

令和 3 年 6 月 16 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K21956

研究課題名（和文）ナノ発電素子実現のための革新的層状圧電材料の特性実証

研究課題名（英文）Demonstration of piezoelectric properties of novel 2D materials toward energy harvesting

研究代表者

長汐 晃輔（Nagashio, Kosuke）

東京大学・大学院工学系研究科（工学部）・教授

研究者番号：20373441

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では中心対称性の破れた2次元材料の特性である圧電性を有するSnSを研究対象とした。成長中の原料供給と結晶表面からのSnS脱離のバランスを制御することで、マイカ基板上に0.8 nm厚さの単層SnSの成長に成功した。また、ひずみ印加機構を構築し、SnSの電気特性におけるひずみ応答から圧抵抗効果を検証した。圧縮および引張に対して抵抗値の減少と増加がそれぞれ観察され、圧抵抗効果を観測した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

今回、新規圧電・強誘電材料である単層SnSのPVD成長及びその圧抵抗効果の計測等を行った。これまで物性に関する理論予測しかなく単層成長は報告されていなかった状況において、圧電・強誘電特性を評価できた点は、学術的に意義が高い。社会実装まで大きな隔りがあるものの、既存の圧電材料では困難であった環境発電によるIoTデバイス動作を達成できる可能性がある本提案は、実現すれば社会へのインパクトは非常に大きい。

研究成果の概要（英文）：In this study, we focused on piezoelectric SnS, which is one of two-dimensional materials with broken central symmetry. By controlling the supply of raw materials during growth and the desorption of SnS from the crystal surface, we succeeded to grow monolayer SnS with a thickness of 0.8 nm on a mica substrate. Moreover, we constructed a machine to introduce strain and verified the piezoresistive effect from the strain response in the electrical characteristics of SnS. A decrease and an increase in resistance were observed with respect to compression and tension, respectively. The piezoresistive effect was clearly observed.

研究分野：半導体デバイス工学

キーワード：環境発電 圧電・強誘電 SnS

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

環境発電のエネルギー源としては、太陽光、熱変換、機械振動、バイオ化学反応等さまざまあるが、現時点でのパワー密度を比較すると、機械振動は、生活電源としてすでに広く用いられている太陽発電と同等レベル以上が取り出せているように見える。しかしながら、太陽光発電と同等のパワー密度はPDMS/PETといった絶縁性有機物の“摩擦発電”により得られており、摩擦ゆえ耐久性が非常に低く長期間の使用には不適である。圧電の方は、現時点で特性が低く、圧電材料が酸化物であることから耐久性も低く、バッテリーの補助的なエネルギー源としての利用にとどまっている。以上のように、普遍的に存在する「振動」エネルギーを取り出す試みが集中的に行われてきたにも関わらず、低特性にとどまっている理由は、企業研究者らが口をそろえるように既存の材料自身の特性が足りないことである。つまり材料自身にブレークスルーが必要であることを強く示唆している。このような背景のもと、理論予測での物性値を含め検討した結果、SnS がまさにブレークスルーを達成する材料であると着想に至った。

2. 研究の目的

中心対称性の破れた 2 次元材料共通の特性である圧電性に着目して材料選択を行った。図 1 に圧電素子のエネルギー変換の性能指数である g 定数(機械→電気)と d 定数(電気→機械)を既存材料と比較した結果を示す。発電の観点からは、 $g \times d$ が高いことが要求される。現在広く普及している PZT などの圧電セラミックスでは誘電率を制御することで特性向上が検討されてきたが、圧電定数は比誘電率 κ に対して $g \propto 1/\sqrt{\kappa}$, $d \propto \sqrt{\kappa}$ の関係にあるため誘電率の改善だけでは高 $g \times d$ を実現できない。 g, d 値は材料の柔軟性が高ければ大きくなりうるが、既存材料では柔軟性を得るために薄膜化すると結晶性が著しく低下するという問題がある。この点において 2 次元材料は驚異的なフレキシビリティを有することから高 $g \times d$ が期待される。既に MoS_2 を用いた発電デバイスが実証されているが、パワー密度は $\sim 10^2 \text{ nW/cm}^2$ と環境発電応用などで実用上要求される $100 \mu\text{W/cm}^2$ には程遠い。一方、SnS は伸縮しやすい構造をもつため、比誘電率が $\kappa \sim 10$ 程度と小さいにもかかわらず PZT ($\kappa \sim 10^3$) 並に高い d 値を有し、同時に PVDF などの圧電ポリマーを超える g 値を実現できる。また、強誘電性も予測されていることから本研究では SnS を研究対象とした。

既存の圧電・強誘電材料は通常絶縁体であることが多いが、SnS はエネルギーギャップが 1.1-1.3 eV(バルク厚さ)の半導体である。半導体中の自由キャリアはひずみ印加時に生じたイオン分極をスクリーニングするため、その密度は重要なパラメータとなる。そこで薄膜形成手法を確立するとともに、材料の光学・電気特性を系統的に調べることで結晶性やキャリア密度の評価を行なった。

ここで注意すべきなのが、SnS の圧電/強誘電性は非対称構造をもつ奇数層のみに現れ単層で最大化するため、単層化が必須なことである。通常、層状物質は弱いファンデルワールス力(vdW)で各層が結合しているため、スコッチテープなどを用いたテープ剥離法で容易に単層を作製で

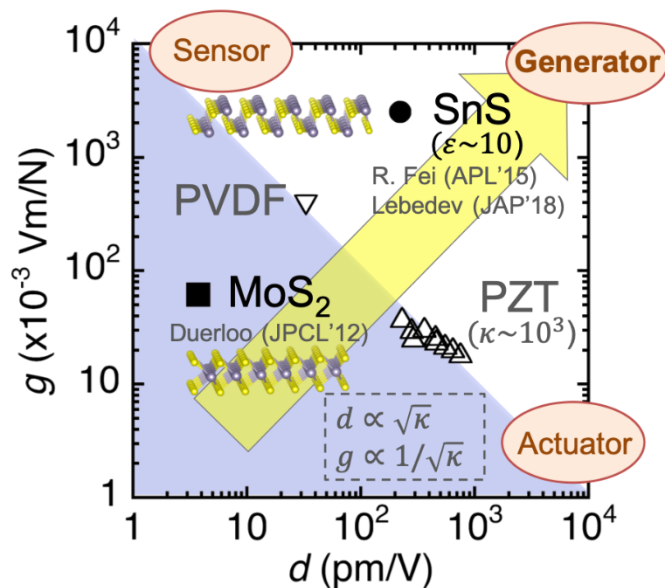


図 1 g - d マップ。2 次元層状 SnS が最も高い $g \times d$ 値を有する。

きる。しかし、SnS の単層化に関する実験的な研究はほとんど進んでいない。その理由として、構成元素のイオン分極率が高く vdW に加えクーロン力が寄与するため強い層間結合力が生じて薄膜化が難しいことが挙げられる。本実験では、物理気相成長法を用いて原子レベルで平坦な表面をもつマイカ基板上への SnS 単層成長を目指した。

3. 研究の方法

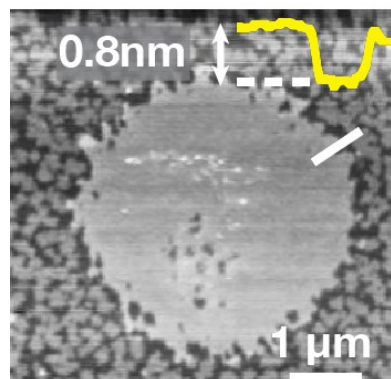
本研究では、(1) PVD 単層作製プロセスの確立と結晶性評価と(2) フレキシブル素子の作製と圧抵抗効果の評価の 2 項目を実施した。

- (1) PVD 成長に関しては、SnS 粉末、N₂ ガス、マイカ基板をそれぞれ、ソース、キャリアガス、成長基板として用いた。成長温度は 400-500C の間で制御した。得られた試料に関して、ラマンによる結晶相の同定を行った。
- (2) 圧抵抗効果の評価に関しては、歪導入装置を低回転モータを使って立ち上げた。また、PET 基板にマイカ基板を張り付ける方法により成長後そのまま圧抵抗効果測定が可能になるように設計した。

4. 研究成果

(1) PVD 単層作製プロセスの確立と結晶性評価

SnS は層間力が強いので、剥離法による単層化が難しいことと同様に、成長においても膜厚方向の成長レートが速くなり単層化の障壁となる。成長による SnS 膜厚の既報の最薄は 5.5 nm(>10 層)であり、数層以下は報告されていない。そこで、表面酸化法で得られた SnS 再蒸発の知見をもとに、成長中の原料供給と結晶表面からの SnS 脱離のバランスを制御することで成長レートの緻密な制御を狙った。成長温度/時間を最適化することによってマイカ基板上に 0.8



nm 厚さの単層 SnS の成長に成功した(図 2)。

SnS 特有の菱形の形状を示したバルクと異なり数層~単層では円形であった。これは、バルクの成長条件では結晶構造を反映し菱形の形状が得られるのに対し、脱離を促進した薄膜成長条件では脱離によって角が取れたと考えられる。SnS の優れた圧電定数は特定の結晶方位(アームチェア方向)でのみ得られるため、デバイスの作製においては偏光 Raman などを用いた結晶方位の判別が必要である。

図 3(a)に示す PVD で成長したバルク~単層 SnS の Raman スペクトルのように、ピークが観察されたことから、原料を絶えず供給する成長法では欠陥導入を抑制できることを支持している。図 3(b)に PVD 成長した単層 SnS の偏光 Raman 測定の結果を示す。非偏光 Raman 測定ではマイカ基板のピークに埋もれていた SnS のピークを観察することに成功し、それらのピーク位置は図 3(c)に示す第一

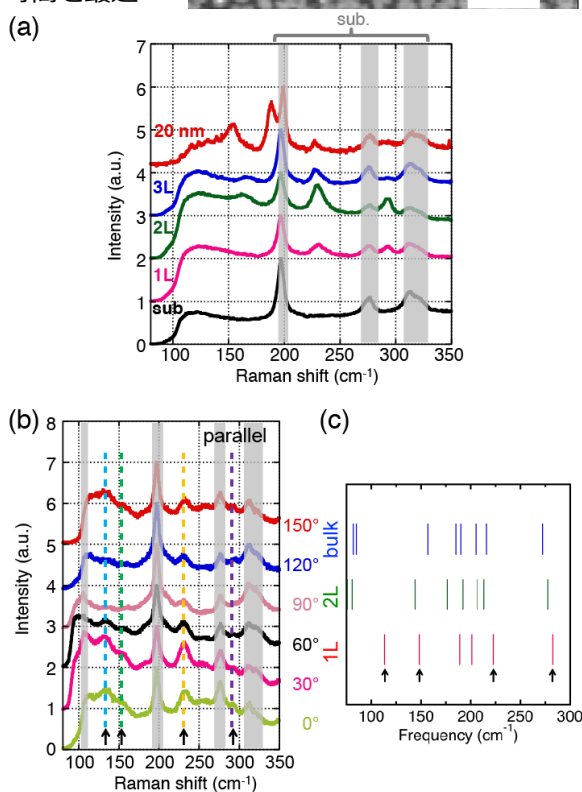


図 3 (a) ラマンにおける SnS の層数依存性. (b) 単層 SnS における偏光ラマン. (c) バルク, 2 層, 単層のラマンピークの理論計算結果.

原理計算(VASP)によるフォノンモードの層数依存性の結果とよく一致したことから SnS の固有ピークであることが確認された。さらに、偏光 Raman における角度依存性は強い異方性を示しており、これによって結晶方位の同定が可能である。PVD 成長において層数減少とともに結晶の形は円形に近づくため形状から方位特定は困難だが、偏光 Raman を用いることで非破壊に結晶方位を同定しデバイスの設計に反映できると言える。

(2) フレキシブル素子の作製と圧抵抗効果の評価

マイカ基板は原子レベルで平坦な表面をもつことで PVD 成長において原料原子のマイグレーションを促進するだけでなく、マイカ自体が層状物質であり柔軟性に優れているという特徴をもつ(図 4(a))。SnS 圧電素子の実現に向けて、マイカ上に成長させた SnS を用いたフレキシブルデバイスを

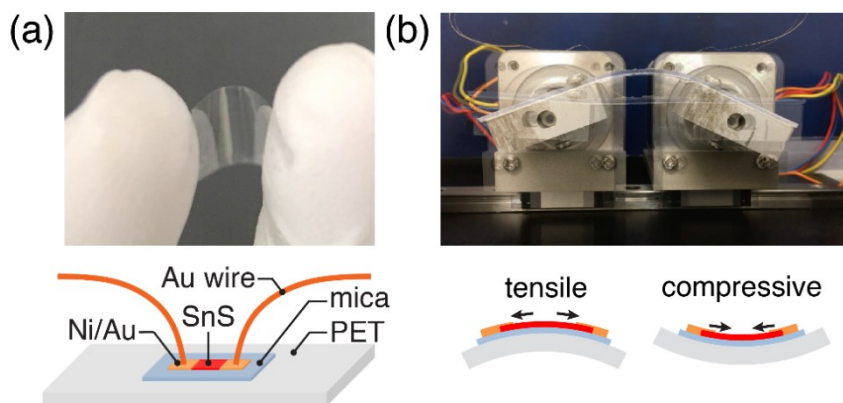


図 4 (a)マイカ基板上 SnS の光学顕微鏡写真。(b) 歪印加装置。

作製した。また、振動発電においてエネルギー密度が高く有望なエネルギー源である人体の運動や機械・構造物の振動の特徴は、周波数が低く(数 Hz~100 Hz)、変動することである。それゆえ低周波数領域において広帯域の感度をもつことが要求される。これを実験的に検証するため、0.1Hz~10 Hz 程度の範囲で動作するひずみ印加機構を図 4(b)のように構築した。本装置を用いて、SnS の電気特性におけるひずみ応答から圧抵抗効果を検証した。

図 5 に $\varepsilon = \pm 0.58\%$ の圧縮/引張ひずみを繰り返し印加したときのバルク SnS (~10 nm) の電特応答を示す ($V_D = 1$ V)。圧縮および引張に対して抵抗値の減少と増加がそれぞれ観察された。結晶方位に対する依存性を調べるために、2 組の S/D 電極をバルク SnS (~19 層) のアームチェアとジグザグ方向に取り付けた(図 6(a))。圧縮と引張に対して逆の抵抗変化が得られたことに加え、ジグザグ方向において比較的大きなひずみ応答が観察された。これらのひずみ・方位依存性は、ひずみに対するバンドギャップ変化の理論予測^[10]と一致した。図 6(b)に 2 層 SnS のひずみに対する I_D-V_D の変化を示す。バルクと同様に圧縮ひずみに対して抵抗の減少が確認された。SnS のひずみ応答性を他の材料と比較するために、次式に示す Gauge Factor ($GF = \Delta R/R_0\varepsilon$) を求めた。2 層 SnS では最大で $GF \sim 130$ が得られ、ひずみゲージ材料である金属よりものはるかに大きく、シリコンに匹敵する値^[1]であった(図 6(c))。光学・電気特性だけではなくこの大きな GF から SnS の高い結晶性が証明された。

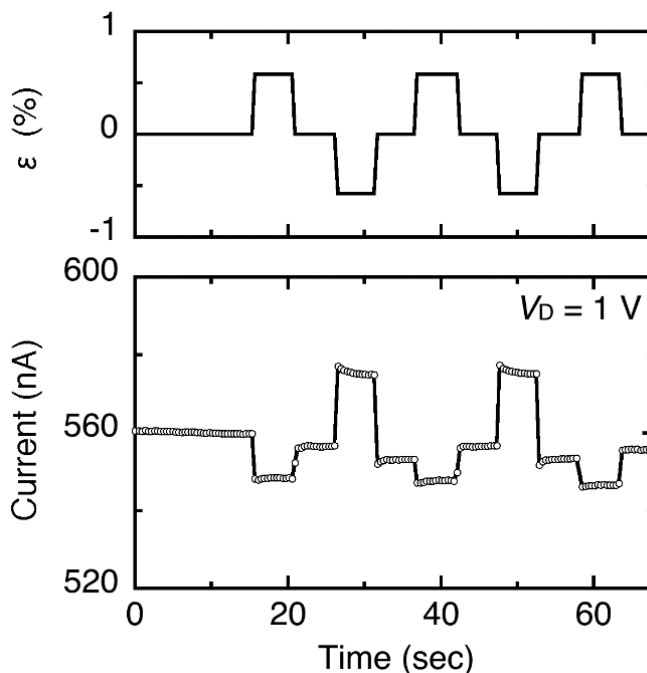


図 5 0.58%の歪を印加した~10層程度の SnS の圧抵抗効果。

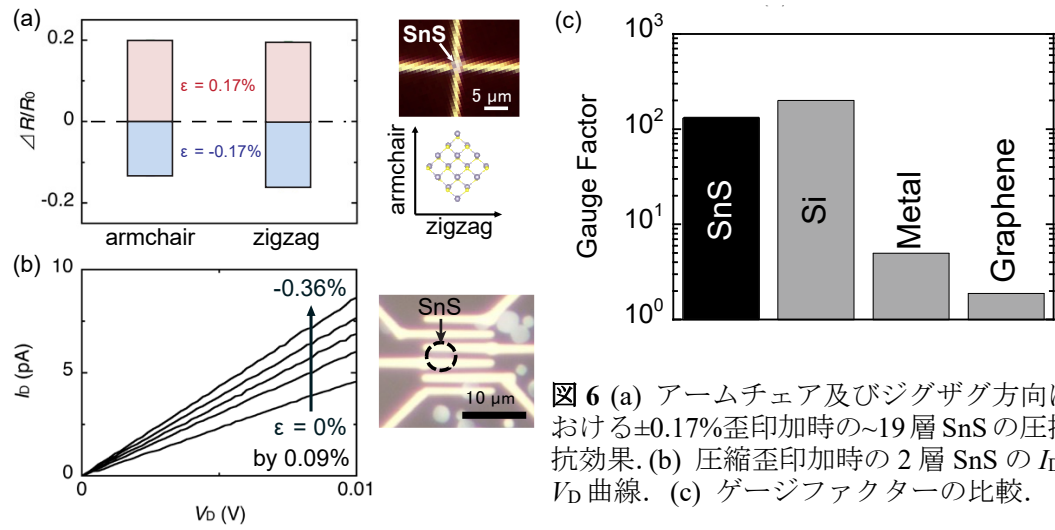


図 6 (a) アームチェア及びジグザグ方向における $\pm 0.17\%$ 歪印加時の ~ 19 層 SnS の圧抵抗効果. (b) 圧縮歪印加時の 2 層 SnS の I_D - V_D 曲線. (c) ゲージファクターの比較.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Li Weisheng, Zhou Jian, Cai Songhua, Yu Zhihao, Zhang Jialin, Fang Nan, Li Taotao, Wu Yun, Chen Tangsheng, Xie Xiaoyu, Ma Haibo, Yan Ke, Dai Ningxuan, Wu Xiangjin, Zhao Huijuan, Wang Zixuan, He Daowei, Pan Lijia, Shi Yi, Wang Peng, Chen Wei, Nagashio Kosuke, Duan Xiangfeng, Wang Xinran	4. 巻 2
2. 論文標題 Uniform and ultrathin high- gate dielectrics for two-dimensional electronic devices	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Nature Electronics	6. 最初と最後の頁 563 ~ 571
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41928-019-0334-y	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Fang Nan, Toyoda Satoshi, Taniguchi Takashi, Watanabe Kenji, Nagashio Kosuke	4. 巻 29
2. 論文標題 Full Energy Spectra of Interface State Densities for n and p type MoS ₂ Field Effect Transistors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Advanced Functional Materials	6. 最初と最後の頁 1904465 ~ 1904465
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/adfm.201904465	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nagamura Naoka, Fukidome Hirokazu, Nagashio Kosuke, Horiba Koji, Ide Takayuki, Funakubo Kazutoshi, Tashima Keiichiro, Toriumi Akira, Suemitsu Maki, Horn Karsten, Oshima Masaharu	4. 巻 152
2. 論文標題 Influence of interface dipole layers on the performance of graphene field effect transistors	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 680 ~ 687
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2019.06.038	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Asakura Eito, Suzuki Masaki, Karube Shutaro, Nitta Junsaku, Nagashio Kosuke, Kohda Makoto	4. 巻 12
2. 論文標題 Detection of both optical polarization and coherence transfers to excitonic valley states in CVD-grown monolayer MoS ₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 063005 ~ 063005
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/ab21a8	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Toyoda Satoshi, Uwanno Teerayut, Taniguchi Takashi, Watanabe Kenji, Nagashio Kosuke	4. 巻 12
2. 論文標題 Pinpoint pick-up and bubble-free assembly of 2D materials using PDMS/PMMA polymers with lens shapes	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Applied Physics Express	6. 最初と最後の頁 055008 ~ 055008
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.7567/1882-0786/ab176b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsuoka Ryota, Toyoda Ryojun, Shiotsuki Ryo, Fukui Naoya, Wada Keisuke, Maeda Hiroaki, Sakamoto Ryota, Sasaki Sono, Masunaga Hiroyasu, Nagashio Kosuke, Nishihara Hiroshi	4. 巻 11
2. 論文標題 Expansion of the Graphdiyne Family: A Triphenylene-Cored Analogue	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 2730 ~ 2733
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.8b00743	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 7件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 K. Nagashio,
2. 発表標題 "Understanding interface properties in 2D heterostructure FETs"
3. 学会等名 2019 Int. Workshop on Dielectric thin films for future electron devices -science and technology -, (Nov. 19, 2019, Tokyo Tech. Tokyo, Japan). (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nagashio,
2. 発表標題 "Full energy spectra of interface states density for n and p-type MoS2 field effect transistors",
3. 学会等名 Recent Progress in Graphene Research(RPGR), (October10, 2019, Kunibiki Messe, Matsue, Shimane, Japan). (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nagashio,
2. 発表標題 "2D heterostructure FETs",
3. 学会等名 PKU-UTokyo Nanocarbon summer camp, (Aug. 2, 2019, UTokyo, Tokyo). (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nagashio,
2. 発表標題 "2D layered semiconductors",
3. 学会等名 7th International symposium on organic and inorganic electronic materials and related nanotechnology, (June 19-22, 2019, Shinshu Univ. Nagano, Japan) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nagashio,
2. 発表標題 "How to understand interface properties in 2D heterostructure FETs",
3. 学会等名 2019 Symposia on VLSI Technology and Circuits, (June 19-14, 2019, RIHGA Royal Hotel, Kyoto, Japan) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長汐 晃輔,
2. 発表標題 "2次元層状トランジスタの界面の理解と制御",
3. 学会等名 2019年電子情報通信学会シリコン材料・デバイス研究会, (2019年10月7日, 機械振興会館 (東京)). (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長汐 晃輔,
2. 発表標題 "2次元層状SnSの圧電・強誘電特性",
3. 学会等名 第23回VBLシンポジウム, (2019年10月6日, 名古屋大学 (愛知)). (招待講演)
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 服部吉晃, 長汐晃輔,	4. 発行年 2019年
2. 出版社 NEW DIAMOND, 2019, 35	5. 総ページ数 5
3. 書名 " hBNの絶縁性破壊強さの異方性とその起源 "	

〔産業財産権〕

〔その他〕

東大マテリアル・長汐研究室 http://webpark1753.sakura.ne.jp/nagashio_lab/
--

6. 研究組織			
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)		備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------

その他の国・地域	National Chiao Tung University			
----------	--------------------------------	--	--	--