

イオントロニクスが拓く電子機能と 高輝度軟X線光源への期待

東京大学 大学院工学系研究科
理化学研究所 創発物性科学研究センター
岩佐義宏



イオントロニクス

—国内外のサイエンスの動向—

基礎科学へのフィードバック



新しいサイエンスの創成

エレクトロニクスとイオニクスの融合による新概念

「電子」を利用する技術

- ・高い集積性
- ・速い応答性
- ・光電変換

技術の融合

「イオン」を利用する技術

- ・低電圧動作
- ・高い応答性
- ・大容量の電荷蓄積



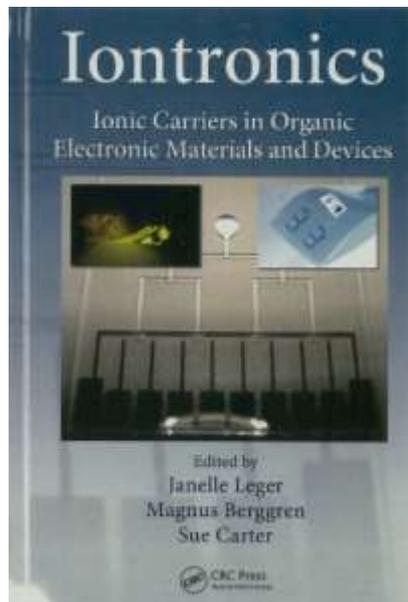
有機エレクトロニクス



2次電池とキャパシタ

イオン트로ニクスによる創発物性のデバイス展開

—国内外のサイエンスの動向—

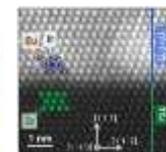
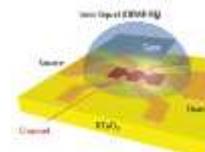
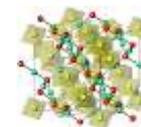
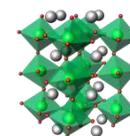


創発物性デバイス



強相関電子材料

- ・高温超伝導
- ・金属絶縁体転移
- ・超巨大磁気抵抗効果
- ・トポロジカル相転移
- ・ . . .



共役系高分子材料

- ・有機アクチュエーター
- ・発光電気化学セル
- ・電界効果トランジスタ
- ・イオンセンサー
- ・ . . .



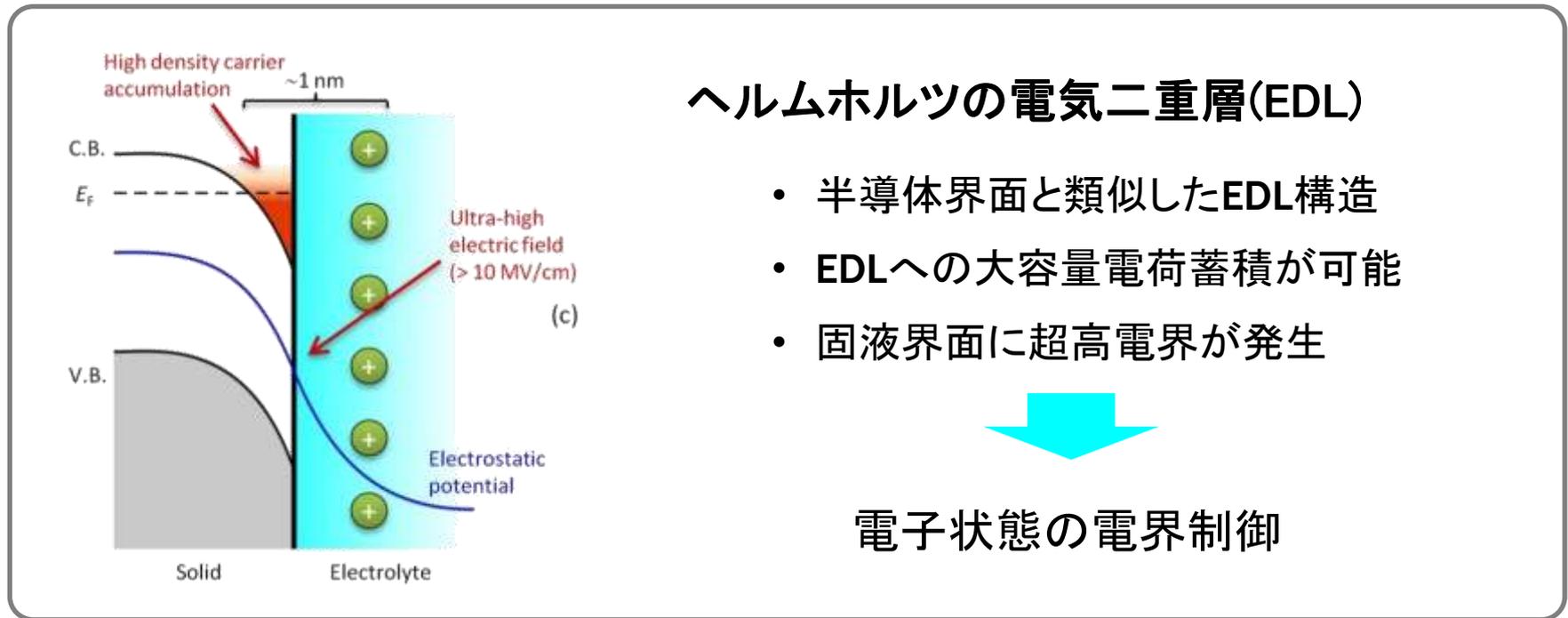
山形大学HPより

有機デバイス

東京大学HPより

ヘルムホルツの電気二重層が可能にする超高電界発生

—国内外のサイエンスの動向—

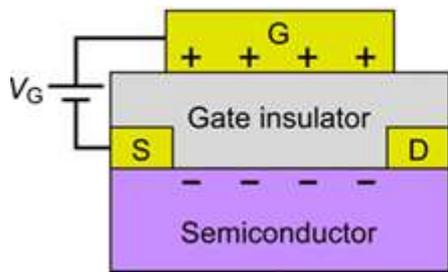


1. 超高電界印加による物性値の増強
2. 電気化学過程のその場観測により、通常では不可能な物質状態や物質機能を実現

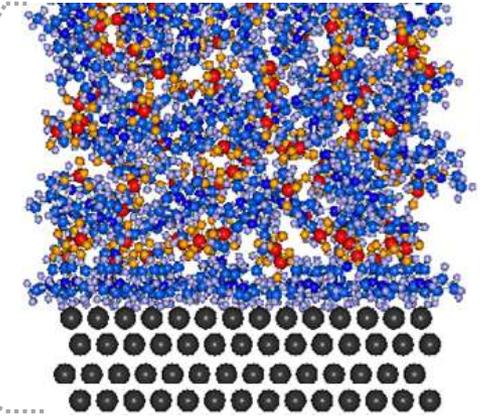
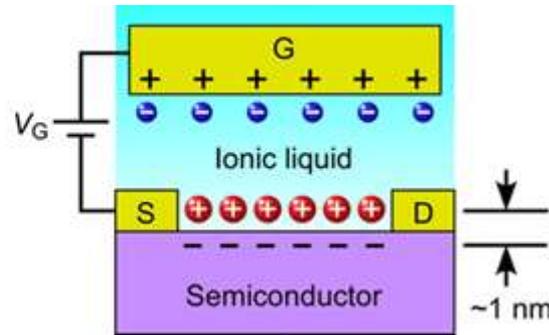
電気二重層トランジスタによる高濃度キャリア注入

—国内外のサイエンスの動向—

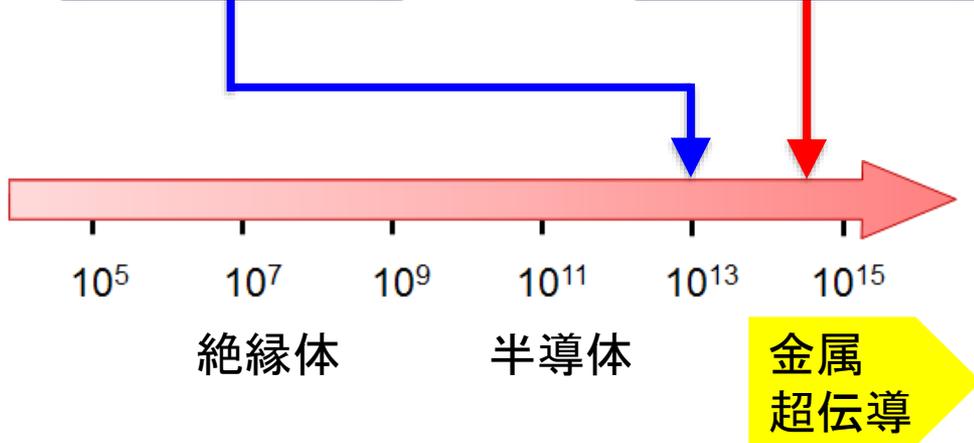
電荷効果トランジスタ (FET)



電気二重層トランジスタ (EDLT)



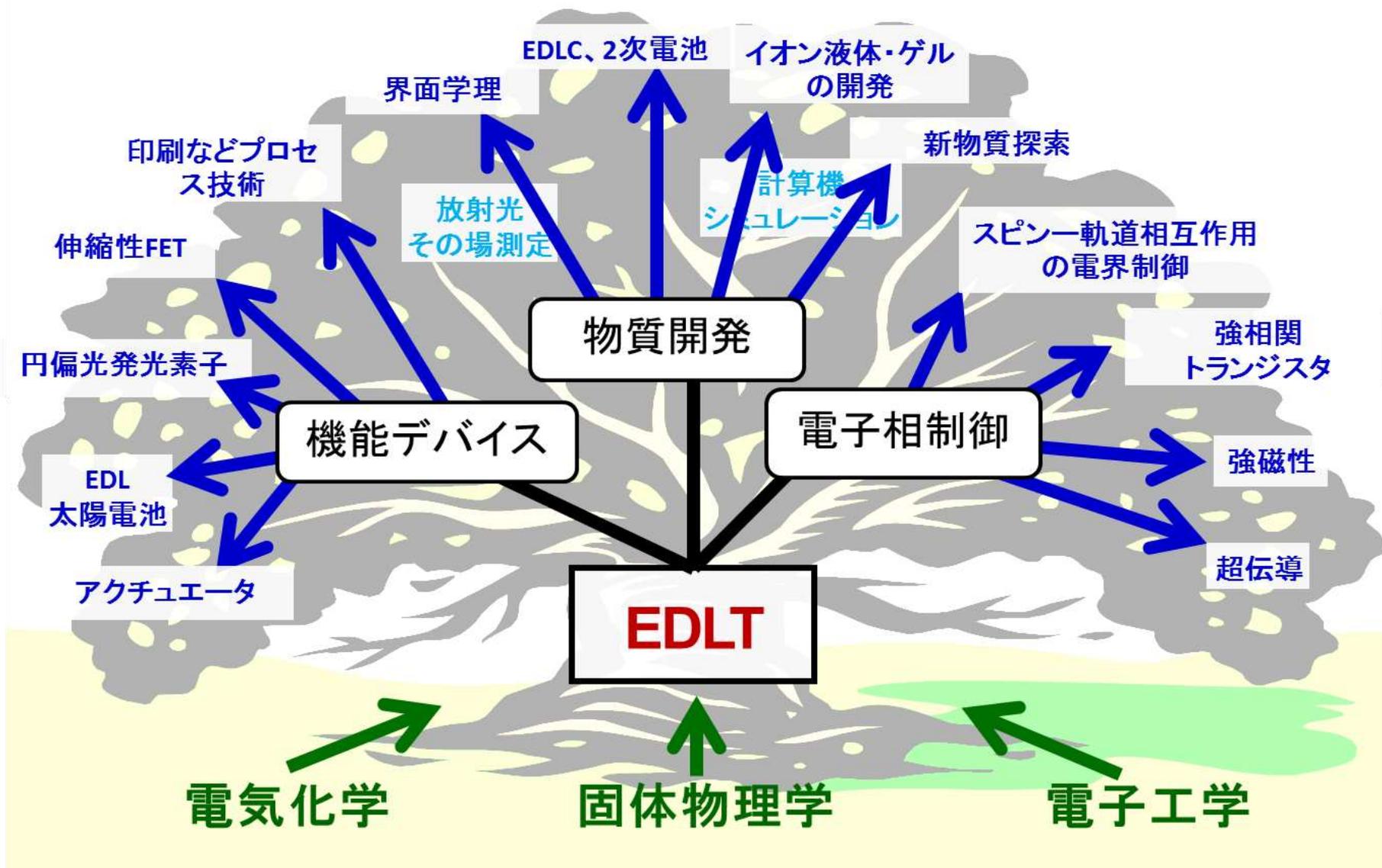
イオン液体のナノスケール構造が
新奇的な電子機能発現を実現



イオントロニクスを展開

—国内外のサイエンスの動向—

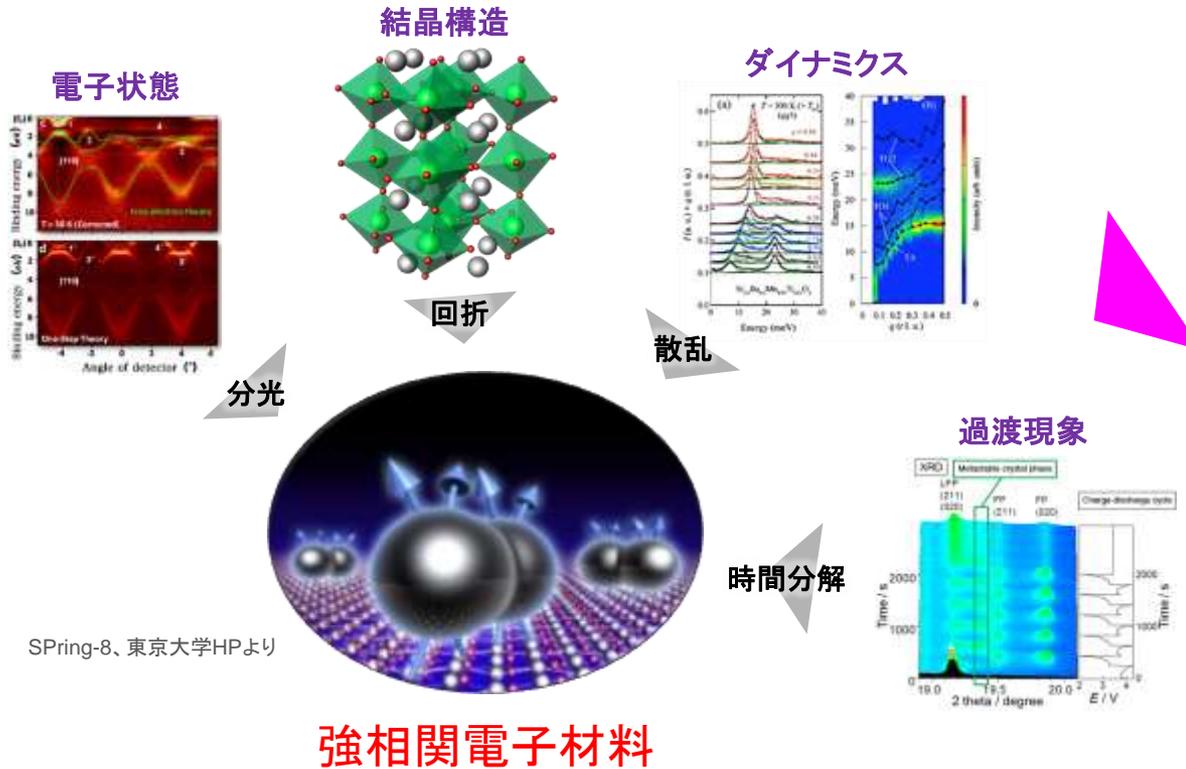
特別推進研究「イオントロニクス学理の構築」(2013-2017)



強相関電子材料研究における放射光利用の現状

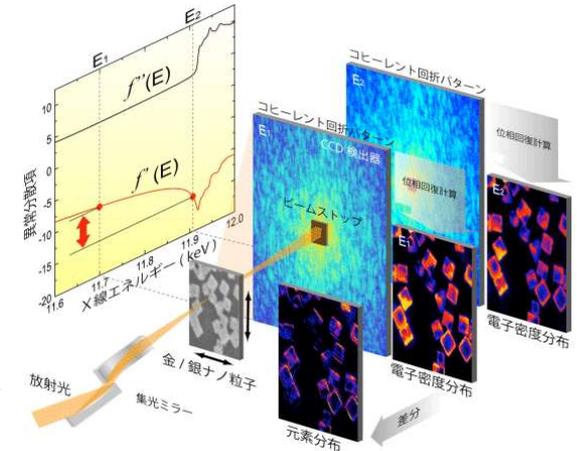
—国内外のサイエンスの動向—

高輝度硬X線光源を利用した強相関電子材料研究



SPring-8、東京大学HPより

非周期構造、電子状態



コヒーレントX線散乱

放射光実験により

- 強相関電子の特異な振る舞い
- 電子相を決める構造パラメータ
- 電子相を特徴づける秩序パラメータなどを明らかにすることができる。

強相関電子系の理解に不可欠

重元素を対象とした多数の研究手法を利用可能

イオンロニクスによりねつ造データを現実に実現

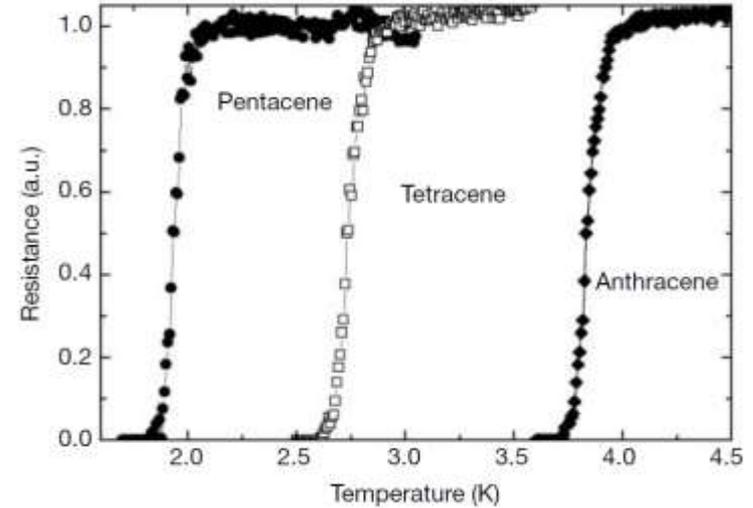
ねつ造データの一つである、電界誘起超伝導は、EDLTの超強電界と高密度キャリア蓄積を利用して実際に実現された。

【川崎・岩佐(ともに当時東北大金研)の共同研究】

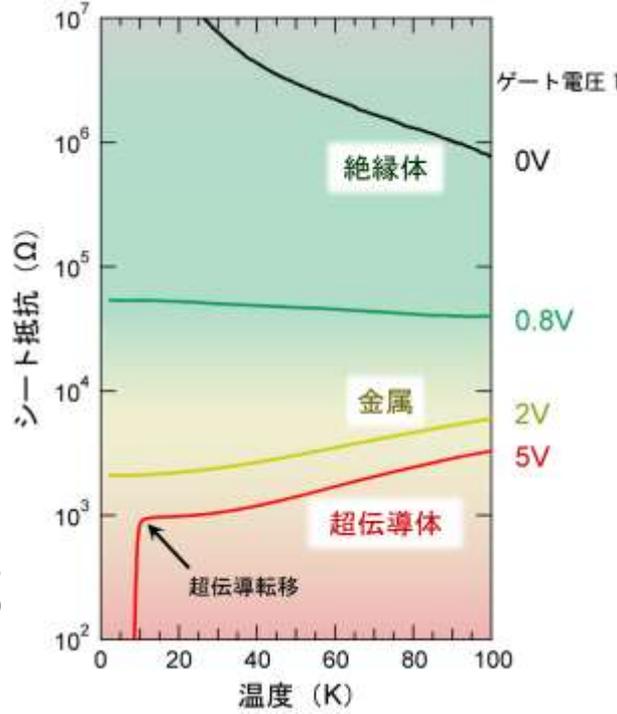


Jan Hendrik Schön

虚

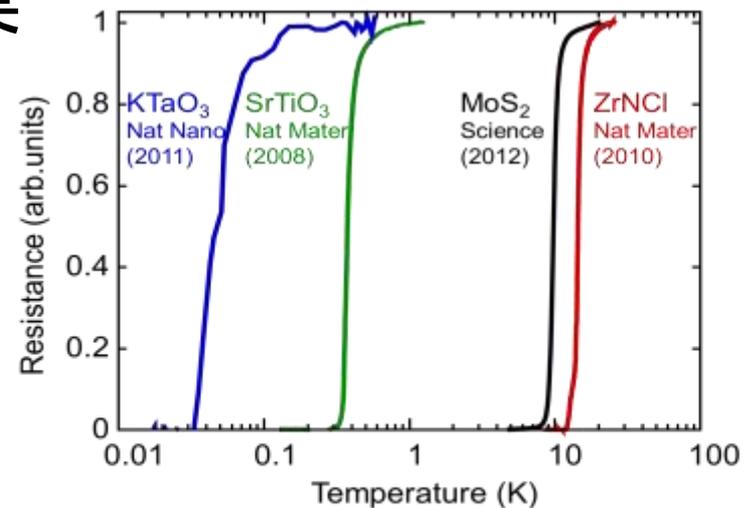


J. H. Schon et al., *Nature* (2000), retracted



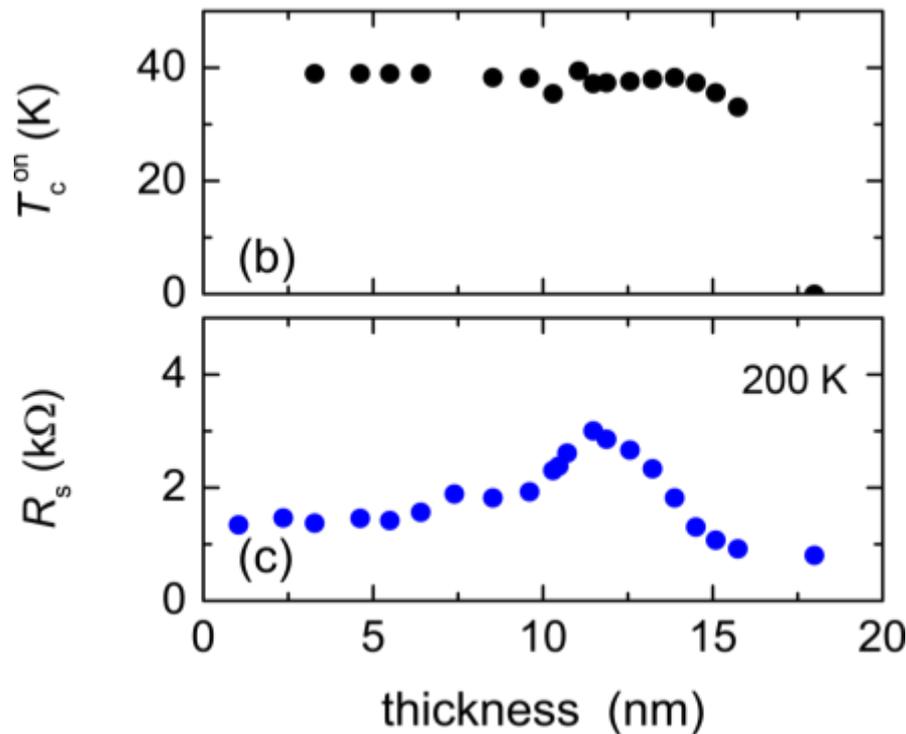
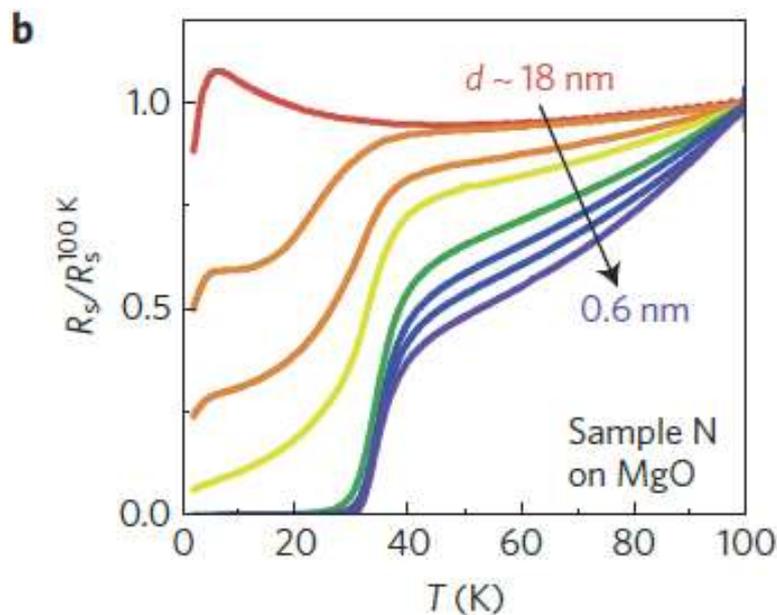
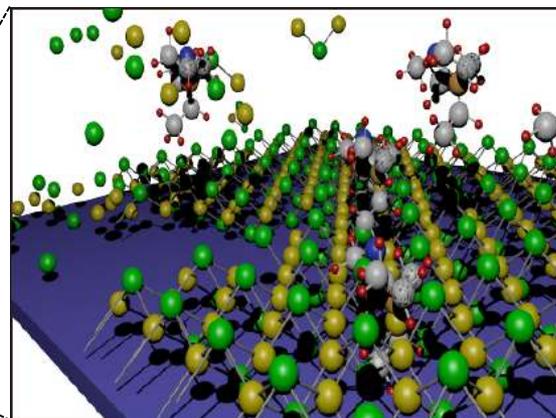
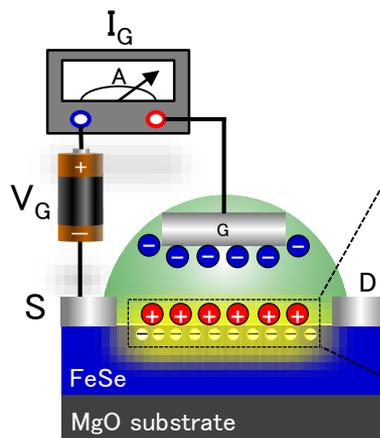
J. T. Ye et al. *Science* 338, 1193 (2012)

実



電気化学エッチングにより超伝導転移温度を劇的に向上

FeSe:EDLTによる極薄膜化(東北大塚崎グループ) J. Shiogai *et al. Nature Physics* 12, 42 (2016).



VO₂強相関トランジスタと動作機構の解明

(理研 岩佐チーム) M. Nakano et al. *Nature* 487, 459 (2012).

VO₂-EDLTの特徴

- 1 Vで相転移を誘起
- 電気抵抗や光透過率が大きく変化
- すべて室温で動作

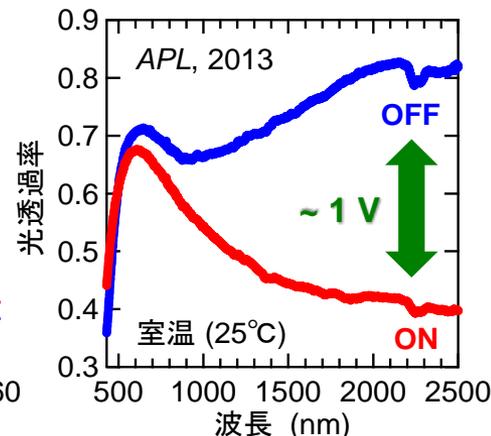
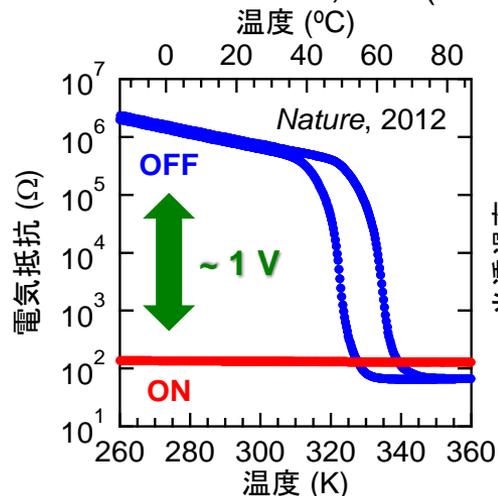
次世代デバイスとして期待
(メモリスタ、スマートウィンドウ、...)



‘電子の結晶’

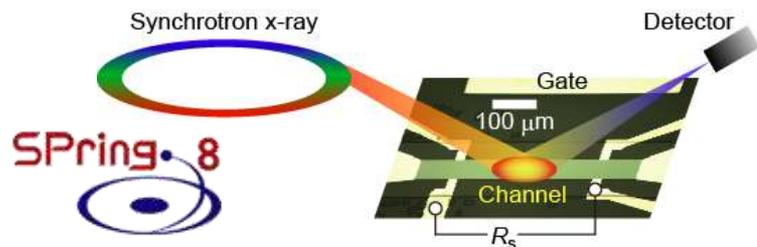


‘電子の液体’



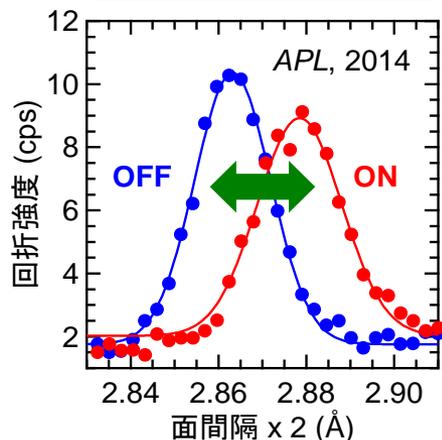
VO₂-EDLTの動作機構の解明

- ナノビームを用いたin-situ X線回折・吸収測定を実施
- 電圧印加により結晶格子は大きく変形することを確認
- 電圧印加により価数は変化しないことを確認



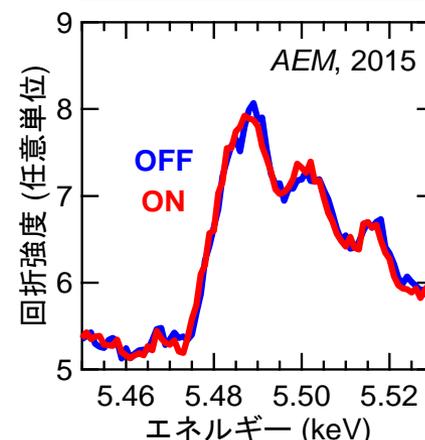
専用のシステムをSPring-8に構築
(X線回折: BL19LXU, X線吸収: BL39XU)
VO₂固体のその場観察に成功!

In-situ X線回折



面間隔の増大

In-situ X線吸収

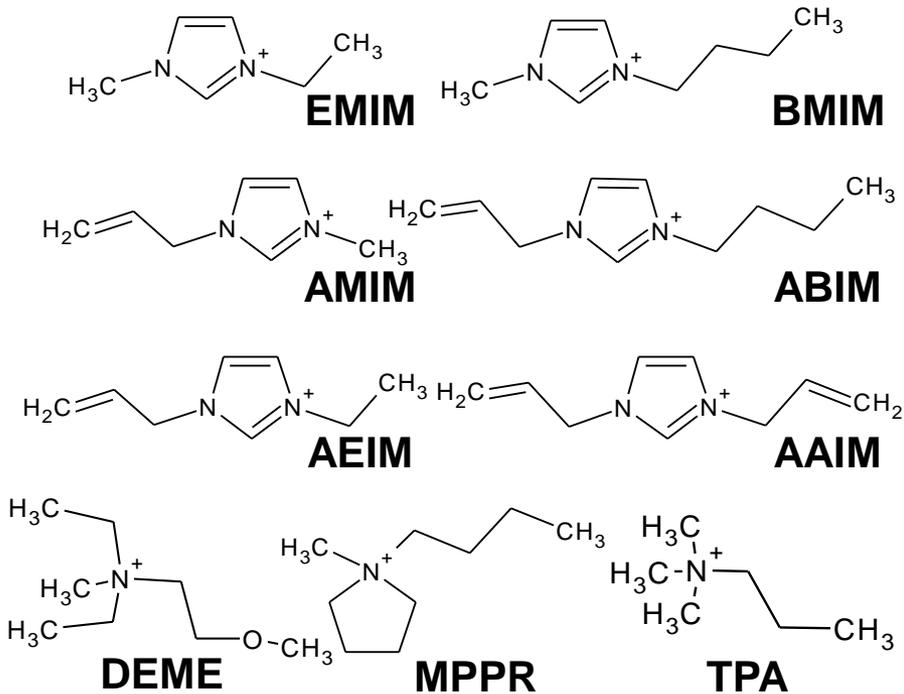


高温金属相に類似

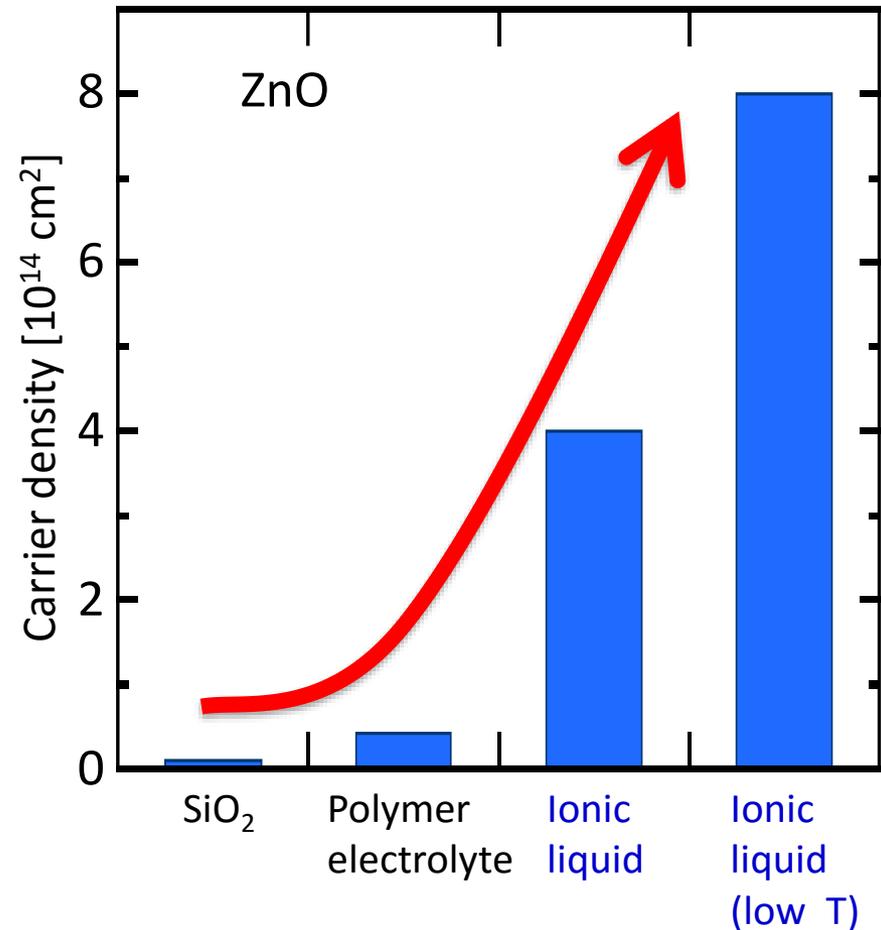
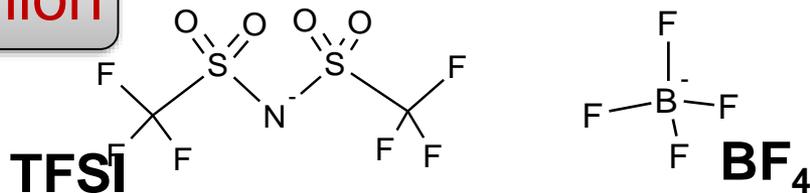
イオン液体をゲート絶縁体として利用

Cation

H. T. Yuan *et al.*, *Adv. Funct. Mater.* 19, 1046 (2009)



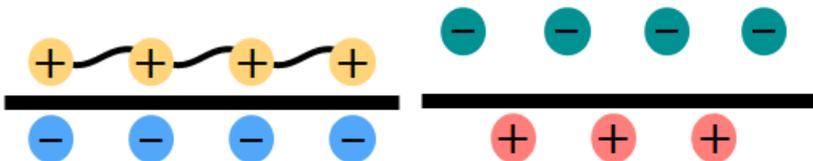
Anion



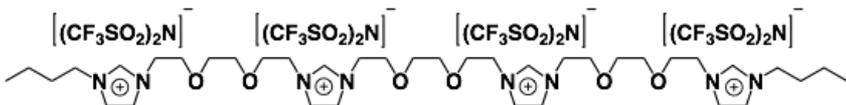
高い電気二重層キャパシタンスを有するイオン液体の開発

多価イオンカチオンによるキャパシタンスの増大

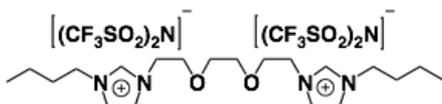
東大・理研 相田グループとの共同研究



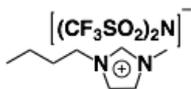
IL4TFSI



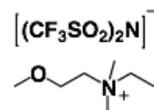
IL2TFSI



BMITFSI



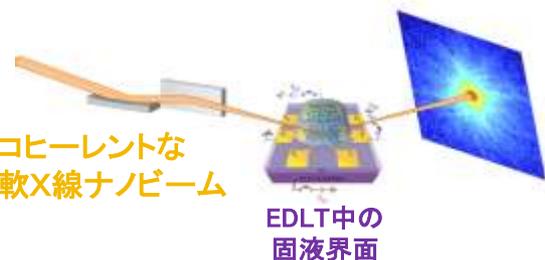
DEMETFSI



イオントロニクスの鍵

デバイスイオン液体の

ナノスケール構造とダイナミクス



表面コヒーレントX線散乱による

1. 軽元素の界面構造ダイナミクスの解明
2. 非周期イオン液体構造の可視化

X線散乱と同時測定の蛍光XAFSによる

1. 電気化学ダイナミクスの可視化

高輝度軟X線光源により実現

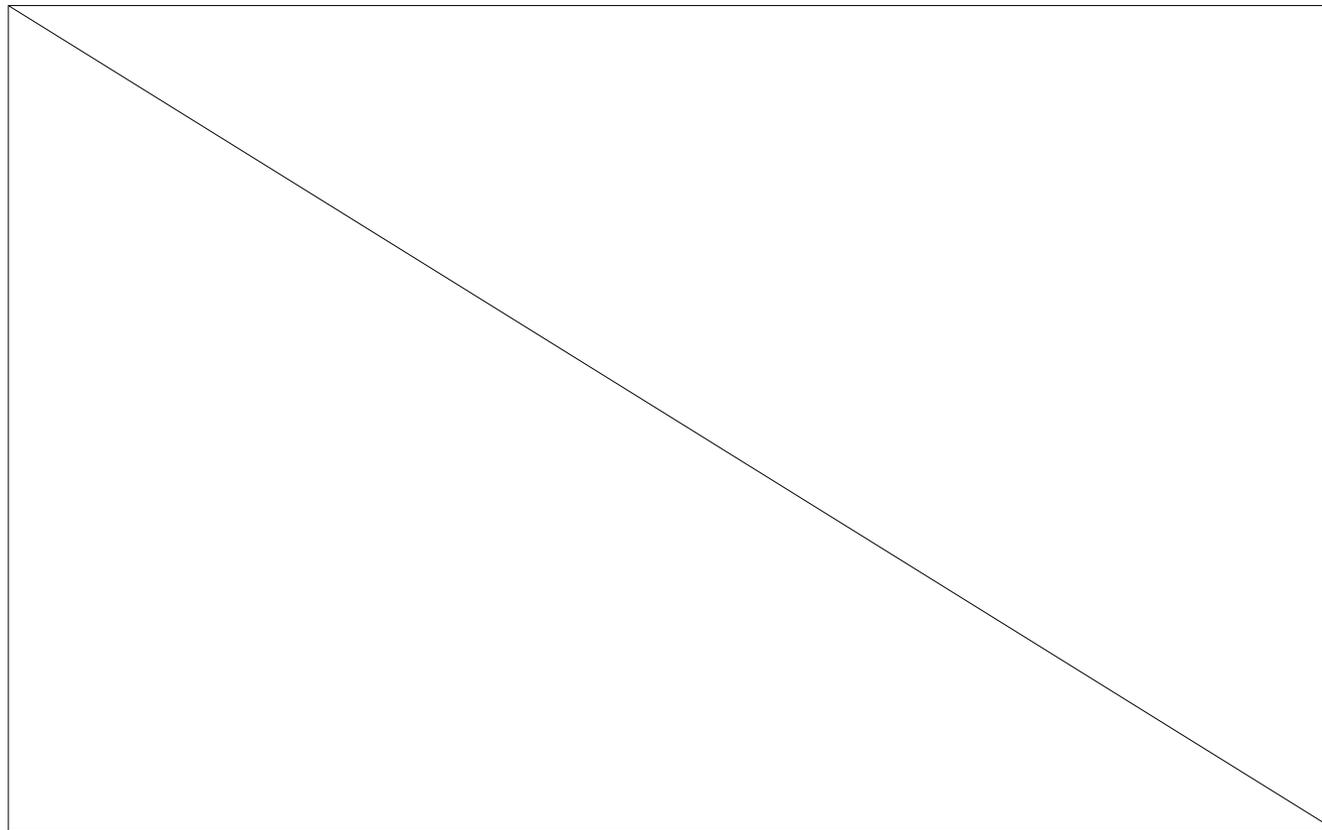


固体とイオン液体の相互作用を解明



高性能イオン液体の開発

FeSeの熱電パワーファクターを劇的に向上



← 従来材料の
最大値

Figure of merit

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}$$

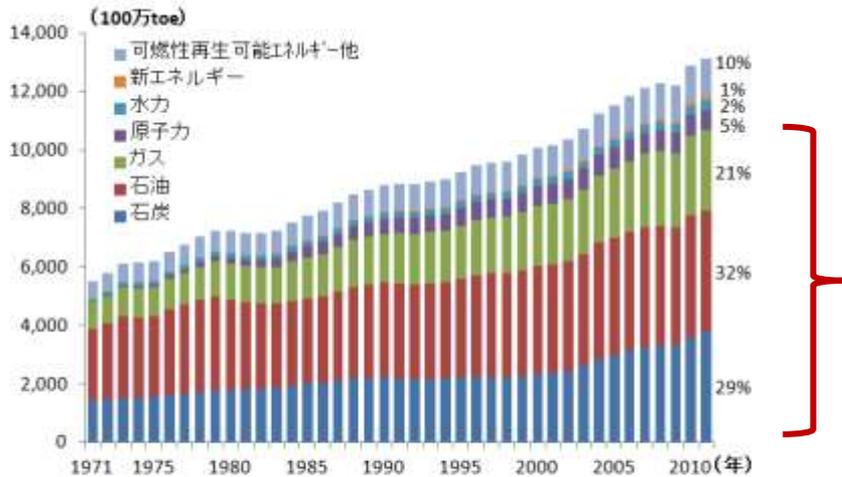
Seebeck coefficient
Electrical conductivity
Thermal conductivity

Power Factor

$$PF = S^2 \sigma$$

革新的熱電変換技術に対する社会的期待

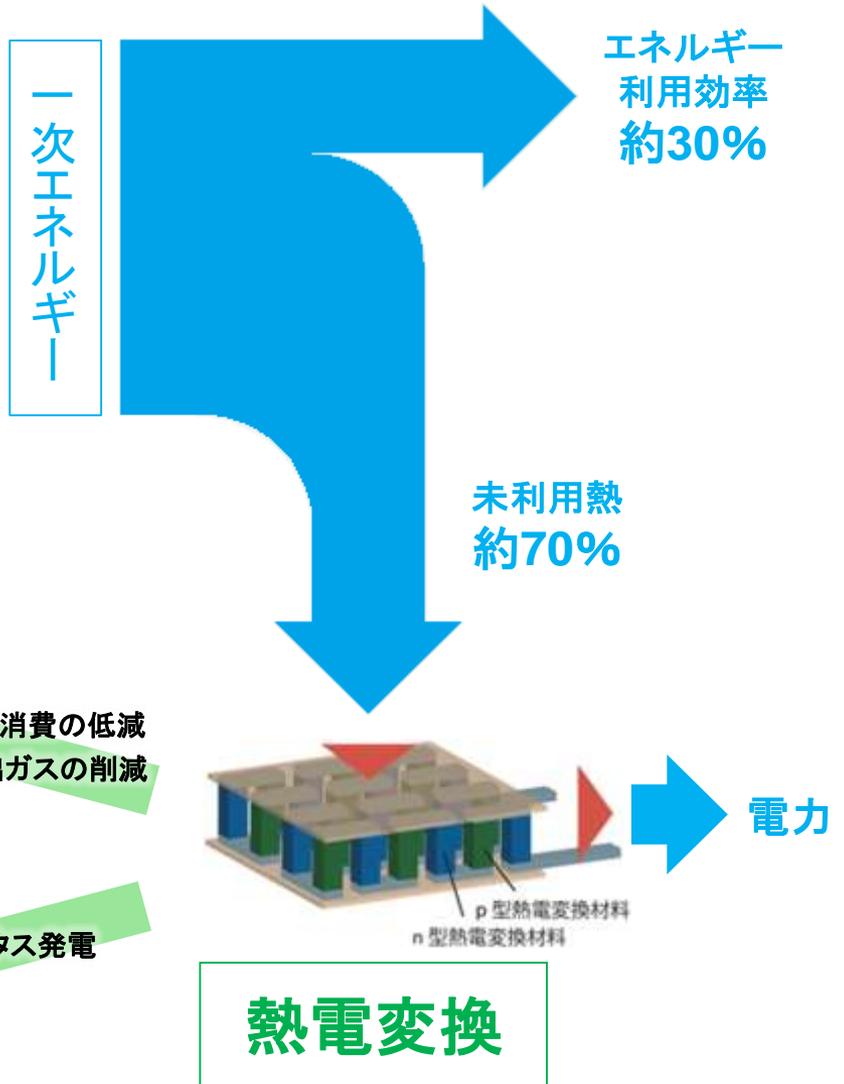
【第221-1-2】世界のエネルギー消費量の推移(エネルギー源別、一次エネルギー)



(注1) toeはtonne of oil equivalentの略であり原油換算トンを示す。
 (注2) 「可燃性再生可能エネルギー他」は、主にバイオマス燃料。
 出典: IEA「Energy Balance 2013」を基に作成

資源エネルギー庁HPより

化石燃料
約80%



低炭素社会の実現

エネルギー消費の低減
温暖化排出ガスの削減

Society 5.0(超スマート社会)への貢献

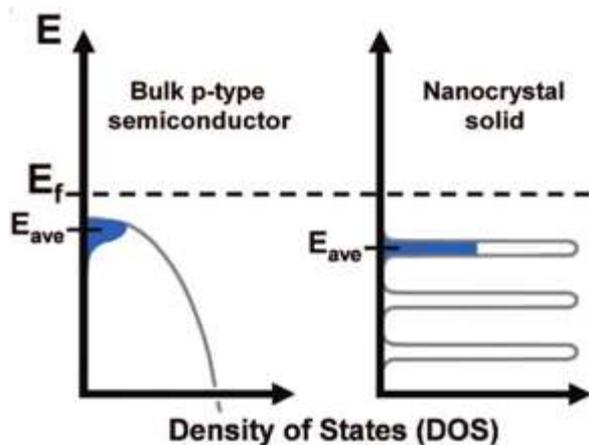
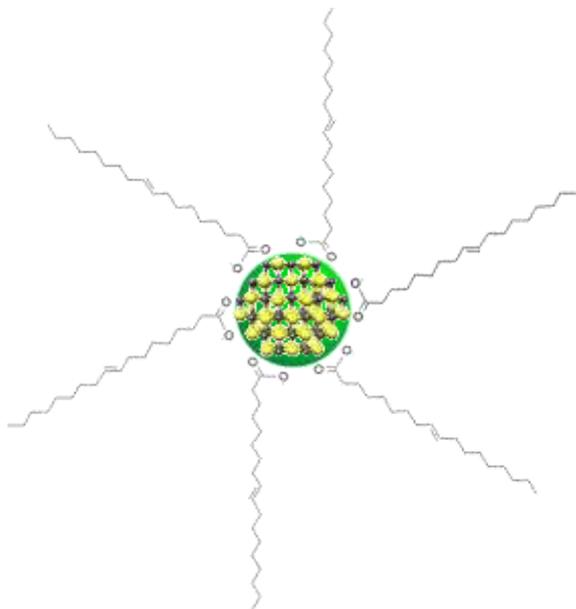


ユビキタス発電

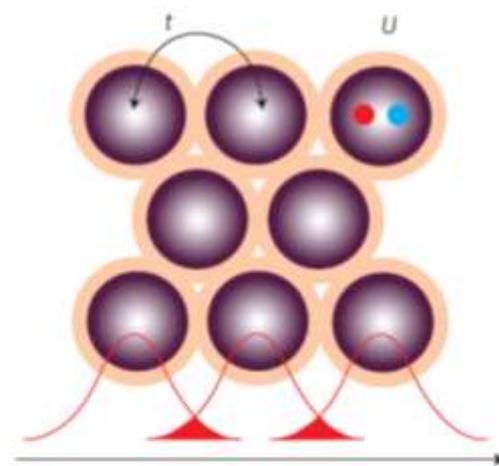
熱電変換

コロイド量子ドット(CQD)格子による熱電変換

コロイド量子ドット

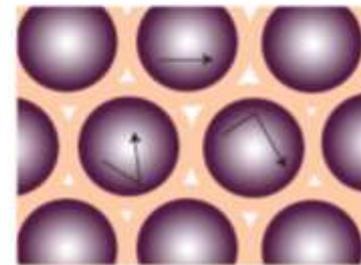


Dresselhaus & Hicks,
PRB 2003



Possibility to enhance
conductivity (σ)

$$ZT = \frac{S^2 \sigma T}{\kappa}$$

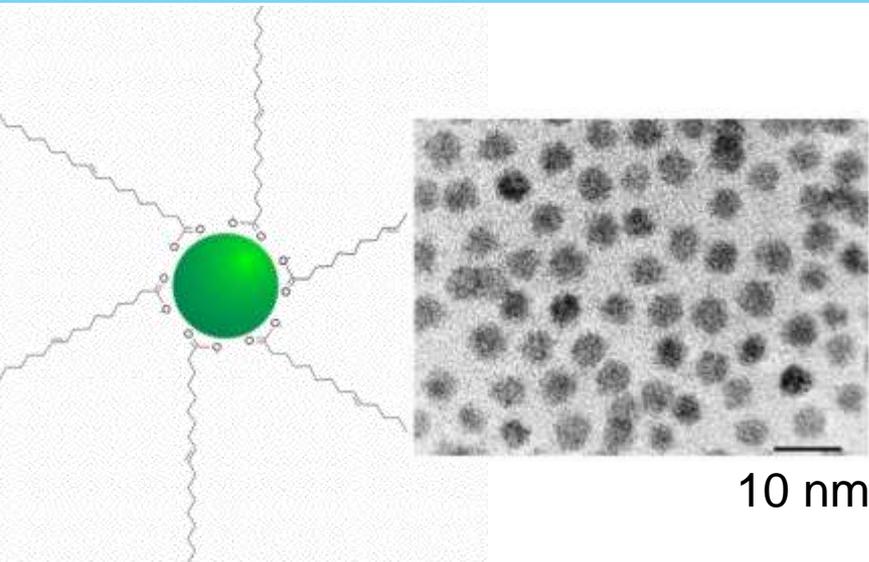


Low thermal conductivity (κ)

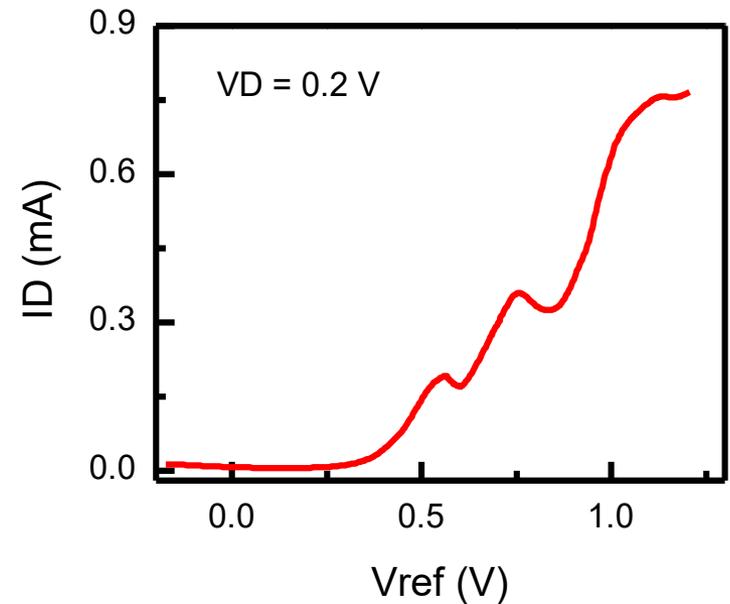
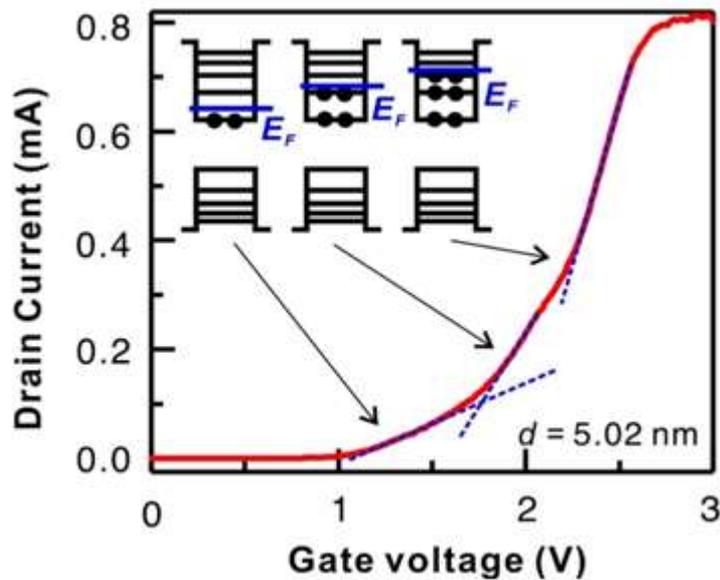
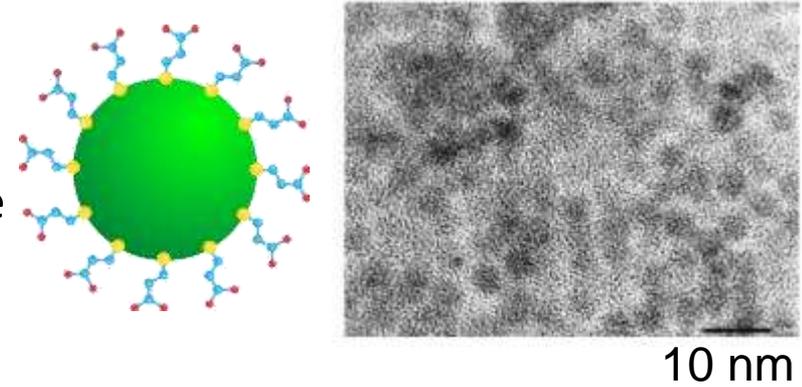


半導体材料と配位子の組み合わせにより
多種多様な材料への展開が可能

配位子置換によるCQD格子の電気伝導上昇



Ligand exchange



超安定・高輝度・コヒーレント軟X線ナノビーム計測

重元素を含むハイブリッドシステム中で
機能の鍵となる軽元素構成体の
非周期構造・電子状態ダイナミクスを可視化

現行施設では軽元素材料の
構造・化学状態ダイナミクス
は計測不能



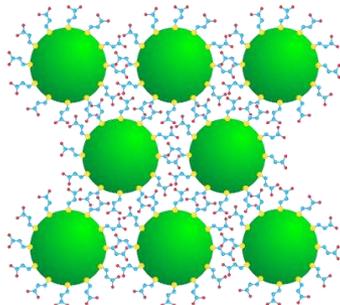
高輝度軟X線光源

無機有機ハイブリッドシステムの例

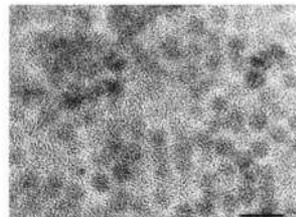
- EDLT中固液界面におけるイオン液体のナノスケール構造 → 高性能イオン液体開発研究への展開
- CQDアレイの輸送特性を支配するリガンド構造と状態 → 高性能CQD熱電材料開発研究への展開

巨大熱電性能の鍵

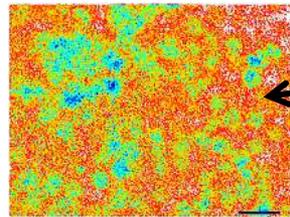
CQDの配列
CQD間の結合



非周期系の電子密度マップ



リガンドの化学状態マップ

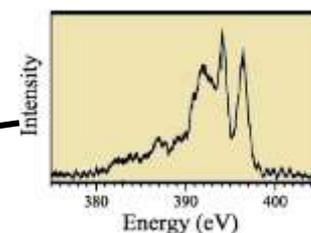


表面コヒーレントX線散乱による

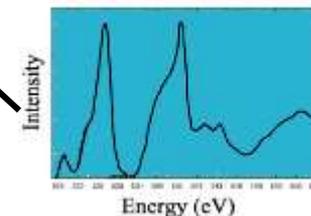
1. リガンド置換ダイナミクスの解明
2. 非周期リガンド構造の可視化

X線散乱と同時測定 of 蛍光XAFSによる

1. CQD間の結合状態を分光イメージング



軽元素
M吸収端



3d遷移元素
L吸収端

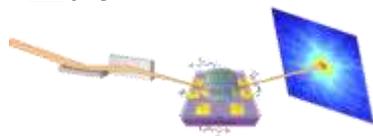
強相関電子材料研究を支援する必須要件

コヒーレンス及び輝度が高い軟X線

コヒーレントX線散乱法の軽元素への適用

- 高い安定性
- 高い空間分解能
- 高いエネルギー分解能
- 高い空間コヒーレンス

→ 新光源



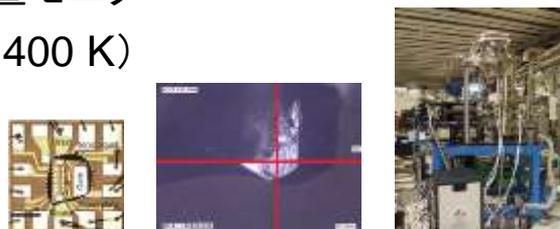
コヒーレント軟X線散乱法の基盤技術化

- 反射配置でのptychography測定の実現
- 色収差のない光学系
- 高ダイナミックレンジな検出器
- 測定データのハンドリング技術
- 高速なデータ解析技術



試料環境の整備

- 試料調整設備 (スピンドーター等)
- 試料評価設備 (半導体パラメーターアナライザ等)
- デバイス動作に必要な配線の導入機構
- 放射光照射位置モニター
- 温度 (4.2 K ~ 400 K)



研究・技術サポート

- 試料アクセサリーの開発支援
- ユーザーフレンドリーな測定プログラム
- 洗練された解析プログラムの整備
- 解析用高速計算機環境の提供

