by the insertion of Li⁺/e⁻

Observation of magnetic phase transition and the increase of T_C with discharging

Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 5238.



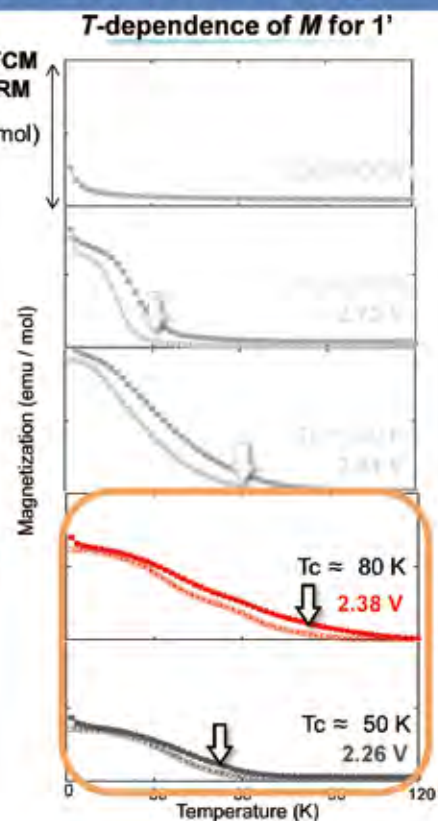
Magnetic control due to stepwise electron filling



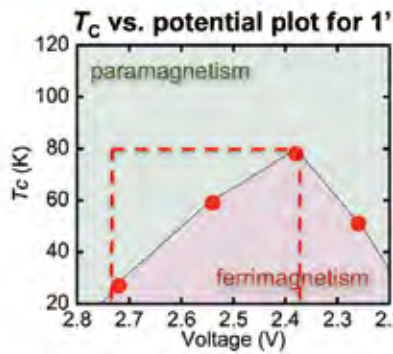
Formation of BTDA-TCNQ²⁻ (diamagnetic) by the insertion of excess amount of Li⁺/e⁻

Decrease of T_C

Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 5238.



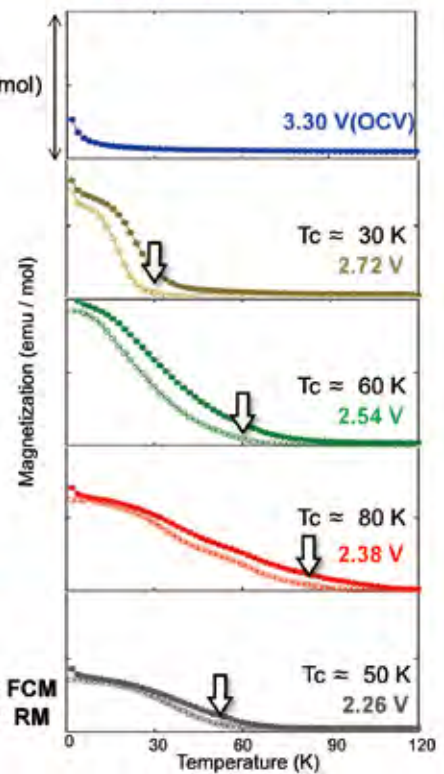
Magnetic control due to stepwise electron filling



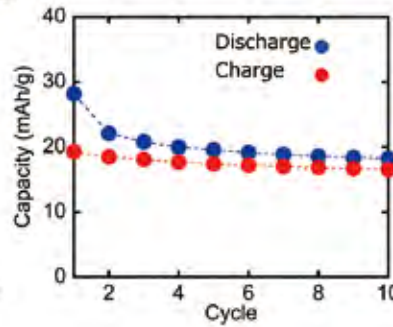
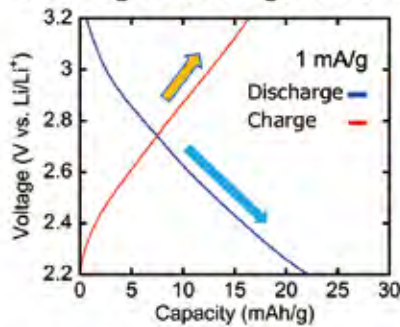
Observation of the T_C variation dependent on the amount of inserted Li^+/e^-

Possible to control magnetic phase using LIB

T -dependence of M for $1'$



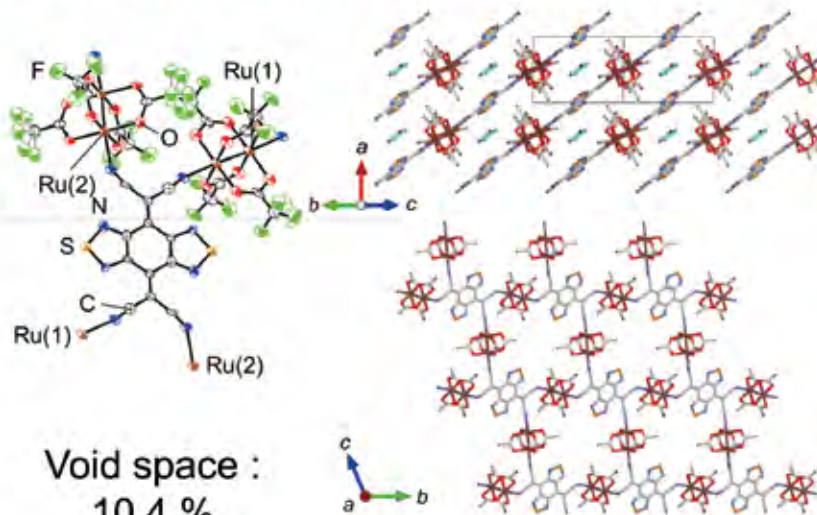
Discharge and charge curves for $1'$



Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 5238.

Battery performance with magnetic switching

Sample: $[(\text{Ru}_2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_4)_2(\text{BTDA-TCNQ})] \cdot 1(p\text{-xylene})$ (**2**)



Void space :
10.4 %

D_2A -layer structure with 2D-exchange path

Compound 2 satisfies the condition for magnetism control by electron-filling

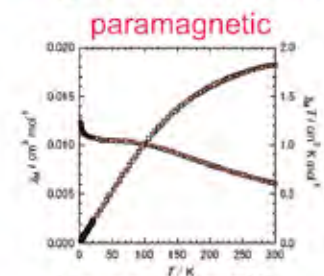


Ru-O_{eq} (average) = 2.080 Å

Ref.

$[\text{Ru}_2^{\text{II,II}}]$: 2.07–2.09 Å
 $[\text{Ru}_2^{\text{II,III}}]^+$: 2.01–2.03 Å

Magnetic susceptibility



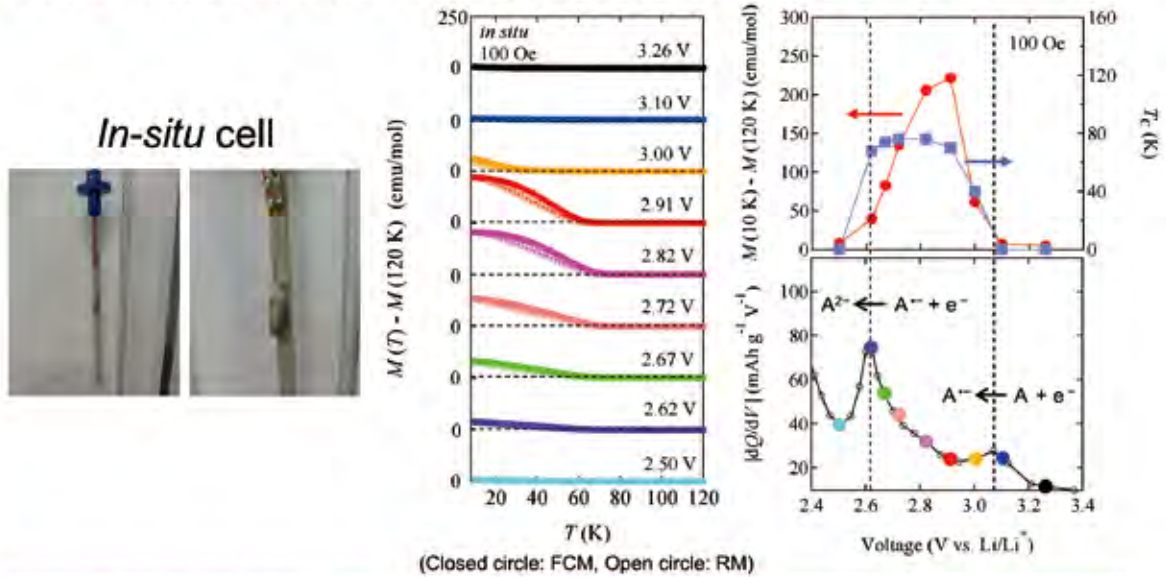
Neutral $[\text{Ru}^{\text{II,II}}]$

Adv. Func. Mater. 2016, in press.

Electron-filling dependence of magnetization (in-situ)

Merit of in-situ measurements:

Possible to trace electron-filling dependence for the identical sample

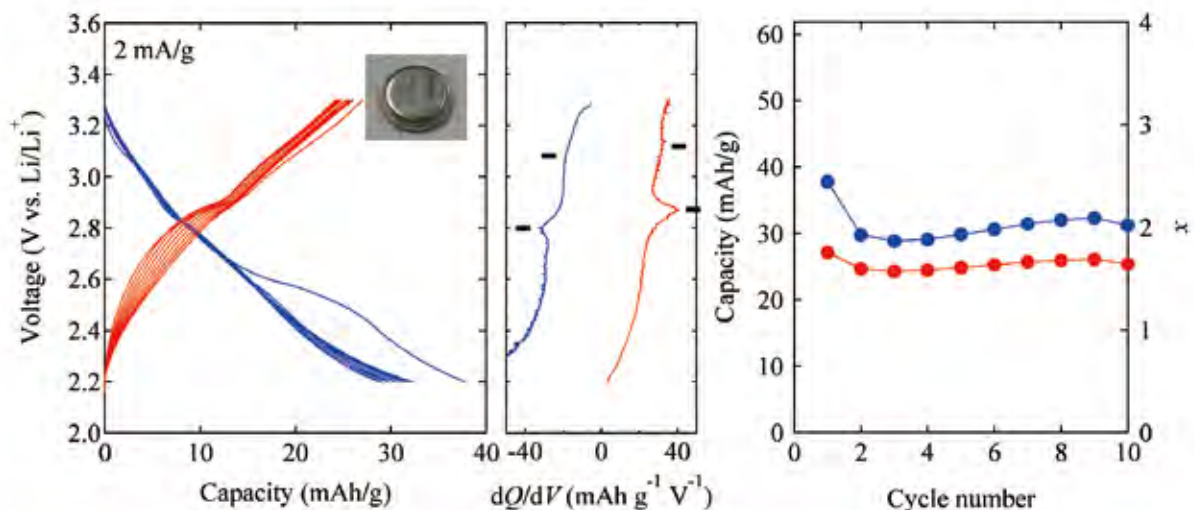


Predicted electron-filling dependence of magnetization was clearly shown.
($1e^-$ -filling \Rightarrow FM, $2e^-$ -filling \Rightarrow PM)

Adv. Func. Mater. 2016, in press.

Check of cycle performance for the cathode of LIB

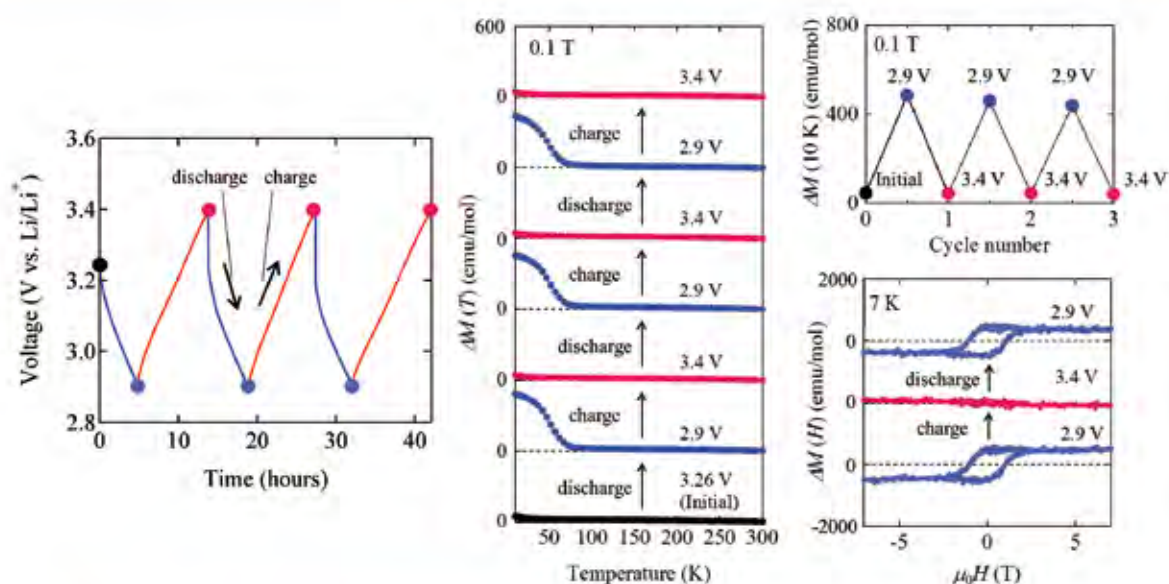
Cycle test of Li-ion coin cell using cathode of compound 2.



Reversible discharge/charge performance has been confirmed by coin cell

Adv. Func. Mater. 2016, in press.

Success in reversible switching of magnetic phase (in-situ)



Magnetic phase is reversibly switchable between PM and FM phases by in-situ LIB processes.

Adv. Func. Mater. 2016, in press.

水素9配位錯イオンを含む 新たな錯体水素化物の理論探索と合成

高木 成幸

イオンエネルギー材料研究部

水素の結合多様性

金属水素化物 [1] L. Schlapback, A. Züttel, *Nature* **414**, 353 (2001).
[2] M. Matsuo et al. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 224103 (2007).
[3] J. N. Fuijarts et al., *Nature* **380**, 231 (1996).
[4] C. Tassel et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **126**, 10545 (2014).
[5] M. I. Eremets et al. *Science* **319**, 1506 (2008).

イオン結合性水素化物
H⁻
H⁺
H^{cov.}
遷移金属錯体水素化物

- 水素貯蔵[1] $\text{LaNi}_5\text{H}_x, \text{Mg}_2\text{NiH}_x$
- 高速イオン伝導[2] LiBH_4
- 金属-絶縁体転移[3] $\text{YH}_x, \text{LaH}_x$
- 磁性[4] SrCrO_2H
- 超伝導[5] SiH_4

LETTER
Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system
S. F. Bronger¹, M. I. Eremets², I. A. Troyan¹, V. Kuznetsov² & S. I. Shyba¹

遷移金属錯体水素化物とは

Mg_2FeH_6
Fm-3m (No. 225)
 $a = 6.43 \text{ \AA}$
5.4 mass% H_2

遷移金属錯体水素化物とは

＜特徴＞

- 水素が遷移金属に共有結合した錯イオン
- 陽イオンから錯イオンへの電子供与
- 18電子則 (例: $2 \times 2\text{Mg}, 8 \times 1\text{Fe}, 1 \times 6\text{H}$)

6配位点群 O_h

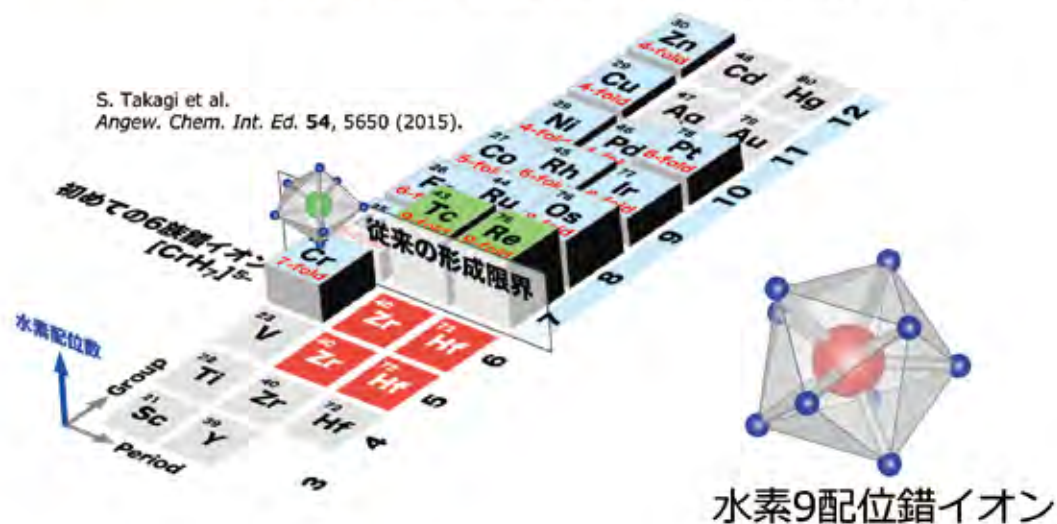
反結合性軌道 t_{1u}^*
 e_g^*
4p
4s
3d
非結合性軌道 t_{2g}
 e_g
 t_{1u}
結合性軌道 a_{1g}
1s
Fe FeH₆ H

Energy (eV)
DOS (states/eV)

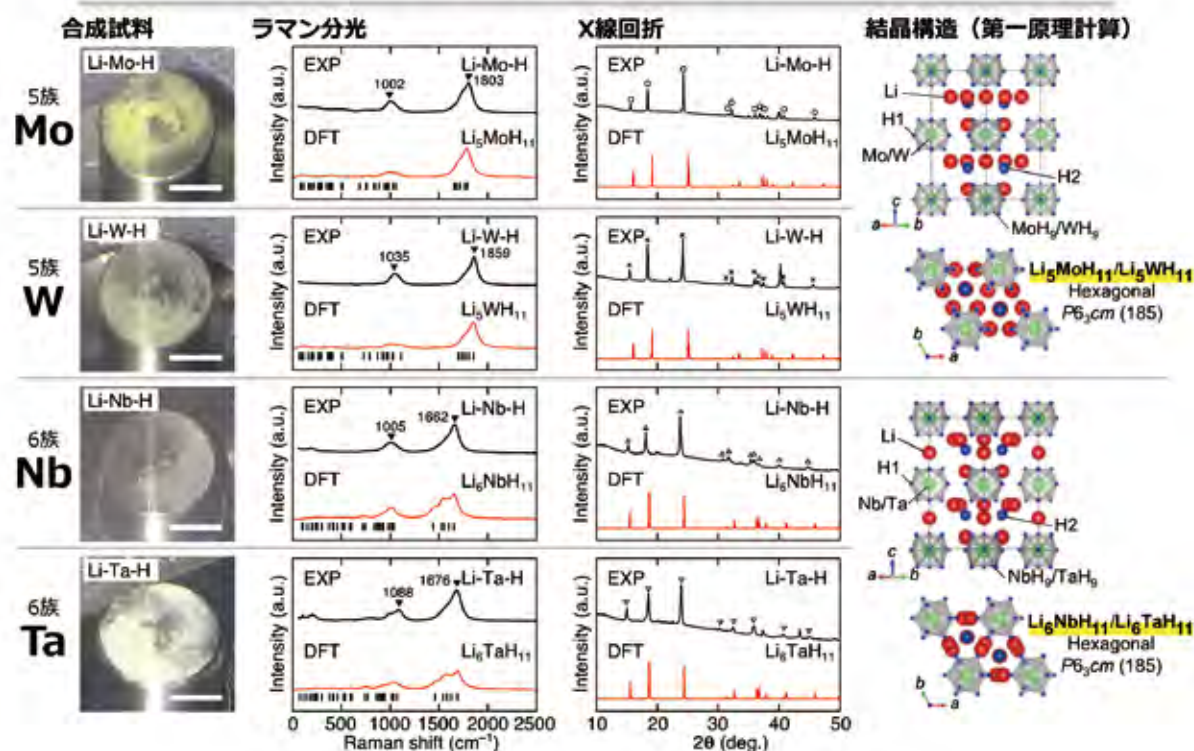
目的

水素9配位錯イオンを有する 新たな遷移金属錯体水素化物の探索

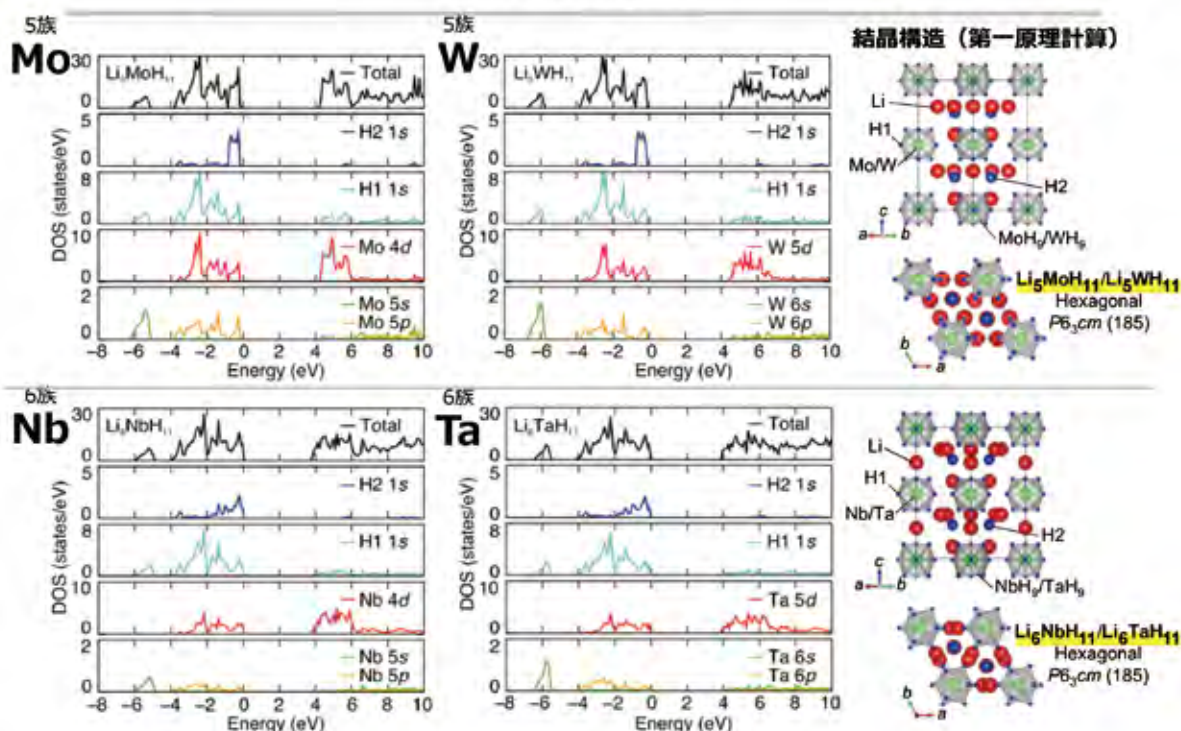
S. Takagi et al.
Angew. Chem. Int. Ed. **54**, 5650 (2015).



実験/計算結果



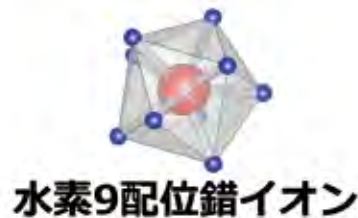
電子状態



まとめ

水素9配位錯イオンを有する
新たな遷移金属錯体水素化物

- ◇ $\text{Li}_5\text{MoH}_{11}$ $\text{Li}^+_5[\text{MoH}_9]^{3-}\text{H}^-_2$
- ◇ $\text{Li}_5\text{WH}_{11}$ $\text{Li}^+_5[\text{WH}_9]^{3-}\text{H}^-_2$
- ◇ $\text{Li}_6\text{NbH}_{11}$ $\text{Li}^+_6[\text{NbH}_9]^{4-}\text{H}^-_2$
- ◇ $\text{Li}_6\text{TaH}_{11}$ $\text{Li}^+_6[\text{TaH}_9]^{4-}\text{H}^-_2$



9配位水素の電子軌道がフェルミ準位に到達
ヒドライドイオンによるフェルミ準位近傍の高い状態密度

7. 研究成果報告

Report on Research Activities

7-3.光エネルギー材料研究部

Light Energy Materials Research Division

教授 藤原 航三

助教(兼) 沓掛 健太郎

共創研究の成果 Report on Research Activities

論文リスト List of Publications

国内会議等発表リスト List of Presentations at Domestic Meetings

国際会議等発表リスト List of Presentations at International Meetings

研究成果報告書 Report on Research Activities

平成 28 年度の共創研究の概要

太陽電池の低コスト化・高効率化の実現に向けて、1. Si の融液成長メカニズムの基礎研究、2. 四探針抵抗率測定法をベースとした新たな結晶評価技術の開発、3. 太陽電池用 Si 結晶インゴットの成長技術開発を行った。

Si 多結晶インゴットにおいては、粒界近傍に高密度な双晶界面が形成されることが高品質化を妨げる要因の一つである。本年は、固液界面のその場観察実験により、結晶粒界から双晶界面が形成される様子を直接観察することにより、その形成メカニズムを明らかにした (図 1)。結晶粒界においては、 $\{111\}$ 面で囲まれた溝が形成されるため、溝内の融液の過冷却度が局所的に大きくなることにより、結晶成長時に双晶界面が形成されることが明らかとなった。また、四探針抵抗率測定法を利用し、連続的に印加電流を変化させることにより Si 多結晶基板の不均質性を評価する新たな技術の開発に取り掛かった (図 2)。さらに昨年度から開発を進めている、ルツボと Si 融液の濡れ性を抑制する技術を Si 単結晶インゴットの成長技術に応用し、既存の単結晶よりもキャリアライフタイムの長い単結晶が得られた。

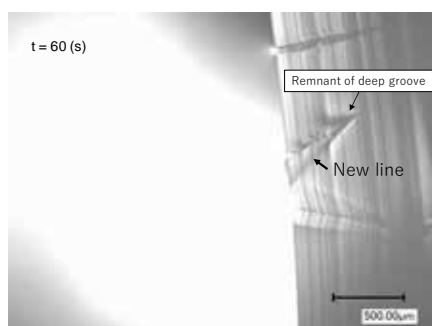


図 1 Si 多結晶の固液界面において、結晶粒界から双晶界面が形成される様子。

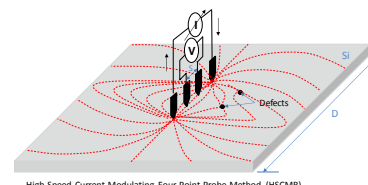
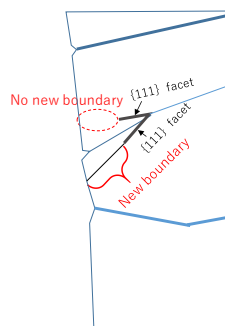


図 2 四探針抵抗率測定法を利用した新たな結晶評価技術。

平成 29 年度の共創研究の予定

固液界面における温度場が結晶成長メカニズムや欠陥形成に及ぼす影響を実験的に明らかにする。ルツボと Si 融液の濡れ性を抑制する技術をさらに改良し、Si 多結晶インゴットの高品質化・高均質化成長技術を発展させる。

7-3. 光エネルギー材料研究部

論文リスト

Effect of grain boundary grooves at the crystal/melt interface on impurity accumulation during the unidirectional growth of multicrystalline silicon

Morgane Mokhtari, Kozo Fujiwara, Haruhiko Koizumi, Jun Nozawa, and Satoshi Uda
Scripta Materialia,117(2016)73-76

Liquid immiscibility in a CTGS ($\text{Ca}_3\text{TaGa}_3\text{Si}_2\text{O}_{14}$) melt

Jun Nozawa, Hengyu Zhao, Chihiro Koyama, Kensaku Maeda, Kozo Fujiwara, Haruhiko Koizumi, and Satoshi Uda
Journal of Crystal Growth,454(2016)82-86

Technique for High-Quality Protein Crystal Growth by Control of Subgrain Formation under an External Electric Field

Haruhiko Koizumi, Satoshi Uda, Kozo Fujiwara, Masaru Tachibana, Kenichi Kojima, and Jun Nozawa
Crystals,6[8](2016)95-1-95-14

Effect of Solid-Liquid Interface Morphology on Grain Boundary Segregation during Colloidal Polycrystallization

Sumeng Hu, Jun Nozawa, Suxia Guo, Haruhiko Koizumi, Kozo Fujiwara, and Satoshi Uda
Crystal Growth & Design,16[5](2016)2765-2770

Orientation-dependent impurity partitioning of colloidal crystals

Jun Nozawa, Satoshi Uda, Sumeng Hu, Kozo Fujiwara, and Haruhiko Koizumi
Journal of Crystal Growth,439(2016)13-18

Recombination activity of nickel, copper, and oxygen atoms segregating at grain boundaries in mono-like silicon crystals

Yutaka Ohno, Kentaro Kutsukake, Momoko Deura, Ichiro Yonenaga, Yasuo Shimizu, Naoki Ebisawa, Koji Inoue, Yasuyoshi Nagai, Hideto Yoshida, and Seiji Takeda
Applied Physics Letters,109[14](2016)142105-1-142105-4

Effect of grain boundary character of multicrystalline Si on external and internal (phosphorus) gettering of impurities

Supawan Joowichien, Isao Takahashi, Kentaro Kutsukake, and Noritaka Usami

Progress in Photovoltaics,24[12](2016)1615-1625

7-3. 光エネルギー材料研究部

国内会議等発表リスト

Si 多結晶の一方成長過程における双晶界面の形成過程の直接観察

前田 亮一、前田 健作、森戸 春彦、藤原 航三

日本金属学会第 160 回春期講演大会

2017 年 3 月 15 日～17 日，首都大学東京南大沢キャンパス

太陽電池用のシリコン材料の開発（招待）

沓掛 健太郎

東北大学多元物質科学研究所 若手研究者交流講演会

2017 年 2 月 15 日，東北大学多元物質科学研究所

太陽電池用シリコンのキャスト成長における欠陥制御（招待）

沓掛 健太郎

学振 175 委員会 第 6 回次世代シリコン太陽電池分科会研究会

2017 年 2 月 17 日，九州大学応用力学研究所

データ科学的手法による効率的なマッピングの検討(2)

沓掛 健太郎、菊地 亮太、出浦 桃子、大野 裕、下山 幸治、米永 一郎

第 64 回 応用物理学会春季学術講演会

2017 年 3 月 14 日～17 日，パシフィコ横浜

7-3. 光エネルギー材料研究部

国際会議等発表リスト

Morphological transformation of crystal/melt interface of silicon (Invited)

Kozo Fujiwara

2016 Russia-Japan Conference "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures"

2016.10.31-11.3, Novosibirsk, Russia

Development of growth technology of mc-Si ingot suppressing impurity contamination

Kozo Fujiwara, Yukichi Horioka, and Siro Sakuragi

The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy (ICCGE-18)

2016.8.7-12, Nagoya, Japan

In situ observations of interface instability and dendrite growth of silicon

Kozo Fujiwara

5th International Workshop on Directionally Solidified Eutectic Ceramics

2016.4.3-7, Warsaw, Poland

Luminescence imaging through a spatially-resolved camera for defect characterization in silicon crystals

Kentaro Kutsukake, Momoko Deura, Yutaka Ohno, and Ichiro Yonenaga

Summit of Materials Science (SMS2016) 100th Anniversary of Institute for Materials Research (Tohoku Univ. IMR)

2016.5.18-20, Sendai, Japan

Grain boundaries in silicon crystals: Crystallographic interaction and dislocation generation during crystal growth (Invited)

Kentaro Kutsukake, Yutaka Ohno, Momoko Deura, and Ichiro Yonenaga

The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy

2016.8.7-12, Nagoya, Japan

Influence of grain boundaries on stress concentration in multicrystalline Si (Poster)

Shota Sugioka, Kentaro Kutsukake, Yutaka Ohno, Momoko Deura, and Ichiro Yonenaga

The 18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy

2016.8.7-12, Nagoya, Japan

低コスト・高効率太陽電池材料の 研究開発

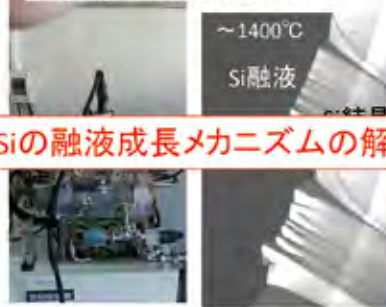
東北大学金属材料研究所
先端エネルギー材料理工共創研究センター
光エネルギー研究部

藤原航三、沓掛健太郎、藩伍根

研究の背景と目的

低コスト・高効率太陽電池材料の開発

固液界面直接観察技術



Siの融液成長メカニズムの解明

結晶欠陥評価技術

顕微発光イメージング装置



Si多結晶インゴット成長技術

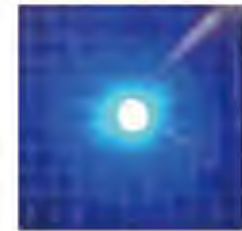


Si太陽電池の理論限界値
(変換効率 η : 29.8%)

低コスト・高効率
Si多結晶太陽電池

薄膜成長技術

p-GaN
InGaN活性層
n-GaN
Buffer
Si基板



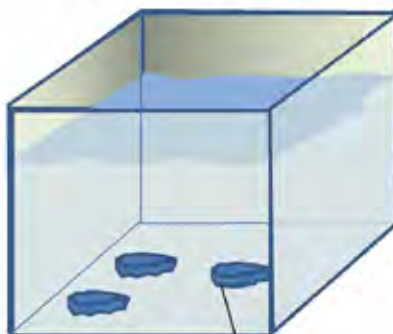
ヘテロエピタキシャル構造
太陽光エネルギーを最大利用($\eta > 40\%$)

低コスト・超高効率太陽電池

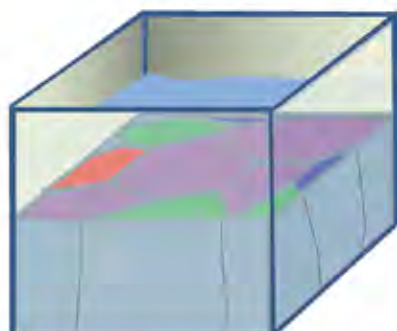
多結晶組織の制御を目指したキャスト成長技術

Dendritic Cast

K. Fujiwara and K. Nakajima et al.,
Acta Mater. 54, 3191 (2006).

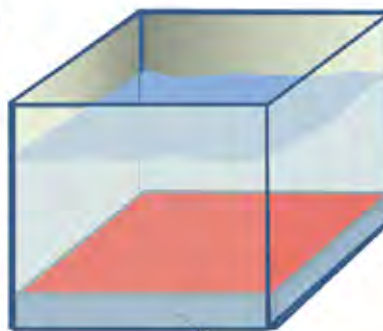


dendrite crystal

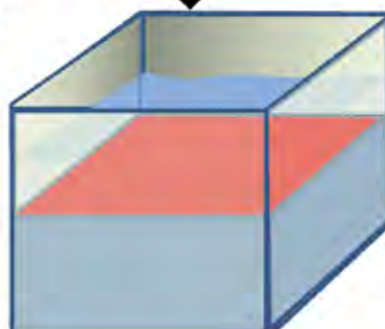


Seed Cast

BP solar, Solid State Phenomena
131-133, (2008) 1.

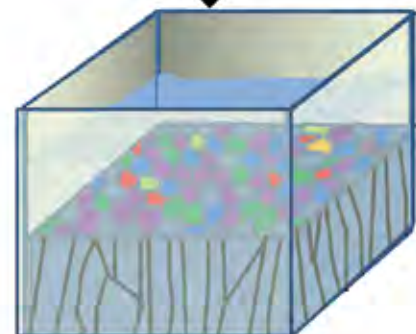
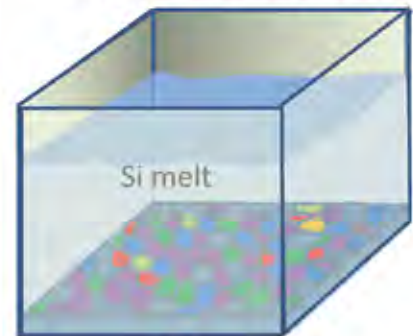


Seed crystal

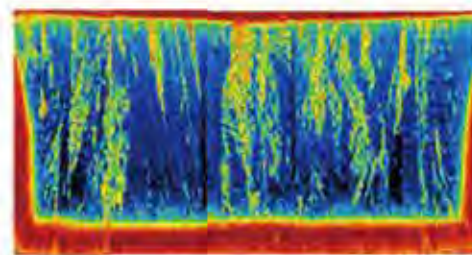
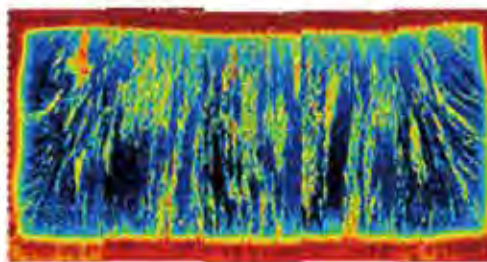
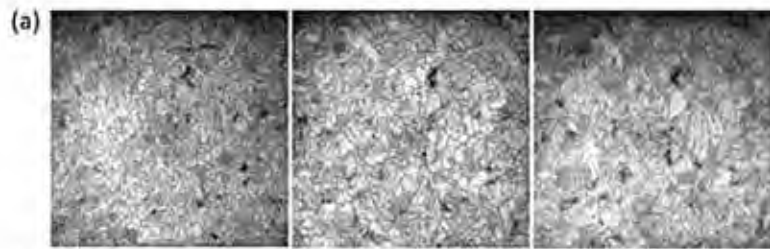


Hp mc-Si

C. W. Lan's group
Prog. Photovolt: Res. Appl. (2013)



High performance mc-Si



(a)

(b)

Y. M. Yang et al., *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 2015; 23: 340–351.

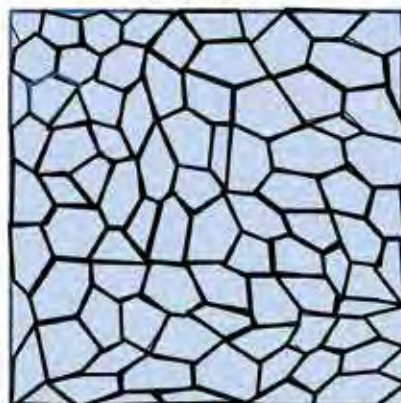
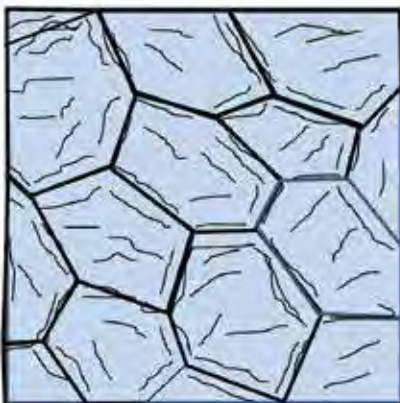
Si多結晶の組織制御の方向性

低 太陽電池の変換効率 高

mc-Si

HP mc-Si

Sc-Si



結晶粒径が大きく、転位・不純物が少ない多結晶を目指す。

現状のSi多結晶インゴットの問題点

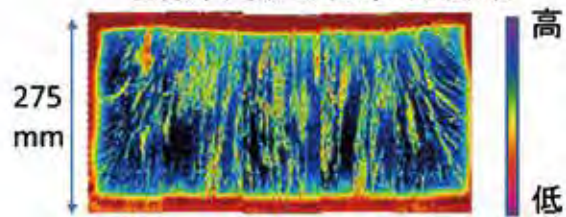


ルツボからの不純物汚染のせいで表面が汚い

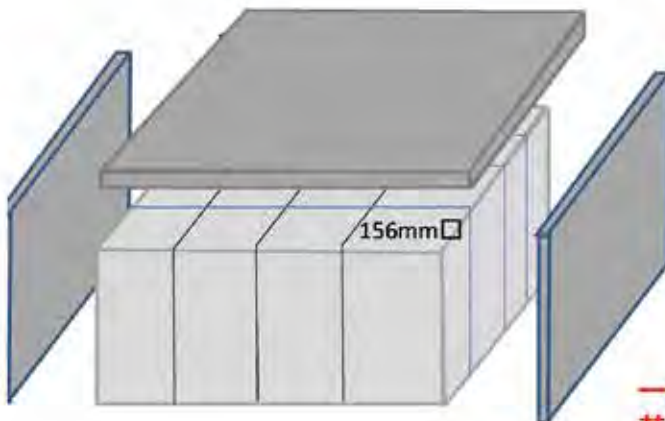
現状のSi多結晶インゴットの問題点



Si多結晶インゴット縦断面の
少数キャリアライフタイム分布



Y. M. Yang et al., *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 2015; 23: 340–351.



一方向成長過程における欠陥発生のおかげで
基板の品質が一様でない

Siの融液成長メカニズム解明と Si多結晶インゴット成長技術

極限のSi多結晶インゴットを実現するための戦略

1. ルツボからの不純物混入の抑制技術



インゴット中の不純物低減
不純物を起点とする欠陥発生抑制



2. 成長初期過程の結晶粒粗大化技術



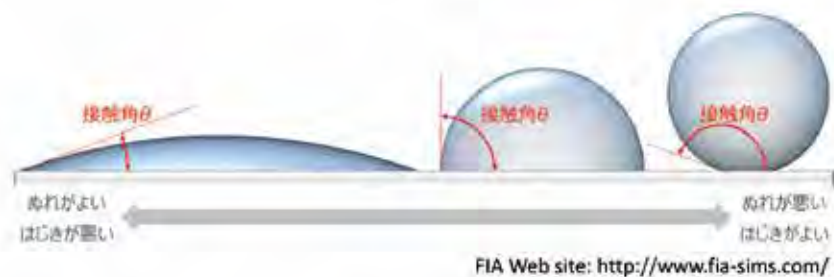
インゴット中の結晶粒界密度低減

3. 一方向成長過程における欠陥抑制技術

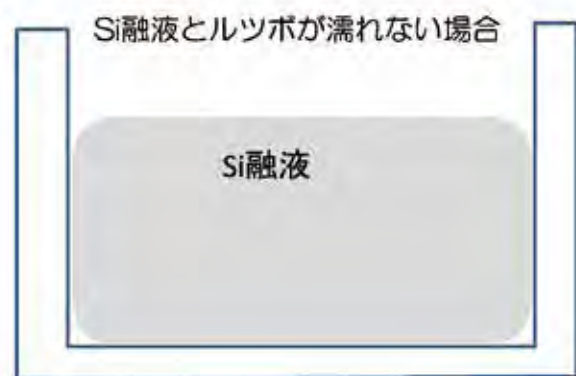


インゴット中の欠陥密度低減

1. ルツボからの不純物混入の抑制技術



FIA Web site: <http://www.fia-sims.com/>



Siとルツボの反応・濡れの抑制

This study
Top surface



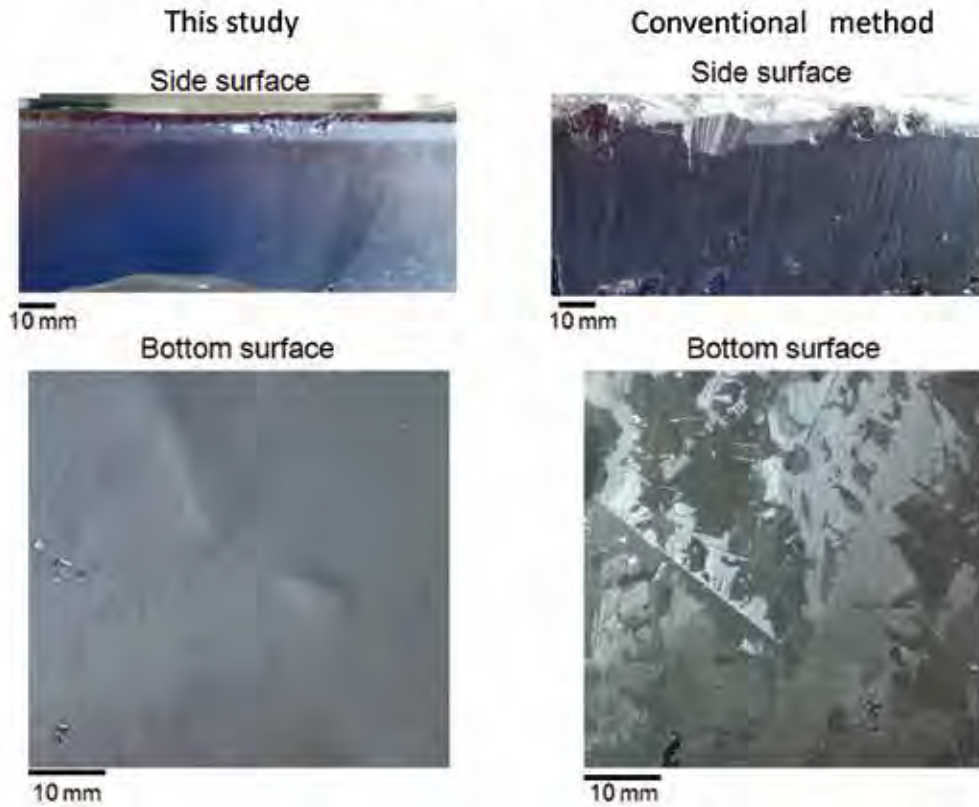
Conventional method
Top surface



インゴットサイズ: 180mm × 180mm × 50mmH

K. Fujiwara, Y. Horioka, and S. Sakuragi, *Energy Science & Engineering*. doi: 10.1002/ese3.90 (2015).

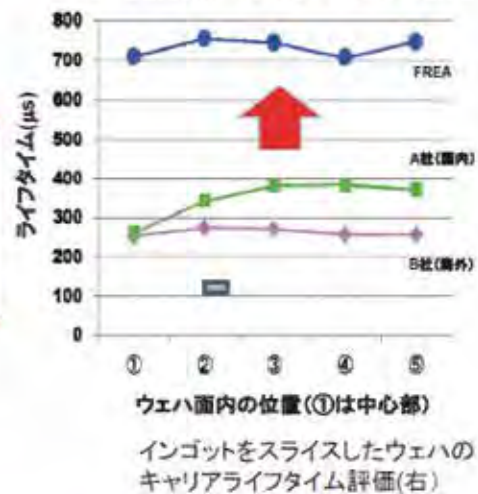
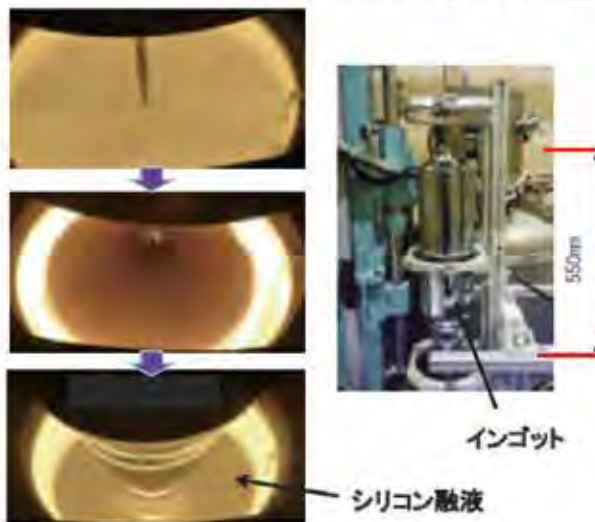
Siとルツボの反応・濡れの抑制



K. Fujiwara, Y. Horioka, and S. Sakuragi, *Energy Science & Engineering*. doi: 10.1002/ese3.90 (2015).

高品質シリコンインゴットの作製

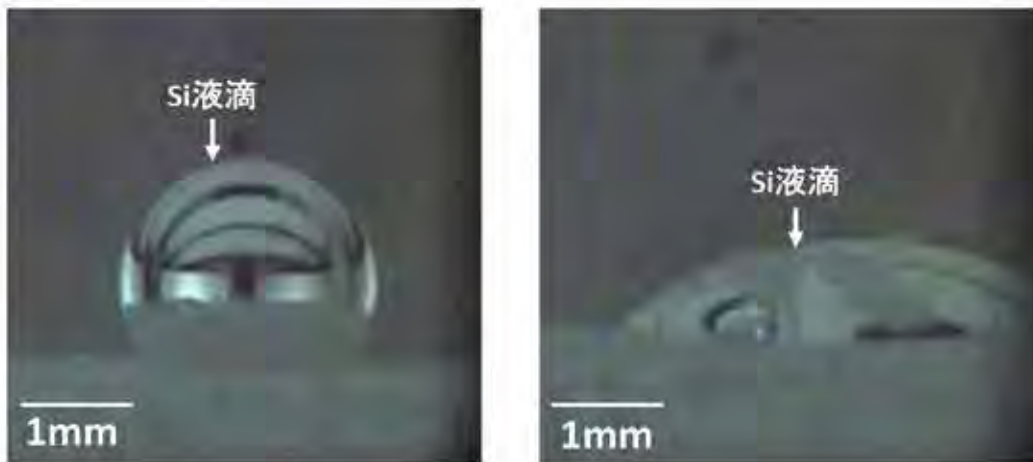
FTB研究所・東北大学との共同研究



➡ 高品質シリコンインゴットの作製に成功 (キャリアのライフタイム値: 現行市販品の2-3倍)。

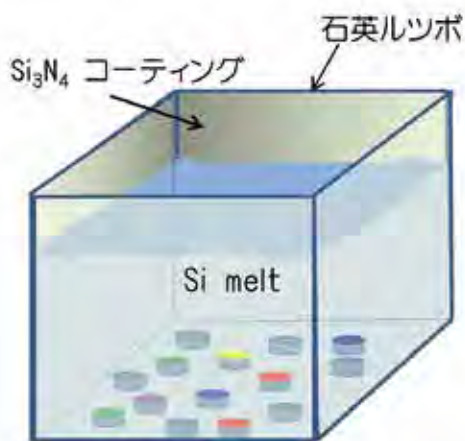
これによりSi結晶内に発生した電子の寿命が長くなり、発電効率の向上につながる。

ルツボと融液の濡れ性の研究

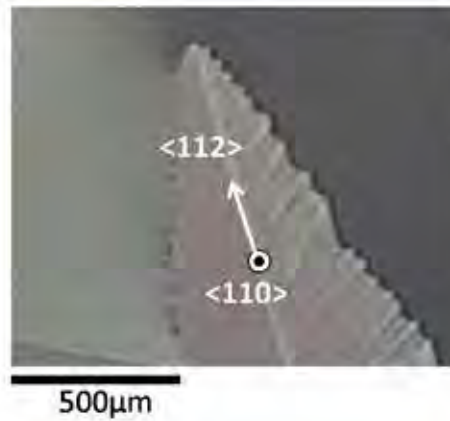


ルツボ材、雰囲気、融解時間の制御により完全に濡れない条件を見出す

2. 成長初期過程における結晶粒の粗大化



- 核形成
- 粒成長
- 不純物偏析
- 結晶粒の衝突
- 欠陥形成
- ...



インゴット成長初期過程の多結晶組織

Bottom structures

Conventional Casting



156 mm

Dendritic Casting

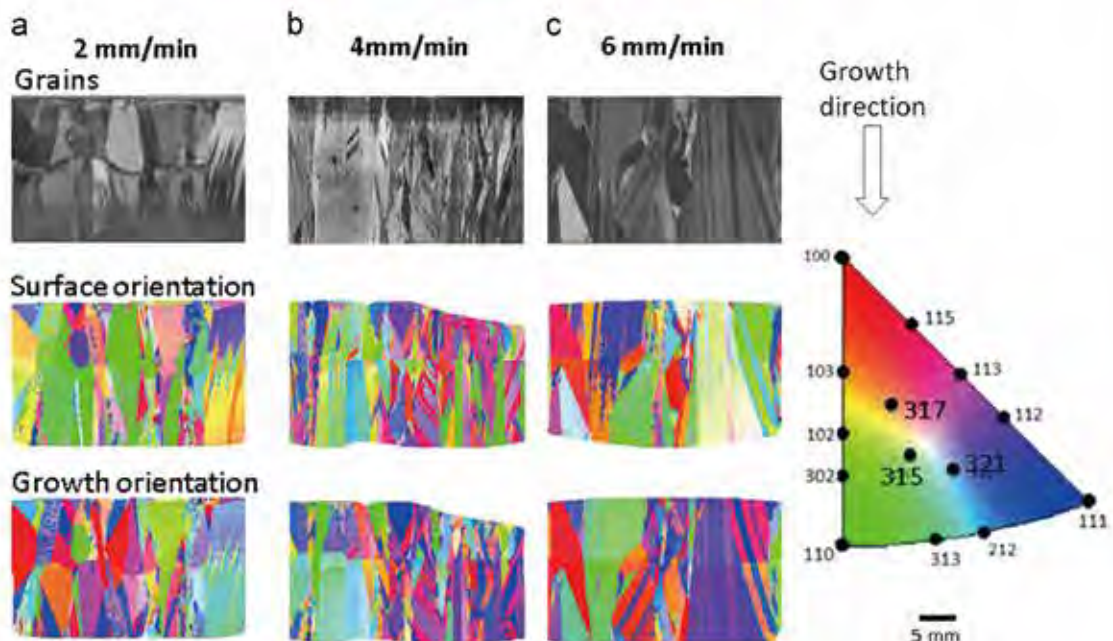


156 mm

17

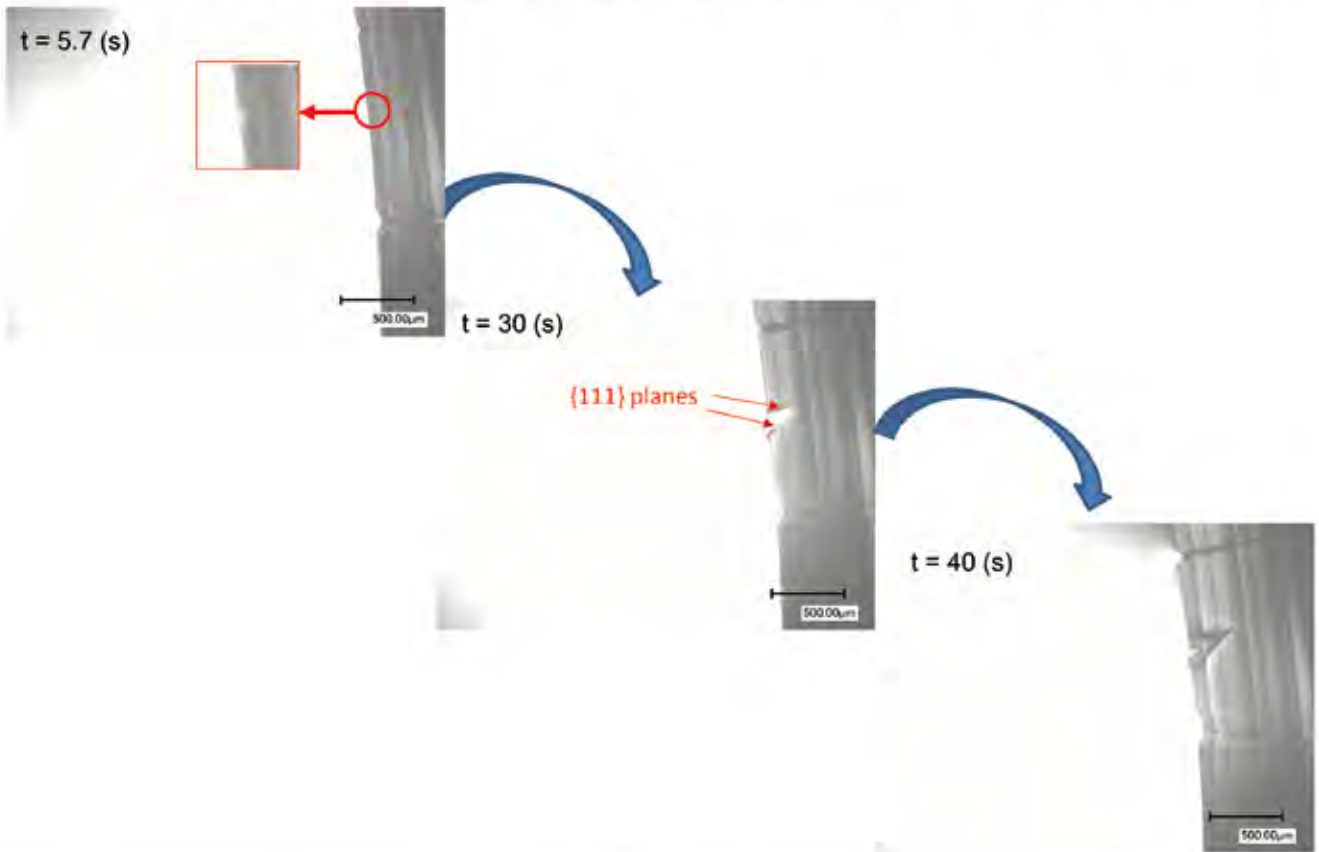
3. 一方向成長過程における欠陥発生抑制技術

一方向成長過程における双晶界面の形成

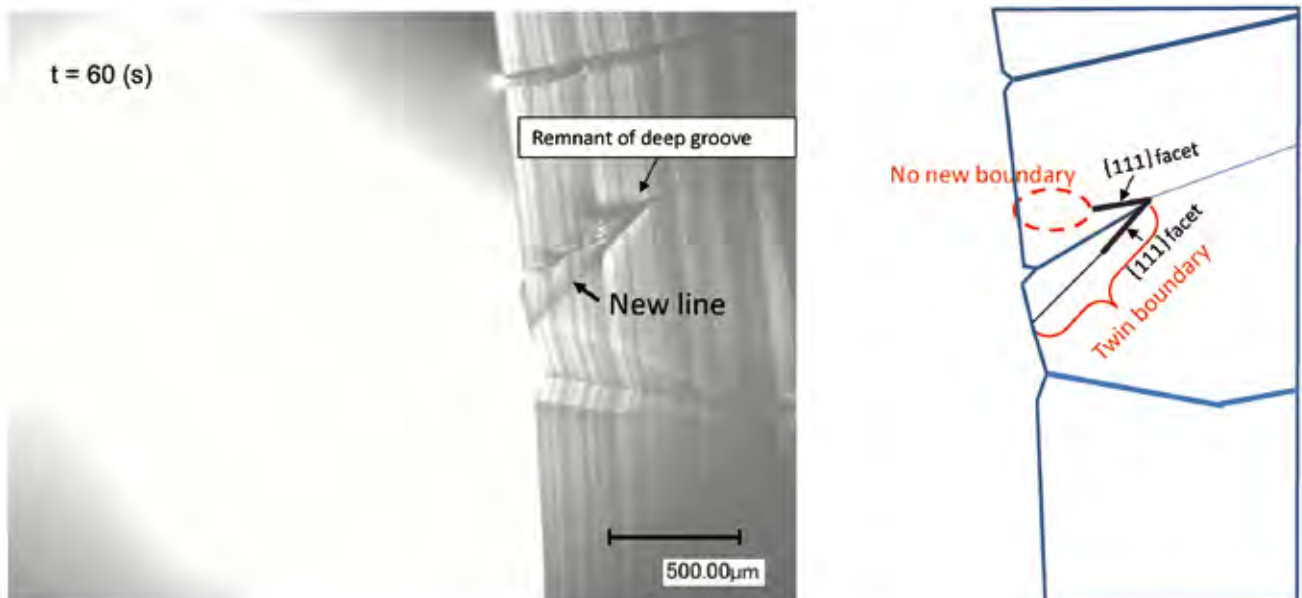


H. K. Lin et al., J. Crystal Growth 439 (2016) 40.

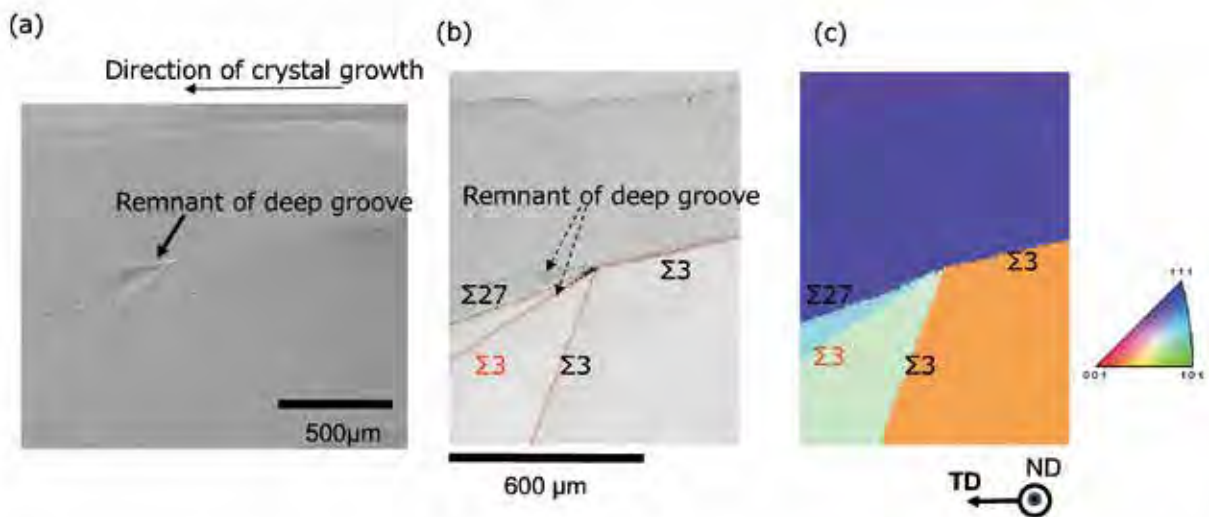
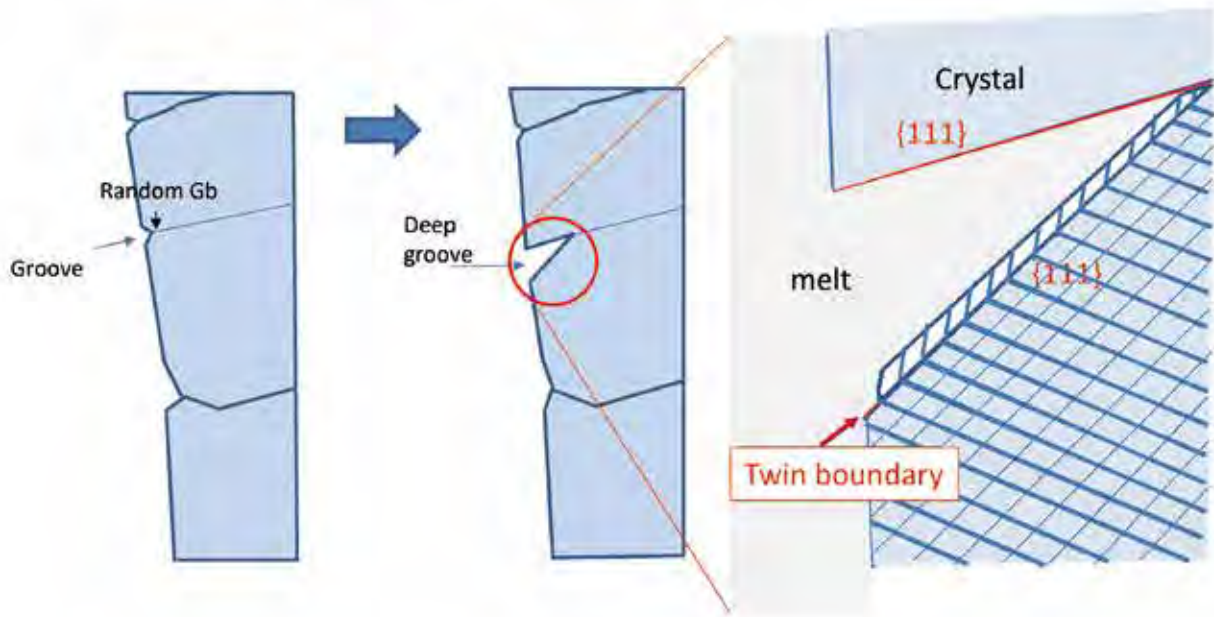
Twin boundary generation at grain boundary groove



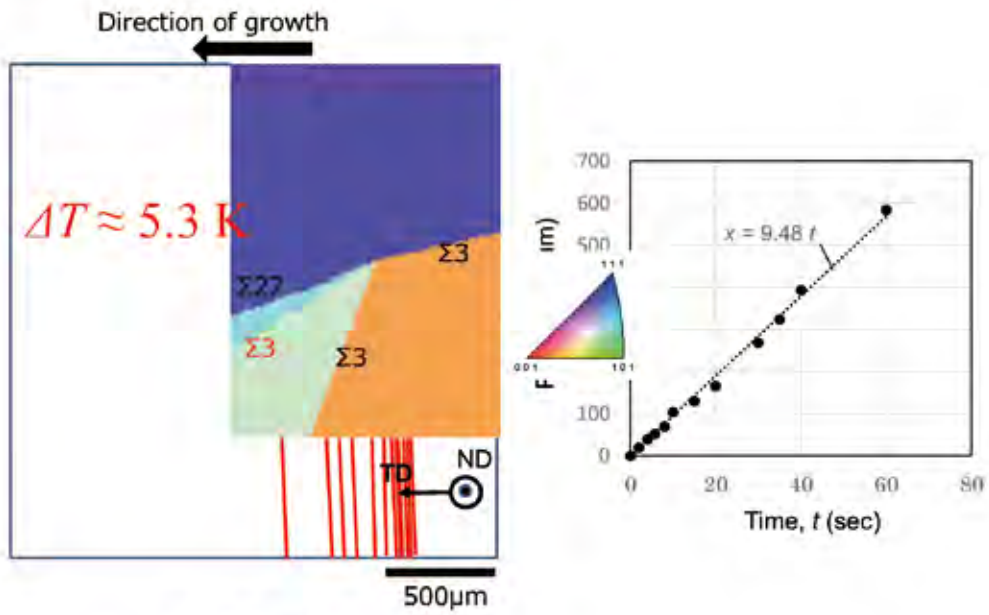
Twin boundary generation at grain boundary groove



Twin boundary generation at grain boundary groove



Figs. 3(a)(b)(c) K. Fujiwara et al.



$$V = hJ^{1/3} v_n^{2/3} \beta b^{1/3}$$

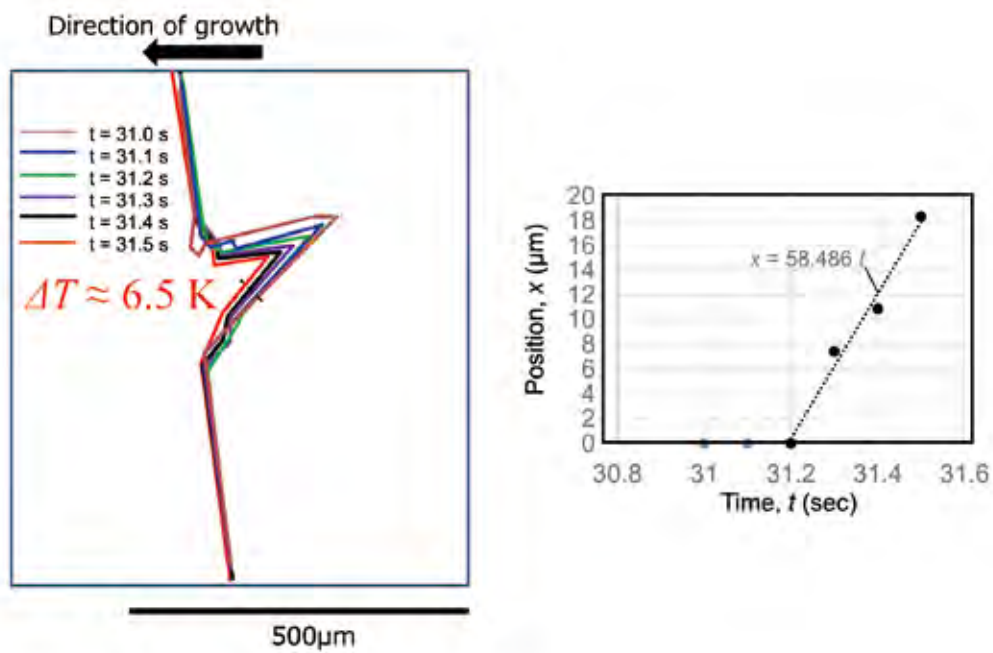
$$J = 1.15 \times 10^{24} \exp(-140/\Delta T) \text{ m}^2/\text{s}$$

$$h = 3.13 \times 10^{-10} \text{ m}$$

$$\beta = 0.97$$

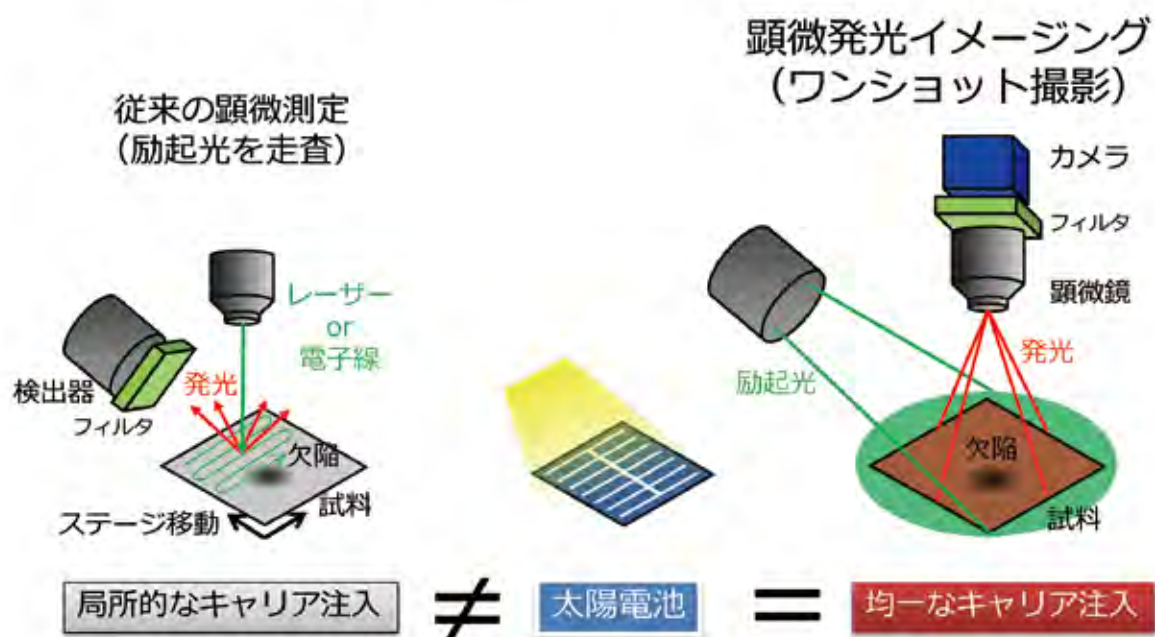
$$v_n = 0.3\Delta T \text{ m/s}$$

W. Miller, J. Cryst. Growth 325 (2011) 101.

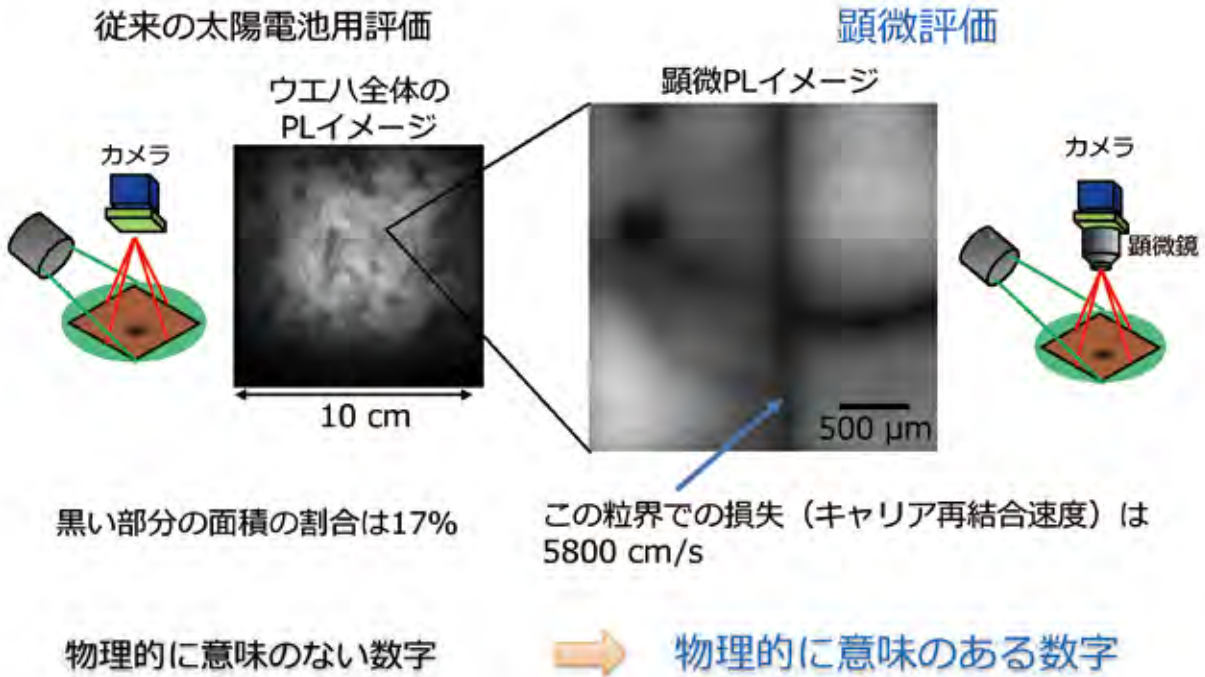


太陽電池材料の評価技術開発

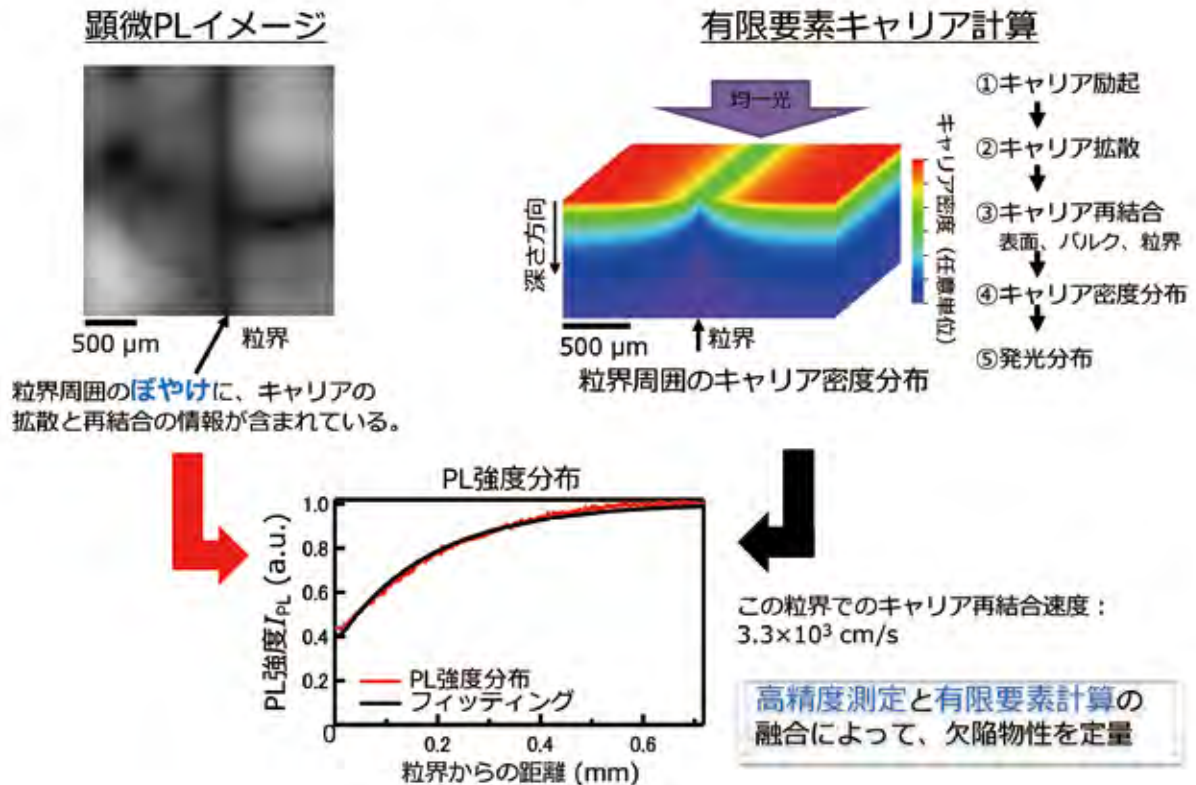
太陽電池用材料を正しく評価する



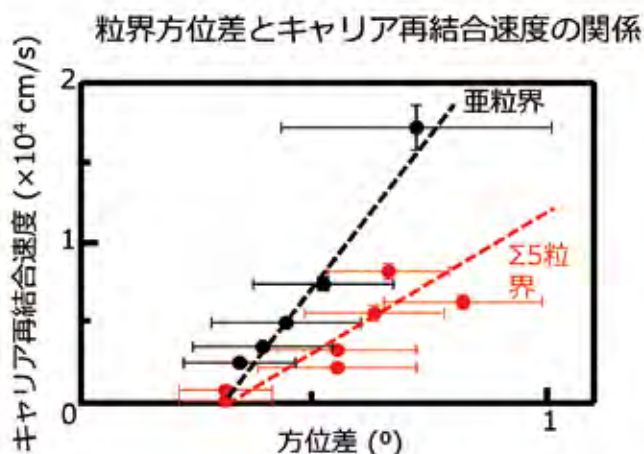
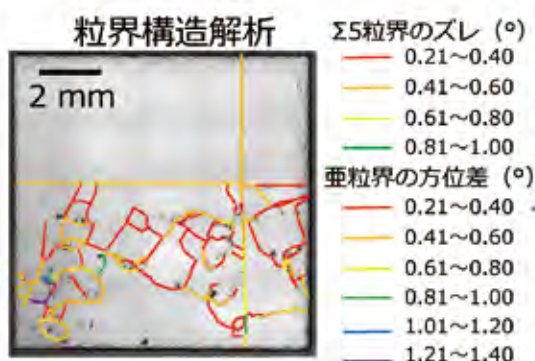
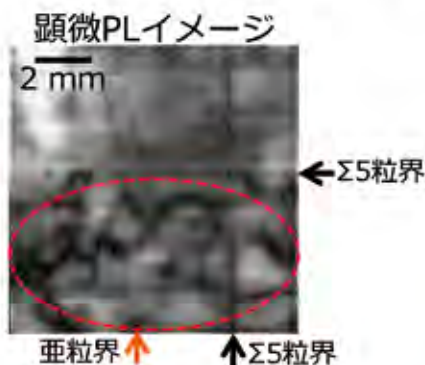
顕微評価によって可能になること



評価例：太陽電池用多結晶Si中の粒界



評価例：太陽電池用多結晶Si中の粒界



これまで評価が難しかった
再結合速度の範囲 ($<1 \times 10^4$ cm/s)
で評価を行ない、
微小な構造の違い ($<1^\circ$)
の影響を明確にした。

まとめ

結晶成長メカニズムの制御によるマクロ的な多結晶組織制御

+

Siとルツボの濡れ・反応の抑制によるミクロな組織制御

+

太陽電池材料の正確な評価



CZ-Siを超える高品質Si多結晶インゴットを実現する

7. 研究成果報告

Report on Research Activities

7-4.材料プロセス・社会実装研究部

Material Processing and Social Implementation Research Division

教授(兼) 加藤 秀実

特任教授 河野 龍興

准教授 Belosludov, Rodion Vladimirovich

共創研究の成果 Report on Research Activities

論文リスト List of Publications

国内会議等発表リスト List of Presentations at Domestic Meetings

国際会議等発表リスト List of Presentations at International Meetings

研究成果報告書 Report on Research Activities

平成 28 年度の共創研究の概要

1. ナノポーラス Si と LiBH_4 を用いた全固体 Li 二次電池負極開発

当研究部が開発したナノポーラス Si と、イオンエネルギー材料研究部（高木准教授）が合成した Li イオン伝導固体電解質 (LiBH_4) と混ぜ合わせてペレット状にした全固体 Li 二次電池負極を開発した（図 1）。この全固体 Li 二次電池負極は 1000 mAh/g の大容量を 100 回サイクル以上維持した。

2. 太陽発電用 Si 基板の表面改質

太陽発電用 Si 基板を表面改質して太陽光反射を低減させることで発電効率が向上することが期待される。当研究部が開発した金属溶湯中脱成分法を用いて、光エネルギー材料研究部（藤原教授）らが育成した太陽発電用多結晶 Si 基板表面にナノポーラス Si 層よびテクスチャ形成することに成功した（図 2）。

3. 多孔質金属を有機金属構造体 (MOF) で修飾したハイブリッド水素吸蔵材料の開発

水素吸蔵金属に MOF を修飾することで水素吸蔵量および速度が向上できることが報告されている。当研究部がポーラスバナジウムを作製し、イオンエネルギー材料部（宮坂教授）においてプルシアンブルーの修飾条件を最適化している。また、これをイオンエネルギー材料部（高木准教授）に提供して水素吸蔵特性を評価する予定である。

4. 強磁性ポーラス金属の異常ネルンスト効果を利用した熱電デバイス開発

異常ネルンスト効果を利用した熱電デバイスでは、強磁性体の比表面積を大きくすることで熱電効率を向上できる。当研究部が強磁性ポーラス金属を開発して高比表面積化し、スピネンエネルギー研究部（水口准教授）がその熱電特性評価を行った。その結果、開発した強磁性ポーラス金属において異常ネルンスト効果が確認された。

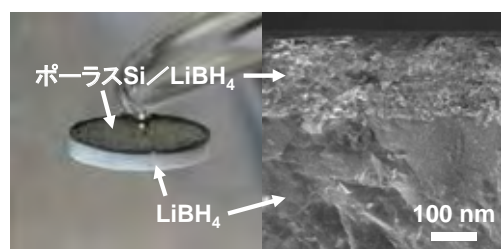


図 1. 開発した全固体 Li 二次電池負極
(左：外観写真、右：断面構造)

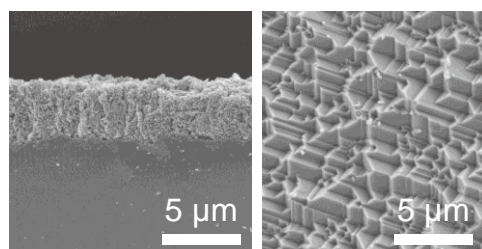


図 2. 表面改質した Si 基板
(左：ナノポーラス表面、右：テクスチャ)

5. 未利用再エネを利活用した防災対応統合型エネルギーマネジメントシステム開発

仙台市内の小中学校にある防災対応型太陽光発電システム (PV10kW+蓄電池 15kWh) では余剰電力を有効に活用できていないため、本システムが集中している市内中心部の小中学校においてエネルギー需給特性を評価した。余剰電力の活用ルートは、①アクセ

ス線+自営線利用モデル②大型蓄電池利用モデル③水素・酸素利用モデルの3モデルを想定し、各ルートにおける問題点を抽出するとともに、統合型のエネルギーマネジメントシステムの最適化を実施した。

6. 水素エネルギーシステム技術開発

NEDO「水素社会構築技術開発事業／水素エネルギーシステム技術開発」において、「再エネ出力抑制対応水素製造及び熱化学昇圧と街区における水素利用マネジメントの技術開発」が採択され、清水建設技術研究所と連携して、街区内における水素エネルギー利用におけるマネジメント技術を開発した。

7. 3次元機能性ポルフィリン基ナノ構造

よく知られているフラーレンやナノチューブと新規ナノ機能性材料の間のギャップを埋める3次元機能性ポルフィリン基ナノ構造体の一般的設計法を示した。これらの新規材料の電子構造及び光学的性質は、サイズ、トポロジー、及び架橋するsp³炭素原子によって容易にチューニング出来る。DFT及びTDDFT計算によって、本研究で提案した新規材料の光学特性は、従来の量子ドットと競合出来ることが示された。いくつかの化合物を含む全ての場合に、DOE目標の180 cm³(STP)/cm³に近い（またはそれ以上の）大量のメタン貯蔵(106-216 cm³(STP)/cm³)が確認された。

平成29年度の共創研究の予定

全固体Li二次電池負極開発においては、電極組成の最適化、サイクルおよびレート特性の評価を行う。Si基板の表面改質、MOF水素吸蔵材料および熱電デバイス開発においてはポーラス金属の組成や形態の最適化を行い特性の向上を図る。

防災対応統合型エネルギーマネジメントシステム開発では蓄電制御技術を柱とした最適エネルギー制御技術を開発する。また水素エネルギーシステム技術開発では、街区内における水素エネルギー利用におけるマネジメント技術開発を強化していく。

白金代替材料探索を目指し、MOF/金属複合材料への水素貯蔵機構の研究を行う。MOFと吸着気体分子の間のファンデルワールス力により、ケージ体積と表面積の比の最適化は、低温より高い温度での気体分子貯蔵の実現に重要な要素である。この比を制御するための可能な一つの解は、2つの同じ大きなケージを有する相互貫入網目構造を持つMOFを作る事である。相互貫入網目構造の効果を研究するため、八面体形分子構造を有する良く知られている複核カルボキシレート複合体(Zn₂(R)₄L₂)を取り上げる。ケージを大きくするため、大きな表面を有する配位子の上の良く知られた配位子の変更を検討する。いくつかのMOF構造の熱力学的安定性の研究を実施する。

7-4. 材料プロセス・社会実装研究部

論文リスト

Enlarging the surface area of an electrolytic capacitor of porous niobium by Mg-Ce eutectic liquid dealloying

Joung Wook Kim, Takeshi Wada, Sung Gyoo Kim, and Hidemi Kato

Scripta Materialia,122(2016)68-71

Evolution of a bicontinuous nanostructure via a solid-state interfacial dealloying reaction

T. Wada, K. Yubuta, and H. Kato

Scripta Materialia,118(2016)33-36

Formation of Porous Layer with Low Ni Content on NiTi Substrate by Dealloying in Metallic Melts

Kyosuke Ueda, Ryuma Hashimoto, Masahiro Hashimoto, Takeshi Wada, Hidemi Kato, and Takayuki Narushima

粉体および粉末冶金,63[8](2016)766-770

金属液体の中で形成する共連続型ポーラス金属

加藤 秀実、和田 武

まてりあ,55[11](2016)519-527

Effect of B2-ordered phase on the deformation behavior of Ti-Mo-Al alloys at elevated temperature

Lu Yuanyuan, Yamada Jyunpei, Nakamura Junya, Yoshimi Kyosuke, and Kato Hidemi

JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS,696(2017)130-135

Three dimensional analysis of nanoporous silicon particles for Li-ion batteries, Materials Characterization

Lucian Roiban, Siddardha Koneti, Takeshi Wada, Hidemi Kato, Francisco J. Cadete Santos Aires, Sergiu Curelea, Thierry Epicier, and Eric Maire

Materials Characterization,124(2017)165-170

Cold-rolling influence on microstructure and mechanical properties of NiCr-Ag composites and porous NiCr obtained by liquid metal dealloying

Morgane Mokhtari, Christophe Le Burlot, Jérôme Adrien, Sylvain Dancette, Takeshi Wada, Jannick Duchet-Rumeau, and Hidemi Kato

Journal of Alloys and Compounds, 707(2016)251-256

再生可能エネルギー由来水素がもたらす新しいソリューション

大田 裕之、栗田 大史、中川 隆史、河野 龍興、橘高 大悟、上滝 直樹

自動車技術会フォーラムテキスト, [16](2016)57-60

再生可能エネルギーを用いた自立型水素エネルギー供給システム

小野田 裕之、中川 隆史、河野 龍興、中島 良

電気設備学会誌, 36[4](2016)234-237

Initial Report on Molecular and Electronic Structure of Spherical Multiferrocenyl/tin(IV) (Hydr)oxide [(FcSn)₁₂O₁₄(OH)₆]X₂ Clusters

P. V. Solntsev, D. R. Anderson, H. M. Rhoda, R. V. Belosludov, M. Fathi-Rasekh, E. Maligaspe, N. N. Gerasimchuk, and V. N. Nemykin

CRYSTAL GROWTH & DESIGN, 16[2](2016)1027-1037

Hydrogen hydrates: Equation of state and self-preservation effect

R. V. Belosludov, Y. Y. Bozhko, R. K. Zhdanov, O. S. Subbotin, Y. Kawazoe, and V. R. Belosludov

Fluid Phase Equilibria, 413(2016)220-228

Conceptual design of tetraazaporphyrin- and subtetraazaporphyrin-based functional nanocarbon materials: electronic structures, topologies, optical properties, and methane storage capacities

Rodion V. Belosludov, Hannah M. Rhoda, Ravil K. Zhdanov, Vladimir R. Belosludov, Yoshiyuki Kawazoe, and Victor N. Nemykin

Physical Chemistry Chemical Physics, 18[19](2016)13503-13518

Tuning Up an Electronic Structure of the Subphthalocyanine Derivatives toward Electron-Transfer Process in Noncovalent Complexes with C-60 and C-70 Fullerenes: Experimental and Theoretical Studies

Hannah M. Rhoda, Mathew P. Kayser, Yefeng Wang, Alexander Y. Nazarenko, Rodion V. Belosludov, Paul Kiprof, David A. Blank, and Victor N. Nemykin

Inorganic Chemistry, 55 [19] (2016) 9549-9563

7-4. 材料プロセス・社会実装研究部

国内会議等発表リスト

金属溶湯脱成分法を用いたポーラス卑・半金属の作製とそのエネルギーデバイスへの応用
(招待)

加藤 秀実、和田 武

日本金属学会 2016 年秋期講演大会

2016 年 9 月 21 日～23 日, 大阪大学豊中キャンパス

金属溶湯中の脱成分現象を用いた金属ガラス複合材料の作製とポーラス金属開発への展開
(招待)

加藤 秀実、和田 武

日本材料学会 第 2 回材料 WEEK 材料シンポジウム

2016 年 10 月 11 日～12 日, 京都テレサ

金属溶湯中の脱成分現象を利用した金属ガラス複合材料の作製とポーラス金属への応用
(招待)

加藤 秀実

日本材料学会金属ガラス部門委員会第 39 回研究会

2016 年 11 月 18 日, 宇部工業高等専門学校

ナノポーラス金属の革新的新製造プロセス (招待)

加藤 秀実

東北経済産業局主催ものづくりイノベーションセミナー

2016 年 12 月 2 日, TKP ガーデンシティ PREMIUM 仙台東口

固相脱合金化反応に及ぼす前駆合金組成の影響

和田 武、加藤 秀実、齋藤 樹里、湯蓋 邦夫

日本金属学会 2016 年秋期大会

2016 年 9 月 21 日～23 日, 大阪大学豊中キャンパス

金属溶湯脱成分法により作製したドーブナノポーラス Si の形態とリチウムイオン電池性能との関係

山田 純平、加藤 秀実、和田 武

日本金属学会 2016 年秋期大会

2016 年 9 月 21 日～23 日, 大阪大学豊中キャンパス

金属溶湯脱成分法を用いて作製したオープンセル型ポーラス炭素と黒鉛化および賦活処理に伴う特性変化

朴 元永、兪 承根、加藤 秀実、和田 武

日本金属学会 2016 年秋期大会

2016 年 9 月 21 日～23 日，大阪大学豊中キャンパス

単結晶前駆合金の金属溶湯脱合金化反応およびポーラス構造発達過程 (ポスター)

齋藤 樹里、加藤 秀実、和田 武、湯蓋 邦夫

日本金属学会 2016 年秋期大会

2016 年 9 月 21 日～23 日，大阪大学豊中キャンパス

Fe-Ni 単結晶前駆合金の Mg 溶湯中での脱合金化反応およびポーラス構造発達過程 (ポスター)

齋藤 樹里、和田 武、湯蓋 邦夫、加藤 秀実

第 132 回 金属材料研究所 講演会，

2016 年 11 月 24 日～25 日，金属材料研究所

金属溶湯脱成分法を用いた多孔質金属の作製およびリチウム空気電池用バインダーフリー空気極への応用 (ポスター)

森下 史弥、加藤 秀実、和田 武、et al.

第 132 回 金属材料研究所 講演会，

2016 年 11 月 24 日～25 日，金属材料研究所

Hydrogen Energy System by using a Hydrogen Storage Alloy (招待)

河野 龍興

JST「日本ースイス合同ワークショップ」

2016 年 10 月 5 日～6 日，スイス大使館

Hydrogen Energy Supply System by using solar energy (招待)

河野 龍興

第 64 回応用物理学会春季学術講演会

2017 年 3 月 16 日，パシフィコ横浜

7-4. 材料プロセス・社会実装研究部

国際会議等発表リスト

Recent progress on liquid metal dealloying(LMD) in Tohoku Univ. (Invited)

Hidemi Kato

Second International Symposium on Nanoporous Materials by Alloy Corrosion

2016.9.23-27, Nohfelden, Germany

Preparation of doped-nanoporous silicon by dealloying in metallic melt and its application to the negative electrode for lithium-ion batteries (Poster)

Junpei YAMADA, Hidemi KATO, and Takeshi WADA

Summit of Materials Science 2016(SMS2016)

2016.5.18-20, Sendai, Japan

Preparation of nanoporous less noble metals by solid-state interfacial dealloying reaction

Takeshi WADA, Kunio YUBUTA, and Hidemi KATO

23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured

Materials (ISMANAM2016)

2016.7.3-8, Nara, Japan

Microstructure characterization along the process of nanoporous metal made by alloying in metallic melt bath by Xray tomography and SEM-EBSD (Poster)

Morgane MOKHTARI, Hidemi KATO, Takeshi WADA, et al.

23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured

Materials (ISMANAM2016)

2016.7.3-8, Nara, Japan

Effect of carbides and oxides on the microstructure and mechanical properties of Ti-Mo-Al alloys (Poster)

Yuanyuan Lu, Hidemi KATO, Junpei YAMADA, and Kyosuke YOSHIMI

23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured

Materials (ISMANAM2016)

2016.7.3-8, Nara, Japan

Three-Dimensional bicontinuous porous carbon generated in low temperature metallic liquid (Poster)

Seung Geyn YU, Hidemi KATO, and Takeshi WADA

23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM2016)

2016.7.3-8, Nara, Japan

Reinforcement of Ti-Mo-Al alloys by TiC particles

Yuanyuan Lu, Hidemi KATO, and K.YOSHIMI

9th Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing (PRICM9)

2016.8.1-5, Kyoto, Japan

Preparation of 3D Nanoporous Si by Dealloying in Metallic Melt and its Application of Lithium Ion Rechargeable Battery Negative Electrode (Poster)

Takeshi WADA, and Hidemi KATO

The 1st International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-1)

2016.10.17-18, Osaka, Japan

Graphitization and Activation of Open-Cell Type Porous Carbon Prepared by Dealloying in Metallic Melt (Poster)

Won Young PARK, Hidemi KATO, Takeshi WADA, and Seung-Geun YU

The 1st International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-1)

2016.10.17-18, Osaka, Japan

Preparation of Porous Metal by Dealloying in Metallic Melt and its Application to the Binder-Free Cathode for Rechargeable Li-Air Battery (Poster)

Fumiya MORISHITA, Hidemi KATO, and Takeshi WADA, et al.

The 1st International Symposium on Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development (iLIM-1)

2016.10.17-18, Osaka, Japan

Preparation of nanoporous base metals by dealloying in metallic melt and their application for energy related materials (Invited)

Takeshi WADA, and Hidemi KATO

2016 Russia-Japan Conference "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructure

2016.10.30-11.4, Novosibirsk, Russia

Graphitization and Activation of Open-Cell Type Porous Carbon Prepared by Dealloying in Metallic Melt (Poster)

Won Young PARK, Hidemi KATO, Takeshi WADA, and Seung-Geun YU

2016 Russia-Japan Conference "Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructure

2016.10.30-11.4, Novosibirsk, Russia

High Temperature Deformation Behavior of Ti-Mo-Al Ternary Alloys Containing Ordered B2 Phase

Yuanyuan Lu, J.YAMADA, J.NAKAMURA, K.YOSHIMI, and H.KATO

2016 MRS Fall Meeting & Exhibit

2016.11.27-12.2, Boston, USA

New Hydrogen Energy Supply System by using a Hydrogen Storage (Invited)

Tatsuoki Kono

MH2016

2016.8.7-12, Interlaken, Swiss

Hydrogen Energy Supply System by using a Hydrogen Storage Alloy (Invited)

Tatsuoki Kono

International symposium on Innovative Energy Research

2016.10.10-12, Sendai, Japan

Hydrogen Energy Supply System by using a Hydrogen Storage Alloy (Invited)

Tatsuoki Kono

I2CNER INTERNATIONAL WORKSHOP

2017.2.2-3, Kyushu, Japan

Atomistic level description of amorphous solids: Structural, dynamic and thermodynamic properties (Invited)

BELOSLUDOV, Rodion Vladimirovich

23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials

2016.7.3-7, Nara, Japan

Nanoporous Materials for Gas Storage and Separation: Theoretical Aspects

Rodion V. Belosludov, and Yoshiyuki Kawazoe

252th ACS National Meeting

2016.8.20-25, Philadelphia, USA

Role of Computational Materials Science in realization of Advanced Energy Materials and Nanostructures (Invited)

BELOSLUDOV, Rodion Vladimirovich

2016 Russia-Japan Conference Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures

2016.10.30-11.3, Novosibirsk, Russia

Catalytic activity of nano-sized TiO₂ particles toward decomposition of ammonium perchlorate

R. Belosludov, and Y. Kawazoe

MRS Fall Meeting

2016.11.27-12.2, Boston, USA

Conceptual design of the tetraazaporphyrin-based functional nanocarbon materials (Poster)

R. V. Belosludov, R. K. Zhdanov, V. R. Belosludov, H. M. Rhoda, V. N. Nemykin, and Y. Kawazoe

MRS Fall Meeting

2016.11.27-12.2, Boston, USA

Clathrate Hydrate for Energy Storage and Transport (Invited)

Rodion V. Belosludov, R. K. Zhdanov, Yu. Yu. Bozhko, K. V. Gets,
O.S. Subbotin, V. R. Belosludov, and Y. Kawazoe

The 11th General Meeting of ACCMS-VO

2016.12.19-21, Sendai, Japan

Theoretical study of electronic properties of atom/molecule structures (Invited)

R. V. Belosludov

4th Seminar dedicated to the memory of Professor Fedor Kuznetsov: Problems of
chemical deposition from the gas phase

2017.2.1-3, Novosibirsk, Russia

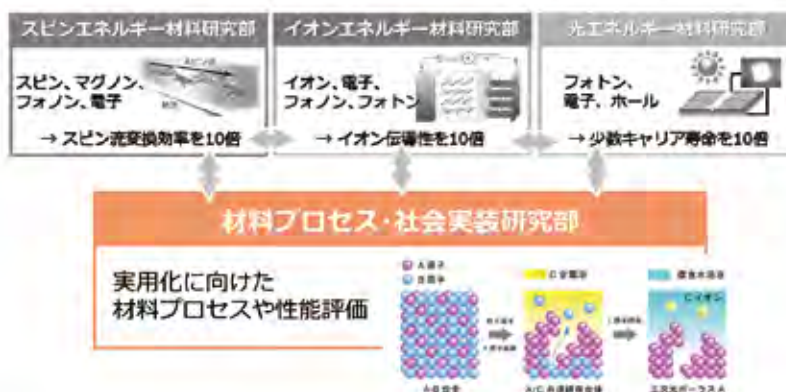


先端エネルギー材料理工共創研究センター 第2回ワークショップ

材料プロセス・社会実装研究部

加藤秀実 河野龍興 ロディオン・V・ペロスルドフ

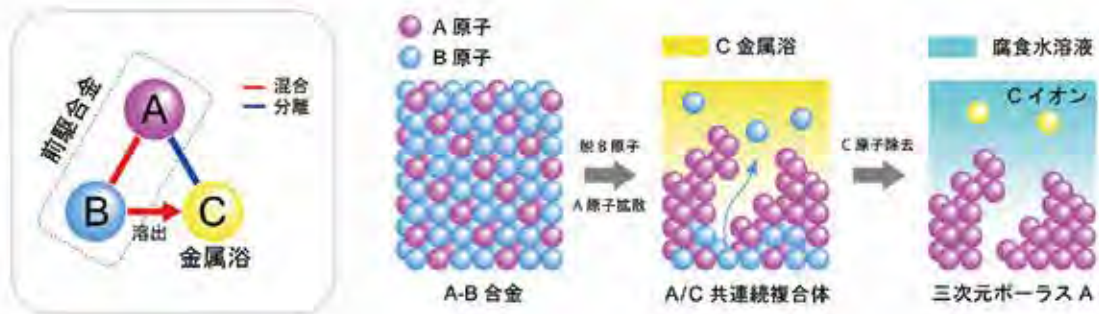
材料プロセス・社会実装研究部の役割



① 新材料プロセスによって開発したキーマテリアルを、学内外研究機関や企業との実装研究を通して実用化する

② スピン、イオンおよび光エネルギー材料研究部が創出する成果物の速やかな社会実装をサポートする

金属溶湯脱成分法 (特許第5678353号)



金属溶湯脱成分法によるパルク3Dポーラス金属の作製例とレシピ

Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Si, C ...

(a) ポーラスチタン

Mater. Lett. 65(2011)1076 & JAP 114(2013)113505

(b) ポーラスFe-Cr

Scr. Mater. 68(2013)723

(c) ポーラスβ-チタン合金

Scr. Mater. 65(2011)532

(d) ポーラスニオブ

Mater. Lett. 116(2014)223, Acta Mater. 84(2015)497, & Scripta Mater. 122(2016)68-71

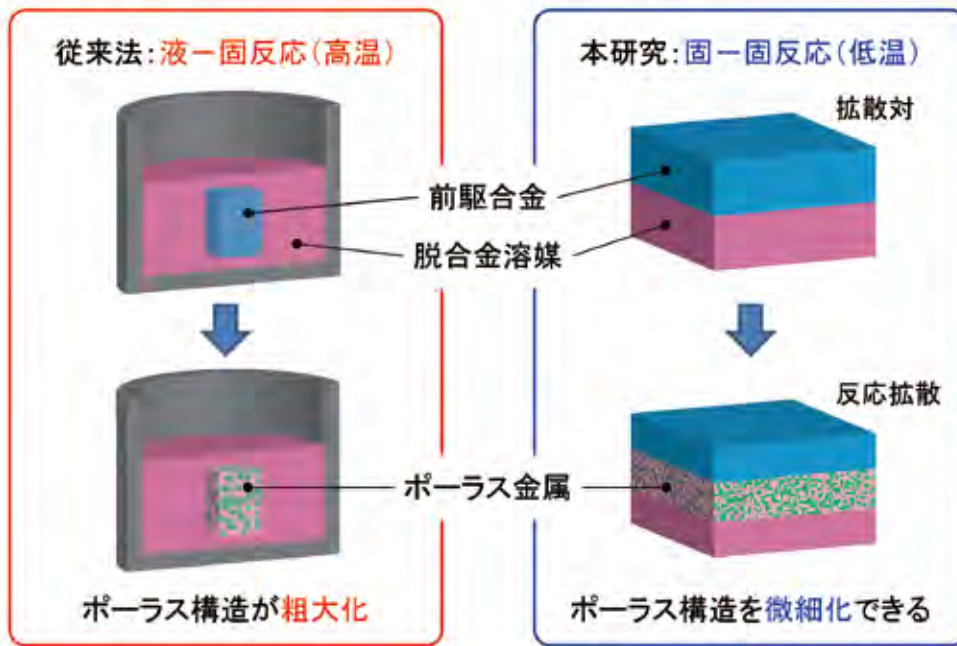
(e) ポーラスニクロム合金

中村聡 修士学位論文, 東北大学 (2016)

共連続構造 (連続構造) vs 孤立構造 (孤立構造)

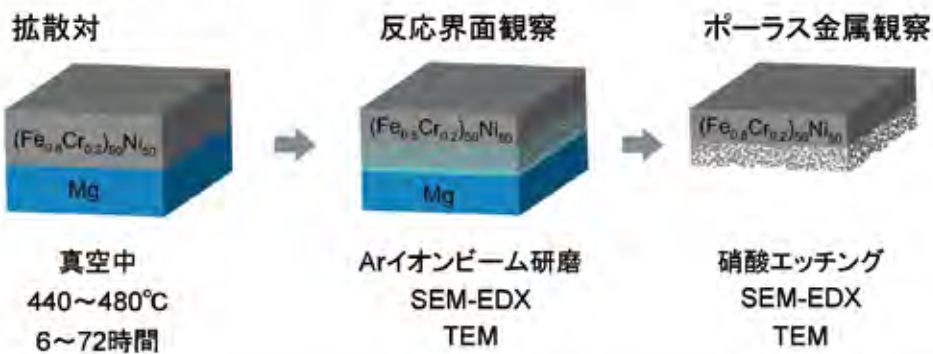
内部表面も諸反応に利用可能

気孔・リガメントサイズ~数十nm~数μm



実験方法

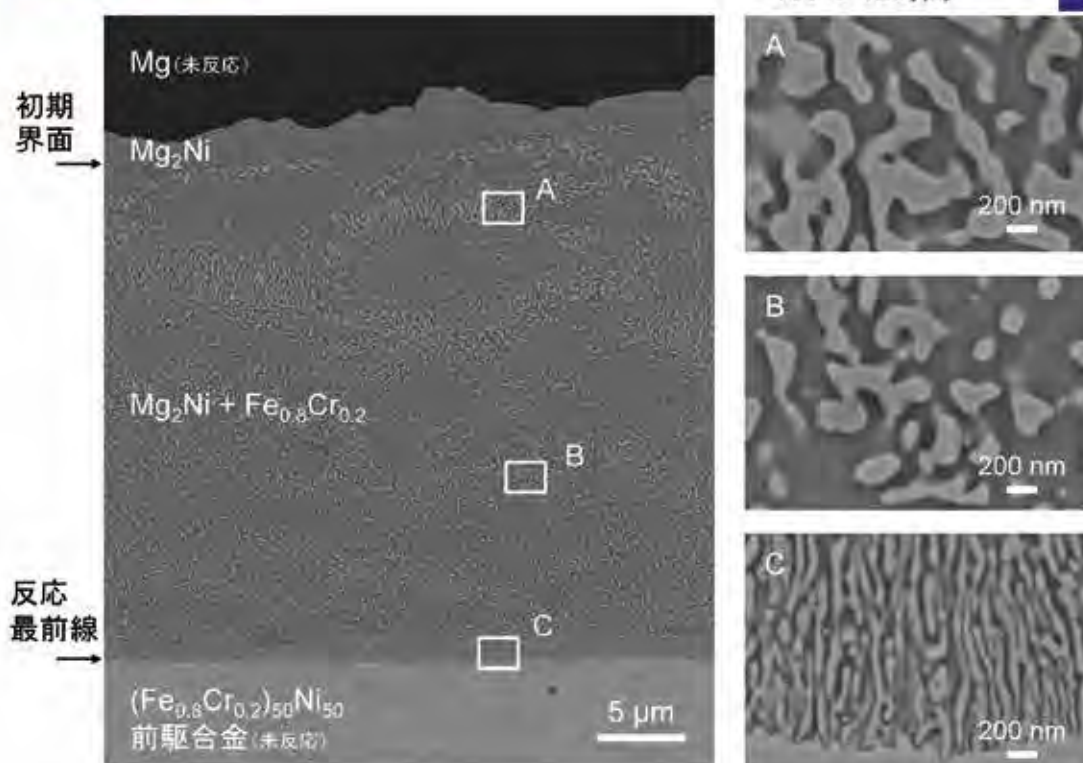
- 前駆合金: $(\text{Fe}_{0.8}\text{Cr}_{0.2})_{50}\text{Ni}_{50}$ at. % 冷間圧延 500ミクロン以下
- 脱合金媒体: 市販純Mg板 (99.9%)を機械研磨後ナイトールでエッチング
- 固相脱成分反応



反応層の組織



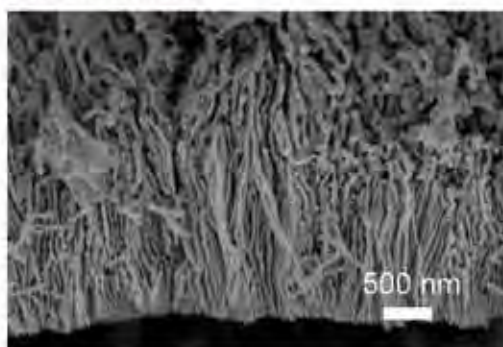
460°C 12時間



ポーラス金属抽出



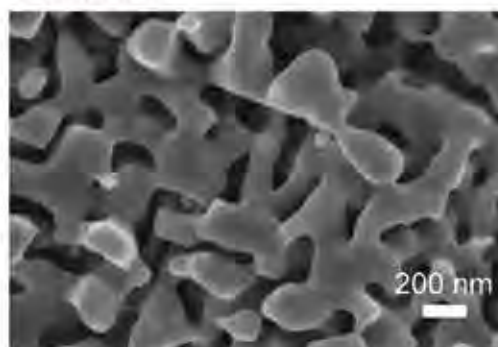
反応層最前線



フィラメント状

フィラメントがある長さに達すると3次元ポーラス構造になっている

反応層中部

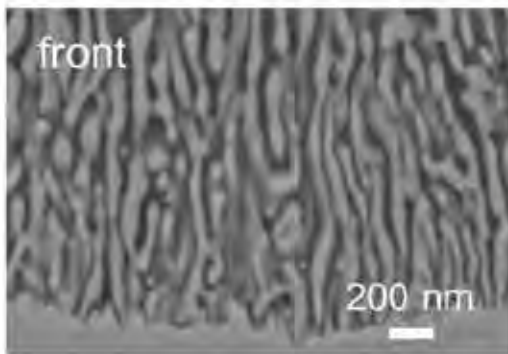
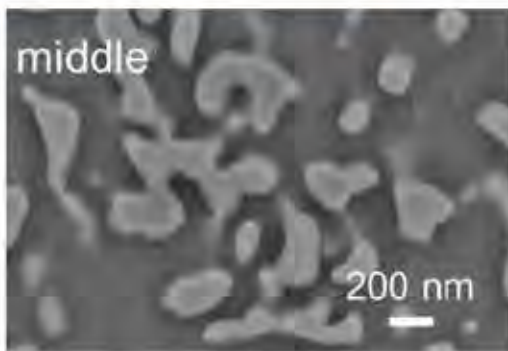


3次元ポーラス状

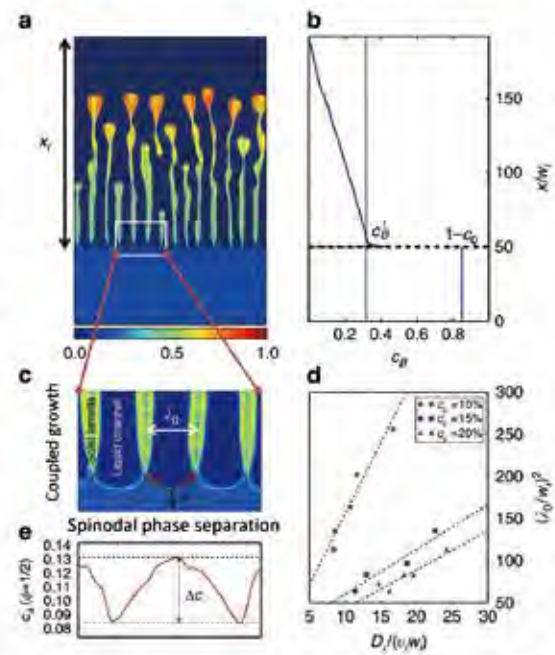
Mg溶湯中で作製したものよりもリガメントサイズが約1桁小さい

(参考) Mg融点660°Cにおいて1~2 μm

シミュレーションとの比較



Geslin et al. Nat. Com. 6 (2015) 8887



9

研究部間共同研究の成果から



スピンエネルギー材料研究部

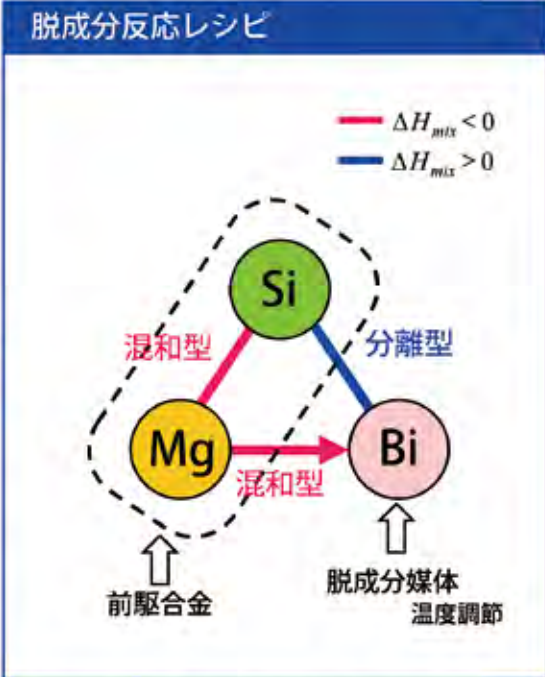
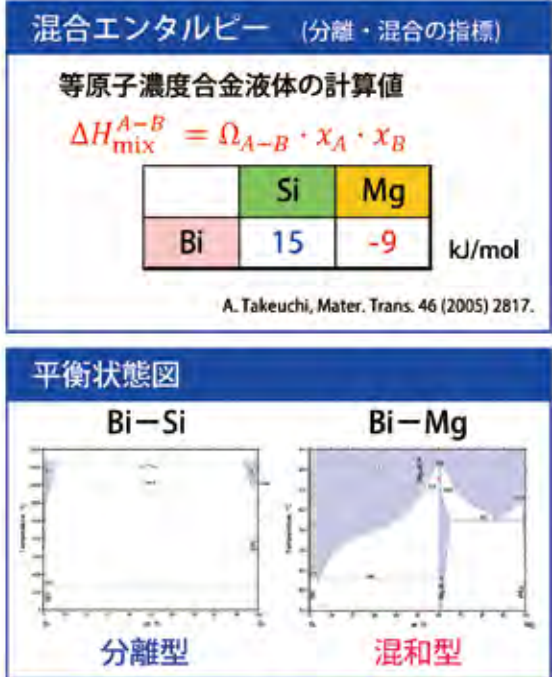
イオンエネルギー材料研究部

光エネルギー材料研究部

バルク3DポーラスSi
を用いた共同研究成果

10

バルク3DポーラスSiを作製する脱成分反応設計

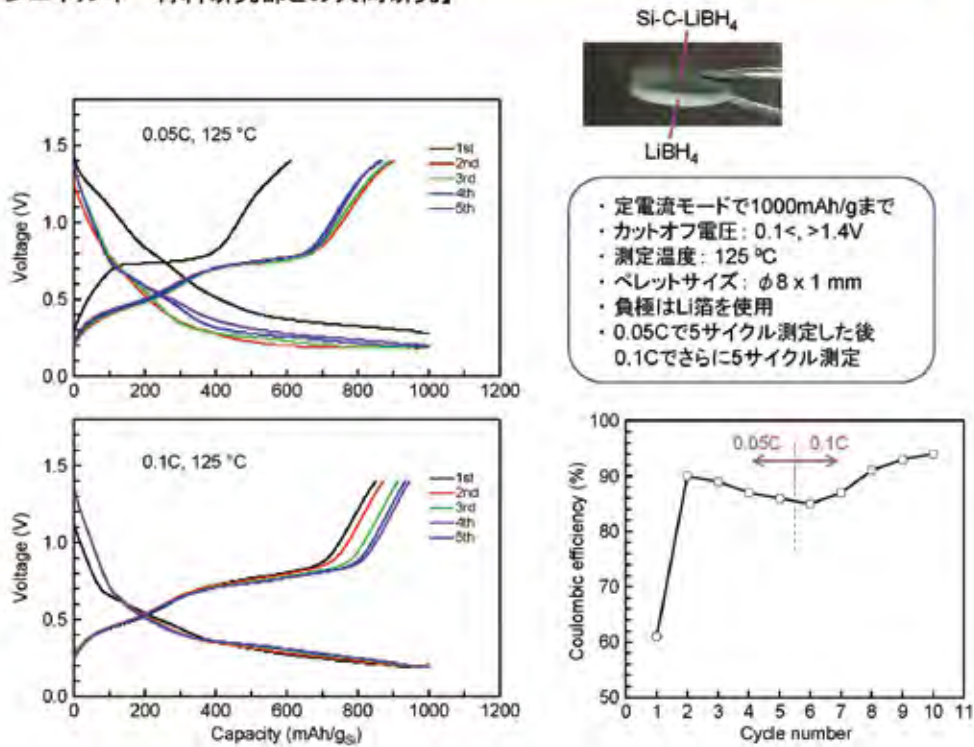


Si-Mg前駆合金からBiによってMgが脱成分され、Siのポーラス体の形成を期待

バルク3DポーラスSi / LiBH₄を用いた全固体リチウムイオン電池



【イオンエネルギー材料研究部との共同研究】

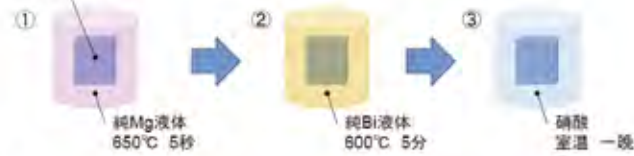


シリコンウエハ表面のポーラス化

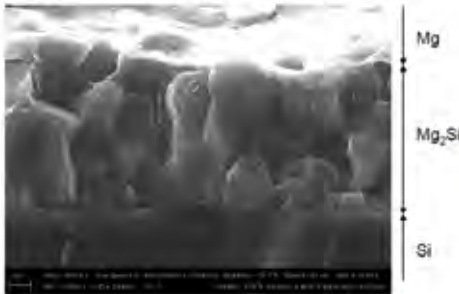
【光エネルギー材料研究部との共同研究】
目的: 多結晶シリコン表面反射率の低減



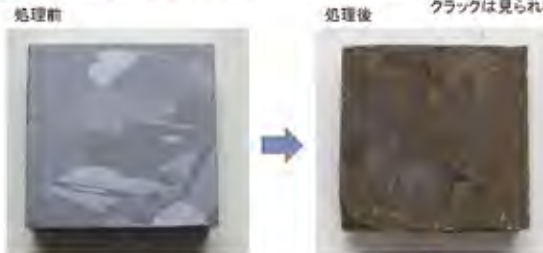
Siウエハ
20 x 20 x 0.2 mm



Mg浸漬後断面 (工程①後)

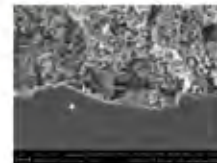


多結晶試料 15mm x 15mm x 5mm



ナノポーラス層は全面に生成
クラックは見られなかった

単結晶(111), (311)
でも同様に外観が茶
色になり断面にナノ
ポーラスSiを確認



断面観察

13

まとめ



1. 金属固体間の反応拡散を利用した固相脱成分法を開発した
2. 金属溶湯脱成分法を用いて作製したバルク3DポーラスSi活物質と, LiBH_4 固体電解質を用いて, 全固体リチウムイオン電池を作製した
3. 金属溶湯脱成分法を用いて, 多結晶シリコンウエハ表面のポーラス化に成功した



東北大学金属材料研究所

先端エネルギー材料理工共創研究センター 第2回ワークショップ

材料プロセス・社会実装研究部

東北大学 金属材料研究所
特任教授
河野 龍興

8 Dec 2016

水素の利点とは？

日本のエネルギー問題

低いエネルギー自給率



OECD加盟国中33位
(出典)IEA Energy Balance of OECD countries 2013

CO₂排出量大



CO₂ 排出国 第5位
(出典)エネルギー経済研究所2015

不安定な再エネ



水素の利点

自給可能なエネルギー



再生可能エネルギーから水素を
安定エネルギーとして精製することが可能

CO₂を排出しない



CO₂フリーなクリーンなエネルギー

安定的なエネルギー に変換



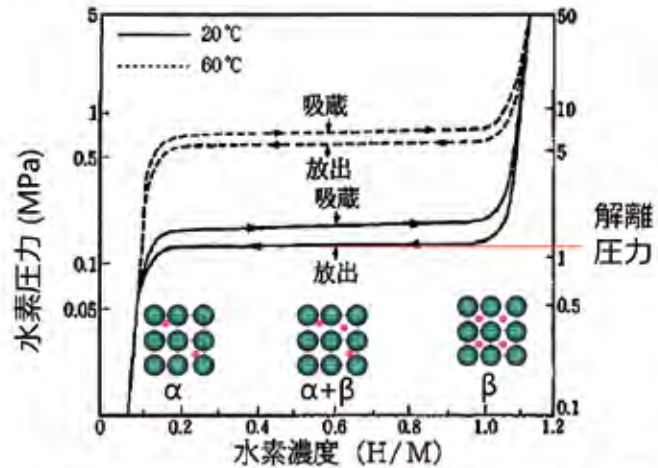
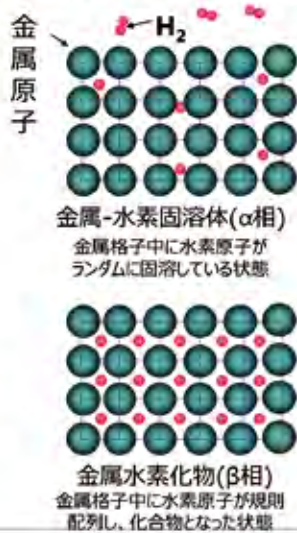
長期間安定保存・利活用が可能

<https://www.toshiba-newenergy.com/> 2

水素吸蔵合金を活用した電池システム：ニッケル水素電池

■ 水素吸蔵合金とは
金属水素化物を形成し、大量の水素を可逆的に吸蔵放出できる金属

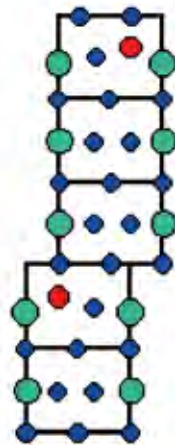
- 水素吸蔵合金の特徴
- ・液体水素よりも高い密度で、安全に水素を貯蔵できる
 - ・常温・大気圧付近において水素と反応が可能



水素吸蔵合金(LaNi₅)の圧力-組成-等温 (PCT) 線図※

大西敬三, 水素吸蔵合金の最新応用技術 3

La-Mg-Ni系 超格子合金



● 希土類元素
● マグネシウム
● ニッケル

La-Mg-Ni_{3-3.5}系新規合金：AB₅, AB₂の積層構造
→1997年に発見 2000年発表

(T. Kohno, *et al.*, J. Alloys Comp., 311, L5-7 (2000).)

「eneloop」(三洋電機)

2005. 11. 1 発表

eneloopは、**負極材料の「超格子合金」、正極材料、電解液**などを設計段階から見直し、自己放電しにくい素材を採用することで、**放置時の自己放電、および放置後の動作電圧の低下を抑制させたニッケル水素充電電池**



【エネループ】

水素の利点とは？

日本のエネルギー問題

低いエネルギー自給率



OECD加盟国中33位
(出典)IEA Energy Balance of OECD countries 2013

CO₂排出量大



CO₂ 排出国 第5位
(出典)エネルギー経済設計センター

不安定な再エネ



水素の利点

自給可能なエネルギー



再生可能エネルギーから水素を安定エネルギーとして精製することが可能

CO₂を排出しない



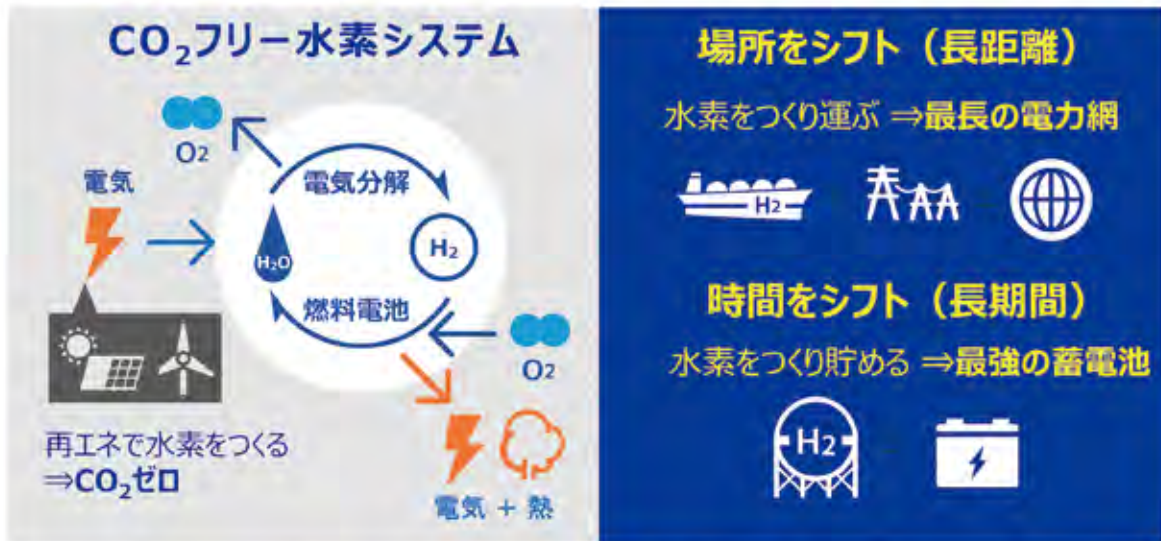
CO₂フリーなクリーンなエネルギー

安定的なエネルギーに変換



長期間安定保存・利活用が可能

再生可能エネルギーから作るCO₂フリー水素システム



CO₂フリー水素による低環境負荷エネルギーシステムの実現

7

H₂One™ BCPモデル (災害時対応)

世界初の自立型
水素エネルギー供給システム

H₂One™



* 2015年4月東芝調べ http://www.meti.go.jp/committee/kenkyukai/energy/suiso_nenryodenchu/pdf/005_s01_00.pdf

8

H₂One™ BCPモデル (災害時対応)

コンセプト

大規模災害時に備えた自立型エネルギー供給システム

平常時

いつもの時

災害時

もしもの時

- 電気・温水の製造と水素の生成・貯蔵量を適正に配分し、ピークシフト等を行う水素EMSとして機能
- 管理者の常駐不要

- 災害時も貯めた水素だけで避難所に電気とお湯を供給
- 可能な限りコンテナサイズで、緊急時に広域展開が容易

H₂One™



推奨施設

- 自治体避難所指定施設
- 駅・コンビニ
- マンション

輸送イメージ



http://www.meti.go.jp/committee/kenyukai/energy/suiso_nenryodenchi/pdf/005_s01_00.pdf/

9

H₂One™ BCPモデル仕様

● システム要求

7日間、300人分の貯めた水素だけで電気とお湯を供給
(※川崎マリエン避難施設に設置したプロトタイプ的设计条件)

● システム構成 (※システム仕様はご要望に合わせて変更可能です)

太陽光発電量 30 kW

水素貯蔵量 270 Nm³

水素電力貯蔵量 350 kWh

温水供給量 75 L/h

発電出力 30 kW

● 構成機器配置



http://www.meti.go.jp/committee/kenyukai/energy/suiso_nenryodenchi/pdf/005_s01_00.pdf/

10

H₂One™ 離島／リゾートモデル（完全自立型）

エネファーム・ワン

●コンセプト

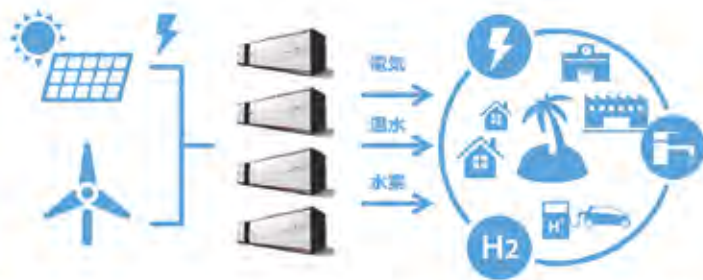
世界中の離島や未電化地域へ、ディーゼル発電より安価でクリーンな電力を安定供給

推奨施設

- 国内外島嶼・隔離地域
- リゾートホテル・病院施設

●再生可能エネルギーだけを利用し、年間を通じて需用電力量が供給ができる完全自立型エネルギーシステム

- 災害レジリエンス向上（島の災害も、本土の災害も）
- 設置時の環境負荷が小さく、短工期で設置可能



http://www.meti.go.jp/committee/kankyukai/energy/suiso_nenryodenchi/pdf/005_s01_00.pdf

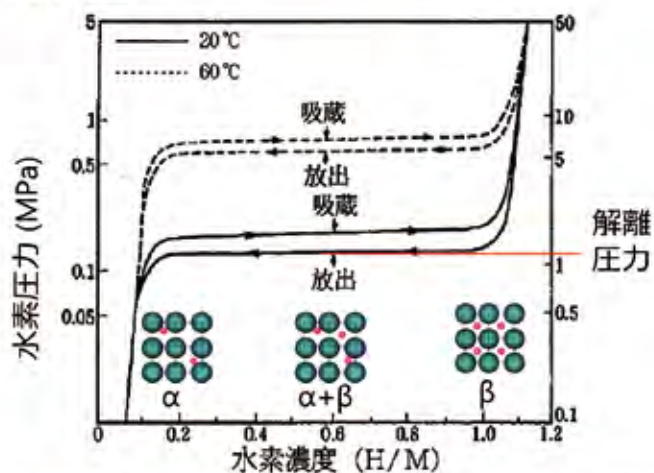
11

水素吸蔵合金を活用した水素エネルギーシステム

■水素吸蔵合金とは
金属水素化物を形成し、大量の水素を可逆的に吸蔵放出できる金属

■水素吸蔵合金の特徴

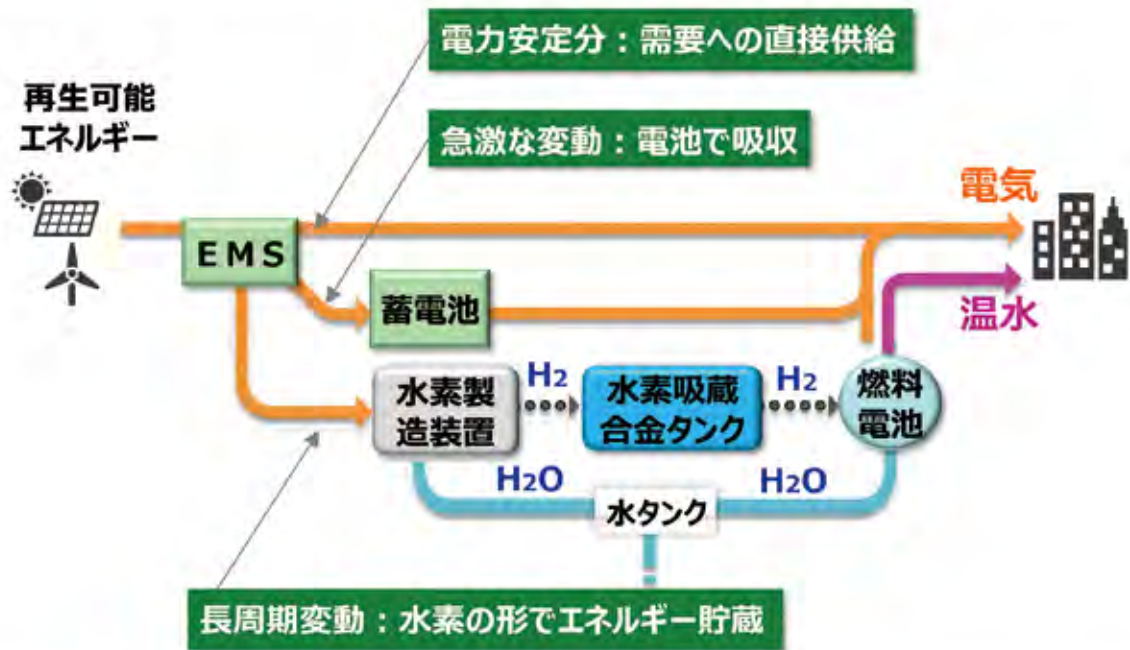
- 液体水素よりも高い密度で、ガスタンクよりも安全に水素を貯蔵可能
- 常温・大気圧付近において水素と反応が可能



水素吸蔵合金(LaNi₅)の圧力-組成-等温 (PCT) 線図※

大西敬三, 水素吸蔵合金の最新応用技術 12

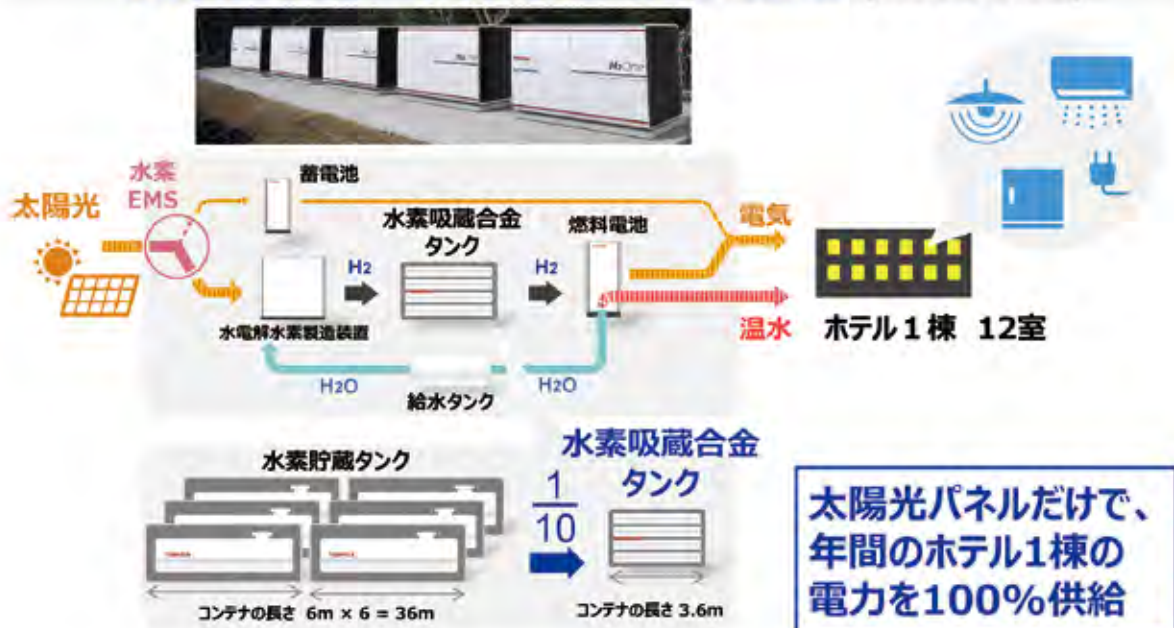
水素エネルギー供給システムの構成（完全自立型）



<https://www.toshiba-newenergy.com/> 13

H₂One™ 離島／リゾートモデル（完全自立型）

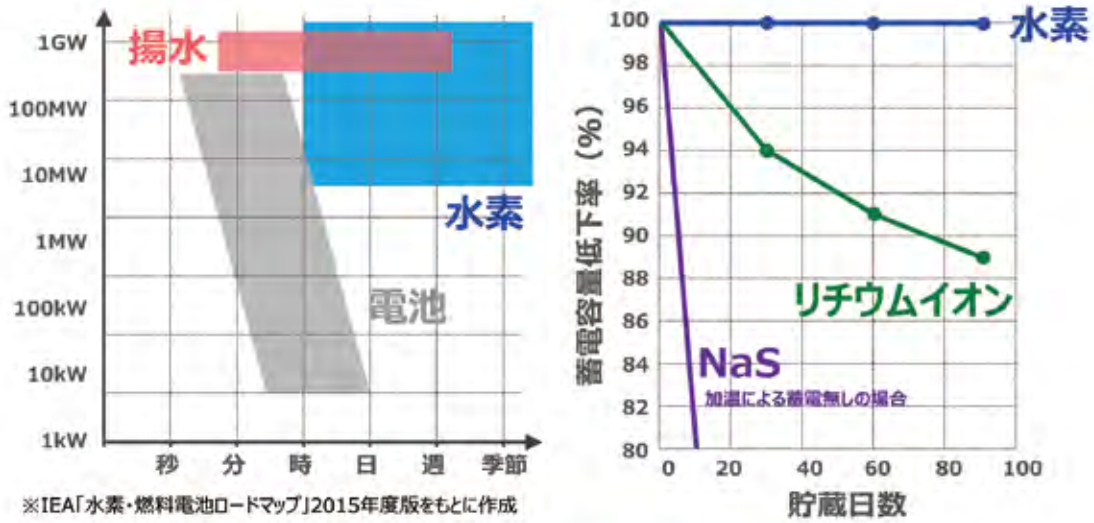
ハウステンボス「変なホテル」第2期棟に設置* [2016年3月15日]



*METI 再生可能エネルギー導入拡大に向けた地産地消型エネルギーシステムのモデル構築事業

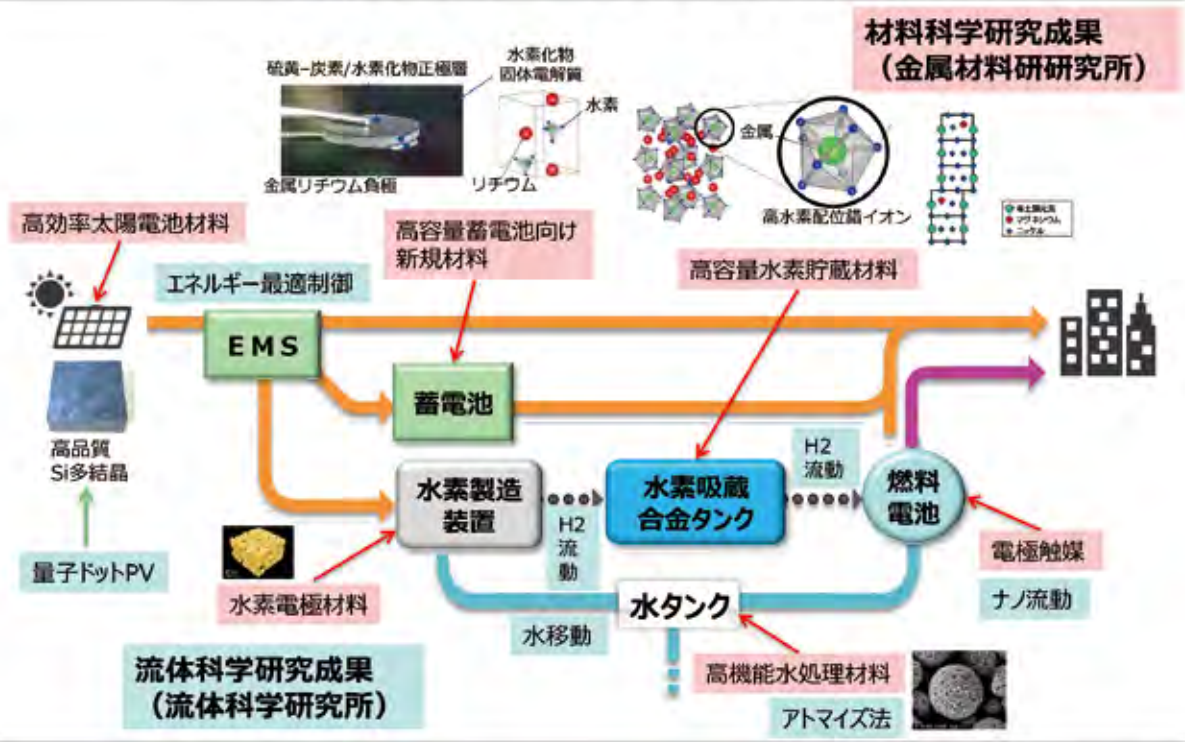
<https://www.toshiba-newenergy.com/> 14

水素電力貯蔵の特長



- 電池との比較**
- ・ 多くの電気を安価に貯蔵
 - ・ 長期間のエネルギー保存が可能

水素エネルギー研究プラットフォーム



東北エリア 水素エネルギー開発

E-IMR関係
(28年度～)



青森県：あおりCOフリー水素検討会 委員（河野）
NEDO「系統を利用した再生可能エネルギー由来水素製造と水素活用モデルの技術開発」（NTTファシリティス）

岩手県：環境生活部 環境生活企画室 水素勉強会を今年度開始
中山間地域でのエネルギー確保による水素活用
29年1/30に、経産省主催で水素セミナー開催予定（講演：河野）

宮城県：環境生活部再エネ室と11/28に水素セミナー開催（講演：河野）
来年度に向けた産官学連携について協議中。

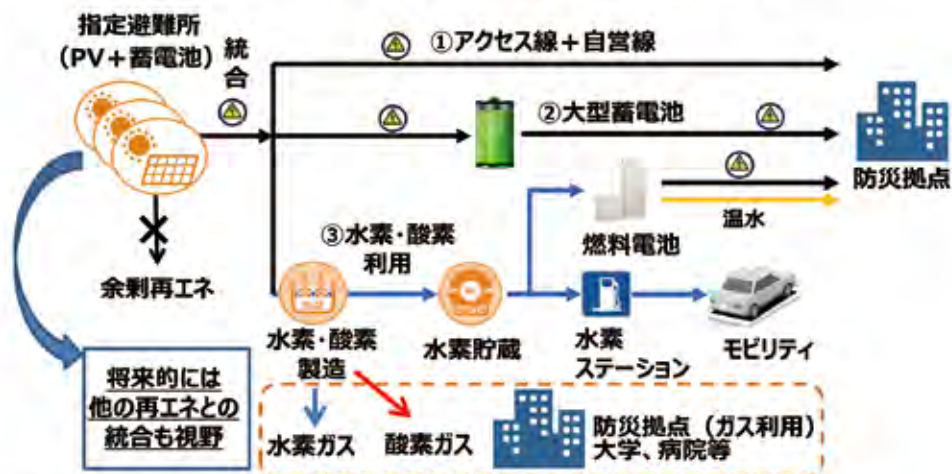
仙台市：経産省「仙台市における未利用再エネを活用した防災対応統合型エネルギーマネジメントシステムの事業化可能性調査」（仙台市、住商、東北大）

福島県：
NEDO「再エネ出力抑制対応水素製造及び熱化学昇圧と街区における水素利用マネジメントの技術開発」（清水建設、FREA、JMC、東北大（再委託））
METI「猪苗代町における再生可能エネルギーによる水素利用を含めた熱電供給エネルギーマネジメント事業可能性調査」委員会委員（河野）
METI「再生可能エネルギーから水素製造・利活用を行う地産地消型再エネ由来水素製造事業、福島モデル事業化可能性調査」委員会委員（河野）

※青字は28年度に提案・採択されたE-IMRが推進する国プロ

経産省 平成28年度地産地消型再生可能エネルギー面的利用等推進事業費補助金

「仙台市における未利用再エネを活用した防災対応統合型エネルギーマネジメントシステムの事業化可能性調査」



事業者（代表）：仙台市
事業者：住友商事株式会社
事業者：国立大学法人 東北大学

実施期間：2016年10月～2017年2月
F S：9月15日採択

平成28年度 産総研－東北大マッチング研究支援事業

「CO2フリー水素利用エネルギーシステム及び水素ステーションの最適連携モデルの検討」

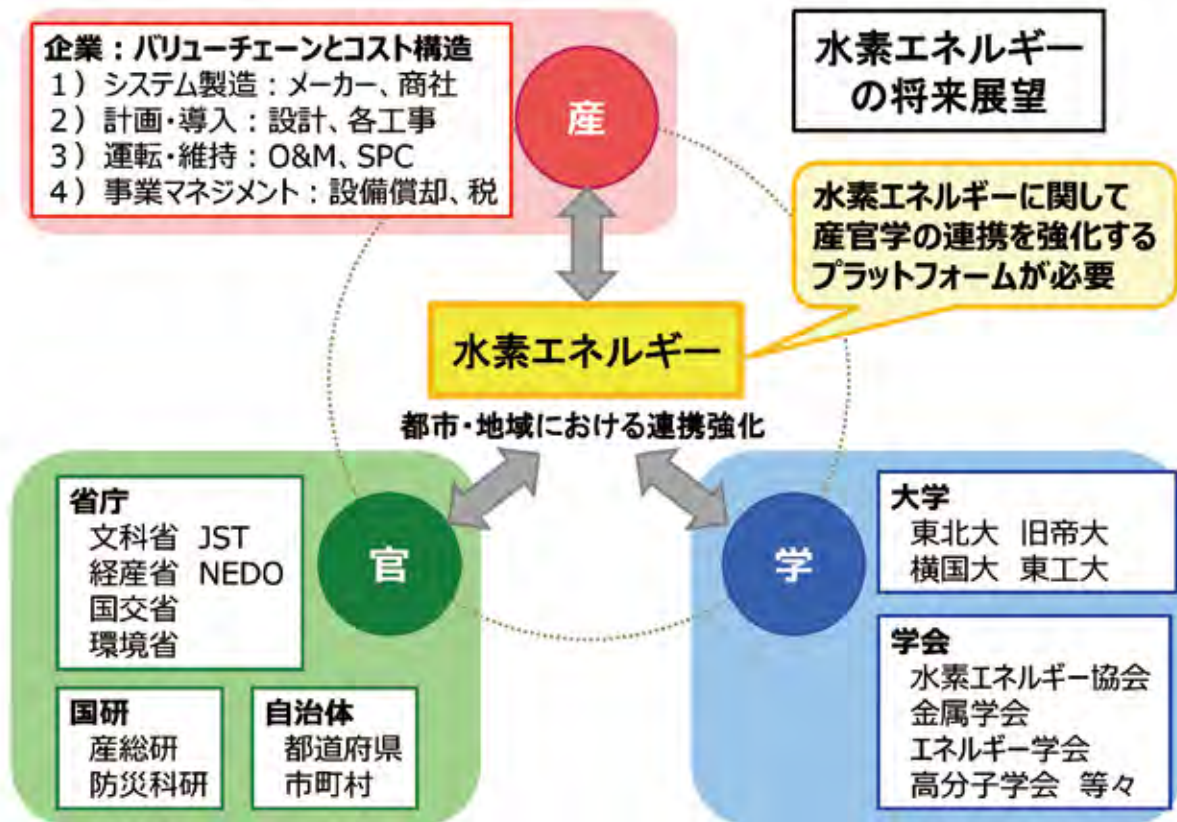


東北大学 金属材料研究所
先端エネルギー材料理工共創研究センター
産業技術総合研究所
再生可能エネルギー研究センター

外部研究機関と連携した共同研究創出に向けた取組 ⇒ NEDO提案が採択

実施期間：平成28年7月～平成29年3月

19



7. 研究成果報告

Report on Research Activities

7-5. 客員教員

Visiting Professors

Ravil Zhdanov (招聘期間 : 2017 年 1 月 16 日-2017 年 3 月 17 日)

Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry SB RAS, Russia



Theoretical study of thermoelectric properties in Ca-Mg-Si alloys

Ravil Zhdanov, Visiting Researcher

(Material Processing and Social Implementation Division,
E-IMR)

Energy conversion based on the thermoelectric Seebeck effect is very promising power generation method that can convert directly the residual heat resulting from industrial processes into electrical power. Recently, it was shown experimentally that CaMgSi can be considered as candidate with potentially high thermoelectric performance. It is intermetallic compound and consists of nontoxic, inexpensive and lightweight elements. The estimated density of CaMgSi is $2.23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, which is lower than that of Bi_2Te_3 thermoelectric materials having density of $7.73 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. The main aim of the current research project is the calculation of the thermoelectric properties of CaMgSi compounds and finding the effective way to increase the thermoelectric performance based on the calculated data.

In the very general case the Seebeck coefficient S can be defined as relation of voltage gradient ΔV on temperature gradient ΔT :

$$S = -\frac{\Delta V}{\Delta T}. \quad (1)$$

An ideal thermoelectric must have a high figure of merit parameter ZT that can be defined at temperature T as:

$$ZT = \frac{\sigma S^2 T}{\kappa}, \quad (2)$$

where σ and κ parameters are electrical and the thermal conductivities, respectively. In this equation the thermal conductivity κ can be written as a sum of the lattice conductivity (κ_L) and the thermal conductivity of the charged carriers (κ_e): $\kappa = \kappa_L + \kappa_e$. In many thermoelectric materials, the lattice conductivity is very low and it may be neglected. All required parameters for the figure of merit calculation can be obtained from the band-energies dependence $\varepsilon_{i,k}$ [1, 2] through introduction of the group velocity $v(i,k)$:

$$v_\alpha(i,k) = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_{i,k}}{\partial k_\alpha}. \quad (3)$$

Then the conductivity tensor $\sigma_{\alpha\beta}(i,k)$ can be obtained:

$$\sigma_{\alpha\beta}(i,k) = e^2 \tau_{i,k} v_\alpha(i,k) v_\beta(i,k), \quad (4)$$

where $\tau_{i,k}$ is the relaxation time, that in principle is depends on band index i and k vector. The detailed studies of the direction dependence of τ have shown that, to a good approximation, τ is direction independent [3]. Thus, the effectively relaxation time can treated as a constant value. The total conductivity tensor can be defined used conductivity from equation (4) as:

$$\sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) = \frac{1}{N} \sum_{i,k} \sigma_{\alpha\beta}(i,k) \frac{\delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})}{d\varepsilon}, \quad (5)$$

where N is the number of points in the \mathbf{k} -space.

Finally all required for calculation thermoelectricity parameters such as figure of merit ZT and Seebeck coefficient S transport tensors as functions of temperature T and electron chemical potential μ can be obtained from the conductivity distributions:

$$\sigma_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left(-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon, \quad (6)$$

$$\kappa_{\alpha\beta}^0(T, \mu) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu)^2 \left(-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon, \quad (7)$$

$$v_{\alpha\beta}(T, \mu) = \frac{1}{e T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - \mu) \left(-\frac{\partial f_{\mu}(T, \varepsilon)}{\partial \varepsilon} \right) d\varepsilon, \quad (8)$$

$$S_{ij} = (\sigma^{-1})_{\alpha i} v_{\alpha j}, \quad (9)$$

κ^0 here represents electronic part of the thermal conductivity, $f_{\mu}(T, \varepsilon)$ is Fermi-Dirac distribution function. The scalar parameters of the conductivities and Seebeck coefficient were calculated from the corresponding tensors as one third of the traces of the corresponding tensor matrices. The band-energies as a function of \mathbf{k} vectors were obtained from discrete values using a Fourier expansion of the band-energies utilizing the space group symmetry, which greatly increasing the accuracy of the extrapolation procedure [4]. First-principles calculations based on the density functional theory (DFT) was applied within Vienna ab-initio simulation package (VASP) [5]. The all-electron projector augmented wave (PAW) method was used. Brillouin zone integrations were performed using the Monkhorst–Pack k -point mesh with a of $15 \times 30 \times 15$ grid.

It is possible to change electronic properties by doping the crystal structure and control the thermoelectric performance due to dependence of thermoelectric parameters on electronic properties. The introduction of additional electron (n -type) or hole (p -type) on Mg or Ca positions can be achieved by replacing one of corresponding atoms by its neighbors in the periodic table. Such replacement changes the electron distribution and may effect on Seebeck coefficient. CaMgSi compound has pseudo-gap that remains during introduction of an additional electron or hole into the system as shown in Fig. 1 Due to asymmetry of electronic density of states (DOS) with respect to the Fermi level, the transport parameters displays different behavior of the electron- and hole-doped states. It should be noted that according to equations (6)-(8) only

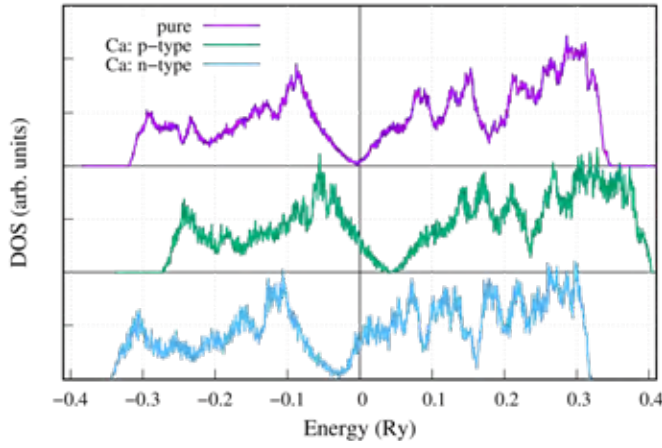


Fig. 1. Calculated density of states of CaMgSi compound: undoped (purple) state; *p*-type (green) or *n*-type doping at Ca position.

states in the range no more than few $k_B T$ apart from Fermi level are important for transport coefficients calculations. In the case of Mg position *n*-type doping has been modeled by substitution of Mg atom on Al one. The *p*-doping has been modeled by substitution Ca on Na. In the case of Ca, the Sc and K atoms have been used, respectively. Figure 2 shows the dependence of Seebeck coefficient (*S*) and figure of merit (*ZT*) as function of the electron

chemical potential at different temperatures for undoped CaMgSi. Seebeck coefficient and *ZT* parameter are steadily increased with increasing temperature, which exhibits the common trend for thermoelectric materials.

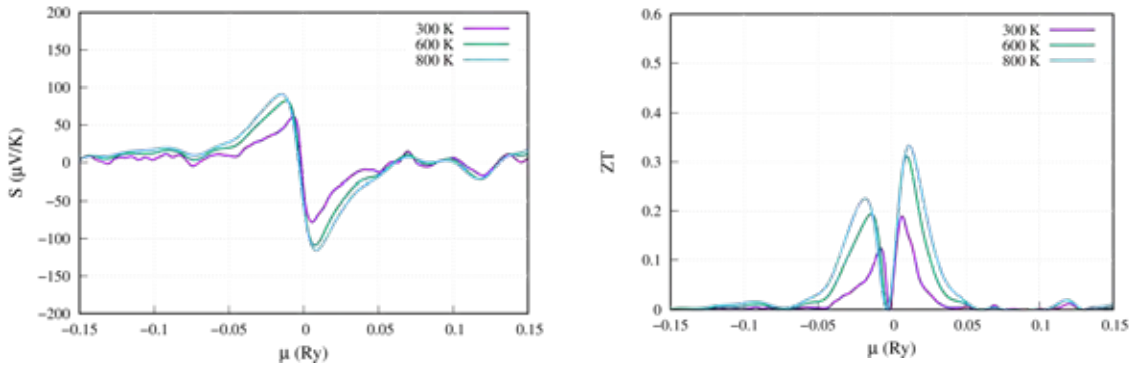


Fig. 2. Seebeck coefficient (left) and *ZT* parameter (right) dependence on electron chemical potential at different temperatures for pure CaMgSi compound.

Due to DOS asymmetry, the transport coefficient and thermoelectric parameters also show asymmetry behavior. Figs. 3 and 4 present the doping dependence of Seebeck coefficient and figure of merit for CaMgSi compound at different temperatures, in the cases of Ca and Mg substitution, respectively. In the case of *n*- and *p*-doping at Ca position, the Seebeck coefficient is stronger affected by hole-based carriers than that by electron-based conductivity. The effect of *n*- and *p*-doping at Mg position shows less effect on the Seebeck coefficient. For the both cases the introduction of hole significantly increase the *ZT* parameter as compared with undoped case.

For all compounds, the maximum of *ZT* parameters lay in the range of possible chemical potential of electron, and therefore in the range of possible carriers concentrations. Therefore, it is possible to plot dependence of the best *ZT* parameter as function of temperature (see Fig. 5). In the case of CaMgSi compound, the *ZT* value increased with temperature increasing. The

same behavior was observed in the case of n -type doping. The completely different behavior was found for p -type doped compounds.

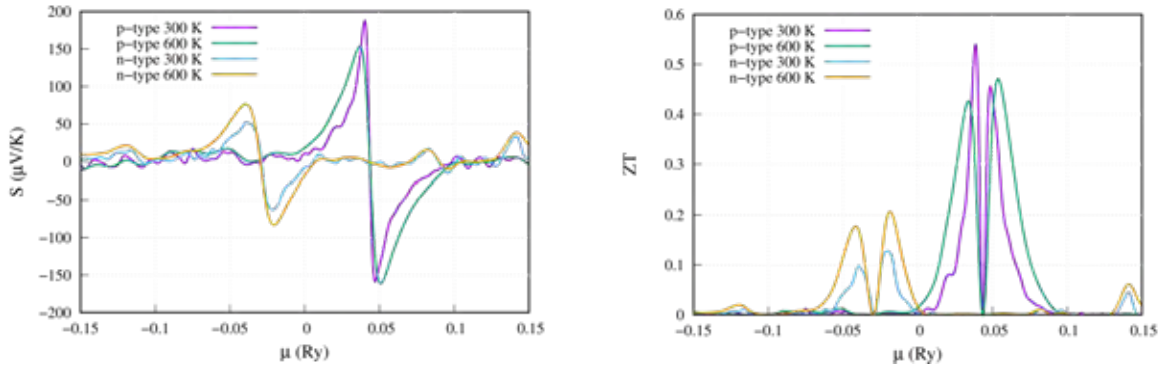


Fig. 3. Seebeck coefficient (left) and ZT parameter (right) dependence on electron chemical potential at different temperatures and n - and p -doping at Ca position of CaMgSi compound.

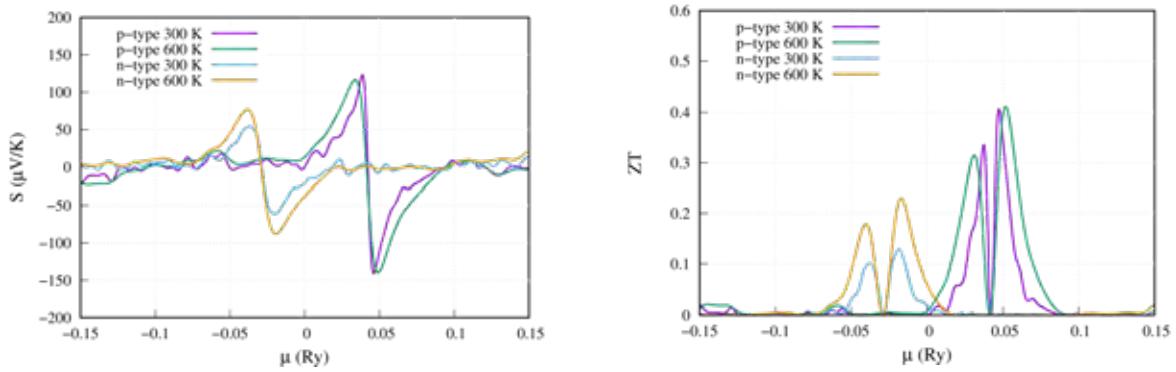


Fig. 4. Seebeck coefficient (left) and ZT parameter (right) dependence on electron chemical potential at different temperatures and n - and p -doping at Mg position of CaMgSi compound.

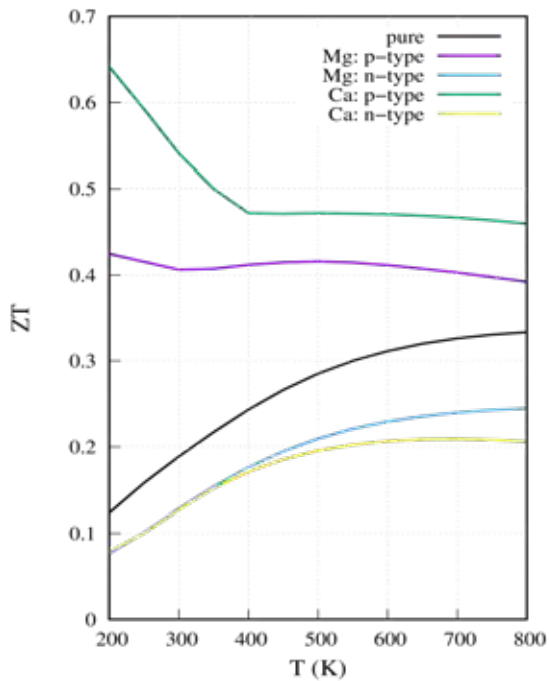


Fig. 5. ZT parameter temperature dependence.

For both positions (Mg and Ca) the introduction of p -type doping improves the figure of merit in comparison with pure CaMgSi compound. In contrast with holes introduction, additional electron (n -type doping) in the crystal reduces the thermoelectric performance. The largest ZT parameter was found in the case of p -type doping at Ca position in low temperature region. However, the efficiency of p -type doping decreases with temperature increasing. From 400 K, the ZT exhibit the nearly constant value. It was also shown that n -type doping increases of ZT with increasing temperature.

References

- [1] P.B. Allen, Boltzmann theory and resistivity of metals, in: J.R. Chelikowsky, S.G. Louie (Eds.), *Quantum Theory of Real Materials*, Kluwer, Boston, 1996, pp. 219–250.
- [2] J.M. Ziman, *Electrons and Phonons*, Oxford Classics Series, Clarendon Press, Oxford, 2001.
- [3] W.W. Schulz, P.B. Allen, N. Trivedi, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 10886–10890.
- [4] W.E. Pickett, H. Krakauer, P.B. Allen, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 2721–2726.
- [5] G. Kresse and J. Furthmüller, *Comput. Mater. Sci.* 6 (1996) 15–50.

8. 職員及び運営委員名簿

List of Staffs

平成28年度 先端エネルギー材料理工共創研究センター

教員名簿

センター長／教授 折茂 慎一

教授	Bauer, Gerrit Ernst-Wilhelm
教授	藤原 航三
特任教授	河野 龍興
教授(兼)	高梨 弘毅
教授(兼)	宮坂 等
教授(兼)	加藤 秀実
准教授	水口 将輝
准教授	Belosludov, Rodion Vladimirovich
准教授(兼)	高木 成幸
助教(兼)	井口 亮
助教(兼)	沓掛 健太郎
特任教授	湯本 道明

平成28年度 先端エネルギー材料理工共創研究センター

運営委員会委員

組織（先端エネルギー材料理工共創研究センター内規第5条）：委員長及び次の各号に掲げる委員

- （1）研究所（センターを除く。）の教授又は准教授 若干人
- （2）センターの教授又は准教授 若干人
- （3）研究所の事務部長
- （4）その他委員長が必要と認めた者 若干人

任期：第5条第1号及び第4号に掲げる委員 2年（再任を妨げない）

所属	職名	氏名	任期	備考
金属材料研究所	センター長	折茂 慎一		委員長
金属材料研究所	所 長	高梨 弘毅	27.4.1-29.3.31	5条1号
金属材料研究所	教 授	米永 一郎	27.4.1-29.3.31	5条1号
金属材料研究所	教 授	松岡 隆志	27.4.1-29.3.31	5条1号
金属材料研究所	教 授	古原 忠	27.4.1-29.3.31	5条1号
金属材料研究所	教 授	齊藤 英治	27.4.1-29.3.31	5条1号
金属材料研究所	教 授	宮坂 等	27.4.1-29.3.31	5条1号
金属材料研究所	教 授	加藤 秀実	27.4.1-29.3.31	5条1号
金属材料研究所	教 授	Gerrit Ernst- Wilhelm Bauer		5条2号
金属材料研究所	教 授	藤原 航三		5条2号
金属材料研究所	事務部長	丸山 正彦		5条3号
金属材料研究所	特任教授（研究 企画・運営担当）	湯本 道明	27.4.1-29.3.31	5条4号

平成 29 年 8 月発行

発行者 東北大学 金属材料研究所
先端エネルギー材料理工共創研究センター

〒980-8577

宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1

TEL 022-215-2072

FAX 022-215-2073

E-Mail e-imr@imr.tohoku.ac.jp

URL <http://www.e-imr.imr.tohoku.ac.jp/>