

6大学研究所連携  
国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出  
プロジェクト

令和4年度報告

東京工業大学 科学技術創成研究院  
フロンティア材料研究所



## 移ろう世に変わらぬこと

東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所 所長 原 亨和



「世の中は 何か常なる 飛鳥川 昨日の淵ぞ 今日には瀬になる」(古今和歌集・読み人知らず)は移ろう世の無常を現した歌として知られています。もう一首「桜花 とく散りぬとも おもほへず 人の心ぞ 風も吹きあへず」(古今和歌集・紀貫之)は人の心の移ろいやすさを嘆く歌です。かの小野小町も「色見えで うつろふものは 世の中の人心の 花にぞありける」(古今和歌集)の歌を今日に残しています。もっとも、彼女の場合は恋心を嘆いているのですが。現在、国立大学法人を巡る環境はめまぐるしく変化しており、運営と教員のありかた、教員の教育と研究の比重を含めた多くのことに議論が重ねられています。そして、遠くない未来に新たな枠組みが示され、大きな変革を生み出すでしょう。このような動きをより良いあり方への躍進と捉えるか、移ろう世の無常と捉えるかは別として、生きて躍動する世界だからこそ、移ろうことができるともいえるでしょう。死んだ世界では移ろうこともできませんから。

この移ろう世で、人が共同すれば人数より大きな力を発揮できるということは変わることのないもののひとつといえましょう。令和3年度から始まった「国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト」は名古屋大学未来材料・システム研究所、東北大学金属材料研究所、東京工業大学フロンティア材料研究所、大阪大学接合科学研究所、東京医科歯科大学学生体材料工学研究所、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構の6研究所間で実施される新しいタイプの研究プロジェクトです。これらの研究所間のコミュニティーとその研究成果を礎に創出した新概念「インヴァースイノベーション」に基づく共同研究によって、新しい社会を支える材料の提案と実用化を図ると共に、コミュニティーを基盤に国際交流・産学連携・高度人材育成を推進し、我が国の産業界の要請に応えることが本プロジェクトの目的です。そして、このプロジェクトの根底には移ろう世でも変わることのない「コミュニティー：人と人との共同」にあります。

このように本プロジェクトは「人と人との共同」という不変を機軸に新たな試みを多数導入する共同研究計画となっています。皆様もこのヘキサグラムが描く、新しいタイプのプロジェクトをご堪能いただければ幸いです。

# 国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出 プロジェクト 研究組織

(令和5年2月1日現在)

## 拠点組織

東京工業大学	フロンティア材料研究所
東北大学	金属材料研究所
大阪大学	接合科学研究所
名古屋大学	未来材料・システム研究所
早稲田大学	ナノ・ライフ創新研究機構
東京医科歯科大学	生体材料工学研究所

## 東工大グループ組織

フロンティア材料研究所所長：	原 亨和		
プロジェクトリーダー：	真島 豊	フロンティア材料研究所	教授
プロジェクトサブリーダー：	川路 均	フロンティア材料研究所	教授

### ・バイオ・医療機器材料分野

稲邑朋也	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
曾根正人	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
細田秀樹	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
松下伸広	(兼務)	物質理工学院	教授
生駒俊之	(兼務)	物質理工学院	教授
田原正樹	(兼務)	フロンティア材料研究所	准教授
Tso Fu Mark Chang	(兼務)	フロンティア材料研究所	准教授
海瀬 晃	(兼務)	未来産業技術研究所	助教
邱 琬婷	(兼務)	フロンティア材料研究所	助教

### ・環境・エネルギー材料分野

東 正樹	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
大場史康	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
神谷利夫	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
川路 均	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
原 亨和	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
平松秀典	(兼務)	フロンティア材料研究所	教授
片瀬貴義	(兼務)	フロンティア材料研究所	准教授
鎌田慶吾	(兼務)	フロンティア材料研究所	准教授
中村一隆	(兼務)	フロンティア材料研究所	准教授
山本隆文	(兼務)	フロンティア材料研究所	准教授
井手啓介	(兼務)	フロンティア材料研究所	助教
気谷 卓	(兼務)	フロンティア材料研究所	助教
喜多祐介	(兼務)	フロンティア材料研究所	助教
重松 圭	(兼務)	フロンティア材料研究所	助教

高橋 亮 (兼務) フロンティア材料研究所 助教  
半沢幸太 (兼務) フロンティア材料研究所 助教  
安井伸太郎 (兼務) フロンティア材料研究所 助教

・情報通信材料分野

真島 豊 (兼務) フロンティア材料研究所 教授  
伊澤誠一郎 フロンティア材料研究所 准教授  
笹川崇男 (兼務) フロンティア材料研究所 准教授  
新田亮介 (兼務) フロンティア材料研究所 助教

## 東工大グループ共同研究者

・バイオ・医療機器材料分野

<教職員>

久保田雄太

<学生>

Kang Wei G00

・環境・エネルギー材料分野

<教職員>

細野秀雄, 安原颯

<学生>

松本惇平, 七澤太梧, 高木一旗, 今野佑磨,  
小畑優樹, 橋本賢太, 伊藤拓真, 我毛智哉,

・情報通信材料分野

<学生>

遠山諒, 小林賢, 大島佑一



## 目次

はじめに	i
移ろう世に変わらぬこと	
原 亨和（東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所 所長）	
国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト 研究組織	ii
報告	
＜東工大が主たる研究、共同研究成果＞	
バイオ・医療機器材料分野	
生体用 Au-Cu-Al 形状記憶合金の相変化による機械的性質の向上	2
東京工業大学 未来産業技術研究所 兼	
東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	海瀬晃
東京工業大学 フロンティア材料研究所（兼 未来産業技術研究所）	Kang Wei GOO, 邱琬婷,
	Tso Fu Mark Chang, 田原正樹,
	曾根正人, 稲邑朋也, 細田秀樹
東北大学 大学院歯学研究科	金高弘恭
東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	塙隆夫
インプラント用Ti基金属ガラス表面のマテリアルデザイン	4
ー生体活性ナノメッシュ表面における抗菌性の発現ー	
東京工業大学 物質理工学院材料系	久保田雄太
東京工業大学 物質理工学院材料系(兼 フロンティア材料研究所)	生駒俊之, 松下伸広
東北大学 金属材料研究所	和田武, 加藤秀実
大阪大学 接合科学研究所	塚本雅裕
東京医科歯科大学 生体材料研究所	塙隆夫
環境・エネルギー材料分野	
水素置換型 SmFeAsO エピタキシャル薄膜の電子輸送特性	6
東京工業大学 フロンティア材料研究所	平松秀典, 半沢幸太, 松本惇平,
	細野秀雄
物質・材料研究機構	飯村壮史
東京大学	小濱芳允

特異な電子・フォノン状態を利用した革新的電子・熱機能性材料の開拓 東京工業大学 フロンティア材料研究所 名古屋大学 大学院工学研究科	片瀬貴義, 井手啓介, 半沢幸太, 平松秀典, 神谷利夫 黒澤昌志	8
ペロブスカイト型窒化物 $\text{LaWN}_3$ のヘテロエピタキシャル成長と電子輸送特性 東京工業大学 フロンティア材料研究所	半沢幸太, 平松秀典	10
希土類添加アモルファス酸化物半導体を用いた発光ダイオードの低温作製 東京工業大学 フロンティア材料研究所	井手啓介, 片瀬貴義, 平松秀典, 細野秀雄, 神谷利夫	12
$\text{BaTiO}_3$ 担持リチウムイオン薄膜電池の固体電解質界面 (SEI) 形成に対する電解液依存性 東京工業大学 フロンティア材料研究所 東京工業大学 物質理工学院 岡山大学 大学院自然科学研究科 東北大学 大学院工学研究科	安井伸太郎, 七澤太梧 安原颯 寺西貴志 鈴木貫太, 神永健一	14
電子フォノン結合系における量子状態の新規評価方法の開発 東京工業大学 フロンティア材料研究所	中村一隆, 高木一旗, 今野佑磨	16
前駆体結晶化法によるポーラス OMS-1 ナノ粒子の合成と酸化触媒作用 東京工業大学 フロンティア材料研究所	鎌田慶吾, 幸谷真芸, 林愛理, 原亨和	18
非貴金属ヒドリド種形成を鍵とした触媒的変換反応の開発 東京工業大学 フロンティア材料研究所	喜多祐介	20
層状バナジウム酸化物 $\text{LiVO}_2$ の相転移にともなう特異な熱伝導率変化 東京工業大学 フロンティア材料研究所	気谷卓, 小畑優樹, 橋本賢太, 川路均	22
Water printingによる強誘電性・強磁性を併せ持つ $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 薄膜の 面外分極反転とドメイン制御 東京工業大学 フロンティア材料研究所	重松圭, 伊藤拓真, 東正樹	24
計算科学に立脚した新規無機材料の設計・探索 東京工業大学 フロンティア材料研究所	大場史康, 我毛智哉	26
機械学習を用いた半導体・誘電体材料探索手法の開発 東京工業大学 フロンティア材料研究所	高橋亮, 大場史康	28



## 情報通信材料分野

- ナノ構造誘起法による強磁性ナノワイヤ 30  
—高保磁力単結晶規則化ナノワイヤの新しい作製手法—  
東京工業大学 フロンティア材料研究所 真島豊, 遠山諒, 新田亮介
- トポロジカル量子コンピュータの実現に向けた材料・素子の開発 32  
東京工業大学 フロンティア材料研究所 笹川崇男, 小林賢, 大島佑一  
名古屋大学 大学院工学研究科 矢野力三, 片山尚行  
早稲田大学 ナノ理工研究機構 川原田洋

## <他の研究機関が主たる研究成果>

### バイオ・医療機器材料分野

- 抗菌・ウイルス不活化作用を有する銅の高速コーティングと機能性表面の創成 36  
大阪大学 接合科学研究所 塚本雅裕, 佐藤雄二  
東京医科歯科大学 生体材料研究所 塙隆夫, 陳鵬  
東京工業大学 物質理工学院材料系(兼 フロンティア材料研究所) 松下伸広

### 環境・エネルギー材料分野

- 熱分解誘起相分離を用いた機能性セラミックス粒子の創成 38  
名古屋大学 未来材料・システム研究所 長谷川丈二, 竹野智喜, 中西和樹  
東京工業大学 フロンティア材料研究所 山本隆文
- 基板上に分散した CeO<sub>2</sub> ナノ粒子の酸素放出能と電気伝導性 40  
名古屋大学 未来材料・システム研究所 小澤正邦, 服部将朋  
東京工業大学 フロンティア材料研究所 真島豊

## 情報通信材料分野

- 高品質酸化物薄膜トランジスタの低温形成に向けたプラズマプロセス技術の開発 42  
大阪大学 接合科学研究所 節原裕一, 竹中弘祐, 都甲将  
東京工業大学 フロンティア材料研究所 神谷利夫, 井手啓介

## 広報活動

- 6 大学連携プロジェクトニュース (2022.3 Vol.1 No.2) 45



## 〈東工大が主たる研究、共同研究成果〉

## 生体用 Au-Cu-Al 形状記憶合金の相変化による機械的性質の向上

東京工業大学 科学技術創成研究院 未来産業技術研究所 兼  
 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 ○海瀬晃  
 東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所  
 (兼 未来産業技術研究所) Kang Wei Goo, 邱琬婷, Tso Fu Mark Chang,  
 田原正樹, 曾根正人, 稲邑朋也, 細田秀樹  
 東北大学大学院歯学研究科 金高弘恭  
 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 塙隆夫

Mechanical Properties Enhancement of Biomedical Au-Cu-Al Shape Memory Alloys by Phase Manipulation  
 by ○Akira UMISE, Kang Wei GOO, Wan-Ting CHIU, Tso Fu Mark CHANG, Masaki TAHARA,  
 Masato SONE, Hideki HOSODA, Hiroyasu KANETAKA and Takao HANAWA

### 1. 研究目的

Au-Cu-Al 合金は、生体適合性が高く、Au のような重元素を含む合金は、X 線造影性が高いため、生体医療の用途での使用が期待できる。また、Au-Cu-Al 合金の高温相である  $\beta$  相 ( $L2_1$  構造) と低温相であるマルテンサイト相 (M 相, Doubled B19 構造) の間の可逆的相変態から形状記憶効果 (SME) が観察されている。したがって、SME はその機能性から、さらに生体医療への応用が期待される。しかし、多結晶 Au-Cu-Al 合金は粒界破壊のため非常に脆く、破断ひずみは 11% 以下であることが明らかになっている[1]。このような脆性相の粒界に延性相を導入することにより、粒界が強化され、合金の延性が向上することが報告されている[2]。また、形状記憶合金の分野では、Ni-Al-Fe 合金や Co-Ni-Al 合金などの Ni-Al 系合金の脆性 M 相の粒界に延性相を導入することにより強化することに成功した[3]。さらに、Au-Cu-Al 系合金の機械的性質の向上についても同様の進展が報告されている[4-6]。そこで本研究では、Au-Cu-Al 系に延性相である  $\alpha$ -fcc 相[7]を導入し、M 相合金の機械的性質を向上させることを目的とした。本研究では、様々な割合の  $\alpha$ -fcc 相を持つ合金を得るため、Au 濃度を 50mol% で一定とし、合金を作製した。使用した合金の組成はそれぞれ 50Au-38Cu-12Al, 50Au-37Cu-13Al, 50Au-36Cu-14Al (mol%) である。Fig.1 に Levey らにより報告された 723K における AuCuAl 三元系の等温状態図を示す[8]。この状態図から、これらの合金は同じタイライン付近に位置する。したがって、合金組成の違いは、M 相および  $\alpha$ -fcc 相の化学組成に影響を与えず、 $\alpha$ -fcc 相の体積分率に寄与するものと考えた。

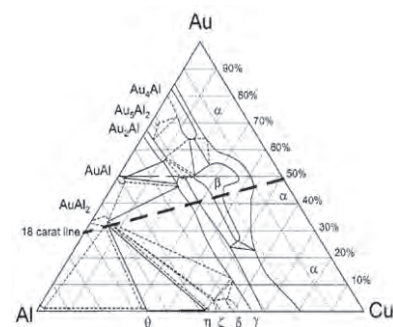


Fig.1 723K における Au-Cu-Al 合金の三元系状態図[8]

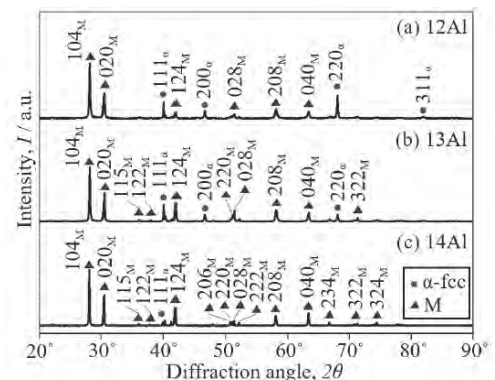


Fig.2 296K における XRD プロファイル (a)50Au-38Cu-12Al, (b)50Au-37Cu-13Al, (c)50Au-36Cu-14Al

### 2. 研究成果

#### 2. 1 組織・相構成

Fig.2 に各合金の室温(296K)における XRD プロファイルを示す。すべての合金が室温で M+ $\alpha$ -fcc の二相から構成されていることが明らかである。ここから、 $\alpha$ -fcc と M 相のピーク強度を比較することで、相対的な相分率を近似的に求めることができる。M 相のピーク  $\{104\}_M$  と  $\alpha$ -fcc 相のピーク  $\{111\}_\alpha$  を用いてピーク比を計算し、およそその相分率を求めた。その結果、50Au-38Cu-12Al, 50Au-37Cu-13Al, 50Au-36Cu-14Al の順に相対的な  $\alpha$ -fcc 相の割合が減少することが明らかとなった。この傾向は、Au-Cu-Al の 773K 等温相図とよく一致していた。さらに、各合金の M 相格子定数の合金間の差はほとんど無視できるほど小さく、これは M 相の化学組成がこれら 3 つの合金で類似していることを示している。Fig.3 に SEM で観察した合金の組織を示す。

す。XRD プロファイルにおいて、相対的な  $\alpha$ -fcc の割合が最も高い 50Au-38Cu-12Al (Fig.3 (a))の組織では、SEM 像においてより多くの  $\alpha$ -fcc が含まれていることが明らかである。次に、 $\alpha$ -fcc の相分率が減少した 50Au-37Cu-13Al (Fig.3 (b))では、50Au-38Cu-12Al と比較して  $\alpha$ -fcc 相の量が減少していた。最後に、相対的な  $\alpha$ -fcc の相分率が最も低い 50Au-36Cu-14Al (Fig.3 (c))では、典型的なマルテンサイトプレートをもつ M 相のみが観察された。XRD プロファイル(Fig.2 (c))で観察された  $\alpha$ -fcc の存在は、 $\alpha$ -fcc の相分率が少ないため、明確に確認することができなかった。

## 2. 2 機械的性質

Fig.4 に室温における各合金の応力-ひずみ曲線を示す。各合金の強度と延性は相対的な  $\alpha$ -fcc の相分率が高くなると増加することが明らかである。3つの合金の相の化学組成はほぼ同じであったことから、機械的性質に対する化学組成の影響は無視できることが示唆された。つまり、機械的性質の向上は主に  $\alpha$ -fcc 相の割合の増加によって寄与されたのである。また、50Au-38Cu-12Al (Fig.4 (a))は2段階降伏を示し、マルテンサイト変位の再配列に起因するものと考えられる。このことから、50Au-38Cu-12Al は M 相の機能を維持しつつ、適切な量の  $\alpha$ -fcc 相を導入することで機械的性質を向上させることができることが明らかとなった。今後、組織制御と機械的性質への影響についてさらに検討し、発展させていく予定である。

Fig.5 にマルテンサイト相と  $\alpha$ 相を含む合金の UTS と破断ひずみの関係を示す。基本的にすべての合金は M 相および  $\alpha$ -fcc 二相合金であり、 $\alpha$ -fcc の相分率が異なる合金である。これまでに主要な  $\alpha$ -fcc 相に M 相を導入することで、合金の機械的性質も向上することを明らかにしてきた。しかし、本研究の 50Au-38Cu-12Al は大幅に向上した機械的性質を示し、 $\alpha$ -fcc 単相合金 (□) および  $\alpha$ -fcc 相を多く含む二相合金 (△) よりもはるかに高い値を示した。このことから、Au-Cu-Al 合金において高強度と伸びの良好な組み合わせを実現するためには、 $\alpha$ -fcc 相の割合が比較的高い M-rich 合金が望ましいと考えている。

## 謝辞

本研究はJSPS科学研究費21H01668および20K20544, 国際・産学連携インヴァーシブイノベーション材料創出 DEJ<sup>2</sup>MAプロジェクト, 医歯工・ライフイノベーションシステム創成プロジェクトの助成を受けたものである。

## 参考文献

- (1) H. Hosoda, T. Hori, T. Morita, A. Umise, M. Tahara, T. Inamura, K. Goto and H. Kanetaka: J. Japan Inst. Met. Mater. **80**.1 (2016) 27-36.
- (2) D. Anton and D. Shah: MRS Online Proceedings Library. **194** (1990).
- (3) K. Ishida, R. Kainuma, N. Ueno and T. Nishizawa: Metall. Trans. A. **22** (1991) 441-446.
- (4) A. Umise, T. Morita, T. Hori, K. Goto, H. Kanetaka, M. Tahara, T. Inamura and H. Hosoda: J. Japan Inst. Met. Mater. **80**.1 (2016) 71-76.
- (5) A. Toriyabe, W.-T. Chiu, A. Umise, M. Tahara, K. Goto, H. Kanetaka, T. Hanawa and H. Hosoda: Intermetallics. **139** (2021) 107349.
- (6) K.-W. Goo, W.-T. Chiu, A. Toriyabe, M. Homma, A. Umise, M. Tahara, K. Goto, T. Sannomiya and H. Hosoda: Materials. **14** (2021) 3122.
- (7) F. Levey, M. Cortie and L. Cornish: J. Alloy Compd. **354** (2003) 171-180.
- (8) V. Raghavan: Journal of Phase Equilibria and Diffusion. **29** (2008) 260-261.

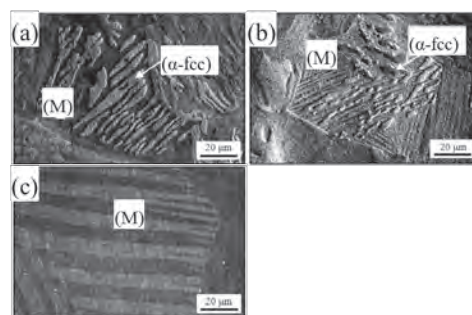


Fig.3 SEM 像 (a)50Au-38Cu-12Al, (b)50Au-37Cu-13Al,(c)50Au-36Cu-14Al

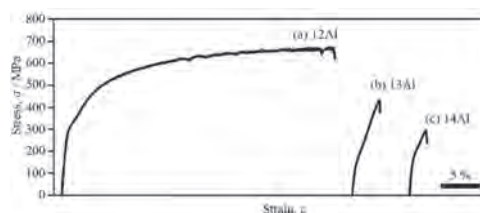


Fig.4 応力-ひずみ曲線 (a)50Au-38Cu-12Al, (b)50Au-37Cu-13Al,(c)50Au-36Cu-14Al

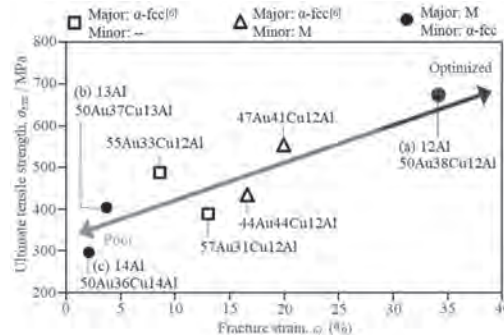


Fig.5 マルテンサイト相と  $\alpha$ 相を含む合金の UTS と破断ひずみの関係



## インプラント用 Ti 基金属ガラス表面のマテリアルデザイン —生体活性化ナノメッシュ表面における抗菌性の発現—

東京工業大学物質理工学院材料系 久保田雄太、生駒俊之(フロンティア研兼務)・松下伸広(フロンティア研兼務)  
東北大学金属材料研究所 和田 武、加藤秀実  
大阪大学接合科学研究所 塚本雅裕  
東京医科歯科大学生体材料研究所 塙 隆夫

### Material Design of Ti based Metallic Glass Surface Applicable for Implant — Appearance of Antibacterial Property on Bioactive Nanomesh Surface —

by Yuta KUBOTA, Toshiyuki IKOMA, ○Nobuhiro MATSUSHITA,  
Takeshi WADA, Hidemi KATO, Masahiro TSUKAMOTO, Kensuke KURODA, Takao HANAWA

#### 1. 研究目的

代表者の松下らは、インプラントとして優れた機械特性を有する Ti 基金属ガラス(Ti40Zr10Cu36Pb14) リボン基板を東北大金材研の加藤・和田研究室より得て、これに水熱電気化学法により形成した生体活性アモルファス酸化物層のナノメッシュ構造<sup>(1)</sup>や阪大接合研の塚本らの協力を得て形成したフェムト秒レーザー照射によるマイクロ構造とを組み合わせたマイクロ・ナノ構造制御表面について、医科歯科大生材研の塙による指導・助言も得て、次世代インプラント材料に向けた研究開発を進めてきた。

ナノメッシュ構造アモルファス酸化物表面を有する試料のインプラントに向けた実用化を進めるにあたり、表面の抗菌化が問題となり、昨年までにキトサン錯体<sup>(2)</sup>を足場として、ナノメッシュ層中 Na とのイオン交換によりナノメッシュ表面に Ag ナノ粒子が形成できること、カニ、エビの甲羅や殻の主成分のキチンから抽出されるキトサンのキレート効果を用いることで Ag ナノ粒子の溶出速度が変えられることを確認し、キトサンにより固定した Ag ナノ粒子からの Ag<sup>+</sup>イオン溶出による抗菌特性の評価の初期段階まで昨年度進めた。今年度は、抗菌特性の追加評価に加え、これらのイオン処理された試料、イオン置換時間を変えて大きさが異なる Ag ナノ粒子を表面にもつ試料の Ag<sup>+</sup>イオン溶出特性の比較を詳細に行い、より優れた抗菌測定を持ちうる表面処理条件を明らかにすることを目的とした。

#### 2. 実験方法と各試料の処理条件

加藤・和田研究室より提供を受けた幅 10 mm、厚さ 0.03 mm のリボン状 Ti 基金属ガラス(Ti40Zr10Cu36Pb14)基板を長さ 40 mm に切断し、アセトン、超純水の順でそれぞれ 10 分ずつ超音波洗浄後、大気雰囲気下 60° C で乾燥させた。図 1(a)に示す様に Ti 基金属ガラス基板を作用極、白金板を対極とし、クリップで固定して電極間の距離 4 cm を保ちながら直流電流 5 mA/cm<sup>2</sup> を印加する水熱電気化学処理(HE)を行った。ここで電解液に 5 M 水酸化ナトリウム水溶液、反応温度 90° C、反応時間は 1 時間である。上記のナノメッシュ層を形成した基板をキトサン含有 1 %v/v 酢酸水溶液中に浸漬し即引き上げた後に乾燥炉で 60° C30 分乾燥させた後に、一度 5 M の NaOH 水溶液中に浸漬してから超純水で洗浄し、さらに再度 60° C の乾燥炉で乾燥させる図 1(b)に示すキトサンディップコート(CD)処理を行った。HE および CD 処理後の試料を 1 cm 角に切断後、PP 管底部に膜面を接地面と平行に静置し、10mM 硝酸銀水溶液 20ml を加え、インキュベーターで 37° C にて最大 48 時間静置する図 1(c)に示す銀イオン交換(IE)処理を行った。各処理後の試料は自然乾燥後に、FE-SEM、XRD による構造の観察・評価に加えて、接触角測定により表面の濡れ性を評価、FT-IR、ラマン分光、XPS による組成や表面の化学結合などの解析を行った。

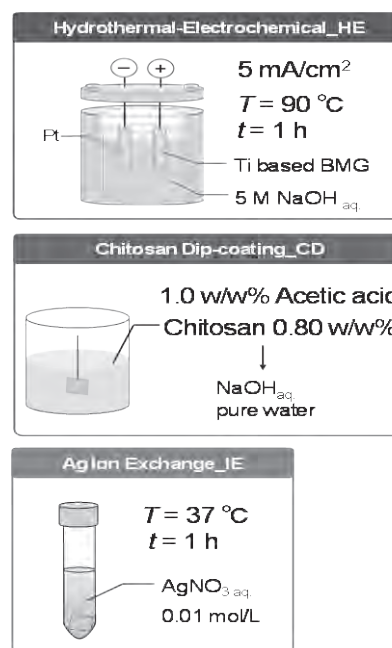


図 1 (a)HE 処理、(b)CD 処理、(c)Ag イオン交換処理の概略図

### 3 実験結果と今後の方針

図 2 に各試料を用いて行った抗菌性試験の結果をまとめて示す。各試料を LB 培地 10ml 中で 24 時間振盪したものに *E. Coli* 5ml( $1 \times 10^5$  CFU/ml)を加えた後に 24 時間培養したものの濁度測定により *E. Coli* の数を評価するとともにコロニーの形成も目視で確認した。コントロール、処理していない Ti 基金属ガラス、HE 処理後ならびに CD 処理後の試料ではほぼ同じ濁度であったのに対して、IE 処理後および CD/IE 処理後の試料では濁度による *E. Coli* 数の評価はほぼゼロに近い値となるとともにコロニーの存在も目視できないなど、十分な抗菌性の出現と確認できた。

Ag<sup>+</sup>イオンの継続的な放出特性の評価は、抗菌特性の長期化にとって不可欠なデータとなる。そこで、処理時間を変えて、表面における Ag ナノ粒子量を変えた各試料の Ag<sup>+</sup>イオン溶出特性の評価を行った。この結果を図 3 に示す。

これより、IE 処理後にキトサン中に沈積した CD/IE 試料は IE12h 処理の試料に比べて 1.5 倍も高い Ag<sup>+</sup>イオンの放出濃度が得られることから、表面における多量の Ag ナノ粒子の存在を示すこと、IS12h と IS24h はほぼ同じ量の Ag<sup>+</sup>イオン放出濃度であったのに対して、IS48h はさらに高い放出濃度となり、17 日経過した後であってもさらに高い Ag<sup>+</sup>イオン放出濃度が継続していることが分かった。さらに IS48h と CD/IE12h の試料の Ag<sup>+</sup>イオン放出プロファイルより、CD/IE12h は 17 日間経過後は初期値の 30% 程度しか Ag ナノ粒子が残っていないのに対して、IS48h 試料では 74% もの Ag ナノ粒子が残っているなどさらに長期にわたる Ag<sup>+</sup>イオン放出が可能であることが示された<sup>(3)</sup>。

### 4. 参考文献

- (1) N. Sugiyama, N. Matsushita, M. Tsukamoto, A. Inoue, M. Yoshimura et al.: Acta Biomaterialia, vol.5, pp.1367-1373 (2009).
- (2) C. Ma, Y. Liu et al.: Environmental Chemistry. vol.15(5), pp. 267-277 (2018).
- (3) N. Matsushita, J. Nishimoto, Y. Kubota, M Honda, T. Wada, H Kato, T Hanawa: "Antibacterial Design of Bioactive Nanomesh Ceramic Layers Using Chitosan Scaffold", Invited Talk in JW2022/DEJ2MA, Oct. 25, 2022.

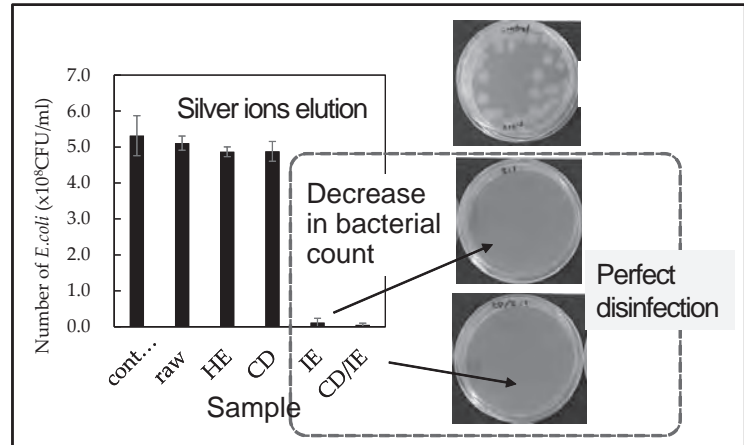


図 2. 濁度による *E. coli* 数の測定結果ならびにコロニーの有無の確認

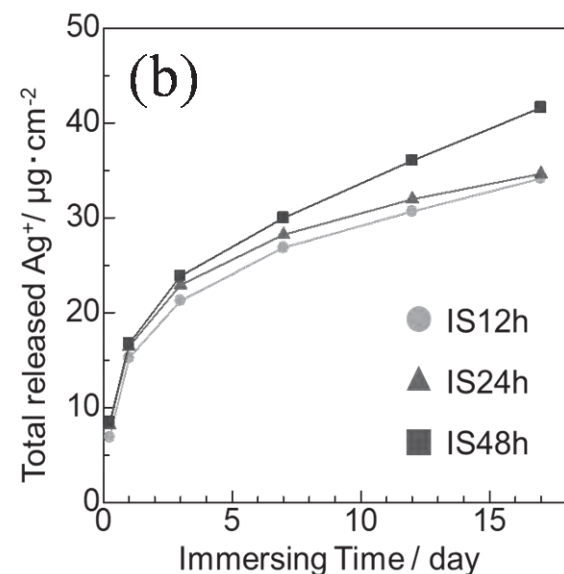
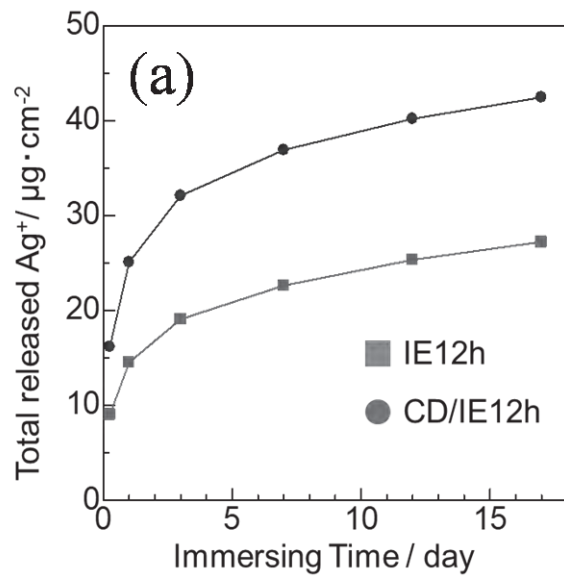


図 3. 各試料の Ag<sup>+</sup>イオン溶出特性評価  
(a)IE12h と CD/IE12h  
(b)IS12h と IS24h と IS48h

## 水素置換型 SmFeAsO エピタキシャル薄膜の電子輸送特性

東京工業大学  
物質・材料研究機構  
東京大学

○平松 秀典、半沢 幸太、松本 惇平、細野 秀雄  
飯村 壮史  
小濱 芳允

Electronic transport properties of hydrogen-substituted SmFeAsO epitaxial thin film  
by ○Hidenori HIRAMATSU, Kota HANZAWA, Jumpei MATSUMOTO, Hideo HOSONO, Soshi IIMURA,  
and Yoshimitsu KOHAMA

### 1. 研究目的

高磁場用電磁石や送電ケーブルなどの次世代超伝導応用を実現するために、超伝導材料には、高い臨界温度 ( $T_c$ ) と臨界電流 ( $J_c$ ) のみならず、高い上部臨界磁場 ( $\mu_0 H_{c2}$ ) とその小さい磁気異方性 ( $\gamma = \mu_0 H_{c2} \| ab / \mu_0 H_{c2} \| c$ ) を有することも求められる。鉄系超伝導体は、これらを満たす材料候補として着目されている。その中でも、122 型  $BaFe_2As_2$  は高  $J_c$ 、低  $\gamma$  (約 2) と、比較的高い  $T_c$  (38 K)、 $\mu_0 H_{c2}$  (60–70 T) を有するため、有望な候補である。一方、鉄系超伝導体で最も高い  $T_c$  (55 K) を有する 1111 型 SmFeAsO は、O 位置を F や H で部分置換することで超伝導を発現するが、大型単結晶やエピタキシャル薄膜の作製が困難であるため、応用を目指した研究は 122 型ほど進んでいない。近年、我々は  $CaH_2$  を用いたトポタクティック反応による SmFeAsO エピタキシャル薄膜への高濃度 H 置換に成功し、高  $T_c$  と高  $J_c$  を見いだした<sup>1,2</sup>が、 $\mu_0 H_{c2}$  が非常に高いため、その絶対値や  $\gamma$  を実験的に決定できていなかった。そこで本研究では、その  $\mu_0 H_{c2}$  を実験的に明らかにするため、最大 130 T のパルス強磁場下で SmFeAs(O,H) エピタキシャル薄膜 ( $T_c = 45$  K) の電子輸送特性を調べた。

### 2. 研究成果<sup>3</sup>

Fig.1 に、一巻きコイル法を用いて 2.2 K で  $ab$  面に沿って 130 T まで磁場を印加した際の SmFeAs(O,H) エピタキシャル薄膜のインピーダンス測定の結果を示す。約 100 T 以下では、インピーダンスに変化は見られず超伝導状態を保ったが、100 T 以上でインピーダンスが急激に増加した。Fig.1(b) は、Fig.1(a) の高磁場領域に着目した図であるが、顕著なインピーダンスの飽和を約 125 T 以降で観測した。これは超伝導状態が完全に破壊され、常伝導状態に相転移したことを示している。さらに、この結果から  $\mu_0 H_{c2}$  を見積もることができ、 $\mu_0 H_{c2}$  は 120 T に達することが明らかになった。

一巻きコイル法に加えて、パルス強磁場 (最大: 60 T) と超伝導電磁石 (最大: 9 T) を用いて、 $\mu_0 H_{c2}$  を見積もり、まとめた結果を Fig.2(a) と 2(b) に示す。Fig.2(a) では Werthamer-Helfand-Hohenberg 理論に基づくフィッティングを行い、一方、Fig.2(b) では two band 理論に基づくフィッティングを行った。どちらの結果からも  $c$  軸に沿って磁場を印加した際の  $\mu_0 H_{c2}(0)$  は、約 80 T と見積もられた。 $ab$  面と  $c$  軸に沿って磁場を印加した場合の  $\mu_0 H_{c2}(0)$  の比較から、その磁気異方性  $\gamma$  は非常に小さい値をとることが示唆されたため、パルス強磁場を用いた実験結果から  $\gamma$  を見積もった。Fig.2(c) は、抵抗 ( $R$ ) の磁場入射

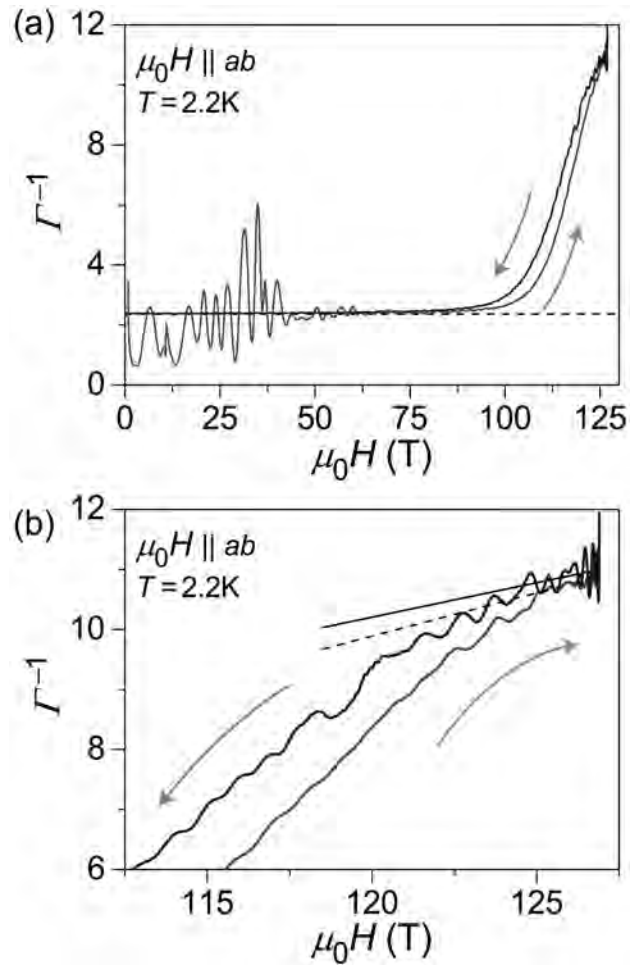


Fig. 1. 最大 130T の強磁場下における SmFeAs(O,H) エピタキシャル薄膜のインピーダンス測定結果。磁場範囲：(a) 0–130 T、(b) 112.5–127.5 T。



角依存性であり、各々の入射角における  $\mu_0 H_{c2}$  をまとめた結果を Fig.2(d)に示す。90度 ( $ab$  面方向に磁場印加) と0度 ( $c$  軸方向に印加) の  $\mu_0 H_{c2}$  比から  $\gamma$  を見積もると、約2であることが明らかになった。

Fig.3 に本研究で実験的に得られた  $\gamma$  を、他の鉄系超伝導体と代表的な高温超伝導体とともに規格化温度に対してまとめた。SmFeAs(O,H) の  $\gamma$  は 122 型 BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> と同等に小さく、同じ母相から成る F 置換型 SmFeAs(O,F) の約半分の値を取ることがわかった。ドーパントによる  $\gamma$  の違いが発現した起源に迫るため、コヒレンス長 ( $\xi$ ) を見積もった。その結果、 $ab$  面内では F 置換型と H 置換型で  $\xi$  に差がなかったのに対し、 $c$  軸方向では H 置換型の方が F 置換型に比べて3倍ほど  $\xi$  が長くなった。このことから、SmFeAsO は層状構造を有するにもかかわらず、H 置換によって、より3次元的な電子構造が実現されたことが、その低  $\gamma$  の起源であると結論づけた。

以上から、本研究では、H 置換 SmFeAsO は、次世代超伝導材料候補と実験的に明らかにした。

## 謝辞

本研究成果の一部は、6 大学 6 研究所連携プロジェクト (国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト, DEJ<sup>2</sup>MA) の助成を受けた。

## 参考文献

(1) J. Matsumoto, K. Hanzawa, M. Sasase, S. Haindl, H. Hiramatsu, H. Hosono, Superconductivity at 48 K of heavily hydrogen-doped SmFeAsO epitaxial films grown by topotactic chemical reaction using CaH<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Mater.* **3**, 103401 (2019).

(2) H. Hiramatsu, J. Matsumoto, H. Hosono, Critical temperature and critical current density of hydrogen-doped SmFeAsO epitaxial films fabricated by thermal annealing with binary hydrides *Appl. Phys. Express* **13**, 073002 (2020).

(3) K. Hanzawa, J. Matsumoto, S. Iimura, Y. Kohama, H. Hiramatsu, and Hideo Hosono, High upper critical field (120 T) with small anisotropy of highly hydrogen-substituted SmFeAsO epitaxial film *Phys. Rev. Mater.* **6**, L111801 (2022).

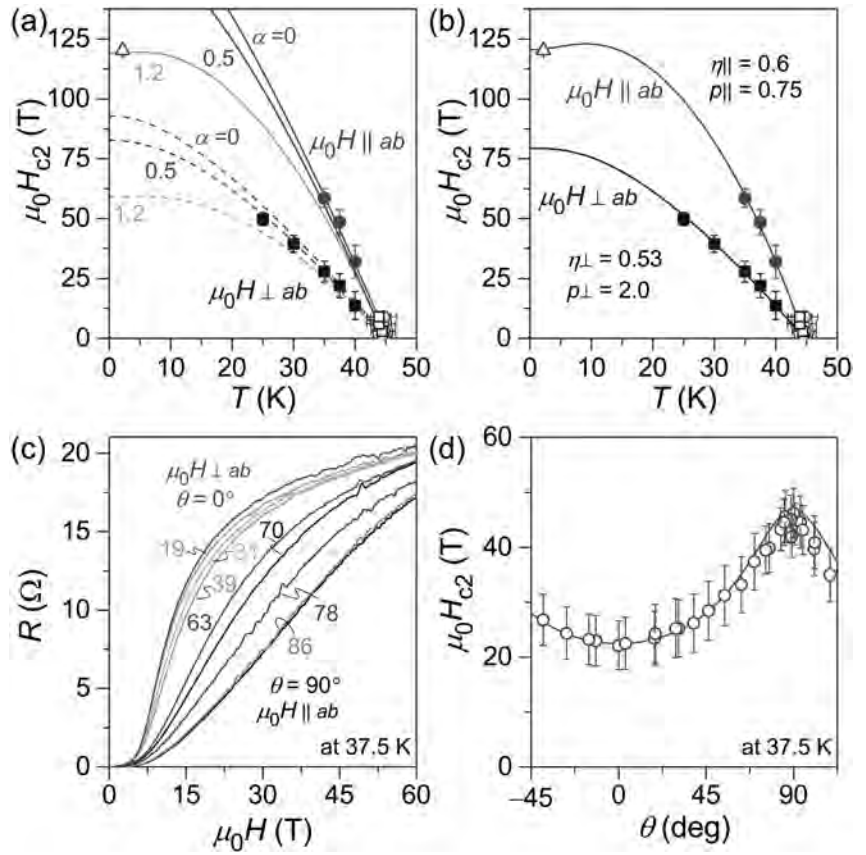


Fig. 2. SmFeAs(O,H)エピタキシャル薄膜の上部臨界磁場  $\mu_0 H_{c2}$  と磁気異方性  $\gamma$ 。(a) Werthamer-Helfand-Hohenberg 理論と (b) two band 理論に基づく  $\mu_0 H_{c2}$  の温度に対するフィッティング結果。(c) 37.5 K における SmFeAs(O,H)エピタキシャル薄膜の抵抗 ( $R$ ) の磁場入射角依存性。(d) (c)から求められた  $\mu_0 H_{c2}$  の磁場入射角依存性。

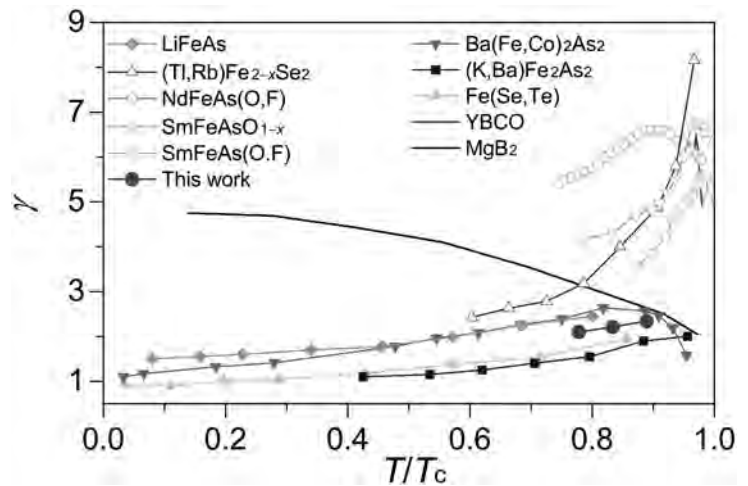


Fig. 3. SmFeAs(O,H)エピタキシャル薄膜、その他の鉄系超伝導体と代表的な高温超伝導体の磁気異方性の温度依存性。

## 特異な電子・フォノン状態を利用した革新的電子・熱機能性材料の開拓

東京工業大学フロンティア材料研究所

○片瀬貴義、井手啓介、半沢幸太、  
平松秀典、神谷利夫

名古屋大学大学院工学研究科

黒澤昌志

Development of electronic and phonon functional materials by utilizing unusual electronic and phonon states  
by ○Takayoshi KATASE, Masashi KUROSAWA, Keisuke IDE, Kota HANZAWA,  
Hidenori HIRAMATSU, and Toshio KAMIYA

### 1. 研究目的

無毒で資源量が豊富な酸化物熱電変換材料は熱的・化学的に安定であり、メンテナンスフリーの熱電変換素子への応用が期待されるが、カルコゲナイド等の実用材料と比べて、熱電変換効率は未だ低いままである。最近では低温環境での熱電変換の利用も注目されており、高温から低温の幅広い温度域で高い熱電変換効率を有する材料が求められている。熱電変換効率は無次元性能指数  $ZT(=S^2 \sigma T / \kappa)$  によって評価され、物質の熱電能( $S$ )・導電率( $\sigma$ )・熱伝導率( $\kappa$ )に依存し、大きな  $S$ 、高い  $\sigma$ 、低い  $\kappa$  が要求される[1]。しかし良好な半導体では、キャリア密度を増やして  $\sigma$  を高くすると  $S$  が小さくなる「トレードオフの相関」があるために、通常の酸化物熱電材料では高い  $S$  と大きな  $\sigma$  を両立させるのは難しく、大きく性能を上げられない課題を抱えている。本研究では、熱電材料が根本的に抱えるトレードオフの相関に縛られず、酸化物の熱電性能を向上させる方法として“フォノンドラッグ熱電能”に着目した。一般に  $S$  は、温度差と電子濃度差によって発現する電子拡散  $S_d$  とフォノンと電子の相互作用によるフォノンドラッグ  $S_g$  の和で表される。フォノンドラッグ  $S_g$  は、高温から低温に向かって流れるフォノンが電子を引っ張り、起電力を発生させるという特殊な現象[2]であり、電子と格子振動の相互作用によって発現する(図1)。 $S_g$  は  $S_d$  に付加的に寄与することができるため、 $S_g$  を最大限に利用すれば、トレードオフの相関に縛られず、酸化物の性能を向上させる可能性がある。しかし、既存の熱電材料でフォノンドラッグ効果を示す材料は殆ど無く、これまで  $-240^\circ\text{C}$  など極低温でしか発現しないとされており、性能向上に向けてフォノンドラッグ効果を活用することは注目されてこなかった。フォノンドラッグ効果を制御し、最大限に引き出して利用する方法を開発することは、将来の酸化物熱電材料の探索・応用にとって極めて重要であると考えられる。そこで本研究では、室温に近い温度で大きなフォノンドラッグ効果を発現する酸化物熱電材料の開発に挑戦した。

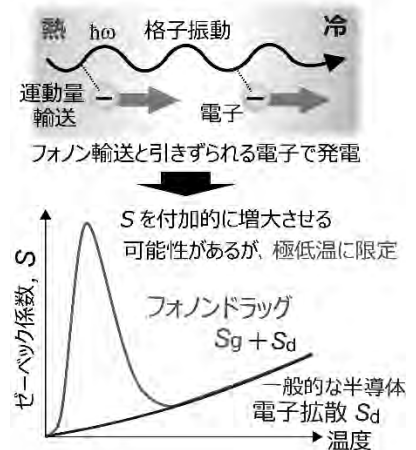


図1 フォノンドラッグ効果による熱電変換の概念図。

### 2. 研究成果

#### 2.1 大きなフォノンドラッグ効果を発現させる酸化物熱電材料の設計

フォノンドラッグ効果の強さは、「電子の有効質量」と、「電子とフォノンの相互作用の大きさ」に比例する。つまり、物質中にある電子を重くし、かつ、その電子と結晶中を流れるフォノンの相互作用を強くすることができれば、フォノンドラッグ効果を増大させる可能性がある。本研究では、この可能性を検証する材料として、強相関電子系酸化物の  $\text{LaNiO}_3$  に着目した。 $\text{LaNiO}_3$  は金属伝導性を示し、通常のパルク結晶のままでは、電子とフォノンの相互作用は弱いため、フォノンドラッグ効果は小さく(図2左下)、温度差を与えても小さな熱起電力しか発生しない(図2左上)。一方で、 $\text{LaNiO}_3$  は  $1\text{ nm}$  以下に極薄膜化させると、電子反発が強くなることが知られており、電子の有効質量が増加する。そのため、 $\text{LaNiO}_3$  を極薄膜化すると、フォノンドラッグ効果を強化する1つ目の条件である、「物質中にある電子を重くする」を満たすことができる。しかし、単純に  $\text{LaNiO}_3$  を極薄化させるだけでは、フォノンが流れる空間も制限されて、フォノンが流れにくくなってしまいう問題がある。そこで本研究では、極薄  $\text{LaNiO}_3$  の電子とフォノンとの相互作用を増強させるために、 $\text{LaNiO}_3$  を電気絶縁体である  $\text{LaAlO}_3$  で挟み込むことを考えた(図2右上)。 $\text{LaNiO}_3$  と  $\text{LaAlO}_3$  は同じペロブスカイト構造を持っているため、両者を上下に重ねても、乱れのないきれいな接合界面を形成することができる(図2右下)。これにより、 $\text{LaNiO}_3$  の電子を狭い空間に閉じ込めたまま、 $\text{LaAlO}_3$  のフォノンも  $\text{LaNiO}_3$

中に浸入させることで、電子とフォノンを強く相互作用させ、フォノンドラッグ効果を増強できるという仮説を立てた。

## 2. 2 LaNiO<sub>3</sub> 極薄膜に発現する巨大フォノンドラッグ効果

上記のアイデアを実証するため、まず LaAlO<sub>3</sub> 基板上に、厚さ 1 nm の LaNiO<sub>3</sub> 極薄膜を成長させ、さらにその上部を LaAlO<sub>3</sub> 薄膜で覆ったヘテロ構造 (図 3 の右側上段のモデル) を作製した。その上で、 $S$  の温度変化について、このヘテロ構造薄膜と、LaNiO<sub>3</sub> バルク結晶 (図 3 の右側下段のモデル)、および LaAlO<sub>3</sub> の基板上に 50 nm の厚さで成長させた LaNiO<sub>3</sub> 薄膜 (図 3 の右側中段のモデル) との比較を行った。その結果を図 3 左側のグラフに示す。

バルク結晶の LaNiO<sub>3</sub> (図 3 の右側下段のモデル) では、通常の熱電変換材料と同様に、温度が低くなるほど  $S$  が単調に減少し、性能が低下してしまう。一方、今回比較対象として LaAlO<sub>3</sub> 基板上に LaNiO<sub>3</sub> を成長させた薄膜 (図 3 の右側中段のモデル) は、温度低下とともに  $S$  は減少するものの、温度 100K 付近でフォノンドラッグ効果が発現して、温度低下とともに  $S$  が増加し (図 3 の左図の青矢印)、30K 付近で最大値を取ることが分かった。

さらに、LaNiO<sub>3</sub> の厚みを 1 nm に薄くし、上下を LaAlO<sub>3</sub> で挟み込んだヘテロ構造薄膜 (図 2 の右側上段のモデル) ではフォノンドラッグ効果が大きく増強され、 $S$  の最大値がバルクと比べて最大 10 倍に増加することが分かった。また、フォノンドラッグ効果としては今まで確認されていなかった 220K という高温でも、フォノンドラッグ効果による増強効果が得られた (図 3 の左図の赤矢印)。これは、LaNiO<sub>3</sub> に比べて、LaAlO<sub>3</sub> のフォノンが高温でも流れるために、フォノンドラッグ効果を促進させたためだと考えられる。

以上のことから、電気を通しやすい酸化物の電子を狭い領域に閉じ込めて、上下に重ねた絶縁体の酸化物を流れるフォノンが電子を引っ張ることで、熱起電力が増大することを明らかにした。これまでフォノンドラッグ効果は極低温でしか発現しないとされてきたが、上記のようなアイデアを適用することによって、室温に近い温度でも、フォノンドラッグ効果が熱電能を増加させることを示すことができた。

## 3. 参考文献

- (1) G. J. Snyder, E. S. Toberer, Nat. Mater. 7, 105 (2008).
- (2) C. Herring, Phys. Rev. 96, 1163 (1954).
- (3) M. Kimura, X. He, T. Katase, T. Tadano, J. M. Tomczak, M. Minohara, R. Aso, H. Yoshida, K. Ide, S. Ueda, H. Hiramatsu, H. Kumigashira, H. Hosono, T. Kamiya, Nano Lett. 21, 9240 (2021).

4. 謝辞 本研究成果の一部は、6 大学 6 研究所連携プロジェクト (国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト, DEJI2MA) の助成を受けた。

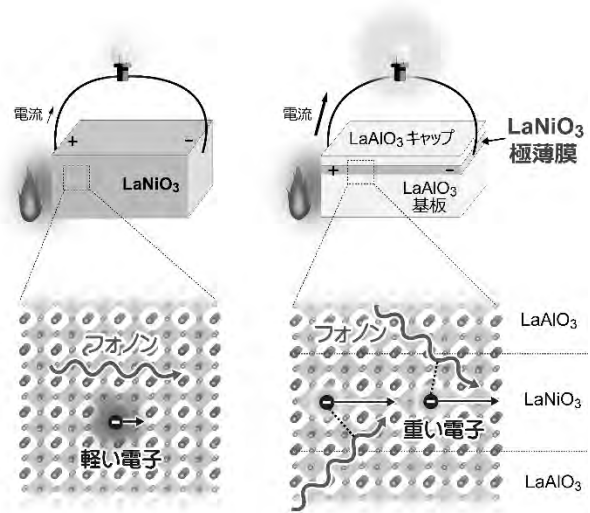


図 2 フォノンドラッグ効果による熱電変換の概念図。(左) LaNiO<sub>3</sub> バルク結晶の場合: 電子とフォノンの相互作用が小さく、フォノンドラッグ効果を発現しないため、得られる熱起電力は小さい。(右) LaAlO<sub>3</sub> で挟み込んだ LaNiO<sub>3</sub> 極薄膜の場合: LaNiO<sub>3</sub> の電子を狭い空間に閉じ込めることで“重く”しながら、上下に接する LaAlO<sub>3</sub> から拡散するフォノンを強く相互作用させることによってフォノンドラッグ効果が増強され、大きな熱起電力を発生させることができる。

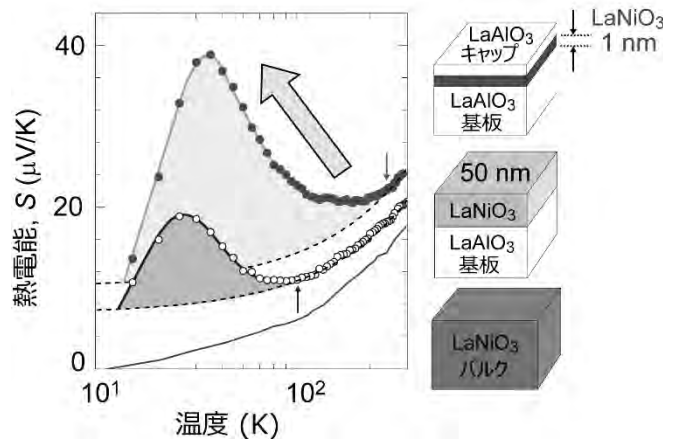


図 3 LaNiO<sub>3</sub> バルク結晶 (グラフ内の緑線、右側下段のモデル)、LaAlO<sub>3</sub> 基板上に成長させた LaNiO<sub>3</sub> 薄膜 (グラフ内の青線、右側中段のモデル)、LaAlO<sub>3</sub> を上下に挟み込んだ LaNiO<sub>3</sub> 極薄膜 (グラフ内の赤線、右側上段のモデル) の熱電能  $S$  の温度変化 (左)。点線は通常の熱電効果による  $S$  の寄与を示しており、ピンクと緑で塗られた領域は、フォノンドラッグ効果による  $S$  の増分を示している。



# ペロブスカイト型窒化物 $\text{LaWN}_3$ のヘテロエピタキシャル成長と電子輸送特性

東京工業大学

○半沢 幸太、平松 秀典

Heteroepitaxial growth and electronic transport properties of perovskite-type nitride  $\text{LaWN}_3$   
by ○Kota HANZAWA and Hidenori HIRAMATSU

## 1. 研究目的

現在、強誘電体を光吸収層に用いた太陽電池応用には  $\text{BiFeO}_3$  などのペロブスカイト型酸化物強誘電体が有力候補物質とされているが、これらの酸化物はバンドギャップが大きく、太陽光の大部分を透過してしまうという本質的な課題を内包している。そのため、高効率な強誘電太陽電池応用のためには、より適切な狭いバンドギャップを有する新材料の開拓が望まれていた。ペロブスカイト型構造を有する窒化物  $\text{LaWN}_3$  は、約 1.5–1.8eV 程度の適切なバンドギャップから成る半導体的な電子構造と約  $60 \mu\text{V}/\text{C}$  の高い自発分極を有する分極構造（空間群： $R3c$ ）を併せ持つことから、強誘電半導体となる可能性が示唆されていた<sup>1</sup>。2021年にアメリカの研究グループが、その薄膜試料の合成に初めて成功したが、試料が高キャリア濃度の多結晶性であったことから、圧電性の観察のみに留まり、期待されている強誘電性の分極反転の観察には至っていない<sup>2</sup>。また、2022年には東工大のグループが 5 GPa の超高压を使った多結晶性の合成に成功したが、こちらも期待されていた強誘電体特性の報告には至らなかった<sup>3</sup>。そこで本研究では、 $\text{LaWN}_3$  エピタキシャル薄膜をサファイア  $c$  面基板上に作製し、その光電子輸送特性を評価した。

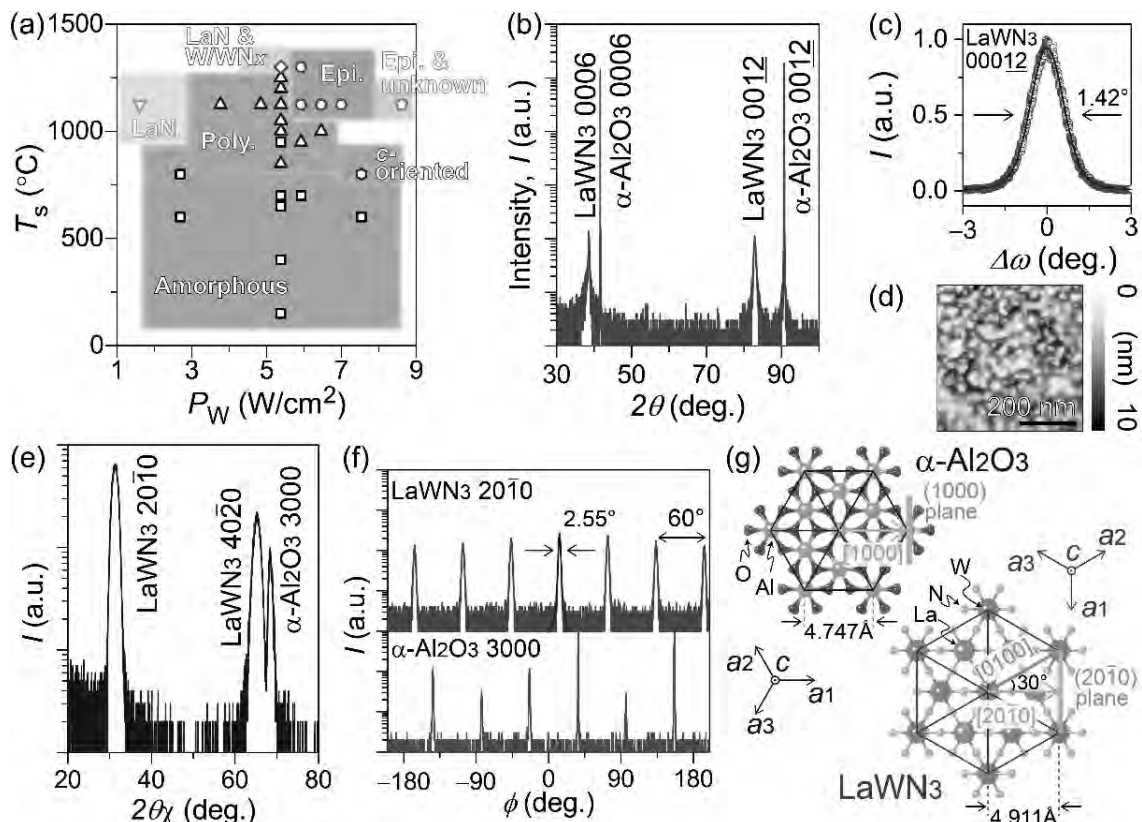


Fig. 1.  $\text{LaWN}_3$  ヘテロエピタキシャル薄膜の成長条件最適化と構造解析。(a) 薄膜成長条件として基板温度 ( $T_s$ ) と W スパッタカソードの電力密度 ( $P_W$ ) を変化させた際の、得られた結晶相と成長条件の関係。(b) 最適化された  $\text{LaWN}_3$  エピタキシャル薄膜の面直方向の X 線回折パターン。(c)  $\text{LaWN}_3$  (00012) 回折における X 線ロックアップカーブ。(d) 原子間力顕微鏡を用いたエピタキシャル薄膜表面像。(e) サファイア (3000) 面に沿った  $\text{LaWN}_3$  エピタキシャル薄膜の面内 X 線回折パターン。(f)  $\text{LaWN}_3$  2010 回折とサファイア 3000 回折における面内対称性。(g) サファイア基板と  $\text{LaWN}_3$  エピタキシャル薄膜の面内のエピタキシャル関係。

## 2. 研究成果

高周波マグネトロンスパッタリングガンを採用したマルチカソードシステムを用いて、Fig.1(a)に示すように様々な基板温度とWカソードの電力密度で試料を作製することで、LaWN<sub>3</sub>相が得られる成長条件を探索した。詳細な構造解析 (Fig.1(b)–1(f)) から、LaWN<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜は Fig.1(a)の赤色領域で示される 1000 度以上の高温で得られることがわかった。サファイア基板と得られた LaWN<sub>3</sub> 薄膜の間のエピタキシャル関係を Fig.1(g)に示す。Fig.1(e)でサファイア (3000) 面と LaWN<sub>3</sub> (2010) 面が観察されたことから、LaWN<sub>3</sub> ドメインは面内においてサファイアに対して面内は 30 度回転して成長することが明らかになった。

LaWN<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜に対して室温で Hall 効果測定を行った結果、既報<sup>2</sup>と同様に  $\sim 2 \times 10^3$  S/cm の高電気伝導度 ( $\sigma$ ) と  $\sim 2 \times 10^{22}$  cm<sup>-3</sup> の高電子濃度を有することがわかった。さらに、 $\sigma$  の温度依存性 (Fig.2) から、 $\sigma$  が温度に対してほとんど変化しない縮退半導体となっていることも明らかになった。

Fig.3 は得られた LaWN<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の光吸収係数スペクトルである。約 1.8 eV の光学ギャップを明らかにし、近赤外光領域において、高濃度電子に由来する自由電子吸収 (FCA) を観察した。この FCA を反映して、試料は黒色であった (Fig.3 挿入図)。

以上のように、LaWN<sub>3</sub> 薄膜が金属的な縮退伝導を示したことから極低温 (<2 K) における電気抵抗率を調べた。その結果 (Fig.2 挿入図)、約 0.7 K において超伝導転移を観測した。期待された強誘電性の観測には至らず、対照的に高電子濃度と超伝導転移を観測した原因として、W や N の化学組成ずれが考えられる。そのため、より高品質な試料を実現する成長条件の更なる最適化や異なる作製プロセスの開拓が強誘電性発現のための課題となる。

## 謝辞

本研究成果の一部は、6 大学 6 研究所連携プロジェクト (国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト, DEJ<sup>2</sup>MA) の助成を受けた。

## 参考文献

- (1) Y. W. Fang, C. Fisher, A. Kuwabara, X. W. Shen, T. Ogawa, H. Moriwake, and E. Huang, Lattice dynamics and ferroelectric properties of the nitride perovskite LaWN<sub>3</sub>. *Phys. Rev. B* **95**, 014111 (2017).
- (2) K. R. Talley, C. L. Perkins, D. R. Diercks, G. L. Brennecka, and A. Zakutayev, Synthesis of LaWN<sub>3</sub> nitride perovskite with polar symmetry. *Science* **374**, 1488–1491 (2021).
- (3) S. Matsuishi, D. Iwasaki, and H. Hosono, Synthesis of perovskite-type LaWN<sub>3</sub> by high-pressure solid-state metathesis reaction. *J. Solid State Chem.* **315**, 123508 (2022).

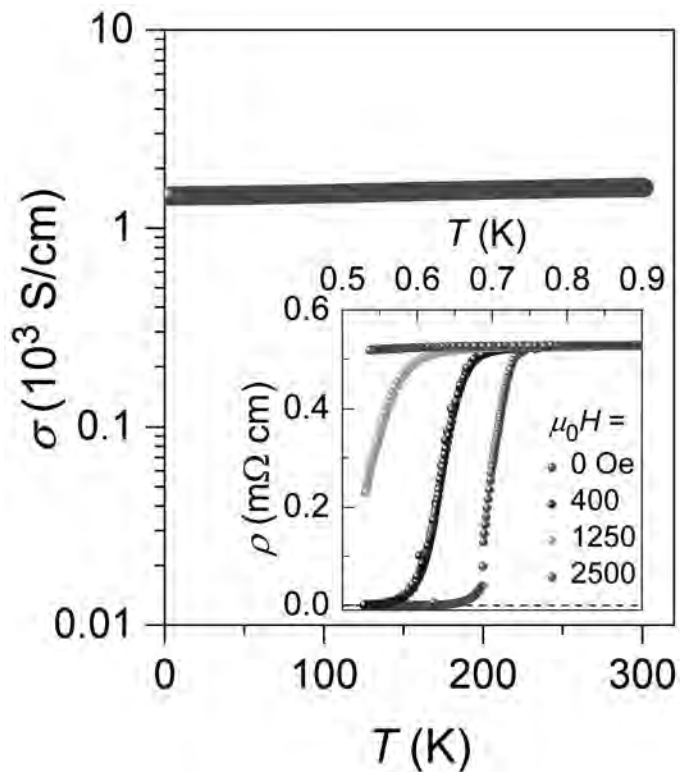


Fig. 2. LaWN<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の 2 K から 300 K における電気伝導度 ( $\sigma$ )。挿入図は、極低温における電気抵抗率 ( $\rho$ ) の温度依存性。約 0.7 K における急峻な  $\rho$  の変化は超伝導転移。

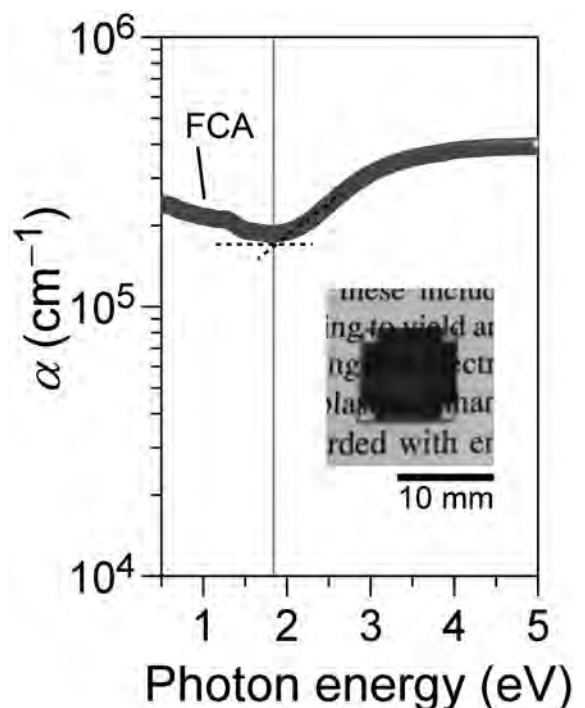


Fig. 3. LaWN<sub>3</sub> エピタキシャル薄膜の室温における光吸収スペクトル。挿入図は試料の写真。

## 希土類添加アモルファス酸化物半導体を用いた発光ダイオードの低温作製

東京工業大学フロンティア材料研究所  
 ○井手啓介、片瀬貴義、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫

Low temperature fabrication of light-emitting diode using rare-earth doped amorphous oxide semiconductor  
 by ○Keisuke IDE, Takayoshi KATASE, Hidenori HIRAMATSU, Hideo HOSONO and Toshio KAMIYA

### 1. 研究目的

直流駆動型の発光素子 (LED)、とくに有機 LED (OLED) は次世代ディスプレイに向けて盛んに研究開発が行われている。有機化合物からなる発光層は、発光効率が高いうえに、低温で作製できることから、フレキシブルディスプレイへの応用について検討が進み活発に議論されている[1]。しかしながら有機材料は本質的に不安定であるという問題を抱えており、過酷な使用環境が想定される電子ペーパーのようなフレキシブル応用に向いていない可能性が高い。一方、GaN に代表される無機 LED (ILED) は、より高い耐久性が期待されるが、無機発光層を高品質に作るためには高温プロセスが不可欠[2]であり、フレキシブルディスプレイには不向きである。

これらの課題を克服するため、我々は最近、アモルファス酸化物半導体 (AOS) 系薄膜蛍光体を LED の発光層の候補として提案している[3-4]。AOS は低温で作製しても、高い電子移動度 ( $>10 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) および低い欠陥密度を示すことが知られている[5]。その高品質半導体の低温形成技術を応用し、我々は最近、様々な希土類元素 (RE = Pr, Sm, Eu, Tb, Dy) をドーピングした AOS であれば、無機蛍光体薄膜を低温で作れることを実証してきた。今年度は、この AOS 蛍光体を発光ダイオードの発光層に応用した論文を出版したので[6]、本稿で紹介する。

### 2. 研究成果

図 2 に示すように a-Ga-O:RE を用いたエレクトロルミネッセンス素子をガラス基板上に作製した。ボトムエミッション型を採用し、厚さ 150 nm の ITO (0031 FLAT ITO, Geomatec) をパターンニングした無アルカリガラスを用いた。メタルマスクを用いてパルスレーザー堆積法により RE ドープ a-Ga-O を堆積させた。次に、 $\alpha$ -NPD と MoO<sub>x</sub> を従来の蒸着プロセスで順次成膜した。蒸着速度は、 $\alpha$ -NPD と MoO<sub>3</sub> それぞれ 1.0 Å/s と 0.2 Å/s

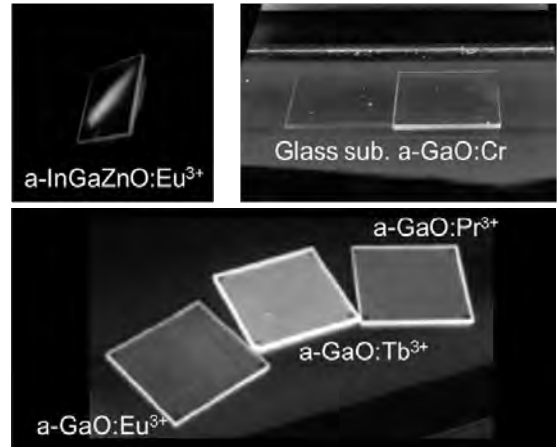


Fig. 1 Photograph of amorphous oxide semiconductor-based phosphors excited by UV lamp with 254 nm. (Left upper) Amorphous In-Ga-Zn-O thin film doped with Eu<sup>3+</sup> ion. (Right upper) Transition metal doped amorphous Ga-O thin film. (Bottom) Multiple color emission from amorphous Ga-O thin film doped with various rare-earth metals.

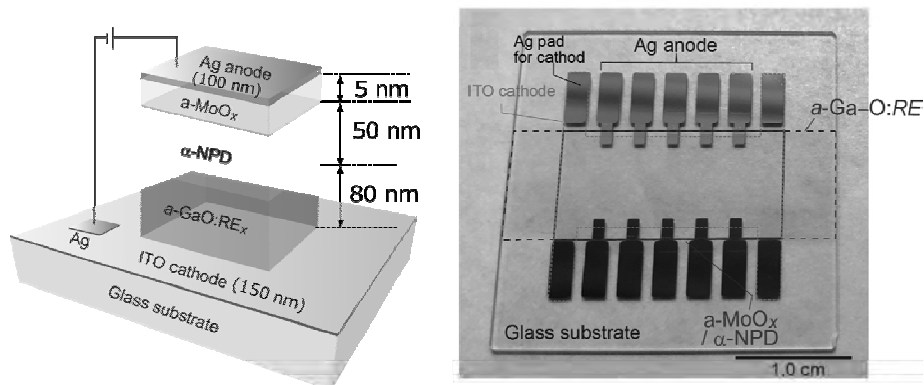
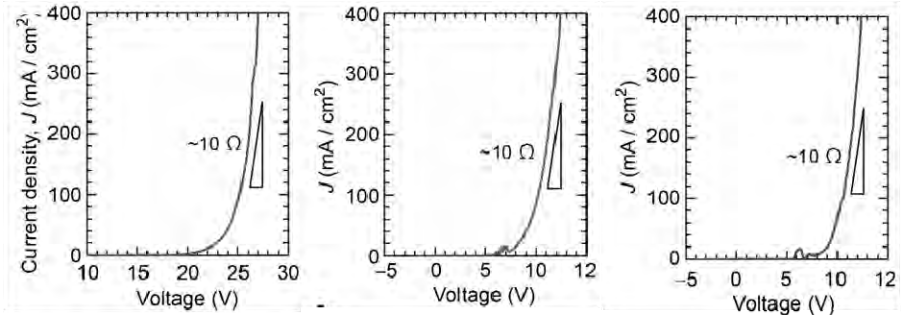


Fig. 2 LED with an AOS thin-film phosphor, a-Ga-O:RE. (a) Device structure composed of an a-Ga-O:RE *n*-type layer (80 nm), an  $\alpha$ -NPD *p*-type layer (50 nm), and a MoO<sub>x</sub> hole transport layer (5 nm) on an ITO-coated glass substrate. Ag thin films (100 nm) are used for the top and bottom electrodes. Photo graph is an optical micrograph of the device.



とした。最後に、MoOx とパターン化した ITO 上に Ag 蒸着を施し、陽極と陰極を形成した。発光面積は 1 mm<sup>2</sup> になるように設計した。

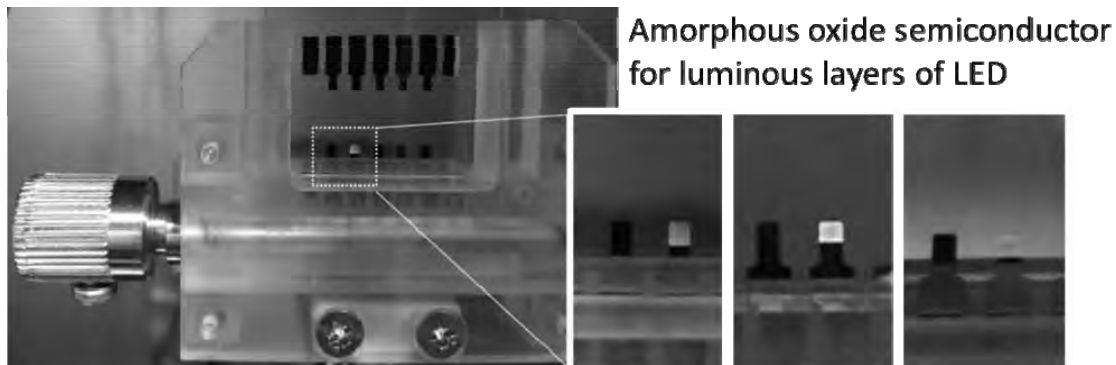
図 3(a-c)は、Eu(a)、Pr(b)、Tb(c)を添加した a-Ga-O の電流密度-電圧 (J-V) 曲線のデバイス性能をそれぞれ示したものである。オン領域での微分抵抗はすべてのデバイスでほぼ同等の 10 Ω 程度であり、a-Ga-O 自体の抵抗は RE ドーピングの影響を受けていないことを意味する。一方で J-V 曲線のしきい値電圧については、a-Ga-O:Eu だけ、Tb や Pr デバイスの 2 倍の 20V 程度であることがわかった。このように添加希土類によってデバイス電気特性は変わるものの、図 4 に示すように、すべてのデバイスで、赤、ピンク、緑の明確な発光を確認することができた。共鳴光電子分光法により、希土類ドーパントごとに電子構造が異なることが明らかになり、電子-正孔再結合やインパクトイオン化といった異なる発光メカニズムが示唆された。



**Fig. 3** Current-density–voltage (*J*-*V*) characteristics of the devices for a-Ga-O:RE with RE = Eu, Tb , and Pr .

### 3. まとめ

本研究では、無アルカリガラス基板上に最大プロセス温度 200℃で無機発光層をもつ発光ダイオードを作製することに成功した。アモルファス材料は通常、中間ギャップ状態が多く含まれるため、LED の発光層には適さないと考えられるが、開発した希土類添加 AOS 材料は、発光層として機能することが示された。



**Fig. 4** High-resolution photographs of the entire devices under light-emitting operation. The emission area was 1 mm<sup>2</sup>.

### 4. 参考文献

- (1) Jang, Jin. "Displays develop a new flexibility." *Materials Today* 9.4 (2006): 46–52.
- (2) Nakamura, Shuji, and Gerhard Fasol. *The blue laser diode: GaN based light emitters and lasers*. Springer Science & Business Media, 2013.
- (3) Kim, Junghwan, et al. "Room-temperature fabrication of light-emitting thin films based on amorphous oxide semiconductor." *AIP Advances* 6.1 (2016): 015106.
- (4) Ide, Keisuke, et al. "Transition Metal - Doped Amorphous Oxide Semiconductor Thin - Film Phosphor, Chromium - Doped Amorphous Gallium Oxide." *physica status solidi (a)* 216.5 (2019): 1800198.
- (5) Ide, Keisuke, et al. "Electronic defects in amorphous oxide semiconductors: A review." *physica status solidi (a)* 216.5 (2019): 1800372.
- (6) Ide, Keisuke, et al. "Low-temperature-processable amorphous-oxide-semiconductor-based phosphors for durable light-emitting diodes." *Applied Physics Letters* 121.19 (2022): 192108.

### 5. 謝辞

This work was supported by Project of Creation of Life Innovation Materials for Interdisciplinary and International Researcher Development of the Ministry of Education, Culture, Sports, Science and Technology, Japan.

## BaTiO<sub>3</sub> 担持リチウムイオン薄膜電池の固体電解質界面 (SEI) 形成に対する電解液依存性

東京工業大学フロンティア材料研究所 七澤太梧、○安井伸太郎  
東京工業大学物質理工学院 安原颯  
岡山大学大学院自然科学研究科 寺西貴志  
東北大学大学院工学研究科 鈴木寛太、神永健一

### Electrolyte Dependence on Solid Electrolyte Interface (SEI) Formation in BaTiO<sub>3</sub> Supported Lithium Ion Thin Film Batteries

by Daigo NANASAWA, ○Shintaro YASUI, Sou YASUHARA, Takashi TERANISHI, Kanta SUZUKI and Ken-ichi KAMINAGA

#### 1. 研究目的

脱炭素化・IoT 化により、蓄電技術の向上が社会的に要請されている。蓄電池として代表的なリチウムイオン電池(以下、LIB)は電気自動車、スマートフォン、ノート PC など幅広く用いられている。将来的には、エネルギー貯蔵の需要拡大により、更に普及が加速すると想定される。LIB の特徴は高エネルギー密度・サイクル特性を持つことである。一方で、安全性・充放電速度・容量・耐久性・リサイクル性などの課題がある。その中で、我々は LIB の高速充放電特性向上に着目して研究を行っている。LIB は活物質と電解質界面においてリチウムイオンの挿入脱離が行われ、その特性は界面状態に律速されている。充電時には電流印加によりリチウムイオンの挿入脱離を援助するが、その電流値が大きくなる、すなわち高速充電を行う場合には、電解液等が分解され界面において副反応が起こり、固体電解質界面(SEI)と呼ばれるリチウムイオン伝導の抵抗体が生成することで動作不良を起こす。我々は、LiCoO<sub>2</sub> 上にドット BaTiO<sub>3</sub> を堆積することで、SEI の生成を制御して高速充電性の向上を確認した<sup>1</sup>。本研究では電解液 LiPF<sub>6</sub>(EC:DEC)の溶媒比率を変え、SEI 形成と高速充放電特性に対する電解液依存性について報告する。

#### 2. 研究成果

##### 2. 1 モデル実験と手法

薄膜 Pulsed Laser Deposition(PLD)法にて SrTiO<sub>3</sub>(100)基板上に集電体 SrRuO<sub>3</sub>、正極 LiCoO<sub>2</sub>、担持材 BaTiO<sub>3</sub> を成膜した。LiCoO<sub>2</sub> の成膜には Li60%過剰ターゲット、その他はストイキオメトリーのターゲットを用いた。成膜中の基板温度はそれぞれ 750°C/630°C/630°C、酸素分圧はそれぞれ 50/200/2000 mTorr に設定した。得られた薄膜は、X 線回折における結晶構造解析、走査型電子顕微鏡における表面構造観察を行った。裏面および側面にスパッタリングにて Au 膜を堆積し、集電体とのコンタクト層とした。一晚 120°C にて乾燥の後、グローブボックス内でコインセル(2032)を組み立てた。電解液は 1M LiPF<sub>6</sub> in EC:DEC を用い、溶媒組成がそれぞれ 1:9 ~ 5:5 となるように調製を行った。負極にはリチウム金属を用いてハーフセルを作製し、充放電特性を測定した。

##### 2. 2 電解質と SEI の関係性

図 1 にセル抵抗の電解液(比誘電率)依存性の結果を示した。3:7 で最もセル抵抗が低くなることが分かる。また、1:9 や 5:5 の場合では SEI がより多く生成されている可能性がある。図 2 に充放電後のサンプルの SEM 断面像を示した。電解液の誘電率が小さいほど SEI の生成量が多いことが分かる。SEM 像から判断する場合、5:5 の際に抵抗が最も低くなると考えられるが、実験結果からは 3:7 が最も低くなる。この図からは詳細の議論が困難であるが、5:5 では三相界面付近の SEI の形成に変化が生じ、Li のパスが小さくなっていると推測される。これを実証するために、現在は BTO をドットからパッドに変え、三相界面の可視化を行っている。



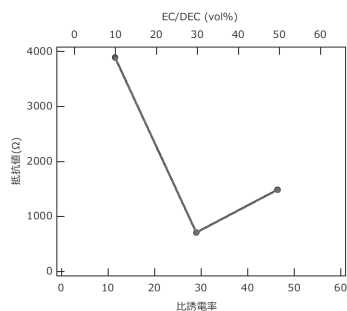


Figure 1 Electrolyte dependence (relative permittivity) of cell resistance

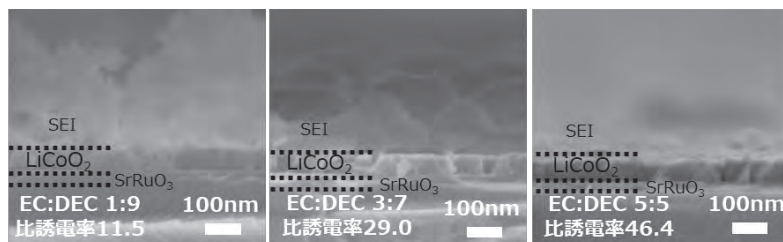


Figure 2 Cross-sectional SEM images of LiCoO<sub>2</sub> thin films after charge/discharge testing

### 3. 参考文献

- (1) S. Yasuhara, S. Yasui et al., Nano Lett. 19, 1688 (2019).

### 5. 謝辞

本研究成果の一部は、6 大学 6 研究所連携プロジェクト（国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト, DEJI2MA）の助成を受けた。

## 電子フォノン結合系における量子状態の新規評価方法の開発

東京工業大学フロンティア材料研究所 ○中村一隆、高木一旗、今野佑磨

Development of new evaluation method for quantum states in electron-phonon coupled system  
by ○Kazutaka G. NAKAMURA, Itsuki TAKAGI, Yuma KONNO

### 1. 研究目的

量子コヒーレンスや量子エンタングルメントは、量子コンピュータや量子情報通信などの次世代量子技術の鍵となる量子力学特有の性質である。量子コヒーレンスが保持された状態では、いくつかの量子状態の重ね合わせ状態を取ることができる。量子コヒーレンスは、原子分子のような孤立した系では長時間保持されるが、バルク固体中では極めて短い時間で消失することが知られている。しかしながら、固体中のコヒーレンス消失過程の詳細やデコヒーレンス時間の定量的な値についてはよく分かっていない。

我々は、量子経路干渉計測法を開発し固体中の量子コヒーレンスの計測を行い、デコヒーレンス時間評価の研究を行っている[1,2]。この量子経路干渉計測法では、アト秒精度で相対位相を制御したフェムト秒パルス対を用いた実験と量子理論モデル計算とを組み合わせ、研究が進められる。本研究課題では、量子経路干渉計測実験を進めるとともに、摂動計算の範囲を超えた理論への展開、情報エントロピーを用いた量子状態解析の展開を行なった。ここでは、理論計算の成果について示す。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 コヒーレントフォノン生成理論計算

コヒーレントフォノン生成の簡単なモデル系は、電子2準位系と調和振動子フォノン系の合成系を考える[3,4]。光と電子状態の相互作用には、電気双極子相互作用と回転波近似を用いた。

$$H_0 = \hbar\omega |g\rangle\langle g| + (e + \alpha \hbar\omega (b^\dagger + b)) |e\rangle\langle e|$$

$$H_I(t) = \mu E_0 f(t) (e^{-i\Omega t} |e\rangle\langle g| + e^{i\Omega t} |g\rangle\langle e|)$$

$$|\psi(t)\rangle = \sum_{n=0}^N (c_n(t) |g, n\rangle + d_n(t) |e, n\rangle)$$

ここで $\omega$ はフォノン角振動数、 $b^\dagger$ と $b$ はフォノン生成消滅演算子、 $\alpha$ は電子フォノン相互作用定数、 $\mu$ は電気双極子モーメント、 $\Omega$ は光の中心周波数、 $E_0$ は光電場強度、 $f(t)$ はエンベロープ関数である。電子フォノン結合としては弱結合条件( $\alpha \ll 1$ )を考えた。フォノン量子状態を、調和振動子のフォック状態で展開し、フォノイマン方程式に代入し、確率振幅の時間発展を計算した。実際の計算には、 $N=4$ までを用い、フォノン振動数を $\hbar\omega = 18.6$  meV、 $\alpha = 0.01$ に設定した。初期フォノン分布は10Kと300Kの熱平衡分布に対して計算を行なった[5]。10K初期分布での $|0\rangle$ と $|1\rangle$ 間のコヒーレントフォノン振幅の時間発展は、摂動計算の結果とよく一致した。300K初期分布で状態選択したコヒーレントフォノン振幅は、初期フォノン分布に依存して変化した。特に、 $|1\rangle$ 状態の分布は $|0\rangle$ 分布の半分程度であるにもかかわらず、 $|1\rangle$ と $|2\rangle$ 間のコヒーレントフォノン振幅強度は、 $|0\rangle$ と $|1\rangle$ 間のコヒーレントフォノン振幅強度と同じであった。一方、状態を区別せず全コヒーレントフォノン振幅を合計したものは10K初期分布の結果とほぼ同じであった。また、コヒーレントフォノン振動の分散の計算では、フォノン振動数の2倍の振動で振動することが示され、その強度は初期分布に依存していた。この分散が振動することは、この計算で得られたコヒーレントフォノン状態がフォノンのコヒーレント状態ではないことを示している。

#### 2. 2 コヒーレントフォノンのエントロピー解析

コヒーレントフォノン振動は、密度行列の非対角項を用いて表すことができる。また、系の密度行列が分かれば情報エントロピーを求めることができる。量子情報エントロピーは、注目している系の状態が量子的であるか古典的であるかを測るひとつの指標であり、エンタングルメントエントロピーは系の間の量子もつれの定量的指標を与え、相互情報量は系の間の相関の有無の評価を与える。

本研究では、生成したコヒーレントフォノン状態のフォノイマンエントロピーを計算した[6,7]。

フォンノイマンエントロピー $S(\rho)$ は密度演算子 $\rho$ に対して

$$S(\rho) := -\text{Tr}(\rho \ln \rho) = -\sum \lambda_i \ln \lambda_i$$

で与えられる。ここで、 $\lambda_i$ は密度演算子の固有値である。密度演算子の時間発展はLindblad型のマスター方程式

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] + D\rho, \\ D(\rho) = \sum_{k \geq 1} (K_k \rho L_k^\dagger - \frac{1}{2}\{L_k^\dagger L_k, \rho\})$$

で表される。ここで、 $D(\rho)$ は散逸演算子である。簡単な例として0フォノン状態 $|0\rangle$ と1フォノン状態 $|1\rangle$ の2準位系を考え、初期状態をフォノン重ね合わせ状態 $|\psi(0)\rangle = a|0\rangle + b|1\rangle$ とする。ただし $|a|^2 + |b|^2 = 1$ である。フォノン系のハミルトニアンは $H = \hbar\omega b^\dagger b$ で与えられる。位相緩和によるLindblad演算子 $L = \sqrt{\gamma}b^\dagger b$ により記述される散逸演算子 $D$ を用いてマスター方程式を解くと

$$\rho(t) = \begin{pmatrix} |a|^2 & ab^*e^{i\omega t - \gamma t/2} \\ a^*be^{-i\omega t - \gamma t/2} & 1 - |a|^2 \end{pmatrix}$$

となる。いま $|a|^2 = 1/2$ とし、位相緩和定数を $\gamma = 1/300$  (fs<sup>-1</sup>)としたときのエントロピーの時間変化を図1に示す。時刻0のとき、系の状態は純粋状態にあり、そのエントロピーは $S = 0$ となる。時間が経過するにつれて、系は環境とエンタングルすることにより混合状態に漸近していくことが示された。

謝辞：本稿の成果は、文部科学省国際産学連携インヴァーシブイノベーション材料創出プロジェクト、科研費21K22141, 21K18904, 22H01984, 22J23231の補助を受けて行われた。

### 3. 参考文献

- (1) K. G. Nakamura, K. Yokota, Y. Okuda, R. Kase, T. Kitashima, Y. Mishima, Y. Shikano, and Y. Kayanuma, "Ultrafast quantum-path interferometry revealing the generation process of coherent phonons", *Phys. Rev. B*, **99**, 180301(R) (2019).
- (2) Y. Furusho, R. Yagi, M. Suda, T. Maruhashi, I. Takagi, Y. Kayanuma, F. Minami, and K. G. Nakamura, "Ultrafast quantum-path interferometry of photo-absorption involving excitons in a GaAs multiple-quantum-well structure", *Solid State Commun.*, **360**, 115056 (2023).
- (3) K. G. Nakamura, Y. Shikano, and Y. Kayanuma, "Influence of pulse width and detuning on coherent phonon generation", *Phys. Rev. B*, **92**, 144304 (2015).
- (4) I. Takagi, Y. Kayanuma, and K. G. Nakamura, "Theory for coherent control of longitudinal optical phonons in GaAs using polarized optical pulses with relative phase locking", *Phys. Rev. B*, **104**, 134301 (2021).
- (5) I. Takagi and K. G. Nakamura, "The influence of initial phonon states on the generation of coherent optical phonons", *Solid State Commun.*, **360**, 115053 (2023)
- (6) I. Takagi, Y. Konno, Y. Kayanuma, and K. G. Nakamura, "A novel approach for evaluating the dynamics of quantum coherence in electron-phonon coupled system", *Visual-JW2022 & DEJI2MA-2*, Oct. 25, Osaka (2022).
- (7) 今野佑磨, 高木一旗, 中村一隆, コヒーレントフォノンの情報エントロピー, 第33回光物性研究会, 2022年12月19日。

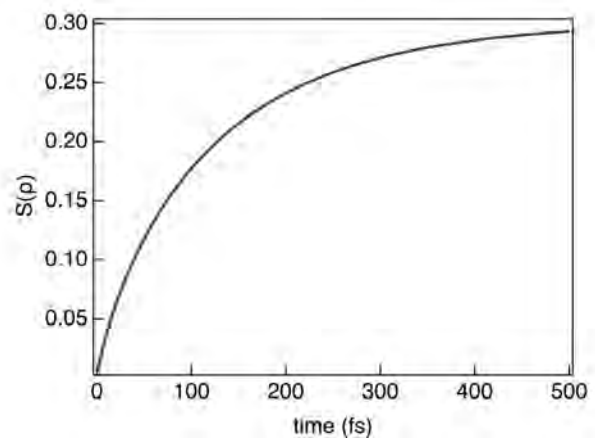


図1 コヒーレントフォノンのフォンノイマンエントロピーの時間変化, ただし対数の底は10とした。

## 前駆体結晶化法によるポーラス OMS-1 ナノ粒子の合成と酸化触媒作用

東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所  
 ○鎌田 慶吾、幸谷 真芸、林 愛理、原 亨和

Synthesis and oxidation catalysis of porous OMS-1 nanoparticles by crystallization of precursors  
 by ○Keigo KAMATA, Maki KOUTANI, Eri HAYASHI, Michikazu HARA

### 1. 研究目的

ナノ構造制御された材料は、バルクとは異なる特異的機能を発現するため注目されている。マンガン酸化物は多様な結晶構造と酸化状態をもつため、触媒・エネルギー貯蔵・磁性・センサーなどの分野で重要な機能性酸化物である。我々はマンガン酸化物が種々の基質の酸化反応に対して優れた固体触媒として機能することを見いだしている<sup>1-4</sup>。ナノ構造制御されたマンガン酸化物の形態や結晶構造が機能と密接に関わるため、よりシンプルかつ効率的な新しい合成法の開発が切望されている。トドロカイト型マンガン酸化物 (OMS-1) は、マグネシウムイオン電池や酸化触媒として研究される有用な化合物であるが、従来の合成法では低比表面積や多段階合成に課題がある。本研究課題では、高比表面積  $\beta$ - $MnO_2$  ナノ粒子合成に有効なマンガン 7 価と 2 価の原料から得られる前駆体を低温で結晶化する手法 (前駆体結晶化法)<sup>4</sup> を OMS-1 合成に応用し、高比表面積メソポーラス OMS-1 ナノ粒子を一段で合成することに成功した (Fig. 1)<sup>5</sup>。合成条件が OMS-1 の生成に与える影響について検討し、種々の酸化反応を行った。

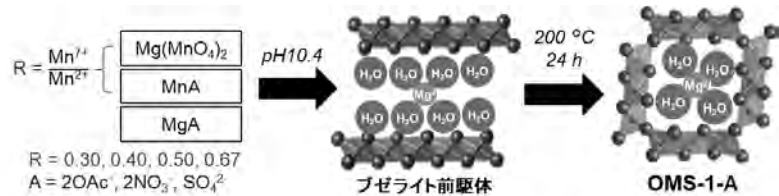


Fig. 1 前駆体結晶化法による OMS-1 生成.

### 2. 研究成果

前駆体の調製条件や焼成温度が生成するマンガン酸化物の結晶構造・モルフォロジーに大きく影響した。2 価金属源に酢酸塩を用い  $Mn^{7+}/Mn^{2+}$  モル比 0.40 で調製した前駆体の焼成温度依存性について検討したところ、熱処理により層状前駆体であるブゼライトからトンネル構造をもつ OMS-1 への構造変化が起こり 200 °C での熱処理が最適であることがわかった。200 °C 以上での熱処理により OMS-1 構造が徐々に  $MgMn_2O_4 + Mn_2O_3$  へと変化した。前駆体調製時に  $Mg^{2+}$  添加・pH 調整を行わない場合や高結晶性のブゼライト前駆体の熱処理を行った場合には OMS-1 が生成しないことから、本合成法には  $Mg^{2+}$  を十分に含むブゼライトナノ粒子前駆体の使用が必須である。

$Mn^{3+}$ 種の移動が層状構造からトンネル構造への変換において重要な役割を果たすため、 $Mn^{7+}/Mn^{2+}$  モル比を 0.30–0.67 で変更し前駆体を調製した。

$Mn^{7+}/Mn^{2+}$ の減少に伴い前駆体のブゼライト構造がカチオン欠陥のある六方晶から  $Mn^{3+}$ 直交層をもつ三斜晶へと変化した。これら前駆体構造の違いは生成するマンガン酸化物の構造に影響し、 $Mn^{7+}/Mn^{2+}$ モル比を 0.30–0.50 で調製した  $Mn^{3+}$ を含む三斜晶ブゼライトが本 OMS-1 ナノ粒子合成に有効であることがあきらかとなった。

最後に、 $Mn^{7+}/Mn^{2+}$  モル比 0.40 での出発原料の影響について検討した (Fig. 2(a))。硫酸塩と硝酸塩を用いた場合、アンモニア水添加前 (沈殿形成時) の pH は 1.3–0.9 であり、OMS-1- $SO_4$  および OMS-1- $NO_3$  の比表

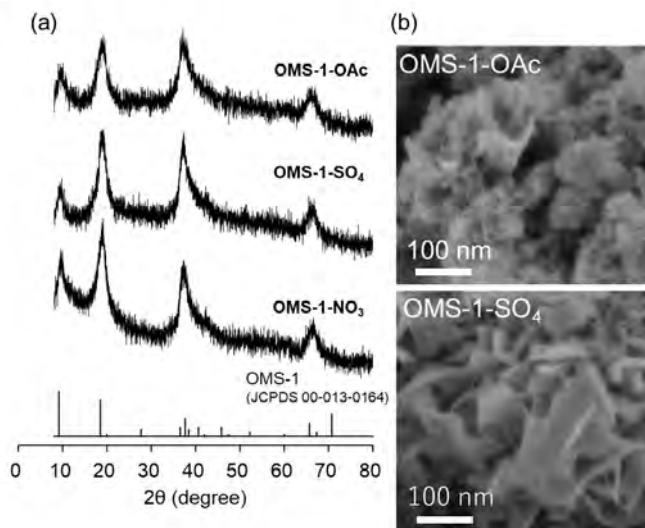


Fig. 2 OMS-1-A の(a) XRD パターンと(b) SEM 像.



面積はそれぞれ 92、88  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  であった。一方、酢酸塩を用いた場合、アンモニア水添加前の pH は 4.5 であり、生成した OMS-1-OAc は合成した OMS-1 の中で最も大きな比表面積 (249  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) を示した。この値は、多段階合成または溶解・再析出プロセスを含む従来の手法で合成された Mg-OMS-1 (13–185  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) よりも大きな値であり、OMS-1-HT (35  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) の約 7 倍であった。SEM 観察から、OMS-1-OAc は小さい板状ナノ粒子 (主として  $\leq 20 \text{ nm}$ ) の集合体であるのに対し、OMS-1-SO<sub>4</sub> および OMS-1-NO<sub>3</sub> は比較的大きなナノプレート (ca. 50–200 nm) からなる花弁状粒子であった。これらの結果から、沈殿形成時の pH が比表面積およびモルフォロジーに大きく影響することが明らかとなった (Fig. 2(b))。

これら合成した OMS-1 による酸化触媒作用について検討した。分子状酸素 (O<sub>2</sub>) のみを酸化剤としたベンジルアルコールからベンズアルデヒドへの酸化反応、チオアニソールから対応するスルホキシド・スルホンへの酸化反応を行ったところ、これら OMS-1-OAc ナノ粒子は種々の Mn 系触媒 ( $\beta\text{-MnO}_2$ 、activated  $\text{MnO}_2$ 、 $\text{SrMnO}_3$ 、OMS-2、 $\text{Mg}_6\text{MnO}_8$ <sup>6</sup>) の中で最も高い触媒活性を示した (Fig. 3)。OMS-1-OAc 触媒をベンジルアルコールの酸化反応中にろ過により除去すると反応は完全に停止し、ろ液への Mg および Mn 種の溶出はほとんど確認されなかった。反応前後で XRD に変化はなく、触媒性能に低下なく 3 回再利用可能であった。また、本 OMS-1-OAc ナノ触媒は、温和な反応条件下で種々の芳香族アルコールおよびスルフィドの酸化反応に対して適用可能であった。反応機構の検討から、アルコール酸化は格子酸素を使用したレドックス機構で進行すると考えられ、OMS-1 の高い表面積は酸化反応触媒活性の向上に大きく貢献することが明らかとなった。極めて微細なナノ粒子にもかかわらず、粒子サイズと触媒性能の間のトレードオフの関係はなく、OMS-1 の触媒反応速度と表面積の間に線形関係が確認された (Fig. 4)。

### 3. 参考文献

- (1) E. Hayashi, T. Komanoya, K. Kamata and M. Hara, *ChemSusChem*, 10, 654 (2017)
- (2) E. Hayashi, Y. Yamaguchi, K. Kamata, N. Tsunoda, Y. Kumagai, F. Oba and M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, 141, 890 (2019)
- (3) E. Hayashi, Y. Yamaguchi, Y. Kita, K. Kamata and M. Hara, *Chem. Commun.*, 56, 2095 (2020)
- (4) Y. Yamaguchi, R. Aono, E. Hayashi, K. Kamata and M. Hara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 12, 36004 (2020)
- (5) M. Koutani, E. Hayashi, K. Kamata and M. Hara, *J. Am. Chem. Soc.*, 144, 14090 (2022)
- (6) E. Hayashi, T. Tamura, T. Aihara, K. Kamata and M. Hara, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 14, 6528 (2022)

【謝辞】 本研究成果の一部は、国際・産学連携インヴァーسیون材料創出プロジェクトの支援を受けて得られた。国際・産学連携インヴァーسیون材料創出プロジェクト (Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture, MEXT) により得られたものである。

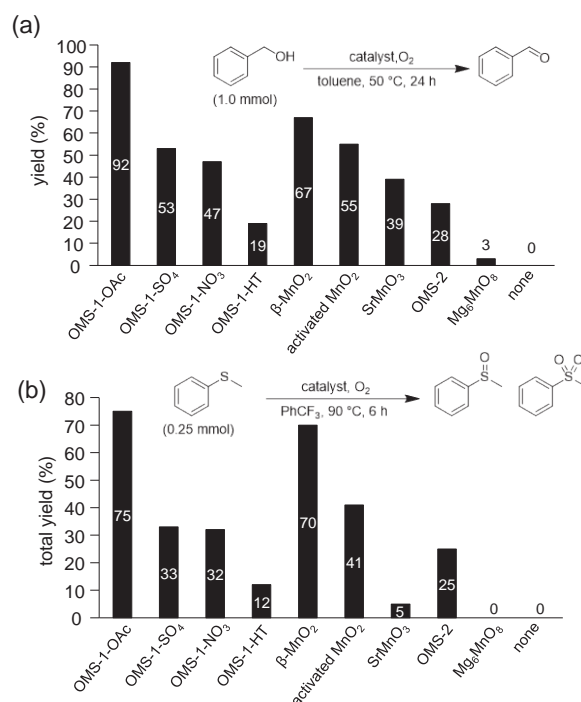


Fig. 3 (a) ベンジルアルコールと (b) チオアニソールの酸化反応における触媒効果. 反応条件: (a) 触媒 (0.04 g), ベンジルアルコール (1.0 mmol), トルエン (2 mL),  $p\text{O}_2$  (0.1 MPa), 50 °C, 24 h. (b) 触媒 (0.05 g), チオアニソール (0.25 mmol),  $\text{PhCF}_3$  (2 mL),  $p\text{O}_2$  (0.1 MPa), 90 °C, 6 h.

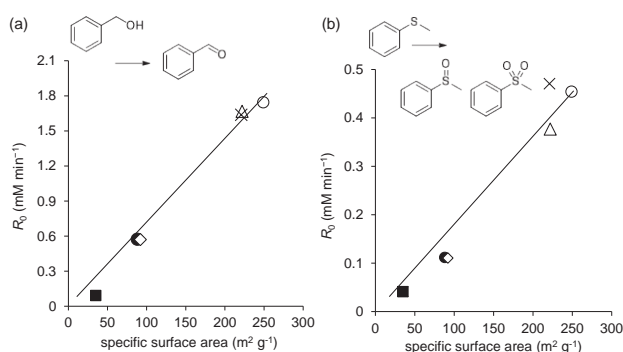


Fig. 4 (a) ベンジルアルコールと (b) チオアニソールの酸化反応における反応初期速度( $R_0$ ) と OMS-1 の比表面積との関係. 反応条件は Fig. 3 のものと同様.

# 非貴金属ヒドリド種形成を鍵とした触媒的変換反応の開発

東京工業大学フロンティア材料研究所 ○喜多祐介

Development of catalytic transformations based on formation of base metal-hydride species  
by ○Yusuke KITA

## 1. 研究目的

ニッケルは地殻中に豊富に存在し、種々の変換反応に対して高い触媒活性を示すことから、ナノ粒子合成法の開発が盛んに行われている。合成法の中でも、金属塩や金属錯体を溶液中で還元する液相還元法は、特殊な装置を必要とせず調製条件による粒子径の制御が可能なることから広く用いられている。しかしながら、数ナノサイズの粒子を合成するためには、高分子や調査化合物などの保護材が必要となり、これらがナノ粒子表面を覆うことで触媒活性の低下を招いていた。したがって、触媒活性を損なわず粒子径の制御を行う合成手法の開発が求められている。

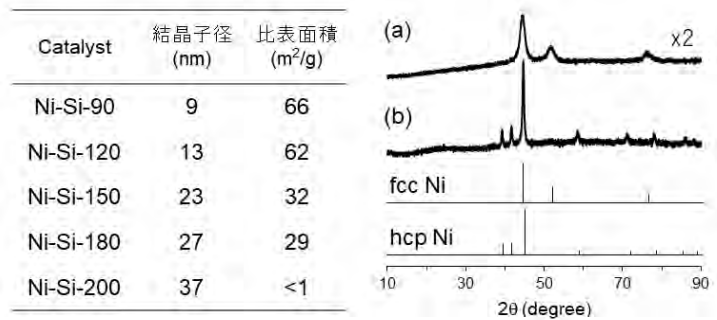
本課題では、ヒドロシランを用いることで、ケイ素上置換基の効果によりニッケル粒子の粒子径制御が可能なることを見出した (Ni-Si-x: x = 還元温度)。また、還元剤としての作用後の有機ケイ素化合物がナノ粒子の修飾基としても作用し、触媒反応の促進および大気安定性の付与を行うことを明らかにした。

## 2. 研究成果

### 2.1 ヒドロシランを還元剤としたニッケルナノ粒子合成

ヒドロシランとニッケル源 (Ni(acac)<sub>2</sub>) を水素加圧下有機溶媒中で加熱攪拌することでニッケルナノ粒子を合成した。ヒドロシランとして、フェニルシランを用いた場合、90 °C で還元が進行したが、ジフェニルシランやポリメチルヒドロシロキサンなどのヒドロシランを用いた際には 150 °C 程度の加熱が必要であり、高温で還元したニッケルナノ粒子は凝集が進行した (Fig. 1)。一方、Si-H 結合を持たない有機ケイ素化合物をニッケル源と混合しても還元が進行しなかったことから、Si-H が還元に関与していることが分かる。また、ヒドロシランのケイ素上置換基により結晶相を制御することも可能であった。フェニルシランを還元剤として利用した際には fcc 構造を有するナノ粒子が生成し、トリス (ジメチルアミノ) シランを使用した際には、300 °C の還元温度が必要ではあったが、hcp 構造を有するニッケルナノ粒子を合成することが可能であった (Fig. 1)。

Fig. 1 ヒドロシラン還元によるニッケルナノ粒子調製における調製条件の影響



### 2.2 ヒドロシラン還元で合成したニッケルナノ粒子の触媒作用

フェニルシランを還元剤として用い 90 °C で合成したニッケルナノ粒子が最も結晶子径が小さかったことから、Ni-Si-90 の触媒性能を調べた。その結果、イミン、ニトリル、芳香族化合物、複素芳香族化合物など様々な不飽和化合物の水素化反応に対して高い触媒活性を示した。今回合成したニッケル触媒の興味深い点は、大気中で取り扱っても触媒活性を損なわない点である (Fig. 2)。一般的に金属ニッケルは大気中で酸化され触媒活性が低下する。実際に、汎用される Raney Ni は大気中で秤量した際にはまった

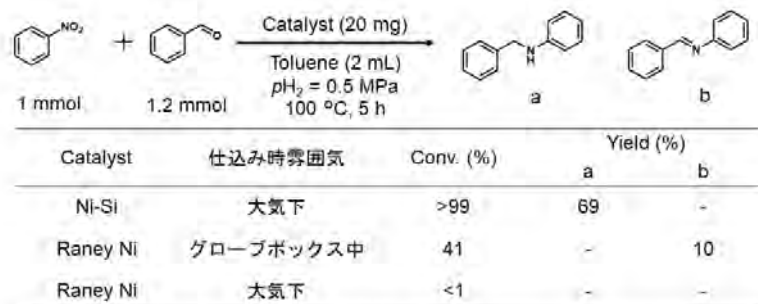


Fig.2 Ni-Si の触媒作用

く触媒活性を示さなかった。この特異な大気安定性を利用して、イミン水素化反応における再利用実験を行ったところ、触媒を大気中ろ過という単純な回収手法で活性を損なうことなく5回再利用可能であった。

### 2. 3 Ni-Siの大気安定性の解明

ヒドロシラン還元により合成したニッケルナノ粒子は、一般的なニッケル触媒には見られない特異な大気安定性を示す。この大気安定性の要因を明らかとするため、各種分光学的手法を用いて測定を行った。TEM-EDS 測定を行ったところ、ニッケル粒子の周りにケイ素種が存在することが明らかとなった。そこで、ケイ素化合物の構造を明らかとするため IR 測定を行ったところ、一置換ベンゼンに特徴的なバンドが確認できた。したがって、フェニルシリル基が存在することが分かる。この有機ケイ素化合物が大気安定性に関与していると考えられ、実際に塩基処理により有機ケイ素化合物を除去したニッケルナノ粒子は大気中でまったく活性を示さなかった。次に、どのようにして大気下での取り扱いが可能になったのか調べるため、XPS を測定した。その結果、合成後大気に晒した Ni-Si の表面は酸化され水酸化ニッケルの状態になっていることが明らかとなった。一方、触媒反応後大気に晒すことなく XPS を測定すると金属ニッケルに由来するピークが確認できたことから、触媒反応中に水素により 2 価ニッケル種が還元されて金属ニッケルを生成することを証明した。触媒反応後大気に晒した際には、水酸化ニッケルのみが確認できたことから、触媒反応中に活性種である金属ニッケルが生成し、大気に晒すことで水酸化ニッケルを形成し高い安定性を付与することが可能になったと考えられる。

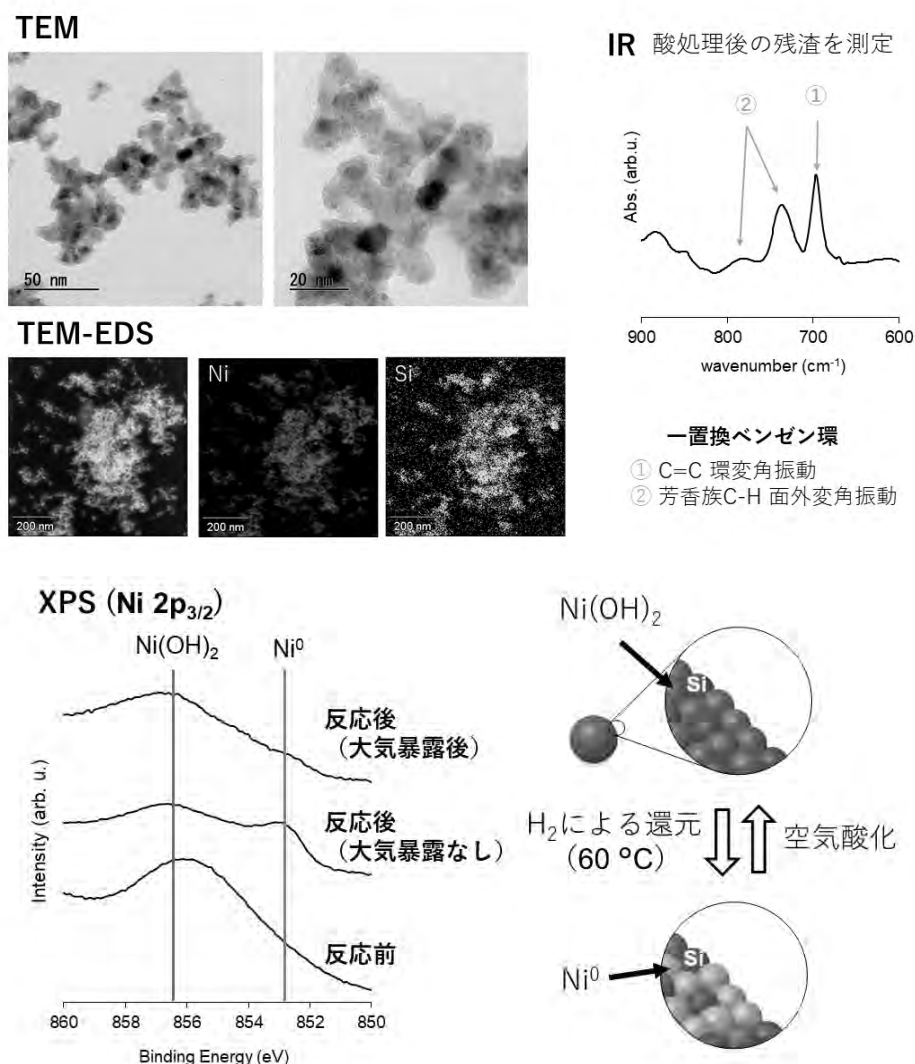


Fig.3 Ni-Si-90 のキャラクターゼーション

謝辞 本研究成果の一部は、6 大学 6 研究所連携プロジェクト（国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト, DEJ2MA）の助成を受けた。



# 層状バナジウム酸化物 $\text{LiVO}_2$ の相転移にともなう特異な熱伝導率変化

東京工業大学フロンティア材料研究所 ○気谷卓, 小畑優樹, 橋本賢太, 川路均

Anomalous thermal conductivity change at phase transition in  $\text{LiVO}_2$   
by ○Suguru KITANI, Yuki OBATA, Kenta HASHIMOTO, Hitoshi KAWAJI

## 1. 研究目的

近年, 世界的なエネルギー問題に対処するため, 熱エネルギーの有効活用が重要視されてきている. その中で, 熱の流れをコントロールすることは, エネルギーの使用量を削減する上で重要な課題である. 例えば, 電気自動車のバッテリーパックは, 低温ではバッテリー温度の低下に伴う電気抵抗率の増加を防ぐために低い熱伝導率が求められ, 高温では電解質の発火を防ぐために高い熱伝導率が求められる. このような問題は一般的に周囲の温度をコントロールすることにより対処されるが, それは電気エネルギーのロスに繋がるため, 別の解決法が求められている. そのためのアプローチとして, 材料自身に熱伝導率が大きく変化するスイッチング特性をもたせることが考えられ, 相転移の際に熱伝導率が大きく変化するような材料は熱スイッチング材料として利用できるはずである. これまでの研究では, 金属絶縁体転移 (MIT) をもつ物質に着目してきた. 物質中の熱伝導は格子振動や電子の移動などにより生じ, 一般的な材料では熱伝導率  $\kappa = \kappa_{\text{ph}} + \kappa_{\text{e}}$  として表され, 電子熱伝導率は Wiedemann-Frantz 則により  $\kappa_{\text{e}} = L\sigma T$  と表される (ここで  $L=2.45 \times 10^{-8} \text{ V}^2 \text{ K}^{-2}$  はローレンツ数,  $\sigma$  は電気伝導率, そして  $T$  は絶対温度である). したがって, 電気伝導率が大きく変化する MIT 物質の  $\kappa_{\text{e}}$  は, 金属相で高い値をもち, 一方の絶縁相では低い値をもち, つまり全体としての熱伝導率は, 金属相では高く絶縁相では低くなるのが予想される.

しかし, いくつかの物質において, その予想とは逆に絶縁相より金属相の熱伝導率が低下することが分かった. 図1は硫化スピネル  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  のフォノン熱伝導率を示しており, MITが生じる 230 K より高温の金属相で熱伝導率が急激に減少する振る舞いが見られた[1]. 熱伝導率の振る舞いは Cu サイトに Zn をドーピングすると大きく変化し, ドープ量が増えるにつれ不純物散乱が増加するため, 熱伝導率は全体的に減少する. しかし, 室温付近の熱伝導率に着目すると, ドープ量が多い  $x=0.3$  の熱伝導率が  $x=0.1$  の値よりも高くなる. この原因として,  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  が低温絶縁相で 8 個の Ir が集まった 8 量体を形成することと関係していると考えている. まず,  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  ではその 8 量体が高温金属相でも局所的にペアを組みかえながら動的に形成され, そのゆらぎが格子振動を阻害して熱伝導率が減少している. そして, Zn ドープ量が多くなると 8 量体の形成が困難になるため, 高温金属相での 8 量体のゆらぎも減少し, ゆらぎによる熱伝導率の減少がなくなった結果, 熱伝導率が増加に転じたのではないかと考えている. そのため, このような多量体の形成を伴う相転移を有する物質が, 熱スイッチング材料として応用できる可能性が期待される.

そこで, 今回の研究では, 低温相で V イオンが 3 量体をもつことが知られている  $\text{LiVO}_2$  に着目した[2, 3]. この物質は約 500 K で生じる相転移にともない軌道秩序が生じ, 図2に示されるような高温相での三角格子から低温相でバナジウム 3 量体を形成する構造変化を示す. また,  $\text{LiVO}_2$  は Weiss 温度  $\Theta_{\text{W}} \sim 1550 \text{ K}$  の強い反強磁性相互作用をもち, スピンフラストレーションも持っている[2]. フラストレーションに由来するスピンゆらぎも, 熱伝導率を低下させることが知られている[4]. そのため, 軌道とスピンのゆらぎをもつ  $\text{LiVO}_2$  の高温相は, 非常に低い熱伝導率をもっている可能性が期待される. 本研究では, この物質を固相反応法により合成し, 得られた試料に対してレーザーフラッシュ法 (LFA 457, NETZSCH) を用いて熱拡散率測定を行った. また, 密度を幾何学的測定法により, 熱容量を緩和法 (PPMS, Quantum Design) により測定した.

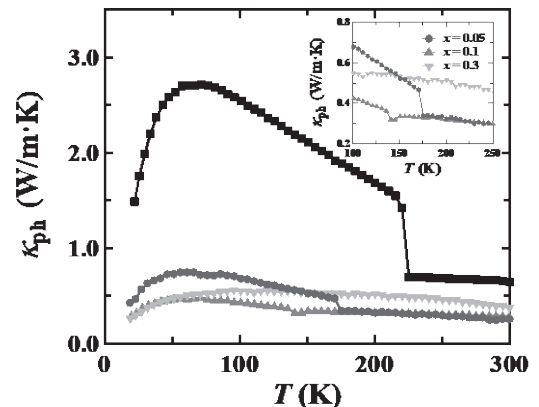


図1  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  の熱伝導率 [1]

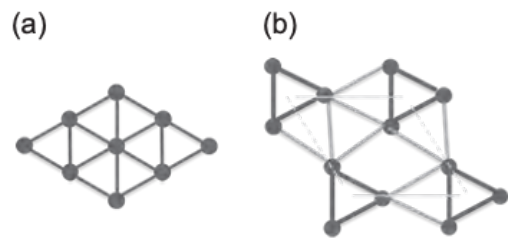


図2  $\text{LiVO}_2$  の結晶構造. (a) 高温相: 三角格子 ( $R\bar{3}m$ ), (b) 低温相: バナジウム 3 量体構造



## 2. 研究成果

LiVO<sub>2</sub>の熱拡散率 $\alpha$ の測定結果を図3に示す. また, ここでは比較対象として同様の結晶構造をもつ層状リチウム酸化物 LiAlO<sub>2</sub> および LiCrO<sub>2</sub> の熱拡散率も示している. この図から明らかなように, LiVO<sub>2</sub> は非常に小さい $\alpha$ をもっていることがわかる. それぞれの違いは, 層をなしている金属イオンの電子状態に由来するものと考えられる. V<sup>3+</sup>イオンの電子状態は( $t_{2g}^3 e_g^0$ )となり, 軌道の自由度とスピンの自由度が存在する. 一方で, Cr<sup>3+</sup>イオンの場合は( $t_{2g}^3 e_g^0$ )となるためスピンの自由度のみが存在し, Al<sup>3+</sup>の場合には2*p*軌道に電子が無いため電子の自由度は無い. これらの化合物のように三角格子を形成している金属イオンが軌道やスピンの自由度をもつと, フラストレーションの効果が生じる. その結果, 転移温度より温度が高い領域で短距離秩序が形成され, ゆらぎとして存在することが知られている. そのため, 今回の結果は, フラストレーションが存在しない LiAlO<sub>2</sub> は高い熱拡散率を示すのに対し, LiCrO<sub>2</sub> ではスピンのゆらぎにより熱拡散率が低下し, LiVO<sub>2</sub> ではスピンのゆらぎに加えて軌道のゆらぎも存在するため熱拡散率が大幅に低下したものと考えられる.

次に, 図4に示した熱伝導率 $\kappa$ を議論する.  $\kappa$ は熱拡散率 $\alpha$ , 密度 $\rho$ , 比熱 $C$ を用いて,  $\kappa = \alpha\rho C$ と表わせ, それぞれの測定結果から $\kappa$ を求めた. 図中赤丸がLiVO<sub>2</sub>の $\kappa$ で, 温度が上がるにつれて低下していき, 約500 Kの相転移温度でさらにジャンプして小さくなっていることが分かる. このように低温相に比べて高温相で $\kappa$ が小さくなるのが, 先ほど述べた軌道・スピンゆらぎの影響であると考えられる. 600 Kでの値は約0.6 W/m·Kと, 一般的なガラスなどと比べても小さく, 酸化物としては非常に低い熱伝導率となっていることが分かった. また, 興味深いのが Slack の最小熱伝導率 $\kappa_{min}$ との比較である. このモデルは関連しない振動子間の局在化した振動状態のランダムホッピングに基づいており, フォノンの平均自由行程 $l$ が波長の半分しかないと考える. この場合に得られる $\kappa_{min}$ は, 以下の式で表される.

$$\kappa_{min} = 3 \left( \frac{\pi}{6} \right)^{1/3} k_B n^{2/3} v \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^2 \int_0^{\theta_D} \frac{x^3 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$$

ここで $k_B$ はボルツマン定数,  $\theta_D$ はデバイ温度,  $v$ はフォノン群速度,  $n$ は原子の数密度である. 図4から明らかなように, LiVO<sub>2</sub>の実験値 $\kappa_{exp}$ は $\kappa_{min}$ を下回っている. 熱伝導率が $\kappa_{min}$ を下回るという報告はカルコゲナイド系や非晶質系ではいくつか報告があるものの, 酸化物ではほとんど知られていない. そのため, 電子自由度のゆらぎを持つ系では, フォノンが非常に強く散乱されることが示唆される.

今回, 層状バナジウム酸化物 LiVO<sub>2</sub> が軌道とスピンのゆらぎにより非常に小さい熱伝導率をもつことを明らかにした. 一般的に, 高温では欠陥の生成や非調和振動の影響などでフォノンが強く散乱されているが, そのような状況でも多量体の揺らぎがフォノンをさらに強く散乱させることが示唆された. この結果より, 多量体を形成する物質の高温での熱スイッチング材料としての応用や, 高温で低熱伝導率が望まれる熱電材料への応用などが期待される. 今後は, 高温の約700 Kに相転移をもち7量体を形成することが知られている AlV<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の合成および測定を進め, 多量体の形成が熱伝導率に及ぼす影響をさらに調べていく予定である.

## 3. 参考文献

- [1] K. Hashimoto, S. Kitani and H. Kawaji, *Physica B* **629**, 413675 (2022).
- [2] W. Tian *et al.*, *Mater. Res. Bull.* **39**, 1319 (2004).
- [3] K. Kojima *et al.*, *Phys. Rev. B* **100**, 235120 (2019).
- [4] H.D. Zhou *et al.*, *Phys. Rev. B* **87**, 174436 (2013).

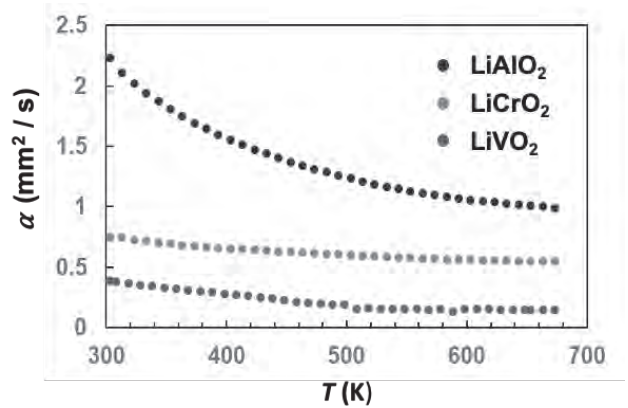


図3 種々の層状リチウム酸化物の熱拡散率 $\alpha$

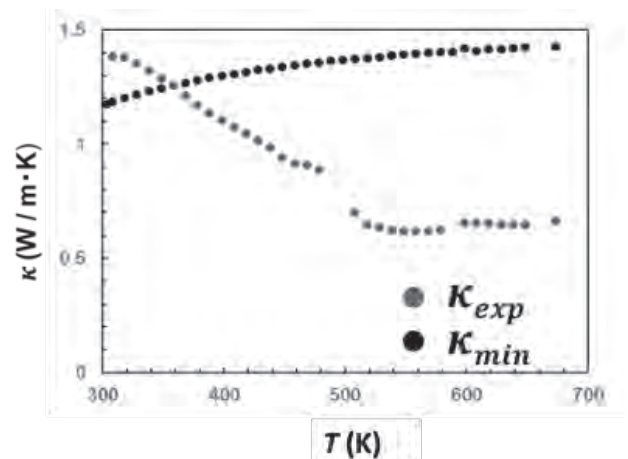


図4 LiVO<sub>2</sub>の熱伝導率 $\kappa$

# Water printingによる強誘電性・強磁性を併せ持つ BiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> 薄膜の面外分極反転とドメイン制御

東京工業大学 ○重松 圭、伊藤拓真、東 正樹

Out-of-plane polarization reversal and control of  
ferroelectric and ferromagnetic domains in BiFe<sub>0.9</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>3</sub> thin film by water printing  
by ○Kei Shigematsu, Marin Katsumata, Masaki Azuma

## 1. 研究目的

BiFeO<sub>3</sub>は菱面体晶ペロブスカイト構造をとり、室温で強誘電性と反強磁性を併せ持つマルチフェロイック物質であり、非鉛材料として注目を集めている。強誘電性については自発分極が 100 $\mu$ C/cm<sup>2</sup>であるが、圧電定数  $d_{33}$  は 60 pm/V 程度と Pb(Zr,Ti)O<sub>3</sub> の 1/3 程度である。これまで、BiFeO<sub>3</sub> と正方晶を持つ BiCoO<sub>3</sub> の間の固溶体 BiFe<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (BFCO) に着目し、Co 置換によって BiFeO<sub>3</sub> の圧電特性が向上することを報告している[1-3]。一方、BiFeO<sub>3</sub> への Co 置換は反強磁性構造にも変化をもたらし、サイクロイドスピン構造からキャントしたコリニア構造に転移することが中性子回折とメスバウアー分光によって確認されている[4,5]。BFCO のキャントコリニアスピン構造は室温かつゼロ磁場下で自発磁化を示すため、この磁化を電場印加により制御できれば、省電力デバイスの実現につながる。これまでの研究では、圧電応答顕微鏡 (PFM) ならびに磁気力応答顕微鏡 (MFM) を用いて BFCO 薄膜試料の電場印加磁化反転の局所構造を観察してきた[6]。その結果、分極ドメインがストライプ構造を組んでいる箇所で、電場印加磁化反転が観察された。しかし、解決すべき課題として、複数回の分極反転に伴う磁化反転の検証が難しいこと、プローバの電場印加時の実効電場 (Trailing field) によって分極ドメイン構造自体が変化してしまいメモリ特性が失われる。より広範囲で安定した電場印加磁化反転が望まれる。

今回は、本研究では固液界面の化学結合と静電エネルギーにより強誘電体薄膜の分極を制御する water printing を用いた面外分極反転を行い、反転前後の分極・磁気ドメイン観察を試みた。[7]

## 2. 実験方法

GdScO<sub>3</sub> (110)基板を超音波洗浄した後、パルスレーザー堆積法を用いて下部電極 SrRuO<sub>3</sub> 20 nm と BFCO 60 nm を順に成膜した。電圧を印加したカンチレバーを用いて BFCO 薄膜の分極反転を行い、その領域の分極・磁気ドメイン観察した後、純水に浸漬して water printing を行い、水分を窒素エアガンで除去し、同じ領域で分極・磁気ドメインを再度観察した。分極・磁気ドメインの観察には圧電応答顕微鏡 (PFM)・磁気力応答顕微鏡 (MFM) を用いた。MFM では、取得した像が磁気由来のコントラストを持つことを判別するため、カンチレバーの磁化を反転させたとき取得した像のコントラストも反転していることを確認した

## 3. 研究成果

BFCO 薄膜は BFCO/SRO/GSO の系において 8 つの  $\langle 111 \rangle_{pc}$  方向に分極を取りうるが、as-grown では下部電極表面の終端面の影響により、垂直成分が下向きの分極のみに制限される。その BFCO 薄膜表面に対して、-7 V を印加したカンチレバーで 3 $\mu$ m<sup>2</sup> の範囲を走査し、面外上向きに分極反転を行った後、PFM により Out-of-plane および In-plane 方向に分極ドメインを観察した結果が Fig.1(a)である。Out-of-plane PFM phase 像の周囲の明るいコントラストが as-grown の下向き分極方向を表しており、中心部の暗いコントラストが上向きに分極反転した領域を示す。書き込みを行った領域において一様なコントラストが見られ、一様に分極反転がなされていることがわかる。In-plane PFM phase 像は分極反転を行った領域のみ示しており、そのコントラストはそれぞれ左右の分極方向に対応している。この薄膜を純水に浸して water printing を行った後、水分を窒素エアガンで除去し、同じ観察箇所で PFM 像を取得した結果が Fig.1(b)である。電圧を印加した箇所の

Out-of-plane PFM phase 像コントラストが反転し、as-grown のコントラストと一致したことから、純水を使用した water printing によって分極が上向きから下向きに反転したことがわかる。さらに、In-plane PFM phase 像のコントラスト形状は変化しなかったため、すなわち water printing によって面外分極反転した広範囲において 71°面直方向の分極反転が達成された。市販の画像処理ソフトを用いた定量的な解析によって、観測領域のおよそ 88%で、71°面直方向の分極反転の分極反転が生じていることがわかった。

図 2 には、water printing 後による面外分極反転が生じた領域で取得した強磁性ドメイン像を示す。図中の黒線は、PFM 像における強誘電ドメインのコントラストの境界を示している。Water printing を行う前は、MFM 像による磁気ドメインと強誘電ドメインがよく合致することから、BFCO 薄膜の分極と磁気の相関に対応関係が存在することがしされる。一方で、書き込み後の状態では、磁気ドメイン像のコントラストは分極ドメインと合致しておらず、相関が失われたように見える。定量的な画像解析では、ほぼ 50%の領域で 71°分極ドメインによる磁化のスイッチングが発生したと算出された。このことは、小さな強誘電ドメインが核生成的に分極反転することで、磁化が反転する領域としない領域が共存することが原因であると考察される。

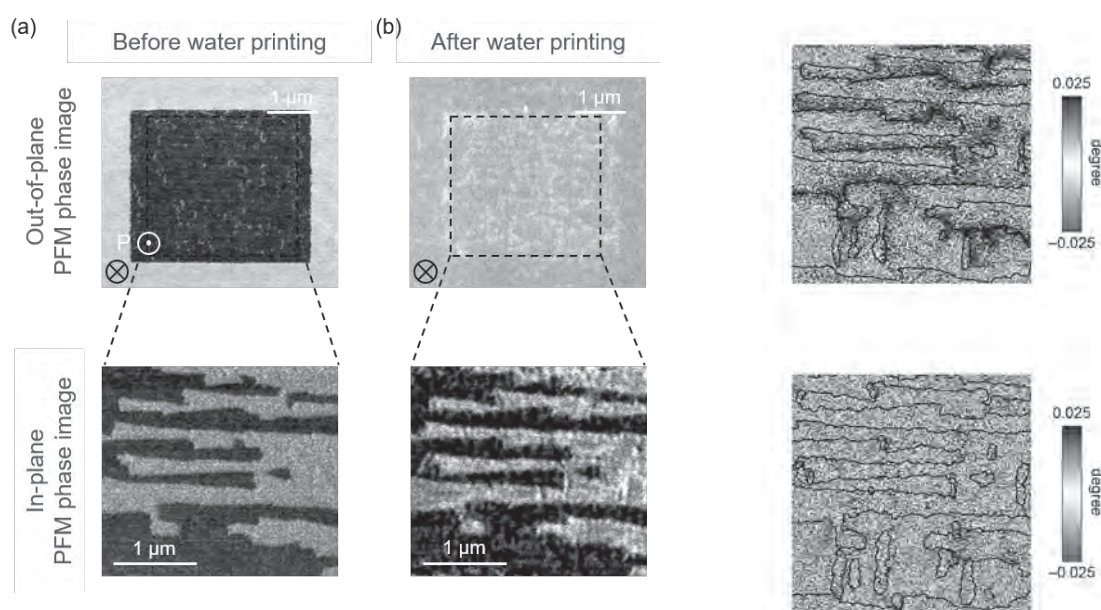


Fig.1 Water printing 法による分極反転前後の PFM 像 (a) 予め-7Vで書き込みを行ったPFM像(water printing前) (b) water printing 後の PFM 像

Fig.2 Water printing 法による分極反転前後の MFM 像

### 3. 参考文献

- [1] M. Azuma, S. Niitaka, N. Hayashi, K. Oka, M. Takano, H. Funakubo and Y. Shimakawa, "Rhombohedral-Tetragonal Phase Boundary with High Curie Temperature in  $(1-x)\text{BiCoO}_3-x\text{BiFeO}_3$  Solid Solution", *Jpn. J. Appl. Phys.* **47**,7579 (2008).
- [2] K. Oka, T. Koyama, T. Ozaaki, S. Mori, Y. Shimakawa, and M. Azuma, "Polarization Rotation in the Monoclinic Perovskite  $\text{BiCo}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ " *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 7977 (2012).
- [3] K. Shimizu, H. Hojo, Y. Ikuhara, M. Azuma, "Enhanced Piezoelectric Response due to Polarization Rotation in Cobalt - Substituted  $\text{BiFeO}_3$  Epitaxial Thin Films", *Adv. Mater.* **28**, 8639 (2016).
- [4] I. Sosnowska, M. Azuma, R. Przenioslo, D. Wardecki, W. T. Chen, K. Oka, and Y. Shimakawa, "Crystal and Magnetic Structure in Co-Substituted  $\text{BiFeO}_3$ " *Inorg. Chem.* **52**, 13269 (2013).
- [5] H. Yamamoto, T. Kihara, K. Oka, M. Tokunaga, K. Mibu, M. Azuma, "Spin Structure Change in Co-Substituted  $\text{BiFeO}_3$ ", *J. Phys. Soc. Jpn.* **85**, 064704 (2016).
- [6] K. Shimizu, R. Kawabe, H. Hojo, H. Shimizu, H. Yamamoto, M. Katsumata, K. Shigematsu, K. Mibu, Y. Kumagai, F. Oba, M. Azuma, "Direct Observation of Magnetization Reversal by Electric Field at Room Temperature in Co-Substituted Bismuth Ferrite Thin Film" *Nano Lett.* **19**, 1767 (2019).
- [7] Takuma Itoh, Kei Shigematsu, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, "Out-of-plane polarization reversal and changes in in-plane ferroelectric and ferromagnetic domains of multiferroic  $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$  thin films by water printing", submitted.



## 計算科学に立脚した新規無機材料の設計・探索

東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所  
○大場史康、我毛智哉

Design and exploration of novel inorganic materials based on computational science  
by ○Fumiyasu OBA and Tomoya GAKE

### 1. 研究目的

昨今の資源・環境問題やエネルギー情勢を背景に、材料開発への要求は一層厳しくなっている。卓越した機能だけでなく、豊富に存在する元素により構成され、安価で高い環境調和性を有するような材料が望まれている。新材料の探索において、的確な設計・探索指針が要となることは言うまでもない。そして次の関門が、いかに広い探索空間をカバーするか、その中からどのようにターゲットを絞り込むかである。最近では計算科学の進展とスーパーコンピュータの演算能力の向上により、計算科学手法を用いることで物質の安定性や特性を高精度かつ網羅的に予測できるようになってきた。本研究では、最先端の第一原理計算及び関連手法を駆使して、高機能・高環境調和性を有する無機材料を設計・探索することを目指す。主なターゲットは、電子デバイスへの応用のための新規半導体材料とする。

### 2. 研究成果

これまでに開発してきた点欠陥等の高精度第一原理計算手法<sup>1,2</sup>を基盤として、多様な無機材料の系統的評価に適した計算手法の開発と応用を進めた。また、引き続き、その計算手法を既知材料に適用することで、手法の妥当性や精度を検証するとともに、既知材料においても理解が不十分であった点欠陥の原子・電子レベルでの挙動に関する知見を得た。さらに、その結果に基づいて新規半導体材料の設計・探索の指針を構築することを目指した。とくに、ワイドギャップの4元系オキシカルコゲナイドである $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ について、その固有点欠陥の形成挙動・電子状態やドーピングの効果を詳細に調べた<sup>3</sup>。

酸化物及びオキシカルコゲナイド $p$ 型ワイドギャップ半導体としては、 $\text{CuMO}_2$  ( $M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$ )<sup>4</sup>や $\text{LaCuOCh}$  ( $Ch = \text{S}, \text{Se}$ )<sup>5</sup>が知られている。後者の $\text{LaCuOCh}$  ( $Ch = \text{S}, \text{Se}$ )は酸化物層とカルコゲナイド層が交互に重なった層状構造を有しており、 $\text{Se}$ 系は $\text{Mg}$ 不純物の添加により $p$ 型縮退半導体になることが報告されている<sup>6</sup>。一方で、 $\text{LaCuOCh}$  ( $Ch = \text{S}, \text{Se}$ )と類似した構造を持つ層状オキシカルコゲナイド $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ に関しては、無添加の試料が電気絶縁性を示すことが報告されているが<sup>7</sup>、固有点欠陥の制御や不純物添加による $p$ 型化及び $n$ 型化の可能性については十分に検討されていない。そこで、 $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ 中の点欠陥に着目して、そのキャリアドーピング可能性を系統的な第一原理計算の結果に基づいて詳細に調査した<sup>3</sup>。計算には、Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP)コード<sup>8</sup>に実装された projector augmented-wave 法<sup>9</sup>及びセレン化物等の電子構造を比較的よく再現することが知られている Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)ハイブリッド汎関数<sup>10</sup>を用いた。

図1(a)に $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ の結晶構造を示す。また、類似した構造ユニットを有する閃亜鉛鉱型 $\text{CdSe}$ 及び $\text{LaCuOSe}$ の結晶構造をそれぞれ図1(b)及び(c)に示す。とくに $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ と $\text{CdSe}$ のバンド構造や欠陥準位を詳細に比較することで、 $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ の二次元的な結晶構造に由来した電子レベルの特徴を明らかにした。

図2(a)に、 $\text{Cd}$ -poor 化学ポテンシャル条件における $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ 中の固有点欠陥の形成エネルギーを示す。 $\text{La}$

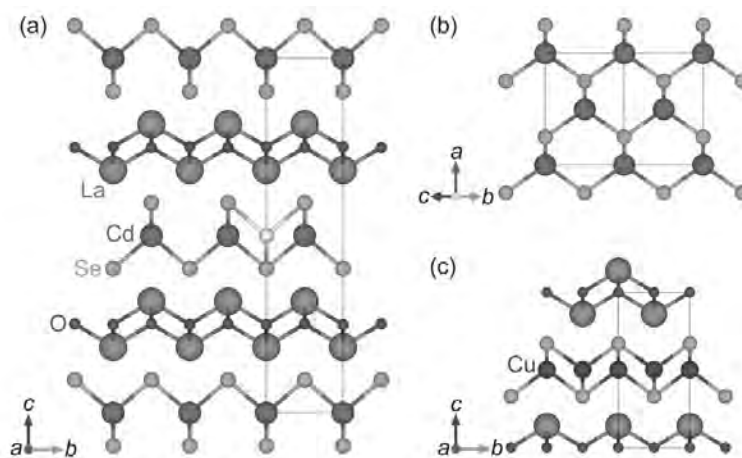


図1. (a)  $\text{La}_2\text{CdO}_2\text{Se}_2$ の結晶構造<sup>3</sup>。欠陥の計算において考慮した格子間サイトを白色の球で示す。(b) 閃亜鉛鉱型 $\text{CdSe}$ 及び(c)  $\text{LaCuOSe}$ の結晶構造。灰色の枠は各物質におけるユニットセルを表す。

サイトの Cd アンチサイト( $Cd_{La}$ ) と Cd 空孔( $V_{Cd}$ ) は比較的浅いアクセプタ準位を形成するが、フェルミレベルが価電子帯上端に近い場合に形成エネルギーが高くなるため、ホール生成には大きく寄与しないと考えられる。またその時、格子間 Cd ( $Cd_i$ ) の形成エネルギーが負になることから、アクセプタ不純物の添加により導入されたホールは強く補償されることが予想される。図 1(a)に示すように、 $La_2CdO_2Se_2$  は比較的大きな格子間空隙を有するため、そこに Cd が容易に入り込むことができる。その結果、 $Cd_i$  によるキャリア補償が問題となり、 $La_2CdO_2Se_2$  の p 型ドーピングは困難と考えられる。

図 2(b)は、Cd-rich 化学ポテンシャル条件における同様の図を示している。Cd サイトの La アンチサイト( $La_{Cd}$ )や O 空孔( $V_O$ ) は比較的浅いドナー準位を形成するが、フェルミレベルが伝導帯下端近傍に位置する際に形成エネルギーが高くなるため、伝導電子の生成には大きく寄与しないと考えられる。またその時、 $V_{Cd}$  の形成エネルギーが負になることから、ドナー不純物の添加により導入された伝導電子は強く補償されることが予想される。

以上の結果は、ドーパント無添加の  $La_2CdO_2Se_2$  がストイキオメトリをほぼ保ったまま電気絶縁性を示し、ドナー不純物を添加しても n 型化ができないという実験結果<sup>7</sup>を説明できる。また、このような複雑な多元系化合物における固有点欠陥形成やそのキャリア生成・補償への影響を詳細に理解することは、関連の多元系物質における欠陥の挙動を理解し、有望な物質の設計及び探索につなげるための重要な知見になると考えられる。

【謝辞】本研究は文部科学省国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト拠点 DEJI<sup>2</sup>MA プロジェクトの支援の下で行った。

### 3. 参考文献

- (1) Y. Kumagai and F. Oba, *Phys. Rev. B* **89**, 195205 (2014).
- (2) T. Gake, Y. Kumagai, C. Freysoldt, and F. Oba, *Phys. Rev. B* **101**, 020102(R) (2020).
- (3) T. Gake, Y. Kumagai, A. Takahashi, H. Hiramatsu, and F. Oba, *J. Mater. Chem. C* **10**, 16828 (2022).
- (4) H. Kawazoe, M. Yasukawa, H. Hyodo, M. Kurita, H. Yanagi, and H. Hosono, *Nature (London)* **389**, 939 (1997); K. Ueda *et al.*, *J. Appl. Phys.* **89**, 1790 (2001); H. Yanagi, T. Hase, S. Ibuki, K. Ueda, and H. Hosono, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1583 (2001).
- (5) K. Ueda *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 2701 (2000); K. Ueda and H. Hosono, *J. Appl. Phys.* **91**, 4768 (2002).
- (6) H. Hiramatsu *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 1048 (2003).
- (7) H. Hiramatsu *et al.*, *J. Mater. Chem.* **14**, 2946 (2004).
- (8) G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996); G. Kresse and D. Joubert, *ibid* **59**, 1758 (1999).
- (9) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- (10) J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003); A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, *ibid* **125**, 224106 (2006).

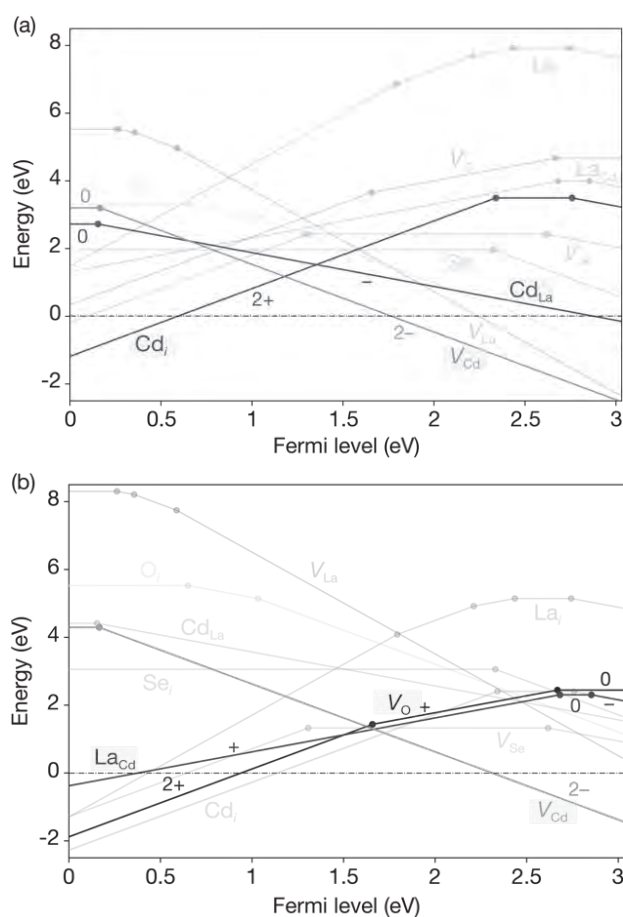


図 2.  $La_2CdO_2Se_2$  中の固有点欠陥の形成エネルギーのフェルミレベル依存性<sup>3</sup>。(a) Cd-poor 化学ポテンシャル条件及び(b) Cd-rich 化学ポテンシャル条件での結果を示す。価電子帯上端をフェルミレベルの基準としており、上限は伝導帯下端に設定している。直線の傾きは欠陥の荷電状態に対応しており、傾きが変化する点(図中丸印)は欠陥準位に相当する。

## 機械学習を用いた半導体・誘電体材料探索手法の開発

東京工業大学科学技術創成研究院フロンティア材料研究所 ○高橋亮、大場史康

Development of method for exploration of semiconductor and dielectric materials using machine learning techniques  
by ○Akira TAKAHASHI, Fumiyasu OBA

### 1. 研究目的

近年計算機とアルゴリズムの進歩により、数千・数万の物質に対して第一原理計算により実験と比較できる精度で系統的に物性値を計算するハイスループット計算が可能となっており、実際に数十万物質の物性を掲載した Materials project<sup>1</sup>、AFLOW<sup>2</sup>、Open Quantum Materials Database (OQMD)<sup>3</sup>等の大規模な計算材料データベースが公開されている。このような計算材料データベースは、例えば所望の物性値を持つ物質に当たりをつける際に有効であると考えられる。しかしながら、計算対象を更に拡張し考慮する物質の数を増加させた場合や、精度を担保するために計算コストの大きな計算が必要となる場合には、全ての物質について第一原理計算を行うことは現実的ではない。

一方最近では、様々な物質や物性について機械学習による高速な物性値予測モデルの構築の研究が盛んに行われており、また図1に示すようなベイズ最適化のような適応サンプリングの手法を用いて、データの取得と機械学習モデルの更新を繰り返し所望の物質を探索する手法が開発されている<sup>4</sup>。昨年度に我々は化学等の他分野<sup>5,6</sup>の先行研究をもとに、所望の特性を持つ材料スクリーニングのための手法を開発した<sup>7</sup>。本年度は、ハイスループット計算技術とこの手法を組み合わせ、第一原理計算と機械学習により所望の材料を自律的に探索する計算システムを構築した。

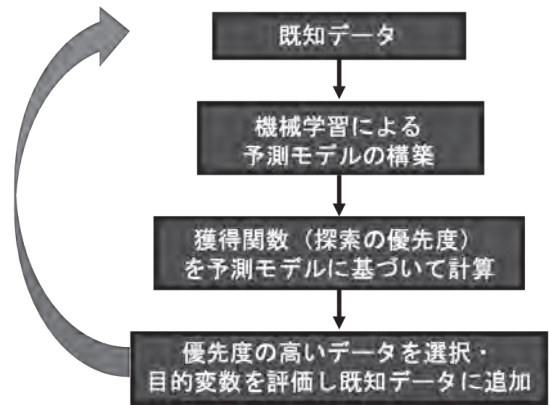


図1 機械学習を用いた適応的サンプリングの一般的なワークフロー。

### 2. 研究成果

本システムは計算の進捗状況・データベースを管理する1台の親ノード、各物質の有望度を評価するための機械学習用の1台の子ノード及び第一原理計算用の多数の子ノードから構成され、具体的には以下の手順により材料探索を行う。(1) 多数の候補物質を用意する。(2) 候補物質から機械学習のための初期データとしてランダムに少数選択し、第一原理計算を行う。(3) 計算が終了次第、機械学習から物性値が所望の条件を満たす確率<sup>5-7</sup>を求め各物質の計算優先度を設定する。(4) 新たに計算データが得られたら、そのデータを加えて(3)の手順により計算優先度の更新を行う。本システムの概略図を図2に示す。

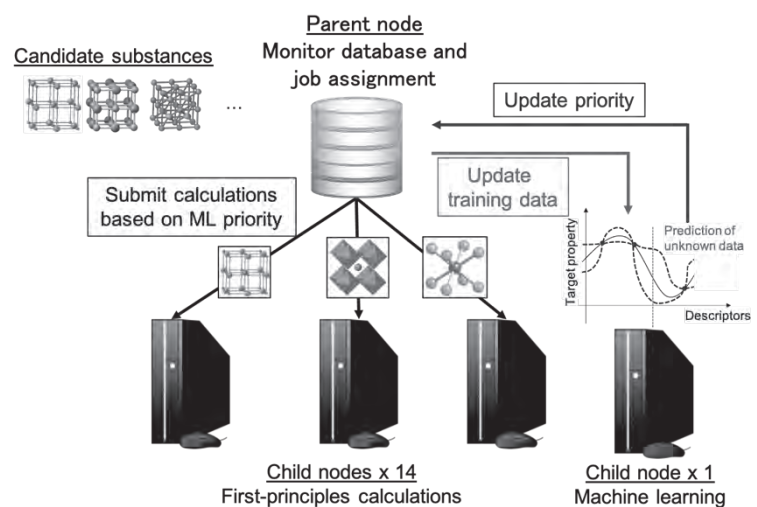


図2 本研究で構築した自律的材料スクリーニングシステムの概略図。

本システムのデモンストレーションのため、Materials Project Database<sup>8</sup>から4099種類の酸化物・カルコゲナイドを候補物質として取得し、high-k誘電体を想定して4 eV以上のバンドギャップと30以上の誘電率を両立する物質の探索を行なった。第一原理計算はVASPコード<sup>9</sup>を用いた。バンドギャップの計算にはHSE06汎関数<sup>10</sup>を、誘電率の計算にはPBEsol



汎関数<sup>11</sup>と密度汎関数摂動理論<sup>12</sup>を用いた。これらの第一原理計算ワークフローの構築や管理は fireworks<sup>13</sup>, custodian<sup>14</sup>, atomate<sup>15</sup>によって自動化した。機械学習の記述子としては Matminer<sup>16</sup>コードに実装された組成記述子を182種類用い、また機械学習の予測モデルはPHYSBO<sup>17</sup>コードに実装されたガウス過程回帰を用いた。第一原理計算及び機械学習用の子ノードは合計15台であり、それぞれのノードは36coreのCPU(2基のIntel Xeon Gold 6240 processors)と192GBのRAMを搭載している。

この探索デモンストレーションを行なった結果を図3に示す。例えば300時間計算を行なった場合、ランダムな計算に比べて本システムにより凡そ5倍の目標物質が探索されており、機械学習で材料探索が大幅に加速できることが実証されている。今後は安定性・光吸収スペクトル・有効質量・欠陥特性等の主に電子材料に関連した様々な物性に適用範囲を拡張し、所望の物性値を持つ新規半導体・誘電率の発見を目指す予定である。

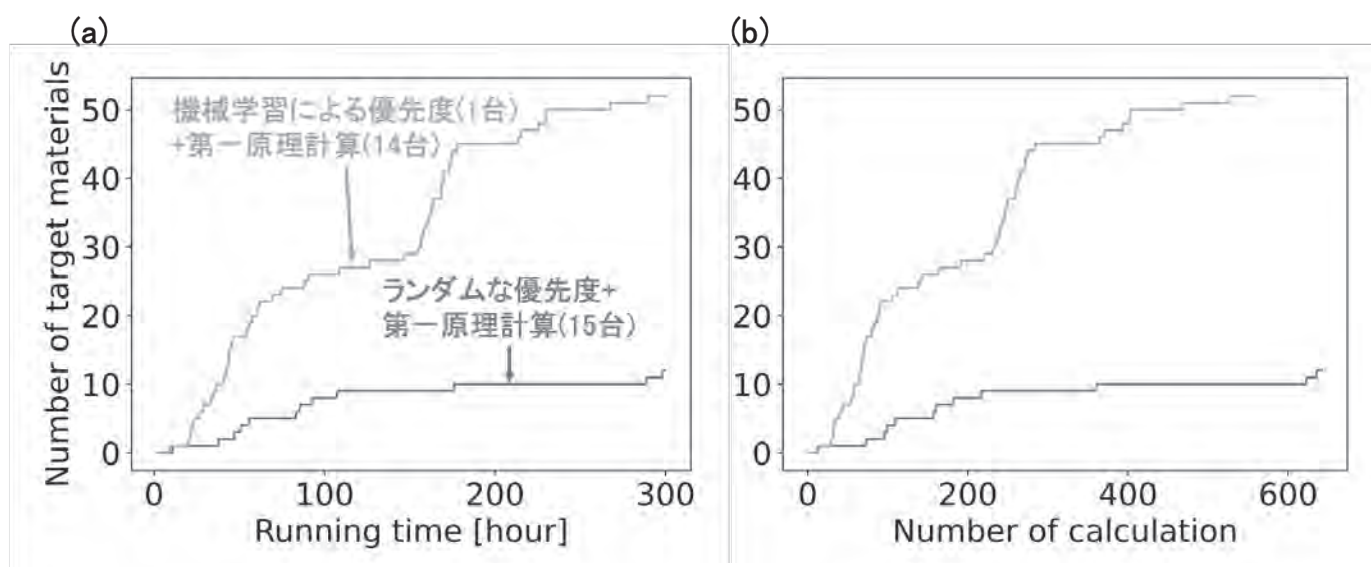


図3 (a)システム稼働時間、(b)計算した全ての物質数に対する同定された目標物質の数

### 謝辞

本研究の成果の一部は、国際・産学連携インヴァーシブイノベーション材料創出プロジェクトを利用して得られたものです。ここに感謝の意を表します。

### 3. 参考文献

- (1) A. Jain et al. *APL Materials*, **1**(1), 011002 (2013)
- (2) S. Curtarolo et al. *Comput. Mater. Sci.* **58**, 227 (2012)
- (3) S. Kirklin et al. *npj Comput. Mater.* **1**, 15010 (2015)
- (4) 一例として、A. Seko et al. *Phys. Rev. Lett.*, **89**, 054303 (2014)
- (5) T. Kishio et al. *Chemom Intell Lab Syst.* **127**, 70 (2013)
- (6) Y. Tsukada et al. *Sci. Rep.* **9**, 15794 (2019)
- (7) A. Takahashi et al. *Sci. Tech. Adv. Mater. Methods* **2**, 55 (2022)
- (8) A. Jain et al. *APL Mater.* **1**, 011002 (2013)
- (9) G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B.* **54**, 11169 (1996); G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B.* **59**, 1758 (1999)
- (10) J. Heyd et al. *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003)
- (11) J. P. Perdew et al. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008)
- (12) S. Baroni and R. Resta, *Phys. Rev. B.* **33**, 7017 (1986); X. Gonze and C. Lee, *Phys. Rev. B.* **55**, 10355 (1997)
- (13) A. Jain et al. *Concurr. Comput. Pract. Exp.* **27**, 5037 (2015)
- (14) S. P. Ong et al., *Comput. Mater. Sci.* **68**, 314 (2013)
- (15) K. Mathew et al., *Comput. Mater. Sci.* **139**, 140 (2017)
- (16) L. Ward et al. *Comput. Mater. Sci.* **152**, 60-69 (2018)
- (17) Y. Motoyama et al. *Comput. Phys. Comm.* **278**, 108405 (2021)

# ナノ構造誘起法による強磁性ナノワイヤ —高保磁力単結晶規則化ナノワイヤの新しい作製手法—

東京工業大学フロンティア材料研究所 ○真島豊、遠山諒、新田亮介

Nanostructure Induced Novel Ferromagnetic Nanowire Fabrication Technique

○Yutaka MAJIMA, Ryo TOYAMA, Ryosuke NITTA

## 1. 研究目的

強磁性ナノワイヤは、トンネル磁気抵抗素子、磁気メモリ、磁気センサなどさまざまな用途で利用されているが、その作製方法としては、結晶性基板上に強磁性薄膜を作製し、エッチングによりナノワイヤ化する手法が主流である。本研究では、シリコン基板上にナノワイヤを直接形成し、アニール処理のみで強磁性ナノワイヤを作製する「ナノ構造誘起法」を新たに開発した。

本手法により作製した強磁性ナノワイヤは、コバルトと白金の交互積層ナノワイヤをアニール処理するだけで、線幅が 30 nm のどんぐり型の断面形状で、双晶を含む  $L1_0$  規則化単結晶構造からなり、10 kOe 以上の高保磁力を有することが確認できた。

今回開発した「ナノ構造誘起法」では、結晶性基板を用いる必要がなく、アニール処理のみで高保磁力強磁性単結晶ナノワイヤを作製できることから、従来手法よりも広い範囲の基板でスピンドバイスを簡便に作製でき、産業用途への応用が期待される。

## 2. 背景

強磁性体は、外部から加えた磁界と同じ方向に強く磁化され、その磁界を除いても磁化が残る材料であり、永久磁石や、スピントロニクス素子の材料として用いられている。例えば、強磁性ナノワイヤを用いるトンネル磁気抵抗素子は、磁気抵抗メモリやハードディスクの読み出しヘッド、磁気センサとして世の中で広く利用されている。一方で、 $L1_0$  型規則相を持つ強磁性合金薄膜は、正方晶規則格子により  $10^7$  erg/cm<sup>3</sup> を超える高い一軸結晶磁気異方性エネルギー(Ku)と 10 kOe を超える大きな保磁力(Hc)を有することから、精力的に研究されてきた。そうした  $L1_0$  規則化構造を持つ強磁性ナノワイヤを作製するには、従来、結晶性基板上でアニール処理をすることにより強磁性合金薄膜を形成してから、エッチングによってナノワイヤ化する手法が用いられてきた。しかしシリコン基板などの非晶質基板上に先にナノワイヤを作製し、アニール処理のみで  $L1_0$  規則相とする手法はこれまでなかった。

## 3. 研究成果

我々はこれまでに、電子線リソグラフィにより 20 nm 以下のギャップ長を有する白金ナノギャップ電極を作製する技術を確立してきた。<sup>1,2</sup> 本研究ではそれと同じ手法を用いて、シリコン基板上に、強磁性ナノワイヤ材料としてのコバルトと白金の交互積層ナノワイヤを直接形成し、アニール処理のみで 10 kOe を超える保磁力を有する強磁性ナノワイヤを作製するという「ナノ構造誘起法」を確立した。<sup>3-6</sup>

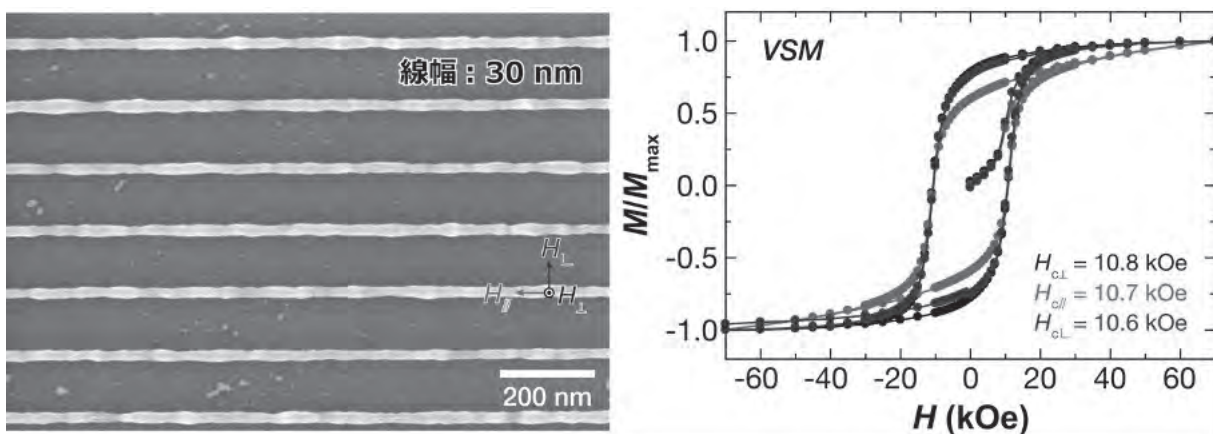


図1 ナノ構造誘起法により作製した  $L1_0$  規則化 CoPt 単結晶ナノワイヤの SEM 像 (左) と、磁気ヒステリシスループ (M-H カーブ) (右)



この手法で作製した強磁性ナノワイヤが  $L1_0$  型規則相を形成していることを、2次元微小角入射 X 線回折 (GI-XRD) パターンと、ナノビーム電子回折 (NED) パターンにおいて確認した (図 2 左・中央)。またナノワイヤ断面は、ナノスケールにおいて表面エネルギーが最小になるどんぐり型の形状になっていた (図 2 中央左上)。さらに、高角度環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像で断面を拡大し、ナノワイヤが双晶を含む単結晶になっていることを確認した (図 2 右)。

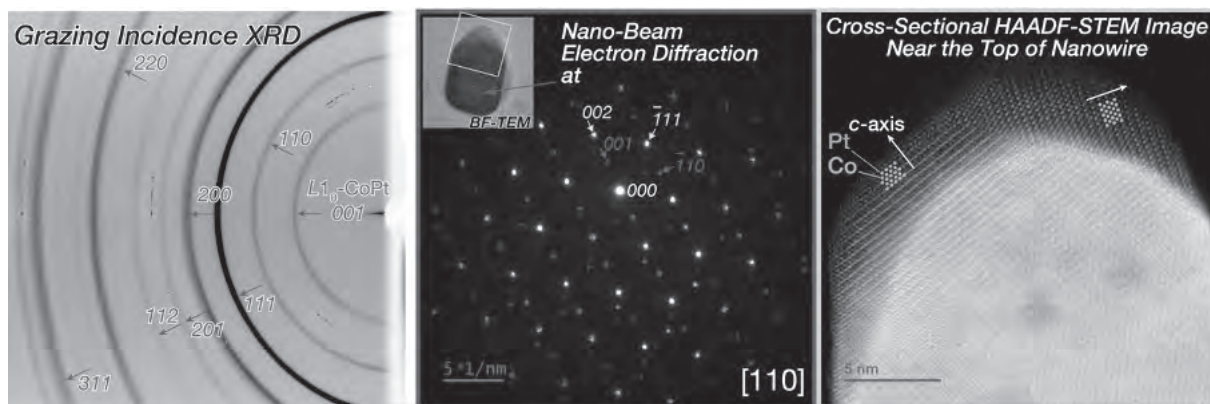


図 2 強磁性ナノワイヤの 2 次元微小角入射 X 線回折 (GI-XRD) パターン (左)。どんぐり型のナノワイヤの断面 BF-TEM 像 (中央左上)、赤丸で撮影したナノビーム電子回折 (NED) パターン、超格子回折スポット (赤矢印) と、基本スポット (黄矢印) (中央)。高角度環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM) 像 (右)。

#### 4. 今後の展開

今回開発した「ナノ構造誘起法」は、この方法で作製した強磁性ナノワイヤが単結晶化しており、10 kOe を超える高保磁力を有することから、新しい規則化強磁性ナノワイヤの作製手法として有用である。また、スピントロニクス素子を一般的な半導体基板であるシリコン基板上に直接作製することを可能にするため、工業的な応用価値が高い。今後は、企業などと連携して実用化に向けた研究開発を展開する。

#### 5. 参考文献

- (1) Y. Y. Choi, T. Teranishi, Y. Majima, Robust Pt-based nanogap electrodes with 10 nm scale ultrafine linewidth, *Appl. Phys. Express*, **12**, 025002 (2019).
- (2) Y. Y. Choi, A. Kwon, Y. Majima, Heteroepitaxial spherical electroless Au-plated Pt-based nanogap electrodes of radius 5 nm and gap separation 0.7 nm, *Appl. Phys. Express*, **12**, 125003 (2019).
- (3) R. Toyama, S. Kawachi, J. Yamaura, Y. Murakami, H. Hosono, Y. Majima, Ti underlayer effect on the ordering of CoPt in (Co/Pt)<sub>4</sub> multilayer thin films on Si/SiO<sub>2</sub> substrates, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **59**, 075504 (2020).
- (4) R. Toyama, S. Kawachi, J. Yamaura, Y. Murakami, H. Hosono, Y. Majima, Formation of  $L1_0$ -ordered CoPt during interdiffusion of electron-beam-deposited Pt/Co bilayer thin films on Si/SiO<sub>2</sub> substrates by rapid thermal annealing, *Materials Res. Express*, **7**, 066109 (2020).
- (5) R. Toyama, S. Kawachi, J. Yamaura, Y. Murakami, H. Hosono, Y. Majima, Large coercivity of 13 kOe in  $L1_0$ -ordered CoPt on Si/SiO<sub>2</sub> substrates by hydrogen annealing, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **61**, 065002 (2022).
- (6) R. Toyama, S. Kawachi, J. Yamaura, T. Fujita, Y. Murakami, H. Hosono, Y. Majima, Nanostructure-induced  $L1_0$ -ordering of twinned single-crystals in CoPt ferromagnetic nanowires, *Nanoscale Advances*, **4**, 5270 (2022).

## トポロジカル量子コンピュータの実現に向けた材料・素子の開発

東京工業大学フロンティア材料研究所  
名古屋大学大学院工学研究科  
早稲田大学ナノ理工研究機構

○笹川崇男、小林賢、大島佑一  
矢野力三、片山尚行  
川原田洋

Exploration of Innovative Electronic Functions Emerging from Distinct Electronic Structures:  
Topological Electronic Materials

by ○Takao SASAGAWA, Masaru KOBAYASHI,  
Rikizo YANO, Yoshihiko OKAMOTO and Hiroshi KAWARADA

### 1. 研究目的

現在開発が進んでいる量子ビットを用いて量子コンピュータを構成した場合、致命的な問題は高頻度のエラー発生である。この解決法へのブレークスルーとして期待されているのが、トポロジカル超伝導体を使った量子ビットで構成される「トポロジカル量子コンピュータ」である。トポロジカル超伝導体では、電子(粒子)と正孔(反粒子)が同一で特殊な非可換量子統計性をもつマヨラナ準粒子が生成し、これを量子演算に使う方式では原理的にエラーが発生しないとされるためである。ここでの大きな課題は、マヨラナ準粒子を発生できる素材やデバイス構造の実験研究が余り進んでいないことである。本研究では、量子情報技術の最難関課題に対して物質科学的に挑戦することを目指して、マヨラナ準粒子を創発することの出来る物質・材料の開拓と、それらを用いたデバイス構造化によるトポロジカル量子ビットの開発に取り組んでいる。

### 2 研究成果：トポロジカル量子ビットの実現に向けた「トポロジカル超伝導体」の開拓

ファンデルワールス(vdW)積層構造で準安定な単斜晶系 2M 型の  $WS_2$  (図1(a)) は、2018 年に初めて合成され、翌年に遷移金属ダイカルコゲナイド中で最も高い転移温度の 8.8 K を示す超伝導体であることも報告された。そして、つい最近に、2M- $WS_2$  がトポロジカル電子状態をもつことを示す実験結果が立て続けに報告されて、大きな注目が集まっている。 $WS_2$  には、六方晶系 2H 型や三方晶(菱面体晶)系 3R 型の安定構造がある。そのため、準安定相 2M- $WS_2$  を選択的かつ高品質な単結晶として開発することは、この系のトポロジカル超伝導性を検証する実験の出発点として重要である。

本研究では、ミリメートル級の 2M- $WS_2$  単結晶を得る方法として、2M- $K_{0.7}WS_2$  単結晶を育成した後に K をインターカレーションする工程を開発した。2M- $K_{0.7}WS_2$  の単結晶育成では、石英管中での2段階の焼成(KとSの事前反応および  $K_{0.7}WS_2$  の合成反応)を経た後に熔融法に移行させる工程とし、それぞれの温度・時間条件などの最適化を行った。育成に成功した2M- $K_{0.7}WS_2$  単結晶を  $K_2Cr_2O_7$  水溶液中に浸し K イオンのインターカレーション処理を施すことで、図1(b)に示すような 2M- $WS_2$  単結晶を得た。所望の結晶構造になっていることは、図1(c), (d) に示した X 線回折パターンの実測とシミュレーションの比較で確認を行った。

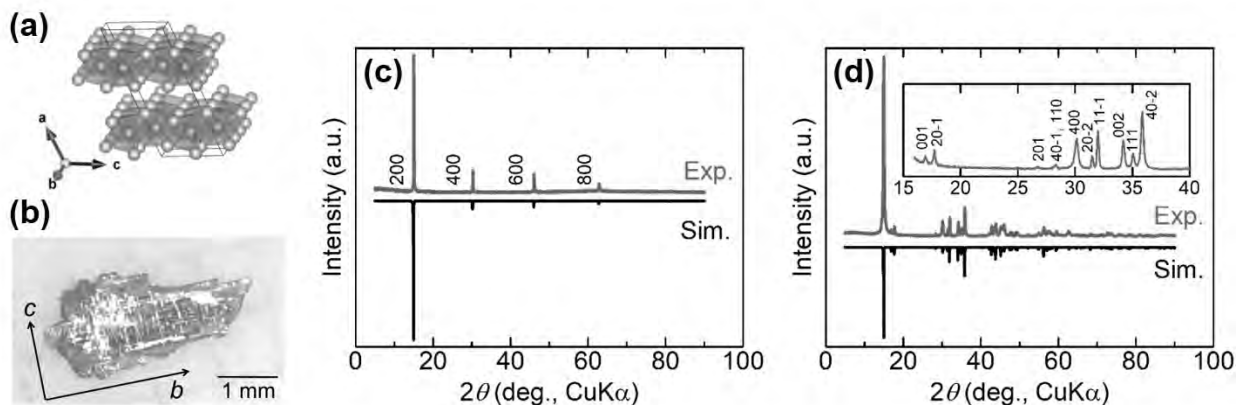


図 1. 2M- $WS_2$  の (a) 結晶構造、(b) 育成した単結晶、(3) 単結晶のヘキ開面および (4) 単結晶を粉砕した多結晶からの X 線回折パターン(赤線:実験、黒線:シミュレーション)。

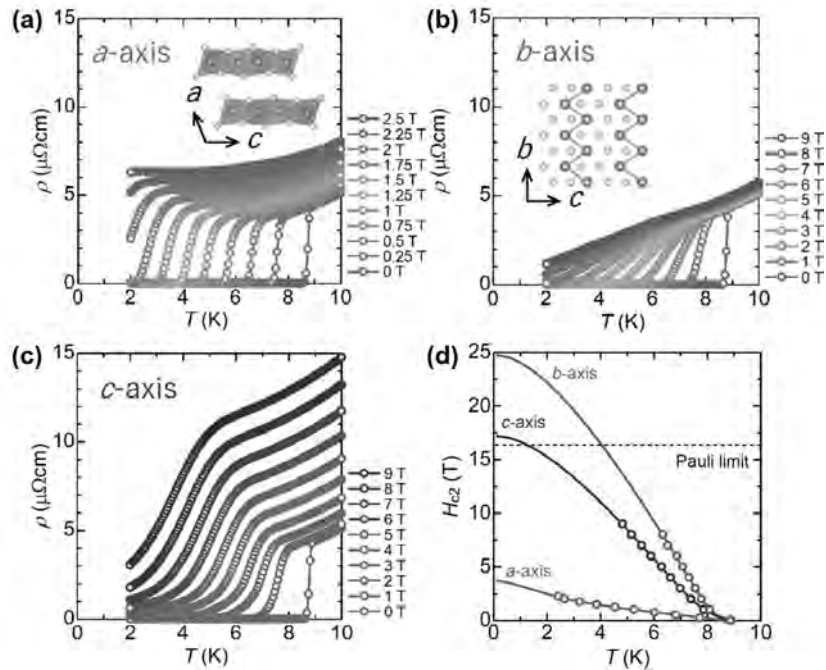


図2. 2M-WS<sub>2</sub>単結晶における磁場中超伝導の3軸異方性。(a)-(c) 磁場がそれぞれ  $a$ ,  $b$ ,  $c$  軸に平行。(d) 上部臨界磁場  $H_{c2}$  の温度依存性(実線:2ギャップモデル)。

単結晶 X 線回折から格子定数の決定と、結晶外形と3軸方位の対応づけも行った。その結晶を用いて、3軸の各方向に磁場を印加しながら超伝導転移の観測を行った結果を図2(a)-(c)に示す。上部臨界磁場  $H_{c2}$  の大きさが  $a$  軸  $<$   $c$  軸  $<$   $b$  軸の順であることを初めて明らかにした。各軸方向について  $H_{c2}$  の温度依存性を図2(d)にプロットしたところ、単純な GL モデルでは完全なフィッティングが得られず、マルチバンド超伝導体に適用される2ギャップモデルが良いフィッティングとなった。その結果として、W のジグザグ鎖構造に平行な  $b$  軸方向の  $H_{c2}$  が、パウリリミットを超える非従来型超伝導の振る舞いとなっていることも見出した。

以上のようなトポロジカル超伝導の可能性を示唆する結果を得たことを弾みに、トポロジカル量子ビットの実現に向けた次のステップとして、2M-WS<sub>2</sub>単結晶を用いた vdW ジョセフソン接合デバイスの作製と評価を開始したところである。

### 3. 発表論文

- (1) “Unconventional Short-Range Structural Fluctuations in Cuprate Superconductors”  
D. Pelc, T. Sasagawa *et al.*, *Scientific Reports* **12**, 20483 (2022).
- (2) “Giant Second Harmonic Transport under Time Reversal Symmetry in a Trigonal Superconductor”  
Y. Itahashi, T. Sasagawa *et al.*, *Nature Commun.* **13**, 1659 (2022).
- (3) “Dry Pick-and-Flip Assembly of van der Waals Heterostructures for Microfocus Angle-Resolved Photoemission Spectroscopy”  
S. Masubuchi, T. Sasagawa *et al.*, *Scientific Reports* **12**, 1659 (2022).
- (4) “Magnetic Field Reveals Vanishing Hall Response in the Normal State of Stripe-ordered Cuprates”  
Z. Wang, T. Sasagawa *et al.*, *Nature Commun.* **12**, 3724 (2021).
- (5) “Evidence for a Higher Order Topological Insulator in a 3D Material based on van der Waals Stacked Bismuth-halide Chains”  
R. Noguchi, T. Sasagawa *et al.*, *Nature Materials* **20**, 473 (2021).
- (6) “Pair Density Wave at High Magnetic Fields in Cuprates with Charge and Spin Orders”  
Z. Shi, T. Sasagawa *et al.*, *Nature Commun.* **11**, 3323 (2020).
- (7) “Vortex Phase Diagram and the Normal State of Cuprates with Charge and Spin Orders”  
Z. Shi, T. Sasagawa *et al.*, *Science Advances* **6**, eaay8946 (2020).
- (8) “Zero-energy Vortex Bound State in the Superconducting Topological Surface State of Fe(Se,Te)”  
T. Machida, T. Sasagawa *et al.*, *Nature Materials* **18**, 811 (2019).
- (9) “A Weak Topological Insulator State in Quasi-one-dimensional Bismuth Iodide”  
R. Noguchi, T. Sasagawa *et al.*, *Nature* **566**, 518 (2019).



〈他の研究機関が主たる研究成果〉



# 抗菌・ウイルス不活化作用を有する銅の高速コーティングと機能性表面の創成

大阪大学接合科学研究所 ○塚本雅裕、佐藤雄二  
東京医科歯科大学 塙 隆夫、陳 鵬  
東京工業大学 松下伸広

by ○Masahiro Tsukamoto, Yuji Sato, Takao Hanawa, Peng Chen, Nobuhiro Matsushita

## 1. 背景

純銅は、超抗菌・抗ウイルス作用などの優れた特性を有する。そのため、手すりやドアノブなどの不特定多数の人が触れる部分に純銅をコーティングすることで細菌やウイルスに強い社会の実現が期待されている。3Dコーティング技術の一つであるパウダー型レーザー金属堆積(LMD)法は、加工点に金属粉末を供給しながらレーザーを照射することによって、粉末を熔融・凝固させて皮膜を形成し3Dコーティングを行う手法である。しかし、従来のLMD法では基板表面に大きく深い熔融池を形成するため、熱影響が大きく歪みが生じる。したがって、希釈層はミリ単位となり、微細な加工は困難であった。そこで、本研究では青色半導体レーザーを搭載したマルチビーム方式LMD法を採用した。マルチビーム方式は金属粉末を加工点に対して垂直に噴射し、周囲から複数のレーザーを照射し、加工点に重畳する手法である。本手法によって熱影響が小さく希釈層の薄い微細な加工が実現できた。これまで100W級青色半導体レーザーを搭載したマルチビーム式LMD装置を開発し、SUS304平板表面に純銅皮膜を形成した。しかし、三軸ステージを搭載していたため、複雑な立体形状を有するサンプルへのコーティングは困難であった。今回は曲率を有するサンプルへの均一なコーティングを実現するために新たに回転ステージを配置し、200W高輝度青色半導体レーザーを3台搭載したマルチビーム式LMD装置を開発した。本装置を用いてSUS304円管表面への純銅3Dコーティングできたので報告する。

## 2. 実験方法

円管コーティング実験装置の概略図をFig. 1に示す。被コーティング材には厚さ1mm、直径32mmのステンレス鋼SUS304円管を用いた。回転ステージにステンレス鋼SUS304円管を設置し、任意の速度で回転させた。最大出力200Wの高輝度青色半導体レーザーモジュール3台から出射されたビームをコア径100 $\mu\text{m}$ の光ファイバーでそれぞれ伝送し、加工ヘッド内でそれぞれコリメートレンズを用いて平行光にし、焦点距離75mmの集光レンズを一枚用いて焦点で重畳した。重畳した3本のビームの集光径は、半値全幅で270 $\mu\text{m}$ である。純銅粉末は加工ヘッド中央部から粉末供給ノズルを通して加工点に供給し、そこにレーザーを照射して3Dコーティングを行った。

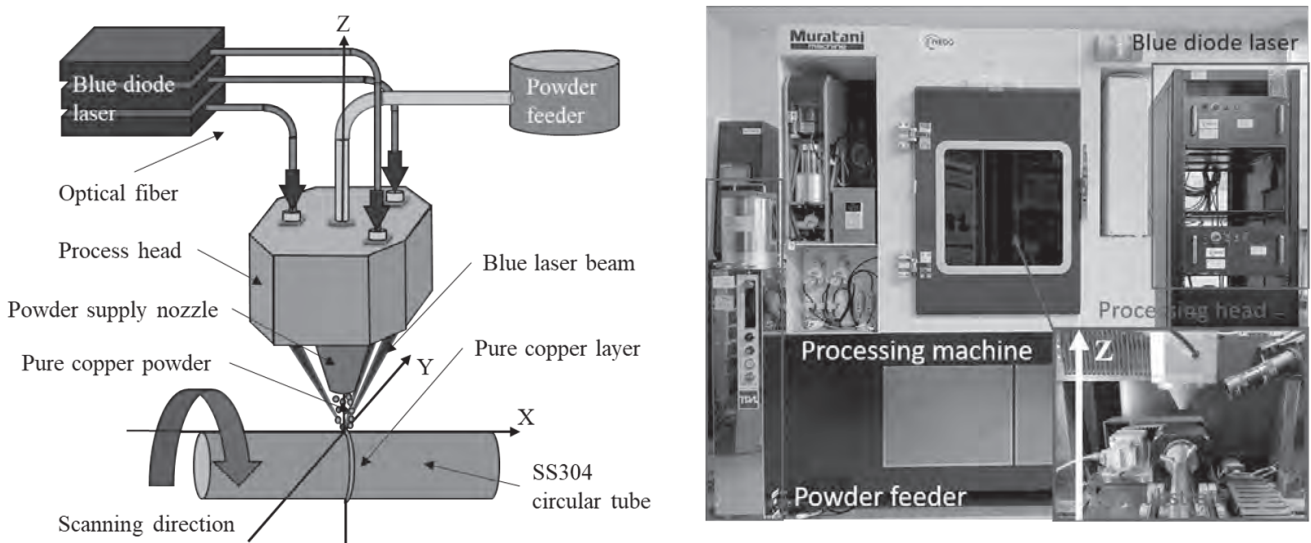


Fig. 1 Schematic diagram of the experimental apparatus for pure copper coating on a SS304 circular tube by multi-beam LMD system with blue diode lasers

### 3. 実験結果

レーザーパワー密度を  $2.8 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ ,  $3.8 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ ,  $4.7 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$  に設定し、各条件における加工速度に対する皮膜断面積依存性を Fig. 2 に示す. いずれの条件においても加工速度が速くなるにつれて皮膜断面積が小さくなった。これは加工速度が速くなるにつれて、単位面積あたりのレーザー投入エネルギーが小さくなることに起因する。またレーザーパワー密度が高くなると皮膜断面積が増加していることが確認できた。レーザーパワー密度が高くなると、供給粉末が基板表面に到達するまでに熔融する割合が増加するので、皮膜断面積が増加したものと考えられる。次に皮膜品質の指標として、基板成分が皮膜成分に混入する希釈層の評価を行った。Fig.3 にレーザーパワー密度  $4.7 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$  における加工速度に対する希釈層依存性を示す。加工速度が  $200 \text{ mm/s}$  以下の低速領域では、純銅皮膜の希釈層が  $100 \mu\text{m}$  以上となり、皮膜全域に Fe の分散が認められた。一方、加工速度が  $400 \text{ mm/s}$  以上になると、希釈層は平均  $1.3 \mu\text{m}$  となり、希釈層が飽和した。加工速度が  $800 \text{ mm/s}$  に達すると線状のビードは形成されなかった。加工速度が速くなると被加工物への投入エネルギーが小さくなるため、SUS を熔融するエネルギーが減少したため  $400 \text{ mm/s}$  のときに熔融した粉末と熔融した SUS パイプが熔融接合し、品質の高いコーティングとなったものと考えられる。

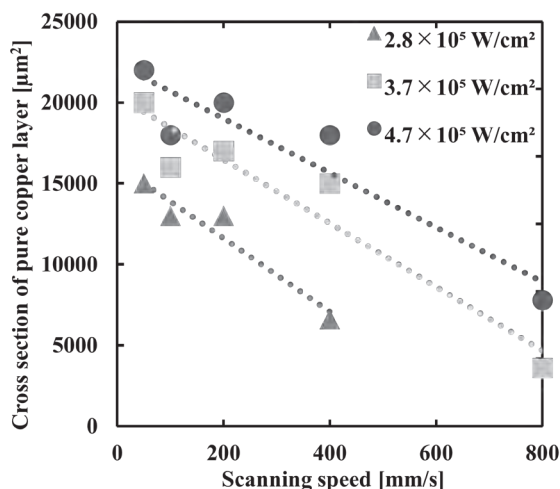


Fig. 2 Relationship between cross section area layer and scanning speed for pure copper coating.

Fig. 4 に純銅コーティングしたサンプル写真を示す。(a)はコーティング前のステンレス鋼 SUS304 円管、(b)には純銅 3D コーティングしたステンレス鋼 SS304 円管を示す。その結果、膜厚は、 $40 \mu\text{m}$  で全体に均一でかつ表面粗さの低いコーティングが可能であることがわかった。

### 4. まとめ

本研究では、マルチビーム方式 B-LMD 装置を用いて SUS304 円管表面への純銅コーティングを行った。その結果、レーザーパワー密度に依存してコーティング面積並びに希釈層が小さくなることがわかった。今後、純銅コーティング皮膜が、ウイルス不活化能に対する評価を進め、銅表面におけるウイルス不活化メカニズムの解明および表面構造に対するウイルス不活化能の相関を明らかにしていく予定である。

### 5. 研究業績

- (1) Yuma Takazawa, Yuji Sato, Keisuke Takenaka, Yorihiro Yamashita, Takahiro Kunimine, Masahiro Tsukamoto, J. Laser Applications. (掲載決定)
- (2) Yuji Sato, Yuki Morimoto, Kazuhiro Ono, Keisuke Takenaka, Tsuneyoshi Kamata, Manabu Heya, Masahiro Tsukamoto, "Copper alloy layer formation with multi beam type laser coating with blue diode lasers" IEEJ Transaction on Electronics, Information and Systems, Vol.142 No.10 p.1075-1080 (2022)

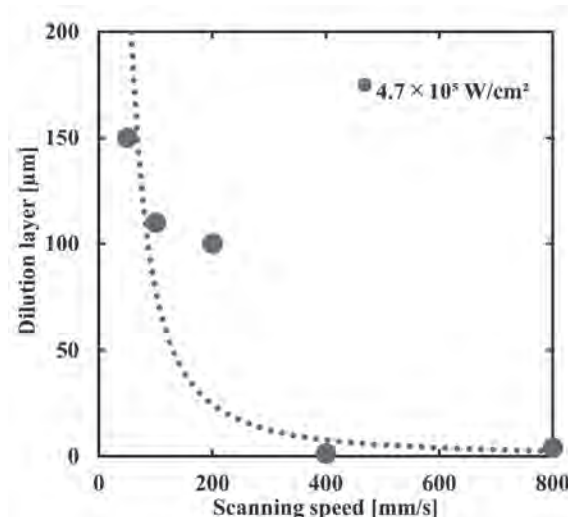


Fig. 3 Relationship between dilution layer and scanning speed at laser intensity  $4.7 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$

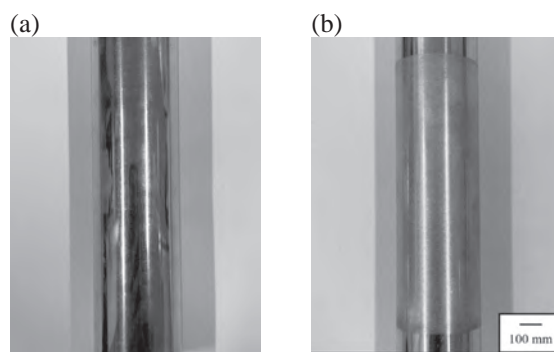


Fig. 4 Pure copper 3D coating on SUS 304 tube, (a) before coating and (b) after coating on SUS304

## 熱分解誘起相分離を用いた機能性セラミックス粒子の創成

名古屋大学 未来材料・システム研究所 ○長谷川 丈二、竹野 智喜、中西 和樹  
東京工業大学 フロンティア材料研究所 山本 隆文

Synthesis of porous ceramic particles via phase separation strategy

by ○George HASEGAWA, Tomoki TAKENO, Kazuki NAKANISHI and Takafumi YAMAMOTO

### 1. 研究目的

多孔質セラミックス材料の開発において、細孔特性に加えて粒子形態やサイズを制御することにより、さらなる高機能化を期待することができる。しかし、これらの物理的特性を制御するとともに、目的の結晶相を高純度で作製することは比較的難しい。近年、溶液プロセスにより作製した  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{OH})_{12}$  ハイドロガーネットのマイクロキューブを焼成し、相分離した Ca 相の除去により、

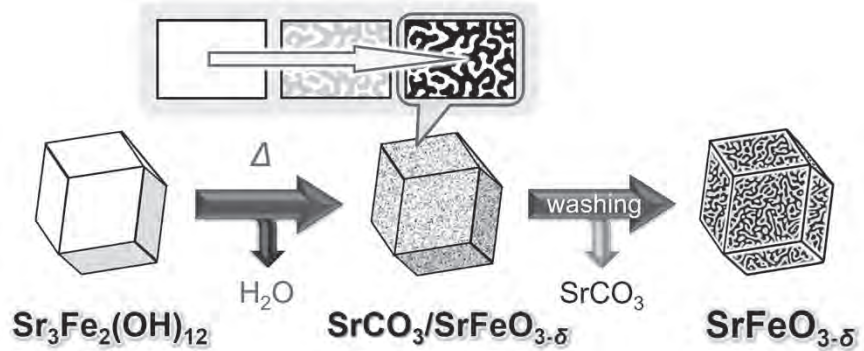


Fig. 1 ハイドロガーネット  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$  の熱分解誘起相分離を利用したメソポーラス  $\text{SrFeO}_{3.5}$  ペロブスカイト多面体粒子の作製

多孔質マイエナイト(C12A7)マイクロキューブ粒子が得られることが報告された<sup>1</sup>。また、同様の手法により  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$  ハイドロガーネット前駆体から多孔質  $\text{SrFeO}_{3.5}$  ペロブスカイト多面体粒子を作製することに成功した (Fig. 1)。 $\text{SrFeO}_{3.5}$  は、その電気的特性や触媒能が注目されているが、不活性雰囲気における加熱により容易に酸素を放出し、ブラウンミレライト構造へ結晶転移してしまう<sup>2</sup>。

本研究課題では、 $\text{SrFeO}_{3.5}$  の Fe の一部を Cr で置換することにより、酸素放出能を抑制し、ペロブスカイト相の熱安定性を向上させることを目的とした。前駆体として、水熱合成により  $\text{Sr}_3(\text{Cr,Fe})_2(\text{OH})_{12}$  ハイドロガーネット多面体粒子を合成し、熱処理および副相として生じる  $\text{SrCO}_3$  を選択抽出することで、多孔質ペロブスカイト粒子の作製を行った。出発組成および水熱合成条件を変化させることで、前駆体ハイドロガーネットにおける Cr/Fe 比と粒子形態の制御を行った。また、得られた多孔質  $\text{Sr}(\text{Cr,Fe})\text{O}_{3.5}$  ペロブスカイト多面体粒子の酸素吸蔵放出挙動を調査した。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 ハイドロガーネット前駆体の水熱合成

$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  および  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  を、異なる Cr/Fe 比で蒸留水もしくは蒸留水/エチレングリコール(EG)混合溶媒に溶解させ、室温で激しく攪拌しながら 15 M NaOH 溶液を滴下することで (酸) 水酸化物の沈殿を得た。これに  $\text{Sr}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  を  $\text{Sr}/(\text{Cr,Fe}) = 2$  の割合で加えて混合し、得られたスラリーをオートクレーブ容器中 210 °C で 24 時間加熱した。生成物を遠心分離により回収し、蒸留水で洗浄後、60 °C で 24 時間乾燥させることで、ハイドロガーネット前駆体粉末を得た。

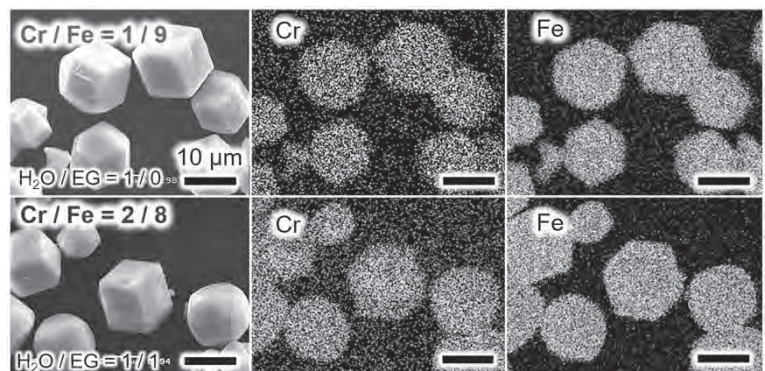


Fig. 2 異なる Cr/Fe 比で作製したハイドロガーネット多面体粒子の電子顕微鏡像および元素マッピング結果

Cr を含まない出発組成においては、水熱反応により、各面が菱形で構成された 12 面体形状をした  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$  ハイドロガーネ



ットが得られる。一方、Crを含む場合、Cr/Fe = 1/9 で水熱合成した試料では12面体の粒子形態が維持されたが、Cr/Fe比がそれ以上増加すると多面体から球状へと形態が変化した。そこで、EGを添加することにより多面体状粒子の作製を試みたところ、EG添加量を最適化することで、Cr/Fe = 2/8の出発組成からも多面体粒子を得ることに成功した。それぞれのハイドロゲネット粒子について、SEM-EDXマッピングによる解析を行った結果(Fig. 2)、Cr/Fe = 1/9 および Cr/Fe = 2/8の出発組成で作製した試料では、単一粒子内にCrとFeが均一に分布していることが確認された。したがって、これらの粒子は、 $\text{Sr}_3\text{Cr}_2(\text{OH})_{12}$  および  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$ の固溶体( $\text{Sr}_3(\text{Fe,Cr})_2(\text{OH})_{12}$ )であることが分かり、組成比も概ね出発組成と一致していた。

## 2. 2 多孔質ペロブスカイト多面体への変換

各ハイドロゲネット多面体粒子を、空气中600°Cで焼成することで焼成試料を得た。X線回折測定による結晶構造解析の結果、ペロブスカイトと $\text{SrCO}_3$ との混合物へ熱分解誘起結晶相転移したことが確認された。

これらの焼成試料について、硝酸/メタノール溶液による洗浄を行い、副相の選択除去を試みた。2種類の焼成試料について、X線回折結果から共に $\text{SrCO}_3$ のみを選択的に除去できたことが分かった。さらに、選択抽出処理を行った焼成試料の電子顕微鏡像(Fig. 3)から、粒子表面に細孔が生成している様子が確認でき、窒素吸着測定の結果、50 nm前後のメソ孔の存在が確認された。以上から、多孔質 $\text{Sr}(\text{Cr,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ ペロブスカイト多面体粒子の作製に成功したことが確認された。

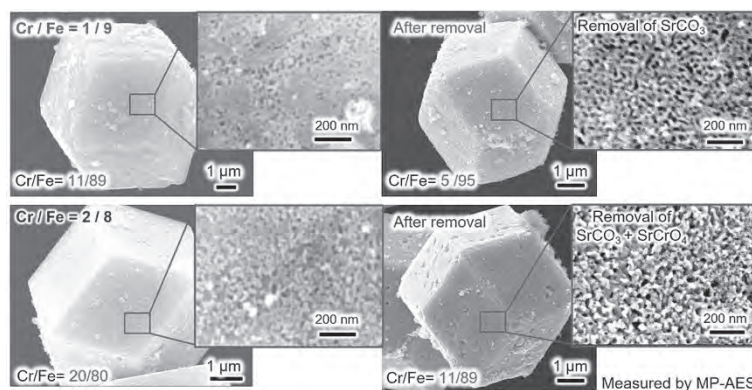


Fig. 3 600°Cで焼成した粒子の $\text{SrCO}_3$ 選択抽出による多孔質化

## 2. 3 多孔質 $\text{Sr}(\text{Cr,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ ペロブスカイト多面体粒子の酸素発生挙動

異なるCr/Fe比の多孔質 $\text{Sr}(\text{Cr,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ ペロブスカイト多面体粒子について、熱重量分析および発生ガス質量分析により窒素気流中における酸素発生挙動を調査した。その結果、Crが含有していない $\text{SrFeO}_{3.5}$ 粒子では、320°C程度から酸素が放出され始めるのに対し、Crが導入された試料では、酸素の放出がより高温から開始されることが見て取れる。それに伴い、窒素気流中における加熱の際の重量減少量も減少することが分かる。以上の結果から、Crを添加することで、ペロブスカイト相が安定化し、酸素の放出が抑制されることが確認された。

## 3. 参考文献

- (1) G. Hasegawa *et al.*, Topotactic synthesis of mesoporous  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  mesocrystalline microcubes toward catalytic ammonia synthesis, *Chem. Mater.*, **30**, 4498 (2018).
- (2) J. Mizusaki *et al.*, Nonstoichiometry and phase relationship of the  $\text{SrFeO}_{2.5}$ - $\text{SrFeO}_3$  system at high temperature, *J. Solid State Chem.*, **99**, 166 (1992).

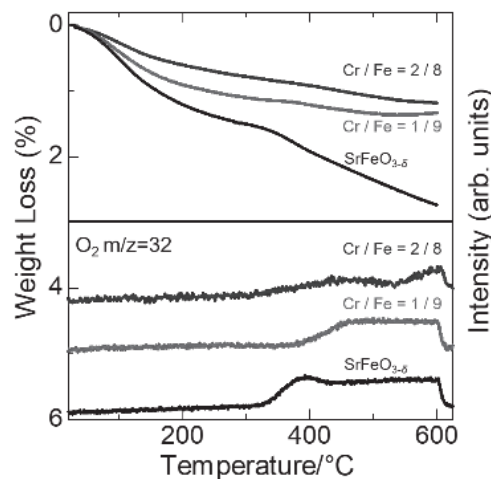


Fig. 4 多孔質 $\text{Sr}(\text{Cr,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ ペロブスカイト多面体粒子の窒素気流中における熱重量変化と酸素発生挙動



## 基板上に分散した CeO<sub>2</sub> ナノ粒子の酸素放出能と電気伝導性

名古屋大学未来材料・システム研究所 ○小澤正邦, 服部将朋  
東京工業大学フロンティア材料研究所 真島 豊

The oxygen-release and electronic properties of dispersed CeO<sub>2</sub> nanoparticles on a substrate  
by ○Masakuni OZAWA, Masatomo HATTORI, Yutaka MAJIMA

### 1 研究目的

二酸化セリウム (CeO<sub>2</sub>) は固体酸化物型燃料電池電極, 排ガス浄化触媒, 酸素センサー, 光触媒, 太陽電池などの幅広い環境関連デバイスの構成材料として注目を集めており, ナノ粒子状態を利用すると特性が向上することが期待されている. CeO<sub>2</sub> ナノ粒子は高い酸素貯蔵能 (OSC) を示し, 三元触媒のリーン領域での NO<sub>x</sub> 還元除去率およびリッチ領域での CO, HC の酸化除去率を向上する. この特性は, Ce(III)と Ce(IV)の酸化還元電位が 1.61 V と比較的小さく, 酸素種拡散が大きいため発現するとされる. CeO<sub>2</sub> ナノ粒子を利用することで, 比表面積を増大させ, 表面の関与する機能の向上が見込まれている. 一方, 非化学量論性 CeO<sub>2-δ</sub> では, 結晶構造と電子状態の両面から複雑な物性を発現する. ナノ粒子では, 表面と格子の両者が特性に影響し, 近年, それらの特異な物性から新たな機能が提案されている.<sup>1)-3)</sup>

本研究では, CeO<sub>2</sub> ナノ粒子を基板上に分散固定する手法を用いて熱安定性を改善して,<sup>4)</sup> 利用温度でもその表面と格子両方の酸化還元性を利用できる材料の創製をこころみる. その特性としてレドックス触媒機能とセンサー特性に着目してその基礎特性を把握することを目的とする.

### 2 研究成果

#### 2.1 分散したナノ粒子 CeO<sub>2</sub>/基板系の作製

ナノ粒子 CeO<sub>2</sub> を水熱法により合成し, 溶媒に分散させた粒子が独立分散したコロイド溶液を作製した. この溶液を用いるディッピング法によりナノ粒子分散基板を作製した. CeO<sub>2</sub> ナノ結晶コロイド溶液中に一定操作で浸漬し, エタノール中で 10 分間超音波洗浄した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)単結晶基板を乾燥後, 乾燥, 大気中 400 °C で 3 h 熱処理を施した. 比較試料として CeO<sub>2</sub> ナノ粒子を大気中 400 °C で 3 h 熱処理後, 高温での測定のため 1000 °C までの各焼成温度で大気中 3 h 熱処理した.

ディッピング条件を調整してナノ粒子付着量を制御したところ, 粒子が分散した状態から積層した膜までの作製が可能になった (Fig.1).

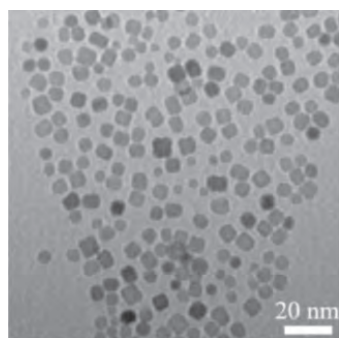


Fig.1 CeO<sub>2</sub> nanoparticles.

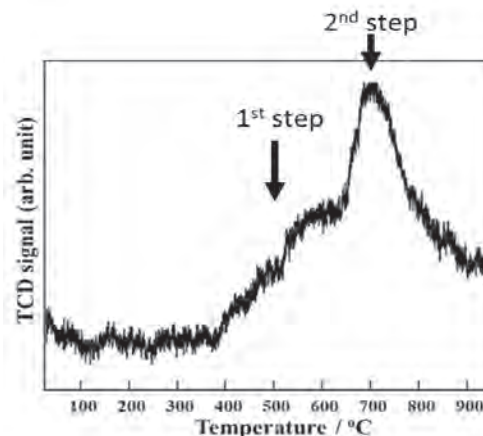
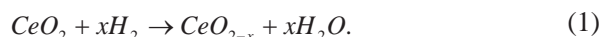


Fig.2 TPR (Temperature programmed reduction) profile of a dispersed CeO<sub>2</sub>/substrate heated at 1000 °C. TCD signal means the decrease rate of H<sub>2</sub> concentration change (the evolution rate of lattice oxygen).

#### 2.2 水素による還元反応特性

Fig.2 に H<sub>2</sub>-TPR 結果を示す. TCD シグナルは H<sub>2</sub>/Ar ガス中の水素消費量 (速度) を表し, 使用した反応システムは気相酸素を含まないため, CeO<sub>2</sub> の還元を伴って供給される活性化酸素種による H<sub>2</sub> の H<sub>2</sub>O への酸化反応 (式(1)) によるものである.



CeO<sub>2</sub> 上の水素消費はアドアトムなどの表面酸素種の放出による還元を伴ってはじめて低温で起き (第 1 ピーク), 主要な水素消費減少はより高温側 (第 2 ピーク) で CeO<sub>2</sub> の表面から格子内部の還元を伴って生じる

とされる。後者が格子酸素の放出による  $\text{CeO}_2$  の酸素貯蔵能である。 $\text{CeO}_2$ /基板系では、粗大  $\text{CeO}_2$  粉末 ( $1000^\circ\text{C}$  処理) よりも基材上に分散して比表面積が大きく、第1/第2ピーク面積 (表面对バルク) 比が大きくなった。酸素脱離律速を仮定した Polanyi-Wigner の式から測定データに対して計算した活性化エネルギーは、それぞれのピークに対応し、粒子 (凝集) の第1, 第2ステップに対して  $84 \pm 13 \text{ kJ/mol}$ ,  $122 \pm 3 \text{ kJ/mol}$ , 基板上ナノ粒子の第1, 第2ステップに対して  $77 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ ,  $131 \pm 18 \text{ kJ/mol}$  であった。この2つステップは粒径によらずに  $\text{CeO}_2$  特有 (表面/内部) の反応であると考えられる。

### 2.3 酸素分圧による電気伝導性応答 (白金ナノギャップ上)

ナノギャップ電極を設置した基板上に  $\text{CeO}_2$  粒子を分散させ  $400^\circ\text{C}$  で処理した。SEM 観察によって、 $\text{CeO}_2$  ナノ粒子がナノギャップ間を一部跨ぐように配置され分散し、 $\text{CeO}_2$  は1~5個で粒径  $10\sim 50\text{nm}$  粒子で電極と接合していることを確認できた。Fig.3, と Fig.4 に、 $300^\circ\text{C}$  で電極間に約  $30\text{nm}$  の1個の粒子のある試料を用いて電極間に一定電圧 ( $3.0\text{V}$ ) を与え、酸素分圧を変化させた際の電流値変化を測定した。まず Ar ガスパージ後に酸素 ( $5.0\text{Pa}$ ) 導入時の応答特性を測定したところ、酸素導入により急激に電流が減少し、約  $500$  秒で最終値に達した。この状態から真空 ( $4.0 \times 10^{-3}\text{Pa}$ ) に切替えると時間経過とともに電流が増加する現象が観察された。切替後約  $500$  秒で電流量増大ピークがありその後電流量は減少した (Fig.3: 1回目)。約  $600$  秒で再び酸素を導入すると電流量が低下し、再度真空に切替えると約  $500$  秒でピークとなりピークアウト後に再び時間経過に従って連続的に増加した (Fig.4: 2回目)。

$\text{CeO}_2$  の伝導キャリアは  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{+3}$  混合状態に依存する電子状態変化に依存する。電流値上昇は酸素欠陥による準位生成のためと考えられるが  $\text{CeO}_2$  ではその表面構造の再構築にも特徴がある<sup>2)</sup>。これらの酸素下の現象や2つのタイプの電流量増加現象は、 $\text{CeO}_2$  への酸素の吸着脱離と生成した伝導パスの違いに依存すると考えられる。酸素導入は表面酸素欠陥を消失させ、一方、真空下での酸素除去は表面吸着層の脱離ともなう表面構造と  $\text{CeO}_2$  自身の非化学量論性を経時的にもたらし。最近、表面欠陥構造 ( $\text{CeO}_{2-\delta}/\text{CeO}_2$  コアシェル構造) がプロトン伝導を大きく促進するとする報告もある。<sup>3)</sup> 本実験では、 $300^\circ\text{C}$ , 真空処理での過渡的な現象としてこのような応用性の高い  $\text{CeO}_{2-\delta}/\text{CeO}_2$  の状態が実現していると考えられる。

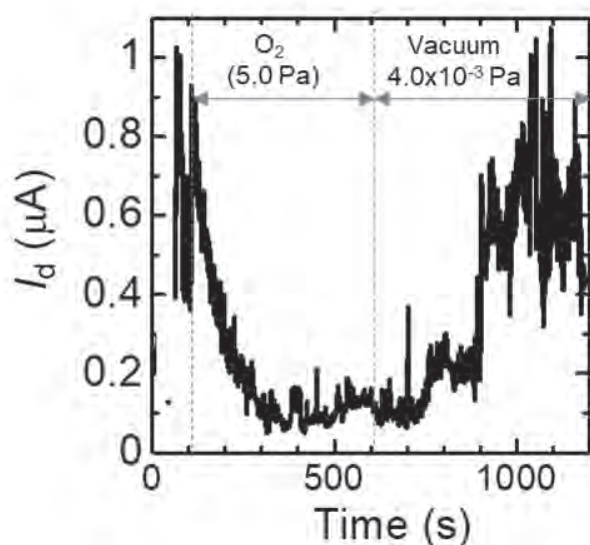


Fig.3 Current vs. time profile (the 1st measurement).

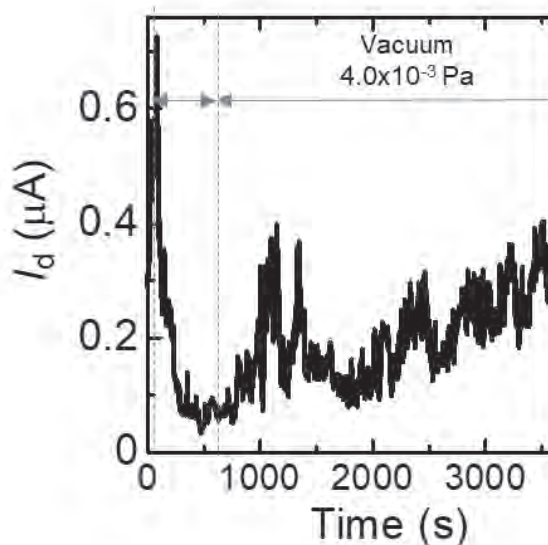


Fig.4 Current vs. time profile (the 2nd measurement).

本研究では、基板上への分散技術とナノ電極構造を  $\text{CeO}_2$  ナノ粒子に適用したことにより、通常では保持できないような  $\text{CeO}_2$  表面構造をもつ特異なデバイス構造を作製できる可能性が示された。

### 3. 参考文献

- (1) S.S.Mofarah et al, Nature Comm. 10, 2594 (2019).
- (2) N.Nilius et al, ACS Nano 6(2), 1126–1133 (2012).
- (3) Y.Xing et al, ACS Energy Letters 4 (11), 2601-2607 (2019).
- (4) T.Hattori, M.Ozawa, Jpn. J. Appl. Phys. 56 01AE06, (2017).

## 高品質酸化物薄膜トランジスタの低温形成に向けたプラズマプロセス技術の開発

大阪大学接合科学研究所 ○節原裕一、竹中弘祐、都甲 将  
 東京工業大学フロンティア材料研究所 神谷利夫、井手啓介

Development Plasma Processing Technology  
 for Low-temperature Formation of High Quality Functional Thin Films

by ○Yuichi SETSUHARA, Kosuke TAKENAKA, Susumu TOKO, Toshio KAMIYA and Keisuke IDE

### 1. 研究目的

フラットパネルディスプレイは大型化・高性能化・多機能化が顕著である。すでに放送が開始されている4K・8K放送に対応した高精細、高フレームレートのディスプレイの開発やフレキシブルデバイスやウェアラブルデバイスといった従来のディスプレイとは異なる機能を持つデバイスの開発が進められている。本研究では、機能性酸化物材料形成における低温・低ダメージプロセスを実現するため、プラズマ制御による低温プロセスの開発を行っている。特に、製膜中の精密なプロセス制御が必要な酸化物半導体薄膜の低温形成に向けて、マグネトロン放電プラズマに誘導結合プラズマを重畳することにより、プラズマ支援反応性スパッタリング製膜系を開発し、スパッタ粒子の供給束と薄膜の結晶性や組成に影響する反応性粒子の供給束を独立に制御することにより、低温で高品質な a-IGZO 薄膜形成を実現している。本年度は、新規の機能性酸化物半導体を用いた高性能 TFT の低温作製を目指して、プラズマ支援反応性スパッタリング製膜系を用いて、機能性半導体材料として注目されているアモルファス酸化ガリウム (a-GaO) 薄膜の形成を試みた。

### 2. 研究成果

プラズマ支援反応性スパッタリング法を用いた a-GaO 薄膜の製膜に向けて、スパッタリング装置の準備および薄膜形成を行った。直径 100 mm の絶縁性の Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(純度 99.99%)の焼結体を用いて a-GaO 薄膜を形成するため、プラズマ支援反応性スパッタリング装置を RF マグネトロンスパッタ放電を可能にする装置に改良した。低インダクタンスアンテナに高周波電流(13.56 MHz)を投入して高周波誘導結合型プラズマ (ICP) を生成し、ターゲットに高周波電圧(13.56 MHz)を印加することにより、スパッタリング製膜を行った。放電ガスとして Ar+H<sub>2</sub> 混合ガスを用い、水素分圧を変化させた条件にて薄膜形成を行い、作製した薄膜について抵抗率の評価を行った。また、各条件において薄膜トランジスタ(thin film transistor : TFT)を作製し、電気的特性の評価を行った。まず、高周波スパッタのみで形成した a-GaO 薄膜と、プラズマ支援高周波スパッタ製膜で形成した a-GaO 薄膜の堆積速度、及び薄膜の電気特性について調査を行った。水素分圧を変化させて製膜した a-GaO 薄膜の堆積速度を Fig.1 に示す。製膜速度は高周波スパッタのみ、お

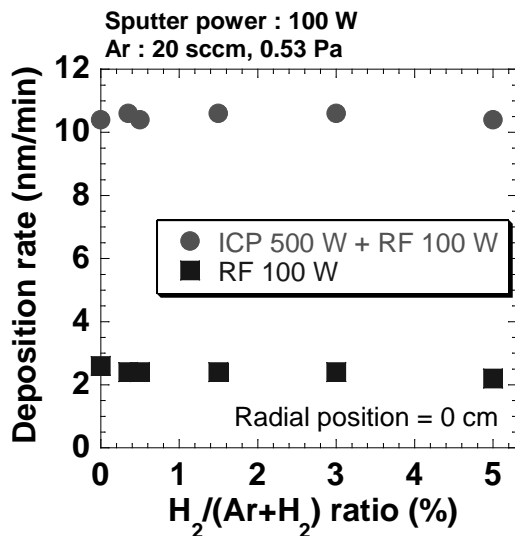


Fig. 1. Variation of film thickness of a-GaO films on process pressure.

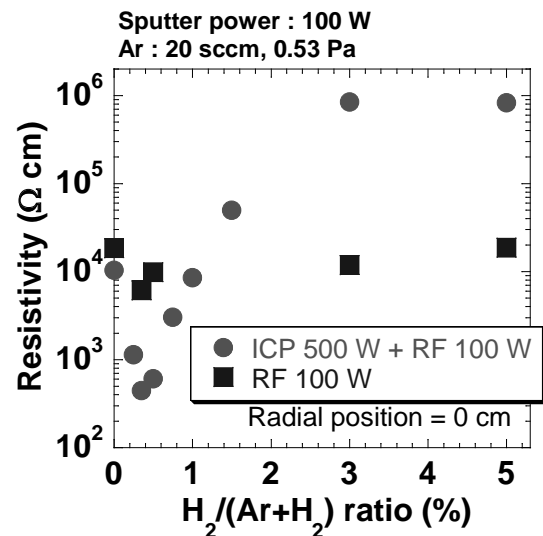


Fig. 2. Variation of resistivity of a-GaO films on process pressure.

よびプラズマ支援高周波スパッタ製膜ともに、水素分圧が増加しても製膜速度はほぼ一定となった。また、プラズマ支援高周波スパッタ製膜の製膜速度は、高周波スパッタのみに比べ、どの水素分圧においても高い結果となった。これらの条件で製膜した a-GaO 薄膜の抵抗率を測定した結果を Fig. 2 に示す。高周波スパッタのみで製膜した場合は、水素分圧が増加しても抵抗率はほぼ一定となった。一方、プラズマ支援高周波スパッタで製膜した a-GaO 薄膜は、水素分圧を変化させると、水素分圧 0.35 % までは抵抗率が減少し、水素分圧をさらに増加させると抵抗率は再び上昇に転じた。水素分圧 0.35 % までの減少は、製膜中のプラズマ雰囲気中の還元性に伴って、膜中の酸素欠陥に伴うキャリアの増加によるもの、その後の上昇は、OH ラジカル生成による酸化反応の促進効果によるものと考えられる。

プラズマ支援反応性スパッタリング製膜法を用いて作製した TFT の I-V 特性の測定結果を Fig.4 に示す。電流のオンオフ比と、明確なスイッチング特性を確認した。このことはプラズマ支援反応性スパッタリング製膜法を用いて酸化ガリウム薄膜を製膜することにより、薄膜の電気的特性を制御することが可能であることを示しており、次世代デバイス開発に向けた機能薄膜形成に有効なプロセスである可能性が示唆される。

### 3. 発表論文等

国際会議等発表

- Y. Setsuhara, H. Komatsu, S. Toko, K. Takenaka, A. Ebe, **Low-Temperature Formation of High-Mobility IGZO Thin Films Transistors Fabricated with Plasma-Assisted Reactive Processes**, 11th International Conference on Reactive Plasmas (ICRP-11)/2022 Gaseous Electronics Conference (GEC 2022)/40th Symposium on Plasma Processing (SPP-40)/35th Symposium on Plasma Science for Materials (SPSM35), Sendai International Center, Sendai, Japan, October 3- 7, 2022.
- Y. Setsuhara, K. Takenaka, S. Toko, K. Ide and T. Kamiya, **Development Plasma Processing Technology for Low-temperature Formation of High Quality Functional Thin Films**, The 6th International Symposium on Visualization in Joining & Welding Science through Advanced Measurements and Simulation (Visual-JW2022) & The 2nd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJ<sup>2</sup>MA), Senri Life Science Center, Osaka, Japan, 25-26 October, 2022
- K. Takenaka, T. Yoshitani, G. Uchida, A. Ebe and Y. Setsuhara, **Development of Plasma-Assisted Reactive Process for Large-Area Uniform Formation of High Mobility IGZO Thin-Film Transistors**, The 43rd International Symposium on Dry Process (DPS2022), Osaka International Convention Center, (Osaka, Japan) & Online, November 24 - 25, 2022
- K. Takenaka, S. Toko and Y. Setsuhara, **Low-temperature formation of functional oxide materials with plasma-assisted reactive processes**, 第 32 回日本 MRS 年次大会 (MRS-J2021), 産業貿易センター (横浜), December 5- 7, 2022

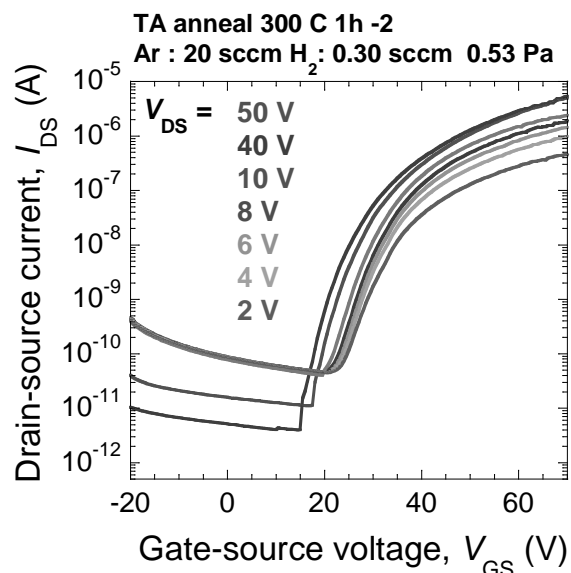


Fig.3. Typical transfer characteristics of as-deposited a-GaO TFTs deposited by plasma assisted reactive sputtering.



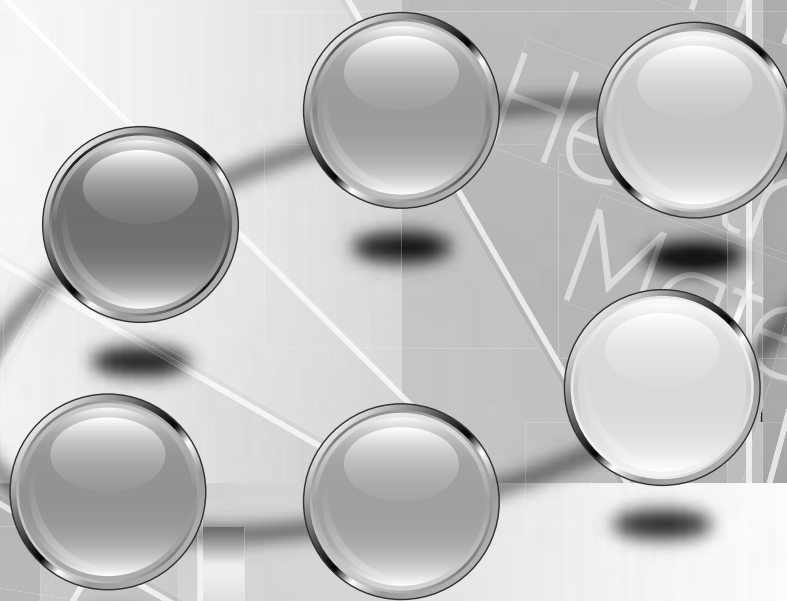


# NEWS LETTER

2022.3  
Vol.1 No.2

## 6大学連携・出島プロジェクトニュース

国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト(出島プロジェクト)  
Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI<sup>2</sup>MA Project)



### Publication contents

接合科学研究所と6大学連携「出島」プロジェクト	1
プロジェクトの成果	2
令和3年度行事リスト	5
国際会議 (DEJI <sup>2</sup> MA-1)	5
受賞など	6
令和3年度プロジェクト研究課題	6

国際・産学連携  
インヴァースイノベーション  
材料創出プロジェクト

# 接合科学研究所と6大学連携「出島」プロジェクト



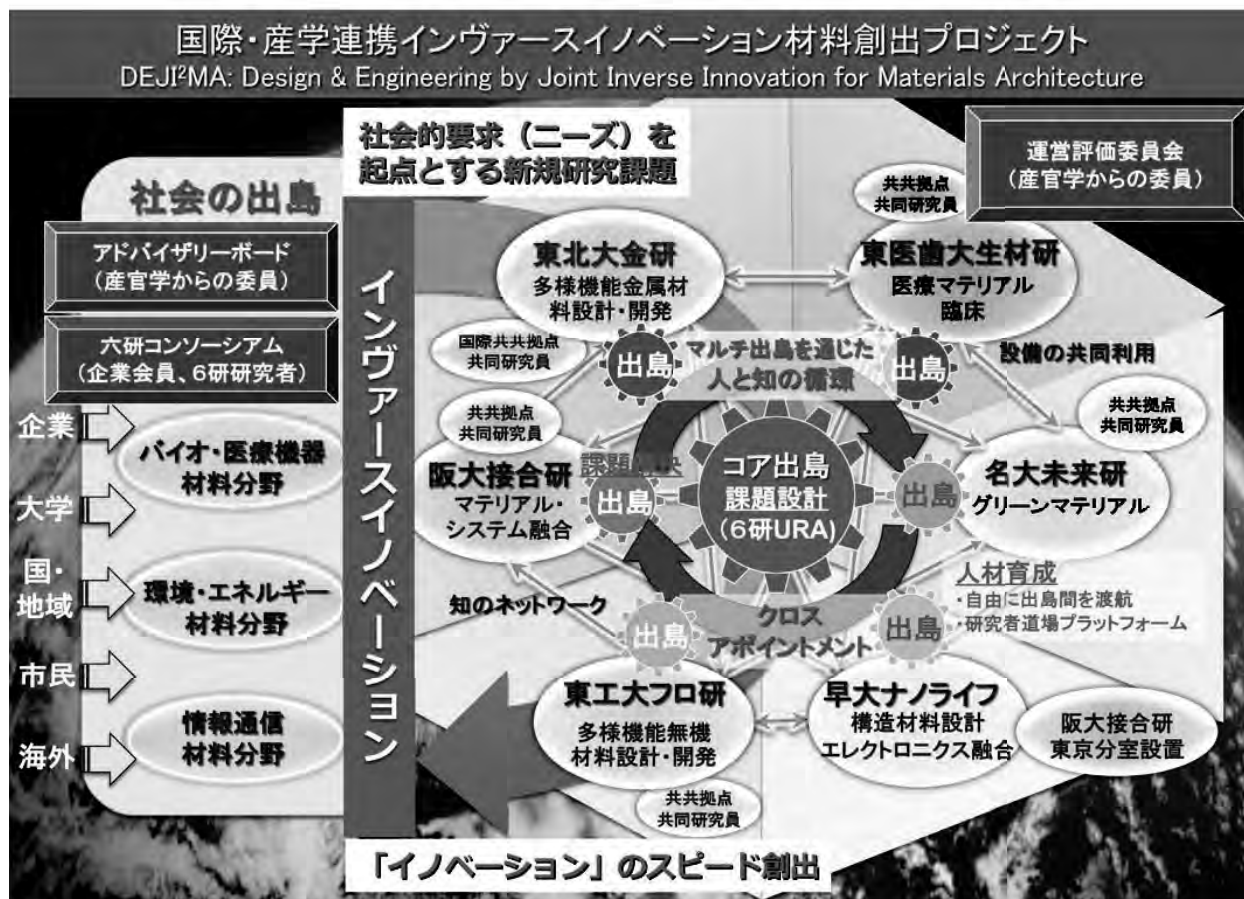
大阪大学  
接合科学研究所  
所長 田中 学

「接合科学研究所は、大阪大学の附置研究所のひとつとして1972年に誕生しましたが、以来、溶接工学・接合科学に関する基礎・応用研究を精力的に展開し、一貫して材料と材料を「つなぐ」研究に取り組んで参りました。現在では、溶接・接合分野における我が国唯一、世界屈指の総合研究所として認知されています。特に、大学の基礎研究に留まらず、「つなぐ」ことへの産業界の要望と期待に応えるべく、産学共創を強力に推し進めて参りました。加えて、溶接・接合分野の全国共同利用研究所、そして、現在では、「接合科学共同利用・共同研究拠点」として、溶接・接合研究に関わる国内外の研究者コミュニティに開かれた中核拠点の役割も果たしています。

さて、2021年度よりスタートしました「国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト-DEJI<sup>2</sup>MA: Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture-（以下、6大学連携「出島」プロジェクト）」は、新概念「インヴァースイノベーション」に基づいて、多様な社会的要望や地球規模課題を「コア出島」で課題設計し、6大学6研究所の専門性の垣根を越えた「マルチ出島」を通じて人と知の好循環により課題解決を図ることでイノベーション創出を加速し、社会実装を迅速化するものです。すなわち、本プロジェクトは、共同利用・共同研究拠点を含む全国的な拠点間ネットワーク連携によって、先鋭的な研究力を有する各々の単独拠点のメリットを生かしながら、拠点間の学際融合・異分野融合による「知」のネットワーク連携によって初めて、単独拠点だけでは課題設定すら困難であった社会からの要望を研究課題として設定し、多様な社会ニーズに対してスピード感をもって応える、新しいスタイルの共同研究プロジェクトです。

本研究所は、この6大学連携「出島」プロジェクトの主幹校として、材料をつなぐ溶接・接合分野と産学共創の強みを生かしながら、イノベーションのスピード創出に繋がるよう「コア出島」の機能と好循環を生み出す役割を担っています。また、個々の研究課題にも積極的に取り組み、「環境・エネルギー材料」、「バイオ・医療機器材料」、「情報通信材料」の3分野で、22名の教員（特任も含む）が15件の研究課題を掲げて本プロジェクトに参画しております。6大学連携「出島」プロジェクトの推進に努めるとともに、生み出された多くのインパクトある研究成果を、学術論文や国際会議発表等を通して社会に広く情報発信することにも鋭意努めて参りました。

引き続き、各位のご協力とご支援を何卒よろしく申し上げます。





環境・エネルギー材料分野

名古屋大学 未来材料システム研究所

## 原子膜技術を利用した新規環境・エネルギー材料の創製

2次元物質(ナノシート)の新たな展開として、非層状化合物のナノシート化が近年注目を集めています。非層状系ナノシートは、通常バルク結晶とは異なる物性・構造を発現することが期待されており、ありふれた化合物も革新的な材料に生まれ変わるポテンシャルを秘めています。名古屋大学では界面活性剤結晶を鋳型としたボトムアップ合成法を新規に開発し、セリヤや白金など様々な非層状化合物を対象にしたナノシートの合成に成功してきました。界面活性剤結晶は、層間に原子数個分の厚みを有する層状物質であり、その層間空間はナノシートを合成するための有用な鋳型として利用することが可能です。例えば、層間にセリヤの前駆体となるセリウムイオンが精緻に配列した界面活性剤結晶を作り出し、アンモニア蒸気による温和な処理を通じて金属イオンを加水分解・重縮合させることで、層間にセリヤナノシートを析出させることにも成功しています(図1)。得られたセリヤナノシートは厚みが約1nm程度の極めて薄い材料であり、燃料電池などへの展開が可能なイオン伝導体として優れた機能を発揮することが期待されます。この界面活性剤結晶を用いた合成手法を更に展開し、あらゆる化合物をナノシート化する汎用的手法を確立し、革新的機能材料の創製を目指します。

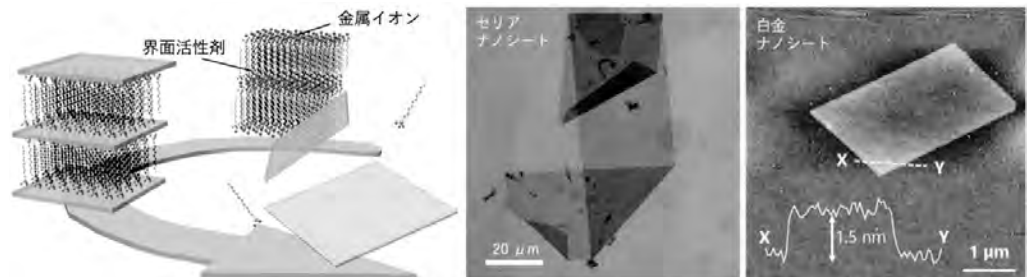


図1 (左)界面活性剤結晶を用いたナノシート合成方法、(中央)セリヤナノシート、(右)白金ナノシート



環境・エネルギー材料分野

東京工業大学 フロンティア材料研究所

## 計算・データ科学に立脚した無機材料の俯瞰的理解と新材料開拓

材料科学と計算・データ科学の融合により新物質・新材料の開拓を加速し、同時に物質・材料の俯瞰的な理解や設計・探索指針の構築に繋げようとする試みが世界的に盛んになっている。いわゆるマテリアルズインフォマティクスによるアプローチであり、材料研究・開発のDXのための基盤技術としても期待を集めている。東京工業大学の大場・熊谷研究室では、これまでに築き上げてきた計算科学手法に関する技術と知見を活かしてマテリアルズインフォマティクスに基づいた物質・材料研究を進めている。具体的には、第一原理計算を自動的かつ系統的に実行するためのプログラム開発を行い、ハイスループット計算を実現することで、無機材料の構造・物性・安定性に関する大規模かつ高品質なデータベースの構築を進めている。計算データを直接利用するとともに、機械学習することで物性の予測モデルを構築する。そして、計算機中で膨大な数の候補物質を対象としたハイスループットスクリーニングを実行することで、有望物質・材料の効率的な探索を目指している。様々な組成・結晶構造の物質・材料に対して、機能の起源となる原子・電子レベルの構造まで掘り下げた系統的理解を与えることが第一原理計算の利点である。そのデータを的確に機械学習することで、原理的には原子・電子レベルの多彩な情報を踏まえて予測モデルを構築できる。これにより物性予測が飛躍的に効率化されるだけでなく、材料設計・予測に関する有益な知見が得られると考えている。

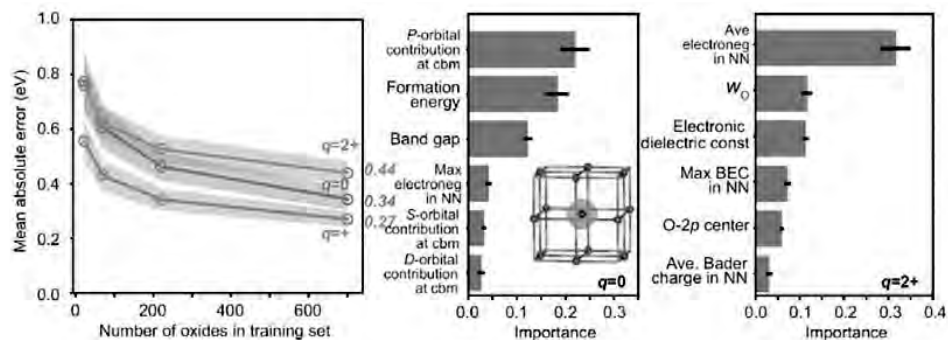
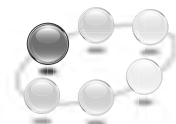


図1 第一原理計算データの機械学習による酸化物の酸素空孔形成エネルギーの予測モデル構築 [Y. Kumagai et al., Phys. Rev. Materials 5, 123803 (2021).]





バイオ・医療機器材料分野

東京医科歯科大学 生体材料工学研究所

## 治療と診断を両立するリン酸カルシウム系バイオマテリアルの創製

病気やけがで損傷した骨を修復する材料としてリン酸カルシウム系バイオマテリアルが用いられています。骨修復材料は骨欠損部に埋入して用いられるため、材料周囲の情報を生体外に取り出すことができれば、治療をしながら診断もできる新規バイオマテリアルになると期待されます。このような診断と治療を両立する技術はセラノスティクス(Theranostics)と呼ばれ、精力的に研究が進められています。リン酸カルシウム系化合物の一種であるリン酸八カルシウム(OCP)は層状構造を持ち、その層間に様々な有機分子を導入することができます。私たちは生体情報を体外に取り出すプローブとして光に着目し、蛍光性分子を層間に導入したOCPの合成を進めてきました。ベンゼンジカルボン酸、ピリジンジカルボン酸およびベンゼンテトラカルボン酸を導入することによりOCPに蛍光性を付与できることを明らかにしました(図1)。さらに、従来法ではマイクロメートルサイズの蛍光性OCP結晶が得られていましたが、新たに合成プロセスを検討し、蛍光性OCPナノ結晶の合成に成功しました(図2)。これにより、同材料を用いながら、骨修復だけでなく細胞や組織を蛍光標識するプローブへの展開も見え始めてきました。今後は、得られた材料の生物学的特性の評価を行うとともに、蛍光中心となる分子を設計し、生体を透過しやすい近赤外の波長域に応答するリン酸カルシウム系セラノスティックバイオマテリアルの創製を進める予定です。

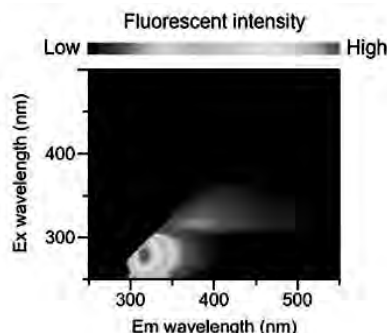


図1 1,3-ベンゼンジカルボン酸を導入したOCPの3D蛍光スペクトル。

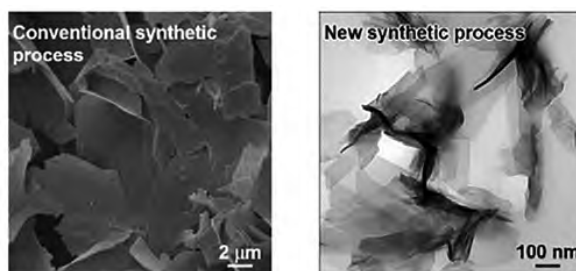


図2 従来法(左)および新規プロセス(右)で合成した1,3-ベンゼンジカルボン酸を導入したOCPの結晶形態。



バイオ・医療機器材料分野

東北大学 金属材料研究所

## 培養神経回路の構造機能制御のためのバイオ界面設計技術

神経細胞の培養系は生体脳の研究とその理論研究を結ぶ実験系として重要です。しかし、神経細胞は培養系ではランダムに相互接続し、生体内(in vivo系)とは異なる発火パターンで活動するため、回路網の階層における細胞培養系(in vitro系)の活用は限定的でした。東北大学 平野愛弓教授と山本英明准教授の研究グループでは、脳神経科学研究におけるin vivo系とin vitro系を隔てるギャップを埋めるためのバイオ界面制御技術の開発を進めています(図1)。特に最近では、マイクロコンタクトプリンティング法やマイクロ流体デバイスを使って初代培養神経細胞をパターンニングし、細胞間の接続構造を精密に制御する技術を構築しました。その結果、例えば生物の神経系において進化的に保存されているモジュール構造という特徴を付与すると、培養神経回路における過剰な同期を抑制し、生体での発火状態に近づけられることなどを見出しました。このように形成した「人工神経細胞回路」(※回路構造が規定された培養神経回路)は、数理モデルと直接突合することが可能であるため、実細胞が構成する神経回路網における構造と機能との関係を解き明かす新しい実験系になると考えています。本研究は、早稲田大学 谷井孝至教授のグループの共同研究として進めています。

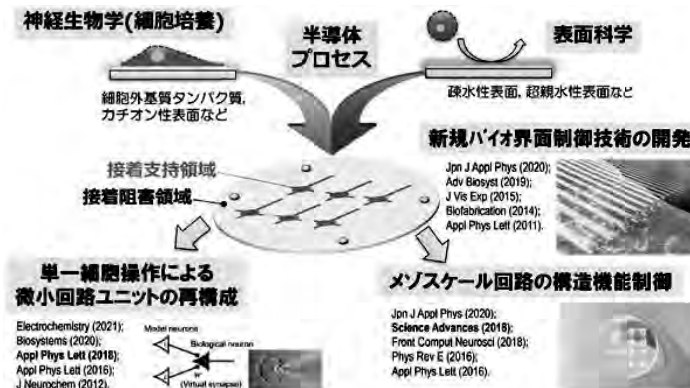


図1 バイオ界面制御による神経回路機能の人工再構成



バイオ・医療機器材料分野

大阪大学 接合科学研究所

## ナノチタン酸化物の高次構造・集積制御

大阪大学接合科学研究所の大原特任教授グループは、東京医科歯科大学の野崎助教グループと共同で、医療応用を目的としたチタニア( $\text{TiO}_2$ )ナノクリスタルの高次構造制御に取り組んでいます。これまでに20nmサイズの高活性(001)面を有するアナターゼ型 $\text{TiO}_2$ ナノクリスタル(図1)の合成に成功し、世界トップレベルの光触媒性能を達成しました。また本ナノクリスタルは虫菌菌に対しても高い殺菌性能を有し、この抗菌活性は紫外線未照射下でも発現することを見出しました。更に我々は過酸化チタン( $\text{TiO}_x$ )に放射線(X線)を照射すると活性酸素種(ROS)が発生することを初めて見出しました。今後は $\text{TiO}_x$ ハイブリッドナノ粒子を用いたがん治療(図2)やドラッグデリバリーシステム(DDS)への展開を計画しています。また $\text{TiO}_x$ からのROSの発生メカニズムを解明し、ナノ $\text{TiO}_x$ を活用した抗ウイルス技術の基礎研究にも取り組みます。

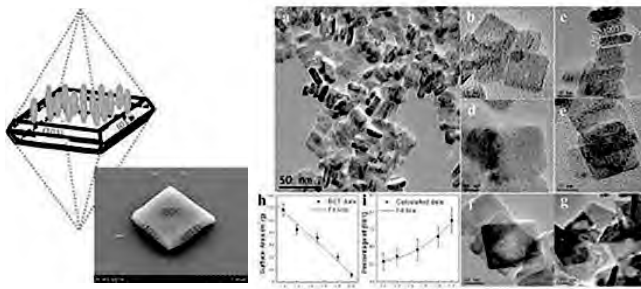


図1 アナターゼ型 $\text{TiO}_2$ ナノクリスタルのサイズ・形状(結晶面)制御

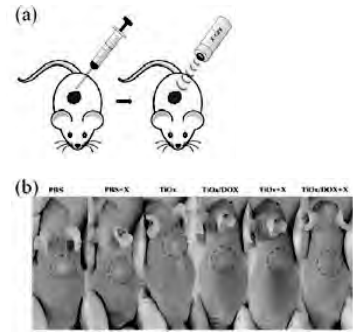
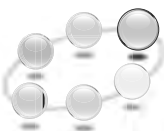


図2  $\text{TiO}_x$ を含有するハイブリッドナノ粒子の放射線治療増感によるがんの新規治療法



情報通信材料分野

早稲田大学 ナノライフ 創新研究機構

## ワイドギャップ半導体高速相補型FETによるノイズレスな正弦波パワーインバータの開発

電磁ノイズ、サージ電流の原因となる高電圧インバータの矩形波電圧出力の高調波発生が、工場や病院でのインバータ普及の妨げとなっている。高調波をローパスフィルタでカットし、正弦波出力が可能だが、従来のkHz台のインバータ出力周波数では、大型フィルタが必要となり現実的でない。MHz出力周波数でフィルタは超小型化するが、MHz台の高電圧高周波インバータは存在しない。本研究では、MHz台の高周波スイッチングが可能なワイドバンドギャップ半導体を利用した相補型電界効果トランジスタ(Complementary Field Effect Transistor、C-FET)による正弦波高電圧高速インバータを開発する。高電圧のC-FETは未だ開発されておらず、本研究では、nチャネルFET(n-FET)にSiCまたはGaNを、pチャネルFET(p-FET)にダイヤモンドを利用する(図1)。ダイヤモンドp-FETは、SiCやGaNのp-FETよりはるかに優れ、SiCやGaNのn-FETの性能に近づいており、本研究でさらなる性能向上を図り、高電圧C-FETを実現する。C-FET高電圧インバータ回路では、従来のn-FETのみの高電圧回路で不可避となる上下アームでのデッドタイムが原理的になくなり、MHz台の高速スイッチングが可能となる(図2)。MHz台の高周波出力と超小型の正弦波フィルタでの高調波の除去による正弦波出力を本研究で実証する。モータ駆動電源の理想である正弦波高電圧出力がコンパクトなインバータで実現し、「周囲に優しい動力系社会」に貢献する。

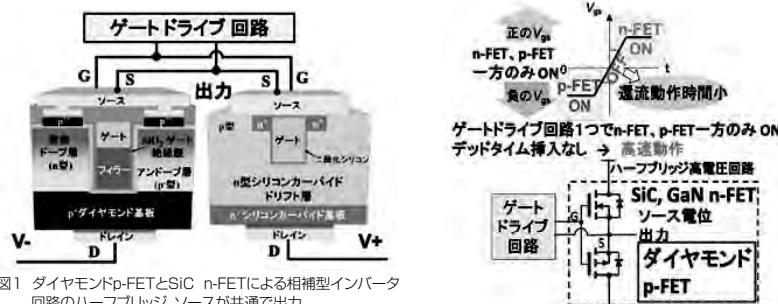


図1 ダイヤモンドp-FETとSiC n-FETによる相補型インバータ回路のハーフブリッジ。ソースが共通で出力。

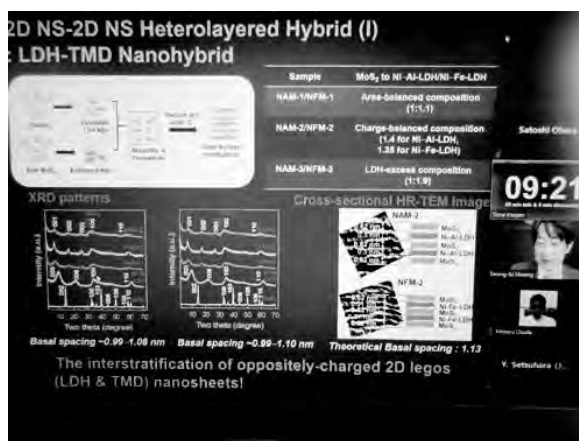
図2 図1のソース共通型相補型インバータの動作(上)と回路構成(下)。ダイヤモンドp-FETが下アーム、SiCあるいはGaN n-FETが上アームとなったハーフブリッジ。

- 2021年 =====
- ・6月21日 ..... 〈早稲田大学〉  
2021年ナノテクノロジーフォーラム総会
  - ・7月19日 ..... 〈大阪大学・オンライン〉  
キックオフシンポジウム
  - ・9月28日 ..... 〈東北大学〉  
The 16th International Workshop on Biomaterials in Interface Science
  - ・9月29日-30日 ..... 〈東北大学〉  
金研ワークショップ・日本バイオマテリアル学会東北ブロック講演会
  - ・11月5日 ..... 〈名古屋大学・オンライン〉  
国際会議 (International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2021 (ICMaSS 2021) & International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI<sup>2</sup>MA) :<http://www.icmass.imass.nagoya-u.ac.jp/2021/>)

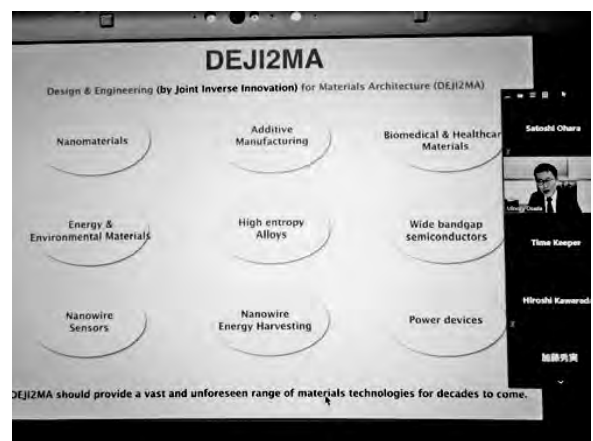
- 2022年 =====
- ・1月5日 ..... 〈大阪大学・オンライン〉  
第1回公開討論会
  - ・1月27日 ..... 〈東京医科歯科大学〉  
第1回バイオ・医療機器材料分野研究会
  - ・2月15日 ..... 〈東京医科歯科大学・オンライン〉  
第2回バイオ・医療機器材料分野研究会
  - ・3月(予定) ..... 〈東京工業大学〉  
2021年度 年度末報告会

## 国際会議 (DEJI<sup>2</sup>MA-1)

国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト (DEJI<sup>2</sup>MAプロジェクト) の第1回国際会議 (International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI<sup>2</sup>MA-1)) が、名古屋大学未来材料・システム研究所主催の国際会議 (International Conference on Materials and Systems for Sustainability (ICMaSS 2021)) と共同で、2021年11月5日 (金) にオンラインで開催されました。会議のオープニングではプロジェクト幹事校である大阪大学の節原先生から出島プロジェクトの概要紹介があり、その後、Hwang先生 (Yonsei University) より「Recent advances in nanomaterial-based environmental and energy technology」と題して基調講演が行われました。講演ではナノシートやグラフェンのバッテリーやスーパーキャパシタ应用到果たすハイブリッド化の重要性等が述べられました。次に12件の招待講演があり最先端の研究成果が報告されるとともに、活発な質疑応答が行われました。更に会議のクロージングでは国際会議幹事校である名古屋大学の長田先生よりDEJI<sup>2</sup>MA-1の総括が行われ、第1回国際会議はオンライン開催にも関わらず、無事、成功裏に終了しました。



Hwang先生基調講演



長田先生総括



祝  
受  
賞

- 令和3年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰  
科学技術賞(研究部門)  
「アルファ酸化物半導体の電子物性に  
関する研究」  
東京工業大学・教授 神谷 利夫  
(2021年4月)
- 令和4年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰  
若手科学者賞  
「遷移金属化合物の非単結晶構造を活かした  
デバイスの研究」  
東京工業大学・准教授 片瀬 貴義  
(2021年4月)
- 令和3年度 本間記念賞  
「チタン銅合金線材および  
チタン銅合金線材の製造方法」  
東北大学・准教授 千星 聡  
(2021年5月)
- 第31回 型技術協会  
(型技術ワークショップ 2020) 奨励賞  
「医療用チタン合金の最適製造条件探索のための  
シミュレーションシステムの構築」  
東北大学・准教授 山中 謙太  
教授 千葉 晶彦  
(2021年6月)
- 日本セラミックス協会賞学術賞  
「2次元酸化物の精密合成と新機能創製」  
名古屋大学・教授 長田 実  
(2021年6月)
- 日本セラミックス協会賞進歩賞  
「多孔質モリス材料の細孔構造制御と  
その応用に関する研究」  
名古屋大学・特任准教授 長谷川 丈二  
(2021年6月)
- 東工大挑戦的研究賞 末松特別賞  
「形状記憶合金の応力誘起相変態に関する研究」  
東京工業大学・准教授 田原 正樹  
(2021年7月)
- 2021年度 あすなる研究奨励金支援採択者  
「分散相による欠陥微小化NiMnGa合金粒子  
/ポリマー複合材料の変形特性の向上」  
東京工業大学・助教 邱 琬婷  
(2021年7月)

- 第5回 フォノンエンジニアリング研究会  
優秀ポスター賞  
「分子動力学を用いたSiGe中の  
低エネルギーフォノンモードの変位解析」  
早稲田大学・次席研究員 富田 基裕  
(2021年7月)
- 第5回 フォノンエンジニアリング研究会  
講演奨励賞  
「Effect of Cluster Size on Local  
Mode Intensity in SiGe Alloys」  
早稲田大学・博士課程3年 Sylvia Y. Y. Chung  
(2021年7月)
- 電子情報通信学会活動功労賞  
「通信ソサエティにおけるフォトニックネットワーク  
研究専門委員会運営等に関する献身的活動による  
学術交流活性化への寄与」  
早稲田大学・教授 宇高 勝之  
(2021年9月)
- 第18回 日本金属学会村上奨励賞  
「チタン合金のマルテンサイト変態と  
形状記憶特性に関する研究」  
東京工業大学・准教授 田原 正樹  
(2021年9月)
- 第31回 日本金属学会奨励賞  
「金属基生体材料の表面改質および  
組織制御を基軸とした新材料設計」  
東京工業大学・助教 邱 琬婷  
(2021年9月)
- 日本金属学会2021年秋季講演(第169回)  
大会優秀ポスター賞  
「レーザー熱加工によるマルテンサイト系  
ステンレス鋼の耐食性向上」  
東京医科歯科大学・博士課程2年 真中 智世  
(2021年9月)
- 日本セラミックス協会 第34回  
秋季シンポジウム特定セッション若手奨励賞  
「芳香族ジカルボン酸を導入した  
リン酸ハカルシウムの湿式合成と蛍光特性」  
東京医科歯科大学・修士課程2年 藤川 竜一  
(2021年9月)

- 非線形ワークショップ2021  
复合優秀ポスター賞  
「FORCE法によって訓練された  
再帰的ニューラルネットワークのグラフ理論的解析」  
東北大学・修士課程1年 藤本 ありさ  
(2021年9月)
- 日本銅学会 第61回講演大会 第55回論文賞  
「エッチング加工性に優れた  
Cu-Ni-Co-Si 系高強度銅合金の開発」  
東北大学・准教授 千星 聡  
(2021年10月)
- 日本歯理工学会  
第78回 学術講演会企業賞  
「蛍光分子を導入したリン酸ハカルシウムの合成」  
東京医科歯科大学・准教授 横井 太史  
(2021年10月)
- 日本歯理工学会  
第78回 学術講演会株式会社ジーシー賞  
「マイクロアーク陽極酸化2段階処理による  
チタン表面の長期抗菌性の獲得」  
東京医科歯科大学・日本学術振興会特別研究員  
堤 晴美  
(2021年10月)
- 軽金属学会 70周年記念功労賞  
東京工業大学・教授 細田 秀樹  
(2021年11月)
- 日本バイオマテリアル学会賞(科学)  
「がん治療用/抗菌性セラミック高機能  
微粒子の創製」  
東京医科歯科大学・教授 川下 将一  
(2021年11月)
- 第80回 日本矯正歯科学会学術大会&  
第5回 国際会議優秀演題賞  
「口蓋形成術後の片側性唇顎口蓋裂患者の  
口蓋電気刺激による体性感覚誘導磁界反応」  
東北大学・助教 島田 栄理道  
(2021年11月)
- 第43回 日本バイオマテリアル学会大会  
優秀研究ポスター賞  
「レーザー熱加工によるマルテンサイト系  
ステンレス鋼の高耐食性化」  
東京医科歯科大学・博士課程2年 真中 智世  
(2021年11月)

- 第4回 日本金属学会 第7分野講演会  
(金属系バイオマテリアルサイエンスの新展開(III))  
最優秀ポスター賞  
「Change in microstructure of biomedical  
Co-Cr-W-Ni alloys with C addition」  
東北大学・博士課程1年 Sukma Suci Friandani  
(2021年12月)
- 金属材料研究所  
第141回 講演会優秀ポスター賞  
「ナノ結晶ハイエントロピー合金薄膜の  
作製とその結晶粒成長の評価」  
東北大学・修士課程2年 野崎 翔吾  
(2021年12月)
- 2021年度 日本塑性加工学会  
東北・北海道支部若手研究発表会  
優秀ポスター発表賞  
東北大学・修士課程2年 松尾 優太郎  
(2021年12月)
- 令和3年度 第20回 日本金属学会  
東北支部研究発表大会  
優秀ポスター賞  
「ステント用NiTi合金の微細組織に及ぼす  
希土類添加の影響」  
東北大学・修士課程2年 柴崎 大侑  
(2021年12月)
- 第4回 日本金属学会 第7分野講演会  
(金属系バイオマテリアルサイエンスの新展開(III))  
最優秀ポスター賞  
「生体用Co-Cr-Mo合金の析出挙動に及ぼす  
加工熱処理の影響」  
東北大学・修士課程2年 橋本 航  
(2021年12月)
- 第4回 日本金属学会 第7分野講演会  
(金属系バイオマテリアルサイエンスの新展開(III))  
最優秀ポスター賞  
「X線造影性を有するステント用  
Co-Cr-W-Pt系合金の微細組織」  
東北大学・修士課程1年 本田 有作  
(2021年12月)
- 令和3年度 コニカミノルタ画像科学奨励賞  
(連携賞)  
東京工業大学・准教授 Mark Chang  
(2022年2月)

令和3年度プロジェクト研究課題(抜粋)

○環境・エネルギー材料分野

- 低温作動固体酸化物形燃料電池のナノ・ミクロ・マクロ  
高次構造制御 (阪大-名大)
- 最新溶接・接合技術による低放射化材料異材接合技術確立と革新的  
核融合炉発電システム技術の創成 (阪大-東北大)
- 高機能複相銅合金創製のための基礎的・実践的研究  
(東北大-阪大)
- ナノギャップガスセンサの開発 (東工大-名大)
- トレードオフの相関を破る高性能酸化物熱電材料の開発  
(東工大-名大)

○バイオ・医療機器材料分野

- 抗菌・ウイルス不活化作用を有する銅のコーティングと  
表面構造制御 (阪大-医科歯科大-東工大)
- 高機能性セラミックス人工歯材の光造形アディティブ・  
マニファクチャリング (阪大-東北大-医科歯科大-名大)
- 大気圧低温プラズマ生成制御と環境触媒技術の融合による  
大気中ウイルス不活化技術の創成 (阪大-名大)
- Pd系金属ガラスの温間インプリント加工に関する  
数値解析と実験検証 (阪大-東北大)
- ナノチタン酸化物の高次構造・集積制御  
(阪大-医科歯科大-東北大)
- 窒素ドーパ酸化チタンの機能性評価 (東北大-医科歯科大)
- 液相プロセスにより生体活性化したTi基金属ガラス表面に  
キトサンによりAgナノ粒子を修飾した試料の抗菌性評価  
(名大-阪大-東工大)
- 三次元積層造形したアルミナ多孔体のポストプロセスによる  
機械的性質 (東工大-医科歯科大)

○情報通信材料分野

- 高品質酸化物薄膜デバイスの低温形成に向けた  
プラズマプロセス技術の開発 (阪大-東工大)
- Investigation of high heat-resistance bonding process for  
wide gap semiconductor devices (阪大-早大)
- 多点電極アレイ上での神経細胞ネットワークの  
マイクロパターン培養 (東北大-早大)

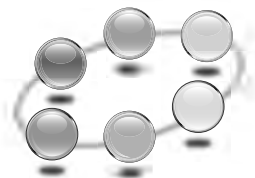
- 渦輪による密度成層流体の混合に関する数値的研究  
(名大-早大)
- 熱分解誘起相分離を用いた機能性セラミックス粒子の創成  
(名大-東工大)
- V族混晶薄膜を用いた微小熱電デバイスの開発  
(早大-名大)
- Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(001)β-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>キャパシタ特性に対する  
成膜後アニールの効果 (名大-早大)

- 相構成の制御によるAu-Cu-Al合金の機械的性質の向上  
(東工大-田中貴金属工業-東北大-医科歯科大)
- 中性子捕捉療法用ホウ酸ガドリニウムナノ粒子の作製  
(阪大-東北大)
- Promotion of osteoconductivity of titanium surface  
with microstructure controlling and topography  
patterning using femtosecond laser processing  
(医科歯科大-阪大-岡山大)
- 高次構造制御チタニアナノシートの電気分極処理による  
高機能化 (医科歯科大-大連理工大-阪大)
- Surface properties and biocompatibility of sandblasted  
and acid-etched titanium-zirconium binary alloys with  
various compositions  
(医科歯科大-物質材料研究機構-早大)
- マイクロパターンを用いた人工神経細胞回路の作製と  
数理モデル化 (早大-東北大)

- トポロジカル量子コンピュータの実現に向けた  
材料・素子の開発 (東工大-名大-早大)
- ダイヤモンドSQUIDの特性向上に向けたジョセフソン接合微細化と  
手法検討 (早大-物質材料研究機構-東工大)
- マルチフィンガー構造による高周波2DHGダイヤモンド  
MOSFETsの高出力化 (早大-名大)







国際・産学連携  
インヴァースイノベーション  
材料創出プロジェクト  
(出島プロジェクト)

**東北大学 金属材料研究所**  
東北大学 [片平キャンパス]  
〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平2-1-1  
URL <http://www.imr.tohoku.ac.jp/>

**東京工業大学 フロンティア材料研究所**  
東京工業大学 [すずかけ台キャンパス]  
〒226-8503 神奈川県横浜市緑区長津田町4259  
URL <http://www.msl.titech.ac.jp/>

**大阪大学 接合科学研究所**  
大阪大学 [吹田キャンパス]  
〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1  
URL <http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/>

**東京医科歯科大学 生体材料工学研究所**  
東京医科歯科大学 [駿河台地区]  
〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台2-3-10  
URL <http://www.tmd.ac.jp/ibb/>

連絡先  
**大阪大学**  
[接合科学研究所]  
国際・産学連携  
インヴァースイノベーション  
材料創出プロジェクト

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1  
Tel: 06 (6879) 4370 Fax: 06 (6879) 4370  
URL [http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/research/research06\\_3.html](http://www.jwri.osaka-u.ac.jp/research/research06_3.html)  
Email [ohara@jwri.osaka-u.ac.jp](mailto:ohara@jwri.osaka-u.ac.jp)

**名古屋大学 未来材料・システム研究所**  
名古屋大学 [東山キャンパス]  
〒464-8603 愛知県名古屋市千種区不老町  
URL <http://www.imass.nagoya-u.ac.jp/>

**早稲田大学 ナノ・ライフ創新研究機構**  
早稲田大学 [早稲田キャンパス]  
〒162-0041 東京都新宿区早稲田鶴巻町513  
URL <https://www.waseda.jp/inst/nanolife/>