

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5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



## 三人寄れば文殊の知恵

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



「三人寄れば文殊の知恵」に似た格言は世界中にあります。「四つの目は二つの目よりもよく見える (独)」、「二人の農夫は一人の教皇より多くを知る (伊)」、「知恵は3人のアドバイスから生まれる (西)」、「団結は力をつくる (葡)」、「靴職人が三人集まれば、諸葛孔明に匹敵する (中)」等、これらは知恵を出し合うことが問題を解決する上で重要なことを伝えています。この格言に対峙する格言としては「船頭多くして船山に登る」、「Too many cooks spoil the broth.」であるということが多くの教科書に記載されていますが、私はこの記述に納得していません。「三人寄れば文殊の知恵」の三人は上もなく、下もない同等の三人を指すものであり、指導的立場の人がいる場合はこの格言を使わないのが慣習です。一方、「船頭多くして船山に登る」は指導的立場の人間が複数いる場合の問題を指摘した格言であり、両者を同じ土俵で議論するのは無理があるのではないのでしょうか。このように考えると、「三人寄れば文殊の知恵」は反意の格言がない真理のように思えてきます。

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研究機関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6者の研究機関のコミュニティが知恵を出し合い、新概念「インヴァースイノベーション」に基づく共同研究で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。このプロジェクトには6者が知恵を出し合うことによって文殊菩薩様の御知恵に迫るという奢りは毛頭ありません。肩を組みあう六者がより良い共同研究のシステムを生み出すことがこのプロジェクトの本懐なのです。

# 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6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

生駒俊之	(兼務)	物質理工学院	教授
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
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
久保田雄太	(兼務)	物質理工学院	助教
中川泰宏	(兼務)	物質理工学院	助教
野平直希	(兼務)	フロンティア材料研究所	特任助教

### ・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
鎌田慶吾	(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
片瀬貴義	(兼務)	国際先駆研究機構	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

相原健司	(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
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
新田亮介	(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

神谷利夫	(兼務) 国際先駆研究機構	教授
平松秀典	(兼務) フロンティア材料研究所	教授
真島 豊	(兼務) フロンティア材料研究所	教授
伊澤誠一郎	(兼務) 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
井手啓介	(兼務) 国際先駆研究機構	助教
半沢幸太	(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

<学生>

佐野藍子, Kang-Wei G00

#### ・環境・エネルギー材料分野

<教職員>

石川敦之

<研究員>

ホシンイ

<学生>

石井孝憲, 長藤瑛哉, 高木一旗, 今野佑磨, 橋本賢太,  
松田蒼依, 青木航流, 山本昌尚, 古谷一眞, 中村匠,  
牧澤昌史, 武井奏介,

#### ・情報通信材料分野

<教職員>

細野秀雄

<学生>

フゾンシュ, 山森亘, 岡崎尚太, 村田陵河,  
小林大悟, 清水篤, 嵯峨野太一



## 目次

### はじめに

三人寄れば文殊の知恵 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）	i
---	---

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

熱放出型ドラッグデリバリーシステムの創成 ーフェライトナノ粒子とメソポーラスシリカの合成ー 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) 東京工業大学 物質理工学院材料系	2
松下伸広, 久保田雄太, 中川泰宏, 生駒俊之 佐野藍子	

生体用Au-Cu-Al形状記憶合金の機械的性質に及ぼす相構成の影響 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 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) 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) 東北大学 大学院歯学研究科 東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	4
海瀬晃 Kang-Wei Goo, 野平直希, 邱琬婷, 田原正樹, Tso-Fu Mark Chang, 曾根正人, 稲邑朋也, 細田秀樹 金高弘恭 川下将一	

#### 環境・エネルギー材料分野

水素化バリウムによって促進された鉄触媒を用いた低温アンモニア合成 東京工業大学 フロンティア材料研究所	6
原 亨和	
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	8
中村一隆, 高木一旗, 今野佑磨	
新規液相法による 100°C以下での Cu <sub>2</sub> O 膜の作製 東京工業大学 フロンティア材料研究所	10
新田亮介, 真島豊	

ありふれた元素からなる高性能熱電変換材料の設計と開発	12
東京工業大学 フロンティア材料研究所	片瀬貴義, 野元聖矢, ホシンイ, 井手啓介, 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
ナノ多孔性金属錯体を用いた機能性材料の創成	14
東京工業大学 フロンティア材料研究所	高橋智陽, 気谷卓, 川路均
硫化スピネル $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ の金属絶縁体転移にともなう特異な熱伝導率変化	16
東京工業大学 フロンティア材料研究所	気谷卓, 橋本賢太, 川路均
Visualization of fast oxygen deintercalation reaction of oxygens storage material $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$	18
東京工業大学 フロンティア材料研究所	山本隆文, 東正樹
計算科学に立脚した新規無機材料の設計・探索	20
東京工業大学 フロンティア材料研究所	大場史康, 石井孝憲, 長藤瑛哉, 高橋亮
機械学習を用いた半導体・誘電体材料探索手法の開発	22
東京工業大学 フロンティア材料研究所	高橋亮, 大場史康
リン酸ビスマスナノ粒子触媒によるメタンの直接酸化反応	24
東京工業大学 フロンティア材料研究所	鎌田慶吾, 松田蒼依, 小原和彦, 原亨和
東京工業大学 環境・社会理工学院	石川敦之
National Synchrotron Radiation Research Center, Taiwan	Tsai Meng-Hsuan, Wang Chia-Hsin
National Cheng Kung University, Taiwan	Yu-Chuan Lin
ペロブスカイト酸化物ナノ粒子の合成と酸・塩基触媒反応への利用	26
東京工業大学 フロンティア材料研究所	相原健司, 青木航流, 鎌田慶吾
リチウムイオン電池正極材の傾斜組成エピタキシャル薄膜の作製と評価	28
東京工業大学 ゼロカーボンエネルギー研究所 武井奏介	
東京工業大学 ゼロカーボンエネルギー研究所(兼 フロンティア材料研究所)	安井伸太郎
東北大学 大学院工学研究科	戸部匠人, 神永健一
<b>情報通信材料分野</b>	
面内分極を用いた 2 次元強誘電半導体メモリ	30
東京工業大学 フロンティア材料研究所	真島豊
超低電圧で駆動する青色有機 EL	32
大阪大学 接合科学研究所 兼	
東京工業大学 フロンティア材料研究所	伊澤誠一郎



スパッタリング法によるアモルファス酸化ガリウム薄膜の 作製とダイオード特性の評価	34
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
大阪大学 接合科学研究所	竹中弘祐, 節原裕一
非晶質 Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> - Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の光電子物性	36
東京工業大学 フロンティア材料研究所	平松秀典, フゾンシュ, 半沢幸太, 片瀬貴義
愛媛大学 大学院理工学研究科	光井和輝, 斎藤全
反応性スパッタ法を用いた重金属窒化物の薄膜成長	38
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
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	40
東京工業大学 フロンティア材料研究所	笹川崇男, 山森亘, 岡崎尚太
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・ライフ創新研究機構	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

ウイルス不活化メカニズム解明および ウイルス不活化機能性向上のための表面構造形成	44
大阪大学 接合科学研究所	竹中啓輔, 佐藤雄二, 塚本雅裕
大阪大学 工学部	吉田環
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
東北大学 大学院歯学研究科	陳鵬

#### 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	46
名古屋大学 未来材料・システム研究所	竹野智喜, 坂本諒太郎, 中西和樹, 長谷川丈二
東京工業大学 フロンティア材料研究所	山本隆文

#### 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	48
大阪大学 接合科学研究所	節原裕一, 竹中弘祐, 都甲将, 上田拓海
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・出島プロジェクトニュース (2023.11 Vol13.No,1)

51

## 〈東工大が主たる研究、共同研究成果〉

## 熱放出型ドラッグデリバリーシステムの創成 —フェライトナノ粒子とメソポーラスシリカの合成—

東京工業大学 物質理工学院 材料系 \*フロンティア材料研究所兼務  
○松下伸広\*、佐野藍子、久保田雄太\*、中川泰宏\*、生駒俊之\*

Creating Heat-releasing Drug Delivery System -Syntheses of ferrite nanoparticles and mesoporous silica-  
by ○Nobuhiro MATSUSHITA, Aiko SANO, Yuta KUBOTA, Yasuhiro NAKAGAWA and Toshiyuki IKOMA

### 1. 研究目的

体内における薬物の薬効の最大化には、薬物を働かせる場所・時間・量の制御が不可欠となる。これらを同時に叶える手法の1つにドラッグデリバリーシステム(DDS)がある。様々なDDS材料が研究されてきた中でフェライトナノ粒子は磁気誘導によってDDS粒子を目的位置まで搬送可能にするなど、重要なDDS材料と位置付けられるが、交流磁場(AMF)をかけた際に生じる発熱を利用した研究例はまだ蓄積量が多くない上に特定分子のみを目的として応用の汎用性が狭いことが課題となっている。そこで我々は図1に示すようなフェライトナノ粒子を用いた搬送とメソポーラスシリカ表面での選択的な薬物放出を同時に実現する新たなDDS粒子を作製し、その評価に関する研究を進めることとした。

本課題を開始した初年度にあたる今年度は、まず分散性に優れるフェライトナノ粒子を作製した上で、それをコアとして内容する薬物担持可能なメソポーラスシリカの合成へと研究を進めた。

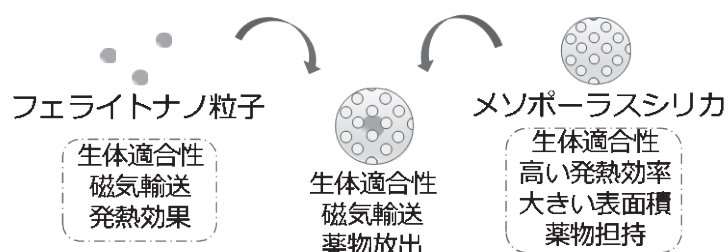


Fig.1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子とメソポーラスシリカを組み合わせた DDS 材料

### 2. 研究成果

#### 2. 1 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子の合成

各種の作製条件によってFeCl<sub>2</sub>とFeCl<sub>3</sub>がモル比2:1(total 3.5 mmol)になるように、水15 mLに溶解した。そこに3.5 mmolに対して0.25の比率でオレイン酸ナトリウムを水15 mLに溶解したものを攪拌しながら滴下した。その後25 wt% NH<sub>3</sub> aqを5 mL攪拌しながら滴下した。40 cm<sup>3</sup> PTFE溶液に移し、オートクレーブに入れ、220°Cで3時間加熱した。室温まで下げて、5000 rpmで1時間遠心分離にかけた沈殿物を10000 rpm、10分間で2度洗浄した後で少量の水に分散させて60°Cで12時間乾燥させた。

XRDの結果より、合成された粒子はスピネルフェライト単相であり、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子となっていることが分かった。さらにFig.2のTEM画像から、合成されたFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子は平均粒径11.6 nmでほぼ均一な粒子となっていた。このFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子の磁気ヒステリシス(M-H)ループを測定したところ、飽和磁化は60.4 emu/g、保磁力は118.3 Oe で、一般的なFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子と同等の値であった。

メソポーラスシリカと複合化のために複数回合成を繰り返したところ、全ての試料において得られたXRD測定による結晶相とTEM像観察による粒子サイズがほぼ同等の結果であったことから、プロセスの再現性が確認できた。

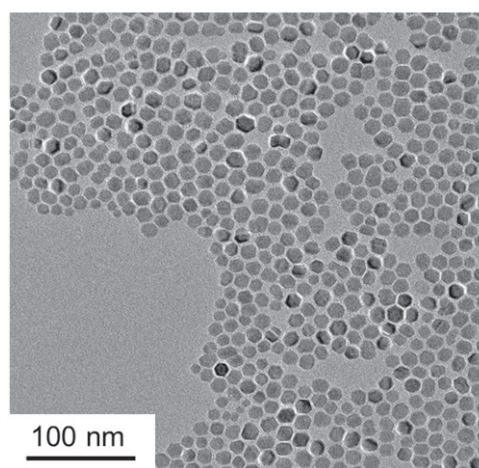


Fig.2 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> ナノ粒子の TEM 画像

## 2. 2 フェライトナノ粒子とメソポーラスシリカの複合化

純水 38 mL に CTAB 80.8 mg、フェライトナノ粒子 50 mg を入れた溶液に 2.0 M NaOHaq 282  $\mu$ L を加えた。80°C、600 rpm で 30 min. 攪拌した後に TEOS 403  $\mu$ L を滴下後に同条件で 80 min. 攪拌したものを吸引ろ過により回収、洗浄(純水 $\times$ 2, エタノール $\times$ 1)を行った。高温管状炉(550°C, 1°C/min, 4 時間)で加熱処理を行った。フェライトナノ粒子を含まず合成したメソポーラスシリカの BET 測定結果であるが、得られたヒステリシスがIV型と似ていることからメソ孔を有していると推測できた。Fig.3 に複合化処理後の試料の TEM 像を示す。これより、フェライトナノ粒子が約 60nm 径のメソポーラスシリカ内に内包していることを確認した。Fig.4 にはフェライトナノ粒子およびフェライトナノ粒子を内包したメソポーラス粒子の磁気ヒステリシスカーブを示す。フェライトナノ粒子をメソポーラスシリカで覆うと単位質量あたりの飽和磁化値[emu/g] が大きく減少した研究例も報告されている[1]。今回作製では元のフェライトナノ粒子のもつ飽和磁化  $M_s$  の 60 emu/g がメソポーラスとの複合化により 22 emu/g まで減少してはいるものの、今後の高周波磁界による加熱実験で、十分な発熱量が期待できる大きさであると言える。なお、元のフェライト粒子の保磁力  $H_c$  118Oe がメソポーラスとの複合化後の試料では 87 Oe と減少しているのは、フェライトナノ粒子自体の磁気特性が変化したというよりは、複合化によってヒステリシスループ測定時のフェライトナノ粒子間の距離が離れることによって静磁気的な結合が弱まった結果であると思われる。

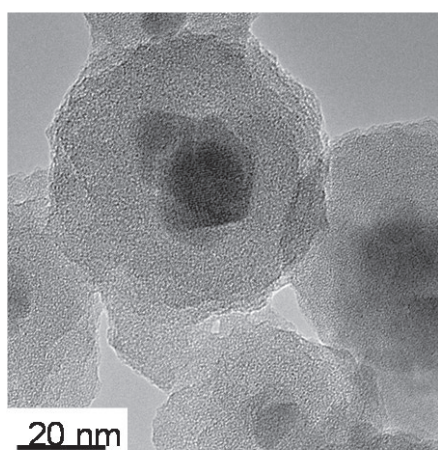


Fig.3  $Fe_3O_4$  ナノ粒子を内包したメソポーラスシリカの TEM 像

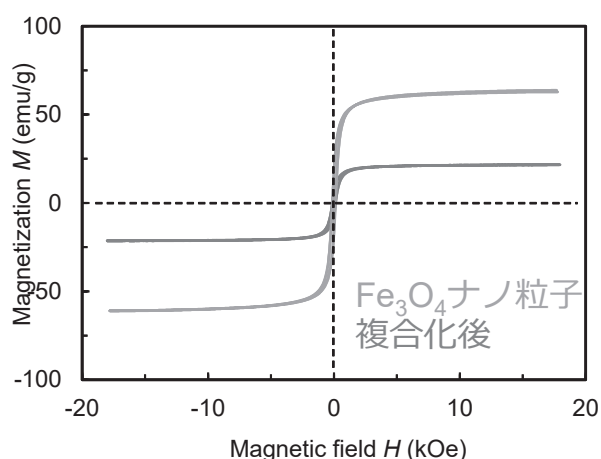


Fig.4  $Fe_3O_4$  ナノ粒子とメソポーラスとの複合化処理後の粒子の M-H カーブ

## 3. まとめと今後の対応

界面活性剤のオレイン酸を含む水熱法によって分散性の高い  $Fe_3O_4$  ナノ粒子の作製した上で、メソポーラスシリカと複合化し、結果として 16 nm 径のフェライトナノ粒子を内包した 60 nm 径のメソポーラスシリカの作製に成功した。 $Fe_3O_4$  ナノ粒子をメソポーラスシリカで覆った試料は、高周波磁界印加により 80°C 程に発熱すると薬剤を放出可能にできるとの報告<sup>[2]</sup>がある。来年度はまず、AMF を印加した加熱実験を繰り返し行って発熱特性の制御を可能とした上で、表面からの薬剤放出機能を持った DDS 材料の作製へと研究を進める。

## 4. 参考文献

- (1) Jixi Zhang, Synthesis and characterization of pore size-tunable magnetic mesoporous silica nanoparticles, Journal of Colloid and Interface Science 361 (2011) 16-24.
- (2) Julien H, Comparison of thermoresponsive Diels-Alder linkers for the release of payloads from magnetic nanoparticles via hysteretic heating, JCIS Open 4 (2021) 100034.

## 生体用 Au-Cu-Al 形状記憶合金の機械的性質に及ぼす相構成の影響

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, 野平直希, 邱琬婷, 田原正樹,  
 Tso Fu Mark Chang, 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 川下将一

Effect of Phase Constituent on Mechanical Properties of Biomedical Au-Cu-Al Shape Memory Alloys  
 by ○Akira UMISE, Kang Wei GOO, Naoki NOHIRA, Wan-Ting CHIU, Masaki TAHARA, Tso Fu Mark  
 CHANG, Masato SONE, Hideki HOSODA, Hiroyasu KANETAKA and Masakazu KAWASHITA

### 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β相 (L2<sub>1</sub>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 相の粒界に延性相の導入することにより強化することに成功した[3]。Fig.1 にマルテンサイト相とα相を含む合金の UTS と破断ひずみの関係を示す[4,5]。これまでに α-fcc 相を導入した Au-Cu-Al 合金の組織と機械的性質につ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、α-fcc 相の割合が比較的高い M-rich 合金が望ましいことを報告してきた[4-5]。Fig.2 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上に本研究の組成領域を記した図を示す。これまでの研究では、Au 濃度を 50mol% で一定とし、様々な割合の α-fcc 相を持つ合金を作製してきた。そこで本研究では、まず、これまで同様 Au-rich の Au<sub>2</sub>CuAl 合金において機械的性質を向上させることと、マルテンサイト変態温度が高く Au-rich の Au<sub>2</sub>CuAl 合金に比べ、室温でマルテンサイト相がより安定で存在する Cu<sub>2</sub>AuAl 合金において機械的性質に及ぼす α-fcc 相導入の影響を明らかにすることを目的とした。

### 2. 研究成果

#### 2.1 Au<sub>2</sub>CuAl 合金の相と機械的性質

Au<sub>2</sub>CuAl 合金として、Cu 濃度を一定とした 56Au-30Cu-14Al, 57Au-30Cu-13Al (at.%) の合金を作製した。XRD による相構成はいずれも、マルテンサイト相 (M) と α-fcc 相であった。DSC によるマルテンサイト変態温度の測定結果は、56Au-30Cu-14Al は M<sub>f</sub>=353K, M<sub>s</sub>=388K, A<sub>s</sub>=397K, A<sub>f</sub>=424K であり、57Au-30Cu-13Al では M<sub>f</sub>=339K, M<sub>s</sub>=365K, A<sub>s</sub>=368K, A<sub>f</sub>=392K であった。Fig.3 に SEM で観察した合金の組織を示す。Fig.3 において明るい粒が α-fcc であり、暗い色の粒が M である。昨年報告した Au<sub>2</sub>CuAl 合金では M 相の粒内に α-fcc が形成していたのに対し、本研究で作製した 56Au-30Cu-14Al, 57Au-30Cu-13Al では M 相の粒内には α-fcc の形成は認められず、M 相の周りに同程度のサイズで α-fcc が形成していた。この組織観察の結果から、α-fcc の相分率を求めた結果、56Au-30Cu-14Al では 49%, 57Au-30Cu-13Al では 75% であることが明らかとなった。Fig.4 に 56Au-30Cu-14Al と 57Au-30Cu-13Al の応力-ひずみ曲線を示す。比較のために 47Au-41Cu-12Al[6] の応

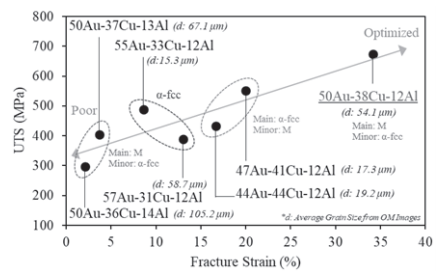


Fig.1 マルテンサイト相とα相を含む合金の UTS と破断ひずみの関係[4, 5]

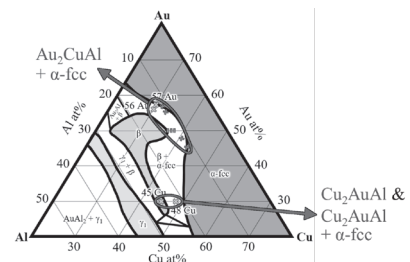


Fig.2 AuCuAl 三元系の等温状態図における本研究の組成領域[4-6]

力-ひずみ曲線も併せて載せている。47Au-41Cu-12Al ではマルテンサイト相の再配列に起因するものと考えられる二段階降伏が確認されたが、今回作製した56Au-30Cu-14Al と 57Au-30Cu-13Al では二段階降伏は見られなかった。今回作製した Au<sub>2</sub>CuAl では、 $\alpha$ -fcc の相分率が増加するに従い、破断ひずみは増加し、UTS は低下すること明らかとなった。

## 2. 2 Cu<sub>2</sub>AuAl 合金の相と機械的性質

Cu<sub>2</sub>AuAl 合金として、Au 濃度を一定とした 30Au-45Cu-25Al, 30Au-48Cu-22Al (at.%) の合金を作製した。本研究では M 相+ $\alpha$ -fcc となるように合金選定を行ったが、XRD による相構成では、30Au-45Cu-25Al では第二相は  $\alpha$ -fcc では指数付けできず、 $\gamma_1$  相であった。一方で、30Au-48Cu-22Al は予測通り M 相と  $\alpha$ -fcc 相であった。DSC によるマルテンサイト変態温度の測定結果は、30Au-45Cu-25Al は  $M_f=541K$ ,  $M_s=557K$ ,  $A_s=565K$ ,  $A_f=616K$  であり、30Au-48Cu-22Al では  $M_f=487K$ ,  $M_s=526K$ ,  $A_s=493K$ ,  $A_f=596K$  であった。Au<sub>2</sub>CuAl の合金と比ベマルテンサイト変態温度は 200K ほど高いことが明らかとなった。Fig.5 に SEM で観察した合金の組織を示す。Fig.5 において明るい粒が M であり、暗い色の粒が第二相 ( $\alpha$ -fcc または  $\gamma_1$ ) である。30Au-45Cu-25Al ではほとんど M 相であり  $\gamma_1$  は不均一に分散していた。一方で、30Au-48Cu-22Al では、56Au-30Cu-14Al と 57Au-30Cu-13Al の Au<sub>2</sub>CuAl と同様に M 相の周りに同程度のサイズで  $\alpha$ -fcc が形成していた。Fig.6 に 30Au-45Cu-25Al, 30Au-48Cu-22Al の応力-ひずみ曲線を示す。M+ $\gamma_1$  相であった 30Au-45Cu-25Al は非常に脆く弾性域で破断した。一方で 30Au-48Cu-22Al の破断ひずみは 15%、UTS は 743MPa であった。この合金の  $\alpha$ -fcc の相分率は 42% であり、56Au-30Cu-14Al と同程度であり、機械的性質も同程度であった。しかし、30Au-48Cu-22Al は 2 段階降伏を示し、マルテンサイト相の再配列に起因するものと考えられる。このことから、30Au-48Cu-22Al 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。2.1, 2.2 より、今後、加工熱処理といった組織制御と機械的性質への影響についてさらに検討し、研究を進展させていく予定である。

## 謝辞

本研究はJSPS科学研究費22K14491, 22K18899, 22H05276, 20K20544, 21H01668, 22H00256および、国際・産学連携インヴァースイノベーション材料創出DEJI<sup>2</sup>MA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) 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.
- (5) K.-W. Goo, W.-T. Chiu, A. Umise, M. Tahara, M. Sone, K. Goto, T. Hanawa, H. Hosoda: Materials Transactions, **64**.5 (2023) 962-966.
- (6) F. Levey, M. Cortie and L. Cornish: J. Alloy Compd. **354** (2003) 171-180.

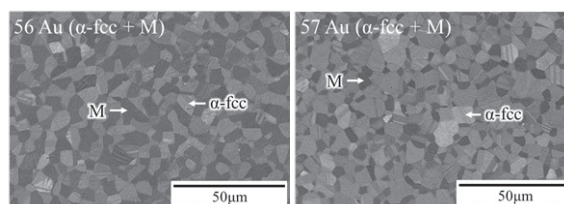


Fig.3 56Au-30Cu-14Al, 57Au-30Cu-13Al の SEM 像

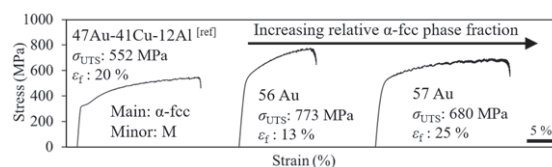


Fig.4 47Au-41Cu-12Al[6], 56Au-30Cu-14Al, 57Au-30Cu-13Al の応力-ひずみ曲線

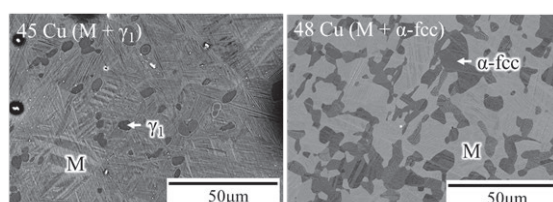


Fig.5 30Au-45Cu-25Al, 30Au-48Cu-22Al の SEM 像

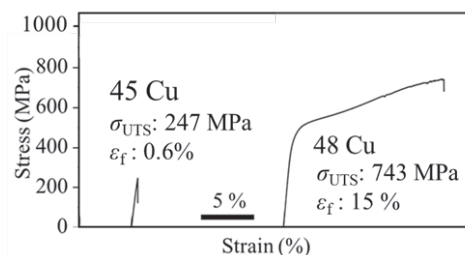


Fig.6 30Au-45Cu-25Al, 30Au-48Cu-22Al の 応力-ひずみ曲線

# 水素化バリウムによって促進された鉄触媒を用いた低温アンモニア合成

東京工業大学フロンティア研究所 原 亨和

Low temperature ammonia synthesis over iron catalyst with BaH<sub>2</sub>

by ○Michikazu HARA

## 1. 研究目的

アンモニアは化学肥料の原料として使われる重要な化合物である。鉄系触媒を使うハーバー・ボッシュ法による工業的なアンモニア製造は高温・高圧を必要とするが、そのアンモニア収率は 10 MPa においても 30～40%に過ぎない。一方、発熱反応であるアンモニア合成の理論収率は 200 °C以下になると 1 MPa においても 80%以上となる。従って、200 °C以下でアンモニアを合成できる触媒を開発することでハーバー・ボッシュ法のさらなる効率化が期待できる。

このような低温アンモニア合成触媒開発の課題として、遷移金属触媒表面への吸着水素による触媒活性の低下（水素被毒）が挙げられる。しかし、多くの遷移金属では吸着水素の脱離に 200 °C程度の温度が必要であるため<sup>1-3</sup>、目標とする温度領域で水素被毒を低減することは困難である。本課題では、水素の吸着エネルギーの弱さから低温でも水素被毒の影響を受けない Fe に着目し、Fe に低温で高い電子供与能をもつ BaO と BaH<sub>2</sub>の混合物（BaO-BaH<sub>2</sub>）を担持した触媒（BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe）を用いた、低温でのアンモニア合成を目指した<sup>4</sup>。

## 2. 研究成果

### 2. 1 触媒調製

BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe は以下の手順で調製した。Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O を 30 mL の純水に溶解した後、70 °Cにてエバポレーションして前駆体を得た。得られた前駆体を 300 °Cで焼成して Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を得た。Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を 10 mL の純水に溶解した溶液に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末を加え、70 °Cにてエバポレーションして Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>担持 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を得た。グローブボックス中にて CaH<sub>2</sub>と Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>担持 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を乳鉢にて混合して触媒前駆体を得た。触媒前駆体を装填したステンレス反応管を固定床流通反応系に設置し、水素流通下において 300 °Cで 2 時間還元して BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe を得た。得られた BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe における各元素のモル比は Fe:Ba:Ca=12.5:1:100 とした。

Fig.1 に示す BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe の XRD パターンより Fe<sup>0</sup> および BaH<sub>2</sub>、BaO に由来するピークが確認された。また Fig.2 に示す、TEM および TEM-EDX 観察結果から 20-40 nm の粒径の Fe 粒子上に Ba 粒子が一様に分散した構造が確認された。

### 2. 2 触媒活性

Fig. 3 に 0.9 MPa における BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe および、300 °Cにおいて他の報告されている触媒の中でも高い活性を示す Ru を担持した BaO-BaH<sub>2</sub> 触媒 (Ru/BaO-BaH<sub>2</sub>)<sup>5</sup>を含めた各触媒のアンモニア合成活性および TOF を示す。BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe および Ru/BaO-BaH<sub>2</sub> 以外の触媒は 200 °Cにおいて活性を示

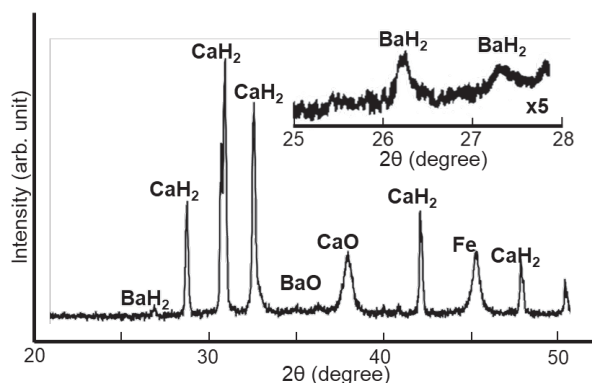


Fig.1 BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe の XRD パターン

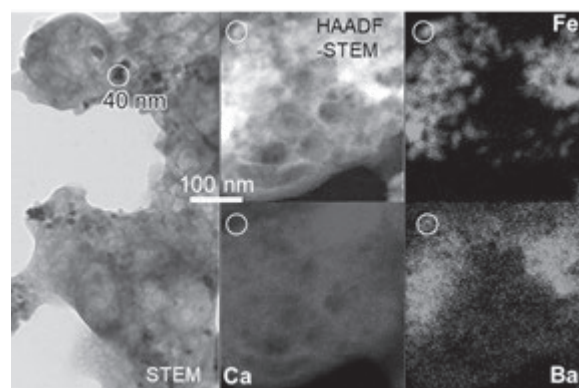


Fig.2 BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe の TEM および TEM-EDX 観察結果



さず、Ru/BaO-BaH<sub>2</sub>も100℃では活性を示さない。一方、BaO-BaH<sub>2</sub>/Feは300℃での活性はRu/BaO-BaH<sub>2</sub>の活性に劣るが、200℃以下の温度帯ではRu/BaO-BaH<sub>2</sub>より高い活性を示し、100℃でも活性を示した。また、BaO-BaH<sub>2</sub>/FeのTOFはRu/BaO-BaH<sub>2</sub>のTOFよりもはるかに高い値を示した。

### 2. 3 BaO-BaH<sub>2</sub>/Feにおける水素被毒の影響

BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe、Ru/BaO-BaH<sub>2</sub>における触媒能の違いは、触媒における電子供与体が同じであることを考慮すると、FeとRuにおける水素被毒の影響の強さの違いによって説明できる。200℃におけるBaO-BaH<sub>2</sub>/Fe、Ru/BaO-BaH<sub>2</sub>のアンモニア合成活性の圧力依存性および各反応次数 (Fig. 4) より、Ru/BaO-BaH<sub>2</sub>では圧力上昇に伴い活性が低下する。一方、BaO-BaH<sub>2</sub>/Feでは圧力上昇に伴い活性が増加する。また、水素次数は、BaO-BaH<sub>2</sub>/Feが1.5であるが、Ru/BaO-BaH<sub>2</sub>は-1.6と負の値を取った。以上の結果は200℃においてRu/BaO-BaH<sub>2</sub>が水素被毒の影響を強く受け、BaO-BaH<sub>2</sub>/Feではほとんど水素被毒の影響を受けないことを示しており、200℃以下の低温におけるRu/BaO-BaH<sub>2</sub>の低活性は吸着した水素による反応阻害が原因であると予想される。

本課題を通して、BaO-BaH<sub>2</sub>/Feは加圧条件下で100℃でもアンモニア合成活性を発現し、またRu触媒よりも遥かに高いTOFを示した。このBaO-BaH<sub>2</sub>/Feの低温における高い触媒能は、アンモニア合成触媒の触媒活性を著しく悪化させる水素被毒の影響が抑制されていることに起因し、Fe触媒の低温アンモニア合成への有用性を強く示すものである。

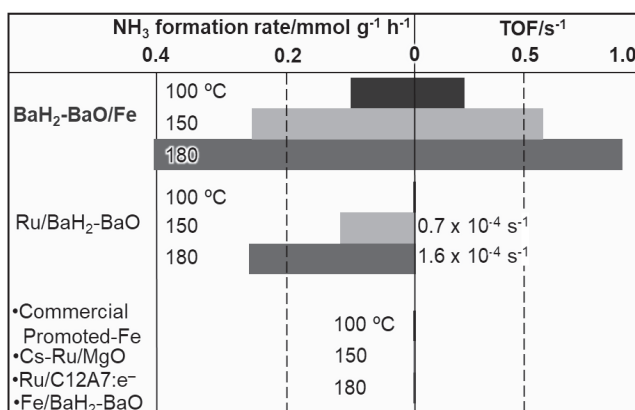


Fig.3 各触媒における0.9 MPaにおけるアンモニア合成活性およびTOF

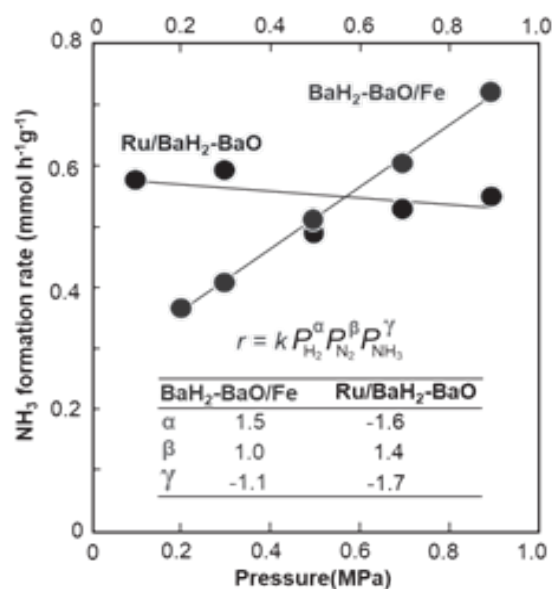


Fig. 4 BaO-BaH<sub>2</sub>/Fe および Ru/BaO-BaH<sub>2</sub> の200℃におけるアンモニア合成活性の圧力依存性および各反応次数

### 3. 参考文献

- (1) X. Xue *et al.*, Double-active site synergistic catalysis in Ru-TiO<sub>2</sub> toward benzene hydrogenation to cyclohexene with largely enhanced selectivity, *Chatal. Sci. Technol.*, **7**, 650 (2017).
- (2) Z. Huesges *et al.*, and A. Inoue, Interaction of hydrogen with a cobalt(0001) surface, *Phys. Chem.*, **227**, 881 (2013).
- (3) Z. Huesges *et al.*, Effects of support on hydrogen adsorption/desorption on nickel., *Appl. Chatal. A*, **334**, 268 (2008).
- (4) M. Hattori *et al.*, Low temperature ammonia synthesis on iron catalyst with an electron donor, *J. Am. Chem. Soc.*, **145**, 7888 (2023).
- (5) M. Hattori *et al.*, Enhanced catalytic ammonia synthesis with transformed BaO, *ACS Chatal.*, **8**, 10977 (2018).

## 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、研究している。量子経路干渉法では、ダブルポンプパルスとプローブパルスを用いた過渡反射率計測を行い、生成するコヒーレントフォノン強度に焼きついた電子コヒーレンスの干渉情報を調べることになる。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を行なっている。また、コヒーレントフォノンの新しい解析手法として、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ている。ここでは、理論計算の成果について示す。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 モデルハミルトニアンと系の時間発展

簡単なモデルとして、電子2準位系と調和振動子で構成されるモデルを考えると、注目する電子フォノン系のハミルトニアンは

$$H_0 = \hbar\omega b^\dagger b |g\rangle\langle g| + (\epsilon + \hbar\omega b^\dagger b + \alpha\hbar\omega(b + b^\dagger)) |e\rangle\langle e| \quad (1)$$

と書ける。ここで、 $|g\rangle$ は電子基底状態、 $|e\rangle$ は電子励起状態を表し、 $\epsilon$ は励起エネルギー、 $b^\dagger, b$ はそれぞれフォノンの生成と消滅演算子、 $\alpha$ は電子フォノン結合定数である。光と系との相互作用には、電子双極子相互作用と回転波近似を用いる。系の状態は

$$|\psi(t)\rangle = \sum_n (c_n(t) |g, n\rangle + d_n(t) |e, n\rangle) \quad (2)$$

と書ける。ここで、 $|n\rangle$ はフォノン数状態、 $|g, n\rangle = |g\rangle \otimes |n\rangle$ 、 $|e, n\rangle = |e\rangle \otimes |n\rangle$ である。また、系の密度演算子は $\rho(t) = |\psi(t)\rangle\langle\psi(t)|$ である。密度演算子の時間発展は、環境との相互作用をマルコフ過程として取り扱う場合には、Lindblad型量子マスター方程式で表すことができる。量子マスター方程式の数値計算に対して、本年度はPythonを用いて開発されたQuTip [3]を用いて計算を行なった。これにより、GaAsのコヒーレントフォノン生成における光強度依存性の計算を高速で行うことができるようになった。計算の結果から、光共鳴条件において、impulsive stimulated Raman 過程でのフォノン生成は、impulsive absorption 過程と比べて、低強度領域でフォノンの飽和が観測された。[2]

#### 2. 2 フォノンデコヒーレンス

コヒーレントフォノンが生成した後のデコヒーレンス過程について、マルコフ過程および非マルコフ過程による影響をモデル計算により調べた。この計算では、フォノン系だけに注目し、単純化のためにフォノン2準位 $|0\rangle, |1\rangle$ を考えた。

マルコフ過程によるデコヒーレンスの計算では、Lindblad型量子マスター方程式を用いた系の時間発展を計算する。2022年度には、純粋なデコヒーレンスを考えLindblad演算子として $\sqrt{\gamma}b^\dagger b$ を用いて計算し、デコヒーレンスに伴って、情報エントロピーが増加することを示した。本年度は、エネルギー緩和を含む演算子 $\sqrt{\gamma}b$ を用いて計算し、コヒーレントフォノン振幅の減衰に伴い、いったん情報エントロピーが増加したあとで、フォノン分布の緩和に伴い、情報エントロピーが減少しゼロに近づくことを示した。[4,5]

非マルコフ過程のモデルとして、相互作用する2つのフォノン2準位系を考えた。このとき、ハミルトニアンは

$$H = \hbar\omega_1 b^\dagger b + \hbar\omega_2 a^\dagger a - A(ba^\dagger + b^\dagger a) \quad (3)$$

とした。 $\omega_1, \omega_2$ はフォノン系1, 2の角振動数であり、 $b^\dagger, a^\dagger$ はフォノン系1, 2の生成演算子である。またAは相互作用定数である。全体系（フォノン系1+2）の時間発展は非ユニタリーな項をゼロとして、量子マスター方程式を計算することで求められる。また、フォノン系1を注目系、フォノン系2を環境として考え、環境側の部分トレースをとることで注目する系の情報エントロピーを計算した。結果をFig. 1に示す。フォノン振動状態は、系と環境の間を移り変わる。各系のフォノン振幅が最大のときに情報エントロピーがゼロになり、両方の系の振動振幅が同じときに情報エントロピーが最大となっている。また、全体の系の情報エントロピーは常にゼロであり、量子性が保たれている。各系の振動のうなりは、新しい振動モードが形成されていることを示している。この簡単なモデル系は、調和振動子でフォノン系とプラズモン系を模擬することで、GaAs中のフォノンプラズモン結合モードのダイナミクス計算に応用することが可能である。

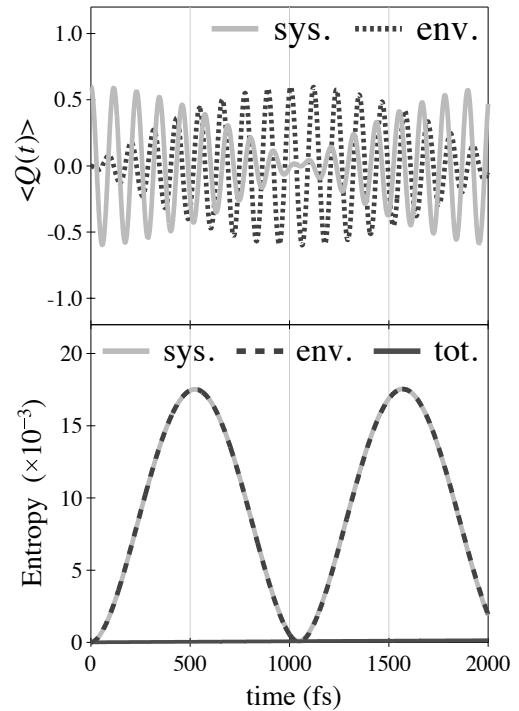


Fig.1 相互作用のある2つの2準位系フォノンの変位の期待値（上図）と情報エントロピー（下図）の理論計算結果。フォノン系1をシステム(sys),フォノン系2を環境(env)として、全体を(tot)として表示している。

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, 22KJ1342ならびに応用セラミックス研究所共同利用研究の補助を受けて行われた。

### 3. 参考文献

- (1) I. Takagi, Y. Kayanuma, and K. G. Nakamura, "Ultrafast quantum path interferometry to determine the electronic decoherence time of the electron-phonon coupled system in n-type gallium arsenide", *Phys. Rev. B*, **107**, 184305 (2023).
- (2) I. Takagi, Y. Kayanuma, and K. G. Nakamura, "Stimulated Raman blockade in coherent phonon generation", *Solid State Commun.*, **373-374**, 115316 (2023).
- (3) J. R. Johnson, P. D. Nation, and F. Nori, "QuTip 2: A Python framework for the dynamics of open quantum systems", *Comput. Phys. Comm.*, **184** (2013) 1234.
- (4) Y. Konno, I. Takagi and K. G. Nakamura, "Coherence and entropy of coupled quantum harmonic oscillators", 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI2MA-3), Oct. 20, Tokyo (2023).
- (5) 今野佑磨, 高木一旗, 中村一隆, "コヒーレントフォノンのエントロピー解析", 第84回応用物理学会秋季学術講演会, 2023年9月21日。

## 新規液相法による 100°C以下での Cu<sub>2</sub>O 膜の作製

東京工業大学 フロティア材料研究所 ○新田 亮介, 真島 豊

Fabrication of Cu<sub>2</sub>O films below 100°C by novel wet processes  
by ○Ryosuke NITTA, Yutaka MAJIMA

### 1. 研究目的

亜酸化銅 (Cu<sub>2</sub>O) は無毒かつ安価であり優れた p 型半導体特性を示すことから、バイオセンサ、ガスセンサ、太陽電池など様々な分野で応用され、近年注目を集めている。これら応用は一般に Cu<sub>2</sub>O を成膜することが前提となるが、従来の成膜手法では CuO や Cu(OH)<sub>2</sub> などの不純物相が生成しやすく、単相の Cu<sub>2</sub>O 膜を作製することが難しい。また一般に成膜温度は高温で、最低でも 200°C 以上は必要であり基板へのダメージが大きいことも問題となっている。このよう中で、我々は液相法のひとつであるスピンスプレー法を用いてわずか 70°C で Cu<sub>2</sub>O 単相膜を作製することに成功した<sup>(1),(2)</sup>。

本課題では、スピンスプレー法での Cu<sub>2</sub>O の成膜において、成膜温度の違いが膜形状に与える影響について調査した。また新たに開発した液相法であるミストスピンスプレー法により、厚み 50nm 程度の Cu<sub>2</sub>O 膜を基板上に均一に成膜することに成功した。加えて、作製した Cu<sub>2</sub>O 膜がグルコースセンサとして応用可能であることを示した。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 スピンスプレー法による Cu<sub>2</sub>O 膜の作製

スピンスプレー法(Fig. 1)により、ガラス基板上(3cm×4cm)に Cu<sub>2</sub>O 膜を作製した<sup>(3)</sup>。原料溶液として硫酸銅と L-アスコルビン酸が 0.04M となるよう溶かした水溶液を使用し、反応溶液としては水酸化ナトリウムとアンモニアがそれぞれ 0.1M、0.4M となるよう調整した水溶液を使用した。成膜時間を 10 分、成膜温度を 50°C, 60°C, 70°C, 80°C でそれぞれ作製し、成膜温度による膜形状の違いについて調査した。

Fig. 2 に作製した Cu<sub>2</sub>O 膜の表面・断面 SEM 画像を示す。スピンスプレー法では、Cu<sup>+</sup>イオンが含まれる原料溶液とアルカリ性の反応溶液を回転台上に固定された基板に対してスプレーすることで成膜する。成膜過程において、これら 2 溶液が基板上で混合し、式①の化学反応によって Cu<sub>2</sub>O が析出する。



SEM 画像より、成膜温度が高いほど膜厚が大きく成膜速度が速いことが分かった。これは温度が高いほど Cu<sub>2</sub>O の析出が促進されたからである。また、膜を構成する粒径は成膜温度が高いほどほど大きくなった。本成膜では、反応溶液に水酸化ナトリウムだけでなく Cu<sub>2</sub>O を溶解するアンモニアを加えているが、これは Cu<sub>2</sub>O の析出過程において溶解反応も同時に起こすことで、溶解・再析出によるオストワルド成長を促すためである。これにより、膜厚がある程度均一な Cu<sub>2</sub>O 膜を作製することができる。成膜温度が高いほど、析出だけでなく溶解反応も促進されるため、よりオストワルド成長が促され、粒形が大きくなったと考えられる。

#### 2. 2 ミストスピンスプレー法による Cu<sub>2</sub>O 膜の作製

ミストスピンスプレー法(Fig. 3)により、ガラス基板上(3cm×4cm)に Cu<sub>2</sub>O 膜を作製した<sup>(4)</sup>。原料溶液として硫酸銅と L-アスコルビン酸がそれぞれ 0.05M となるよう調整した水溶液を、反応溶液としては水酸化ナトリウムとアンモニアがそれぞれ 0.1M、0.015M となるよう溶かした水溶液を使用した。成膜時間を 30 分、成膜

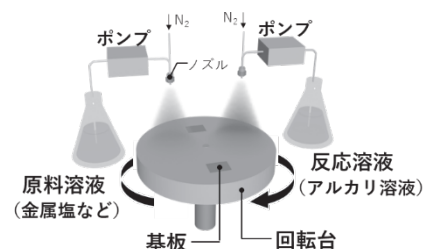


Fig.1 スピンスプレー法の装置図

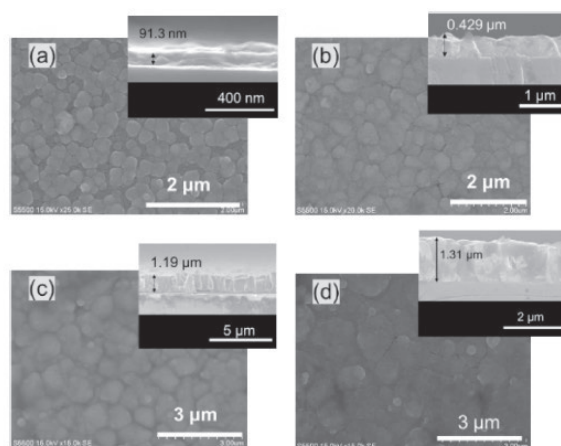


Fig.2 成膜温度を (a) 50°C, (b) 60°C, (c) 70°C, (d) 80°C で作製した Cu<sub>2</sub>O 膜の表面・断面 SEM 画像<sup>(3)</sup>

温度を 90°C とした。

Fig. 4 に作製した  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜の表面・断面 FESEM 画像を示す。膜厚 52nm 程度の  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜がガラス基板上(3cm×4cm)に均一に堆積していた。従来の液相法では一般に、膜厚が数十 nm の酸化膜を大面積で作製しようとする、まばらになり連続膜とならない。今回開発したミストスピンスプレー法は、超音波ミストと呼ばれる粒径が数  $\mu\text{m}$  程度のミストを利用する。原料溶液と反応溶液を超音波ミストにし、回転台上に固定した基板に吹き付け成膜する。そのため、スピンスプレー法と比較して基板への  $\text{Cu}^+$  イオンと  $\text{OH}^-$  イオンの供給量を極端に減らすことができ、その分膜速度が小さくなった。加えて、超音波ミストにして基板に吹き付けるため、基板全体に原料・反応溶液を均一に供給することができ、その結果、膜厚が 52nm 程度と薄いにも関わらず緻密な  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜となったと考えられる。

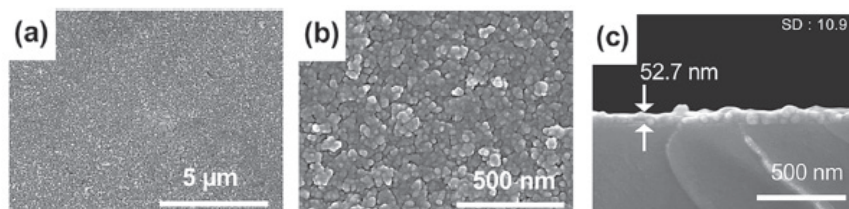


Fig.3 ミストスピンスプレー法の装置図

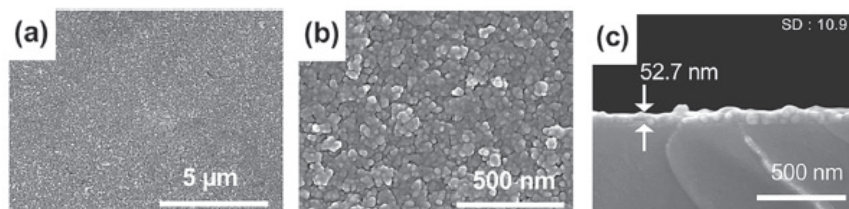


Fig.4  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜の (a), (b) 表面と (c) 断面の FESEM 画像<sup>(4)</sup>

### 2. 3 ミストスピンスプレー法による $\text{Cu}_2\text{O}$ グルコースセンサの作製

ミストスピンスプレー法により、ITO/PET 基板上に  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜を作製し、フレキシブルグルコースセンサとした<sup>(4)</sup>。Fig. 5 にその外観写真と表面・断面 SEM 画像を示す。ITO/PET 基板に膜厚 65.6nm 程度の  $\text{Cu}_2\text{O}$  緻密膜が堆積していた。

作製した  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}/\text{PET}$  のグルコースセンサ特性を電気化学測定にて評価した。なお、参照電極には  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  電極を使用した。Fig. 5(c)に 0.1M 水酸化ナトリウム溶液にグルコースを添加していった際の  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}/\text{PET}$  電極の電流密度の変化を示している。なお、電流密度の変化はグルコース添加による  $\text{Cu}_2\text{O}$  膜表面の  $\text{Cu(I)}$  の  $\text{Cu(III)}$  への酸化反応によるものである。 $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}/\text{PET}$  電極は溶液中のグルコース濃度の変化に対して、10 秒程度と比較的高速で応答することが分かった。また、Fig. 5(d)にグルコース濃度に対する  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}/\text{PET}$  電極の電流密度の関係を示す。グルコース濃度変化に対して、電流密度が線形に変化していることが分かった。また、その傾きはセンサ感度に相当し、0.562 程度と高感度であった。

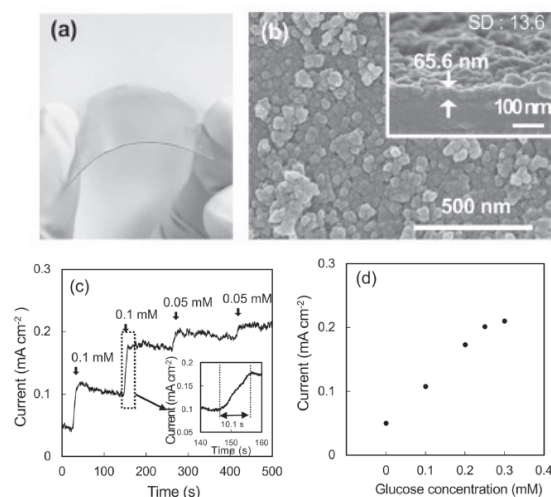


Fig.5  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{ITO}/\text{PET}$  の (a) 外観図, (b) 表面・断面 SEM 画像とグルコース濃度変化に対する (c) 電流密度変化と (d) その相関プロット<sup>(4)</sup>

### 3. 参考文献

- (1) R. Nitta, Y. Kubota, T. Kishi, T. Yano, N. Matsushita, One-step direct fabrication of phase-pure  $\text{Cu}_2\text{O}$  films via the spin-spray technique using a mixed alkaline solution, Mater. Chem. Phys. 243 (2020) 122442.
- (2) R. Nitta, R. Taguchi, Y. Kubota, T. Kishi, A. Shishido, N. Matsushita, Novel bending sensor based on a solution-processed  $\text{Cu}_2\text{O}$  film with high resolution covering a wide curvature range, ACS Omega. 6 (2021) 32647-32654.
- (3) A. Endo, R. Nitta, Y. Kubota, N. Matsushita, Crystallized  $\text{Cu}_2\text{O}$  films fabricated at low substrate temperature of 50-90° C by spin-spray method, J. Ceram. Soc. Japan. 131 (2023) 797-801.
- (4) Y. Fujita, A. Yamasaki, R. Nitta, Y. Kubota, Y. Katayanagi, N. Matsushita,  $\text{Cu}_2\text{O}$  films without impurities fabricated via the mist spin spray technique using a mixed alkaline solution for flexible glucose sensors, Thin Solid Films. 787 (2023) 140123.

## ありふれた元素からなる高性能熱電変換材料の設計と開発

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

○片瀬貴義、野元聖矢、ホシンイ、井手啓介、平松秀典、神谷利夫、黒澤昌志

Design and development of eco-friendly high-performance thermoelectric materials  
by ○Takayoshi KATASE, Seiya NOMOTO, Xinyi HE, Masashi KUROSAWA, Keisuke IDE, Hidenori HIRAMATSU, and Toshio KAMIYA

### 1. 研究目的

熱を電気に直接変換する「熱電変換」は、未利用な廃熱エネルギーを有効活用する技術として期待されている。熱電変換の効率は、材料の電気伝導率 $\sigma$ ・ゼーベック係数 $S$ ・熱伝導率 $\kappa$ で決まる性能指数 $ZT(=S^2 \cdot \sigma \cdot T \cdot \kappa^{-1})$ で評価される。 $ZT$ が1程度の重金属カルコゲン化合物 ( $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ 等) 熱電材料が実用化されているが、希少金属・毒性元素を含む問題があり、大規模な熱電技術応用の障害になっている。一方、 $\text{SrTiO}_3$ に代表される酸化物熱電材料は、無毒で豊富な元素で構成される利点があるものの、 $ZT$ が低いために特性を圧倒的に改善する材料設計が必要であった。高 $ZT$ の実現には、大きな $S$ 、高い $\sigma$  (出力因子  $\text{PF} = S^2\sigma$ ) と低い $\kappa$ が要求される。実用材料  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  は、高  $\text{PF}$  と低  $\kappa$  により室温付近で  $ZT \sim 0.8$  を示す (表 1)。電子ドーパ ( $\text{La}$  置換) した  $\text{SrTiO}_3$  は、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  と同程度の高い  $\text{PF}$  を示すが、原子量の小さい酸素を含むために  $\kappa$  が約1桁高く (キャリア拡散の駆動力になる温度勾配を稼げない)、 $ZT$  が室温付近で 0.08 と極めて低い。酸化物の弱点である高 $\kappa$ をいかに低減させるかが、高 $ZT$ 化に向けた鍵である。

	$\text{SrTiO}_3$	実用材料, $\text{Bi}_2\text{Te}_3$
資源の豊富さ	○ クラーク数大	× $\text{Te}$ のクラーク数 < $\text{Pt}$
毒性	○ 無し	× 有 ( $\text{Te}$ )
$ZT$ @ 室温	× 0.08	○ $\sim 0.8$
$S^2\sigma$ @ 室温	○ 3.6 mW/mK <sup>2</sup>	○ 3.3 mW/mK <sup>2</sup>
$\kappa$ @ 室温	× 12 W/mK	○ $\sim 1.5$ W/mK

表 1 酸化物熱電材料  $\text{SrTiO}_3$  と実用熱電材料  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  の特徴・特性の比較。

本研究では、上記の課題を克服するため、酸化物に水素の陰イオンであるヒドリド ( $\text{H}^-$ ) を導入して低 $\kappa$ 化させる新しいアプローチを提案した。例えば、 $\text{SrTiO}_3$ の酸素位置に置換した  $\text{H}^-$ は、 $\text{O}^{2-}$ との大きな質量差によりフォノンを強く散乱する点欠陥として振る舞うと考えられる。また、 $\text{Ti-H}$  と  $\text{Ti-O}$  の結合力の違いから、局所構造に非対称性が生じることでフォノン非調和性を増強させ、 $\text{SrTiO}_3$ のフォノン振動数や振幅が変化し、格子熱伝導率を大きく低減させると期待した。更に、酸素位置を置換する  $\text{H}^-$ は1価のアニオンで、電子ドナーとして働くため[1,2]、高い電気伝導性を持たせることもできる。以上のことから、重元素を用いることなく、 $\text{H}^-$ を  $\text{SrTiO}_3$ に置換する方法で酸化物の弱点である高熱伝導率を克服し、高 $ZT$ 化させられると期待した。

### 2. 研究成果

#### 2.1 $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$ バルク焼結体の合成と熱電特性評価

$\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$  中の水素は 400°C で脱離するために、これまでバルク焼結体を作製するのが難しかった。そこで、セラミックの焼結に一般に用いられる放電プラズマ焼結法 (SPS) において、水素が脱離しないように金属箔で密閉する工夫を施し、高濃度に水素を含有する  $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$  焼結体の作製プロセスを開発した。まず、粒径 300nm 以下の  $\text{SrTiO}_3$  粉末と  $\text{CaH}_2$  粉末をグローブボックス内で混合し、430~520°C の低温で真空加熱して、水素化した  $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$  粉末を作製した。 $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$  粉末を 10mmφ×1mm<sup>1</sup> のペレットに成型してステンレスの金属箔で密閉した。その後、SPS により水素が脱離しないようにした密閉環境で 1050°C で 10 分間焼結を行うことによって、焼結密度 96~99% の  $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$  焼結体 ( $x=0.057\sim 0.216$ ) を作製することに成功した。

作製した  $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$  焼結体 (代表として  $x=0.068$  と 0.216) の格子熱伝導率 ( $\kappa_{\text{lat}}$ ) の温度依存性を図 2 に示す。 $\text{SrTiO}_3$  多結晶体と比べて、僅か 2.3% の  $\text{H}^-$  置換 ( $x=0.068$ ) で  $\kappa_{\text{lat}}$  が 5.5W/mK まで減少し、更に  $\text{H}^-$  濃度を増やすと 3.6W/mK ( $x=0.216$ ) まで減少させることに成功した。図 3 には、 $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$  焼結体 ( $x=0.068$ ) の出力因子  $\text{PF}$  と変換効率  $ZT$  の温度依存性について、 $\text{La}$  ドープ  $\text{SrTiO}_3$  焼結

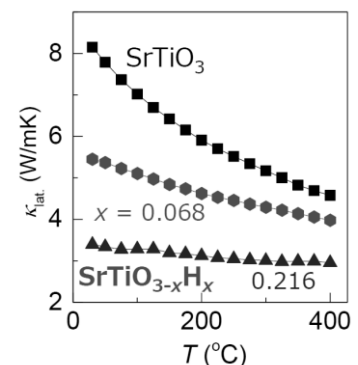


図 2  $\text{SrTiO}_{3-x}\text{H}_x$  焼結体の格子熱伝導率  $\kappa_{\text{lat}}$  の温度依存性。

体との比較を示している。La ドープ SrTiO<sub>3</sub> 焼結体では、温度低下と共に PF が減少してしまうのに対して、SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> 焼結体では温度低下と共に PF が増加して、室温で 22.6μW/cmK<sup>2</sup> に到達した (図 3 左)。La ドープ SrTiO<sub>3</sub> 焼結体では粒界散乱によって電気伝導度が下がってしまうために、室温付近での PF が制限されてしまう。一方で、SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> 焼結体では粒界散乱が殆ど寄与しておらず、室温でも単結晶と同等の高い電気伝導度 (1740S/cm) を示すために、高い PF を実現できることが分かった。その結果、SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> 焼結体の高い PF と低い κ<sub>kat</sub> によって、La ドープ SrTiO<sub>3</sub> 焼結体よりも高い ZT を示すことが分かった (図 3 右)。

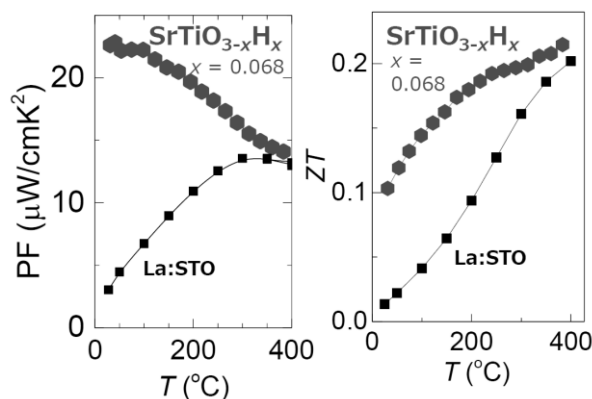


図 3 SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> 焼結体の出力因子 PF (左) と熱電変換効率 ZT (右) の温度依存性。

## 2. 2 水素置換による SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> の格子熱伝導率低減のメカニズム

H 置換による SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> の κ<sub>kat</sub> 低減機構を解明するために、VASP と ALAMODE コードを用いた第一原理非調和フォノン計算により、SrTiO<sub>3</sub> と SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> (x = 0.25) のフォノン輸送解析を行った。一般に固体では置換元素との質量差によってフォノン散乱が増強されるが、酸素と水素の質量差は 16 倍もあり、フォノン散乱に大きく寄与している可能性がある。そこで、結晶構造と結合定数を維持したまま、水素の質量を重水素と酸素の質量に変えて κ<sub>kat</sub> を計算した (図 4 左)。その結果、質量差による κ<sub>kat</sub> への影響は殆ど無く、従来とは異なる機構でフォノン散乱が増強されていると考えられた。そこで SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> における水素置換位置と熱伝導との相関を調べることで、H 置換によってフォノン散乱が増強させるメカニズムを検討した。水素置換位置の全ての対称性を考えると A~G の 7 つの構造があり、全モデルの生成エネルギー差は室温のエネルギーよりも小さく、水素はどの置換位置も取りうるため、全構造モデルの κ<sub>kat</sub> を計算した。その結果、どのモデルでも水素置換で κ<sub>kat</sub> は低減されるが、置換位置によって大きなばらつきが出ることが分かった (図 4 右)。この κ<sub>kat</sub> の違いは、Ti-O<sub>6</sub> 八面体における結合の不均一性で説明できることが分かった。Ti-O 結合に比べて Ti-H 結合が非常に弱いために、Ti-O<sub>6</sub> 八面体が局所的に歪む (図 4 右上)。各モデルの Ti-(O,H) 結合距離の偏差に対する κ<sub>kat</sub> の変化を図 4 右下に示すが、良い相関が見られており、Ti-O<sub>6</sub> 八面体における結合定数の不均一さがフォノン散乱を増強していると考えられる。

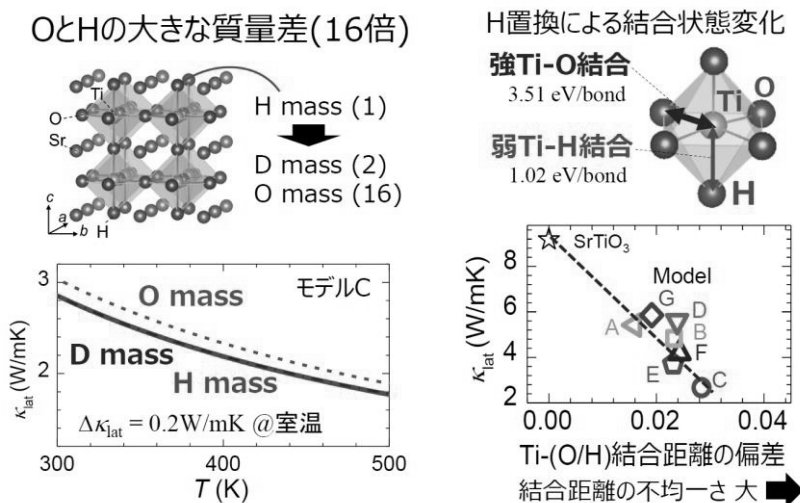


図 4 (左) SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> (x=0.25) モデルの水素 H を重水素 D と酸素 O の質量で置き換えた場合における格子熱伝導率(κ<sub>lat</sub>)の温度変化。(右) 水素置換位置の異なる SrTiO<sub>3-x</sub>H<sub>x</sub> 構造モデル A~G における、室温の κ<sub>lat</sub> と Ti-(O,H) 結合距離の偏差の関係。

## 3. 参考文献

- (1) Y. Kobayashi, O. J. Hernandez, T. Sakaguchi, T. Yajima, T. Roisnel, Y. Tsujimoto, M. Morita, Y. Noda, Y. Mogami, A. Kitada, M. Ohkura, S. Hosokawa, Z. Li, K. Hayashi, Y. Kusano, J. E. Kim, N. Tsuji, A. Fujiwara, Y. Matsushita, K. Yoshimura, K. Takegoshi, M. Inoue, M. Takano, H. Kageyama, *Nat. Mater.* 11, 507-511 (2012).
- (2) T. Yajima, A. Kitada, Y. Kobayashi, T. Sakaguchi, G. Bouilly, S. Kasahara, T. Terashima, M. Takano, H. Kageyama, *J. Am. Chem. Soc.* 134, 8782-8785 (2012).
- (3) X. He, S. Nomoto, T. Komatsu, T. Katase, T. Tadano, S. Kitani, H. Yoshida, T. Yamamoto, H. Mizoguchi, K. Ide, H. Hiramatsu, H. Kawaji, H. Hosono, and T. Kamiya, *Adv. Funct. Mater.* 33, 2313144 (2023).

## ナノ多孔性金属錯体を用いた機能性材料の創成

東京工業大学フロンティア材料研究所 高橋 智陽、気谷 卓、川路 均

Synthesis and properties of new functional materials based on metal-organic frameworks  
by Tomoaki TAKAHASHI, Suguru KITANI, Hitoshi KAWAJI

### 1. 研究目的

多孔性材料は多数の細孔を持っており、その細孔に様々な物質を吸着することができる。このため、分子吸着剤やイオン交換剤、モレキュラーシーブス、触媒など機能性材料として幅広く応用されている。機能性多孔性材料の一つとして近年、有機金属錯体が注目されている。これらは、金属イオンとそれに架橋した有機配位子の自己組織化により結晶化し、三次元的に規則正しく制御された細孔構造を持つ物質である。その規則的な細孔構造中には、さまざまな気体分子や有機分子を大量に吸蔵することが可能であり、また架橋配位子の種類を変えることによって細孔の大きさや内包分子との相互作用を制御できるため、ゼオライトでは難しかった多様な細孔空間を作ることができる。高い空隙率を持たせることができるため、水素貯蔵材料や二酸化炭素吸蔵材料などへの応用が期待され、その実用化に向けた研究も盛んに行われている。しかし、ホスト格子と細孔内に吸蔵されるゲスト分子の相互作用の本質、吸蔵されたゲスト分子やホスト格子の運動状態、あるいはゲスト分子における協同現象などの基礎物性研究については不十分のままである。

私たちのグループでは、これまで典型的な有機金属錯体のIRMOF-1 [ $\text{Zn}_4\text{O}(\text{OOC}_6\text{H}_4\text{COO})_3$ ], HKUST-1 [ $\text{Cu}_3(\text{benzene-1,3,5-tricarboxylate})_2$ ]に加え、Fig.1 に示したMIL-100(Fe) [ $\text{Fe}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(1,3,5\text{-benzenetricarboxylic acid})_2$ ]やMIL-101(Cr) [ $\text{Cr}_3\text{O}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2(1,4\text{-benzenedicarboxylic acid})_3$ ]などの細孔径の異なる種々の多孔性有機金属錯体について、水分子や有機分子を吸着させたときの相転移挙動についての研究を行ってきた。一般にゼオライトなどの細孔が2 nmより小さいマイクロ孔ではゲスト分子の協同現象は起こらないと言われている

が、これまでの研究によって、有機金属錯体に吸蔵された物質は融解や固相間相転移のような現象を示すことが分かってきた。昨年までの研究で、多孔性有機金属錯体に吸蔵された水の融解・凝固現象については、特に細孔径が小さいHKUST-1 (細孔径が0.5 nmおよび0.9 nm) については、これまでに知られている最も低い温度での吸蔵水の相転移現象やホスト-ゲスト相互作用に基づくと思われる得意な相転移を見出してきた。一方、比較的大きな細孔を有するMIL-100(Fe) (細孔径：2.5 nmと2.9 nm) やMIL-101(Cr) (細孔径：2.9 nmと3.4 nm) では、大きさの異なる細孔のそれぞれに対応すると思われる水の融解・凝固現象が観測されている。本研究ではMIL-100(Fe)やMIL-101(Cr)と同じ構造を持ち、金属イオン種がそれぞれ異なるMIL-100(Cr)およびMIL-101(Fe)について、これまでに観測された吸蔵された水の相転移の舞いについて、細孔サイズと金属イオンとの結合状態の違いについて明らかにするとともに、新規分子吸蔵錯体の開発のための知見を得ることを目的としている。

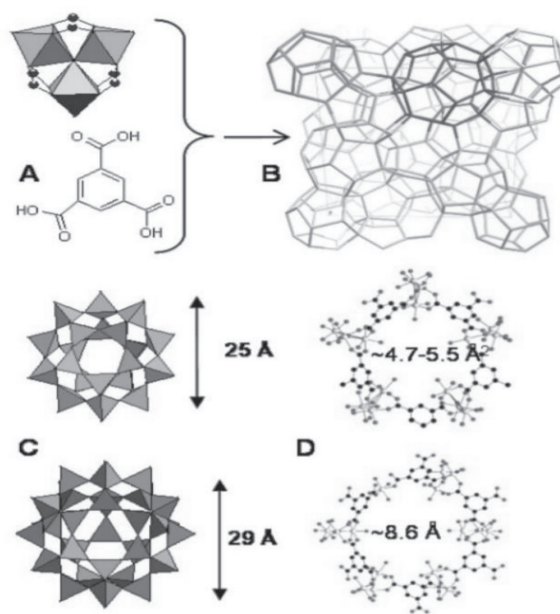


Fig.1 MIL-100(Fe)の結晶構造[1]

### 2 研究成果

MIL-100(Cr)はソルボサーマル法を用いて合成した[2]。硝酸クロム九水和物( $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 2.0 g(0.005 mol)とトリメシン酸( $\text{C}_6\text{H}_3(\text{COOH})_3$ ) 1.05 g(0.005 mol)を蒸留水25 mlで溶かし、30 分間超音波を用いて攪拌し濃紺色の懸濁液を得た。その後、この混合溶液をテフロン耐性容器(taf-sa-100 耐圧工業株式会社)に封入し、493 Kで96 時間静置した。本研究では安全面や環境面を考慮し、HF を使用しないでMIL-100(Cr)の合成を行った。生成物を蒸留水( $\text{H}_2\text{O}$ )、エタノール( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ )の順で洗浄し真空乾燥を行い、無吸蔵のMIL-100(Cr)を得た。MIL-101(Fe)についても同様にソルボサーマル法を用いて合成した[3]。



塩化鉄(III)六水和物( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 1.32 g (0.005 mol) とテレフタル酸( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$ ) 0.41 g (0.0025 mol) を N,N-ジメチルホルムアミド(DMF) 30 ml で溶かし、30 分間超音波を用いて攪拌し、橙色の懸濁液を得た。その後、この混合溶液をテフロン耐性容器に封入し、383 K で 24 時間静置した。その後、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、メタノール( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) の順で洗浄し、真空乾燥を行った。試料に対するゲスト分子の吸蔵方法は以下の方法で行った。無吸蔵物を、あらかじめ真空ライン中でフリーズ&ソウ法を用いて脱ガスしておいた純粋なゲスト分子蒸気を真空ライン中で、有機金属錯体に晒すことで、細孔内にゲスト分子を吸蔵した試料を得た。各々の試料同定には粉末 X 線回折測定(XRD)を行った。DSC 測定には TA 社製の Q-100 を用いた。DSC 測定は、吸蔵量を徐々に減少させながら、昇温速度；10 K/min，温度領域；93 - 300 K で行った。

水を吸蔵した MIL-100(Cr) の DSC 曲線を Fig. 2 に示す。図中において % で表した数字は最大吸蔵量に対する吸蔵割合である。MIL-100(Cr) の細孔中には 1 mol 当たり、26.3 mol の水を吸蔵することがわかった。未吸蔵の水が存在している場合(吸蔵量 100 % 以上)では 273 K 付近にバルク水の融解に起因すると考えられるピークが観測された。この図では見づらいが、それに加えて吸蔵水の融解と思われる非常にブロードな吸熱ピークが 220 K 付近に観察された。細孔径が同様な MIL-100(Fe) では、210 K 付近にブロードな吸熱ピークが観察されており、Fe 化合物と比較して 10 K 程度高温側で吸蔵水の融解が起っていると考えられる。また、同じ Cr 化合物で細孔径が異なる MIL-101(Cr) と比較すると転移温度は約 10 K 低くなっている。これは、MIL-100 の細孔径が MIL-101 の細孔径よりも小さいことと対応している。

つぎに水を吸蔵した MIL-101(Fe) の DSC 曲線を Fig. 3 に示す。未吸蔵の水が存在している場合(吸蔵量 100 % 以上)では 273 K 付近にバルク水の融解に起因すると考えられる吸熱ピークと 260 K 付近に吸蔵水の出入りに関係すると考えられる吸熱ピーク観測された。吸蔵量が 100 % 以下の場合には 220 K 付近に非常にブロードな吸熱ピークが観察された。MIL-100(Fe) と比較すると、細孔径が大きい分、高温側に観測されている。一方、細孔径が同様な MIL-101(Cr) と比較した場合、MIL-101(Fe) 中の吸蔵水の融解温度は約 10 K 低くなっている。MIL-100 系の場合と同様に、同じ細孔径の化合物では Fe 化合物の方が融点が低い。このことは、Cr で構成された結晶細孔と比較して、Fe で構成された結晶細孔の方が大きな融点降下が発現することであり、Fe 化合物の方が細孔壁と水分子間の界面自由エネルギーがより高いことを意味し、吸蔵水の水素結合ネットワークをより不安定化にすることを示唆している。この結果から MIL-100 群並びに MIL-101 群の配位不飽和金属サイトは吸蔵された分子と強く相互作用していると考えられ、触媒や、特定の分子のみをターゲットにした吸着材への応用が期待される。

### 3 参照論文

- [1] P. Horcajada, et al., *Chem. Commun.*, **27**, 2820-2822(2007).
- [2] P. Teerachawanwong, et al., *Fuel*, **331**, 125863 (2023).
- [3] A.M. Balu, et al., *Appl. Catal. A*, **455**, 261-266(2013).

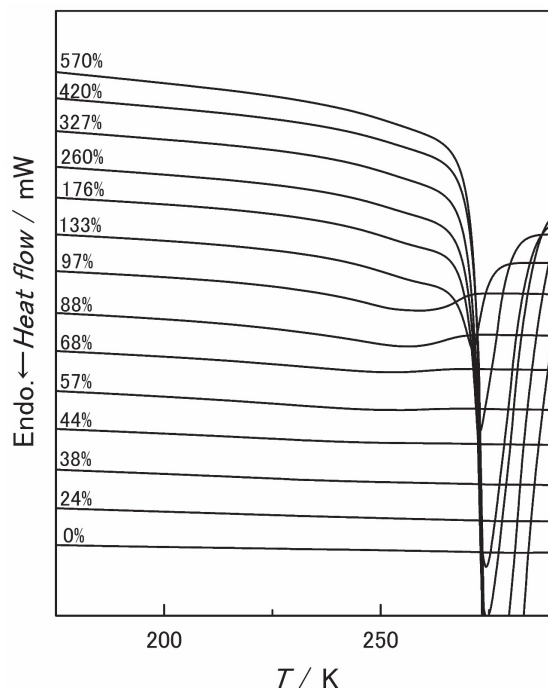


Fig.2 水を吸蔵した MIL-100(Cr) の DSC 曲線

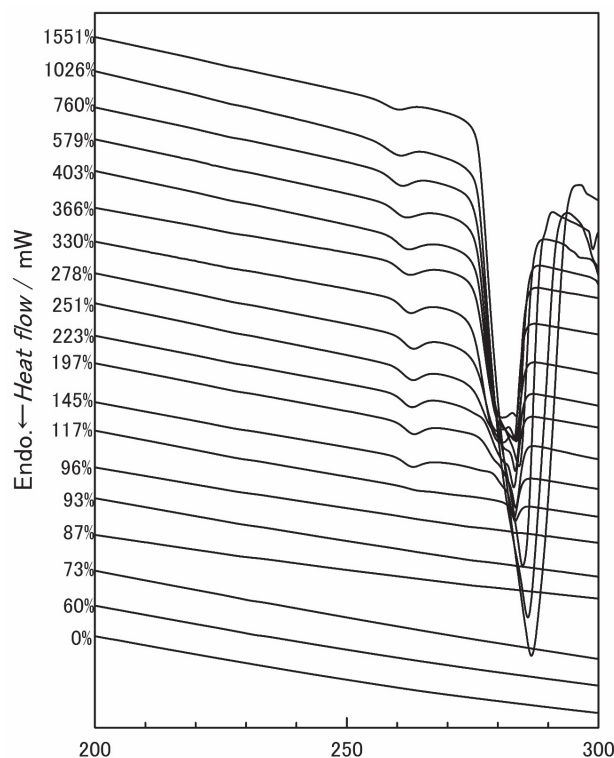


Fig.3 水を吸蔵した MIL-101(Fe) の DSC 曲線

# 硫化スピネル $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$ の金属絶縁体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, 橋本賢太, 川路均

Anomalous thermal conductivity change with metal-to-insulator transition in  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$   
by ○Suguru KITANI, 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。従来、温度の制御は外部装置を用いることで行われてきたが、材料自身で熱を制御することができればエネルギー消費量の大きな削減が期待できる。我々はその材料として、金属絶縁体 (M-I) 転移をもつ物質を有望視している。熱伝導はフォノンの伝達や電子の移動により生じ、電子熱伝導率  $\kappa_e$  は Wiedemann-Frantz (WF) 則によれば  $\kappa_e = L\sigma T$  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、M-I 転移を有する物質の  $\kappa_e$  は、金属相で高い値をもち、一方の絶縁相では低い値をもつことが予想される。しかし、これまでに行った研究から、予想通りの振る舞いを起こす物質が見つかった一方で、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てきた。

スピネル硫化物  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  は  $T_{\text{MIT}}=220 \text{ K}$  付近に M-I 転移を生じ、その際に、絶縁相よりむしろ金属相で熱伝導率が小さくなる振る舞いが報告されている<sup>1-3</sup>。我々はこれまで 1 価の Cu サイトへ 2 価の Zn をドーブした  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  では相転移時の熱伝導率がどのように変化するかを調べることで、その異常な振る舞いの考察を行ってきた<sup>4</sup>。Zn ドープ量を増やしていくと、絶縁相から金属相への熱伝導率変化が現象から増加に転じることが分かった。この結果は、母相の  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  では  $\text{Ir}^{3.5+}$  が作り出す軌道ゆらぎがフォノンを強く散乱していることを示唆しており、それが Zn ドープによって抑制されたものと考えられる。したがって、Zn ドープ時に観測された振る舞いは、1 価をとる Cu サイトに 2 価の Zn をドーブすることによって Ir の価数が 3 価に近づき、軌道自由度を有する  $\text{Ir}^{4+}$  が減少したことにより起因して軌道ゆらぎによる散乱が減少したものと考えている。しかし、Zn ドープ時には格子定数も変化しており、Ir-Ir 間距離が軌道ゆらぎに大きな影響を与えている可能性も考えられる。そこで、本研究では Ir-Ir 間距離が金属絶縁体転移に与える影響を詳しく調べるため、1 価の Cu サイトに同じく 1 価の Ag をドーブした  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  について研究を行った。

## 2. 研究成果

多結晶  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  は  $x = 0.0, 0.025, 0.05$  とした比率の試料を、化学量論比の Cu および Ag, Ir, S 粉末を混合し、石英ガラス管に真空封入して  $850^\circ\text{C}$  で 1 週間焼成した。得られた試料の X 線回折パターンを Fig. 1 に示す。いずれの試料も不純物のない単相であることが確かめられた。

$\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  の熱容量測定の結果を Fig. 1 に示す。熱容量の相転移ピークは  $x$  の増加につれ低温側にシフトし、ピーク強度が減少したことから転移エントロピーも減少していることが分かる。このことから、相転移にともなう Ir 八量体の形成が Ag ドープにより阻害されていると考えられる。一方で、相転移ピーク以外にはほとんど変化は見られず、挿入図に示したデバイ温度  $\theta_D$  もドーブ前後で似たような値を取ることから、フォノン群速度はいずれの試料も同程度であることが分かった。

Figure 2 は電気抵抗率を示しており、室温から温度を下げていくと相転移温度で急激な上昇がみられた。置換量が増加するにつれ電気抵抗率は高くなっており、これは Ag ドープによる

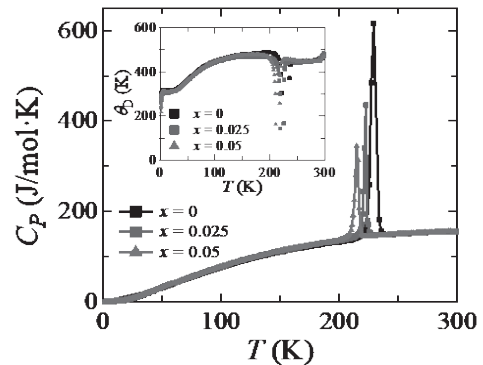


Fig.1  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  の熱容量

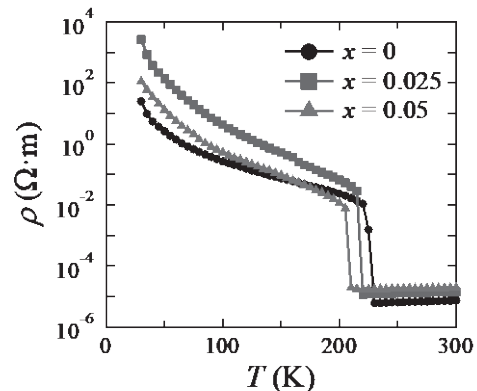


Fig.2  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  の電気抵抗率  $\rho$

不純物散乱の影響であると考えられる。

熱伝導率測定の結果は Fig. 3(a) のようになった。  $x=0$  の試料をみると、絶縁相で高く、金属相で低い値を示していることがわかる。  $T_{MIT}$  での振る舞いは、ドーピング量が増えるにつれて減少から増加に転じている。また、Cu を Ag で置換していくと、点欠陥の影響で全体的に熱伝導率が低下していることがわかる。フォノンのみ熱伝導率の変化をより詳しく見るため、電気抵抗率から見積もった電子熱伝導率を差し引いて求めたフォノン熱伝導率が Fig. 3(b) である。この図から明らかなように、金属相でのフォノン熱伝導率はドーピングにより上昇している。

この振る舞いを熱輸送の観点から考察するために、平均自由行程を議論する。熱伝導率  $\kappa$  と熱容量  $C_V$  ( $\equiv C_p$ )、フォノンの群速度  $v_g$ 、フォノンの平均自由行程  $l$  ( $l = v_g \tau$ ;  $\tau$  は散乱の緩和時間) の間には、 $\kappa = 1/3 C_p v_g l$  という関係が成り立つ。熱容量は相転移前後で大きな変化を示しておらず、デバイモデルから見積もったフォノン群速度も大きく変化しないため、 $l$  が大きく変化していることが示唆される。実際に  $l$  を計算した結果が Fig. 4 である。絶縁相の極低温部に注目すると、Ag の置換量の増加に伴って  $l$  が減少していることがわかる。これは、Ag の置換量が増えることで点欠陥が増加したことによってみられる一般的な振る舞いと考えられる。一方で、300 K 付近の金属相では  $x=0$  から  $x=0.25, 0.05$  ではむしろ値が大きくなっていることがわかる。これは、Ag の置換量を増やすことによって、異常なフォノン散乱が抑制されていることを示唆している。

最後に、異常フォノン散乱に対する Ag と Zn ドーピングの効果について説明する。Figure 5 は  $l = v_g \tau$  の関係式から見積もった 300 K での Ag と Zn の置換に対する  $\tau$  の依存性を示している。Ag ドーピング試料では、純粋な  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  に比べて  $\tau$  がより高い値を示すが、Zn ドーピング試料では  $\tau$  がより低くなっている。一般的に、ドーピングにより点欠陥散乱が導入され、 $\tau$  は減少する。この散乱には質量とイオン半径の違いが強く影響するため、Zn イオンより重く大きい Ag イオンのドーピングの方が点欠陥散乱の影響が強く現れることが期待される。しかし、実際の結果では Zn ドーピング試料は  $\tau$  が  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  よりも減少している一方で、Ag ドーピング試料では上昇している。この原因として考えられるのは、イオン半径の違いによる異常フォノン散乱の抑制度合いの違いである。Zn イオンは Cu イオンと同じイオン半径  $0.6 \text{ \AA}$  をもつ一方で、Ag イオンは  $1.0 \text{ \AA}$  と顕著に大きいイオン半径をもつ。そのため、Ag ドーピングは平均および局所的な Ir-Ir 距離の両方を増加させるのに対し、Zn ドーピングは格子定数が増加しても平均 Ir-Ir 距離にのみ影響を与える。結果として、Ag ドーピング試料では軌道ゆらぎが非常に起こりづらくなり、異常フォノン散乱が強く抑制されたものと考えられる。

### 3. 参考文献

- (1) H. Kang, P. Mandal, I. V. Medvedeva, K. Barner, A. Poddar, and E. Gmelin, Phys. Stat. Sol. (a) **163**, 465 (1997).
- (2) K. Balcerek, Cz. Marucha, R. Wawryk, and T. Tyc, Phil. Mag. B **79**, 1021 (1999).
- (3) M. Ito, K. Sonoda, and S. Nagata, Solid State Commun. **265**, 23 (2017).
- (4) K. Hashimoto, S. Kitani and H. Kawaji, Physica B **629**, 413675 (2022).

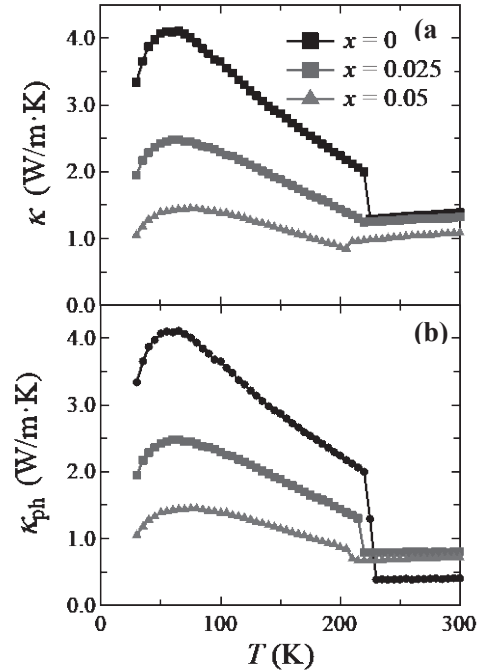


Fig.3  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  の熱伝導率

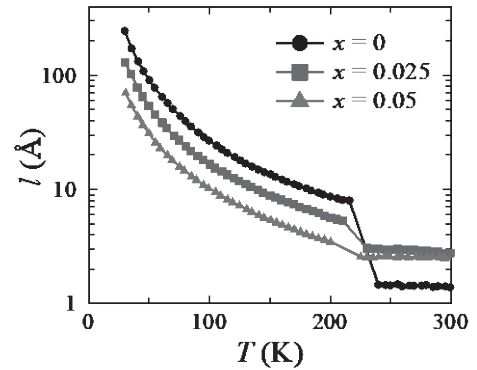


Fig. 4  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Ir}_2\text{S}_4$  の平均自由行程

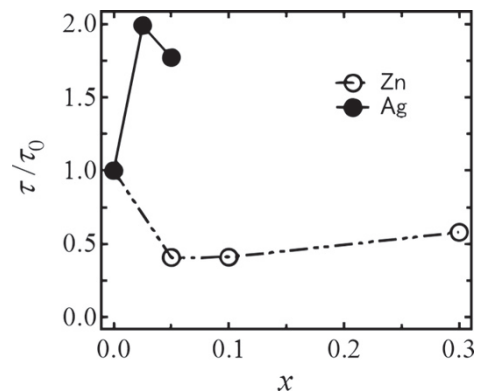


Fig. 5 300 K での Ag および Zn 濃度  $x$  に対する正規化フォノン緩和時間。  $\tau_0$  は  $x=0$  のフォノン緩和時間に対応する。

## Visualization of fast oxygen deintercalation reaction of oxygens storage material $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$

東京工業大学フロンティア材料研究所 山本 隆文、東 正樹

by ○Takafumi Yamamoto and Masaki Azuma

### 1. Research Object

In-situ X-ray diffraction (XRD) is a powerful tool for monitoring reactions in bulk materials, and the recent development of synchrotron X-rays enables us to access high-resolution data within a short time window. Time-resolved synchrotron XRD measurements have been used to investigate many reactions in crystalline phases, such as hydrothermal reactions, gas absorption, and solid-gas catalytic reactions. However, the development of a time-resolved XRD measurement of a solid-gas reaction that can reveal structural evolution precisely on a subsecond scale is still a challenge. When the time scale of the measurement becomes faster, one can capture intermediate phases with a shorter lifetime. This will provide further opportunities to develop optimization of the reactions and/or synthesis of metastable structures.

Here, we focus on the Ruddlesden-Popper layered perovskite  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$ , which has recently attracted attention as a high-performance oxygen storage material [1,2]. This compound shows a reversible topochemical redox reaction between  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta \sim 0.4$ ) and  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  ( $\delta = 1.0$ ) under  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2$  at 773 K and excellent performance as an environmental catalyst material. Our previous study revealed that Pd loading dramatically promotes the oxygen release rate and decreases the release temperature under  $\text{H}_2$  flow on  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  ( $\delta \sim 0.4$ ), but the reaction pathways and structural evolution during the reduction were still unclear.

Therefore, we decided to observe the actual reduction steps of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  by hydrogen gas and the deintercalation of oxygen at the BL02B2 beamline of SPring-8 (Figure 1). In the measurement, a capillary into which a powder sample was introduced was connected to a gas atmosphere control device. This apparatus was originally developed for in-situ observation of the structure of gas absorption and release of coordination polymer complexes [3]. We attempted to visualize the reaction pathways of the solid-gas reaction by synchronizing the gas introduction and XRD measurements [4].

### 2. Experimental Results

To improve the reproducibility of the reaction, the sample was subjected to multiple redox cycles at 700 °C as a pretreatment. The sample in the oxidation state was then set at 500°C in a vacuum atmosphere, and hydrogen gas was introduced 3 seconds after the start of the time-resolved XRD measurement. The X-ray diffraction patterns near the main peak obtained at intervals of 100 ms are shown in Figure 2a and 2b. The horizontal and vertical axes correspond to time and  $2\theta$ , respectively. The measurements were performed for pristine  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.6}$  and Pd-loaded  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.6}$ . In both samples, the peaks shifted to the low-angle side immediately after the introduction of hydrogen, indicating that the reaction proceeded due to the gas introduction. The reaction takes about 30 seconds to complete for the unsupported sample, but for the Pd-supported sample, the reaction is dramatically accelerated and completes in a few seconds.

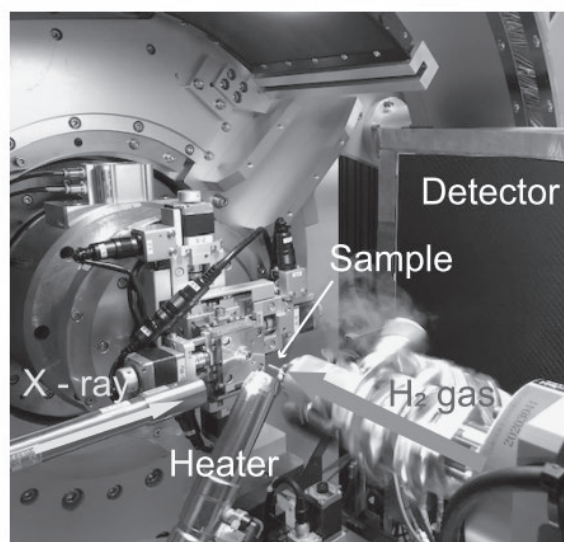


Figure1 Experimental setup around the sample at the BL02B2 beamline of SPring-8.

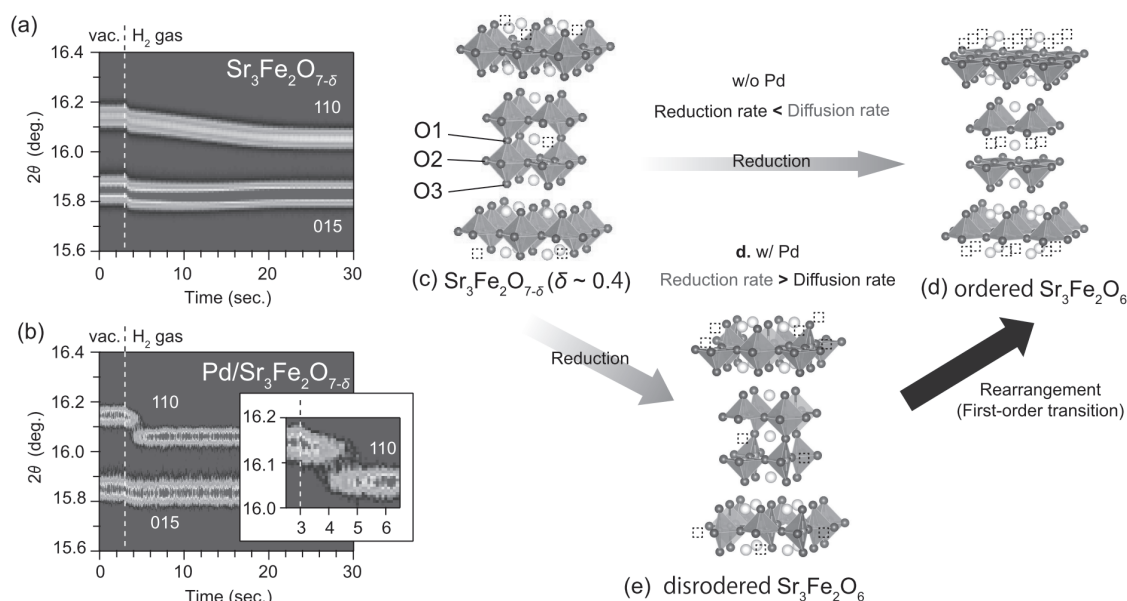


Figure 2 Time-resolved XRD patterns for the reduction of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  (a) and  $\text{Pd}/\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  (b) [4]. Structures of  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6.6}$  (c), ordered  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  (d), disordered  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  (e).

A more important finding is that the peak shifts continuously in the unloaded sample, whereas a discontinuous jump of the peak is observed in the Pd-loaded sample. This implies that a first-order phase transition of the structure occurs in the Pd-loaded sample, while the structure relaxes continuously (second-order phase transition-like) in the pristine sample. This means that the reduction rate at the surface is slower than the diffusion of oxide ions in the bulk, and the structure is continuously relaxed at each stage of reduction in the unsupported material, whereas in the Pd-loaded sample, the reduction rate at the surface is dramatically accelerated and the structural relaxation cannot follow up with the reduction. Therefore, in the Pd-loaded sample, the compound is reduced to  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  before the structural relaxation is completed, and then the first-order phase transition to the stable phase is considered to have occurred. In other words, as expected above, a dynamic intermediate phase,  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_6$  with random oxygen defects (Figure 2e), appeared before the phase transition.

In this study, thanks to advances in measurement techniques, we have succeeded in capturing fast phenomena that were previously impossible to observe. The elucidation of the reaction pathway in  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7-\delta}$  has an important significance for the establishment of design guidelines for future oxygen storage catalysts. Furthermore, the fact that the reaction pathway can be manipulated by surface modification is important for the future exploration of materials. In other words, it means that the reaction pathway may be selected by surface modification of inorganic solids, just as the reaction pathway can be selected by using functional groups in organic reactions. In the present reaction, we ended up with the same phase even though we changed the reaction pathway because of the high reaction temperature. However, we expect that it will be possible to selectively synthesize metastable phases that are inaccessible by ordinary reactions in the future by choosing appropriate reaction systems and reaction temperatures.

### 3. References

- (1) K. Beppu et al., *J. Mater. Chem. A*, **3**, 13540 (2015)
- (2) K. Beppu et al., *Catal. Sci. Technol.*, **8**, 147 (2018)
- (3) S. Kawaguchi et al., *J. Synchrotron Radiat.*, **616**, 27 (2020).
- (4) T. Yamamoto et al., *Adv. Sci.*, **10**, 2301876 (2023).

## 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、石井孝憲、長藤瑛哉、高橋亮

Design and exploration of novel inorganic materials based on computational science  
 by ○Fumiyasu OBA, Takanori ISHII, Teruya NAGAFUJI, and Akira TAKAHASHI

### 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、ワイドギャップ半導体としてパワーデバイスや深紫外光検出器等への応用が注目されている  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体<sup>1</sup>について、その基礎物性と固有点欠陥の特性を詳細に調べた。

このような酸化物固溶体中には様々な配位環境が存在し、酸素空孔のような主要な点欠陥の局所環境依存性を理解することは固溶体の特性を精密に制御する上で重要である。本研究では、第一原理計算による  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体中の酸素空孔の形成エネルギーや電子状態等の系統的解析を行った。

Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)<sup>2,3</sup> に実装された平面波基底 Projector augmented-wave 法<sup>4</sup>を用いて第一原理計算を行った。構造緩和には固体向けにチューニングされた Perdew–Burke–Ernzerhof (PBEsol) 汎関数<sup>5</sup>を用い、またバンドギャップを補正するために Heyd–Scuseria–Ernzerhof ハイブリッド汎関数<sup>6</sup>を用いた non-self-consistent 計算を行った。 $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体モデル( $x=0.25, 0.5, 0.75$ )として、コランダム型構造の conventional cell を 2×2×1 に拡張した全 120 原子の supercell の範囲で擬似的にランダムな構造である Special quasi-random structures (SQS)<sup>7</sup>を CLUPAN<sup>8</sup>を用いて作成した(Fig. 1)。酸素空孔モデルの作成と解析には vise<sup>9</sup>と pydefect<sup>9</sup>を使用し、結晶構造の可視化には VESTA<sup>10</sup>を用いた。

$\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $x=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ )における酸素空孔の形成エネルギーを Fig. 2 に示す<sup>11</sup>。酸素空孔としては各 SQS モデル中の全 72 原子サイトを考慮しているが、図中では各酸素空孔の最近接 Ga 原子数で分類した際にそれぞれ最小となる形成エネルギーのみを描画している。酸素空孔の形成エネルギーは共通の化学ポテンシャル条件下では  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> より高く、 $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶体の中性酸素空孔の形成エネルギーは両者の間で約 2 eV 異なる値を取ることがわかる。また、酸素空孔の最近接 Ga(Al)原子数が増加すると

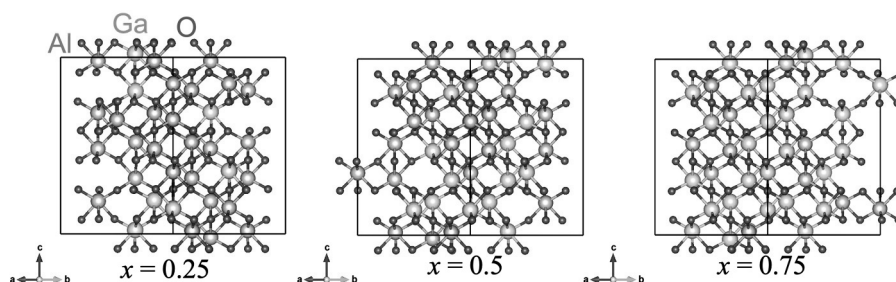


Fig. 1. Examples of SQS supercells of  $\alpha$ -(Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alloys with  $x = 0.25, 0.5, \text{ and } 0.75$ .

固溶体中の酸素空孔の形成エネルギーの値は  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$  ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) に近づく。この原因として、中性酸素空孔のサイトには電子が局在しており、最近接カチオンの内向きの緩和が生じるため、空孔の最近接カチオンの種類の影響を大きく受けることが考えられる。

【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 DEJ<sup>2</sup>MA プロジェクトの支援の下で行った。

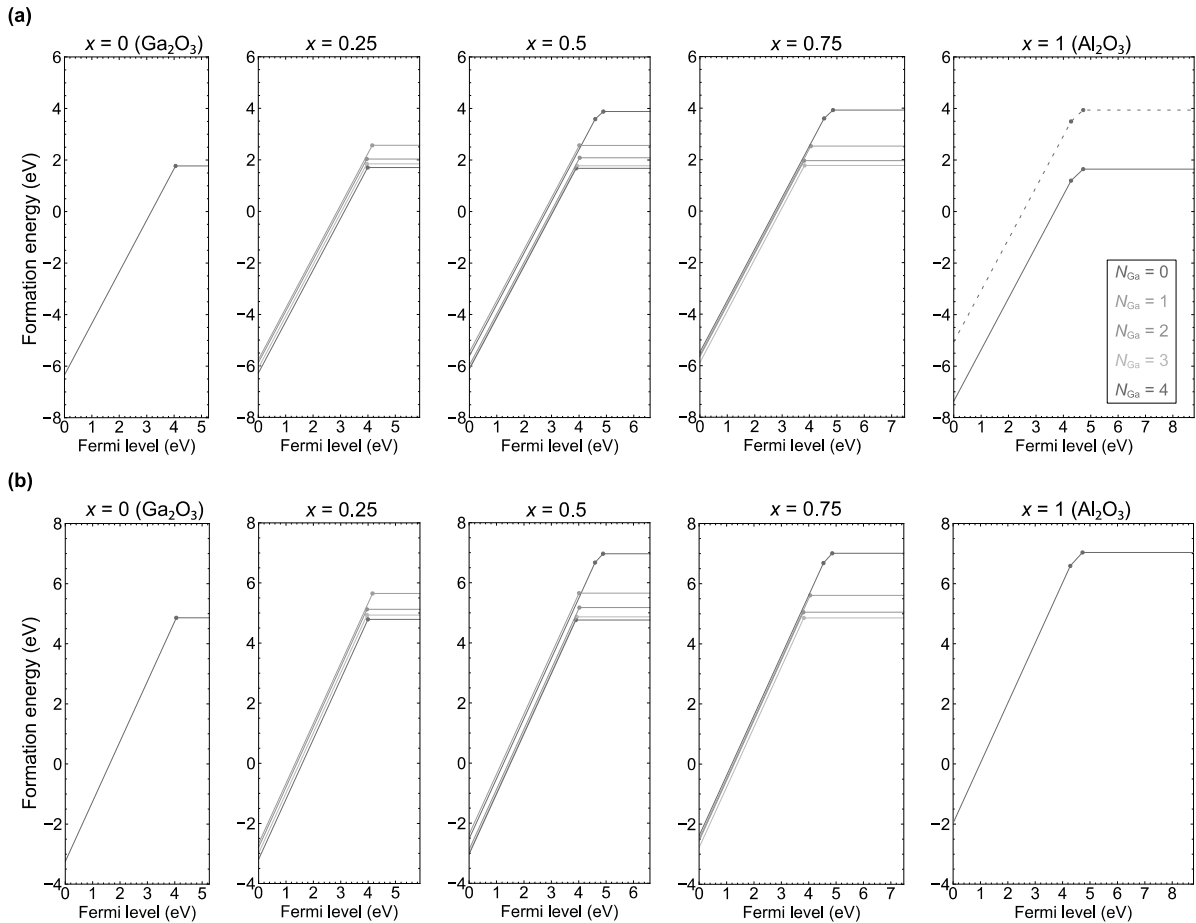


Fig. 2. Formation energies of O vacancies in  $\alpha\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  with  $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75,$  and  $1$  as a function of the Fermi level at (a) the O-poor limit ( $\Delta\mu_{\text{O}} = -3.1$  eV for  $x = 0, 0.25, 0.5,$  and  $0.75$ ; and  $\Delta\mu_{\text{O}} = -5.4$  eV for  $x = 1$ ) and (b) the O-rich limit ( $\Delta\mu_{\text{O}} = 0$  eV, corresponding to the total energy per atom for the isolated  $\text{O}_2$  molecule).<sup>11</sup> The vacancy formation energies are classified according to the number of nearest-neighbor Ga atoms ( $N_{\text{Ga}}$ ), and the minimum formation energy for each  $N_{\text{Ga}}$  value is shown. The lower and upper boundaries of the Fermi level are set at the valence band maximum and the conduction band minimum, respectively. The slope of the line corresponds to the charge state of the O vacancy, namely +2, +1, or 0 (neutral). The thermodynamic transition levels, which are vacancy levels relevant to thermal excitation and capture of carriers, are indicated by filled circles. The broken lines for  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  in (a) assume  $\Delta\mu_{\text{O}} = -3.1$  eV to be compared with the  $\alpha\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$  alloys.

### 3. 参考文献

- (1) H. Ito, K. Kaneko, and S. Fujita, *Jpn. J. Appl. Phys.* **51**, 100207 (2012).
- (2) G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
- (3) G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
- (4) P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
- (5) J. P. Perdew *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 136406 (2008).
- (6) J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
- (7) A. Zunger, S. H. Wei, L. G. Ferreira, and J. E. Bernard, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 353 (1990).
- (8) A. Seko, Y. Koyama, and I. Tanaka, *Phys. Rev. B* **80**, 165122 (2009).
- (9) Y. Kumagai, N. Tsunoda, A. Takahashi, and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.* **5**, 123803 (2021).
- (10) K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).
- (11) T. Ishii, A. Takahashi, T. Nagafuji, and F. Oba, *Appl. Phys. Express* **16**, 061002 (2023).

## 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 via machine learning  
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、またバイズ最適化のような適応的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。

昨年度に我々はハイスループット計算技術とこのような適応的サンプリングの手法を組み合わせ、人間の介入を必要とせず所望の材料を優先的に計算する自律的な材料探索システムを開発した。本年度は、このシステムの効率と適用範囲を向上させるために機械学習を用いた材料探索手法の開発に取り組み、主として以下の2つの研究を行った。

### 2. 研究成果

#### 2.1 転移学習による材料探索の効率化

一般的に機械学習による探索手法は予測モデルの性能を担保するためにデータ数が多いことが望ましいが、一方で材料の研究・開発では実験や計算で物性値を評価するコストが大きく、学習データの不足により探索効率が十分でないことがある。こうした問題を緩和するために、別領域の豊富なデータを活用し、対象とするドメインでの予測モデルの精度を向上させる転移学習の手法が提案されている。本研究では転移学習とブラックボックス最適化手法を用いて自律的な材料探索を行う手法を開発し、酸素空孔形成エネルギーを目的変数とした材料探索シミュレーションにより探索効率を評価した。まず転移源として、第一原理計算により得た約3000物質のバンドギャップ、密度、形成エネルギー、電子系誘電率の4つの物性値のデータセットを用意した。次に matminer<sup>4</sup> に実装されている組成に関する記述子とニューラルネットワークを用い、それぞれの物性について予測モデルの構築を行い、さらに特徴抽出により新しく記述子を生成した。また熊谷らが作成した酸化物の第一原理計算データベース<sup>5</sup> から酸素空孔が水素様状態にならない787の酸化物を対象にフェルミ準位が価電子帯上端と一致する時の2価の酸素空孔形成エネルギーを取得し、この値が正となる酸化物を探索対象とした。PHYSBOコード<sup>6</sup> に実装されたガウス過程を用い、物性値が所望の領域に収まる確率<sup>7,8</sup> を獲得関数として探索シミュレーションを行った。それぞれの転移源を用いた場合と、全ての転移源を同時に用いた場合の探索性能を Fig. 1 に比較して示す。特にデータ数の少ない探索初期段階において、4つの物性全てを転移源として用いて探索を行うことで、転移学習を用いない場合よりも探索性能が向上した。

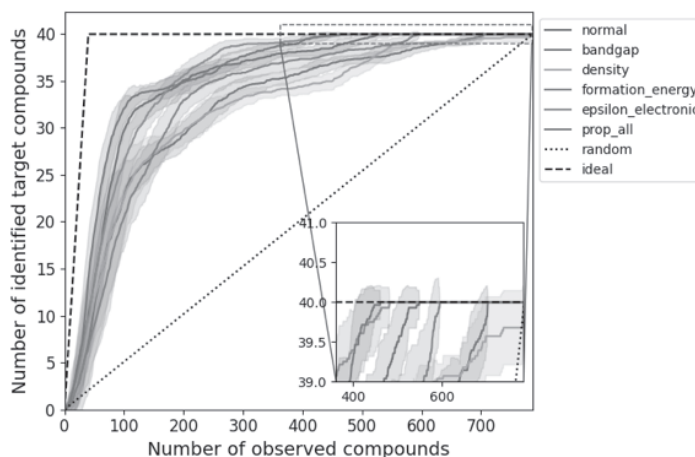


Fig.1 2価の酸素空孔の形成エネルギーが正となる酸化物の探索結果。赤色は転移学習を用いない場合の探索効率。



## 2. 2 E(3)NNによる物性予測モデルの開発

Crystal Graph Convolutional Neural Network (CGCNN)<sup>9</sup>は結晶構造を直接入力情報として取り扱うことが可能であり、物性予測モデルの構築に幅広く用いられているが、原子結合の距離情報のみを用いて角度情報を使わないグラフニューラルネットワークは結晶構造の表現が不十分であることが指摘されている<sup>10</sup>。一方、近年開発されたE(3)NN<sup>11</sup>では球面調和関数を介在した畳み込み操作を用いることにより、回転対称性を保ちながら従来のグラフニューラルネットワークでは取り入れることが困難な角度に関する情報を効率良く取り入れられることが利点である。本研究ではChenらのコード<sup>12</sup>をベースとして、研究室内の計算材料データベースに含まれる酸化物の様々な物性に対してE(3)NNによる予測モデルを構築した。

結果の一例として、光吸収スペクトルの予測モデルについて示す。予測モデルは984物質の光吸収スペクトルのデータに基づいて構築されており、Fig. 2にモデル構築に用いなかった226物質の予測結果を示している。図のように、様々な酸化物の光吸収スペクトルを高精度に予測できることが分かった。

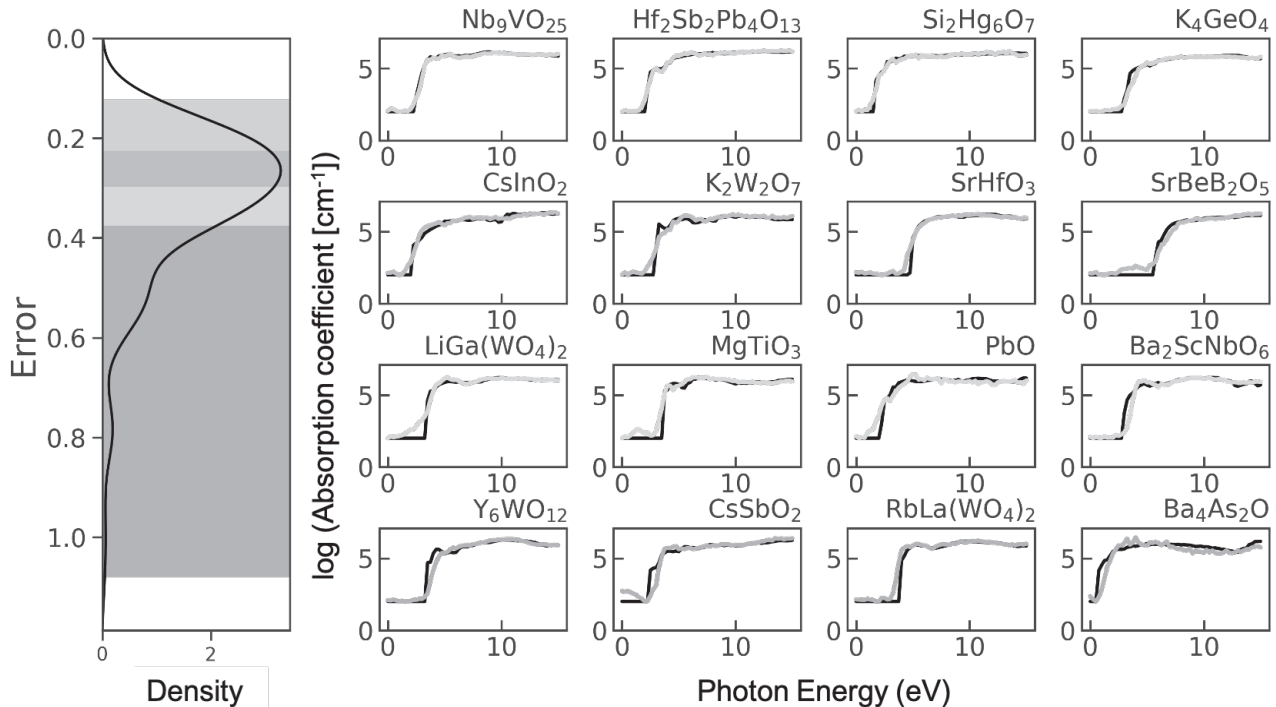


Fig.2 吸収スペクトルの予測結果。左図は誤差の分布を示し、緑、青、黄、赤はそれぞれ四分位範囲を示す。右図では参照した第一原理計算データを黒で示している。光吸収係数は回帰の都合上対数に変換し、また $0.01 \text{ cm}^{-1}$ 以下となる場合は $0.01 \text{ cm}^{-1}$ と設定してモデル構築を行っている。

## 謝辞

本研究の成果は、国際・産学連携インヴァーسیون材料創出プロジェクトにより得られたものです。ここに感謝の意を示します。

## 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) L. Ward et al. Comput. Mater. Sci. **152**, 60–69 (2018)
- (5) Y. Kumagai et al. Phys. Rev. Mater. **5**, 123803 (2021)
- (6) Y. Motoyama et al. Comput. Phys. Comm. **278**, 108405 (2021)
- (7) T. Kishio et al. Chemom Intell Lab Syst. **127**, 70 (2013)
- (8) Y. Tsukada et al. Sci. Rep. **9**, 15794 (2019)
- (9) T. Xie and J. C. Grossman, Phys. Rev. Lett. **120**, 145301 (2018)
- (10) S. N. Pozdnyakov and M. Ceriotti, arxiv:2201.07136
- (11) V. G. Satorras and et al. PMLR. **139**, 9323–9332, (2021)
- (12) Z. Chen et al. Adv. Sci., **8**(12), 2004214, (2021)

## リン酸ビスマスナノ粒子触媒によるメタンの直接酸化反応

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、松田蒼依、小原和彦、原 亨和

東京工業大学環境・社会理工学院 石川 敦之

National Synchrotron Radiation Research Center, Taiwan

Tsai Meng-Hsuan、Wang Chia-Hsin

National Cheng Kung University, Taiwan

Yu-Chuan Lin

Direct oxidation of methane over bismuth phosphate nanoparticles

by ○Keigo KAMATA, Aoi MATSUDA, Kazuhiko OBARA, Michikazu HARA, Atsushi ISHIKAWA, Tsai MENG-HSUAN, Wang CHIA-HSIN and Yu-Chuan LIN

### 1. 研究目的

天然ガスの主成分であるメタン ( $\text{CH}_4$ ) は、石油等の化石資源に比べて 二酸化炭素 ( $\text{CO}_2$ ) や有毒汚染物質の排出量が少ないため、化学品や燃料の原料として注目されている。しかしながら、 $\text{CH}_4$  の強固な C-H 結合 ( $440 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) の活性化が困難であるため、 $\text{CH}_4$  の化成品合成への使用は限定的である。現在の  $\text{CH}_4$  から化成品への変換は、エネルギー消費の大きい水蒸気改質プロセスにより生成する合成ガス ( $\text{CO} + \text{H}_2$ ) を経由する間接のプロセスのみであるため、合成ガスを経由しない  $\text{CH}_4$  から  $\text{HCHO}$  への直接酸化を可能とする優れた触媒開発が望まれている。このような研究背景の下、ゼオライト・酸化物・担持触媒・MOF など様々な触媒による  $\text{CH}_4$  の酸化的アップグレーディング反応が報告されている。我々は、三方晶系リン酸鉄 ( $\text{FePO}_4$ ) ナノ粒子を含む特異な表面酸化還元・酸塩基特性をもつ金属リン酸塩に着目してきた<sup>1-3</sup>。酸化還元能をもつ Lewis 酸性の金属ユニットと弱塩基性のリン酸ユニットが、 $\text{CH}_4$  の活性化と  $\text{HCHO}$  の  $\text{CO}_2$  への完全酸化の抑制にそれぞれ寄与すると考えられるが、 $\text{CH}_4$  の直接酸化における金属効果について不明である。

本研究では、工業的なプロピレン酸化プロセスにおいて触媒主成分であるビスマスに着目した。ジエチレングリコール (DEG) と水の混合溶媒中で合成した単斜晶リン酸ビスマス ( $\text{BiPO}_4$ ) ナノ粒子 ( $\text{BiPO}_4\text{-DEG}$ ) を含む種々のビスマス系触媒を用いて、分子状酸素 ( $\text{O}_2$ ) による  $\text{CH}_4$  から  $\text{HCHO}$  への直接酸化について検討した<sup>4</sup>。これまでの  $\text{BiPO}_4$  触媒の研究は主に光触媒反応に限定され、 $\text{CH}_4$  の直接酸化における研究はほとんど行われていない。

### 2. 研究成果

Bi 種の水溶媒への溶解度は低いため、これ

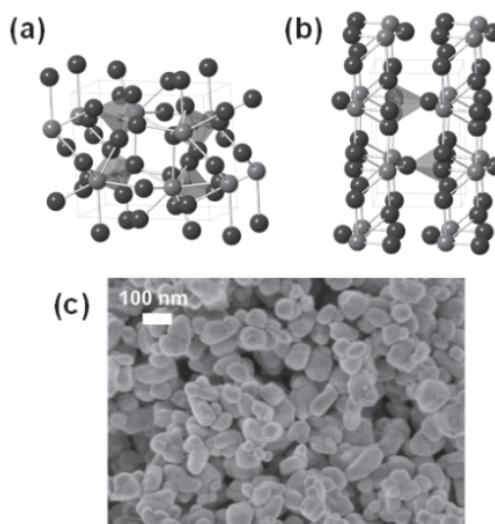


Fig. 1 Structures of monoclinic  $\text{BiPO}_4$  ((a)  $P2_1/n$  and (b)  $P2_1/m$ ). (c) SEM image of  $\text{BiPO}_4\text{-DEG}$ .

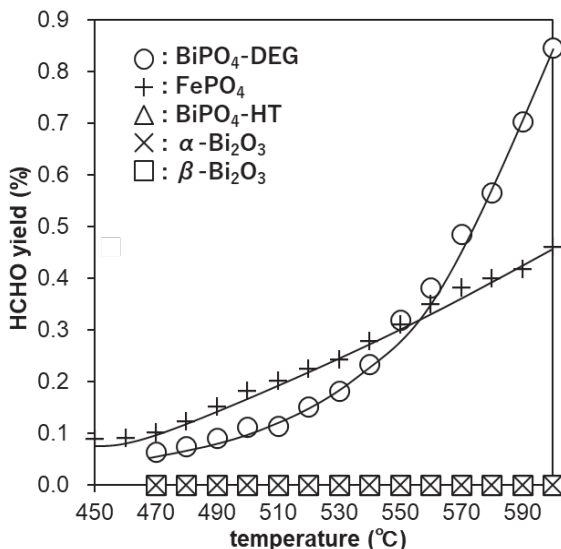


Fig. 2  $\text{CH}_4$  oxidation over Bi-based catalysts and  $\text{FePO}_4$ . Catalysts (0.1 g),  $\text{CH}_4/\text{N}_2/\text{O}_2$  (2/6/2 sccm).

までの  $\text{BiPO}_4$  触媒を合成するには水熱処理などの厳しい反応条件が必要であり、表面積が小さくなる。本研究では、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  を水-DEG 混合溶液中で反応させて調製した前駆体を焼成することで、 $\text{BiPO}_4$ -DEG を合成した。 $\text{BiPO}_4$ -DEG の XRD 測定から、酸化ビスマスや酸化リン等の不純物相は確認されず、単斜晶系  $\text{BiPO}_4$  ( $P_21/n$  および  $P_21/m$ ) の混合物であることがわかった。 $\text{BiPO}_4$ -DEG の比表面積は  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であり、水熱法により合成した  $\text{BiPO}_4$ -HT ( $<1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) よりも大きい値であった。 $\text{BiPO}_4$ -DEG の SEM 観察から、粒子サイズが 50–100 nm の球状ナノ粒子の集合体であった (Fig. 1)。これらのナノ粒子サイズは、シェラー式より求めた結晶子径 (46 nm ( $P_21/n$ ), 51 nm ( $P_21/m$ )) と一致し、TEM 測定からもモナザイト型 ( $P_21/n$ ) および高温単斜晶系  $\text{BiPO}_4$  ( $P_21/m$ ) の (011) 面に由来する格子縞 (0.47 nm および 0.39 nm) が確認された。

固定床流通反応装置を用いて、種々の Bi 触媒上での  $\text{CH}_4$  の直接酸化反応について検討した。HCHO、一酸化炭素 (CO)、 $\text{CO}_2$  が主生成物であり、 $\text{CH}_3\text{OH}$  などの他の生成物は確認されなかった。450–600 °C の温度範囲で  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  (2/2/6 sccm) の条件で、反応温度に対する HCHO 収率を Fig. 2 に示す。 $\text{BiPO}_4$ -DEG が、検討した Bi 触媒 ( $\text{BiPO}_4$ -DEG、 $\text{BiPO}_4$ -HT、 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ) の中で最も高い触媒活性を示した。 $\text{BiPO}_4$ -DEG は、 $\text{CO}_2$  をほとんど生成させることなく選択的に HCHO を与えた。一方、 $\text{BiPO}_4$ -HT、 $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$  などの他の Bi 系触媒では、 $\text{CO}_2$  が主生成物として観察された。特に、高温領域において  $\text{BiPO}_4$ -DEG は  $\text{FePO}_4$  ナノ粒子触媒よりも選択的に HCHO を与えた。600 °C での  $\text{BiPO}_4$ -DEG の空時収率は  $0.45 \text{ mmol-HCHO g}^{-1} \text{ h}^{-1}$  (HCHO 選択率: 40%) であり、HCHO の収率および選択率はこれまでに報告されている Bi 系触媒よりも高い値であった。

これまでに、金属リン酸塩の酸化力だけでなく、表面の酸塩基特性も  $\text{CH}_4$  の直接選択的酸化において重要であることを報告している。Bi 系触媒の酸化力を検討するために、 $\text{H}_2$ -TPR 測定を行った。550 °C 以下での  $\text{H}_2$ -TPR プロファイルから推定される  $\text{H}_2$  消費量は、 $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \text{BiPO}_4\text{-DEG} > \alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3 > \text{BiPO}_4\text{-HT} > \text{FePO}_4$  の順で減少し、550 °C での  $\text{CH}_4$  転化率の順序とは大きく異なった。このように相関関係が確認されなかったことは、金属リン酸塩および酸化物の格子酸素原子が  $\text{CH}_4$  酸化に関与する反応機構では説明できない。また、パルス反応実験では  $\text{CH}_4$  パルスのみ用いたときには反応が進行しないことから、 $\text{BiPO}_4$ -DEG 中の酸素が  $\text{CH}_4$  と直接反応しないことが示唆された。触媒効果、反応速度論、オペランド XPS、DFT 計算などの反応機構検討から、 $\text{BiPO}_4$  の表面上で  $\text{O}_2$  が活性化され生成した表面酸素種により  $\text{CH}_4$  酸化が進行すると推定される (Fig. 3)。このような  $\text{BiPO}_4$ -DEG 上での  $\text{O}_2$  活性化は、表面格子酸素が反応に関与する  $\text{FePO}_4$  ナノ粒子とは対照的であり、高温での高い HCHO 選択性に寄与したと考えられる。

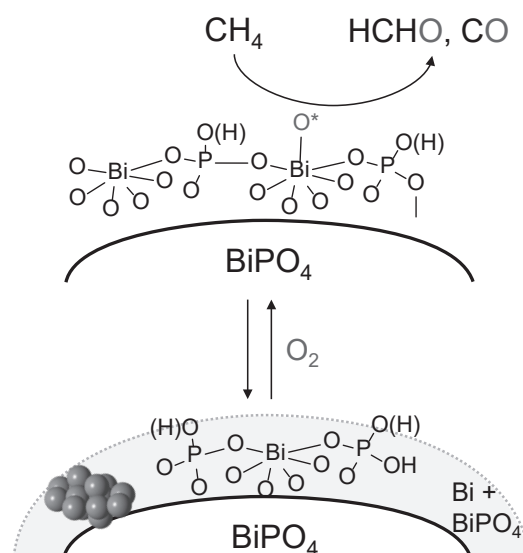


Fig. 3 Proposed reaction mechanism for oxidation of  $\text{CH}_4$  with  $\text{O}_2$  over  $\text{BiPO}_4$ -DEG.

### 3. 参考文献

- (1) S. Kanai, I. Nagahara, Y. Kita, K. Kamata and M. Hara, A bifunctional cerium phosphate catalyst for chemoselective acetalization, *Chem. Sci.*, **8**, 3146 (2017).
- (2) A. Sato, S. Ogo, K. Kamata, Y. Takeno, T. Yabe, T. Yamamoto, S. Matsumura, M. Hara and Y. Sekine, Ambient-temperature oxidative coupling of methane in an electric field by a cerium phosphate nanorod catalyst, *Chem. Commun.* **55**, 4019 (2019).
- (3) A. Matsuda, H. Tateno, K. Kamata, M. Hara, Iron phosphate nanoparticle catalyst for direct oxidation of methane into formaldehyde: effect of surface redox and acid-base properties *Catal. Sci. Technol.*, **11**, 6987 (2021).
- (4) A. Matsuda, K. Obara, A. Ishikawa, M.-H. Tsai, C.-H. Wang, Y.-C. Lin, M. Hara, K. Kamata, Bismuth phosphate nanoparticle catalyst for direct oxidation of methane into formaldehyde *Catal. Sci. Technol.*, **13**, 5180 (2023).

## ペロブスカイト酸化物ナノ粒子の合成と酸・塩基触媒反応への利用

東京工業大学フロンティア材料研究所 ○相原健司、青木航流、鎌田慶吾

Control of metal oxides surface and application for acid-base catalyzed reactions

by ○Takeshi AIHARA, Wataru AOKI and Keigo KAMATA

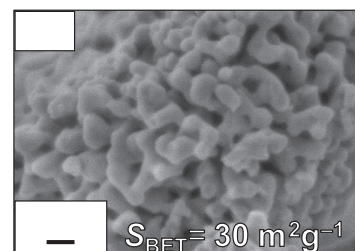
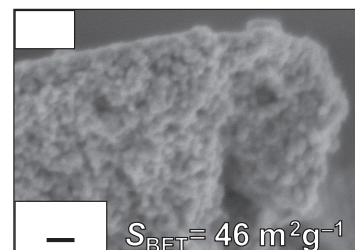
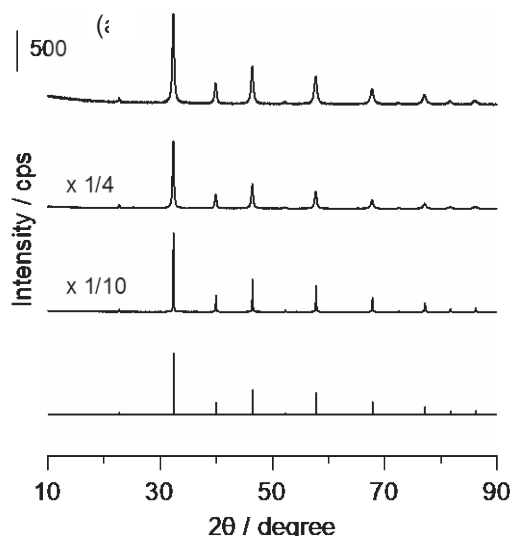
### 1. 研究目的

酸や塩基は、石油化学・バイオマス変換・ファインケミカルズ合成など、有機化合物を効率的に変換する過程で非常に重要な触媒要素である<sup>1,2</sup>。中でもペロブスカイト酸化物(一般式 $ABO_3$ )は、酸性や塩基性を示す表面を持つことが報告されているが<sup>3</sup>、有機合成反応に広く応用した例はない。本課題では、材料表面の活性点を有効利用するためにペロブスカイト酸化物のナノ粒子化に着目し、合成条件が材料表面に与える影響と有機反応に対する触媒活性を検討した<sup>4,5</sup>。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 Ti 含有ペロブスカイトナノ粒子の合成と比表面積

Ti 含有ペロブスカイト酸化物は、リンゴ酸を用いた Sol-gel 法にて合成した。Ti 源として  $Ti(Oi-Pr)_4$ 、アルカリ土類金属酢酸塩・過酸化水素・リンゴ酸を水に溶解、蒸発・乾固をすることで前駆体の粉末を得た。得られた粉末を 823 K で 5 h、所定の雰囲気中で焼成することで目的のペロブスカイト酸化物を得た。Figure 1 (a)には得られたチタン酸ストロンチウムの XRD パターンを示す。空気中で焼成したチタン酸ストロンチウム ( $SrTiO_3_{air}$ ) は、立方晶  $SrTiO_3$  に帰属される回折線のみが観測され、炭酸塩や



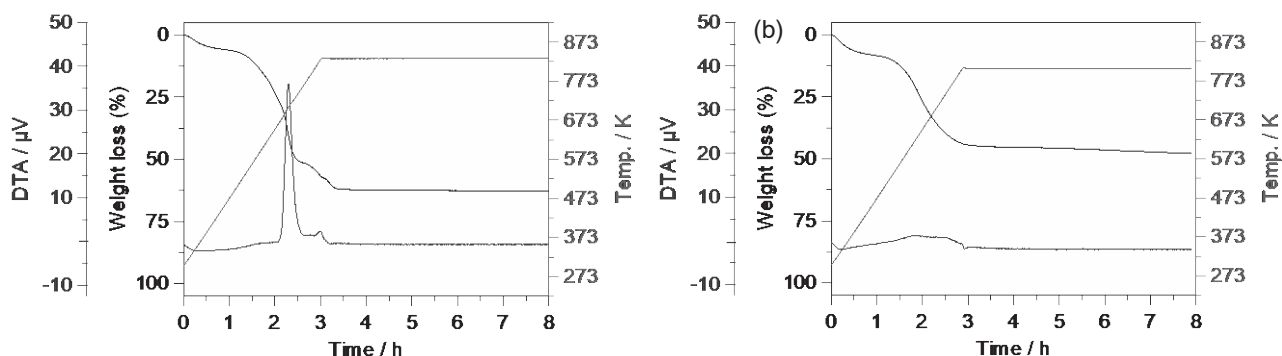
単一酸化物などの不純物に由来するパターンは観測されなかった。また Scherrer 式より算出した(110)面の結晶子径は、31 nm と見積もられたことから、本合成法による高純度  $SrTiO_3$  ナノ粒子の合成に成功した。

さらに前駆体を窒素で処理した後に雰囲気空気に切り替え得た  $SrTiO_3$  ( $SrTiO_3_{N_2-air}$ ) の結晶子径は、23 nm と算出された。SEM 測定から観察された  $SrTiO_3_{N_2-air}$  の粒子は 10–30 nm、 $SrTiO_3_{air}$  の粒子は 30–40 nm と見積もられ (Figure 1 (b), (c))、結晶子径と矛盾ない値であり、窒素処理による微粒子効果が確認された。窒素吸着測定より見積もった  $SrTiO_3_{N_2-air}$  の比表面積は  $46 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  であり、 $SrTiO_3_{air}$  ( $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) の 1.5 倍、高純度化学より購入した試料 ( $4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) の 10 倍以上の値を示した。また本合成法は、チタン酸カルシウム ( $CaTiO_3_{N_2-air}$ ) ならびにチタン酸バリウム ( $BaTiO_3_{N_2-air}$ ) の合成にも適応可能であり、高純度・高比表面積な種々のペロブスカイト酸化物ナノ粒子の合成に成功した。

#### 2. 2 ナノ形成のメカニズム

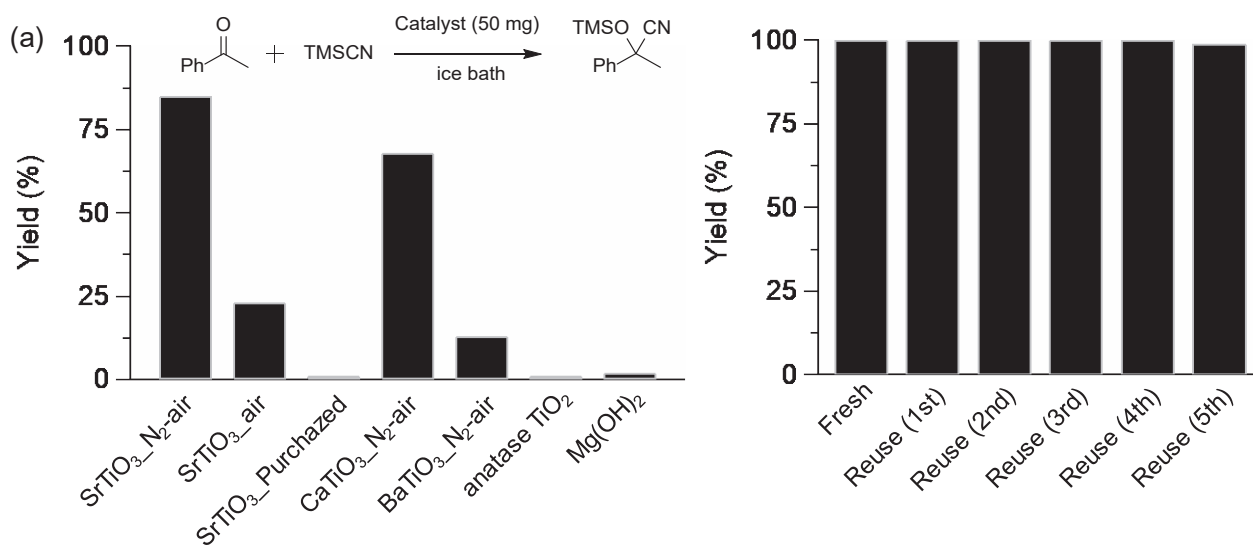
リンゴ酸を用いた Sol-gel 法で得た  $SrTiO_3$  の前駆体の粉末について、空気ならびに窒素雰囲気中で TG-DTA 測定を行った。空気下で測定した場合、773 K 付近に大きな発熱ピークと重量減少が確認されたことから、前駆体中の有機物が燃焼したと考えられる (Figure 2 (a))。その一方で窒素下で前駆体を処理した場合、同じ温度領域で発熱ピークは観察されず、重量減少のみが確認された (Figure 2 (b))。以上の結果より、窒素雰囲気中で処理することで有機物の燃焼による大きな発熱・粒子の凝集を抑制でき、高比表面積なナノ粒子が形成し

たと推定している。



### 2. 3 ペロブスカイト酸化物ナノ粒子の触媒性能

リンゴ酸を用いた Sol-gel 法にて合成した種々の Ti 含有ペロブスカイト酸化物ナノ粒子を用いて、典型的な酸・塩基触媒反応として知られているトリメチルシリルシアニド (TMSCN) によるアセトフェノンのシアノシリル化反応を検討した。まず初めに比表面積の異なる SrTiO<sub>3</sub> を用いて反応を行ったところ、比表面積の増加に伴い触媒性能の向上が確認され、中でも SrTiO<sub>3</sub>\_N<sub>2</sub>-air は最も高い目的の生成物収率 (85%) を示した (Figure 3 (a))。このことから、ペロブスカイト酸化物の触媒利用における比表面積の重要性が示された。さらに、一般的に固体酸触媒ならびに固体塩基触媒として用いられるアナターズ TiO<sub>2</sub> や Mg(OH)<sub>2</sub> を用いた場合にほとんど反応が進行しなかった一方で、いずれの Ti 含有ペロブスカイト酸化物でも反応が進行した。反応終了後、濾過・洗浄により回収した SrTiO<sub>3</sub>\_N<sub>2</sub>-air を再度反応に用いたところ、性能が低下することなく 5 回再利用可能であった (Figure (b))。以上の結果より、本触媒が固体触媒として有効に機能することが示された。



### 3. 参考文献

1. H. Hattori and Y. Ono, Solid Acid Catalysis: From Fundamentals to Applications; 1st ed.; Jenny Stanford Publishing: New York, (2015).
2. Y. Ono and H. Hattori, Solid Base Catalysis; Castleman, A. W., Toennies, J. P., Yamanouchi, K., and Zinth, W.; Springer Series in Chemical Physics; Springer: Heidelberg, **101** (2011).
3. F. Polo-Garzon and Z. Wu, J. Mater. Chem. A, **6**, 2877 (2018).
4. T. Aihara, W. Aoki, S. Kiyohara, Y. Kumagai, K. Kamata and M. Hara, ACS Appl. Mater. Interfaces, **15**, 17957 (2023).
5. T. Aihara, W. Aoki, M. Hara and K. Kamata, Catal. Today, **428**, 114448 (2024).

## リチウムイオン電池正極材の傾斜組成エピタキシャル薄膜の作製と評価

東京工業大学 ZC 研

武井奏介

東京工業大学フロンティア材料研究所、ZC 研

○安井伸太郎

東北大学大学院工学研究科

戸部匠人、神永健一

Fabrication and evaluation of compositionally-graded epitaxial thin films of cathode materials for lithium-ion secondary batteries

by Sosuke TAKEI, ○Shintaro YASUI, Takuto TOBE 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。近年、レアメタル元素である Co の使用量削減を実現するリチウムイオン電池正極材として、Co の一部を豊富な元素資源である Ni と Mn で置換した 3 元系  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)が注目されている。また、近年 NMC については、材料内部から表面にかけて Ni 濃度を連続的に変化させた傾斜組成構造の導入によりさらなる電池特性の向上が報告されている[1]。しかし、既報は結晶粒界や多形の影響を含んだバルク多結晶体での報告のみで、傾斜構造と電池特性の相関の解明にはエピタキシャル薄膜がより有効である。そこで本研究では NMC 傾斜組成エピタキシャル薄膜を作製し、電池特性の評価を行なったので報告する。

### 2. 研究成果

成膜にはパルスレーザー堆積法を用いた。SrTiO<sub>3</sub>(STO)(100) 基板上に SrRuO<sub>3</sub>(SRO)下部電極層を 50 nm 成膜したのち、基板温度 520°C、酸素圧 500mTorr、レーザー強度 0.57 J/cm<sup>2</sup>の条件で、NMC 均一組成膜、NM 均一組成膜及び傾斜組成膜を 130 nm 製膜した。傾斜組成(傾斜 UP)膜は、ガルバノ走査型パルスレーザー堆積法[2]により仕込組成  $\text{Li}_{1.4}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)と  $\text{Li}_{1.4}\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NM)の 2 つのターゲットを高速で打ち分けることで作製し、基板側から膜表面側にかけて NM から NMC に連続的に組成が変化するように設計した。作製した薄膜は、X 線回折(XRD)および二次イオン質量分析(SIMS)により評価し、電解液に 1M LiPF<sub>6</sub>(EC:DEC=3:7)、負極に Li 金属を用いて CR2032 型コインセルを組んだ後に充電レートを変化させた充放電測定により電池性能評価を行なった。

### 3. 結果と考察

XRD 面外・面内  $2\theta$ - $\theta$ 測定(Fig. 1)から、傾斜 UP は均一 NMC と均一 NM に跨るブロードなピークを示し、面内 Phi scan 測定からエピタキシャル成長が確認された。また、SIMS 深さ方向分析(Fig. 2)から傾斜 UP に関して膜表面側から基板側に向かうにつれて、Ni の組成が線形に増加、Mn の組成はほぼ一定、Co の組成は線形に減少していることが示された。以上より、設計通りの傾斜組成構造を有するエピタキシャル薄膜が得られたことがわかった。作製した薄膜の電池特性は現在取得中であり、次年度の課題とする。

### 3. 参考文献

- [1] Adv. Energy Mater. 6, 1601417 (2016).
- [2] Rev. Sci. Instru., 90, 093901 (2019).

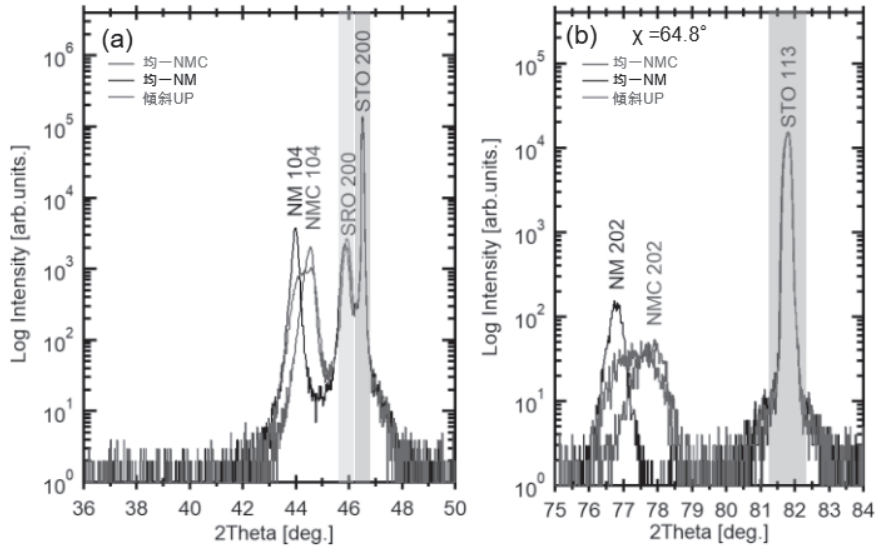


Fig.1 (a)面外 XRD $2\theta$ - $\theta$ 測定, (b)面内 XRD $2\theta$ - $\theta$ 測定.

(a)

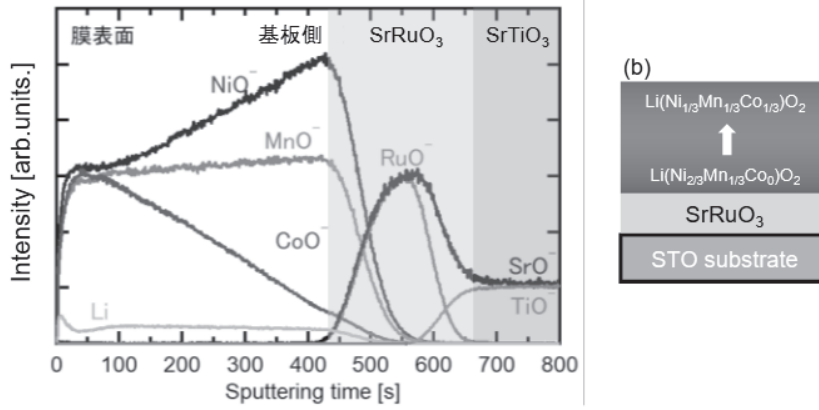


Fig.2 (a)傾斜 UP SIMS 深さ方向組成分析, (b)傾斜 UP 模式図.

## 面内分極を用いた 2 次元強誘電半導体メモリ

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 ○真島 豊

2D ferroelectric semiconductor memory based on in-plane polarization  
Yutaka Majima

### 1. 研究目的

2次元 (2D)ファンデルワールス (VdW)材料の  $\alpha$ 相セレン化インジウム ( $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$ ) は、強誘電性、光電性、半導体性を兼ね備えた 2D 強誘電半導体材料である。 $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  のバンドギャップエネルギーは 1.43eV[1]であり、原子レベルで面外(Out of plane: OOP)及び面内(In plane: IP)の双方で強誘電性を示すため[2,3]、強誘電体電界効果トランジスタ(Ferroelectric field-effect transistor: Fe-FET)の有望なチャンネル材料である。

Fe-FET は、ゲート絶縁体の一部に強誘電体を含む FET であり、ゲートとチャンネル間に電界を与えて、強誘電体の自発分極を変化させる。このため、電源を切っても残留分極によりデータを保持できる不揮発性メモリとして動作する。次世代不揮発メモリである、抵抗変化型メモリ、相変化型メモリ、磁気抵抗型メモリなどは電流で書き込みを行うのに対して、Fe-FET では電界により書き込みを行うため、消費電力を低減できる。

これまでに報告されている  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  を用いた Fe-FET は、 $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  上にソース/ドレイン電極を形成するトップコンタクト型で、チャンネル長は  $1\mu\text{m}$  以上であり、OOP 分極反転によりメモリ特性を得ている [2-7]。しかしながら、 $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  の IP 分極反転を制御する Fe-FET はこれまで報告が無かった。我々は、電子線リソグラフィー(Electron-beam lithography: EBL)を用いて線幅 10 nm、ギャップ長 6 nm のナノギャップ電極を作製する技術をこれまでに確立してきた[8]。

本研究では、Si/SiO<sub>2</sub> 基板上にギャップ長 100 nm、ギャップ幅 50 nm のナノギャップ電極を EBL で用意し、ナノギャップ電極上に  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  を転写したボトムコンタクト型の Fe-FET を作製し、IP 強誘電半導体メモリー効果を得ることを目的とする[9]。

### 2. 研究成果

EBL により SiO<sub>2</sub>/Si 基板上に 100nm のギャップ長を有するナノギャップ電極を作製した。ナノギャップ電極上に  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  をスタンプし、ボトムコンタクト型  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  Fe-FET を作製した (図 a)。ドレイン電圧  $V_d$  印加時の抵抗変化を示す (図 b)。 $\pm 6.5\text{ V}$  のドレイン電圧からなる 12 V の大きなメモリウィンドウが観察された。ボトムコンタクト型 Fe-FET では、 $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  の面内方向

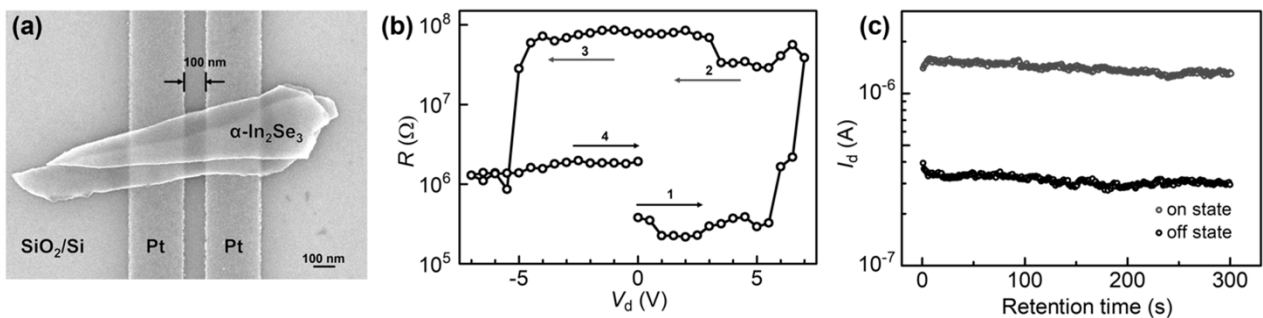


Figure (a) SEM image of bottom contact  $\alpha$ - $\text{In}_2\text{Se}_3$  Fe-FET with 100 nm channel length. (b) R-V hysteresis with a large memory window of 12 V. (c) Retention of on and off current lasting over 300 s.



に電界が加わるため、面内 (IP) 分極による不揮発メモリーとして動作している。保持時間は、300 秒以上安定した持続している (図 c)。これらの結果から我々は、 $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> の面内分極を用いた不揮発メモリー効果をボトムコンタクト型 Fe-FET 構造で実現した。

ナノチャネルボトムコンタクト型強誘電半導体  $\alpha$ -In<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> メモリでは、面内分極が横方向電界によって再配列するため、次世代のマルチレベルセル(MLC)に相当する様々な記憶状態が得られる可能性がある。ギャップ長を微細化したナノチャネル強誘電半導体メモリは、高密度な次世代不揮発性メモリーとして、産業用途への応用が期待される。幅広いメモリー応用を示唆している。

### 3. 参考文献

- [1] C. Julien, M. Eddrief, K. Kambas, M. Balkanskiet, *Thin Solid Films*. **1986**, *137*, 27.
- [2] C. Cui, W.-J. Hu, X. Yan, C. Addiego, W. Gao, Y. Wang, Z. Wang, L. Li, Y. Cheng, P. Li, *Nano Lett.* **2018**, *18*, 1253.
- [3] Y. Li, C. Chen, W. Li, X. Mao, H. Liu, J. Xiang, A. Nie, Z. Liu, W. Zhu, H. Zeng, *Adv. Electron. Mater.*, **2020**, *6*, 2000061.
- [4] Y. Zhou, D. Wu, Y. Zhu, Y. Cho, Q. He, X. Yang, K. Herrera, Z. Chu, Y. Han, M. C. Downer, H. Peng, and K. Lai, *Nano Lett.* **2017**, *17*, 5508.
- [5] W.-Y. Kim, H.-D. Kim, T.-T. Kim, H.-S. Park, K. Lee, H.-J. Choi, S.-H. Lee, J. Son, N. Park, and B. Minet, *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10429.
- [6] M. Si, A. K. Saha, S. Gao, G. Qiu, J. Qin, Y. Duan, J. Jian, C. Niu, H. Wang, W. Wu, S. K. Gupta, and P. D. Ye, *Nat. Electron.* **2019**, *2*, 580.
- [7] F. Xue, X. He, J. R. D. Retamal, A. Han, J. Zhang, Z. Liu, J.-K. Huang, We. Hu, V. Tung, J.-H. He, L.-J. Li, X. Zhang, *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1901300.
- [8] Y. Y. Choi, T. Teranishi, and Y. Majima, *Appl. Phys. Express*, **2019**, *12*, 025002.
- [9] S. Miao, R. Nitta, S. Izawa, and Y. Majima, *Adv. Sci.*, **2023**, *10*, 2303032.

## 超低電圧で駆動する青色有機 EL

大阪大学接合科学研究所、東京工業大学フロンティア材料研究所 ○伊澤誠一郎

### Blue Organic Light-Emitting Diode with Extremely Low Driving Voltage

by ○Seiichiro IZAWA

#### 1. 研究目的

青色発光は三原色の中で最も高エネルギーであること、また白色光源を作り出す元となることなどから、発光素子の開発において最も重要である。有機 EL は既に市販されているものの、青色の発光に関しては駆動電圧が大きいことや、耐久性が低いなどの問題を未だに抱えている。例えばスマートフォンディスプレイ程度の発光輝度である  $100 \text{ cd/m}^2$  の青色発光を得るためには  $4 \text{ V}$  程度の電圧を印加する必要がある<sup>1</sup>。

市販の青色有機 EL の発光材料としては従来の蛍光材料が用いられている。近年盛んに研究されている燐光材料や熱活性化遅延蛍光材料は、発光効率は高いものの、蛍光材料と比べて耐久性に劣る。これは燐光材料や熱活性化遅延蛍光材料は発光効率を向上させるために、三重項励起子の準位を青の光エネルギーと同程度の  $3 \text{ eV}$  程度まで高エネルギー化させる必要があり、この高エネルギーの三重項励起子が材料の劣化を引き起こすからである<sup>2</sup>。一方、蛍光材料の三重項励起子は、例えば代表的な青色蛍光材料のアントラセン誘導体では  $1.7 \text{ eV}$  程度と低エネルギーである<sup>3</sup>。

我々は、この青色蛍光材料の低エネルギーの三重項励起子を、低電圧で選択的に励起し、三重項—三重項消滅(TTA)によるアップコンバージョン発光を実現できれば、青色有機 EL の駆動電圧を大幅に低減できると考えた(Fig. 1a)。そこで青色発光材料と電子輸送材料の新規の組み合わせを開拓し、乾電池 1 本分の起電力である  $1.5 \text{ V}$  で  $462 \text{ nm}$  の青色の発光が観測でき、ディスプレイ程度の発光輝度である  $100 \text{ cd/m}^2$  には  $1.97 \text{ V}$  で到達できる超低電圧で駆動する有機 EL を開発した<sup>4</sup>。

#### 2. 研究成果

まず青色発光体としてアントラセン誘導体：1,2-ADN を用いた(Fig. 1b)。1,2-ADN は最低三重項励起準位( $T_1$ )が  $1.7 \text{ eV}$  で、最低一重項励起準位( $S_1$ )がその二倍のエネルギーよりも小さい  $2.9 \text{ eV}$  である[3]。従って、高効率な TTA を起こすためのエネルギー準位の要件を満たす。この 1,2-ADN に対して、ヘテロ接合界面を形成する電子輸送性材料または電子アクセプター材料として、従来有機 EL 分野で用いられてきた TmPyPB、BPyOXD、B4PYMPM と、強いアクセプター性を有する NDI-HF を用いた(Fig. 1b)。有機 EL デバイスは真空蒸着によって作製し、その構造は ITO/MoO<sub>3</sub>/発光層/電子輸送層/LiF/MoO<sub>3</sub>/Al である。

Fig. 1c に 1,2-ADN と 4 種類の電子輸送性材料を用いた有機 EL デバイスの発光輝度( $L$ )-電圧( $V$ )特性を示す。すべてのデバイスで 1,2-ADN からの  $424 \text{ nm}$  ( $2.92 \text{ eV}$ ) の青色発光が観測された。一方、その発光開始電圧は電子輸送性材料の種類によって大きく異なった。有機 EL デバイスのターンオン電圧、つまり発光輝度が  $1 \text{ cd/m}^2$  となる電圧は、TmPyPB、BPyOXD、B4PYMPM、NDI-HF でそれぞれ、 $4.3 \text{ V}$ 、 $2.9 \text{ V}$ 、 $3.0 \text{ V}$ 、 $1.7 \text{ V}$  であった。

この発光開始電圧の違いを明らかにするために、EL 発光の減衰挙動を観測した。まず従来の電子輸送性材料である TmPyPB、BPyOXD、B4PYMPM を用いた場合には、 $0.1 \mu\text{s}$  以下で迅速に減衰する成分が  $90\%$  程度を

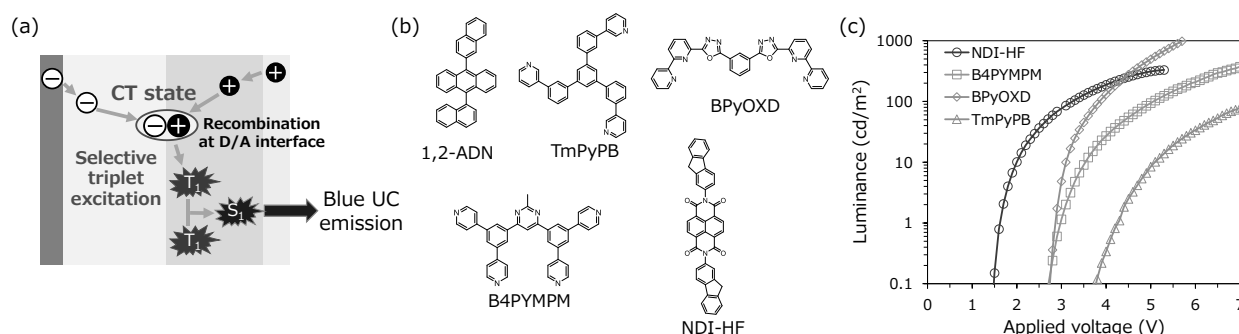


Fig. 1 (a) 有機 EL 素子と発光メカニズムの模式図. (b) 分子構造. (c) 輝度—電圧特性.

占めることが分かった。これは電荷注入後に直接  $S_1$  が励起され発光する成分に由来する。一方、NDI-HF を用いた場合は、 $\mu\text{s}$  オーダーの遅い発光減衰のみ観測された。これは遅いプロセスである  $T_1$  の拡散を伴った TTA 発光に由来する。つまり 1,2-ADN/NDI-HF のデバイスでは、低電圧で選択的に  $T_1$  が励起されて TTA を介して発光することが分かった。

そこで低電圧で青色発光が開始する 1,2-ADN/NDI-HF の組み合わせに対して、蛍光材料として TbPe を発光層にドーピングすることで、デバイス構造の最適化を行った。このデバイスでは 1,2-ADN から TbPe にエネルギー移動が起き、462 nm (2.68 eV) にピークを持つ青色発光が観測された(Fig. 2a)。このデバイスの  $L$ - $V$  特性は、ターンオン電圧が 1.47 V と非常に小さく、スマートフォンディスプレイ程度の発光輝度である  $100 \text{ cd/m}^2$  には 1.97 V で到達できることがわかった(Fig. 2b)。さらにフォトダイオードで高感度に測定を行うと、青色発光が 1.26 V という超低電圧から観測できることがわかった。この有機 EL デバイスは 1.5 V の乾電池を 1 本つなぐだけで青色の発光が観測できた(Fig. 2c)。この青色発光の外部量子収率は 3.25% であることがわかった。今後は新たな材料系の開拓により発光効率向上が見込める。

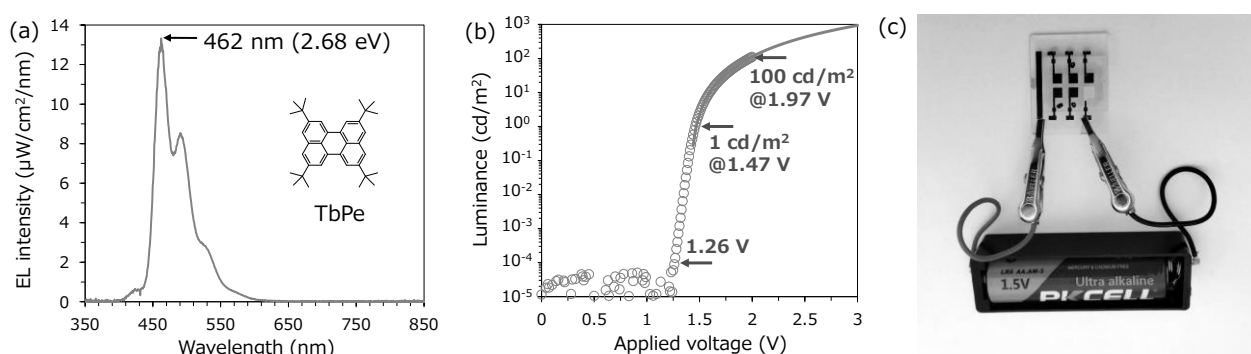


Fig. 2 (a) 発光スペクトル. (b) 最適化デバイスの輝度—電圧特性. (c) 乾電池 1 本で光る青色有機 EL 素子の写真.

### 3. 参考文献

- (1) J.-Y. Hu, Y.-J. Pu, F. Satoh, S. Kawata, H. Katagiri, H. Sasabe, J. Kido, Bisanthracene-Based Donor-Acceptor-type Light-Emitting Dopants: Highly Efficient Deep-Blue Emission in Organic Light-Emitting Devices, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 2064 (2014).
- (2) D. Wang, C. Cheng, T. Tsuboi, Q. Zhang, Degradation Mechanisms in Blue Organic Light-Emitting Diodes, *CCS Chem.*, **2**, 1278 (2020).
- (3) B. Y. Lin, C. J. Easley, C.-H. Chen, P.-C. Tseng, M.-Z. Lee, P.-H. Sher, J.-K. Wang, T.-L. Chiu, C.-F. Lin, C. J. Bardeen, J.-H. Lee, Exciplex-Sensitized Triplet-Triplet Annihilation in Heterojunction Organic Thin-Film, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 10963 (2017).
- (4) S. Izawa, M. Morimoto, K. Fujimoto, K. Banno, Y. Majima, M. Takahashi, S. Naka, M. Hiramoto, Blue organic light-emitting diode with a turn-on voltage of 1.47 V, *Nat. Commun.*, **14**, 5494 (2023).

## スパッタリング法によるアモルファス酸化ガリウム薄膜の 作製とダイオード特性の評価

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

○井手啓介、片瀬貴義、平松秀典、細野秀雄、神谷利夫  
竹中弘祐、節原裕一

Sputtering Formation of Amorphous Gallium Oxide Thin Film for Diode Semiconductor Devices  
by ○Keisuke IDE, Takayoshi KATASE, Kosuke TAKENAKA, Yuichi SETSUHARA, Hidenori  
HIRAMATSU, Hideo HOSONO and Toshio KAMIYA

### 1. 研究目的

アモルファス酸化物半導体(AOS)は、400°C以下の低温または室温において大型で安価なガラス基板上に均一に成膜でき、高移動度、低欠陥密度、キャリア密度の幅広い制御、高い光透過率などといった優れた特徴を持つ[1,2]。代表的な AOS は In-Ga-Zn-O 系の a-IGZO であり、大型有機 EL TV などの駆動用薄膜トランジスタ(TFT)に実用化されている。In や Zn を含まない純粋なアモルファス酸化ガリウム (a-GaOx) は、当初導電性を示す薄膜が得られず、絶縁体だと考えられていた。しかし、PLD によって高速成膜した a-GaOx において、高密度な薄膜が得られた場合に欠陥密度が低減され、その結果導電性を示すことが 2017 年に報告された[2]。さらに半導体の性能を示す移動度が IGZO に匹敵する値の良好な半導体となることも明らかになった。a-GaOx は 4.1 eV のバンドギャップを持つ超ワイドバンドギャップアモルファス半導体である。そのため、ガラス基板上にもパワーデバイスで低温で作製できる可能性が示唆される。今回は、これまで PLD 法だけで実現していた半導性の a-GaOx を、より実用的な手法である RF マグネトロンスパッタリング法を用いて成膜することに挑戦し、ダイオード特性の評価まで行った。

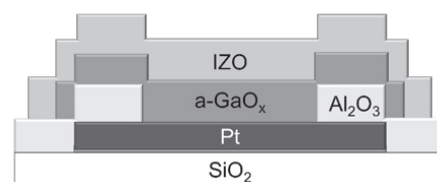


Fig. 1 a-GaOx/Pt SBD device

### 2 実験方法

a-GaOx 薄膜は RF マグネトロンスパッタリング法を用いてガラス基板上に成膜した。まず、酸素流量比 0%, 全圧 1 Pa において RF パワーを 30 W~240 W まで変えて成膜し、密度の変化を測定した。次に最も密度の高かった 240 W について、全圧 1 Pa で酸素流量比を 0 %~5 %まで変えて成膜を行い、Transmission Line Mode (TLM)デバイスで 4 端子測定を行うことで電気伝導率を測定した。その後、酸素流量比 2 %, 全圧 1 Pa, RF 出力 240 W において、上部電極に IZO、下部電極に Pt を使用した IZO/a-GaOx/Pt SBD を作製し、ダイオード特性の評価を行った。SBD の構造は Fig. 1 に示す。

### 3 結果及び考察

酸素流量比 0 %, 全圧 1 Pa でガラス基板上に a-GaOx 薄膜を成膜したところ、Fig. 2(a)に示すように RF 出力が増加するにしたがって成膜速度は直線的に増加し、Fig. 2(b)のように膜密度も増加し、 $7 \times 10^{-6}$  S/cm の電気伝導率が得られた。最も密度の高かった RF パワー 240 W の条件において、成膜時の酸素流量比を変化させることで電気伝導度の変化を測定した。その結果、Fig. 3 に示すように、酸素流量比が大きくなるにしたがって電気伝導率が低下した。これは、O2 比が低い領域では、酸素欠陥によるドナー準位の生成を抑えているが、O2 が非常に高い領域では弱結合酸素によって電子がトラップしている効果もあると考えられる。また、唯一 O2 比 0 %で成膜し

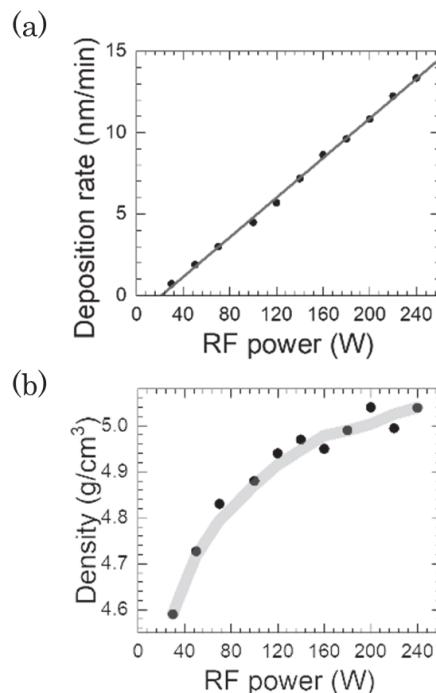


Fig. 2 (a)The relationship of deposition rate and RF power of a-GaOx (b)The relationship of density and RF power of a-GaOx

た薄膜について、Hall 測定が可能であり、キャリア濃度は  $5.97 \times 10^{12} / \text{cm}^3$ 、移動度は  $4.5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  であった。

Fig. 4(a)が|J|-V 特性の結果である。5桁以上の整流比のダイオード特性を示している一方で、-2 V 付近から徐々に逆方向電流が大きくなっていることがわかった。一般的に SBD の順方向バイアスにおける電流特性は熱電子放出理論によって、

$$J = A^{**} T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \left[\exp\left(-\frac{qV}{nkT}\right) - 1\right]$$

と表される。ここで、 $A^{**}$ は有効リチャードソン定数、 $q$  は電気素量、 $k$  はボルツマン定数、 $T$  は温度、 $\phi_B$  はショットキー障壁高さ、 $n$  はダイオード因子であり、ショットキー障壁高さ  $\phi_{BIV}$  は  $0.61 \text{ eV}$  と見積もられた。ただし、有効リチャードソン定数  $A^{**}$ には、41 を使用した。また、Fig. 4(b)の  $C^{-2}$ -V 特性から、内蔵電位は  $2.2 \text{ eV}$  と得られた。Fig. 5 に示すのは、過去に PLD で作製された ITO/a-GaOx/Pt SBD と今回作製した IZO/a-GaOx/Pt SBD のショットキー障壁のバンド図である。PLD で作製された SBD はショットキー障壁高さが  $0.97 \text{ eV}$ 、内蔵電位は  $0.42 \text{ eV}$ [1]となっており、今回作製した SBD は大きな内蔵電位を実現していることが分かった。

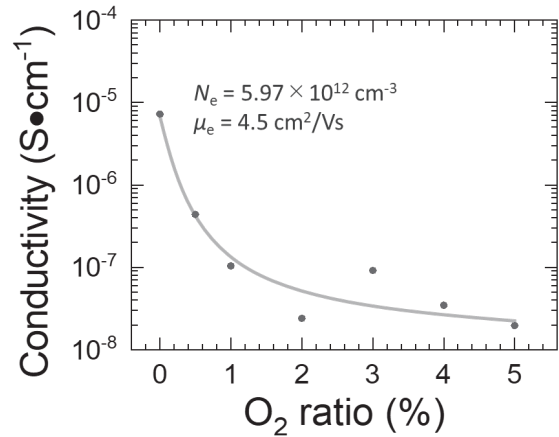


Fig. 3 Relationship of the conductivity and O<sub>2</sub> flow rate.

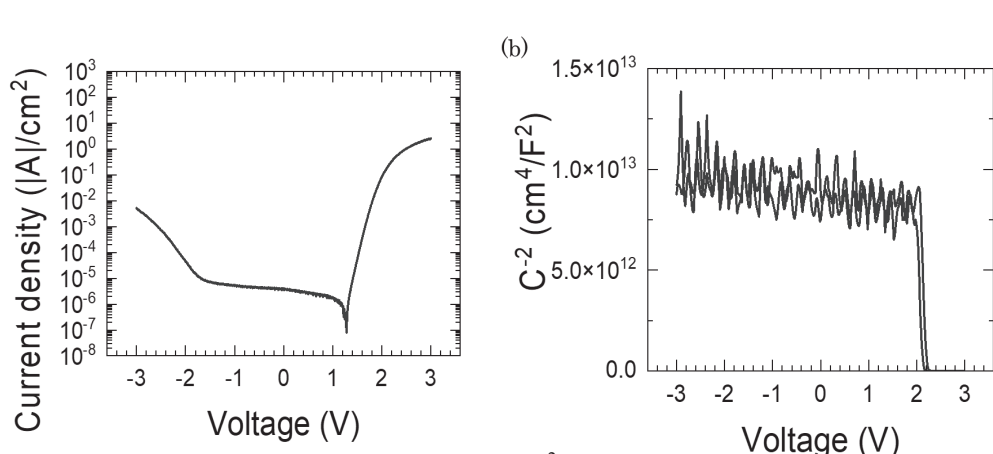


Fig. 4 (a)  $|J|$ - $V$  characteristic and (b)  $C^{-2}$ - $V$  characteristic of a-GaOx/Pt SBD using a-GaOx layer fabricated at 1 Pa with 2 % O<sub>2</sub> flow rate.

### 3. 参考文献

- [1] H. Hosono, Journal of Non-Crystalline Solids **352**, 851 (2006).
- [2] K. Ide, K. Nomura, H. Hosono, T. Kamiya, Physica Status Solidi A, **5** 1800372 (2019).
- [3] J. Kim, T. Sekiya, N. Miyokawa, N. Watanabe, K. Kimoto, K. Ide, Y. Toda, S. Ueda, N. Ohashi, H. Hiramatsu, H. Hosono, T. Kamiya, NPG Asia Materials **3**, e359 (2017).

4. 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.

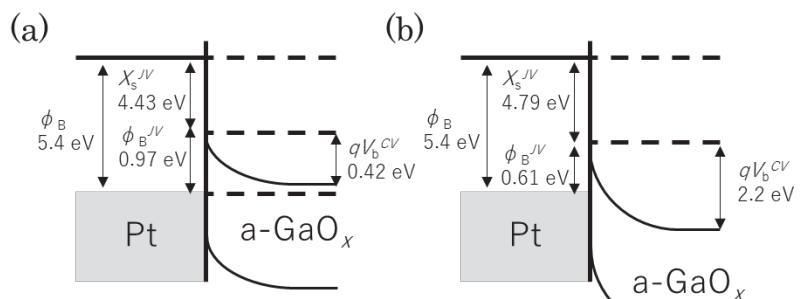


Fig. 5 a-GaOx/Pt Schottky barrier band alignment using a-GaOx layer (a) fabricated by PLD, and (b) fabricated by sputtering.

## 非晶質 $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ の光電子物性

東京工業大学 フロンティア材料研究所 ○平松 秀典、フ ゾンシュ、半沢 幸太、片瀬 貴義  
愛媛大学大学院 理工学研究科 光井 和輝、斎藤 全

Optoelectronic properties of non-crystalline  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$   
by ○Hidenori HIRAMATSU, Zhongxu HU, Kota HANZAWA, Takayoshi KATASE,  
Kazuki MITSUI, and Akira SAITOH

### 1. 研究目的

アモルファス IGZO (In, Ga, Zn, O からなる化合物) は、非晶質物質では珍しくキャリアドーピングが実現した数少ない例であり、室温において移動度約  $10 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ を示す n 型半導体である<sup>1</sup>。一方、酸化物ガラスでは、遷移金属を多量に含み、電子を伝導キャリアとする  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$  ガラス<sup>2</sup>や  $\text{CdO-GeO}_2$ <sup>3</sup> が報告されており、電子伝導メカニズムは、前者はホッピング伝導<sup>2</sup>、後者はバンド伝導である<sup>3</sup>。酸化物結晶とは異なり、電気伝導性酸化物ガラスでは、アモルファス構造に起因する局在準位が存在し、試料が高抵抗であるために、信頼できる直流電気伝導度および移動度の値は報告されていない<sup>2,4</sup>。本研究では、非晶質  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  をドーピングすることで、電子伝導の発現を期待した。

### 2. 研究成果

#### 2.1 試料作製と光電子物性測定

急冷凝固法によって、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  をドーピングした非晶質  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  (組成:  $x\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-(55-x)Bi}_2\text{O}_3\text{-45B}_2\text{O}_3$ ,  $x = 0\text{-}10 \text{ mol}\%$ ) を作製した<sup>5</sup>。試料の光透過率を分光光度計で測定し、光吸収係数の光子エネルギー依存性を得た。そして、光吸収スペクトルに対する  $\text{Tauc}$  プロットを実施し、光学バンドギャップを得た。ホール移動度、キャリア濃度、キャリアの極性を求めるために、ホール起電圧とゼーベック係数の温度依存性を、室温から  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  の範囲で測定した。

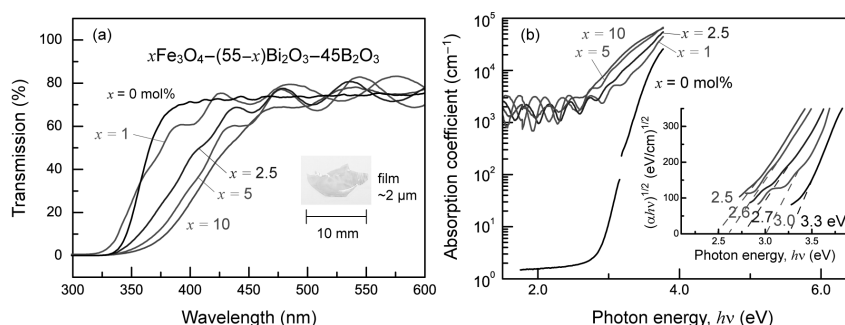


Fig. 1 Compositional dependence of (a) transmission and (b) absorption coefficient spectra of non-crystalline  $x\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-(55-x)Bi}_2\text{O}_3\text{-45B}_2\text{O}_3$  with  $x = 0, 1, 2.5, 5,$  and  $10 \text{ mol}\%$  for  $\sim 2 \mu\text{m}$ -thick films. The insets in (a) and (b) show a sample photo of the  $10 \text{ mol}\%$  sample and the  $\text{Tauc}$  plots, respectively.

#### 2.2 光学物性

Figure 1(a)に、 $x = 0\text{-}10 \text{ mol}\%$ における非晶質  $x\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-(55-x)Bi}_2\text{O}_3\text{-45B}_2\text{O}_3$  の光透過率の組成依存性を示す。Figure 1(b)には、吸収係数を示した。 $x = 0 \text{ mol}\%$ 試料の吸収係数スペクトルの  $\text{Tauc}$  プロットから、光学バンドギャップは  $3.3 \text{ eV}$  と判断した。可視領域における試料 ( $x = 1\text{-}10 \text{ mol}\%$ ) の光吸収係数は、試料中の  $\text{Fe}^{3+}$ 濃度の増加に伴って増加した。

#### 2.3 電子輸送特性

Figure 2(a)に、非晶質  $x\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-(55-x)Bi}_2\text{O}_3\text{-45B}_2\text{O}_3$  の直流電気伝導度を温度の逆数の関数として示した。 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ における伝導度は、 $x = 0, 5, 10 \text{ mol}\%$ 試料でそれぞれ、 $10^{-7}, 10^{-5}, 10^{-3} \text{ S/cm}$ であった。図中には、傾きから推定した活性化エネルギーの  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 濃度依存性を示している。活性化エネルギーは  $x = 5 \text{ mol}\%$ を超える試料で急激に  $1.30 \text{ eV}$  から  $0.25 \text{ eV}$  まで減少した。以降、最も高い伝導度を示した  $x = 10 \text{ mol}\%$ 試料について述べる。

$x = 10 \text{ mol}\%$ 試料の伝導度は、 $100\text{-}400 \text{ }^\circ\text{C}$ の範囲で時間依存性は観測されなかったことから、電子伝導であることが示唆された。電流-電圧特性は、上記の温度範囲ですべて線形であり、ショットキー障壁などのないオーミックな特性を確認した。

400 °Cにおける $x = 10$  mol%試料の伝導度は $4.4 \times 10^{-4}$  S/cmであった<sup>5</sup>。さらに、400 °Cにおけるホール移動度は $1.3 \times 10^{-1}$  cm<sup>2</sup>/(V·s)であり、キャリア濃度は $5.8 \times 10^{15}$  cm<sup>-3</sup>であった<sup>5</sup>。ホール係数とゼーベック係数の符号はともに負で、キャリアは電子であることが確認できた。400 °C未満では信頼性のあるホール起電圧は得られなかった。Figure 2 (b)に熱膨張曲線を示す。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、膨張曲線から外挿したスロープの切片温度を用いて決定した。

Figure 3 に、 $x = 10$  mol%試料のゼーベック係数 ( $S$ ) を温度の関数として示した。ゼーベック係数は負であり、255–388 °C の温度範囲で電子が主キャリアであることを確認した<sup>5</sup>。すなわち、キャリア濃度が温度の上昇とともに増加し、半導体的挙動を示している。非晶質物質に観察されることがある、ホール係数とゼーベック係数の間の符号反転は、 $x = 10$  mol%試料では観察されなかった。

Figure 4 に、電子伝導モデルを示した。ドーピングした Fe<sup>2+</sup>と Fe<sup>3+</sup>のホッピング混合によって電子が発生する電子伝導のメカニズムが有力と考えられる。Figure 2(a)で示した活性化エネルギー (0.25 eV) は、Fe<sup>2+</sup>および Fe<sup>3+</sup>から成る不純物準位間のエネルギーギャップに対応する。

以上より、非晶質  $x\text{Fe}_3\text{O}_4-(55-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-45\text{B}_2\text{O}_3$  の電子伝導メカニズムについて、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>)を高濃度でドーピングすることでキャリア電子が生成し、主としてホッピング伝導、あるいは Bi<sup>3+</sup>の 6s 軌道が一部寄与した伝導帯への熱励起により電子が非局在化されるモデルを提案した<sup>5</sup>。

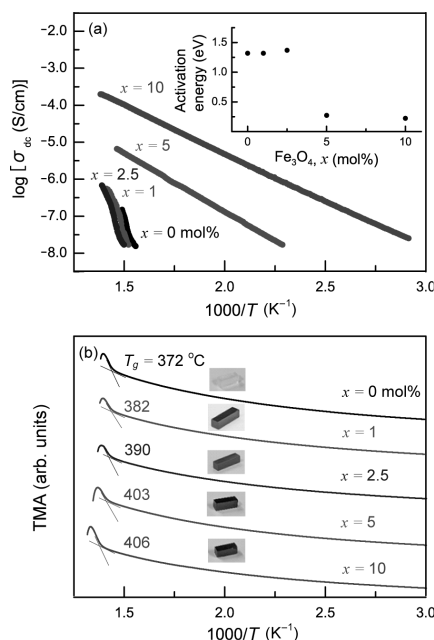


Fig. 2 (a) The dc conductivity of non-crystalline  $x\text{Fe}_3\text{O}_4-(55-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-45\text{B}_2\text{O}_3$  with  $x = 0, 1, 2.5, 5,$  and  $10$  mol%, plotted as a function of the reciprocal temperature. The inset is the dependence of activation energy on the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> concentration.

(b) Thermal expansion curves of non-crystalline  $x\text{Fe}_3\text{O}_4-(55-x)\text{Bi}_2\text{O}_3-45\text{B}_2\text{O}_3$  with  $x = 0, 1, 2.5, 5,$  and  $10$  mol% as a function of reciprocal temperature, with the accompanying  $T_g$  and macroscopic appearances of samples.

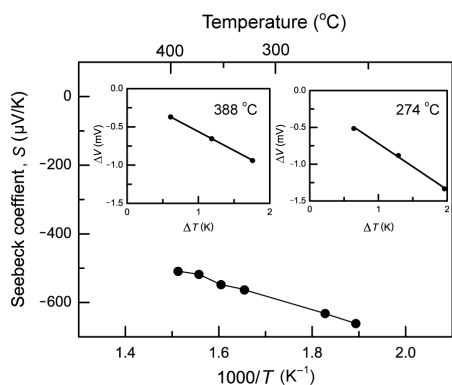


Fig. 3 Temperature dependence of Seebeck coefficients for non-crystalline  $10\text{Fe}_3\text{O}_4-45\text{Bi}_2\text{O}_3-45\text{B}_2\text{O}_3$ . The insets show the  $\Delta T-\Delta V$  plots at  $T = 274$  and  $388$  °C.

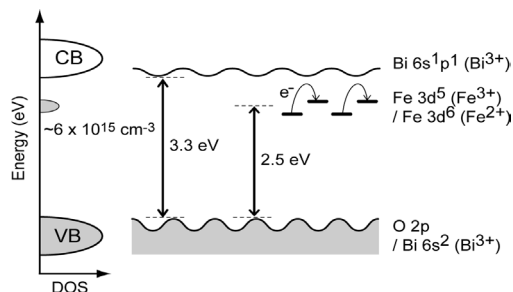


Fig. 4 Diagram of the density of states (DOS) versus electronic energy of non-crystalline  $10\text{Fe}_3\text{O}_4-45\text{Bi}_2\text{O}_3-45\text{B}_2\text{O}_3$  at  $400$  °C. The carrier density, optical bandgap ( $3.3$  eV), and apparent gap energy ( $2.5$  eV) ascribed to the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> substitution are indicated.

### 3. 参考文献

- (1) K. Nomura *et al.*, “Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors” *Nature*, **432**, 488 (2004).
- (2) E. P. Denton *et al.*, “Vanadate glasses” *Nature*, **173**, 1030 (1954).
- (3) S. Narushima, *et al.*, “Electronic transport and optical properties of proton-implanted amorphous  $2\text{CdO}\cdot\text{GeO}_2$  films” *J. Non-Cryst. Solids*, **274**, 313 (2000).
- (4) H. H. Qiu *et al.*, “DC conductivity of  $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  glasses” *Mater. Chem. Phys.*, **58**, 243 (1999).
- (5) K. Mitsui, Z. Hu, K. Hanzawa, T. Katase, H. Hiramatsu, and A. Saitoh, “Effect of iron substitution on electronic conductivity of bismuth sesquioxide glasses” *J. Appl. Phys.*, **134**, 0751011 (2023).

## 反応性スパッタ法を用いた重金属窒化物の薄膜成長

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

Thin-film growth of heavy-metal nitrides by reactive sputtering  
by ○Kota Hanzawa and Hidenori Hiramatsu

### 1. 研究目的

近年、第一原理計算によって、優れた半導体特性を発現すると予測されている新規窒化物が、数多く提案されている。しかしながら、それらの大多数は、いまだに実験的に合成されていない未知化合物のままである。この主な原因として、窒化物の多くが大気中で不安定であることや、 $N_2$  分子が持つ三重結合の解離エネルギーが非常に大きいため、窒素ガスが有効な窒化源として利用しにくいこと、などが挙げられる。そのため、3 元系や 4 元系といった多元系窒化物だけでなく、簡単な 2 元系窒化物ですら、物性が未解明なものも多い。我々の研究グループではこれまで、電子供与性 (=仕事関数) の異なる様々な元素と窒素源 (=窒化プロセス) の関係を網羅的に調べることで、次に示す窒化物合成に関する 3 つの特徴を見いだしてきた。1) 遷移金属に代表される大きな仕事関数を持つ元素の窒化では、金属と N が反応しづらく、例えば W 窒化物の場合は、WN と  $W_2N$  のように複数の価数状態が安定化した混相が生成しやすいこと、2) 周期表で Zn を境界にして合成の難易度が変わり、Zn 付近から右側に位置する元素を窒化する場合は、一般的には高活性とされる  $NH_3$  ガスでさえ有効な窒素源とならず、薄膜成長のようにさらに高活性・高効率な非平衡プロセスが試料合成に必要不可欠になること、3) Pb や Sn の二元系窒化物がこれまで報告されていないように、Zn 付近から右下に位置する重金属元素の窒化物合成は非常に難しいこと。

これらの先行研究から、W のように複数の価数を取り得る遷移金属の高純度・高品質な窒化物や Pb のような未報告の新規窒化物を合成するためには、薄膜成長プロセスを用いることが効果的であると考えられる。そこで本研究課題では、薄膜成長プロセスの中でも高活性な窒素プラズマを窒素源とする反応性スパッタ法を用いて、Pb と W に関連する窒化物薄膜を作製し、その結晶構造解析と光物性評価を行った。

### 2. 研究成果

はじめに、金属 Pb をターゲットとした dc マグネトロンスパッタ法で、2 元系窒化物薄膜の窒室製膜を試みた。Fig. 1 に 0.8 Pa の  $N_2$  ガス (分圧 100%) 雰囲気下において、Pb カソード電力 20 W で作製した試料の X 線回折 (XRD) パターンを示す。得られた回折ピーク位置は、PbO の高温相である  $\beta$ -PbO の 100 回折に近いが、わずかに低角側へシフトしていた。このピークシフトから求めた格子定数は、 $\beta$ -PbO の  $a$  軸長である 5.90 Å よりも長い 6.00 Å であった。 $N^{3-}$  (1.46 Å) のイオン半径が  $O^{2-}$  (1.38 Å) に比べて大きいこと、真空チャンバーの背圧が  $<1 \times 10^{-2}$  Pa であることから、チャンパー中の残留 O とプロセスガス中の N が共に Pb と反応し、 $PbO_xN_y$  の状態が安定化されたと考えられる。薄膜中に N が存在するかを確かめるために、この薄膜の昇温脱離ガス分析 (TDS) を行ったところ、温度上昇に伴う N (質量数 14) と  $N_2$  (質量数 28) の脱離が観測された (Fig. 2)。TDS 前後の XRD を比較すると (Fig. 1)、TDS 後には  $PbO_xN_y$  の

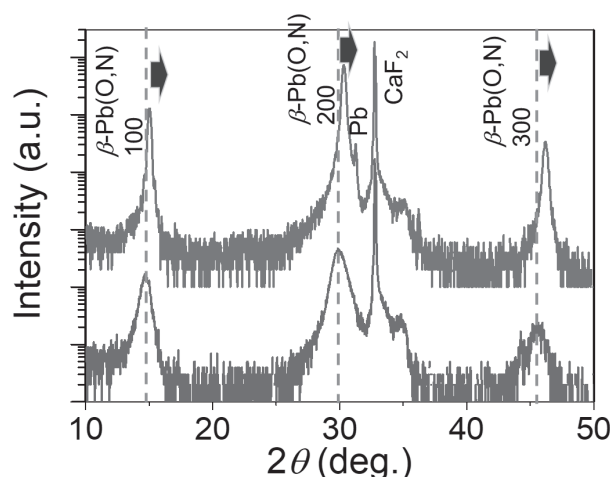


Fig.1 XRD patterns of the  $PbO_xN_y$  thin films on  $CaF_2$  single-crystal substrates before (blue, bottom) and after (red, top) TDS measurement.

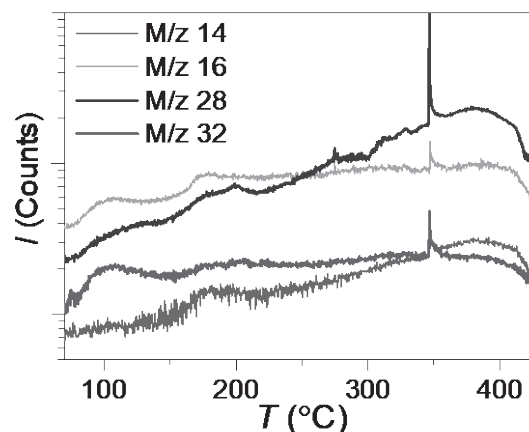


Fig.2 TDS spectra of the  $PbO_xN_y$  thin film.



ピークが高角側へシフトしていることが明らかになった。これは温度上昇により  $\text{PbO}_x\text{N}_y$  中の N が脱離して、 $\beta\text{-PbO}$  へと変化したことを示唆している。Fig. 3 には、得られた結晶相と、成長条件である Pb カソード電力 ( $P$ ) と  $\text{N}_2$  分圧 ( $P_{\text{N}_2}$ ) との関係を示した。この相図から、単相の  $\text{PbO}_x\text{N}_y$  が作製可能な成長条件の範囲は非常に狭く、より低温で遅い成長速度が高純度な Pb 窒化物を合成するためには必要であると考えられる。

次に、W を含む 3 元系窒化物であり、強誘電半導体として有望な新材料候補<sup>1</sup>として期待される  $\text{LaWN}_3$  の作製を試みた。Fig. 4a に示す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、サファイア単結晶基板の (0001) 面上に様々な基板温度と W カソード電力密度 (La カソード電力密度は一定) で試料を作製することで、 $\text{LaWN}_3$  相が得られる成長条件を探索した。その結果、1000 度以上の高い基板温度と  $5.5\text{--}7\text{ W/cm}^2$  の狭い W カソード電力密度条件下のみエピタキシャル薄膜が得られることを明らかにした。得られた  $\text{LaWN}_3$  エピタキシャル薄膜とサファイア基板のエピタキシャル関係を Fig. 4b に示した。面直方向は、サファイア (0001) 面上に  $\text{LaWN}_3$  の (0001) 面が配向して成長した。その一方で、面内方向ではサファイア (1120) 面と  $\text{LaWN}_3$  の (1120) 面は互いに 30 度回転しており、 $\text{LaWN}_3$  の (10 $\bar{1}$ 0) 面がサファイア (1120) 面に沿って成長することがわかった。これは  $\text{LaWN}_3$  の (1120) 面の格子面間隔 ( $5.671\text{ \AA}^2$ ) がサファイア (1120) 面のそれ ( $4.747\text{ \AA}$ ) と比べて非常に大きく、約 20% の格子ミスマッチとなるのに対し、 $\text{LaWN}_3$  の (1010) 面 ( $4.911\text{ \AA}$ ) がサファイア (1120) 面に沿って成長することで、約 3% の小さい格子ミスマッチが実現するためであると結論付けた。得られたエピタキシャル薄膜の光物性を評価するために、室温において分光エリプソメトリーを測定した。得られたスペクトル (Fig. 5) を Drude モデルと Tauc-Lorentz モデルを用いて解析することで、 $\text{LaWN}_3$  エピタキシャル薄膜のバンドギャップが  $1.83\text{ eV}$  であることを明らかにした。この値は計算値 ( $1.59\text{ eV}$ ) や多結晶試料の実験結果 ( $1.2\text{ eV}$ ) に比べて大きい。この値は、 $\text{LaWN}_3$  エピタキシャル薄膜が  $\sim 10^{22}\text{ cm}^{-3}$  に達する非常に高いキャリア濃度を有することから、バンドフィリング効果によって光学バンドギャップの増大が観測されたと考えられる<sup>4</sup>。

### 3. 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  $\text{LaWN}_3$ . *Phys. Rev. B* **95**, 014111 (2017).
- (2) K. R. Talley, C. L. Perkins, D. R. Diercks, G. L. Brennecke, and A. Zakutayev, Synthesis of  $\text{LaWN}_3$  nitride perovskite with polar symmetry. *Science* **374**, 1488–1491 (2021).
- (3) S. Matsuishi, D. Iwasaki, and H. Hosono, Synthesis of perovskite-type  $\text{LaWN}_3$  by high-pressure solid-state metathesis reaction. *J. Solid State Chem.* **315**, 123508 (2022).
- (4) K. Hanzawa and H. Hiramatsu, Heteroepitaxial Growth, Degenerate State, and Superconductivity of Perovskite-Type  $\text{LaWN}_3$  Thin Films. *ACS Appl. Electron. Mater.* **5**, 2793–2798 (2023).

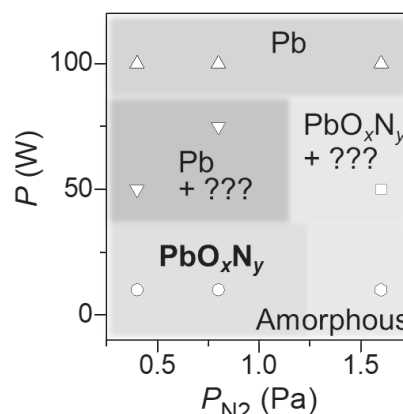


Fig.3 Relationship between obtained phases and growth conditions ( $P$  and  $P_{\text{N}_2}$ ).

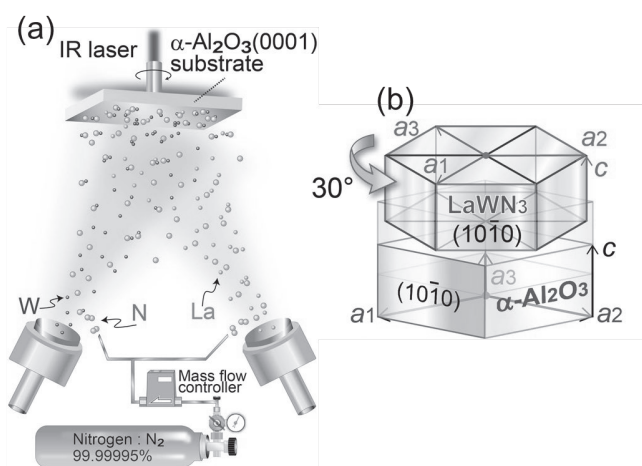


Fig.4 Schematic images of (a) the rf magnetron sputtering system and (b) the heteroepitaxial relation.

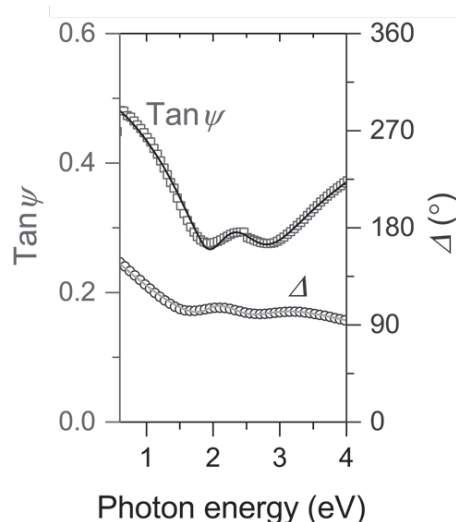


Fig.2 Spectroscopic ellipsometry spectra of the  $\text{LaWN}_3$  epitaxial thin film.

## 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、山森亘、岡崎尚太  
矢野力三、片山尚行  
川原田洋

Development of Quantum Materials and Innovative Device Structures  
towards Topological Quantum Computers

by ○Takao SASAGAWA, Wataru YAMAMORI, Shota OKAZAKI,  
Rikizo YANO, Naoyuki KATAYAMA, and Hiroshi KAWARADA

### 1. 研究目的

量子コンピュータの開発が進められているが、大規模かつ信頼性のある量子ビット操作の確立が課題となっている。特に、個々の量子ビットがノイズやエラーに弱く、巧妙なエラー訂正を必要とすることが、ボトルネックとなっている。この解決策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)の両方の性質を同時にもち、特殊な非可換量子統計性を示すマヨラナ準粒子を発生できることが理論予言されており、これを使う量子コンピュータでは原理的にエラーをゼロにできることが示されているためである。一方で、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は余り進んでいない。そこで本研究では、このような量子情報技術の最難関の課題に対して物質科学的なアプローチから挑戦し、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:

ファンデルワースル(vdW)積層構造をもち、バルクではトポロジカル(Weyl)半金属で、単原子層では2次元トポロジカル絶縁体(2DTI)になることで知られる  $WTe_2$  を、入手できる最高純度(99.9999%以上)の原料を用いて高品質な単結晶試料として開発した。へき開を繰り返して単結晶を単原子層化した  $WTe_2$  を用いて、転写・vdW積層法およびリソグラフィ技術を駆使して、図1(a)に概念図で示したようなデバイス構造を作製した。原子レベルで平坦な h-BN 絶縁体で 2DTI の単原子層  $WTe_2$  の上下面を保護し、 $WTe_2$  に Pd/NbTi 電極をエッジコンタクトさせた構造とした。適切な熱処理(熱拡散)によってできる  $PdTe_x$  超伝導体がトポロジカルジョセフソン接合することにより、トポロジカル量子ビットとしての機能の発現が期待されるデバイスとして設計した。実際に作製したデバイス構造の光学顕微鏡写真を図1(b)に示す。

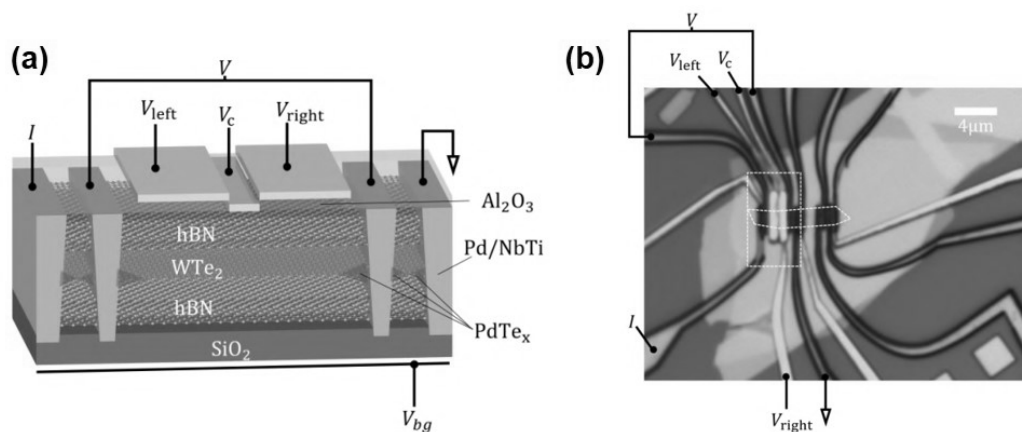


図 1. 2次元トポロジカル絶縁体の単原子層  $WTe_2$  と、超伝導電極  $PdTe_x$  との組合せで構成したトポロジカル量子ビットの構成要素となるトポロジカルジョセフソン接合デバイス。(a)概念図。(b)作製したデバイス写真。

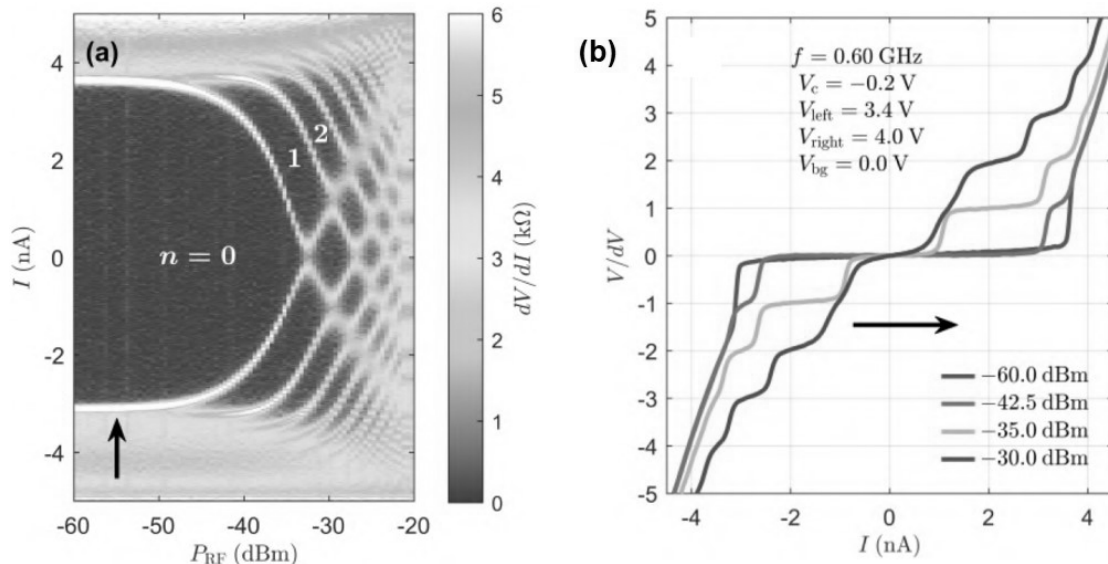


図2. 超伝導ジョセフソン接合デバイスのマイクロ波(シャピロ)応答。(a) 0.6 GHz のマイクロ波照射時の微分抵抗 ( $dI/dV$ ) のデバイス電流およびマイクロ波強度依存性。(b) 代表的なシャピロステップ応答曲線。

作製したデバイスでは、下部の  $\text{SiO}_2$  絶縁膜を介したバックゲートおよび、上部の  $\text{h-BN}$  絶縁原子層を介したトップゲート制御を行える構成にしてあり、これらの調整によってデバイスのジョセフソン接合特性の詳細な実験検証を行った。マイクロ波照射時の微分抵抗 ( $dI/dV$ ) の変化を、デバイス電流およびマイクロ波強度の依存性として測定したところ、デバイスが超伝導ジョセフソン接合として機能することの決定的な証拠となる、シャピロ応答の観測に成功した(図2)。図2(b)に代表的な応答曲線を示したように、超伝導電流が特定の電圧に量子化されるシャピロステップが明瞭に観測された。今後は、デバイス作製・制御技術を更に向上させて、ジョセフソン効果におけるマヨラナ準粒子の応答を検出し、トポロジカル量子ビットの実現に挑戦してゆく。

### 3. 発表論文

- (1) “Gate-tunable Giant Superconducting Nonreciprocal Transport in Few-layer  $\text{T}_d\text{-MoTe}_2$ ”  
T. Wakamura, T. Sasagawa *et al.*, *Phys. Rev. Research* (2024), in press.
- (2) “Gate-Defined Josephson Weak-Links in Monolayer  $\text{WTe}_2$ ”  
M.D. Randle, T. Sasagawa *et al.*, *Adv. Mater.* 2301683 (2023).
- (3) “Unconventional Short-Range Structural Fluctuations in Cuprate Superconductors”  
D. Pelc, T. Sasagawa *et al.*, *Scientific Reports* **12**, 20483 (2022).
- (4) “Giant Second Harmonic Transport under Time Reversal Symmetry in a Trigonal Superconductor”  
Y. Itahashi, T. Sasagawa *et al.*, *Nature Commun.* **13**, 1659 (2022).
- (5) “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).
- (6) “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).
- (7) “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).
- (8) “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).
- (9) “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).
- (10) “Zero-energy Vortex Bound State in the Superconducting Topological Surface State of  $\text{Fe}(\text{Se},\text{Te})$ ”  
T. Machida, T. Sasagawa *et al.*, *Nature Materials* **18**, 811 (2019).
- (11) “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〉

## ウイルス不活化メカニズム解明および ウイルス不活化機能性向上のための表面構造形成

大阪大学接合科学研究所 ○竹中啓輔、佐藤雄二、塚本雅裕  
大阪大学工学部 吉田環  
東京工業大学フロンティア材料研究所 松下伸広  
東北大学大学院歯科研究科 陳 鵬

Surface structure formation to improve virus inactivation functionality  
and elucidate the virus inactivation mechanism

by ○Keisuke Takenaka, Yuji Sato, Masahiro Tsukamoto,  
Tamaki Yoshida, Nobuhiro Matsushita, Peng Chen

### 1. 研究目的

世界的な流行となった新型コロナウイルス感染症は、経済や暮らしに大きなダメージを与えた。ウイルス感染症が発生した場合に、迅速かつ的確な対応を可能とし、社会・経済活動への影響を最小限に留めることに貢献する技術開発が求められている。純銅は抗菌・ウイルス不活化作用を有する材料であり新型コロナウイルスに対しても有効であることが分かっている。銅の表面ではウイルスは4時間ほどしか活性を維持できないことが分かっており、ステンレスなどと比較して1/20以下の時間である。不特定多数の人が触れるドアノブや手すりといった製品に純銅コーティングを施すことで感染症拡大防止の効果が期待できる。さらにコスト削減および長寿命化の観点からも膜厚が薄く密着強度の高いコーティング技術が求められている。

そこで我々の研究チームでは、青色半導体レーザーを用いたマルチビーム金属堆積法を用いて SUS304 基板上への純銅の皮膜形成に取り組んできた<sup>1-3</sup>。青色半導体レーザーは純銅に対する光吸収率が高いレーザーである。マルチビーム金属堆積法は粉末を中央から供給し、複数のレーザーを周囲から照射することで基材の熔融を最小限に留めた皮膜形成を実現できる照射方法である。これまでに皮膜形成に必要な粉末への入熱量に関しては報告してきたが、それらは1ビードの皮膜形成に関わる結果であった。そのため、広い面積への銅コーティングを実現するためには複数のビードで平滑な面となるようなレーザー照射条件を調査し、1ビードの皮膜との形成過程の違いを明らかにする必要がある。

本課題では、1ビード皮膜の形成ではステンレスと銅の異種材料接合となるが複数ビードでのコーティング皮膜の形成においてはビードの重なった部分が銅同士の同種材料接合となる点に着目した。ステンレスと銅では熱伝導率や融点、濡れ性といった諸特性が大きく異なる。そのため1ビードの皮膜を形成する際と同一の条件で形成したコーティング皮膜には空隙が発生し皮膜品質が低下するという課題があった。したがって広い面積に平滑なコーティング皮膜を形成するには異材接合領域と同材接合領域の比が重要な因子となる。そこで本研究では、ビードが重なる箇所の皮膜品質が低下するメカニズムを解明し高品質で平滑なコーティングを実現することを目的とし、ビード間距離(ハッチング距離)をパラメータに実験を行った。

### 2. 実験方法

実験装置の概略図を Fig.1 に示す。波長 450 nm、最大出力 200 W の青色半導体レーザーモジュール 2 台から射出したレーザー光を光ファイバーで伝送しレンズで加工点に重畳した(Fig. 1(a))。スポット径は半値全幅で 233  $\mu\text{m}$  とした(Fig.1(b))。純銅粉末は粉末供給機から Ar ガスで搬送し、加工ヘッド中央のノズルより加工点に供給した。ステージを x 軸方向にハッチング距離だけ移動させ、y 軸方向への皮膜形成を繰り返すことで 15 mm $\times$ 15 mm の範囲に銅コーティングを行った。ビード間距離(ハッチング距離)と皮膜品質(粗さ、空隙、希釈)の関係を明らかにするため、レーザーの出力は 160 W に、掃引速度を 50mm/s に固定してハッチング距離を 110  $\mu\text{m}$  から 310  $\mu\text{m}$  まで変化させた。使用した純銅粉末の平均粒径は 21  $\mu\text{m}$  であり、加工点からの粉末供給量を 50 mg/s に固定した。基材には 15 mm $\times$ 15 mm $\times$ 5 mm<sup>1</sup> の大きさの SUS304 平板を使用した。形成した皮膜はマイクロカッターで断面を切断し、樹脂埋め・研磨ののち光学顕微鏡による断面観察を行った。

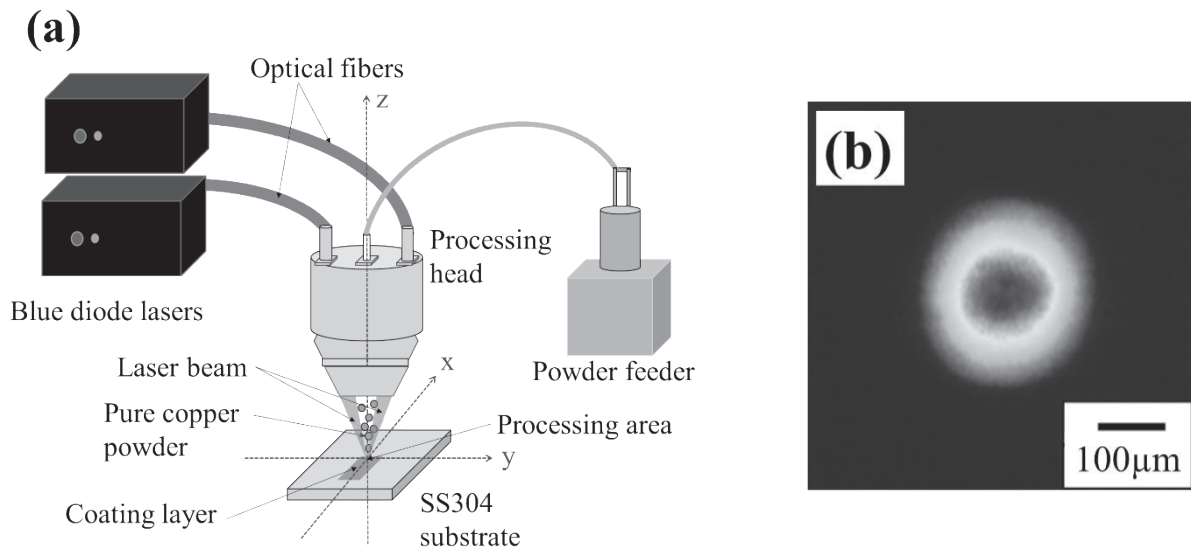


Figure 1. (a) Schematic diagram of copper coating with multi-beam B-LMD method, (b) beam profile of laser at the processing area

### 3. 実験結果

銅コーティング皮膜の断面観察写真を Fig. 2 に示す。ハッチング距離が(a)110  $\mu\text{m}$  のとき、希釈率は 6% と小さいものの皮膜内部に空隙が多く、表面粗さが Sa 40  $\mu\text{m}$  と凹凸のある表面であった。ハッチング距離が (b)150  $\mu\text{m}$  のときには希釈率は 11% であり空隙も少なく、表面粗さが Sa 10  $\mu\text{m}$  と平滑な高品質な皮膜が形成された。ハッチング距離が(c)310  $\mu\text{m}$  のときは空隙もなく表面は Sa 5  $\mu\text{m}$  と平滑であったものの希釈率は 68% と希釈の大きい皮膜となった。

本実験結果より、ハッチング距離が小さいと基材への入熱量が不足して空隙の発生と表面粗さが高くなり、ハッチング距離が大きいと基材への入熱過多となるために希釈が増加して皮膜品質の低下につながってしまうことがわかった。今回形成したコーティング皮膜上での抗菌・ウイルス不活化作用試験については現在東北大学にて実施中である。

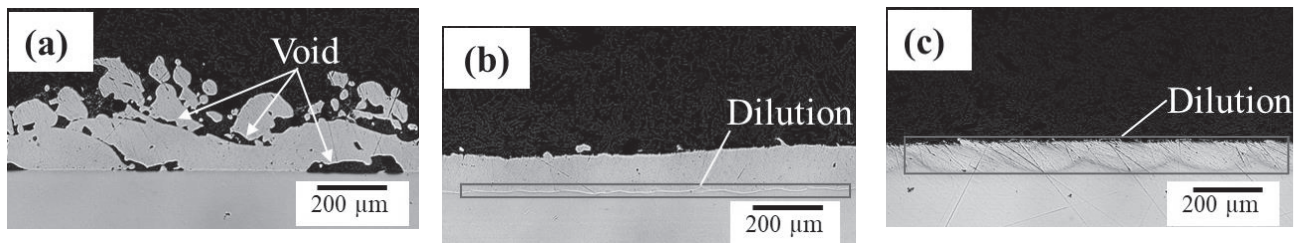


Figure 2. Cross-sectional image of copper layer on the SS304 substrate for the hatching distance of (a) 110  $\mu\text{m}$ , (b) 150  $\mu\text{m}$  and (c) 310  $\mu\text{m}$  with the output power of 160 W and scanning speed of 50 mm/s

### 4. 参考文献

- (1) Sato, Y., Tsukamoto, M., Shobu, T., Funada, Y., Yamashita, Y., Hara, T., ... & Abe, N. (2019). In situ X-ray observations of pure-copper layer formation with blue direct diode lasers. *Applied Surface Science*, 480, 861-867.
- (2) Hara, T., Sato, Y., Higashino, R., Funada, Y., Ohkubo, T., Morimoto, K., ... & Tsukamoto, M. (2020). Pure copper layer formation on pure copper substrate using multi-beam laser cladding system with blue diode lasers. *Applied Physics A*, 126, 1-6.
- (3) Asano, K., Tsukamoto, M., Funada, Y., Sakon, Y., Abe, N., Sato, Y., ... & Yoshida, M. (2018). Copper film formation on metal surfaces with 100 W blue direct diode laser system. *Journal of Laser Applications*, 30(3).

## 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  
東京工業大学 フロンティア材料研究所

竹野 智喜、坂本 諒太郎、中西 和樹、○長谷川 丈二  
山本 隆文

Synthesis of porous ceramic particles via phase separation strategy  
by Tomoki TAKENO, Ryotaro SAKAMOTO, Kazuki NAKANISHI, ○George HASEGAWA, 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、熱分解を伴う結晶相転移における相分離を利用することで、セラミックス粒子の多孔質化が可能であることが報告された (Fig. 1)。具体的には、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、多孔質マイエナイト( $\text{C12A7}$ )マイクロキューブ粒子が得られることが示された<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  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  ペロブスカイト多面体粒子を作製することも可能である<sup>2</sup>。

酸素の吸蔵放出能を有する  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  は、一酸化炭素 (CO) や窒素酸化物 ( $\text{NO}_x$ )、その他の有害有機物の酸化触媒として有用であることが知られている。多孔質  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  ペロブスカイト多面体粒子の CO 酸化触媒能を調査した結果、固相法により作製した  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  を粉砕することにより得られた  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$  粉末と比較して、優れた CO 酸化触媒能を有することが確認されている<sup>3</sup>。

本研究課題では、Fe の一部を異なる元素で置換した多孔質ペロブスカイト多面体粒子を作製することにより、酸素吸蔵放出挙動を変化させ、触媒能を向上させることを目指した。具体的には、ペロブスカイト前駆体となるハイドロガーネット多面体粒子の水熱合成において、出発組成に複数の元素を加えることで、様々な元素が固溶した  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$  多面体粒子の合成を行った。その後、熱処理および副相として生じる  $\text{SrCO}_3$  の選択抽出を行うことで、多孔質ペロブスカイト粒子を作製した。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様々な元素の置換量と粒子形態の制御を試みた。

### 2. 研究成果

#### 2. 1 ハイドロガーネット前駆体の水熱合成

Fe, Al, Cr, Ga 源として各塩化物六水和物を用いた。様々な比率で Fe と置換する元素 ( $M = \text{Al}, \text{Cr}, \text{Ga}$ ) を含む塩を蒸留水に溶解させ、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  $\text{Sr}/(M, \text{Fe}) = 2$  のモル比で加え、混合して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 時間乾燥させてハイドロガーネット前駆体粉末を得た。

X 線回折測定の結果、10 mol% の Fe を Al, Cr, Ga に置換して作製した試料において、ハイドロガーネットの結晶相のみが確認された。これらの試料の走査型電子顕微鏡-元素マッピング分析 (SEM-EDX) 結果を Fig. 2 に示す。各試料において、同様の水熱反応により得られる  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2(\text{OH})_{12}$  ハイドロガーネット<sup>2</sup> と類似の菱面十二面体形状をした多面体粒子が得られたことが分かる。また、粒径はおおよそ 5  $\mu\text{m}$  であることが確認できる。加えて、EDX マッピング分析の結果から、それぞれの粒子に Al, Cr, もしくは Ga が含まれていることが確認

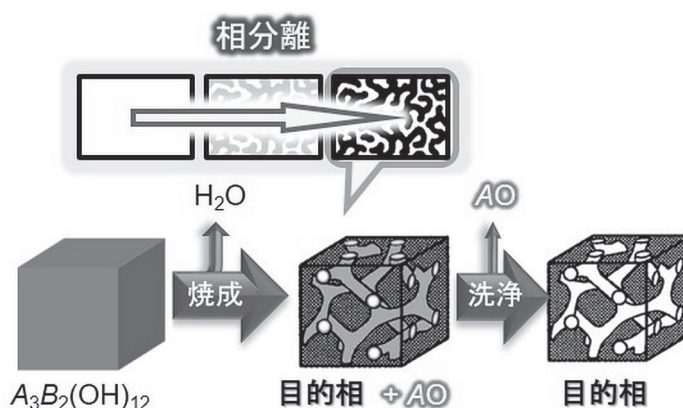


Fig. 1 ハイドロガーネット  $A_3B_2(\text{OH})_{12}$  を前駆体とし、熱分解誘起相分離を利用した多孔質セラミックス多面体粒子の作製。



できることから、全ての系において元素置換が成功し、固溶体を得ることができたと言える。マイクロ波プラズマ原子発光分析 (MP-AES) により置換量を見積もったところ、概ね出発組成と一致していることが分かった。

## 2. 2 多孔質ペロブスカイト多面体への変換

各ハイドロガー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、置換を行っていない場合と同様に<sup>2</sup>、ペロブスカイトと SrCO<sub>3</sub> 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、希酢酸・硝酸/アセトン溶液による洗浄を行い、副相の選択除去を試みたところ、全ての焼成試料について SrCO<sub>3</sub> のみを選択的に除去できたことが分かった。また、窒素吸着測定の結果、選択除去操作により、各試料において 40 nm 前後のメソ孔が生成することで比表面積が 10 倍程度に増加し、40–50 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> 程度となることを確認した。以上から、Al, Cr, Ga をそれぞれ置換した多孔質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。

## 2. 3 元素置換した多孔質ペロブスカイト多面体粒子の酸素発生挙動

多孔質 SrFeO<sub>3-δ</sub> 多面体粒子および3種類の置換ペロブスカイト多面体粒子について、熱重量-ガス発生 (TG-EGA) 分析により窒素気流中の酸素発生挙動を調べた結果を Fig. 3 に示す。置換を行っていないペロブスカイト多面体粒子が最も低温で酸素を放出しはじめ、異元素置換を行うと酸素の放出開始温度が高くなる。既報において、SrFeO<sub>3-δ</sub> ペロブスカイトの Fe を Al に置換することで、ペロブスカイト相が安定化し、酸素放出とそれに伴うブラウンミレライト相への結晶相転移が起こる温度が高くなることが報告されており<sup>4</sup>、Fig. 3 の傾向と一致する。また、Al 置換および Cr 置換試料の酸素放出開始温度は同程度である一方、Ga 置換試料は最も高温 (約 380 °C) で酸素の放出が始まる。MP-AES による元素分析の結果、SrCO<sub>3</sub> の選択的除去後の試料中における導入された元素割合は、Al/Fe = 0.086、Cr/Fe = 0.053、Ga/Fe = 0.145 となり、選択除去後の試料においては、Ga の置換量が最も高いことが分かった。したがって、Ga 置換試料が最も安定となる理由として、Ga 置換による効果のほか、置換量の効果がある可能性が示唆された。

## 参考文献

- (1) G. Hasegawa *et al.*, Topotactic synthesis of mesoporous 12CaO·7Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mesocrystalline microcubes toward catalytic ammonia synthesis, *Chem. Mater.*, **30**, 4498 (2018).
- (2) G. Hasegawa *et al.*, Hydrogarnet-Derived Porous Polyhedral Particles of SrFeO<sub>3-δ</sub> Perovskite, *Chem. Mater.*, **35**, 6423 (2023).
- (3) K. Tamai *et al.*, Low-temperature NO oxidation using lattice oxygen in Fe-site substituted SrFeO<sub>3-δ</sub>, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 24181 (2020).
- (4) V. V. Kharton *et al.*, Processing, stability and oxygen permeability of Sr(Fe,Al)O<sub>3</sub>-based ceramic membranes, *J. Membr. Sci.*, **252**, 215 (2005).

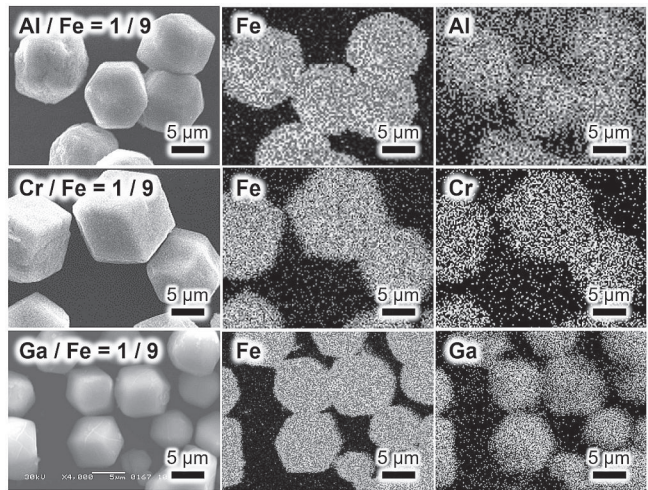


Fig. 2 出発組成で 10 mol% の Fe を置換して作製したハイドロガーネット多面体粒子の SEM-EDX マッピング結果: (上段) Al; (中段) Cr; (下段) Ga. MP-AES により評価した元素比は、Al/Fe = 12/88、Cr/Fe = 12/88、Ga/Fe = 15/85.

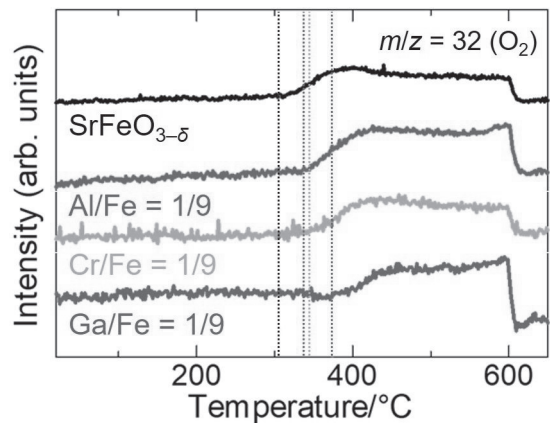


Fig. 3 窒素気流中における未置換および置換ペロブスカイトの多孔質多面体粒子の TG-EGA 曲線 ( $m/z = 32$ ) .

## 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、上田 拓海  
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, Takumi UEDA,  
Toshio KAMIYA and Keisuke IDE

### 1. 研究目的

フラットパネルディスプレイの大型化・高性能化・多機能化により、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新たなデバイスの開発が求められている。本研究では、新規デバイスの高機能化に向けた機能性酸化物薄膜形成における低温・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、マグネトロン放電に誘導結合プラズマを重畳することにより、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が可能な、プラズマ支援反応性スパッタリング製膜技術を開発し、これまでに低温で高品質な 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) 薄膜を用いた薄膜トランジスタの形成を試み、その特性評価を行った。

### 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、H<sub>2</sub> 流量を変化させた条件にて a-GaO 薄膜形成を行った。また、その薄膜をチャネル層として用いた薄膜トランジスタ(thin film transistor : TFT)を作製し、電気的特性の評価を行った。この結果、H<sub>2</sub> 流量を変化させると電気抵抗率を絶縁体から半導体に大きく変化させる

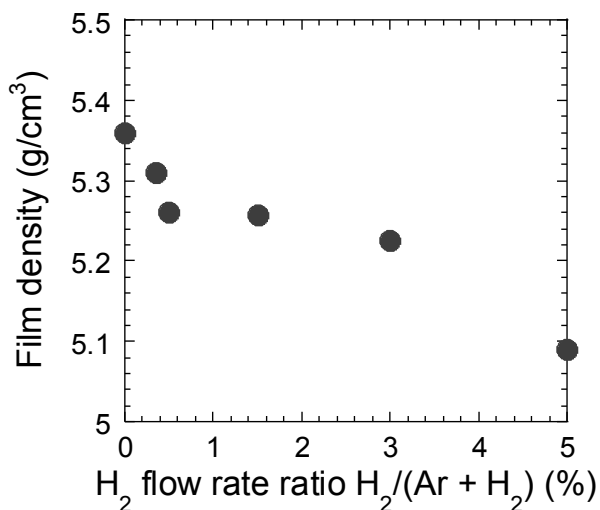


Fig. 1. Variation of the film density of a-Ga<sub>2</sub>O thin films as a function of H<sub>2</sub> flow rate ratio.

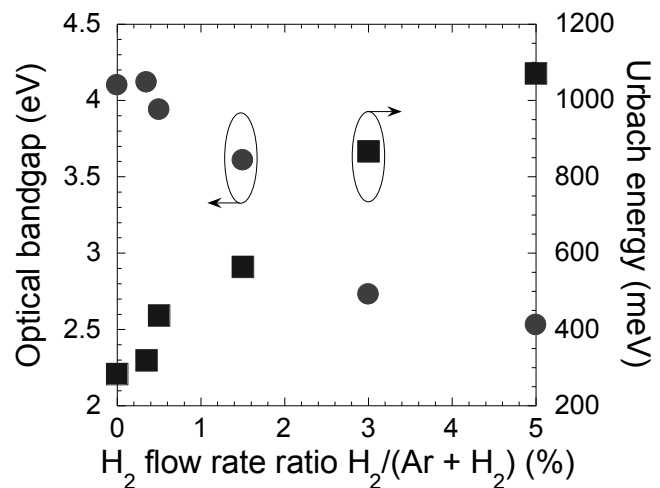


Fig. 2. Optical bandgap energy and Urbach energy of a-Ga<sub>2</sub>O thin films as a function of H<sub>2</sub> flow rate ratio.

ことができることを明らかにした。

そこで、これらの要因を調べるために、酸化物半導体の薄膜中の欠陥密度と関連がある、膜密度の  $H_2$  流量比依存性を調べた。Fig.1 に結果を示す。 $H_2$  流量比を変化させて製膜した a-GaO 薄膜の膜密度は、 $H_2$  流量比が 0%から 0.5%増加すると  $5.36 \text{ g/cm}^3$  から  $5.26 \text{ g/cm}^3$  に急激に減少したのち、 $H_2$  流量比増加に伴って緩やかに減少し 5%で  $5.09 \text{ g/cm}^3$  となった。パルスレーザー堆積法(PLD)で作製した a-GaO 薄膜では、膜密度が  $5.2 \text{ g/cm}^3$  以上の場合にのみ電気伝導度が得られ、膜密度の増加とともに電気伝導度は指数関数的に増加する<sup>1)</sup>。本研究では、膜密度が  $5.25 \text{ g/cm}^3$  と高い a-GaO 薄膜が、抵抗率  $< 10^5 \Omega\text{cm}$  程度で半導体特性を持つことから、先行研究とほぼ一致する結果が得られた。

つぎに、紫外可視分光法の結果を用いて推定した、a-GaO 薄膜の光学的バンドギャップエネルギー:  $E_g$  とアーバックエネルギー:  $E_u$  の  $H_2$  流量比依存性の結果を Fig.2 に示す。 $H_2$  流量比の増加に伴い、 $E_g$  は 0.5%までは  $4.10 - 3.94\text{eV}$  でほぼ一定であったが、5.0%では  $2.53\text{eV}$  と大幅に減少した。一方、 $E_u$  は 0.35%の  $319\text{meV}$  から  $H_2$  流量の増加とともに  $1071\text{meV}$  まで単調に増加した。 $E_u$  は伝導帯 (CB) と価電子帯 (VB) のテール状態の組み合わせである。これは、サブギャップの乱れと欠陥分布の程度を表し、アモルファス乱れや欠陥不純物などに起因すると考えられる。このことは、高  $H_2$  流量比領域における小さな  $E_g$  値は、サブギャップの乱れを反映しているが、基本的なバンドギャップには対応していないことを示している。a-GaO 薄膜の構造の乱れは、 $H_2$  流量比の増加とともに増加する傾向がある。さらに、この場合、製膜過程で a-GaO 薄膜に発生するサブギャップの乱れは、酸素欠損、水素欠陥不純物、アモルファスの乱れの組み合わせによるものであると考えられる。

#### 参考文献

- <sup>1)</sup> J. Kim, T. Sekiya, N. Miyokawa, N. Watanabe, K. Kimoto, K. Ide, Y. Toda, S. Ueda, N. Ohashi, H. Hiramatsu, H. Hosono, and T. Kamiya, NPG Asia Mater. **9**, e359 (2017).

### 3. 発表論文等

#### 原著論文

- Kosuke Takenaka, Masashi Endo, Hiroyuki Hirayama, Susumu Toko, Giichiro Uchida, Akinori Ebe, Yuichi Setsuhara, **Analysis of residual oxygen during a-IGZO thin film formation by plasma-assisted reactive sputtering using a stable isotope**, Vacuum **215** (2023) 112227.
- Kosuke Takenaka, Hiroyuki Hirayama, Masashi Endo, Susumu Toko, Giichiro Uchida, Akinori Ebe, Yuichi Setsuhara, **Analysis of oxygen-based species introduced during plasma assisted reactive processing of a-IGZO films**, Japanese Journal of Applied Physics **62** (2023) SL1018.
- Kosuke Takenaka, Shota Nunomura, Yuji Hayashi, Hibiki Komatsu, Susumu Toko, Hitoshi Tampo and Yuichi Setsuhara, **Stability and gap states of a-IGZO TFTs fabricated with plasma-assisted reactive process: Impact of sputtering configuration and post-deposition annealing**, Thin Solid Films **790** (2024) 140203.

#### 国際会議等発表

- Kosuke Takenaka, Hibiki Komatsu, Susumu Toko, Akinori Ebe, Yuichi Setsuhara, **Formation of Ga-based amorphous oxide thin film transistors using plasma-assisted reactive processes**, 25<sup>th</sup> International Symposium on Plasma Chemistry(ISPC25), May 21 – 26, 2023, Kyoto, Japan.
- Yuichi Setsuhara, Kosuke Takenaka, Akinori Ebe, **Reactivity-Control Plasma Processes for Low-Temperature Formation of High-Quality Oxide Thin-Film Transistors**, International Conference on Processing & Manufacturing of Advanced Materials (Thermec2023), July 03 – 07, 2023, Vienna, Austria.
- Kosuke Takenaka, Susumu Toko, Yuichi Setsuhara, Keisuke Ide and Toshio Kamiya, **Development of Plasma Processing Technology for Low-temperature Formation of High Quality Functional Thin Films**, The 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI<sup>2</sup>MA-3), 20 October. 2023, International Conference Center, Waseda University, Tokyo, Japan.

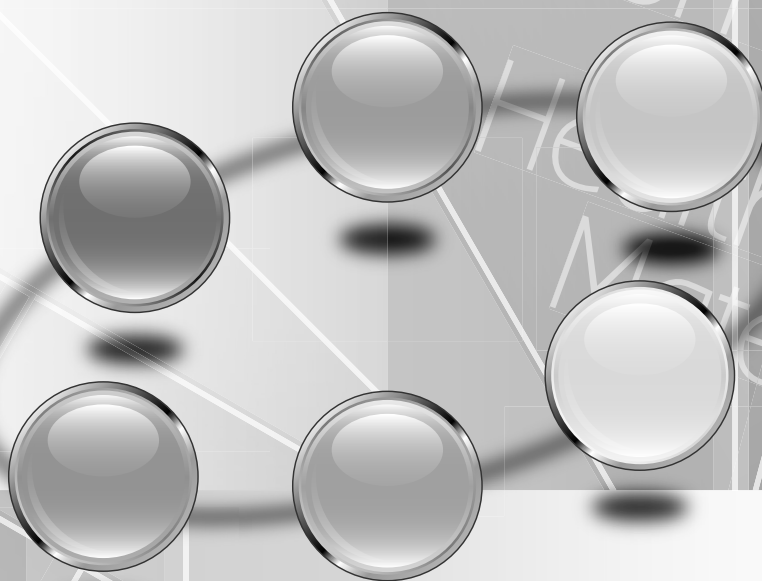


# NEWS LETTER

2023.11  
Vol.3 No.1

## 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)

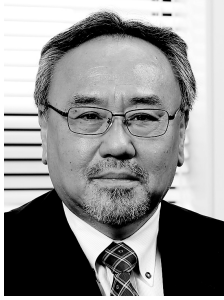


### Publication contents

幹事大学所長あいさつ	1
プロジェクトの成果	2
出島コンソーシアム	5
国際会議 (DEJI <sup>2</sup> MA-3)	5
令和5年度行事リスト	5
受賞など	6
令和5年度プロジェクト研究課題	7

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

# 幹事大学所長あいさつ



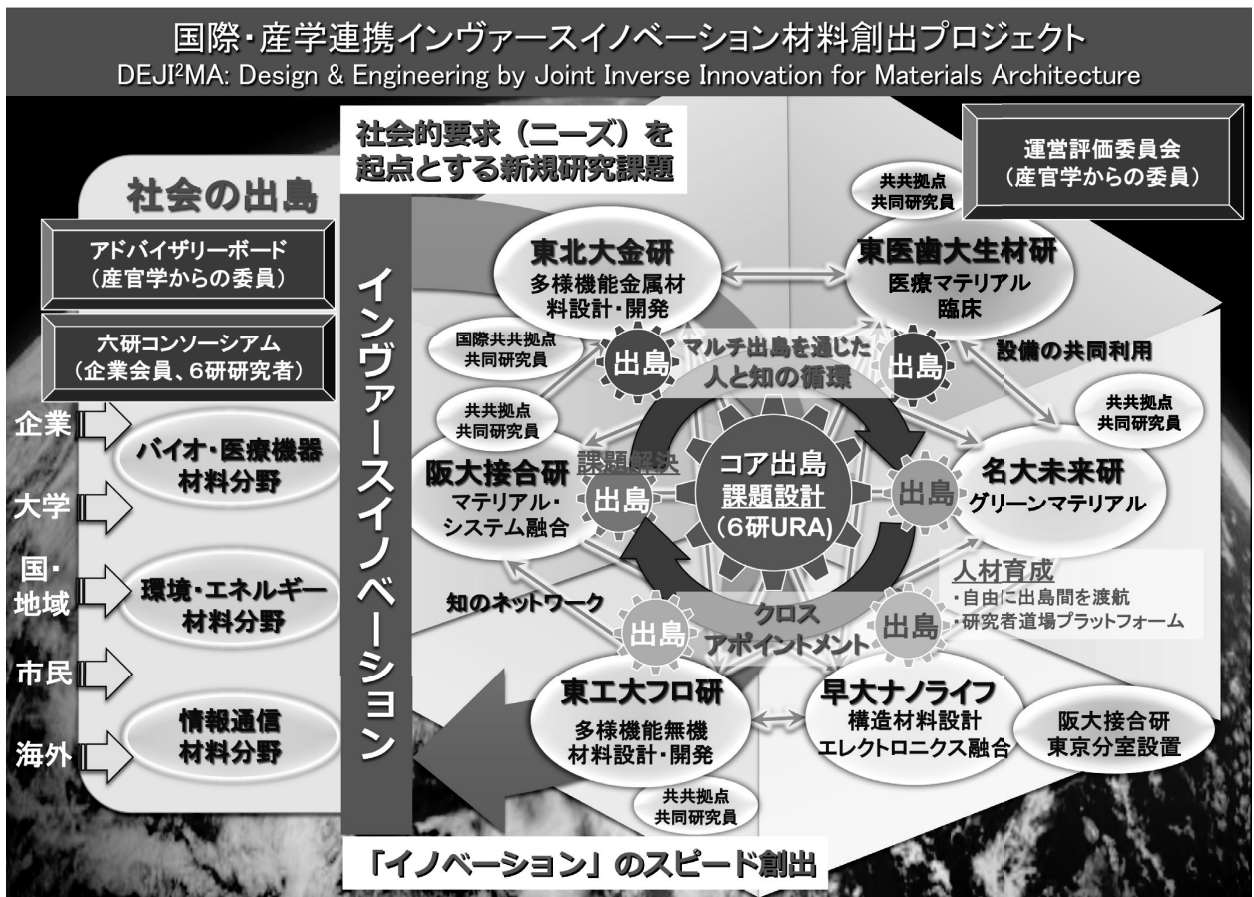
東海国立大学機構  
名古屋大学  
未来材料・システム研究所  
所長 成瀬 一郎

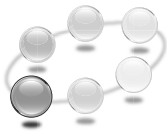
2021年度4月より開始されました6大学研究機関連携「国際・産学インヴァースイノベーション材料創出プロジェクト-DEJI<sup>2</sup>MA: Design and Engineering by Joint Inverse Innovation for Material Architecture-」の幹事校を、大阪大学、早稲田大学に引き続いて仰せつかることに相成りました。

本プロジェクトの構成研究機関は、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、東京医科歯科大学生体材料工学研究所、大阪大学接合科学研究所、早稲田大学ナノ・ライフ創新研究機構ならびに東海国立大学機構名古屋大学未来材料・システム研究所の6大学6研究機関であります。また、本プロジェクトは、将来の持続発展可能な社会の創成、高度情報化社会の構築、さらにはカーボンニュートラルな社会を目指すために必要となる新奇な材料の開発を目指すために、「環境・エネルギー材料」、「バイオ・医療機器材料」ならびに「情報通信材料」の3分野で、共同研究を進めております。共同研究を遂行するに当たっては、課題設定と組織間連携を加速するために、コア出島とマルチ出島という新組織を立ち上げて、社会のニーズからバックキャストし新奇材料の開発を行うという「インヴァースイノベーション」を導入しております。本プロジェクトの開始から現在に至るまで、リーダーシップを発揮して頂いております主幹事校の大阪大学接合科学研究所におかれましては、これまでの御尽力に対しまして、心から感謝を申し上げます。

2023年度は、出島コンソーシアムがキックオフし、コア出島とマルチ出島による大学間連携をより一層進化させて、新奇材料の開発をさらに加速する段階であると認識しております。名古屋大学未来材料・システム研究所は「環境・エネルギー材料」分野の担当をしており、当研究所のミッションでもある「省エネルギーに資する材料・デバイス」に実現に向け、6大学6研究機関と共同で研究開発を推進しております。また、本年度の公開討論会は、2024年3月9日に名古屋大学で開催する予定であり、皆様をお迎えし、DEJI<sup>2</sup>MAの成果をご紹介できることを楽しみにしております。

是非、皆様の御理解、御協力ならびに変わらぬ御支援を今後とも賜れば幸甚に存じます。





環境・エネルギー材料分野

大阪大学 接合科学研究所

## 水蒸気加熱による迷路状多孔質粒子の創製

内部に無数の細孔が存在するセラミックス多孔体は、細孔径、形状、分布、量を制御することで、セラミックス自身の高い熱的安定性や物理化学的耐久性とも相まって、触媒および触媒担体、断熱材料、電極材料、人工生体材料など幅広い用途で利用されています。セラミックス粒子を多孔質化する手法として、炭酸塩や硝酸塩などの無機塩の熱分解法があります。気体成分が抜けることで多孔質な酸化物粒子を得ることができますが、その細孔径は50nm以下に限定されていました。より大きな細孔径を持つ粒子が作製できれば、微粒子捕集による複合化や電極材料の高性能化が期待されます。本研究では球状の炭酸マンガン( $\text{MnCO}_3$ )粉体の熱分解を水蒸気中で行うことで、50nm以上のマクロ孔と呼ばれる大きな細孔径を有する酸化マンガン( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ )球を得ることに成功しました。多孔質 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 球内部はネットワーク状に接合した粒子壁により、迷路状の細孔構造が自発的に形成されます。この特異的な細孔構造に起因して、粒子一粒を圧縮した際には変形可能であることを確認しました。また、多孔質 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 球のマクロ開気孔と迷路状の細孔構造から溶液中に分散したカーボンナノ粒子が容易に捕集でき、作製した $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$ 複合粒子がリチウムイオン電池(LIB)の高容量負極材料として利用できます。この多孔質粒子を利用した資源回収にも取り組んでおり、水蒸気加熱による粒子の微構造制御と応用の両面から、新材料創出と実用化を推進しています。

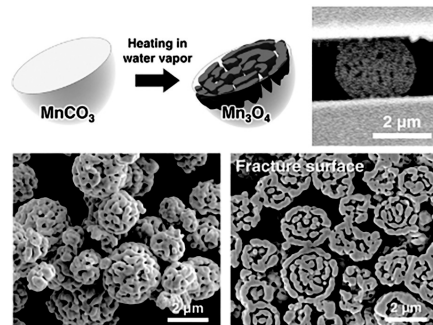


図1 水蒸気加熱による多孔質 $\text{Mn}_3\text{O}_4$ 球の作製

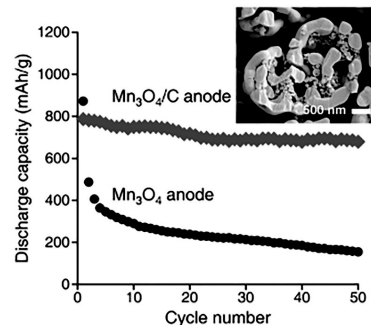
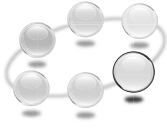


図2 LIB用 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{C}$ 複合負極によるサイクル性能向上



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

## 欠陥制御によるペロブスカイト太陽電池の耐久性向上へ

ペロブスカイト太陽電池は、低コストでフレキシブルな次世代の太陽電池として期待されており、世界中で活発な研究が進められています。ペロブスカイト構造を持つ $\text{FAPbI}_3$ (FAはホルムアミジニウム)はペロブスカイト太陽電池の主要な材料として知られていますが、構造の安定化に $150^\circ\text{C}$ 以上の高温が必要であり、室温では徐々に発電効率の悪い別の相に変化してしまうため、耐久性の向上が課題とされていました。山本隆文准教授らの研究グループは、最近ペロブスカイト $\text{FAPbI}_3$ のヨウ化物イオン( $\text{I}^-$ )の一部をチオシアン酸イオン( $\text{SCN}^-$ )で置き換えた、新しい有機-無機ハイブリッド化合物の合成に成功しました(図1; Ohmi et al, J. Am. Chem. Soc. 145, 19759 (2023))。結晶構造解析の結果、本化合物ではペロブスカイト構造の基本骨格は維持しているものの、チオシアン酸イオンがペロブスカイト構造に柱状欠陥を作り、その欠陥が周期的に整列していることが明らかとなりました。さらに、 $\text{FAPbI}_3$ では通常ペロブスカイト構造を安定化するのに $150^\circ\text{C}$ 以上の高温を要しますが、今回合成に成功した新規化合物と共存することで、 $50^\circ\text{C}$ 以下でもペロブスカイト $\text{FAPbI}_3$ を安定化できることが分かりました。この安定化効果は、得られた物質がペロブスカイト構造を成長させる足場として働くことに由来すると考えられます(図1)。今後ペロブスカイト太陽電池の耐久性向上のためのプロセス開発へ本知見が活かされることが期待されます。

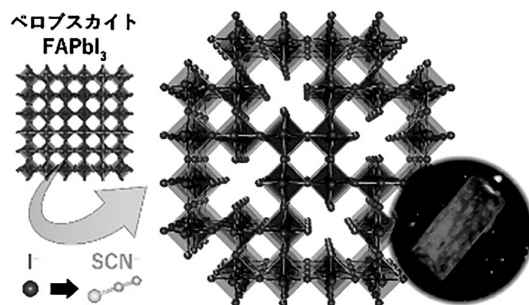


図1 チオシアン酸イオン導入により得られる新しい有機-無機ハイブリッドペロブスカイト化合物

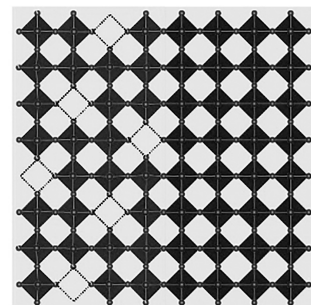
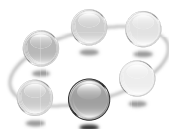


図2 新規構造(左)が欠陥のない $\text{FAPbI}_3$ (右)と接合する様子



バイオ・医療機器材料分野

東北大学金属材料研究所

## MRIアーティファクトフリーとX線視認性を両立した新しい医療用形状記憶合金の創製

医学の長い歴史の中で、金属は医療用材料や医療機器など様々な形で、臨床への応用がなされてきた。近年、医療用金属材料の中でも、形状記憶効果と超弾性特性という独自の機能を併せ持つ形状記憶合金が注目されるようになり、その優れた特性から心血管や脳血管のインターベンション治療の際、ステント、カテーテルのガイドワイヤー、動脈瘤塞栓コイル等として広く使用されている。しかしながら、現在、唯一の医療用形状記憶合金として実用化されているNiTi合金は、生体安全性への懸念、MRI撮影やX線CT撮影時の金属アーティファクト、さらに、血管X線撮影では低い視認性など、様々な臨床的問題が指摘されている。金高弘恭教授らの研究グループでは、最新の材料学技術に基づく合金設計および組成制御によりMRIアーティファクトフリーとX線視認性を両立させた新しい医療用形状記憶合金の創製に取り組み、プロトタイプ完成に成功した。具体的には、人体と同じ体積磁化率を有しかつ重元素で構成される形状記憶合金としてAuCuAl合金を作製し、MRI撮影やX線CT撮影時の金属アーティファクト、血管X線撮影での視認性、および、材料特性評価結果を材料作製段階までフィードバックしながらMRIアーティファクトフリーとX線視認性を両立させた形状記憶合金の開発を行った。今後は、医療への応用に向け、生体内での使用を前提とした生体適合性についても評価を行っていく予定である。

試験組成	体積磁化率 予測値
65Au-20Cu-15Al	-22.4
60Au-25Cu-15Al	-21.3
55Au-30Cu-15Al	-20.1
50Au-25Cu-25Al	-15.9
45Au-30Cu-25Al	-14.7
40Au-35Cu-25Al	-13.4
35Au-40Cu-25Al	-12.0
30Au-45Cu-25Al	-10.6
50Au-28Cu-22Al	-16.8
55Au-27Cu-18Al	-19.2
40.75Au-31.25Cu-28Al	-12.7

図1 各組成の体積磁化率(理論計算値)

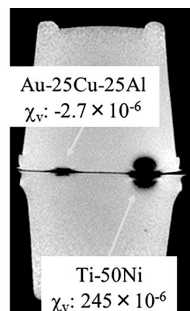
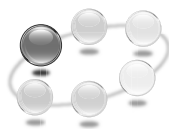


図2 MRI撮影時の金属アーティファクト(開発合金とNiTi合金との比較)



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

## 脱細胞化組織の硬-軟境界組織への応用可能性

我が国は超高齢社会に入り、健康寿命の延伸によるQOLの向上が課題となっています。健康寿命は運動器系疾患との関わりが強く、要介護、要支援状態になる原因の約20%が運動器の障害と報告されています。このことから、運動器用材料の開発は重要と言えます。運動器のうち、靭帯、腱などの組織は、硬組織と軟組織の境界領域があり、この境界領域では両組織がシームレスに移行する複雑な組織構造を有しています。現在、このような境界組織を模倣した材料はなく、本研究グループでは、硬-軟境界組織を模倣した材料開発に取り組んでいます。具体的には、生体軟組織から細胞のみを除去した脱細胞化軟組織を用い、それを部分的に硬組織化することにより、様々な硬-軟境界組織への応用が可能ではないかと考えています(図1)。これまで、軟組織として脱細胞化心膜を用い、交互浸漬法により硬組織化できることを示しました。また、硬組織化法を工夫することで、任意の部位での硬組織化も可能となって来ています。さらに、in vivo移植では、硬組織化部位にて新生骨形成が示され、硬組織化することで骨親和性が付与されることが明らかとなりました(図2)。今後は、生体内での新生骨形成の機序や、境界領域への応用可能性について検討していきたいと考えています。

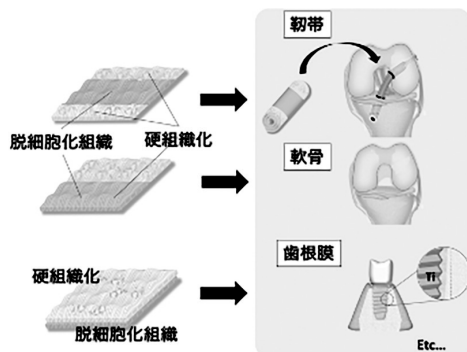
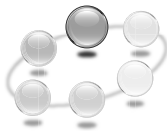


図1 硬組織化脱細胞化組織の硬-軟境界組織への応用



図2 硬組織化脱細胞化心膜の骨膜下移植後のHE染色像





バイオ・医療機器材料分野

名古屋大学 未来材料システム研究所

## 流体制御と深紫外線LEDを組み合わせたエアロゾル化ウイルスの捕集および不活化技術

空気中のウイルスの除去には、HEPAやULPAなどのフィルタを用いた捕集技術が広く利用されます。ところが最近の高流量化に伴い、圧力損失の増加や捕集効率の低下などの問題が顕在化しています。高牟礼光太郎助教、内山知実教授らの研究グループでは、コロナ放電による静電気力と旋回流による遠心力を融合した技術により、エアロゾル化ウイルスを高い割合で捕集できる技術の創出を目指した研究を推進しています。具体的には、図1(a)に示すように、エアロゾル粒子に電荷を与え、かつ気流に旋回成分を加えて遠心力を作用させることにより、粒子を集塵電極に向けて大きく移動させます。これにより、捕集率が大きく向上することが期待されます。静電気力は粒子の直径に反比例し、遠心力は直径の二乗に比例するため、さまざまな粒子直径に対して効果的な捕集が期待できます。特に、流量が増加すれば、旋回流の効果も強まり、大径の粒子に対しても更に効果的に捕集できると考えられます。図1(b)には装置の構想図を、(c)は実際に製作した装置の写真を示します。本装置は、フィルタを用いることなく、様々な直径のエアロゾル化ウイルスを高流量でも高効率で捕集できる次世代の革命的技術としての可能性を秘めています。

図2には、従来型の旋回流成分無しの場合と本研究の旋回流有の場合の実験結果を示します。広範な粒子直径に対して、旋回流を付与することで捕集率の向上に成功しており、静電気力と遠心力の合成力が粒子捕集に有用であることを明らかにしました。今後は、上述の粒子捕集技術と深紫外線LEDを組み合わせることで、捕集したエアロゾル化ウイルスを高効率で不活化できる装置の開発を進めていく予定です。本装置の開発により、筆者らが開発したつづら折りタイプのウイルス不活化装置に比べ、体積を1/300、質量を1/100にまで小型・軽量化できると見込んでいます。

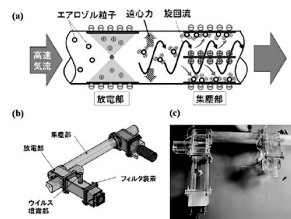


図1 エアロゾル粒子捕集装置、(a)装置の構想、(b)装置概略図、(c)試作機

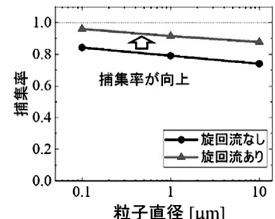
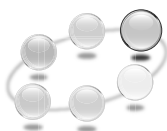


図2 各粒子直径に対する捕集率



情報通信材料分野

早稲田大学 ナノライフ創新研究機構

## 1550nm 帯量子ドットレーザ: HRコーティングによる高温特性化

量子ドットレーザ(QD-LD)は低閾値、高温安定性、狭線幅特性などの特徴を持つことから、コアネットワークのみならずデータセンタネットワーク用光源として注目されている。宇高勝之教授らの研究グループでは、1550nm QD-LDにおいて活性層近傍に高濃度のアクセプタを注入したpドーピング構造による高温動作を検討してきたが、さらに端面にHRコーティングにより低しきい値電流密度化を図り、CW動作時においても極めて優れた温度安定性を示したので報告する。

実験に用いたのはInP(311)B基板上に歪み補償技術を用いて成長した14層1550nm帯InAs/InGaAlAs QD構造(バリア層に $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ の濃度のBeを変調ドーピング)を加工した幅 $3.5 \mu\text{m}$ 、共振器長 $1000 \mu\text{m}$ のリッジ型導波路構造であり、片端または両端面には $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ の多層膜による高反射(HR)コーティングを行った。Fig.1は種々の端面構造のQD-LDのパルス動作時のしきい値電流密度の温度依存性を示したものである。HRコーティングを行った素子はオージェ効果が低減化され、温度特性が大幅に改善され、特に両端面にHRコーティングを行った素子では、室温付近(50°Cまで)において温度無依存の $T_0 = \infty [\text{K}]$ が得られた。Fig.2はCW動作時の温度を変化させたときのI-L特性を示したものであり、最高動作温度は120°Cであった。

[謝辞] 本研究成果の一部は、NICT B5Gの委託研究により得られたものである。

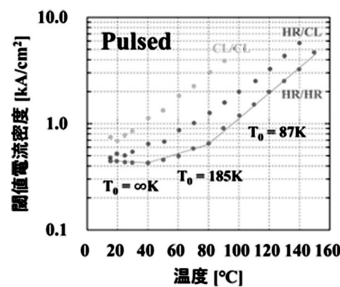


Fig. 1 Temperature characteristics of Threshold current density of QD-LD.

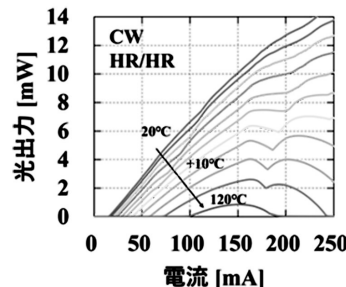
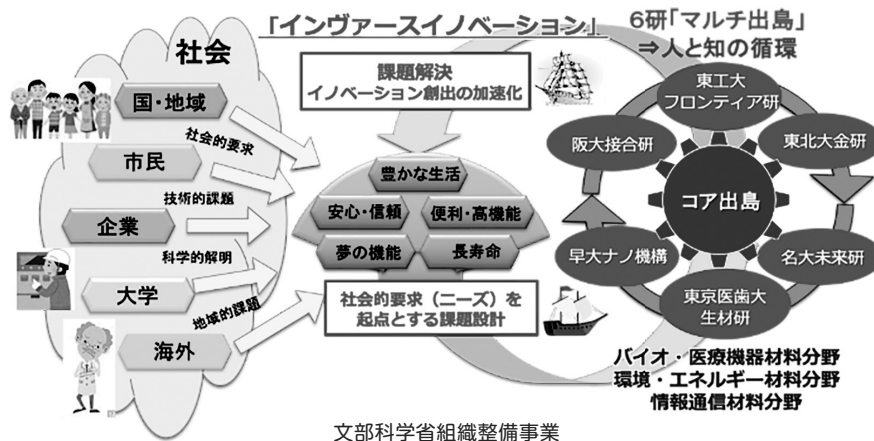


Fig. 2 Temperature dependence of I-L characteristics of QD-LD.





出島コンソーシアムURLのQRコード

本プロジェクトでは令和5年8月1日に「出島コンソーシアム」を発足しました。その設立趣意は、「6大学6研究所間の学際的連携研究を社会実装に繋げるための産学連携活動を発展・強化すること(インヴァースイノベーションの加速化)」および「産学連携活動の一環として実施するセミナー等による人材育成(若手教員・研究者、学生)」です。具体的な活動として、「出島コンソーシアムセミナー(企業セミナー)」、「アドバイザーボードフォーラム(講演会)」、「チュートリアル講座(講習会/勉強会)」を実施します。本コンソーシアムは企業会員、学会会員、学生会員からなり、入会金および会費は無料です。詳しくは上のQRコードから「出島コンソーシアムURL」を御覧ください。

### 国際会議 (DEJI<sup>2</sup>MA-3)

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3回国際会議(The 3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture (DEJI<sup>2</sup>MA-3))が、2023年10月20日(金)に早稲田大学国際会議場(井深大記念ホール)において開催されました。まず、本国際会議のチェアマンである早稲田大学の川原田洋先生より開会挨拶と本プロジェクトの概要が紹介されました。その後、早稲田大学のナノ・ライフ創新研究機構の宇高勝之機構長より挨拶があり、本プロジェクト成功への期待が寄せられました。次に国内外の研究者から12件の招待講演が行われ、最先端の研究成果が報告されました。その後、ポスターセッションが行われ72件の発表がありました。活発な議論はその後の懇親会まで引き続き行われ、インヴァースイノベーション材料創出のための大変有益な機会となりました。参加者は全体で112名で、国際会議DEJI<sup>2</sup>MA-3は成功裏に終了しました。



川原田先生の開会挨拶



ポスターセッション



Dr.Syamsul(Universiti Sains Malaysia)の招待講演

### 行事リスト

- 2023年
- ・8月4日 .....(東北大学・ハイブリッド開催)  
The 18th International Workshop on Biomaterials in Interface Science
  - ・10月20日 .....(早稲田大学)  
3rd International Symposium on Design & Engineering by Joint Inverse Innovation for Materials Architecture-DEJI<sup>2</sup>MA 2023-
  - ・12月1~3日 .....(名古屋大学)  
International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2023 (ICMaSS2023)  
(持続性社会のための材料とシステムに関する国際会議2023)

- 2024年
- ・1月16日 .....(東京医科歯科大学)  
第8回 バイオ・医療機器材料分野 研究会  
「チタン製インプラントに対する抗菌コーティングの開発」  
横浜栄共済病院病院長/金沢大学名誉教授(整形外科学)・土屋弘行
  - ・3月9日 .....(名古屋大学)  
第3回 公開討論会

受賞リスト

- Best Poster Paper Award, Biomaterials International 2023 [Antibacterial Carbonate ApatiteArtificial Bone for Bone Regeneration and Infection Prevention] 東京医科歯科大学・助教 島袋 将弥 (令和5年9月)
日本化学会 第103春季年会 学生講演賞 [ナノバントグリーン3結晶の光誘起起回有機膜による高速アクチュエーション] 早稲田大学・一貫性博士4年 長谷部 翔大 (令和5年3月)
令和5年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰若手科学者賞 東北大学・准教授 山中 謙太 (令和5年4月)
令和5年度 科学技術分野の文部科学大臣表彰科学技術賞 [新しい機能性遷移金属酸化物材料の創出と発現機構解明の研究] 東京工業大学・教授 東 正樹 (令和5年4月)
日本歯科理工学 クラノリタケメンタル株式会社 企業賞 [金属積層造形を用いた全部床義歯メタルフレームのサポートス製作に関する研究] 東京医科歯科大学・大学院生 Qu Wenrui (令和5年4月)
電気化学会 フェロー 早稲田大学・教授 門 間 聰之 (令和5年4月)
日本化学会第103春季年会 学生講演賞 [パラジウムナノシートの新規合成と原子層制御] 名古屋大学・博士課程2年 安藤 純也 (令和5年4月)
第55回 市村賞 [市村学術賞] 貢献賞 [強度低下のない接合を実現する低温固相接合技術の確立] 大阪大学・教授 藤井 英俊 (令和5年4月17日)
溶接学会全国大会 優秀研究発表賞 大阪大学・博士課程1年 伊藤 鉄朗 (令和5年4月28日)
溶接学会全国大会 優秀研究発表賞 大阪大学・助教 魚 澄 将 俊 (令和5年4月25日)
第44回 本多記念研究奨励賞 [チタン合金の内部組織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 (令和5年5月)
第8回 血管生物医学若手研究会 優秀賞 [血管化大動脈オルガノイドの統合的なSingle-cell解析] 早稲田大学・一貫性博士3年 佐藤 由 弥 (令和5年5月6日)
東海化学工業会 学術賞 [相分離を用いた多孔質材料の開発および機能制御] 名古屋大学・特任准教授 長谷川 丈二 (令和5年5月)
第14回 レーザー加工全国大会 優秀論文賞 (中国) 大阪大学・助教 WU DONGSHENG (令和5年5月14日)
第20回 本多フロンティア賞 (The Honda Frontier Award) [硬度変化のない完全重合樹脂を実現する新規架橋法での開発] 大阪大学・教授 藤井 英俊 (令和5年5月26日)
EM-NANO2023 Student Award "Resonant Tunneling Single Electron Transistor based on Molecularly Anchored PbS Quantum Dot" 東京工業大学・博士課程2年 Retno Dwi Wulandari (令和5年6月)
光化学若手の会 優秀講演賞 [光熱駆動結晶アクチュエータの高速共振固有振動] 早稲田大学・一貫性博士5年 萩原 佑 紀 (令和5年6月)
Symposium on Molecular Chirality 2023 Best Poster Presentation [キラル液晶を示す熱から運動への変換とナノボジーの役割] 早稲田大学・博士課程1年 高野 俊 輔 (令和5年6月)
Symposium on Molecular Chirality 2023 Best Poster Presentation [「カリドマイ」の固相状態におけるキラル転位機構の解析] 早稲田大学・学部4年 松本 綾 香 (令和5年6月)
日本セラミックス協会東海支部 第64回 東海若手セラミスト懇話会 2023年夏期セミナー 優秀発表賞 [Ce-xGd.Oxナノシートの精密合成] 名古屋大学・修士課程2年 伊東 健太郎 (令和5年6月)
日本セラミックス協会東海支部 第64回 東海若手セラミスト懇話会 2023年夏期セミナー 優秀発表賞 [Dion-Jacobson型βロブスカイト強誘電体の層子制御] 名古屋大学・博士課程2年 森田 秀 (令和5年6月)
軽構造接合加工研究委員会講演奨励賞 [接合強度の制御を可能とする固相拡散入射接合法の開発] 大阪大学・博士課程3年 相原 巧 (令和5年6月2日)
学術賞領域 [2.5次元物質科学] 第5回領域会議・若手奨励賞 [vdWトポロジカル超伝導体候補物質NbTeの単結晶育成と物性評価] 東京工業大学・修士課程2年 福岡 諒 (令和5年7月)
日本ソリッドゲル学会 第21回討論会 ポスター賞 [ソリッドゲル法による新規フェノール樹脂多孔体の作製と細孔構造制御] 名古屋大学・修士課程2年 日江井 千佳 (令和5年7月)

- 国際溶接学会 (IWW) ヘンリー・グランジオン賞 大阪大学・助教 WU DONGSHENG (令和5年7月16日)
Biomaterials International 2023 Best Poster Paper Award. Synthesis of tantalum- andsilver-codoped SiO2-Co2O3-P2O5 bioactive glasses by the sol-gel method." 東北大学・修士課程2年 増田 拓 介 (令和5年8月)
ACS Fall 2023 Oral Presentation Prize "Construction of a novel evaluation system for specific capacitance of artificial bilayer lipid membranes" 大阪大学・博士課程1年 陰 山 弘 典 (令和5年8月)
23rd International Meeting on Information Display, KIDS AWARD BRONZE "Search of optimal deposition conditions and regression model of a-In-Ga-Zn-O by machine learning" 東京工業大学・助教 清水 篤 (令和5年8月)
東京工業大学 挑戦的研究賞 未松特別賞 [乾電池1本という超低電圧で光る青色有機ELの開発] 大阪大学・東京工業大学・准教授 伊澤 誠一郎 (令和5年8月31日)
応用物理学会有機分子 バイオエレクトロニクス分科会論文賞 "Efficient solid-state photon upconversion enabled by triplet formation at an organic semiconductor interface" 東京工業大学・准教授 伊澤 誠一郎 (令和5年9月)
日本金属学会 第173回 秋期大会 優秀ポスター賞 [Ti-Mo-Sn-Al合金におけるα-β変態を利用した形状回復現象と二方向変形] 東京工業大学・修士課程2年 江 頭 亨 侍 (令和5年9月)
日本金属学会 第173回 秋期大会 優秀ポスター賞 [銻造により作製した生体用Au-Cu-Al形状記憶合金の組織と機械的性質] 東京工業大学・修士課程2年 王 成 隆 (令和5年9月)
日本金属学会 第173回 秋期大会 優秀ポスター賞 [Ti-Cr-Sn超弾性合金の機械的性質に及ぼす低周波動の影響] 東京工業大学・修士課程1年 五十嵐 壮 子 (令和5年9月)
日本金属学会 第173回 秋期大会 優秀ポスター賞 [Ti-Mo-Al合金単結晶における応力誘起マルテンサイトの結晶学的特徴に及ぼす応力負荷方向の影響] 東京工業大学・修士課程1年 泉 圭 (令和5年9月)
日本金属学会 第173回 秋期大会 優秀ポスター賞 [TiNiCuHf形状記憶合金におけるマルテンサイト変態過程のその場観察] 東京工業大学・修士課程1年 井上 ひかり (令和5年9月)
KJF-ICOMP2023 Best Poster Presentation Award [Influence of Anchoring Organic Ligand Molecules on Single Colloidal PbS Quantum Dot Transist] 東京工業大学・博士課程2年 Retno Dwi Wulandari (令和5年9月)
日本セラミックス協会 第36回 秋季シンポジウム 優秀講演奨励賞 [Structural Phase Transition in (Sn1-xPbx)S above Room Temperature] 東京工業大学・博士課程2年 Hu Zhongxu (令和5年9月)
日本セラミックス協会 第36回 秋季シンポジウム 優秀講演奨励賞 [Ultra-low lattice thermal conductivity of SnS2Se4 with one-dimensional Sn-Se chains] 東京工業大学・博士課程1年 Yang Zan (令和5年9月)
Materials Oceania 2023 Materials Horizons with Peptide Nucleic Acid for Detecting MicroRNA] 早稲田大学・博士課程1年 飯田 万 由 花 (令和5年9月)
Materials Oceania 2023 Poster Award [Development of chiral mesoporous gold films for chiral discrimination] 早稲田大学・修士課程1年 志賀 勇 太 (令和5年9月)
日本セラミックス協会 第36回 秋季シンポジウム 特定セッション「ナノリスタルが拓く新しいセラミックス技術」最優秀発表賞 [単結晶シリカナノシートの精密合成・集積およびイオン伝導性評価] 名古屋大学・修士課程1年 竹内 希 (令和5年9月)
日本セラミックス協会 第36回 秋季シンポジウム 特定セッション「ナノリスタルが拓く新しいセラミックス技術」最優秀発表賞 [単結晶シリカナノシートの精密合成] 名古屋大学・修士課程2年 伊東 健太郎 (令和5年9月)
日本セラミックス協会 第36回 秋季シンポジウム 特定セッション「先進的な構造科学と分析技術」優秀発表賞 [Dion-Jacobson型βロブスカイト RbBi-xLaxTiNbOwの特性評価と制御ナノメータ化] 名古屋大学・修士課程2年 西 橋 慧 太 (令和5年9月)
日本セラミックス協会 第36回 秋季シンポジウム 特定セッション「先進的な構造科学と分析技術」優秀発表賞 [Dion-Jacobson型βロブスカイトCs(BiSrm-x)(Tm-xNb)Ow+の特性評価とナノメータ化] 東京工業大学・博士課程2年 森田 秀 (令和5年9月)

- 日本セラミックス協会 第36回 秋季シンポジウム 特定セッション「フォトセラミックス」優秀発表賞 [「遠元型酸化タンクステンナノシートの合成と近赤外放射膜への応用」] 名古屋大学・博士課程3年 常 松 裕 史 (令和5年9月)
日本鉄鋼協会 第186回 秋季講演大会 学生ポスターセッション優秀賞 [線形摩擦接合したnearβ型Ti-17合金継手の微視組織と機械的特性] 大阪大学・修士課程1年 木内 夏 美 (令和5年9月21日)
日本鉄鋼協会 第186回 秋季講演大会 学生ポスターセッション奨励賞 [SUS316Lにおける線形摩擦接合部の組織形成機構と耐水素脆化特性] 大阪大学・修士課程2年 虎 本 陸 希 (令和5年9月21日)
日本金属学会 第3回 新進論文賞 大阪大学・助教 三浦 浩 也 (令和5年9月21日)
有機分子バイオエレクトロニクス分科会論文賞 [Efficient solid-state photon upconversion enabled by triplet formation at an organic semiconductor interface] 大阪大学・東京工業大学・准教授 伊澤 誠一郎 (令和5年9月22日)
公益社団法人 応用物理学会 功労会員 早稲田大学・教授 宇 高 勝 之 (令和5年)
プレス発表
「鉄とマグネシウムの強固な機械接合に成功 - 輸送器の大規模軽量化による環境影響低減に期待」 大阪大学・教授 加藤 秀 美 (令和5年9月22日)
「溶液1滴、1分でナノシート膜の自動製膜」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年4月3日)
「住友化学と「住友化学次世代環境デバイス 協働研究拠点」を設置」 東京工業大学・教授 曾 根 正 人 (令和5年4月10日)
「鉄はレアメタルより強し - 100℃の低温でアンモアを合成する鉄触媒の開発に成功-」 東京工業大学・教授 原 亨 和 (令和5年4月18日)
「従来の常識を覆す発想で酸化物の熱電変換効率を向上 - 水素を活用した環境調和型熱電材料の開発へ-」 東京工業大学・准教授 片 瀬 貴 義 (令和5年4月19日)
「高遠赤光発光反応の可視化 - 材料設計指針の構築に貢献-」 東京工業大学・准教授 山 本 隆 文 (令和5年5月2日)
「液体中で高機能触媒として働くペロブスカイト酸化物の調製 - 有用化学品製造への応用に期待-」 東京工業大学・教授 藤 田 慶 吾 (令和5年4月19日)
「世界最高性能の誘電体蓄電キャパシタ」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年5月11日)
「超高速度子経路干渉法によるGaAs半導体中の電子ドヒーレンス時間測定」 東京工業大学・准教授 中 村 一 隆 (令和5年5月19日)
「世界最高性能の日射遮蔽膜」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年5月23日)
「メッセンジャーRNA医薬の再生医療への新しい展開」 東京医科歯科大学・教授 位 高 啓 史 (令和5年6月23日)
「人工培養膜」が時系列データの処理を改善 ~ 物理リザーとして新たな可能性を拓く ~」 大阪大学・准教授 山 本 英 明 (令和5年6月29日)
「超高圧合成・添加剤が選択的物質合成の決め手に - 電池材料等への応用に期待-」 東京工業大学・准教授 山 本 隆 文 (令和5年7月26日)
「面内分層を用いた2次元強誘電半導体メモリを開発 - 新記録方式による高密度次世代不揮発性メモリ-」 東京工業大学・准教授 山 本 隆 文 (令和5年8月31日)
「世界最小電圧で光る青色有機ELの開発に成功」 大阪大学・東京工業大学・准教授 伊澤 誠一郎 (令和5年9月20日)
「世界最小電圧で光る青色有機ELの開発に成功 - 有機ELディスプレイの省エネ化・長寿命化に向けた大きな一歩-」 東京工業大学・准教授 伊澤 誠一郎 (令和5年9月21日)

新聞記事、Web記事

- 鉄鋼新聞「鉄とマグネシウム、強固に接合 / 東北大が基礎研究で成功」 東北大学・教授 加藤 秀 美 (令和5年4月3日)
東北大学・准教授 倉 林 康 太 (令和5年4月3日)
マイナビニュース「1時間で要したナノシート成膜を1分に短縮 大が開発」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年4月7日)
日刊工業新聞「名大、高品質ナノシート基板製作で新手法」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年4月10日)
YAHOOニュース「次世代電子部品の生産技術に、名大が高品質ナノシート基板作製で新手法」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年4月11日)
日刊工業新聞「経営ひと言」名古屋大・長田実教授 誰でも何でも」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年4月12日)
日経Tech Foresight「名古屋大学、ナノシートを1分で成膜 工業利用に期待」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年4月24日)
ASCII「世界最高性能の誘電体蓄電器を開発、全固体電池へ前進一大名大」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年5月11日)
日刊工業新聞「名大と物材機構、エネルギー密度10倍のキャパシタ」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年5月22日)
マイナビニュース「ナノシートによる世界最高のエネルギー密度の誘電体キャパシタを開発」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年5月23日)
YAHOOニュース「エネルギー密度10倍、名大と物材機構が「コイ」キャパシタ」開発」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年5月23日)
マイナビニュース「名大、高い透明性と近赤外反射率53%を併せ持つ日射遮蔽膜を開発」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年5月23日)
ASCII「日射遮蔽膜で世界最高性能、近赤外光カットで省エネ名大」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年5月24日)
日経Tech Foresight「名大など、ナノシートでキャパシタ 固体蓄電系に」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年5月25日)
日経産業新聞「近赤外光、5製造のシート材 名大、建物や車の空調コスト減」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年6月5日)
日経Tech Foresight「名大、世界最高性能の日射遮蔽膜 建築物の省エネに」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年6月5日)
日本経済新聞「太陽光5割遮るシート 車や建物向け」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年6月7日)
日経産業新聞「短時間で充放電のキャパシタ、名大、容量10倍で実用レベル」 名古屋大学・教授 長田 実 (令和5年6月21日)
日本経済新聞「mRNAで顔面の骨再生 東京医科歯科大、ネズミで確認」 東京医科歯科大学・教授 位 高 啓 史 (令和5年6月27日)
日刊工業新聞「東洋エッジ、東工大と覚書 アンモニア商業化」 東京工業大学・教授 原 亨 和 (令和5年6月28日)
オプトロニクスONLINE「東北大ら、脳神経を模した培養系モデルを光学計測」 大阪大学・准教授 山 本 英 明 (令和5年6月28日)
東北大学・教授 平 野 愛 弓 (令和5年6月30日)
日本経済新聞「ステップアップシナジーによる半導体表面の原子レベルでの平坦化」 早稲田大学・教授 葉 松 航 (令和5年7月19日)
BSテレ東「居間からサイエンス - 大震災にも耐える金属をつづける新技術」 大阪大学・教授 藤井 英 俊 (令和5年8月30日)
日刊工業新聞「北九州学研都市に研究拠点 タイタニウム半導体の開発強化」 早稲田大学・ナノイノベーション研究機構 教授 川 原 田 洋 (令和5年9月9日)
日刊工業新聞「阪大、薄板の摩擦接合で新技術 銅・アルミで成功」 大阪大学・教授 藤井 英 俊 (令和5年9月13日)
日刊工業新聞「阪大・日特商など、摩擦接合でツール開発 厚薄15mmの大規模材料向け」 大阪大学・教授 藤井 英 俊 (令和5年9月13日)

# 令和5年度6大学連携プロジェクト各分野研究課題(抜粋)

## ○環境・エネルギー材料分野

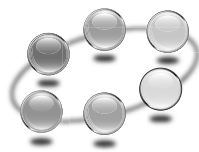
1. プラズマ触媒作用によるメタネーション技術の創生 (阪大-名大)
2. 高張力鋼板とマグネシウムの低抵抗スポット溶接接合技術に関する研究 (阪大-東北大)
3. 最新溶接・接合技術による低放射化材料異材接合技術確立と革新的核融合炉発電システム技術の創成 (阪大-東北大)
4. 摩擦攪拌接合による高性能なインバー合金接合部の実現 (阪大-東北大)
5. ナノ材料の低次元・多元素化と界面機能探索 (阪大-名大)
6. 高機能複相合金創製のための基礎的・実践的研究 (東北大-阪大)
7. 高次構造制御ナノチタン酸化物により水質浄化を実現する環境配慮型水処理技術の確立 (東北大-阪大-医科歯科大(株)グリーンハートインターナショナル)
8. 低温で高活性を示すアンモニア合成触媒の開発 (東工大)
9. 省エネルギー化に向けた低電圧で駆動する有機ELの開発 (東工大)
10. 多結晶酸化物ナノ構造体を用いた超高感度ガスセンサーデバイスの創成 (東工大)
11. ありふれた元素からなる高性能熱電変換材料の設計と開発 (東工大-名大)
12. ナノ多孔性金属錯体を用いた機能性材料の創成 (東工大)
13. 相転移現象を利用した熱伝導率スイッチング材料の開発 (東工大)
14. 先進的合成手法を駆使した高機能非鉛材料の探索 (東工大)
15. 計算科学に立脚した新規無機材料の設計・探索 (東工大)
16. 機械学習を用いた半導体・誘電体材料探索手法の開発 (東工大)
17. 高難度酸化反応を可能とする金属酸化物触媒の開発 (東工大-名大)
18. 酸化物表面の精密制御と酸-塩基触媒反応への利用 (東工大)
19. 電子フォノン結合系における量子状態の新規評価手法の開発 (東工大)
20. 新規酸化物リチウムイオン二次電池の開発 (東工大-東北大)
21. ワイドギャップ半導体の特性を引き出す高耐熱高放熱接合技術の構築 (阪大-早大)
22. 超ワイドギャップ酸化物半導体の設計と開発 (東工大-早大)
23. メッキ法による半導体の新接合技術 (早大-阪大)
24. 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)
25. 無機ナノシートのセラミックスコーティング応用 (名大-阪大)
26. 水酸化物ナノシートの精密合成と機能開発 (名大-阪大)
27. 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)
28. 無機ナノシートの構造物性解明 (名大-東工大)
29. 異常ネルンスト効果を基軸としたスピン熱磁気発電材料の開発 (名大-東北大)
30. 異常ネルンスト効果を基軸としたスピン熱磁気発電デバイス化技術の開発 (名大-東工大)
31. スピン偏極STMによるハーフメタル/ホイスラー合金系のミクロ表面磁性研究 (名大-東北大)

## ○バイオ・医療機器材料分野

1. ウイルス不活化メカニズム解明およびウイルス不活化機能性向上のための表面構造形成 (阪大-東工大)
2. 鉄含有チタン二相合金の強度解析手法の確立と強化因子の特定 (阪大-東北大)
3. 金属ナノ粒子の還元剤フリー合成・固定化と機能探索 (阪大-東北大-名大)
4. 可視光応答型酸化チタンの開発および医療応用 (東北大-医科歯科大)
5. がん治療用セラミックスの創製 (東北大-医科歯科大)
6. マイクロ流体デバイスを用いた培養神経回路の構造機能制御 (東北大-早大)
7. 金属ガラスの温間加工性を向上するための加熱条件最適化解析 (東北大-阪大)
8. インプラント表面のマテリアルデザイン-生体活性と抗菌性の両立- (東北大-東工大-医科歯科大)
9. 血管治療機器用AuCuAl生体用形状記憶合金の開発 (東北大-東工大-医科歯科大)
10. 光造形プロセスにおける組織制御法の確立と人工冠への多次元機能発現 (東北大-阪大-医科歯科大)
11. ナノチタン酸化物の高次構造・集積制御 (東北大-阪大-医科歯科大)
12. セラミック人工歯の光造形アディティブ・マニファクチャリング (東北大-名大-阪大-医科歯科大)
13. 歯科用セラミック部材の精密アディティブ・マニファクチャリング (東北大-名大-阪大-医科歯科大)
14. 生体用形状記憶合金の開発と機能評価 (東北大-東工大-阪大-医科歯科大)
15. 可視光応答型TiO<sub>2</sub>による抗菌・抗ウイルス表面の創製 (東北大-募集中)
16. 熱放出型ドラッグデリバリーシステムの創成 (東工大)
17. 血管治療機器用AuCuAl生体用形状記憶合金の開発 (東工大-東北大-医科歯科大)
18. 金属系バイオマテリアルの生体機能化 (医科歯科大-東工大)
19. 光触媒バイオセラミックスの創製 (医科歯科大-東工大)
20. 抗菌性バイオセラミックスの創製 (医科歯科大-早大)
21. 損傷許容性に優れた硬組織修復材料の開発 (医科歯科大-阪大-東北大)
22. リン酸カルシウム系蛍光プローブの開発 (医科歯科大-阪大)
23. がん治療用セラミックスの創製 (医科歯科大-東北大)
24. 可視光応答型抗菌性・骨結合性チタンの創製 (医科歯科大-東北大)
25. 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値モデル化 (早大-東北大)
26. 生体親和性を有するハード柔軟フェノール樹脂多孔体の開発 (名大-医科歯科大)
27. 原子層材料を活用したバイオマテリアルの創製 (名大-医科歯科大)
28. 省エネルギー・高ウイルス不活化エアーカートの装置の創出 (名大-早大)

## ○情報通信材料分野

1. 高品質酸化物薄膜トランジスタの低温形成に向けたプロセス技術の開発 (阪大-東北大)
2. Mn-Bi電析膜の作製と磁気特性 (東北大-早大)
3. Mn-Bi電析膜作製検討とその磁気特性 (東北大-早大)
4. 新規ハーフメタル型フェリ磁性体の探索研究 (東北大-募集中)
5. ナノ構造誘起規則化による強磁性体ナノワイヤを用いたスピンデバイスの創製 (東工大-名大)
6. 計算科学・データ科学を活用した新無機半導体の設計と開発 (東工大-早大)
7. アモルファス酸化物半導体の新規応用の開拓 (東工大-阪大)
8. 半導体産業が抱える致命的課題の解決に向けた革新的半導体デバイスの創成 (東工大-名大)
9. 新規機能性窒化物電子材料の探索 (東工大-名大)
10. 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-早大)
11. 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)
12. 低消費電力・高温動作量子ドットレーザーの開発 (早大-東北大)
13. ダイヤモンド高周波/パワーデバイスの実装技術 (早大-阪大)
14. Mo 固溶ジルコニウムクロム銅作製基盤確立と革新的コンタクトチップの創成 (阪大-東北大)
15. 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)



学際・国際的高度人材育成  
ライフインベションマテリアル創製  
共同研究プロジェクト拠点

### ○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/>

### 組織整備事業]

マテリアル革新力強化のための  
6大学6研究所間連携体制の構築  
(コア出島・マルチ出島)

主幹校

大阪大学 接合科学研究所

〒567-0047 大阪府茨木市美穂ヶ丘11-1  
Tel: 06 (6879) 4370 Fax: 06 (6879) 4370

### ○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/>

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

令和5年度

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」

発行日： 令和6年2月29日

編集・発行： 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

問い合わせ： 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

〒226-8503 横浜市緑区長津田町 4259 R3-27

TEL：045-924-5968

FAX：045-924-5978

e-mail：kenkyushien@msl.titech.ac.jp