

氏名	長汐 晃輔
所属機関	東京大学 工学系研究科 マテリアル工学専攻
研究題目	IoT 利用を目指した 2 次元層状環境発電素子

1. 研究の目的

IoT デバイス数は、数年後には 200~400 億個といった数に達すると指摘されている。本研究開発課題は、普遍的に存在する「振動」という環境エネルギーから電気エネルギーを獲得し、IoT デバイスに独立した形で電力供給を可能とする材料開発を提案するものであり、CO₂ を増加させない技術である。既存の PZT を利用した圧電発電だけでなく、近年研究の進む「ナノサイズ」のデバイスのフレキシビリティを利用した圧電型ナノ発電機は、ZnO ナノワイヤの先駆的研究に端を発しているが、結局セラミクスゆえ脆く耐久性に劣る。特性としても ZnO ナノワイヤ 1 本において 1 回の伸縮で 0.1 pW 程度、1 cm² 内に成膜した多本数 ZnO システムとして 1 回の伸縮で ~0.5 μW 程度と、IoT 向け自立電源の中でも特に商用センサデバイス用に要求される「100 μW」までは厳しい状況であり、他の既存の圧電材料を用いたシステムもほぼ同様である。これは、材料/デバイス/システムと応用までを階層化して考えた場合、100 μW に到達するためには、材料自身にブレークスルーが必要であることを示している。そこで、本研究では、既存の材料では到達できない理論的に最も高い圧電定数($d \times g$)が報告されているが、未だ実証されていない二次元層状材料 SnS の高い圧電特性を実証することを目的とする。これにより、1 システムにおいて 100 μW を達成することが可能となり、実用化への見通しが立つと考えられる。

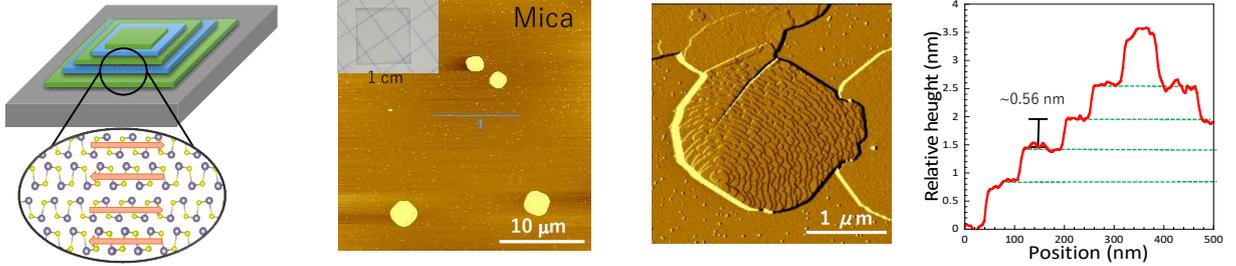
2. 研究の内容(手法、経過、評価など)

我々は、これまでに物理蒸着法により成長させた SnS が強誘電体であることを実証した[Nature commun., 2020, 11, 2428.]. 単層に内在する強誘電特性は、2 層では分極方向が打ち消しあうため、強誘電性を示さず、奇数層でのみ強誘電性を示す。これを偶奇効果と呼んでいる。通常の「2 次元核生成及び成長」で得られる結晶では、図 1 (a) に示すように、打ち消しあうことが知られている。図中の矢印が分極方向を以上のように、圧電による発電はバルクプロパティであるため単層厚さだと得られる電流が小さく、偶数層 (バルク) だと非点対称性が無く圧電が現れないという問題がある。そこで、本申請においては、図 1(b)に示す「スパイラル成長」モードを利用し、同じ向きの結晶を積層したバルク結晶化によりにより非点対称性を持たすことを目標とした。通常用いる成長基板は mica であるが、原子レベルで平坦なため「2 次元核生成及び成長」モードで成長が起こる。ここで、多結晶グラファイトからなる HOPG 基板においては、単層グラフェン厚さの原子ステップが大量に存在する。そのため、このステップを起点として、スパイラル成長が起こるのではないかと考えた。

図 1 に、mica 基板と HOPG 基板で成長した SnS の結晶を比較している。AFM 像からはどちらも layer by layer で成長しているように見える。しかしながら、AFM 像から得た断面高さの図から明らかに、mica 上では、左右の高さが揃っていることから 1 層ごと成長が起こる「2 次元核生成及び成長」モードであり、HOPG 上では左右の高さがずれており「スパイラル成長」モードで成長した様子が明確に観察できる。またスパイラル成長の起点は、AFM 像からステップ上に位置しており、ステップ上でらせん転位が導入されスパイラル成長したものと考えられる。他の結晶においても、らせん転位中心は常にステップ上に存在することを確認している。また、興味深いことに、「2 次元核生成及び成長」モードでは、1 層の厚さが 0.56 nm であるが、「スパイラル成長」モードでは、0.6 nm と

2. 研究の内容(続き)(書ききれない場合には、同一形態のページを追加しても結構です)

(a) 2次元核生成及び成長



(b) スパイラル成長

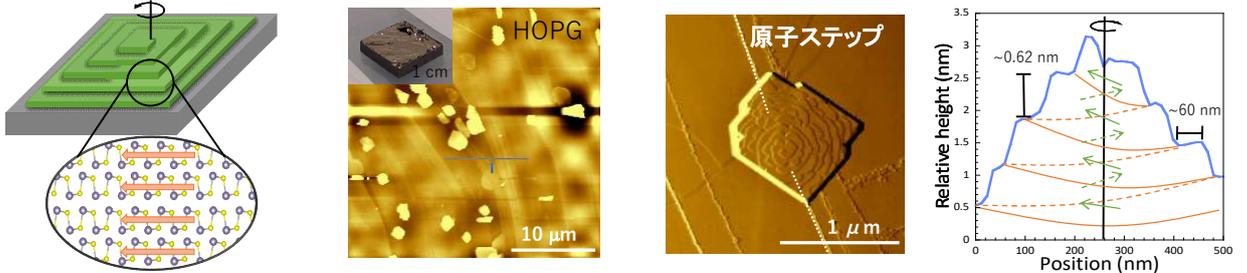


図 1. (a)mica 基板上に成長した SnS. (b)HOPG 基板上に成長した SnS. 概念図, AFM 像(全体, 拡大), 断面高さを示している.

少し厚く計測できる. これは, 積層が異なるため層間距離に違いが表れるためである.

図 2(a)に, HOPG 上でのスパイラル成長の成長機構を概念図で示す. 最初に単層グラフェンステップ端で SnS の核生成が起こる. 次にステップの下面に沿って SnS が成長するが, SnS は 1 層あたり 2 原子あるため, 単層グラフェンよりも厚い. このため, ある瞬間に単原子層グラフェンステップを乗り越える. この場合, ステップ上面を連続的に成長するが, ステップ下面上の SnS の上に連続的に成長することが起こる.

図 2(b)の AFM 像は非常に興味深い. というのも 1 原子層(1L)及び 2 原子層(2L)のステップ上には, らせん転位が形成されていることがわかるが, 3 原子層(3L)のステップ上には全くらせん転位が形成されていない. これは, 先ほど説明したように SnS は 1 層が 2 原子厚さのため, 2 原子層のグラフェンステップまでは乗り越えることが出来るが, 3 層厚さになると乗り越える可能性が大きく低下したものと考えられる. 実際, 統計的にステップ厚さとスパイラル成長の結晶の数をカウントしてみると, 図 2(c)のように, 1~2 原子厚さでのみ多くのスパイラル成長結晶を観測し, 3 層厚さ以上では, 殆ど観測されなくなる様子が見て取れる. この発見は非常に重要である. というのも, スパイラル成長を意図的に誘起するためには, 成長させている 2 次元結晶の単層厚さと同じかそれ以下が最も効率的であることを示している.

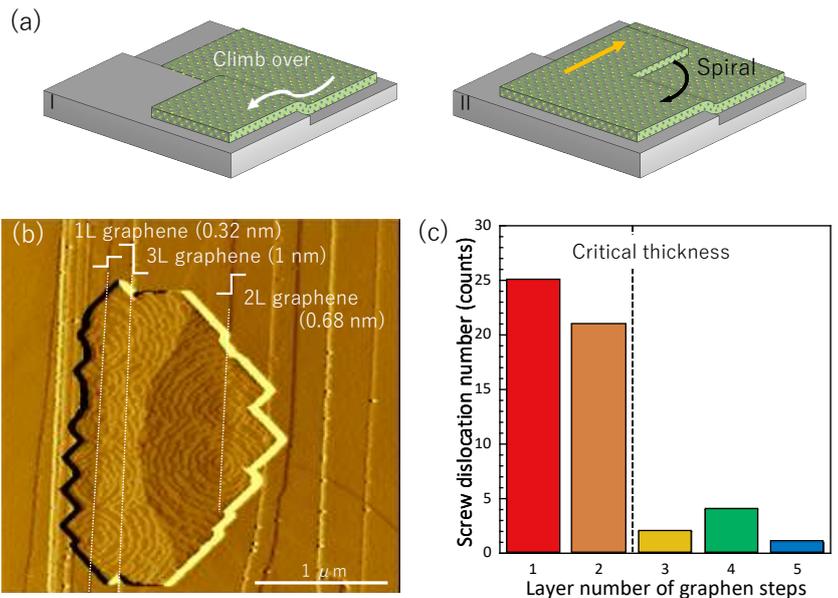


図 2. (a)ステップ有基板上でスパイラル成長が誘起される成長時の概念図. (b)1~3 原子ステップ上に成長した SnS 結晶. (c)統計的に得たステップ高さとしてスパイラル成長した結晶数の関係.

3. 研究の結論、今後の課題

本研究では、「スパイラル成長」モードを利用し、同じ向きの結晶を積層したバルク結晶化により非点対称性を持たすことを目標とし研究を進めた。単原子層ステップを含む HOPG 基板に SnS を成長させることにより、ステップ端で核生成を誘起し、ステップを乗り越えて成長することで、らせん転位が形成されスパイラル成長することが分かった。このことは、原子ステップを制御することでスパイラル成長を誘起できることを示唆している。実際に、アモルファスのため原子ステップの存在しない SiO₂/Si 基板に単原子層のグラフェンを転写し、SnS を成長させたところ、図 3(a)に示すように、SiO₂ 上には SnS は成長しないが、グラフェンのエッジに SnS が成長している様子が見取れる。特にグラフェンのエッジを拡大した AFM 像において、確かに SnS はスパイラル成長しており、らせん転位中心はステップエッジ上に存在している。つまり、任意基板にグラフェンを転写することで、スパイラル成長を誘起することが可能である。以上のような予備実験を通して、今後の研究方針を以下のように考えている。図 3(b)に示すようにフレキシブル基板に大面積 CVD グラフェンを転写し線状に加工し、SnS をグラフェンエッジ上に優先的に成長させ、揃った SnS を電極でつなぐことで発電させる。これにより、バルク SnS かつその並列として比較的大きな電流を取り出せることが可能となる。

一方、今回の一連の研究からスパイラル成長には成功したが、SnS 結晶の反転対称性の存在を第二高調波発生 (SHG) により調べたところ、反転対称性を有していないことが分かった。SHG は、850 nm の波長の光を入れた場合、結晶が反転対称性を有していれば 425 nm の光が出てくるが、図 3(c)に示すように、スパイラルのバルク SnS 結晶においては、SHG は観察されなかった。またさらに、断面 STEM 像からも層ごとの分極向きが打ち消しあう結晶構造をしていることが分かった。これは、SnS は圧電だけでなくマルチフェロ (強誘電特性、強弾性) を示すことが知られている。つまり、電界及び歪印加によって分極反転が可能であり、このため安定な反転対称性を示さない結晶につながったものと考えている。ただし、非常に限定された成長条件下では、反転対称の破れた結晶もみつかっており、スパイラル成長するだけで反転対称性が破れた結晶が成長できるわけではなく、さらなる詳細な成長条件の検討が必要である。この点も今後の課題である。

これらの課題を解決して SnS の発電に繋げていきたい。

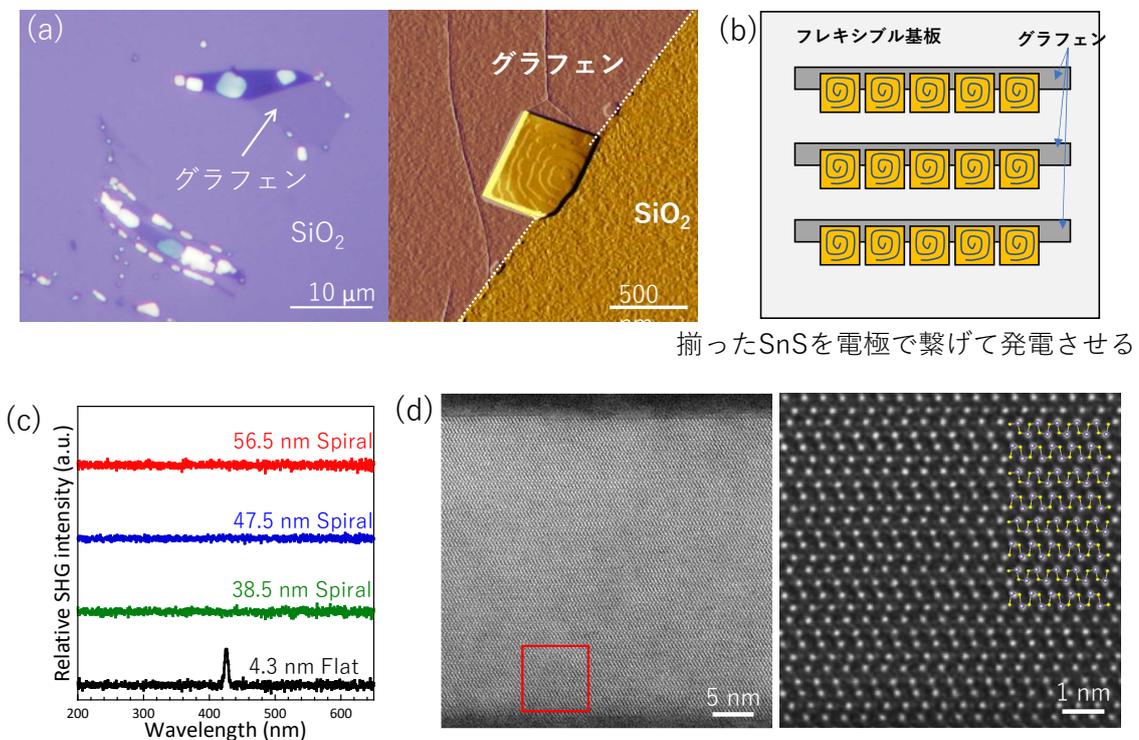


図 3. (a) SiO₂/Si 基板にグラフェンを転写し SnS を成長させたときの写真。AFM 像からグラフェンエッジでスパイラル成長していることが分かる。(b) フレキシブル基板にグラフェンを線状に転写し、スパイラル成長 SnS を繋げて発電させる。(c) SHG 結果。(d) 断面 STEM 写真。層ごとの分極方向が打ち消しあっている。

4. 成果の価値(とくに判りやすく書いて下さい)

4. 1. 社会的価値

圧電効果は、投入できるエネルギー密度が大きいため小型化でき、 0.5 cm^3 以下の領域では圧電方式が有利である考えられてきた。既存のセラミクス PZT や有機 PVDF を用いた圧電発電素子は、企業において精力的に行われてきたが、現時点で IOT 用の発電デバイスの観点では特性が足りず、センサー応用がメインである。本研究により IoT デバイスに電力を供給することが可能となる。20~30 年後には、IoT デバイスは生活の中に溶け込みわざわざ認識しない状況になっていると予想される。そのような状況において、環境発電により一般的なセンサデバイスを動作させることが可能となる本提案は社会へのインパクトは非常に大きい。本研究では、単原子層グラフェンステップの導入によりスパイラル成長を誘起させることに成功し、フレキシブルかつ理論的に高い発電特性が予想されている 2 次元結晶 SnS のバルク結晶かに成功した。

4. 2. 学術的価値

学術的な重要性は、上述した反転対称性の破れたバルク化を達成するスパイラル成長の理解である。2 次元系は、面内で結合が閉じており、面外は van der Waals 力での結合である。このため、面上での 2 次元核生成は既存の 3 次元結晶よりも困難であり、スパイラル成長が起こりやすい状況にあると考えられる。しかしながら、2 次元結晶のスパイラル成長は未だ明確には理解されていない。特に左巻き、右巻き、スパイラルの間隔、上下の原子位置の安定性等。これらを実験的に示していくことは、結晶成長の分野において学術的に価値のある研究である。もちろんスパイラル成長の実証は、発電時の電流量増大につながるため、応用上も重要である。

4. 3. 成果論文(本研究で得られた論文等を年代順に書いて下さい。未発表のものは公表予定を書いて下さい)

[1] M. Umeda, N. Higashitarumizu, R. Kitaura, T. Nishimura, K. Nagashio, "Identification of the position of piezoelectric polarization at the MoS₂/metal interface", **Appl. Phys. Express**, 2021, 14, 125002.

[2] Y.-R. Chang, N. Higashitarumizu, H. Kawamoto, F.-H. Chu, C.-J. Lee, T. Nishimura, R. Xiang, W.-H. Chang, S. Maruyama, K. Nagashio, "Atomic-Step-Induced Screw-Dislocation-Driven Spiral Growth of SnS", **Chem. Mater.** 2021, 33, 1, 186– 194.

[3] N. Higashitarumizu, H. Kawamoto, C.-J. Lee, B. -H. Lin, F. -H. Chu, I. Yonemori, T.i Nishimura, K. Wakabayashi, W. -H. Chang & K. Nagashio, "Purely in-plane ferroelectricity in monolayer SnS at room temperature", **Nature commun.**,2020, 11, 2428.

[4] H. Kawamoto, N. Higashitarumizu, N. Nagamura, M. Nakamura, K. Shimamura, N. Ohashi, and K. Nagashio, "Micrometer-scale monolayer SnS growth by physicalvapor deposition", **Nanoscale**, 2020,12, 3274.