



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

NEWS LETTER

Vol.1, no.2 Mar.2016



東北大学金属材料研究所

目次

研究者紹介

宮坂等 教授:イオンエネルギー材料研究部

杓掛健太郎 助教:光エネルギー材料研究部

機器・装置紹介

加藤秀実 教授:材料プロセス・社会実装研究部

客員教授紹介

Ke Xia教授:スピニエネルギー材料研究部にて招聘(2015年10月1日-2015年12月31日)

Michal Bockowski 教授:光エネルギー材料研究部にて招聘(2016年1月5日-2016年3月30日)

最近の動向

今後の予定



宮坂等 教授:イオンエネルギー材料研究部

イオンエネルギー材料研究部は、イオンや物質の輸送・貯蔵が関係するエネルギーの創出と操作について研究しているチームです。例えば、「二次電池」は今や私たちの暮らしの中では、不可欠なエネルギー源です。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、しかも安全な電池ができれば、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。また、充電・放電の電池本来の機能に連動する今までの二次電池にはない新たな機能を付加できれば、現在の電池としての利用以外の新たな用途に展開できる可能性があります。前者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、後者は多機能型二次電池として定義できる新たなデバイスです。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。ここでは、後者の“多機能型二次電池”の一つの試みを紹介しましょう。

ここで紹介する“多機能型二次電池”は、電池機能に磁石機能を組み合わせた電池です。リチウムイオン電池(LIB)の正極材に着目し、電池の充・放電により正極材が非磁石(常磁性)と磁石に連動変換する多機能材料に着目しています。一般に、LIBの正極では、電池の充・放電によって $H + xLi^+ + xe^- \rightleftharpoons Li_xH$ (H は正極材)のような酸化還元反応が起きます(負極では、 $xLi \rightleftharpoons xLi^+ + xe^-$)。放電により Li_xH が生成されることになっていますが、 Li は Li^+ として存在しているため、実際は正極材 H が $H^{\cdot-}$ に還元されることとなります。すなわち、 $H + xe^- \rightleftharpoons H^{\cdot-}$ の正極の酸化還元反応の前後で H が非磁石(常磁性)、 $H^{\cdot-}$ が磁石に可逆変換する正極材料(その逆の H が磁石、 $H^{\cdot-}$ が非磁石の変換でもいいです)、がターゲットになるのです。このような酸化還元反応自体は二次電池ではごく一般的で、可逆反応に勾配がついていることによって、放電(ポテンシャルが低い方に移動)と充電(ポテンシャルが高い方に移動)を組み合わせた二次電池として使用することができます。しかし、その酸化還元反応と磁石機能のON/OFFを組み合わせた材料はまだ知られていません。我々は、常磁性である電子ドナー分子素子(D)と反磁性の電子アクセプター分子素子(A)を合目的に組み合わせ、 D_2A 組成をもつ中性型、常磁性の多孔性二次元層状格子化合物を設計しました。この正極材料に Li^+ が挿入され、さらに電極から電子(e^-)が入ることにより、言わば“人工的に” $Li^+[D_2A^{\cdot-}]$ 状態(放電状態)が作られます。そして、この状態が磁石になる物質を見出しました。今現在では磁気相転移温度が80Kとまだまだ低いです、今後、室温以上で相転移を起こす材料の開発を行っていく予定です。

イオンエネルギー材料研究部では、この他、水素吸蔵材料や超イオン伝導性材料など、様々な物質輸送・貯蔵の関係する近未来材料の研究をおこなっております。

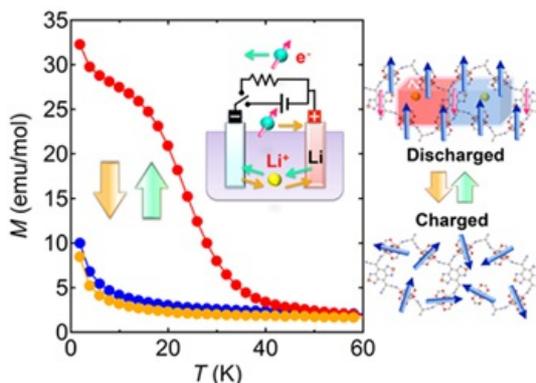
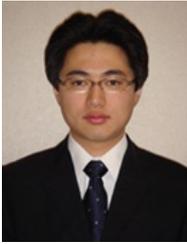


Figure 1-1. D/A二次元格子におけるリチウムイオン電池システムによる電氣的磁気制御。リチウムイオン電池の蓄電機能を利用したフィンゲ制御により、人工的なフェリ磁性秩序格子を構築出来る。可逆的な充放電(リチウムイオン&電子の対象物質に対する脱挿入)を行うことで常磁性—フェリ磁性秩序状態のON/OFF制御に成功した。

連絡先

E-mail: miyasaka@imr.tohoku.ac.jp
Tel: 022-215-2030, FAX: 022-215-2031



楂掛健太郎 助教:光エネルギー材料研究部

学位: 2007年 博士(理学) 東北大学
 職歴: 2006年 日本学術振興会特別研究員(DC2)
 2007年 日本学術振興会特別研究員(PD)
 2007年 東北大学金属材料研究所 助教
 2010年 京都大学大学院エネルギー科学研究科 特定助教
 2010年 東北大学金属材料研究所 助教 現職

光エネルギー材料部では、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することを目指し、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・高効率太陽電池を実現すべく、Si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に理工共創で取り組んでいます。光エネルギー材料部のさまざまな研究の中で、私は基板結晶材料および太陽電池デバイスの評価を担当しています。様々な方法を駆使して評価を行なっていますが、中でも、「顕微発光イメージング」という評価法の開発を精力的に進めています。本稿ではこの方法を取り上げ、基本原理、特徴、これまでの研究成果、将来の応用展開を紹介します。

半導体の結晶やデバイスの局所評価では、レーザーや電子線を試料表面で走査し、このとき励起されたキャリアによる発光や誘起電流の空間分布を測定する方法が一般的に用いられています (Figure 2-1(a))。一方で、光照射もしくはバイアス印加によって試料表面全体に均一にキャリアを注入し、そのときの発光強度分布をカメラでワンショット撮影する方法(発光イメージング、Figure 2-1(b))が、近年、特に太陽電池用の評価法として発展しています。

発光イメージングの測定原理を、光でキャリアを励起するPhotoluminescence (PL)を例に説明します (Figure 2-2)。バンドギャップ以上のエネルギーを持つ光によって励起された電子は、少数キャリア拡散長によって特徴づけられる程度の距離を結晶中で拡散し、多数キャリアのホールと再結合します。再結合には、1)バンドギャップ内の欠陥準位を介した発光・非発光再結合、2)バンド間の発光再結合、3)オージェ非発光再結合がありますが、このうち1)の太陽電池特性に悪影響を与える再結合が生じている箇所ではバンド間再結合の発光強度が低下するため、バンド間のPLイメージでは暗部として現われます。このように発光強度の分布を調べると、太陽電池の変換効率に影響を与える結晶欠陥やデバイス不良の空間分布を得ることができます。

この方法は、1)短い測定時間、2)簡易な装置構成・簡便な測定手順、3)太陽電池動作時に近い測定環境という特徴から、太陽電池ウエハの仕分けや不良品のスクリーニングに広く産業利用されています。我々は、空間分解を向上させるため顕微観察と組み合わせ、さらに方法の原理に基づいてキャリア分布の有限要素計算を導入することで、欠陥の電気的特性(少数キャリア再結合速度)を定量的に求める方法を提案しました (Figure 2-3)。このことは、従来のイメージングが不良箇所の特定や定性的な特性評価に留まっていたものを、個々の欠陥でどの程度の太陽電池変換効率ロスが生じているかを定量的に求めることを意味し、太陽電池用材料の開発に大きく貢献します。

最後に顕微発光イメージングの可能性を述べます。現在は太陽電池用のSi結晶の評価を中心にこなっていますが、上に説明した測定原理はSi結晶に限らず、全ての半導体材料に共通です。したがって、バンドギャップエネルギーに対応した波長選択やキャリア拡散長に対応した空間分解能は必要となりますが、顕微発光イメージングは全ての半導体材料に適用できる非常に汎用性の高い方法です。将来的にはワイドからナローまでのバンドギャップ材料をカバーする評価法とすることを目指しています。さらに、得られるイメージには、「励起」「拡散」「再結合」というキャリアダイナミクスの情報が全て含まれていますので、これら全ての情報を定量的に抽出できる方法にしたいと考えています。本稿をご覧の皆様の中でこの測定法に興味がありましたらぜひご連絡ください。

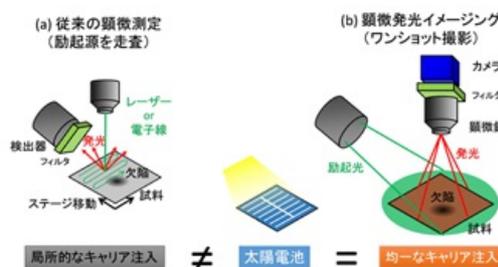


Figure 2-1. 半導体結晶の局所評価法。(a)従来の方法例。(b)顕微発光イメージング

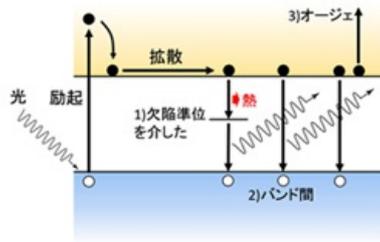


Figure 2-2. p形半導体における PL とキャリア再結合

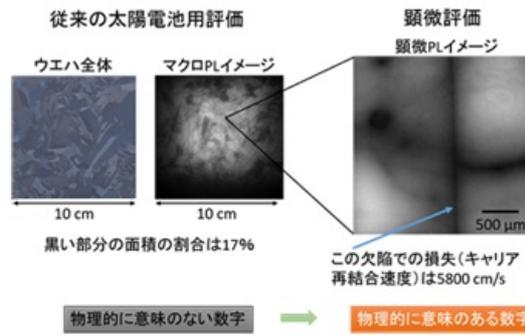


Figure 2-3. 従来の太陽電池用 PL イメージと顕微 PL イメージ

連絡先

E-mail: kutukake@imr.tohoku.ac.jp
 Tel: 022-215-2044, FAX: 022-215-2041

加藤秀実 教授: 材料プロセス・社会実装研究部



オープンセルナノポーラス物質開発に欠かせない脱成分反応炉と超高温熱処理炉

社会的な環境保護・省エネルギーの要求に応えるためには、既存リチウムイオン蓄電池などの高性能化はもちろん、空気電池等の次世代蓄電デバイスの早期実用化が必要不可欠です。高比表面積を有するオープンセルポーラスシリコン・炭素は、これらの蓄電デバイスの性能を飛躍的に向上させる可能性を秘めた新素材です。今回ご紹介する機器・装置は、シリコン・炭素のオープンセルポーラス材料を作製するための脱成分反応炉と、ポーラス材料の内部構造を制御するための超高温熱処理炉です。

Figure 3-1は、当研究グループが独自に設計した脱成分反応炉で、不活性ガス雰囲気中で溶融金属浴にポーラス物質の元となる前駆合金を浸漬することができます。すると、前駆合金から特定成分だけが金属浴に溶出する脱成分反応が生じ、残された成分がオープンセルポーラス構造を自己組織化します。脱成分反応温度や前駆合金組成等の条件によってオープンセルポーラス構造を様々に制御することが可能です。

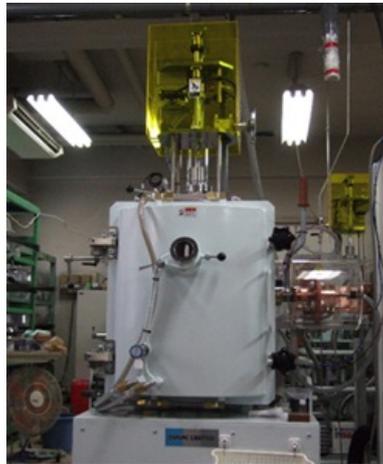


Figure 3-1. オープンセルポーラス材料を作製するための脱成分反応炉

Figure 3-2はFigure 3-1の装置で作製したオープンセルポーラス炭素の構造制御に用いる超高温熱処理炉です(平成26年度東北大金研低炭素社会基盤材料研究事業助成研究費で購入)。不活性ガスフロー中で最大3000°Cで材料を熱処理することができます。炭素材料の特性はその原子配列状態に大きく依存します。原子配列が乱れた炭素材料は電気抵抗が大きく、化学的安定性(耐薬品性や耐食性)が低いため、電池材料に適せず改善が求められています。一方で、炭素は融点や昇華点が非常に高いため、その原子配列制御には通常の金属よりもはるかに高い2000°C以上の熱処理温度を要します。Figure 3-1の脱成分反応炉で合成したオープンセルポーラス炭素をこの高温熱処理炉でアニールすることで、炭素の結晶性を更に向上させ、比表面積、電気伝導率と化学的安定性に優れたポーラス炭素を生み出し、蓄電デバイスの更なる性能向上を目指しています。



Figure 3-2. オープンセルポラス炭素の構造を制御するための超高温熱処理炉



Ke Xia教授: スピンエネルギー材料研究部にて招聘(2015年10月1日-2015年12月31日)

Education: 1998 Ph.D. Nanjing University
Experience: 2002 Scientific Staff, IOP, Chinese Academy of Sciences
2009 Professor, Beijing Normal University
2011 Head of Physics Department, Beijing Normal University

(1) Research aims at E-IMR

The invitation to the E-IMR allowed me to extend and intensify my long term collaboration with Prof. Bauer on the spin energy materials field. Magnetic insulators, especially yttrium iron garnet (YIG) are an attractive platform for spin energy research because of its high magnetic and mechanical quality, which allows spin waves to travel undamped over long distances. Furthermore, magnetization dynamics can be excited and detected electrically and thermally by metal contacts, which makes it a wonderful spin energy material. We instigated a new research project on the first-principles theory of spin wave transport in magnetic insulators. The crucial parameter for ferromagnet (F)|normal metal (N) interfaces is the spin mixing conductance that governs the absorption of a transverse spin current and the spin transfer torque. However, the spin-mixing conductance is a purely nonrelativistic concept, while there is mounting evidence that spin-orbit interactions at interfaces generate additional spin-flips and spin-orbit torques. We have solved this issue by introducing an “effective” spin mixing conductance for weakly relativistic materials. First ab initio results on ferrite|metal interface indeed indicate an enhancement that can be very significant for selected crystal orientations.

(2) An introduction into the research topic

Spin-dependent Seebeck and spin Seebeck transfer torques

The thermal control of spins or spin caloritronics has attracted much attention by its potential to revolutionize “green” electronics. For example, in spin valves or magnetic tunnel junctions a temperature gradient generates spin currents that exert a magnetic torques that can be used to switch a magnetic element. Massive particles, i.e. the electrons, as well as quasi particles, i.e. magnons, can carry a thermal spin current that generates torques at the interfaces. We would like to compute both kind of torques for various materials from first principles in order to validate their spin transfer power efficiency, switching speed, etc. To this end we consider structures as sketched in the figure that can be accessed by scattering theoretical methods.

(3) Extracurricular activities

I contributed to the Tohoku Forum for Creativity on Spintronics: from Mathematics to Devices, e.g. by lecturing for the Elementary Spintronics School, and an invited talk at the International Workshop on Spin Energy Materials. I was also invited to give a talk at RIKEN on 2nd Dec.

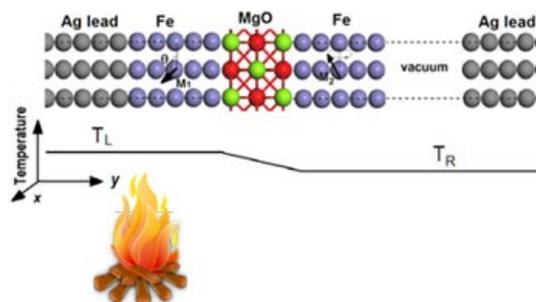


Figure 4-1. Illustration of the MgO magnetic tunnel junction devices for the calculation of thermal spin torques.

Contact information

E-mail: kexia@bnu.edu.cn
Tel: +86-10-58801774, FAX: +86-10-58800141



Michal Bockowski 教授: 光エネルギー材料研究部にて招聘(2016年1月5日-2016年3月30日)

Education:	1989	MSc. Eng. Applied Physics and Mathematics, Warsaw Univ. of Technol.
	1995	Ph.D. Chemistry of Solids, University Montpellier II
	2013	D.Sc. Physics, Inst. of Physics, Polish Academy of Science
Experience:	2008-2015	Vice President of TopGaN Ltd
	2015	Professor, Head of Crystal Growth Laboratory, Inst. of High Pressure Physics (UNIPRESS), Polish Academy of Sciences
	2016	Visiting Professor, E-IMR, Tohoku University

Due to a high growth rate over $100\mu\text{m/h}$ and a possibility to crystallize high-purity material, Hydride Vapor Phase Epitaxy (HVPE) is the most common approach for manufacturing GaN substrates. This involves crystallization from the vapor phase at ambient pressure, through the reaction of ammonia with gallium chloride. Deposition on a native foundation enables the growth of GaN of the same quality as the seed used. However, the entire growing crystal's surface (c-plane) decreases with increasing of the HVPE-GaN thickness. A. Koukitu^[1] and H. Murakami^[2] presented theoretical and experimental results of the HVPE-GaN growth on the opposite side of seed crystals, (000-1) surface. Their main observation was that the entire growing crystal's surface ($-c$ -plane) increased with increasing of the thickness, a very promising result which allows to increase the diameter of the growing GaN crystal. So one of the purposes of my stay in E-IMR is to explore the feasibility of $-c$ -oriented HVPE growth, taking advantage of the fabrication techniques for $-c$ -plane GaN template using Metalorganic Vapor Phase Epitaxy (MOVPE), which was already developed in this research division of optical energy materials. Firstly, HVPE growth on (000-1) surfaces of the seeds will be performed, and an influence of growth temperature and reagents' flow on obtaining a macroscopically stable and continuous layer of HVPE-GaN on appropriately misoriented (000-1) seed's surface will be studied. The impact of the seed template's misorientation on the morphology of the growing crystal's surface will be determined and examined in detail.

Along with the above bulk homoepitaxial growth of GaN, heteroepitaxial growth on a variety of foreign substrates, such as silicon, is to be explored. As for the device application, our $-c$ -oriented growth technology is expected to be promising for a high-efficiency $-c$ -plane InGaN-quantum-well-based solar cells in combination with narrow-gap bottom cells, due to the preferable direction for the photogenerated carrier extraction in case of this crystallographic orientation. So the integration with Si-based solar cells, offered by Prof. K. Fujiwara in E-IMR, will be tried to find the way to push the nitride semiconductors toward the energy saving materials.

[1] A. Koukitu, IWBN8-8, Sept. 30th–Oct. 5th, 2013, Munich, Germany.

[2] H. Murakami, JSAP-MRS Joint Symposia 17p-M6- 1, Sept. 16–19th, 2013, Kyoto, Japan.



Figure 5-1. HVPE-GaN layer deposited on ammonothermally grown GaN seed crystals (M.Bockowski *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.* 53, 05FA04-1 (2014))

Contact information

E-mail: bocian@unipress.waw.pl

Tel: +81-22-215-2621, FAX: +81-22-215-2302

最近の動向

E-IMR第1回ワークショップ『先端エネルギーに関する科学技術政策と材料基盤研究の最新動向』を開催しました

平成28年1月22日(金)東北大学金属材料研究所 国際教育研究棟セミナー室にて、低炭素社会基盤材料融合研究センター(LC-IMR)ならびに先端エネルギー材料理工共創研究センター(E-IMR)のワークショップをそれぞれ開催いたしました。E-IMR第1回ワークショップでは「基調講演」として科学技術振興機構戦略研究推進部ACCELグループ調査役 古川雅士氏ならびに高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所長 山田和芳氏にご講演をいただきました。E-IMRの各エネルギー研究部からは、平成27年度の実績について報告を行いました。質疑応答も活発に行われ、大変有意義な意見交換の場となりました。[詳細はこちら](#)から

今後の予定

平成28年5月にE-IMR事務局を共通ラボ棟207号室へ移転する予定です

詳細が決まり次第、[E-IMRのホームページ](#)にてお知らせいたします。

E-IMR News Letter, vol.1, no.2

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
事務局 E-Mail: e-imr@imr.tohoku.ac.jp
TEL: 022-215-2072
発行日: 平成28年3月吉日
