ISSN 1345-7772

共同利用研究報告書

2019 年度

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

Annual Report 2019 – 2020

Collaborative Research Projects
of Laboratory for Materials and Structures,
Tokyo Institute of Technology

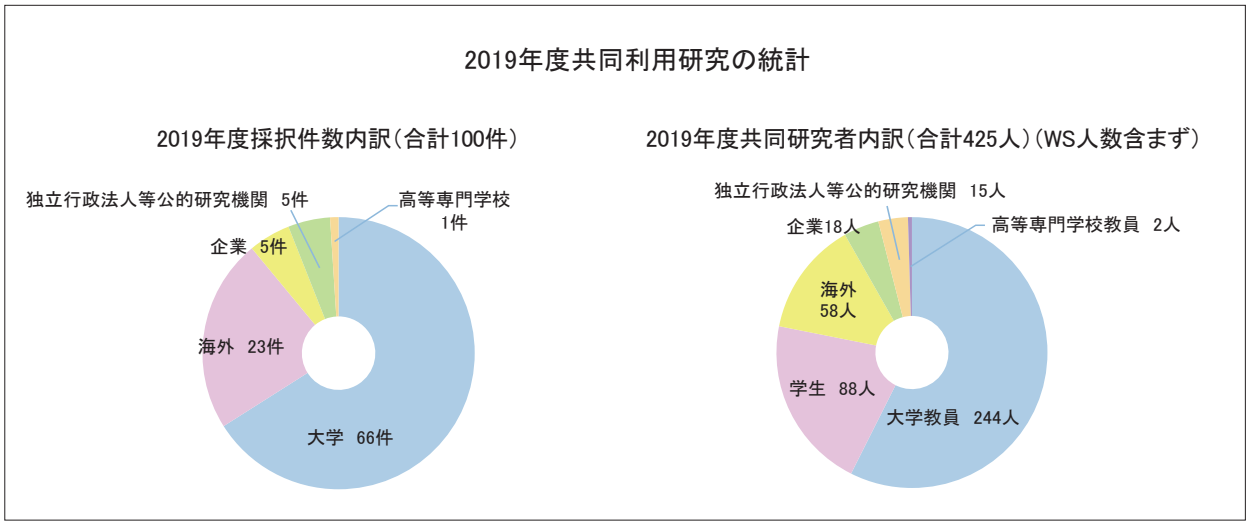
2020/6, No.24

はじめに

本報告書は、2019年4月から2020年3月までに行われた、東京工業大学フロンティア材料研究所における共同利用研究の成果をまとめたものです。実施した共同利用研究は100件で、共同利用に携わった研究者数は425人になります。本年度も多くの共同研究を実施することができました。限られた予算にもかかわらず、優れた成果をあげて下さった研究者の皆様に心より御礼申し上げます。

当研究所は、平成21年6月25日に無機材料に関する全国共同利用・共同研究拠点「先端無機材料共同研究拠点」の認定を受けました。以前から、当研究所は、セラミックスや建築材料・構造を基盤とする研究分野で卓抜した成果をあげ続け、大学内外の研究者と共同して研究を強力に推進させています。我が国の研究開発能力の劇的な低下が懸念される昨今、論文、特許の質の低下を皆様も感じることが多いかと存じます。共同利用研究の仕組みが、この難局を乗り越える一助になるのなら幸いです。皆様から忌憚のないご意見を頂き、今後も、共同研究の内容をさらに良いものにしていきたいと考えております。

共同研究委員会 委員長　原 亨 和



目 次

頁

研究成果要約集

はじめに

共同利用研究報告 1

種目	研究題目	代表者	所属	対応教員	
特定共同研究					
	巨大負熱膨張材料を用いた熱膨張抑制技術の確立	東　正樹	東京工業大学 フロンティア材料研究所		1
	構造と物性の相関解明による新規機能性熱伝導材料の開発	川路　均	東京工業大学 フロンティア材料研究所		3
	繰返し効果を考慮した建築構造設計手法の構築	佐藤 大樹	東京工業大学 フロンティア材料研究所		5
国際共同研究A					
	Single crystal growth of k-Al2O3-type multiferroic oxides	Jianding Yu	Shanghai institute of ceramics, Chinese academy of science	伊藤　満	8
	Exploration of Novel Quantum Materials	Phil D.C. King	University of St Andrews	笹川 崇男	10
	P-type dopability of quadruple perovskite chlorides	Zewen Xiao	Huazhong University of Science and Technology	神谷 利夫	12
国際共同研究B					
	Enhancing seismic behavior of timber structures	Andreea CASUTA	Technical University of Civil Engineering Bucharest	吉敷 祥一	15
	Numerical Modeling and Simulation of Rocking Walls with Energy Dissipators	David Mukai	University of Wyoming	河野　進	18
	Magnetotransport Studies of Collective Dynamics in Highly Correlated Electron Systems	Dragana Popović	National High Magnetic Field Laboratory Florida State University	笹川 崇男	20
	Evaluation of Residual Drift Demands in Self-Centering Rocking Walls for Performance-based Seismic Assessment	H.A.D. Samith Buddika	University of Peradeniya	河野　進	22
	レーザープラズマのコヒーレント制御	畑中 耕治	中央研究院（台湾）應用科學研究中心	中村 一隆	25
	Evaluation of lattice strain effects within epitaxially grown multiferroic films	In-Tae Bae	State University of New York at Binghamton	安井伸太郎	28
	Improving the Resilience of Buildings and Infrastructures in Seismic Prone Countries;A Case of Indonesia	Iswandi Imran	Institut Teknologi Bandung	河野　進	31
	Ultrafast phonon dynamics in inorganic solids	Jianbo HU	Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics Southwest University of Science and Technology	中村 一隆	34
	Molecule Oxygen Induced Ferromagnetism and Half-metallicity in α-$BaNaO_4$: A First Principles Study	Jiangang Guo	Institute of Physics, Chinese Academy of Science	片瀬 貴義	36

Detailed assessment procedure for residual capacity of reinforced concrete buildings	Ken Elwood	University of Auckland	河野　進	39
Behavior of RC columns under biaxial shear and bending moment	Marco Di Ludovico	University of Naples Federico II	河野　進	45
MODES, MECHANISMS AND LIKELIHOOD OF SEISMIC SHEAR FAILURE IN REINFORCED CONCRETE COLUMNS	Marc O. Eberhard	University of Washington	河野　進	47
繊維補強セメント複合材料の超高性能化および有効活用技術開発 ＜高温環境下での非晶質鋼繊維補強高強度コンクリートの力学特性＞	南　正樹	忠南大学校　建築工学科	河野　進	50
昇温脱離ガス分析によるp型酸化物半導体SnO薄膜中の水素評価	野村 研二	カリフォルニア大学サンディエゴ校	神谷 利夫	53
Development of innovative dampers for seismic applications	Tony T.Y. Yang	The University of British Columbia	河野　進	56
Exploration Novel Superconductors with Abundant Element using High Pressure High Temperature Method	Yanpeng Qi	School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech Univerisity	片瀬 貴義	59
Seismic Performance of Exposed-Type Column Base Connections with Flexible Base Plate	Yao CUI	Dalian University of Technology	山田　哲	62
High-pressure synthesis and charge state study of $PbFeO_3$	Youwen Long	Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences	東　正樹	66
Effect of cumulative heat on hysteretic behavior of structural steel in energy dissipating devices	Zhe Qu	Institute of Engineering Mechanics, China Earthquake Administration	吉敷 祥一	69
All Solid State Thin Film Solid Oxide Fuel Cell	Zhipeng Li	Zynergy Technology Incorporation	安井伸太郎	72

一般共同研究B

天草磁器土を原料とするアルミナ強化磁器の強化メカニズムの解明	赤津　隆	佐賀大学 地域デザイン学部	若井 史博	75
電子誘電体RFe2O4の常温電気分極	池田　直	岡山大学 大学院自然科学研究科	安井伸太郎	76
拡張性の高い免震装置の極限挙動解析システムの開発	石井　建	北海道大学 大学院工学研究院	吉敷 祥一	78
電子・格子・電磁場結合系の量子波束ダイナミクスにおけるラマン効果の理論	石田 邦夫	宇都宮大学 工学部	中村 一隆	81
PEG包含多元系フェライトナノ微粒子の磁気特性と医療応用	一柳 優子	横浜国立大学	川路　均	83
免震部材の繰り返しによる特性変化とハードニングを考慮した免震建物応答性状に関する研究	犬伏 徹志	近畿大学	佐藤 大樹	86
研究題目：触媒反応を用いた非可食バイオマス資源から機能性バイオポリマーへの大量供給プロセスの検証	岩越 万里	株式会社BrainGild	原　亨和	89
ペロブスカイト型酸化物$LaLuO_3$の電子構造評価	植田 和茂	九州工業大学 大学院工学研究院	神谷 利夫	90
ビスマス酸化物前駆体を用いた酸フッ化物のトポタクティック合成	岡　研吾	近畿大学 理工学部応用化学科	東　正樹	92
低温用熱電変換材料候補物質Ta_4SiTe_4の単結晶合成	岡本 佳比古	名古屋大学 大学院工学研究科	笹川 崇男	94

シリカ系材料の構造・欠陥と物性	梶原 浩一	首都大学東京 大学院都市環境科学研究科	平松 秀典	96
種々の先進材料の高密度エネルギー計測分野への応用	糟谷 紘一	応用ながれ研究所　& レーザー技術総合研究所	川路　均	97
層状バナジウムカルコゲナイドにおけるスピン軌道電荷複合秩序状態	片山 尚幸	名古屋大学 大学院工学研究科	笹川 崇男	100
トポロジカル絶縁体の量子ホール状態の普遍性研究	金子 晋久	産業技術総合研究所	笹川 崇男	102
衝撃波を利用した超高ひずみ速度変形下における降伏機構の解明	川合 伸明	熊本大学 パルスパワー科学研究所	中村 一隆	104
アモルファス酸化物半導体の電子構造解析と新規応用提案	木村　睦	龍谷大学 理工学部	神谷 利夫	107
$(Al,Fe)_2O_3$固溶体の高圧合成と磁気特性	草野 圭弘	岡山理科大学 工学部	東　正樹	110
接合部降伏する鉄筋コンクリート造骨組の非線形地震応答解析	楠原 文雄	名古屋工業大学	河野　進	111
元素戦略に基づく新規磁石高密度化に関する研究開発	小林 斉也	株式会社 Future Materialz	東　正樹	114
高分極性イオンを含有した透明酸化物ガラスの低光弾性と短・中距離構造	斎藤　全	愛媛大学 大学院理工学研究科	平松 秀典	116
既存山形鋼の高力ボルト接合部に対する簡便な耐震補強	薩川 恵一	愛知工業大学	吉敷 祥一	118
ハフニア系セラミックスを用いた耐環境性セラミックスコーティング材料に関する研究	篠田　豊	宇部工業高等専門学校 機械工学科	若井 史博	120
風外力に対する鉛プラグ入り積層ゴム支承の復元力特性に関する研究	白山 敦子	大阪工業大学	佐藤 大樹	122
キノイド型縮環オリゴシロールを用いた単分子電子デバイスの開発	新谷　亮	大阪大学 大学院基礎工学研究科	真島　豊	125
ペロブスカイト型酸化物蛍光体Pr添加$CaSrTiO_3$薄膜の紫外線侵入長の実験的検討	高島　浩	産業技術総合研究所	伊藤　満	127
鉄筋とコンクリートの付着特性がダウエル効果に及ぼす影響	髙瀬 裕也	室蘭工業大学	西村康志郎	128
メタン選択酸化反応用触媒の開発	高鍋 和広	東京大学 大学院工学系研究科	鎌田 慶吾	131
負熱膨張材料の微粒子化	竹中 康司	名古屋大学	東　正樹	133
セラミックス配向成形体の焼結時における構造変化に関する研究	田中　諭	長岡技術科学大学	若井 史博	136
アンボンドプレストレストコンクリート部材の曲げおよびせん断性状のモデル化の精度向上	谷　昌典	京都大学	河野　進	138
充填ゼオライトにおける新規誘電性・弾性・熱機能性の創出	谷口 博基	名古屋大学 大学院理学研究科	安井伸太郎	141
規則合金薄膜におけるスピン緩和異常の機構解明	谷山 智康	名古屋大学	伊藤　満	142
超高速充放電二次電池に向けた強誘電体―活物質ナノ積層正極膜の開発	寺西 貴志	岡山大学	安井伸太郎	144

室温駆動端電子トランジスタの開発	寺西 利治	京都大学	真島　豊	147
バイオマス変換用担持金属触媒の構造解析	中島 清隆	北海道大学 触媒科学研究所	鎌田 慶吾	149
直径30nmの微小ドット内の磁壁の反強磁性結合を利用したアナログ磁化反転の研究	永沼　博	東北大学	安井伸太郎	152
有機分子修飾した高融点合金ナノ粒子を単電子島とする室温動作単電子デバイスの実現	中村 貴宏	東北大学 多元物質科学研究所	東　康男	153
鉄筋コンクリート部材データベースによる構造設計式の検討	中村　孝也	新潟大学 工学部	西村康志郎	155
ナノ多結晶ダイヤモンド、ナノ多結晶立方晶窒化ホウ素の破壊靭性測定	西山 宣正	住友電気工業株式会社	若井 史博	158
実験と理論計算との融合によるリン化物半導体太陽電池の高効率化に関する研究	野瀬 嘉太郎	京都大学 大学院工学研究科	大場 史康	160
酸水素化物および酸水素化物中の点欠陥の安定性と評価	林　克郎	九州大学	大場 史康	162
損傷を抑制するための鉄筋コンクリート造壁付き梁部材の端部領域設計手法の確立に関する研究	日比野 陽	広島大学	河野　進	164
Ba(Ti,Zr)TiO_3誘電体に関する研究	符　徳勝	静岡大学 工学部電子物質科学科	伊藤　満	167
ルテニウム酸化物における電場誘起電子相転移を利用した抵抗変化素子の開発	福地　厚	北海道大学	片瀬 貴義	170
合金触媒の活性－電子状態相関に関する研究	古川 森也	北海道大学 触媒科学研究所	鎌田 慶吾	172
モデル触媒としてのペロブスカイト型酸化物薄膜の構造・物性評価	北條　元	九州大学 大学院総合理工学研究院	東　正樹	174
開発途上国のレンガ壁を有する鉄筋コンクリート造建築物の耐震診断と改修工法の開発	前田 匡樹	東北大学 大学院工学研究科	山田　哲	176
高温･高圧印加による新規非平衡材料の創製とトポロジーに注目した構造評価	正井 博和	産業技術総合研究所	東　正樹	178
セルフセンタリング型CLT壁柱を有する木質制振架構の開発	松田 和浩	名城大学	佐藤 大樹	181
傾斜組成エピタキシャル薄膜における強誘電体ドメイン構造と物性	丸山 伸伍	東北大学	安井伸太郎	184
酸窒化スピネルの特性評価	三浦　章	北海道大学	東　正樹	186
Tiドープした六方晶マンガン酸化物における酸素吸蔵特性と微視的構造	森　茂生	大阪府立大学 大学院工学研究科	東　正樹	187
新奇超伝導状態観測に向けた層状物質の単結晶育成と物性評価	矢野 力三	名古屋大学 大学院工学研究科	笹川 崇男	190
免震部材の繰り返し特性変化を考慮した長周期・長時間地震動および風外乱による応答評価	山下 忠道	Dynamic Control Design Office 山下一級建築士事務所	佐藤 大樹	193
イオンビーム照射炭素材料のレーザー分析	山本 春也	量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所	中村 一隆	196
V, Cr, Mnなどの遷移金属イオンを含む酸化物における3d軌道秩序とマルチフェロイック特性の研究	山本　孟	東北大学 多元物質科学研究所	東　正樹	197

銅酸化物高温超伝導体の超伝導状態の自己エネルギー解析	吉田 鉄平	京都大学 大学院人間・環境学研究科	笹川 崇男	199
直流電場にアシストされたジルコニアナノ粒子の焼結	吉田 道之	岐阜大学	若井 史博	201

一般共同研究C

酸化チタン表面上のサレン金属錯体および錯体ナノワイヤーのXPS測定	秋津 貴城	東京理科大学	原　亨和	202
アルカン選択酸化反応に活性な斜方晶Mo_3VOx複合酸化物触媒の酸素種解析	上田　渉	神奈川大学	原　亨和	203
多孔性イオン結晶の多形の制御と細孔構造―触媒活性の相関	内田 さやか	東京大学 大学院総合文化研究科	鎌田 慶吾	204
高温発光特性に優れるコロイダル量子ドットの材料開発	小俣 孝久	東北大学	神谷 利夫	206
近藤格子系における複合電子状態に関する研究	神原 陽一	慶應義塾大学 理工学部	伊藤　満	207
5価のビスマスを含む新しい酸化物の合成と結晶構造および電子構造解析	熊田 伸弘	山梨大学 大学院医学工学総合研究部	東　正樹	209
有田焼ボタン再生のための実験的分析	甲賀 ゆうこ	株式会社SLOW	安井伸太郎	210
鉄筋コンクリート造構造部材の損傷評価	柴山　淳	電力中央研究所 地球工学研究所	河野　進	212
鋼構造柱梁接合部の耐震性能を評価するための実験載荷プロトコルの提案	焦　瑜	東京都市大学	山田　哲	213
分子状酸素を用いたパラジウム複核錯体触媒によるケトンのα-メチレン酸化反応の開発とその反応機構解析	末木 俊輔	武蔵野大学 薬学研究所	喜多 祐介	215
$(Fe_2O_3)_{0.75}(Al_2O_3)_{0.25}$の低温熱容量測定	高井 茂臣	京都大学 大学院 エネルギー科学研究科	川路　均	218
計算科学を用いた酸化物半導体の安定性および電子状態評価	霍間 勇輝	出光興産（株）	神谷 利夫	220
鋼構造ボルト接合部の弾塑性挙動と応力伝達機構	中野 達也	宇都宮大学	吉敷 祥一	222
モノアニオン三座配位子を有する第一列後周期遷移金属錯体を用いたアルケンのヒドロ官能基化反応の開発	橋本　徹	横浜国立大学 大学院工学研究院	喜多 祐介	223
強誘電性鉄酸化物の研究	濵嵜 容丞	防衛大学校 応用科学群応用物理学科	伊藤　満	224
薄膜技術と超高圧技術を組み合わせた新物質創製	一杉 太郎	東京工業大学 物質理工学院	西山 宣正	225
溶液プロセスで作製した機能性材料の構造･物性研究	松下 伸広	東京工業大学 物質理工学院	安井伸太郎	226
制振部材を有する鋼構造骨組における合成梁の弾塑性挙動	松田 頼征	東京理科大学	佐藤 大樹	228
高熱伝導コンポジット材料の熱物性に対する自己組織化材料組織の効果	宗像 文男	東京都市大学 工学部	川路　均	231
コーヒーかす由来糖の高収率製造に寄与する、飼料への適用可能な糖吸着材の探索	山本 啓博	無臭元工業株式会社	原　亨和	234

準安定六方晶系希土類フェライト薄膜の創製と物性評価　横田 紘子　千葉大学 大学院理学研究院　安井伸太郎　234

液中レーザプロセスによるナノ粒子の作製と工学的応用　和田 裕之　東京工業大学 物質理工学院　中村 一隆　237

国際ワークショップ

第11回先進セラミックスの科学と技術に関する国際会議(STAC-11)　大垣　武　物質・材料研究機構　東　正樹　238

ワークショップ

セラミックス配向成形体の焼結時における構造変化に関する研究　田中　諭　長岡技術科学大学　若井 史博　240

卓越した機能発現を目指したセラミックプロセッシングに関するワークショップ　脇谷 尚樹　静岡大学　片瀬 貴義　242

共同利用研究に関わる既発表論文 245

共同利用研究に関わる特許 262

共同利用研究に関わる研究成果 263

特定共同研究
東京工業大学　フロンティア材料研究所
東　正樹（p.1）

特定研究（2019年度）

「巨大負熱膨張材料を用いた熱膨張抑制技術の確立」

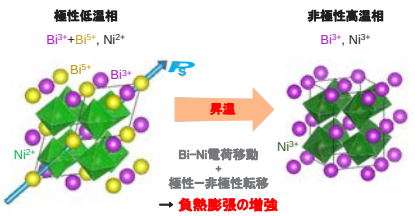
研究代表者：東　正樹（東京工業大学フロンティア材料研究所）

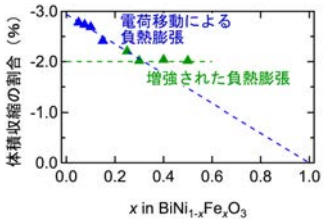
― 研究目的 ―

$BiNiO_3$は、$Bi^{3+}_{0.5}Bi^{5+}_{0.5}Ni^{2+}O_3$という特徴的な電荷分布を持つペロブスカイト型酸化物である。ニッケルの一部を鉄で置換した$BiNi_{1-x}Fe_xO_3$では、昇温によってBi^{5+}とNi^{2+}の間で電荷の移動が起こるようになり、ニッケルが2価から3価に酸化される。この際、ニッケルと酸素の間の結合が収縮するため、結晶格子全体が約3%縮む、負熱膨張が起こる。$BiNi_{0.85}Fe_{0.15}O_3$（x=0.15）では、負の熱膨張係数は既存材料の5倍の-187×10^{-6}/Kに達する。今年度は、Fe置換量(x)を増やした場合の振る舞いを調べた。

― 研究成果・効果 ―

$BiNi_{1-x}Fe_xO_3$のの鉄置換では、低温で2価が安定なニッケルを、3価が安定な鉄で置換するため、鉄置換量が増えるのに伴って、電荷移動に寄与する低温相のNi^{2+}の量は減少する。このため、低温相から高温相へ変化する場合の体積収縮の割合は、x = 0.05で2.8%であるのに対し、x = 0.15では2.5%と減少する（右図）。この減少ペースでいくと、x = 1.0では負熱膨張による体積収縮が消失することが予測される。しかし実際には、$0.20 \le x \le 0.50$では極性−非極性転移が電荷移動と同時に起こるため（左図）、負熱膨張が増強され、鉄置換量が増えても体積収縮は2%と一定であった（右図）。鉄置換量を変化させても体積収縮の割合が変化しないことは、負熱膨張材料の特性が安定することを意味する。





発表論文　T. Nishikubo, Y. Sakai, K. Oka, T. Watanuki, A. Machida, M. Mizumaki, K. Maebayashi, T. Imai, T. Ogata, K. Yokoyama, Y. Okimoto, S. Koshihara, H. Hojo, T. Mizokawa, M. Azuma: J. Am. Chem. Soc., 141, 19397 (2019).

特定共同研究
東京工業大学　フロンティア材料研究所
川路　均（p.3）

特定研究（2019年度）

「構造と物性の相関解明による新規機能性熱伝導材料の開発」

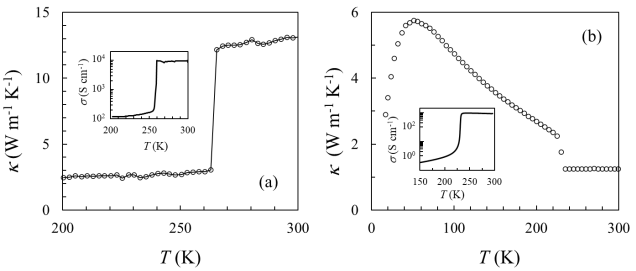
研究代表者：川路　均（東京工業大学）

― 研究目的 ―

熱エネルギーの有効活用に向け，温度に応じて熱伝導率が大きく変化する材料が求められている。金属絶縁体転移（MIT）を有する物質は相転移において電気伝導率が大きく変化することから，それに応じて熱伝導率も大きく変化することが期待される。本研究ではMIT物質の熱伝導材料への応用を目指し，これまであまり着目されていなかったMIT物質の構造と熱伝導の相関解明を目的とした。

― 研究成果・効果 ―

NiSはMITにともない電気伝導率が増加し，Wiedemann−Franz則から期待されるように熱伝導率も大きく増加した。一方の$CuIr_2S_4$では電気伝導率が増加するにも関わらず熱伝導率が減少しており，低温の特殊な秩序構造と関連していることが示唆された。今後，新たなMIT物質の開発をすすめることで，様々な用途に対応する熱伝導率スイッチング材料としての応用が期待される。



(a) NiSと(b) $CuIr_2S_4$の熱伝導率κおよび電気伝導率σ（挿入図）

特定共同研究
東京工業大学　フロンティア材料研究所
佐藤 大樹 (p.5)

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.224

特定研究（2019年度）

「繰返し効果を考慮した建築構造設計手法の構築」

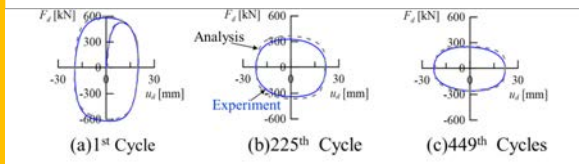
研究代表者：佐藤大樹（東京工業大学）

共同研究対応教員：佐藤大樹

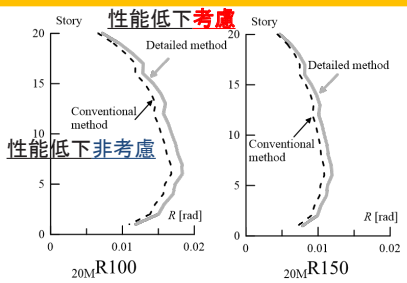
ー 研究目的 ー

長時間の繰返しによるダンパー性能の低下を考慮した超高層建物の応答予測および設計法の構築という目的の基，今年度は①性能低下を考慮できる粘性ダンパーの解析モデルを汎用時刻歴応答解析ソフトに実装し，②3次元部材構成モデルによる超高層建物を構築し，長時間の時刻歴応答解析により性能低下による応答増大を確認する。

ー 研究成果・効果 ー



繰返しによる応答性能低下を考慮した解析モデルの構築[1)]



Story drift ratio (CH1)

長周期地震動による多数回の繰返しにより粘性ダンパーの性能低下を考慮することで、応答が1.2～1.5倍程度増大[2)]

1) 佐藤大樹, 長山祥, 笠井和彦, 松田和浩：長周期地震動時における粘性ダンパーの性能低下を考慮した制振構造建物の応答評価, 日本建築学会大会技術報告集, 24(56),59-62, 2018.2
2) 劉錫媛, 佐藤大樹：粘性ダンパーの性能低下が超高層建物の地震応答増大に与える影響分析, 構造工学論文集, Vol.66B, pp.331-338, 2020.3

国際共同研究 A
Shanghai institute of ceramics, Chinese academy of science
Jianding Yu(p.8)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects　No.12

International CRP 2019－Category A

Single crystal growth of k-Al_2O_3-type multiferroic oxides

Project Coordinator Name：　Jianding Yu （SICCAS）

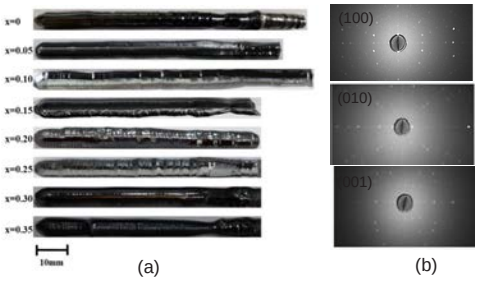
MSL Faculties:　Misturu Itoh

- Aims of Research -

The project aims to explore novel functionalities of multiferroic k-Al_2O_3 type oxides by novel techniques. k-Al_2O_3 type multiferroic oxide $Sc_xGa_{1-x/2}Fe_{1-x/2}O_3$ single crystals were grown by laser-heated and optical floating zone method to investigating the theoretical prediction ferroelectricity and explore new mechanism for novel functionalities of multiferroic oxides.

- Results -

A series of high-quality $Sc_xGa_{1-x/2}Fe_{1-x/2}O_3$ single crystals were grown by FZ method. The orthorhombic structure $Pna2_1$ confirmed by X-ray diffraction and excellent composition homogeneity was demonstrated by EDX. Rietveld analysis show that all cell parameters increase with the increase of Sc content. Moreover, leakage current density decreases by four orders of magnitude because of the doping of Sc. As results, it allows to measure the ferroelectric hysteresis loop of the samples at liquid nitrogen and showed a theoretical prediction large residual polarization. s high as 25μC/cm².



(a) single crystalline boules of $Sc_xGa_{1-x/2}Fe_{1-x/2}O$ (x=0-0.35).　(b) Laue spot pattern of x=0.35.

国際共同研究 A
University of St Andrews
Phil D.C. King(p.10)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No. 47

International CRP 2019－Category A

Exploration of Novel Quantum Materials

Project Coordinator Name：Phil D.C. King (University of St Andrews)

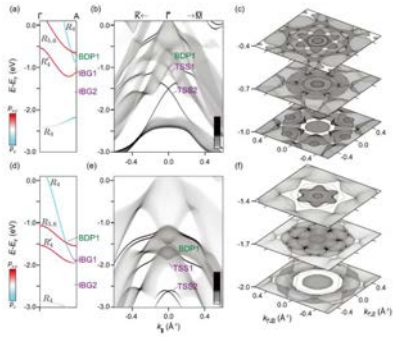
MSL Faculties: Takao Sasagawa

- Aims of Research -

Recently, the concept of single orbital-manifold band inversions occurring along high-symmetry lines in topological electronic materials has been demonstrated, stabilizing multiple bulk and surface Dirac fermions [1]. In this work, we further studied the underlying ingredients necessary to achieve such phases, and discuss their existence within the family of transition metal dichalcogenides (TMDs).

- Results -

Figures show how the three-dimensional band structures in TMDs naturally produce only small k_z projected band gaps, and demonstrate how these play a significant role in shaping their surface electronic structures (i.e. topological ladders and small k_z-projected band gaps in $PtSe_2$ and $PdTe_2$). (a) Orbitally projected DFT calculation along the Γ-A direction of $PdTe_2$. Bulk Dirac points (BDPs) and inverted band gaps (IBGs) are labelled. (b) Corresponding surface slab calculation along the in-plane directions. Topological surface states, TSS1 and TSS2, are labelled. (c) Constant energy k_x - k_y contours of $PdTe_2$ produced by surface slab calculations. ((d)–(f)) Equivalent plots for $PtSe_2$.



Web page: https://www.st-andrews.ac.uk/physics/condmat/arpes/index.html

[1] M.S. Bahramy, K. Okawa, M. Asakawa, T. Sasagawa, P.D.C. King *et al*., Nature Materials **17**, 21 (2018).
[2] O.J. Clark, K. Okawa, T. Sasagawa, P.D.C. King *et al*., Electron. Struct. **1**, 014002 (2019).

国際共同研究 A
Huazhong University of Science and Technology
Zewen Xiao(p.12)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.20

International CRP 2019－Category A

P-type dopability of quadruple perovskite chlorides

Project Coordinator Name：Zewen Xiao (Huazhong University of Science and Technology)

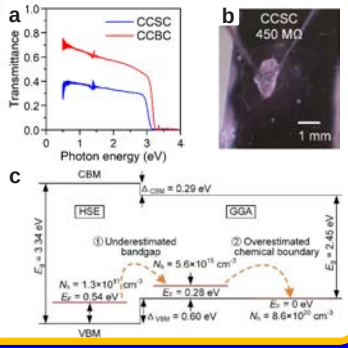
MSL Faculties: Toshio Kamiya and Takayoshi Katase

- Aims of Research -

Quadruple perovskite chlorides have previously been predicted to be the top p-type transparent conductors, which attracts a lot of attention. The project aims to verify the p-type dopability of quadruple perovskite chlorides and to reveal the underlying mechanisms by combining experimental characterizations and hybrid density functional theory (DFT) calculations.

- Results -

The optical and electrical characterizations reveal that these materials are optically transparent but electrically insulating, which contradicts the previous prediction. The hybrid DFT calculations show that the difficulty in forming *p*-type doping in these compounds is because of the easy formation of the compensating *n*-type intrinsic defects in the *p*-type region, which is resulted from too deep valence band maximum levels. We further demonstrate that the bandgap underestimation associated with the semilocal DFT and the unintentional chemical boundary overestimation should be the origins of the *p*-type conductivity predicted previously. Our results highlight the importance of reasonable bandgap description and chemical boundary determination in predicting defect thermodynamics.



Sanlue Hu, Bing Xia, Yang-Peng Lin, Takayoshi Katase, Jun Fujioka, Toshio Kamiya, Hideo Hosono, Ke-Zhao Du, and Zewen Xiao*: p-Type Transparent Quadruple Perovskite Halide Conductors: Fact or Fiction? Advanced Functional Materials, 2020 (In press).

国際共同研究 B
Technical University of Civil Engineering Bucharest
Andreea CASUTA(p.15)

Materials and Structures Laboratory, Collaborative Research Projects No.214

International CRP 2019－Category B

Enhancing seismic behavior of timber structures

Project Coordinator Name： Andreea Casuta

MSL Faculties： Associate Prof. Shoichi Kishiki

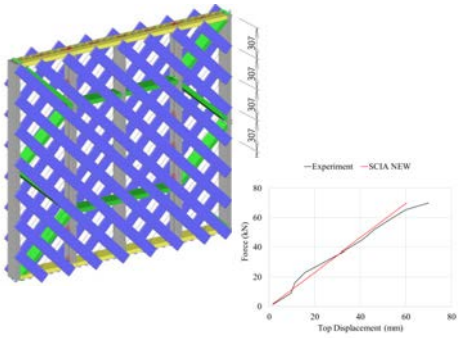
- Aims of Research -

The purpose of the project is to share information on the seismic behavior of timber structures researched in both Romania and Japan and to exchange successful practices applied for such structures for seismic resistance. Thus, a small reaction frame for testing timber connections was designed and made in Romania, with the assistance of the Japanese side. By means of this testing facility, timber connection tests could be conducted corresponding to the project that was ongoing on timber shear walls. The results were used for numerical analysis to model a timber wall test, the one which showed the best behavior during the experimental study.

- Results -

The numerical analysis was done in a commercial software, SCIA, in order to be more accessible for engineers and practitioners. The overall model scheme is shown hereby, in the left photo. The analysis was push-over type, simulating the wall experiment and results compared to the experimental envelope are shown in the right photo.

The project helped to accomplish the model, which showed good matching results with the experimental envelope curve, and can be easily reproduced by engineering professionals due to its simplicity.
The timber wall presented, which was proposed as a good solution for new residential houses, aims at reducing as much as possible the human error in manufacture, and thus has very simple and effective details that can be built by unskilled workers [1].



References
[1] http://trarom.utcb.ro/ (24.04.2019)

国際共同研究 B
University of Wyoming
David Mukai(p.18)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.203

International CRP 2019－Category B

Numerical Modeling and Simulation of Rocking Walls with Energy Dissipators

Project Coordinator Name: David Mukai (University of Wyoming)

MSL Faculties: Susumu Kono and Taku Obara

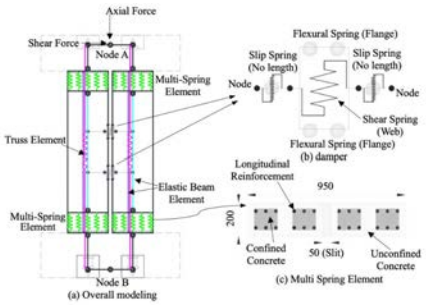
- Aims of Research -

In this project, the team will develop numerical models for rocking walls with energy dissipators and use these models to carry out simulations of these walls. These simulations will be callibrated with experimental work already conducted by the Kono group. After being callibrated, these models will be used to carry out multiple simulations to better understand the behavior of these walls, optimize the walls (particularly the energy dissapators), and ultimately impact the design of rocking walls with energy disspators. The societal impact will be lives saved, valuable infrastructure preserved, and recovery from earthquakes made quicker.

- Results -

Four hybrid rocking walls with dampers were tested and compared to a rocking wall without dampers and a traditional shear wall. Three hybrid rocking walls were modeled numerically. The results are:

- The hybrid rocking walls had low damage, but axial force transmitted from the dampers accelerates compressive concrete damage. The hybrid rocking walls were able to achieve higher drifts than the traditional shear walls for both Serviceability and Repairability limit states.
- The numerical model captured shear-drift relations at all drift levels. Moreover, they modeled residual drift angle, concrete strain, pre-tensioning tendon force with good accuracy up to a drift of 2%.
- The numerical model captured damage conditions and limit states for the hybrid rocking walls.



Numerical model of hybrid walls (Obara)

国際共同研究 B
National High Magnetic Field Laboratory Florida State University
Dragana Popović(p.20)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No. 48

International CRP 2019—Category B

Magnetotransport Studies of Collective Dynamics in Highly Correlated Electron Systems

Project Coordinator Name：**Dragana Popović (Nat. High Mag.Field Lab.)**

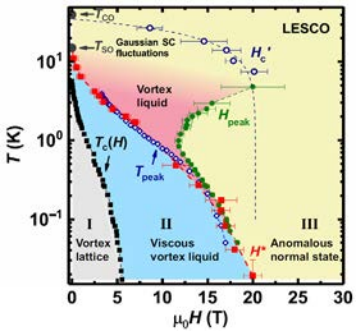
MSL Faculties: Takao Sasagawa

- Aims of Research -

The phase diagram of underdoped cuprates in a magnetic field (H) is key to understanding the anomalous normal state of these high-temperature superconductors. However, the upper critical field (H_{c2}), the extent of superconducting (SC) phase with vortices, and the role of charge orders at high H remain controversial.

- Results -

We study stripe-ordered La-214 (LESCO: $La_{1.7}Eu_{0.2}Sr_{0.1}CuO_4$ and LNSCO : $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$), i.e., cuprates in which charge orders are most pronounced and zero-field SC transition temperatures T_c^0 are lowest. This enables us to explore the vortex phases in a previously inaccessible energy scale window. By combining linear and nonlinear transport techniques sensitive to vortex matter, we determine the T–H phase diagram, directly detect H_{c2}, and reveal novel properties of the high-field ground state. Our results demonstrate that quantum fluctuations and disorder play a key role as $T \to 0$, while the high-field ground state is likely a metal, not an insulator, due to the presence of stripes.



[1] Z. Shi, P.G. Baity, T. Sasagawa, and D. Popović, Science Advances **6**, eaay8946 (2020).
[2] P.G. Baity, T. Sasagawa, and D. Popovic, Phys. Rev. Lett. **120**, 156602 (2018).

国際共同研究 B
University of Peradeniya
H.A.D. Samith Buddika(p.22)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.201

International CRP 2019—Category B

Evaluation of Residual Drift Demands in Self-Centering Rocking Walls for Performance-based Seismic Assessment

Project Coordinator Name： **H. A. D. Samith Buddika**

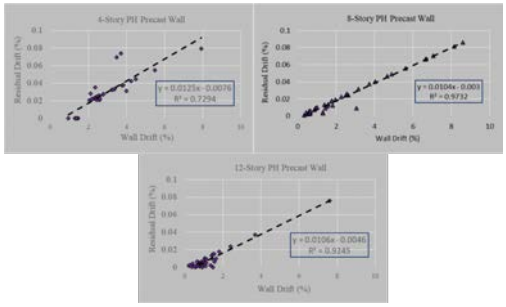
MSL Faculties: Susumu Kono

- Aims of Research -

The aim of this research is to propose a residual drift spectrum for self-centering rocking walls for performance-based seismic assessment.

- Results -

The residual wall drift increases as the maximum wall drift increases. Residual drift demands for 4-, 8-, and 12-story billings are less than 0.1% even after sustaining walls drifts more than 3%. Residual drift values decrease as the building height increases. This demonstrate the ability of the PH precast concrete walls to undergo larger lateral deformations without sustaining permeant deformations under earthquake loading and also the possibility of incorporating these systems into mid-rise buildings. Cyclic loading tests of self-centering rocking walls has been extensively carried out by Prof. Kono in the MSL. Residual deformations observed in those tests could be due to the absence of the dynamic shake-down effects. Hence, target magnitude of the residual deformation need not to be taken as a design factor if the PH precast walls are designed with appropriate amount of energy dissipation devises as per design guidelines and by preventing premature yielding of post-tension tendons and crushing of confinement concrete at the wall-foundation interface.



Ongoing under graduate research project at university of Peradeniya

国際共同研究 B
中央研究院（台湾）應用科學研究中心
畑中 耕治 (p.25)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.77

国際研究B（2019年度）

「レーザープラズマのコヒーレント制御」

研究代表者：畑中耕治（中央研究院應用科學研究中心）

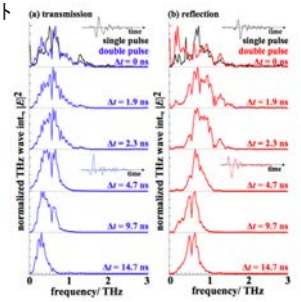
共同研究対応教員：中村一隆

ー 研究目的 ー

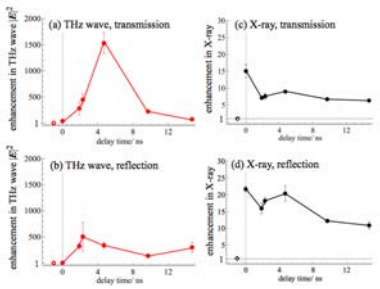
フェムト秒レーザーダブルパルス励起条件下における水溶液膜からのテラヘルツ波の強度増加とX線発光との相関に着目しナノ秒領域の遅延時間におけるダブルパルス励起の特徴を明らかにすること、基礎過程のひとつとして考えられるプラズマのダブルパルス照射によるコヒーレント励起を試みる為の予備実験を開始することを目的とした。

ー 研究成果・効果 ー

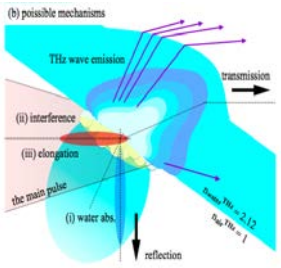
ﾀﾞﾌﾞﾙﾊﾟﾙｽ励起におけるｽﾍﾟｸﾄﾙｼﾌﾄ



ﾀﾞﾌﾞﾙﾊﾟﾙｽ励起における発光増強



液膜表面における構造変化



Huang, H. H.; Nagashima, T.; Yonezawa, T.; Matsuo, Y.; Ng, S. H.; Juodkazis, S.; Hatanaka, K., "Giant Enhancement of THz Wave Emission under Double-Pulse Excitation of Thin Water Flow", ***Applied Sciences* 2020**, doi:10.3390/app10062031, *in print*.

国際共同研究 B
State University of New York at Binghamton
In-Tae Bae(p.28)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.69

International CRP 2019－Category B

Evaluation of lattice strain effects within epitaxially grown multiferroic films

Project Coordinator Name: In-Tae Bae (State University New York at Binghamton)

MSL Faculties : Shintaro Yasui

- Aims of Research -

This project aims to develop a novel method that can unambiguously answer the questions of: (1) how the crystal structure of epitaxially grown $BiFeO_3$ (BFO) is affected by lattice mismatch with substrate?, (2) how can we quantitatively evaluate the amount of lattice strain in terms of biaxial in-plane as well as uniaxial out-of-plane orientation?

- Results -

Two different single crystalline oxide substrates, i.e., $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$(LSMO)/$SrTiO_3$(STO) and $YAlO_3$ (YAO) are used to grow BFO films by ultra high vacuum r.f. sputtering technique to study. Cross-sectional transmission electron diffraction patterns in tandem with structure factor calculation demonstrate the existence of rhombohedral signature reflections, indicating both of the BFO films possess rhombohedral crystal structure with R3c space group. Cross-sectional atomic resolution scanning transmission electron microscope (STEM) image shows atomistically coherent BFO/LSMO interface with no sign of dislocation. This indicates that the lattice strain caused by the lattice mismatch with LSMO/STO substrate is stored as elastic energy within BFO film. On the other hand, cross-sectional bright-field TEM image of BFO grown on YAO substrate readily shows domain boundaries and dislocations within the BFO film, indicating lattice strain is not stored within the BFO film, but relaxed. X-ray reciprocal space mapping technique reveals that ~1.0 % of compressive biaxial strain applied by LSMO/STO substrate exerts ~2.4 % of uniaxial tensile strain along out-of-plane orientation. The epitaxial relationship between BFO film and YAO substrate is analyzed by nanobeam electron diffraction technique. Based on this result, the lattice mismatch between BFO film is calculated ~6.8%, which is considered too large to be stored as elastic energy within epitaxially grown BFO.*

* I-T Bae et al., "Short range biaxial strain relief mechanism within epitaxial grown $BiFeO_3$", *Scientific Reports* **9**, 6715 (2019).

国際共同研究 B
Institut Teknologi Bandung
Iswandi Imran(p.31)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.208

International CRP 2019－Category B

Improving the Resilience of Buildings and Infrastructures in Seismic Prone Countries; A Case of Indonesia

Project Coordinator Name: **Iswandi Imran (Institut Teknologi Bandung)**

MSL Faculties : Susumu Kono

- Aims of Research -

This project aims to formulate the strategies to improve the resilience of infrastructures in Indonesia. The information on the correlation between building/infrastructure damages due to recent earthquakes in Indonesia (i.e. Lombok and Palu earthquakes) and the consistency in applying relevant building codes in the design of those buildings/infrastructures will be used as the first step in formulating the strategies. This information contains basically insight and lesson learned from the performances of buildings, bridges and other infrastructures in the seismic affected zone.

- Results -

The design and construction of building structures resilient to potential natural disaster should be carried out consistently and properly. To minimize damages on buildings and infrastructures (especially the critical infrastructures) during earthquakes, the relevant design and construction codes such as seismic loading code, building design codes, construction code etc. shall be consistently implemented in the design process and the construction activities. In addition, as there were also some lessons learned obtained from each seismic event, it is important then to follow them up in research activities and ultimately in updating the relevant codes and seismic hazard maps needed for design and construction. This is one of the important steps to improve seismic resilience of buildings and infrastructures in Indonesia.

国際共同研究 B
Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics Southwest University of Science and Technology
Jianbo HU(p.34)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.80

International CRP 2019－Category B

Ultrafast phonon dynamics in inorganic solids

Project Coordinator Name: **Jianbo HU (China Academy of Engineering Physics)**

MSL Faculties: Kazutaka NAKAMURA :

- Aims of Research -

The aim of this project is to elucidate the ultrafast dynamics of optical phonons in inorganic materials, such as polar semiconductors, wide bandgap materials and oxides within picosecond time range using femotosecond infrared pulses.

- Results -

We have performed ultrafast transient reflectivity measurements on a single crystal of 4H-SiC, which is materials used as power-semiconductor devices, using infrared femtosecond pulses (pulse width ~40 fs).

The obtained transient signal (Fig. 1) shows clear coherent oscillation with 6.0 THz due to the zone-folded acoustic phonons. The estimated lifetime form a decay of the intensity was 56 ps, which is approximately 10 times larger than that of the longitudinal optical phonons.

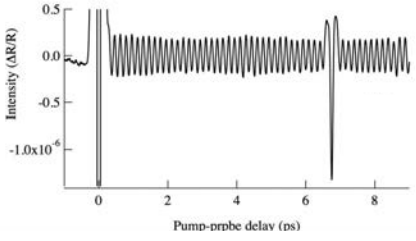


Fig.1 transient reflectivity from 4H-SiC

国際共同研究 B
Institute of Physics, Chinese Academy of Science
Jiangang Guo(p.36)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.39

International CRP 2019—Category B

Structure and Properties of New Quantum Materials

Associate Prof. Jiangang Guo, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences

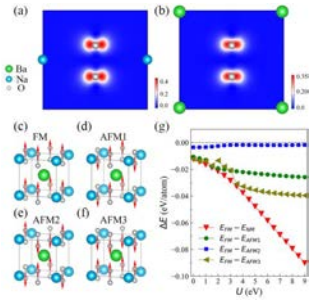
MSL Faculties: Takayoshi Katase

- Aims of Research -

It is argued to emerge anionogenic ferromagnetism and half-metallicity in the interface of KO_2/BaO_2 through double exchange interactions of O_2^{2-} and O_2^{-} from the first principles calculations. A question arises, is a long-range FM ordering possible in a bulky molecule oxygen containing compound as in a 3*d* metal counterpart? If so, can a half metal be evolved from the FM? This is of importance in further understanding the interaction behavior among these local moments carried by O_2 dimers.

- Results -

we show that *α*-$BaNaO_4$ is a half-metal. It is energetically favorable, lattice-dynamically, mechanically and thermally-dynamically stable. It possesses robust FM ordering with a T_c of 120 K. The partially occupied π* orbitals in the metallic channel and fully occupied π* orbitals in the semiconducting channel is the origin of half-metallicity. Unlike previously reported AO_2 (*A*=K, Rb, Cs) with AFM orderings between (001) layers through indirect exchange interactions, the O_2 dimer layers in *α*-$BaNaO_4$ coupled ferromagnetially through direct interactions with head-to-head alignment along the [001] direction. Our work provides new insights in exploring the FM and half-metallicity in O_2-dimer-containing compounds.



Molecule Oxygen Induced Ferromagnetism and Half-metallicity in α-BaNaO4: A First Principles Study, J. Am. Chem. Soc. 142, 5234-5240 (2020) by J. Deng, **J. G. Guo*** and X. L. Chen*

国際共同研究 B
University of Auckland
Ken Elwood(p.39)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.204

International CRP 2019—Category B

Detailed assessment procedure for residual capacity of reinforced concrete buildings

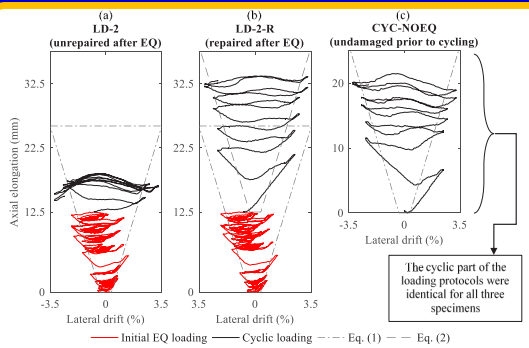
Project Coordinator Name: Kenneth J. Elwood, University of Auckland, NZ

MSL Faculties: Susumu Kono

- Aims of Research -

- Identify the factors influencing the residual capacity of epoxy-repaired RC plastic hinges.
- Determine influence of residual deformations at the time of repair on future seismic performance.
- Assess the recovered stiffness achieved in epoxy-repaired plastic hinges.

- Results -



Observations:

- Axial elongation after earthquake loading (red) is "locked in" by epoxy repairs.
- Total strain experienced by reinforcement in repaired plastic hinges will be larger than in an undamaged plastic hinge due to locked-in strain from initial damaging earthquake.

Marder, K., et al (2020). Quantifying the effects of epoxy repair of reinforced concrete plastic hinges. Bulletin of NZSEE, 53:1 37-51.

国際共同研究 B
University of Naples Federico II
Marco Di Ludovico(p.45)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No. 206

International CRP 2019—Category B

Behavior of RC columns under biaxial shear and bending moment

Project Coordinator Name: **Marco Di Ludovico (University of Naples Federico II)**

MSL Faculties: Susumu Kono

- Aims of Research -

The research project aimed at investigating the behavior of reinforced concrete (RC) columns under simultaneous horizontal actions and axial load that induce biaxial shear and bending in those members

- Results -

From the few experimental results available in literature for columns subjected to biaxial shear, this loading condition slightly affects the shear capacity of RC columns. Few numerical/analytical tools and models have been developed so far, mainly based on mechanical considerations on the reduced performance of concrete in the case of biaxial solicitations. However, the lack of a proper validation of these models against experimental results make their reliability and accuracy still not acceptable for assessment purposes. Based on experimental results, the circular interaction domain suggested by the JSCE represents a good balance between reliability and low computational effort.

国際共同研究 B
University of Washington
Marc O. Eberhard(p.47)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.205

International CRP 2019—Category B

Seismic Shear Failure in Reinforced Concrete Columns

Project Coordinator Name:**Marc Eberhard (Univ. of Washington)**

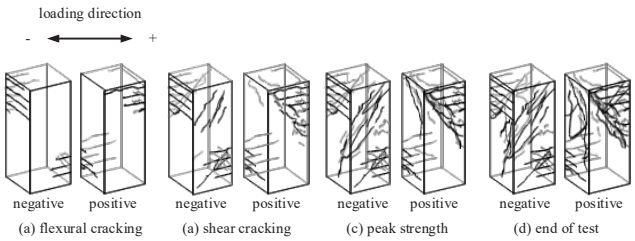
MSL Faculties: **Susumo Kono**

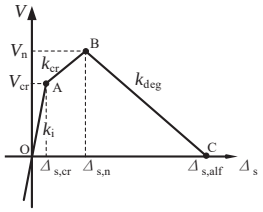
- Aims of Research -

The project aims to develop a versatile methodology that can evaluate the likelihood that a reinforced concrete column will fail in shear when it is subjected to deformation reversals, such as would occur during and earthquake.

- Results -

Based on experimental results, a model has been developed to describe the shear force-deformation curve for reinforced concrete columns subjected to deformation that are not necessarily parallel to one of the column faces.





国際共同研究 B
忠南大学校 建築工学科
南　正樹 (p.50)

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.202

国際研究B（2019年度）

「繊維補強セメント複合材料の超高性能化および有効活用技術開発」

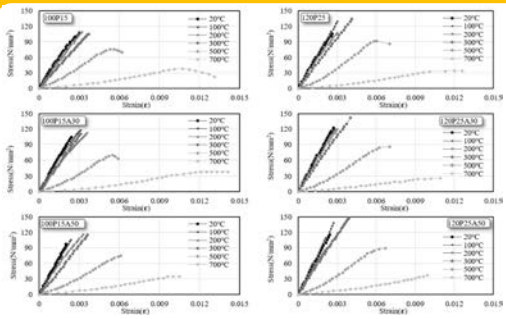
研究代表者：南　正樹（韓国 忠南大学校 建築工学科）

共同研究対応教員：河野 進

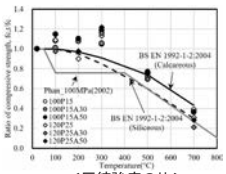
ー 研究目的 ー

＜高温環境下での非晶質鋼繊維補強高強度コンクリートの力学特性＞
加熱温度に応じた非晶質鋼繊維補強高強度コンクリートの応力-ひずみ関係、圧縮強度、弾性係数などの力学的特性を評価することにより、非晶質鋼繊維の混入が高温環境下での高強度コンクリートの力学的性能に及ぼす影響を実験的に検討した。

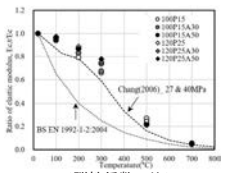
ー 研究成果・効果 ー



＜加熱温度によるコンクリート試験体の応力-ひずみ曲線＞



＜圧縮強度の比＞



＜弾性係数の比＞

- 300℃以上の高温環境下での非晶質鋼繊維補強高強度コンクリート試験体は、圧縮強度の低下率が小さくなった。非晶質鋼繊維の混入率が増加するほど高温で高強度コンクリートの圧縮強度の改善効果がより大きくなる傾向が認められた。
- 高温を受けた繊維補強高強度コンクリートの弾性係数は、加熱温度が増加するにつれて直線的に減少する傾向を示した。また、非晶質鋼繊維の混入により弾性係数の低下率が改善される効果を得ることができたが、全体的な傾向はコンクリートの圧縮強度や繊維混入条件によって大きな差が現れた。

発表論文：G.Choe, G.Kim, H.Kim, E.Hwang, J.Nam：高温環境での非晶質鋼繊維補強高強度コンクリートの力学特性, Journal of the Korea Concrete Institute, Vol.32, No.1, pp.19-26, 2020.2
その他，大会論文発表5件（日本コンクリート工学年次大会-2019.7，日本建築学会大会-2019.09，韓国コンクリート学会大会-2019.5，韓国建築施工学会大会-2019.5）

国際共同研究 B
カリフォルニア大学サンディエゴ校
野村 研二 (p.53)

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.84

国際研究B（2019年度）

「昇温脱離ガス分析によるp型酸化物半導体SnO薄膜中の水素評価」

研究代表者：野村研二（カリフォルニア大学サンディエゴ校（UCSD））

共同研究対応教員：神谷利夫

ー 研究目的 ー

酸化物半導体における膜中水素の定量評価や化学結合状態を明らかにし、その役割について深く理解することは高性能酸化物半導体デバイスを開発するうえで不可欠である。そこで本研究では、昇温脱離ガス分析法にて、p型酸化物半導体SnO薄膜中の水素の評価を実施した

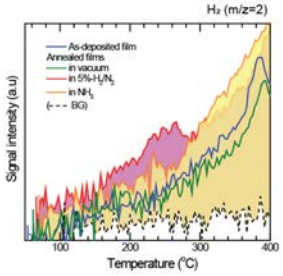
ー 研究成果・効果 ー

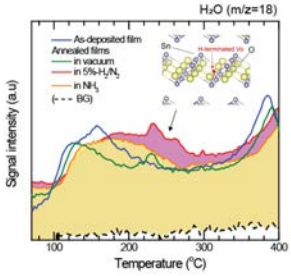
昇温脱離ガス分析(TDS)を用いて p型酸化物半導体SnO薄膜中の膜中水素の評価

➡ **多結晶SnO膜の水素化処理の効果**

-膜中水素はH_2およびH_2O脱離により観察
-多量の水素は主に水分子として脱離
-膜中水素濃度　$>10^{21}cm^{-3}$
-水素熱処理により多量のSn-H結合の形成

➡ **水素による酸素空孔低減**
（欠陥の水素終端）





国際共同研究 B
The University of British Columbia
Tony T.Y. Yang(p.56)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.207

International CRP 2018 －Category B

Development of innovative dampers for seismic applications, Name：Tony T.Y. Yang (University of British Columbia) MSL Faculty：KONO Susumu

Aims of Research

The aim of the research is to develop high performance metallic damper for earthquake engineering applications. Upon successful implementation, this research will facilitate high-performance earthquake-resilient buildings to be construction in Canada, Japan and elsewhere.

In this research, a simple metallic damper, named Welded Wide Flange Fuse (WWFF), is proposed. WWFF utilizes the commonly available welded wide flange section to dissipate the earthquake energy through shear yielding of the web in the longitudinal direction, while the flanges remain elastic. WWFF offers many advantages: 1) The use of the welded wide flange sections makes the WWFF very easy to be fabricated into any shapes; 2) the use of the welded plate as the web of the WWFF makes the WWFF very stiff and very efficient to dissipate stable earthquake energy; 3) WWFF is designed to be easily replaceable, hence making the structure equipped with WWFF more resilient towards future earthquakes. In this research, detailed experimental testing was conducted. The result shows that the newly proposed WWFF has high stiffness and stable energy dissipation capacity, where WWFF can be used as a cost effective and efficient metallic damper.

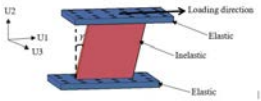


Figure 1: Concept of WWFF

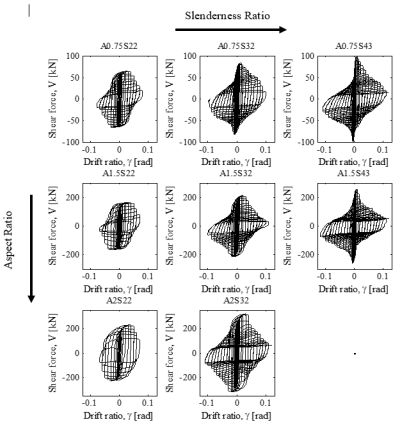


Figure 2: Force-deformation response of WWFF

国際共同研究 B
School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech Univerisity
Yanpeng Qi(p.59)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.40

International CRP 2019－Category B

Exploration Novel Superconductors with Abundant Element using HPHT Method

Project Coordinator Name： Yanpeng Qi (ShanghaiTech Unversitiy)

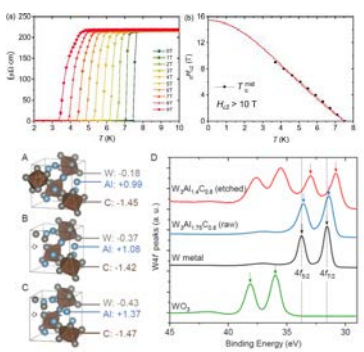
MSL Faculties: Takayoshi Katase ::

- Aims of Research -

The target of this project is exploration novel superconductors with Abundant Element using high pressure high temperature methods and investigation the exotic properties of the new superconducting materials. In particular, Exploration the relation between structure and superconducting properties and try to improve superconducting transition temperature.

- Results -

We report the discovery of superconductivity in W_3Al_2C (T_c=7.6 K) synthesized by high-pressure method. W_3Al_2C is isostructural to Mo_3Al_2C (space group $P4_132$) but with stronger spin-orbit coupling (SOC). The realization of superconductivity by replacing 4*d* Mo toward 5*d* W provides a candidate for the search of potential triplet superconductors with enhanced SOC. In addition, we successfully extract Al from M_3Al_2C (M= Mo, W) by applying a chemical etching method and discovery of an anomalous charge state evolution, where electron doping can be achieved through “oxidation”. Specially, with the continuous removal of electron donor (Al) from the structure, we found an electron doping effect in the negatively charged transition metals. The peculiar charge state in M_3Al_2C plays an important role in both its structure and superconductivity.



国際共同研究 B
Dalian University of Technology
Yao CUI(p.62)

International CRP 2019—Category B

Seismic Performance of Exposed-Type Column Base Connections with Flexible Base Plate

Project Coordinator Name：**Yao Cui (Dalian University of Technology)**

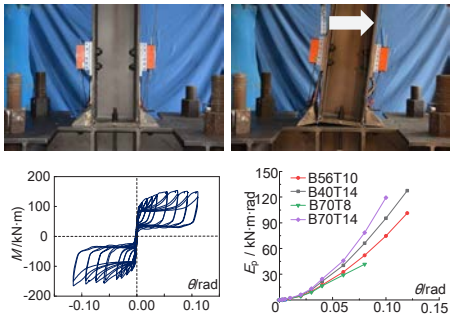
MSL Faculties: Satoshi Yamada;

- Aims of Research -

This project focused on the effect of the width-to-thickness ratio and cross-sectional area of the bar-type fuse on the seismic behavior of the proposed exposed column base. Based on a series of quasi-static tests, the failure mode, moment strength and energy dissipation of the proposed column base were discussed. This study will lead to a better understanding of the proposed column base.

- Results -

1. Under combined axial and flexure load, the behavior of the exposed column base with bar-type fuse was dominated by rotation. This type of exposed column base exhibited excellent self-centering behavior without compromising the energy absorption.
2. As the width-to-thickness ratio increased from 2.86 to 8.75, the reduction in the maximum moment strength and energy absorption when the drift angle reached 0.03 rad was 14% and 28%.
3. Specimen B70T14 developed as much as 24% and 25% larger maximum moment strength and energy absorption than those of Specimen B56T10 due to the use of larger bar-type fuse, respectively.



Yao Cui, Fengzhi Wang, Hao Li, (2019). Satoshi Yamada. Rotational behavior of exposed column bases with different base plate thickness. Steel & Composite Structures, 32(4), 497-507.

国際共同研究 B
Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences
Youwen Long(p.66)

International CRP 2019—Category B

High-pressure synthesis and charge state study of $PbFeO_3$

Project Coordinator Name：**Youwen Long (Insititute of physics, CAS)**

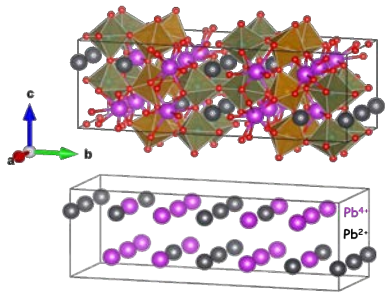
MSL Faculties：**Masaki Azuma**

- Aims of Research -

This project aims to apply high pressure and high temperature conditions to prepare a single-phase $PbFeO_3$ sample, and then investigate the detailed charge states for Pb and Fe both at different temperatures by a series of synchrotron-based spectroscopy methods. It is highly expected to find exotic charge states as well as the temperature-induced charge combination transition in this compound.

- Results -

High-quality $PbFeO_3$ perovskite samples with a good single phase was obtained. By means of synchrotron x-ray diffraction and absorption studies, we determined the detailed crystal structure and charge states of both Fe and Pb. An unusual $2a_p \times 6b_p \times 2c_p$ orthorhombic super unit cell with Cmcm space group and charge disproportionation state $Pb^{2+}_{0.5}Pb^{4+}_{0.5}Fe^{3+}O_3$ were confirmed for the first time. Unique long-range column-like charge ordering was discovered in this system, which is very different from orther Pb-based materials. Melting of Pb charge ordering wasn't observed while the sample was heated up to 740 K.



国際共同研究 B
Institute of Engineering Mechanics, China Earthquake Administration
Zhe Qu(p.69)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.213

International CRP 2019－Category B

Effect of cumulative heat on hysteretic behavior of structural steel in energy dissipating devices

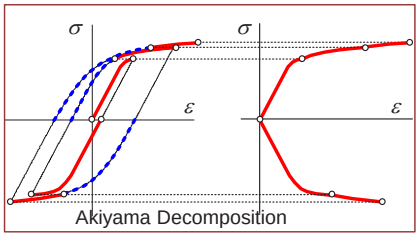
Project Coordinator Name: Zhe Qu **MSL Faculties: Shoichi Kishiki**

- Aims of Research -

The activities in 2019 aimed at analyzing the results of a previous test on buckling restrained braces to see if its dynamic behavior can be predicted by existing models. This may provide a clue for better understanding and even modelling the heat effect on the hysteretic behavior of metallic dampers.

- Results -

The effect of dynamic loading on the cumulative deformation capacities of BRBs is negligible. The cumulative plastic strain at fracture can be well estimated by an existing empirical model that considers the effect of the loading path but is independent of the strain-rate effect.



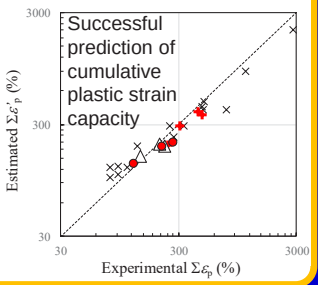
Akiyama Decomposition

+

$$\sum \varepsilon'_p = \frac{1}{\frac{\alpha_s}{35} + (1-\alpha_s)\left(\frac{\varepsilon_{m,ave}^{0.41}}{417.14}\right)}$$

Takeuchi model

=



Effects of strain rate on the hysteretic behavior of buckling restrained braces. ASCE Journal of Structural Engineering, 146(1), 2020: 06019003.

Please fill information such as URLs, research papers, etc., which you wish to publicize, in this section.

国際共同研究 B
Zynergy Technology Incorporation
Zhipeng Li(p.72)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.68

International CRP 2019－Category B

All Solid State Thin Film Solid Oxide Fuel Cell

Project Coordinator Name: Zhipeng Li

MSL Faculties: Shintaro Yasui

- Aims of Research -

We aim to reduce the operating temperature of traditional SOFC, and to develop new intermediate-temperature SOFC, which can work at 500 – 800 ºC. One promising and efficient way is to reduce the thickness of electrolyte, resulting in the developing of thin film SOFC in recent years. Therefore, in this research program, we try to use thin film technique to develop all solid state thin film SOFC devices. The pulsed laser deposition (PLD) has been widely used as the robust and efficient thin film technique in energy-related materials systems, such as lithium ion battery. We hence try to apply this technique to be used for thin film SOFC fabrication in order to develop high quality thin film SOFC devices.

- Results -

First of all, we designed the all state thin film SOFC structure as shown in Figure 1. Si is the substrate, etched by reactive ion etching (RIE). Subsequently, the anode, electrolyte and cathode thin films are deposited by PLD layer by layer. Finally, the top layer is deposited to cover the surface. The anode is mixed with NiO_x and YSZ, and the electrolyte is pure YSZ thin film, followed by the cathode which we used $LaSrMnO_x$ in this study. After all thin film deposited by PLD on Si substrate, we try to pattern each cell individually on the Si substrate. The RIE process was applied to pattern each unit cell. Figure 2 demonstrates a typical example of such a SOFC unit cell after patterning. For the first step, we have successfully designed new all solid thin film SOFC structures. With this thin film SOFC structures, we can use different thin film deposition techniques for such an approach. The PLD technique was applied in this study. From our preliminary result, it shows that PLD technique is promising to deposit all SOFC electrode and electrolyte materials on the substrate. For the following study, we will develop optimized methods to fabricate all solid thin film SOFC by this approach.

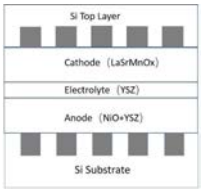
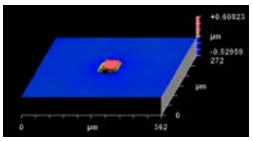


Figure 1 Schematic diagram of all state thin film SOFC.


Figure 2 AFM imaging of a SOFC single cell after patterning.

一般共同研究 B
佐賀大学 地域デザイン学部
赤津 隆（p.75）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.34

一般研究B（2019年度）

「天草磁器土を原料とするアルミナ強化磁器の強化メカニズムの解明」

研究代表者：赤津 隆（佐賀大学）

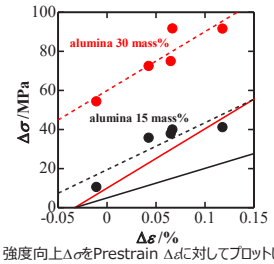
共同研究対応教員：若井史博

― 研究目的 ―

提唱されているアルミナ強化磁器の強化メカニズムのうち、信頼性の高い「pre-stress説」について定量的に検証することによって、アルミナ強化磁器の真の強化メカニズムを明らかにし、さらなる強度向上を実現する材料設計に対する指針を与える。

― 研究成果・効果 ―

天草磁器土ベースのアルミナ強化磁器に対して、コーディエライトが結晶化しないくらい少量のタルクを添加し（0～0.7mass%）、磁器素地マトリックスの熱膨張率を変化させ、アルミナとの熱膨張率差に起因するpre-stressの関数として磁器の強度を測定した。その結果、pre-stressが大きくなるほど強度が向上することが確認できたが、Eshelby理論から推定されるpre-stressよりも大きく強度が向上することがわかった（右図）。この強度向上は、熱膨張率の大きなアルミナ添加が、石英周囲におけるき裂発生を抑制したことによることを、実験（冷却中の亀裂発生に起因する熱収縮曲線上のステップの有無）で明らかにした。



強度向上Δσ_pをPrestrain Δε_pに対してプロットした図。黒丸、赤丸および点線は実測値。黒実線と赤実線は理論推定値。両者の差がアルミナ添加によるき裂発生抑制によることが明らかになった。

発表論文・関連論文：Journal of the American Ceramic Societyに投稿中

一般共同研究 B
岡山大学 大学院自然科学研究科
池田 直（p.76）

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No. 74

一般研究B（2019年度）

「電子誘電体RFe_2O_4の常温電気分極」

研究代表者：池田直（岡山大学大学院自然科学研究科）

共同研究対応教員：安井伸太郎

― 研究目的 ―

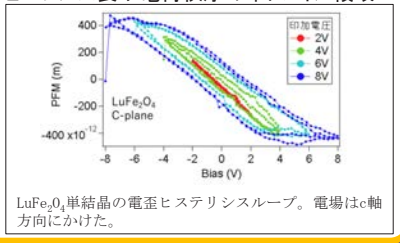
イオン変位に起源を持たず強誘電性を示す、電子型強誘電体の候補物質である$LuFe_2O_4$について、圧電顕微鏡による電歪応答測定から、常温に自発分極が存在することを確かめる。

― 研究成果・効果 ―

電子の極性な分布から電気分極を形成する新しい強誘電体、電子強誘電体は、まだ候補物質が少ない。そのうち希土類複電荷酸化鉄材料、RFe_2O_4（R=重希土類と、Y, Sc, In）は、鉄イオン電子間相互作用の競合を起源として極性な電子分布が現れる誘電体と考えられている。我々が1993年に極性な電場応答の存在を報告して以来、電荷秩序に伴う電気分極の発生について長い議論があった。最近我々はこの物質の化学当量性を精密に制御しすることで、高皮質な単結晶を育成した。この結晶は、スピンコヒーレンス長や電荷秩序の単ドメイン領域も大きい。

今回初めて電歪ヒステリシスループの観測に成功した。この結果は、非線形光学応答（SHG）測定と整合する。電荷秩序は400Kまで存在するが、電気分極はこれを起源とし、Cmの空間群を持つことも確かめた。

また電場中SHG測定から、抗電場が 5V/cm程度と著しく小さいことが示唆されたが、これも圧電顕微鏡の測定結果と整合する。これらの結果は、電子型強誘電体は、著しく小さい抗電場を持つ特異な強誘電体であることを示している。



$LuFe_2O_4$単結晶の電歪ヒステリシスループ。電場はc軸方向にかけた。

関連論文：K. Fujiwara, *et al.*, *J. Phys. Soc. Jpn.* 88, 044701 (2019)

一般共同研究 B
北海道大学 大学院工学研究院
石井 建 (p.78)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.215

一般研究B(2019年度)

「拡張性の高い免震装置の極限挙動解析システムの開発」

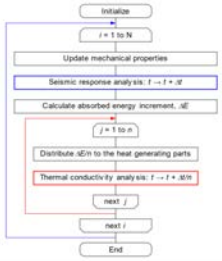
研究代表者：石井建(北海道大学大学院工学研究院)

共同研究対応教員：吉敷祥一

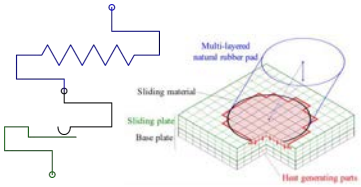
― 研究目的 ―

免震構造に対する需要拡大により、従来の想定を超えた範囲での安全性の検証が求められている。すでに普及している免震装置についても、実験によって新たに発見される特性が少なくないが、通常の構造解析プログラムではそれらの再現が困難である。本研究では拡張性の高い解析システムを開発し、かつ普及させることを目的とする。

― 研究成果・効果 ―

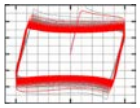


熱・力学連成挙動解析手法の一般化

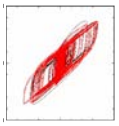


力学モデルと熱伝導解析モデルの分離・開発

弾性すべり支承の荷重－変形関係



鉛プラグ入り積層ゴムの荷重－変形関係



任意の力学モデルと熱伝導解析モデルを組み合わせ可能

Ken Ishii, Masaru Kikuchi: Mechanical behavior of sliding bearings for seismic isolation under cyclic loading, 16th World Conference on Seismic Isolation, Energy Dissipation and Active Control of Structures, St. Petersburg, Russia, 2019.

一般共同研究 B
宇都宮大学 工学部
石田 邦夫 (p.81)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.53

一般研究B(2019年度)

「電子・格子・電磁場結合系の量子波束ダイナミクスにおけるラマン効果の理論」

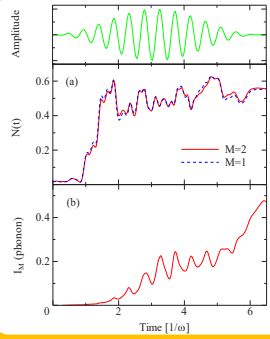
研究代表者：石田 邦夫(宇都宮大学)

共同研究対応教員：中村 一隆

― 研究目的 ―

電子・格子系に対するコヒーレント制御の理論構築には、光励起下における系の時間変化を記述することが必要である。本研究では量子状態の重要な指標としての量子相関に着目し、相互作用しない2つの電子・格子系に光照射によって形成される量子相関について、数値計算を用いて調べた。

― 研究成果・効果 ―



励起状態占有確率の時間変化は、電子・格子系が1つの場合と2つの場合で殆ど差がない

1体演算子の期待値には量子相関の効果が明確には現れない

量子相互情報量

$$I_M = S(A) + S(B) - S(A \otimes B),$$

を評価することにより、時間と共に系間に量子相関が現れることが明らかとなった→量子相互情報量が有効な指標となる

発表論文・関連論文：
K. Ishida, "Coherent control of nonadiabatic dynamics of electron-phonon systems by quantized light field", to be published in Progress in Ultrafast Intense Laser Science XV (Springer, Berlin)

一般共同研究 B
横浜国立大学
一柳 優子 (p.83)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.23

一般研究B(2019年度)

「PEG包含多元系フェライトナノ微粒子の磁気特性と医療応用」

研究代表者：一柳優子(横浜国立大学)

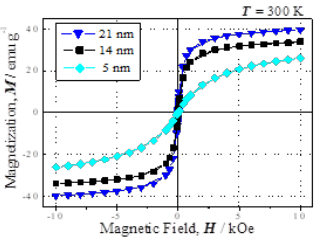
共同研究対応教員：川路均

― 研究目的 ―

当研究室では、これまで磁気ナノ微粒子の開発を行ってきた。数nmオーダーで作製される磁気ナノ微粒子は、1 nmほどのわずかな粒径変化で、磁気特性の大きな変化を示すことがこれまでの研究で明らかとなっている。作製したナノ微粒子の磁気特性を厳密に調査するためには、東京工業大学の保有するSQUID磁束計を用いて磁化測定を行い、ナノ微粒子の磁化特性の調査と、微粒子の医療分野への応用の可能性の検討も併せて行った。

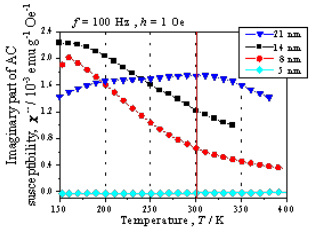
― 研究成果・効果 ―

①粒径別Ni-ferriteナノ微粒子の磁化曲線



直流での磁化曲線の測定を行った結果、粒径の増大にともない保磁力と最大磁化が増大し、作製した中で最も大きい、21 nmの粒子が最も高い最大磁化を示した。Ni- ferriteも、超常磁性的振る舞いを示した。

②粒径別Ni-ferriteナノ微粒子の交流磁化率温度依存性



粒径の増大に伴い、交流磁化率虚数部のピーク位置は高温側にシフトすることが明らかとなった。室温付近では、粒径が大きい粒子ほど高い交流磁化率虚数部を示したことから、21 nmの粒子が磁気緩和損失による最も高い熱散逸効果を示すことが示唆される。

一般共同研究 B
近畿大学
犬伏 徹志 (p.86)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.221

一般研究B(2019年度)

「免震部材の繰り返しによる特性変化とハードニングを考慮した免震建物応答性状に関する研究」

研究代表者：犬伏徹志(近畿大学)

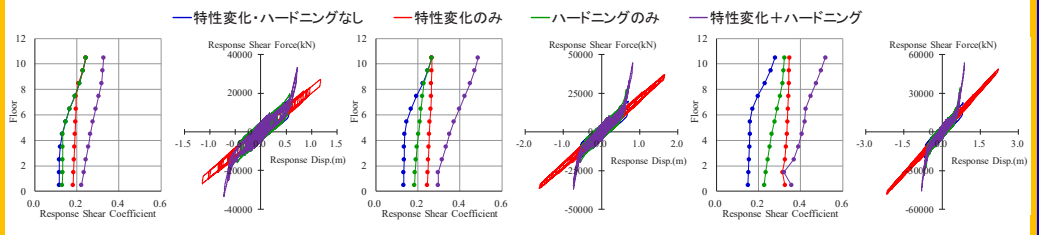
共同研究対応教員：佐藤大樹

― 研究目的 ―

免震建物が長周期・長時間地震動を受けると、多数回の繰り返しによる免震部材の特性変化や、それに伴う免震層水平変位の増大によるハードニングが発生する恐れがある。本研究では、これらの要因を同時に考慮した場合の建物応答評価を行い、免震層応答変位や上部構造の応答の変化など、基本的な応答性状を把握することを目的とした。

― 研究成果・効果 ―

建物モデル：10層基礎免震建物(多質点系)
免震部材：鉛プラグ挿入型積層ゴム支承(LRB)、高減衰ゴム系積層ゴム支承(HDR)
入力波：南海トラフ地震を想定した長周期地震動(大阪圏：OS1)



LRB：入力倍率1.0倍　LRB：入力倍率1.1倍　LRB：入力倍率1.2倍

一般共同研究 B
株式会社 BrainGild
岩越 万里 (p.89)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.28

一般研究B(2019年度)

「触媒反応を用いた非可食バイオマス資源から機能性バイオポリマーへの大量供給プロセスの検証」

研究代表者：岩越万里(株式会社BrainGild)
共同研究対応教員：原亨和教授

ー 研究目的 ー

1)非可食バイオマス資源から糖類、 2)グルコースからHMF、 3)HMFからAMF或いはFDCA

これらそれぞれについて、原亨和教授の新型触媒プロセスを用いて、実用化レベルへの開発をめざす。そのために、個別プロセス実用化に興味ある企業・団体を探索し、共同研究体制を築き、推進して成果を出す。

ー 研究成果・効果 ー

1)秋田県企業と「モミガラ➡グルコース」、東京の企業と「コーヒー抽出滓➡マンノース」及び「廃糖蜜➡HMF、バガス➡グルコース」、商社との商流検討などを行った。
共同利用研究に1社が参加してきた。
2)「グルコース➡HMF」プロセスを上場企業に紹介した。 3)マッチングに至らず
4)上記2)及び3)の製造原価を試算し提出した。

まとめ:
プロセスに興味を持ちつつも、自社内に研究開発する実働要員がない、という企業が多い。実験補助サービスを行いながら共同研究の実現率を上げたい。
本年度はわずかな成果だったが、引き続き潜在的顧客を掘り起こしていきたい。

一般共同研究 B
九州工業大学 大学院工学研究院
植田 和茂 (p.90)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No. 22.2

一般研究B(2019年度)

「ペロブスカイト型酸化物$LaLuO_3$の電子構造評価」

研究代表者：植田和茂(九州工業大学大学院工学研究院)
共同研究対応教員：神谷利夫

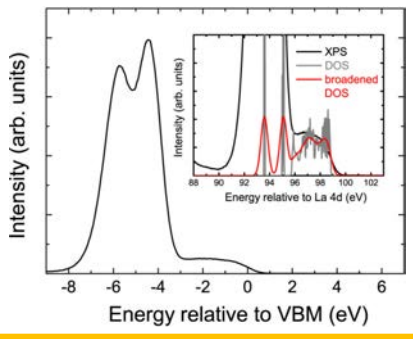
ー 研究目的 ー

最近注目されるようになったBサイトに希土類イオンを置換できるペロブスカイト型酸化物に関して、その欠陥の安定性を知り、またAサイトとBサイトで欠陥の安定性を比較することは重要である。本研究では、代表的なペロブスカイト酸化物母体を選択して希土類イオンをAまたはBサイトに置換し、それぞれの場合の欠陥の安定性について解析することを目標とし、先ずはその母体の電子構造を計算と実験の両側面から評価することを目的とした。

ー 研究成果・効果 ー

代表的なペロブスカイト酸化物母体として、希土類イオンをAまたはBサイトのいずれにも置換できる$LaLuO_3$を選択した。[1] 電子構造の計算はWien2kコードを用い、エネルギー図および状態密度を求めた。電子構造の実験的な評価はXPSスペクトルを測定し、計算で求めた状態密度と比較することを試みた。

XPSスペクトル測定の実験と比較するために、オンサイトクーロン反発Uやスピン軌道相互作用のパラメータを入力して計算に補正を加えたが、希土類イオンの4f軌道のため、実験結果を再現できるような十分な計算結果を得られなかった。引き続きパラメータの最適化と母体物質の選択について検討することとした。



発表論文・関連論文：1) K. Ueda, S. Tanaka, T. Yoshino, Y. Shimizu, T. Honma, *Inorg. Chem.* **58** (2019) 10890–10897.

一般共同研究 B
近畿大学 理工学部応用化学科
岡 研吾 (p.92)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.4

一般研究B（2019年度）

「ビスマス酸化物前駆体を用いた酸フッ化物のトポタクティック合成」

研究代表者：岡 研吾（近畿大学・理工学部・応用化学科）

共同研究対応教員：東 正樹

― 研究目的 ―

PbやBiを含む酸フッ化物は、Pb/Biイオンの6s孤立電子対に誘起される異方的な化学結合により、酸素とフッ素のアニオン秩序配列が誘発される。Pbを含む酸フッ化物の合成報告はいくつかあるものの、Biを含む酸フッ化物の報告例は少ない。その理由として、BiOFが安定的に生成されるため、固相反応での合成が難しいことが挙げられる。本研究では、この問題を解決するためトポタクティックな手法による新規Bi含有酸フッ化物合成を試みた。

― 研究成果・効果 ―

本研究では、Bi含有酸フッ化物を合成するにあたり、固相反応法を用いてワンステップで合成するのではなく、先に酸化物として結晶構造の骨格を作ってからフッ素を導入するトポタクティックな合成手法を行った。ポリフッ化ビニリデン(PVDF)は、化学的に安定で取り扱いが用意であり、融点が200℃以下であるため、低温で母構造を壊さずにフッ化することに適した物質である。よってPVDFを用いたトポタクティックなフッ化による新規酸フッ化物の合成を試みた。

フッ化するビスマス酸化物として高圧法で合成される$BiNiO_3$を選んだ。酸化物イオンに対するフッ化物イオンの置換は還元的に働くため、$BiNiO_3$においてフッ化反応はよく進むことが期待される。$BiNiO_3$に対しPVDFを用いたフッ化を行ったところ、試料の回折パターンが変化し、$BiMnO_3$に似たパターンが得られたことから$BiNiO_2F$が得られた可能性が考えられる。しかし、まだ不純物なども多く、詳細な解析のためには合成条件の改良が必要である。

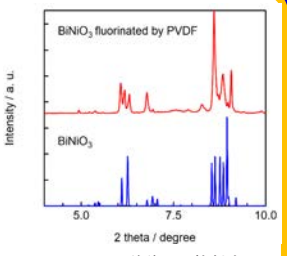


図 $BiNiO_3$フッ化前後での放射光X線回折パターン（波長0.421 Å)の変化。

一般共同研究 B
名古屋大学 大学院工学研究科
岡本 佳比古 (p.94)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No. 51

一般研究B（2019年度）

「低温用熱電変換材料候補物質Ta_4SiTe_4の単結晶合成」

研究代表者：岡本 佳比古（名古屋大学 大学院工学研究科）

共同研究対応教員：笹川 崇男

― 研究目的 ―

熱電冷却は伝導電子によるヒートポンプであり、次世代の全固体冷却技術として期待される。しかし、従来材料を用いた性能向上が頭打ちであり、現状の実用は特殊用途に留まる。本研究では、研究代表者らが見出した新しい低温用熱電変換材料候補Ta_4SiTe_4の、これまで得られていないバルクサイズの*p*型・*n*型単結晶試料を合成することにより、Ta_4SiTe_4が次世代の実用材料の有力候補であることを示す。

― 研究成果・効果 ―

TaサイトへのTi置換により、*p*型のTa_4SiTe_4ウィスカー結晶の合成に成功した。Tiを5%置換した試料においてはBi_2Te_3系の実用材料に匹敵する高い出力因子が得られた（図1）。合成された*p*型・*n*型のTa_4SiTe_4ウィスカー結晶を用いて熱電冷却素子を試作し、熱電冷却が起こることを確かめた（図2）。また、気相成長法により、数100 μmの太さの単結晶の合成に成功し、ホール抵抗などこれまで測定できていなかった各種の物性を測定できた。

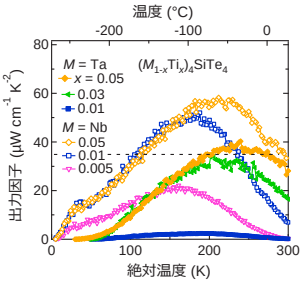


図1. 本研究において得られた*p* 型材料の出力因子. 破線はビスマス系実用材料の室温の値の目安を示す.

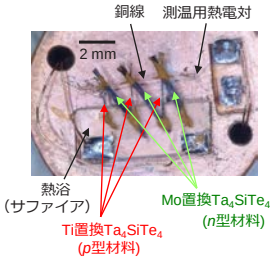


図2. *p* 型・*n* 型Ta_4SiTe_4針状試料を用いて試作した冷却素子.

発表論文：Hole-Doped M_4SiTe_4 (M = Ta, Nb) as an Efficient *p*-Type Thermoelectric Material for Low-Temperature Applications, Yoshihiko Okamoto, Yuma Yoshikawa, Taichi Wada, and Koshi Takenaka, Appl. Phys. Lett. **115**, 043901(1-5) (2019).

一般共同研究 B
首都大学東京 大学院都市環境科学研究科
梶原 浩一 (p.96)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No. 57

一般研究B(2019年度)

「シリカ系材料の構造・欠陥と物性」

研究代表者：梶原浩一(首都大学東京大学院都市環境科学研究科環境応用化学域)

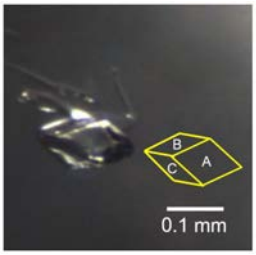
共同研究対応教員：平松秀典

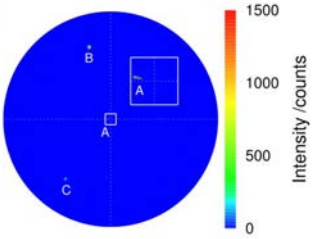
ー 研究目的 ー

シリカはSi−O結合を骨格とする化合物群であるが、Siが強い結合による三次元的な網目構造を構築するため構造の多様性が高い。また、このようなシリカ系材料の物性は、構造だけでなく、しばしば欠陥の影響を大きく受ける。本研究では、SiO_2の組成をもつ結晶や非晶質(シリカガラス)、ゼオライトなど多種のシリカ系材料の構造や欠陥を種々の分光法・測定手法を用いて解析し、それらの物性との互いの相関を明らかにすることを目的とした。

ー 研究成果・効果 ー

- 気体分離材料などとして期待されているシリカゼオライトdeca-dodecasil 3R (DDR)の菱面体状粒子の露出面の面指数はこれまで精確に決定されていなかった。極点測定(図)を行い、この面が{10$\bar{1}$0}面[菱面体晶系表示の{100}面]であることを同定した。
- 各種放射線や電子線を照射したα-石英に形成された酸素ダングリングボンド(NBOHC)の発光測定を行い、この発光の生成には局所的な非晶質化が不可欠なこと、ゆえに非晶質化能をもつ粒子線照射を受けた指標として使用できることを指摘した。





発表論文・関連論文：L. Skuja, N. Ollier, K. Kajihara, K. Smits, Zero-phonon line and vibrionic structures in the green luminescence band in irradiated pure alpha-quartz, The 20th International conference on Radiation Effects in Insulators (REI-20), Astana, Kazakhstan; L. Skuja, N. Ollier, K. Kajihara, Luminescence of non-bridging hole centers as a marker of particle irradiation of α-quartz, The 19th International Conference on Solid State Dosimetry (SSD19), Hiroshima, Japan

一般共同研究 B
応用ながれ研究所 & レーザー技術総合研究所
糟谷 紘一 (p.97)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.24

一般研究B(2019年度)

種々の先進材料の高密度エネルギー計測分野への応用

研究代表者： 糟谷紘一 (応用ながれ研究所 & レーザー技術総合研究所)

共同研究対応教員：川路 均

ー 研究目的 ー

東京工業大学フロンティア材料研究所の熱加熱装置を用いて諸材料を加熱し、各種計測装置により、高温下での表面損耗量(喪失総質量)等を測定する。これらの結果を生かして、極限状態材料の損耗破壊監視計測法の確立を目指す。これらが本共同研究の最終目標である。本研究では、近く再開する高熱流照射のために、レーザー誘起超音波法による材料の肉厚測定関連計測装置の準備と、新規な方法の調査・提案を行った。

ー 研究成果・効果 ー

図1は本測定法の原理図である。これによる鋼材サンプル測定結果の1例を表1に示す。鋼材の代わりにサンプルの種類を色々換えて実験を行った。計測用オシロスコープの信号波形の1例を図2に示す。サンプルの実厚さと計測厚さの一致は、予想通りであった。音波の多重反射周波数 F, 伝播スピード V, 材料厚さ d の関係は、d = V / (2 F) で表わせる。F=800 kHzとなる核融合炉壁候補材料の厚さd を計算すると、表2が得られた。今後、測定可能厚さ範囲や精度について詳しく検討する。

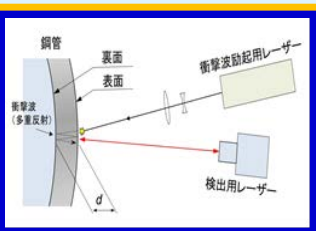


図1 本測定法の原理図

表1 鋼材サンプルの実測厚さ結果

厚さ (mm)	多重反射周波数 (計測値) (kHz)	計測厚 (mm)
7.1	420	7.0
5.0	610	4.8
33.7	800	3.7

表2 軽金属板の予想測定厚

	鋼鉄	アルミニウム	ベリリウム
音速	5.92	6.38	12.8
厚さ	3.70	3.98	8.00

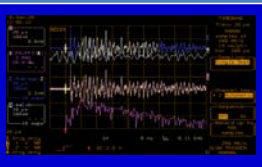


図2 計測用オシロスコープの信号波形例

K.Kasuya et al., Proc. XXIII Int. Symposium on High-Power Laser Systems and Applications, Czech, submitted (2020). / 糟谷紘一 他, 九州大学応用力学研究所共同利用研究成果報告, 22, pp 203-204 (2019)./ 糟谷紘一, 東京工業大学・フロンティア材料研究所・共同利用研究報告書, 23, pp 77-79 (2019)./ 糟谷紘一 他, レーザー学会東京支部第20回研究会, 講演要旨集, 東海大学高輪キャンパス, 印刷中 (2020).

一般共同研究 B
名古屋大学 大学院工学研究科
片山 尚幸 (p.100)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.49

一般研究B(2019年度)

「層状バナジウムカルコゲナイドにおけるスピン軌道電荷複合秩序状態」

研究代表者：片山 尚幸(名古屋大学大学院工学研究科)

共同研究対応教員：笹川 崇男

― 研究目的 ―

鉄系超伝導体では、正方晶-斜方晶転移の直上において、電子構造が平均構造の持つC4回転対称性よりも低いC2回転対称性を有している(電子ネマティック相)ことが各種実験により確認され、高温超伝導発現メカニズム解明に向けた有力な手がかりと目されている。この電子系の低対称化と対応して、軌道縮退の破れと相関した局所的な構造歪が生じていることが、二体相関分布関数解析により明らかになりつつある。このような局所構造歪を持つ対称性の自発的な低下は、鉄系とは全く異なる、量体化転移を示す系においても低温で現れる。鉄系と量体化の系で共通して現れる局所的な構造歪は、ダイナミクスを伴って現れるのか？という点を明らかにすることを目的とした。

― 研究成果・効果 ―

研究のターゲットとして、二次元三角格子系層状$LiVS_2$を選んだ。$LiVS_2$はVが3+, d^2電子状態を持ち、スピン・軌道に自由度を持つ系である。層状$LiVS_2$は低温でバナジウムが三量体を形成することが申請者による先行研究から明らかにされており、高温ではバナジウム三量体が消失してレギュラーな二次元三角格子が復活する。この系を舞台として、高温で短距離秩序が現れるのか？また、その短距離秩序はダイナミクスを示すのか？という点を明らかにすることを目指して研究を行った。平均構造の解析はX線回折実験によるRietveld解析を用い、局所構造の解析にはPDF解析を用いた。また、ダイナミクスの観測には時間分解STEM測定を用いた。

$LiVS_2$において動的に揺らいだジグザグ鎖状の短距離秩序を見出した。局所歪が現れるという点では、緒言で述べたFeSeや$CuIr_2S_4$などと共通である。ジグザグ鎖の結合そのものは原子あたり2本のボンドで構成されていること、バナジウムのt_{2g}軌道は隣り合った原子の方向を向いていること、などを考えると、このジグザグ鎖の秩序形成はバナジウムの持つスピン・軌道の動的な短距離秩序の形成によるものと考えてよいであろう。しかし、① 高温で現れるジグザグ鎖短距離秩序が低温相の三量体とは明確に異なっていること、② 130 nm以上という相関長は既存の系における相関長をはるかに凌ぐ異常に長いものであること、などは従来の系とは明確に異なる性質であり、このような特徴が現れる原因は今後も本共同研究を進めていく中で明らかにすべき課題である。現在は、笹川研究室のゾーン電気炉を利用して、より詳細な構造実験に用いるための単結晶試料を育成中である。

一般共同研究 B
産業技術総合研究所
金子 晋久 (p.102)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.52

一般研究B(2019年度)

「トポロジカル絶縁体の量子ホール状態の普遍性研究」

研究代表者：金子晋久(国立研究開発法人 産業技術総合研究所)

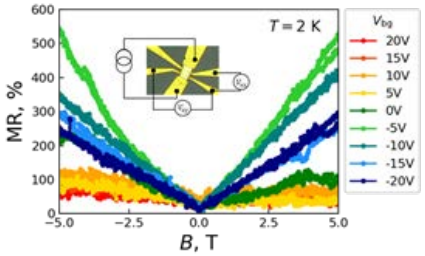
共同研究対応教員：笹川崇男

― 研究目的 ―

量子化ホール抵抗は、高い普遍性を持つことから今日では直流抵抗の一次標準に用いられている。様々な物質における量子化ホール抵抗の同等性の検証が行われてきたが、トポロジカル絶縁体においては十分検証されていない。本研究ではトポロジカル絶縁体における量子ホール効果の実現と精密測定を目的とし、キャリア制御技術の構築及び輸送測定を行う。

― 研究成果・効果 ―

高いバルク絶縁性を持つトポロジカル絶縁体である、$Sn_{0.02}Bi_{1.08}Sb_{0.9}Te_2S$ (Sn–BSTS)の高品質単結晶を作製・薄片化し、電子線リソグラフィ法によりホールデバイスを作製した。低温におけるホール係数測定により、上面および下面におけるキャリア濃度が電界効果によりそれぞれ独立に制御できることを検証した。上下面における独立したキャリア制御技術は、量子伝導実現へ向けた重要技術である。このとき縦抵抗も大きく変調され、適当なゲート電圧条件のもとで、5 Tの磁場に対し500 %を超える大きな磁気抵抗(MR)が観測された(右図)。この振る舞いは半金属において見られるのと同様、電荷補償による機構による説明が考えられる。今後試料の改善により量子伝導状態の実現が期待される。



縦抵抗R_{xx}の下面ゲート電圧による変調。
差し込み図は測定素子の光学顕微鏡像。

一般共同研究 B
熊本大学　パルスパワー科学研究所
川合 伸明 (p.104)

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.55

一般研究B（2019年度）

「衝撃波を利用した超高ひずみ速度変型下における降伏機構の解明」

研究代表者：川合伸明（熊本大学 パルスパワー科学研究所）

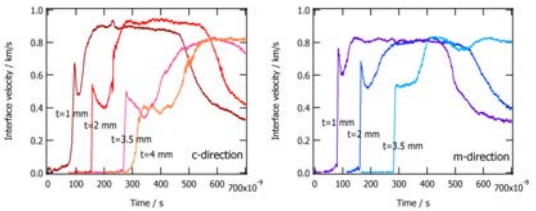
共同研究対応教員：中村一隆

ー 研究目的 ー

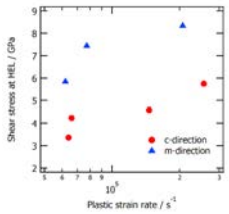
材料の強度特性は、顕著なひずみ速度依存性を示し、ひずみ速度が10^5 /s以上にも達する衝撃圧縮下においては、静的な材料試験で得られる値の数倍も大きくなる。本研究では、超高ひずみ速度変形下における降伏機構の解明を目的として、6H SiC単結晶に対して衝撃波伝播プロファイル測定を行い、衝撃圧縮下での降伏における塑性ひずみ速度やせん断応力の評価を行った。

ー 研究成果・効果 ー

6H SiC単結晶のc面(0001)および m面(10−10)に対して衝撃圧縮実験を実施（衝撃応力：25 GPa）



構成則との比較



SiC単結晶を伝播する衝撃波プロファイル

- 弾性衝撃波と塑性衝撃波からなる2波構造の衝撃波伝播を確認

衝撃波による降伏時のせん断応力とひずみ速度

- すべり系が活動しにくいc方向の衝撃荷重に対して、低い変形抵抗を示す

静的変形とは異なる超高ひずみ速度変形特有の変形機構の存在を示唆

一般共同研究 B
龍谷大学 理工学部
木村 睦 (p.107)

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.21

一般研究B（2019年度）

「アモルファス酸化物半導体の電子構造解析と新規応用提案」

研究代表者：木村睦（龍谷大学 理工学部 電子情報学科）

共同研究対応教員：神谷 利夫

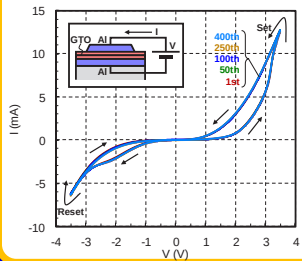
ー 研究目的 ー

IGZOのみならずGTOなどといった新規材料も含め、アモルファス酸化物半導体の電子構造解析と新規応用提案

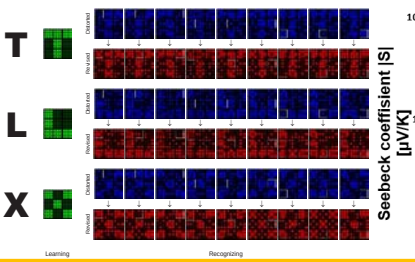
メモリスタ・脳型集積回路・熱電素子 の 研究・試作・評価

ー 研究成果・効果 ー

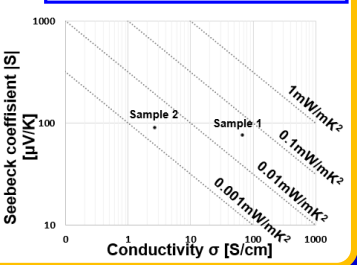
異なる酸素密度の2層のα-GTO薄膜メモリスタ



クロスポイント自己可塑シナプスの3文字同時学習



ミストCVD法によって作製したGTO薄膜熱電変換素子



発表論文：A. Kurasaki, Memristive Characteristic of an Amorphous Ga-Sn-O Thin-Film Device with Double Layers of Different Oxygen Density, Materials, 12, 3236, 2019
発表論文：M. Kimura, Neuromorphic System with Crosspoint-type Amorphous Ga-Sn-O Thin-Film Devices as Self-Plastic Synapse Elements, ECS Trans., 90, 157, 2019
発表論文：荒牧 達也, ミストCVD法により成膜したGa-Sn-O薄膜の組成比に対する熱電特性の変化, 薄膜材料デバイス研究会 第16回研究集会, 70, 2019

一般共同研究 B
岡山理科大学 工学部
草野 圭弘 (p.110)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.9

一般研究B(2019年度)

「$(Al,Fe)_2O_3$固溶体の高圧合成と磁気特性」

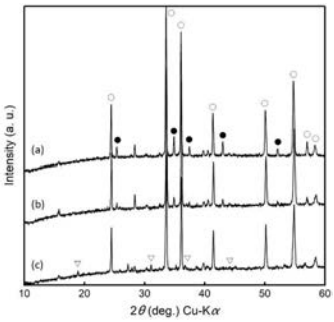
研究代表者：草野 圭弘(岡山理科大学・工学部)

共同研究対応教員：東 正樹

― 研究目的 ―

$GaFeO_3$型$Al_{2-x}Fe_xO_3$固溶体の高圧合成を試み、その固溶域を明らかにするとともに、Al置換量と磁気特性の関連を明らかにすることを目的とし検討した。

― 研究成果・効果 ―



Fe : Al = 0.60 : 0.40 ～ 0.70 : 0.30となるよう$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$および$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$で混合し、混合物を大気中にて500℃で1h熱分解した後、2GPaで加圧して1400℃で1h熱処理した。得られた試料の粉末X線回折パターン(XRD)を図1示す。いずれの試料においても、$GaFeO_3$型$Al_{2-x}Fe_xO_3$固溶体は生成せず、Al置換ヘマタイト(α-$Fe_{2-x}Al_xO_3$)とFe置換コランダム(α-$Al_{2-x}Fe_xO_3$)が主な生成相であった。
Fe : Al = 0.70 : 0.30の試料(図1(c))中には、少量のスピネル構造化合物($FeAl_{2-x}Fe_xO_4$)が生成した。
今後、熱処理温度と時間および圧力の影響を詳細に検討し、磁気特性との関連を検討する予定である。

図1 Fe : Al = 0.60 : 0.4 (a)、0.65 : 0.35 (b)および0.70 : 0.30 (c)の原料を、2GPaで加圧し1400℃で1h熱処理した試料のXRDパターン。
○ : α-$Fe_{2-x}Al_xO_3$、● : α-$Al_{2-x}Fe_xO_3$ および ▽ : スピネル構造化合物。

一般共同研究 B
名古屋工業大学
楠原 文雄 (p.111)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.209.1

一般研究B(2019年度)

「接合部降伏する鉄筋コンクリート造骨組の非線形地震応答解析」

研究代表者：楠原文雄(名古屋工業大学)

共同研究対応教員：河野進

― 研究目的 ―

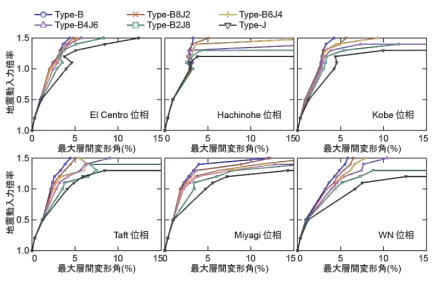
梁降伏型骨組と接合部降伏型骨組の2種類の鉄筋コンクリート骨組を一定の割合で連結した骨組を設定し，地震応答解析によりある層の柱梁接合部のうちどの程度の接合部降伏を許容できるかを検討する。

― 研究成果・効果 ―

・骨組全体に対して接合部降伏型柱列の割合が20%程度であれば極めて稀に発生する地震動の1.5倍までの範囲では骨組の崩壊は生じなかった。骨組全体に対して接合部降伏型柱列の割合が増大すると崩壊荷重は減少し，骨組全体に対して接合部降伏型柱列の割合が80%となると接合部降伏型骨組と同様に極めて稀に発生する地震動の1.3～1.5倍程度で崩壊が生じる可能性が高い。

・極めて稀に発生する地震動では，骨組全体に対して接合部降伏型柱列の割合が60%を上回ると，最大層間変形角が著しく増加する。

・稀に発生する地震動を含む極めて稀に発生する地震動の0.5倍程度までは，最大応答層間変形角は，骨組全体に対する接合部降伏型柱列の割合によらず梁降伏型骨組と同程度となる。



地震動の入力倍率と最大層間変形角の関係

一般共同研究 B
株式会社 Future Materialz
小林 斉也 (p.114)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.3

一般研究B(2019 年度)

「元素戦略に基づく新規磁石高密度化に関する研究開発」

研究代表者：小林 斉也(株式会社 Future Materialz)

共同研究対応教員：東 正樹

― 研究目的 ―

弊社の持つ元素戦略に基づく新規磁石材料粉末を、より高性能・高機能化するために、別の磁石材料との複合化を念頭に、従来のプレス圧力域を超えた超高圧領域で磁石成型体を作製し、複合的な磁石特性の獲得を目指す。

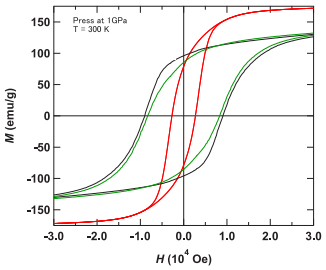
― 研究成果・効果 ―

一つは希土類元素を含んだ磁性材料粉末(A)、もう一方は弊社の持つ元素戦略に基づく新規磁石材料(B)である。これら2つの磁性材料粉末を種々の組成比で混合した原料を用いて5tonf/cm^{2}までのプレス機で成型したものの、いずれも2種の材料が独立した磁化反転挙動を示し、結果として磁気曲線はスワン型を示すだけであった。そこで、特に高圧力の発生が可能な東教授が構築してきた超高圧加圧法を利用することにより、高密度な成型体を作製し、その成形体密度とともに、微細構造解析や磁気特性評価を行い、それらの相関を探った。

作製試料は、超高圧を用いないと得られない、80vol%以上の高密度パッキングされた成型体であった。

磁気特性を右図に示す。図中の赤線が(B)、黒線が(A)のそれぞれ単独の成型体の磁化曲線である。緑線は、(A)と(B)の複合磁性粉末を10tonf/cm^{2}でプレスした成型体の磁気特性である。これまで5tonf/cm^{2}までのプレス圧で作製した成型体では得られなかった複合的な磁化曲線が確認できた。複合磁石成型体(緑線)は、黒線と赤線、つまり、(A)と(B)の中間的な磁気特性を示している。これは、両磁性材料間に非常に強いスピンカップリングが発生したことにより、このような複合的な磁気特性となったのではないか、と予想している。

今後は、この複合的な磁気特性が得られる条件領域を探索していく。



一般共同研究 B
愛媛大学 大学院理工学研究科
斎藤 全 (p.116)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.58

一般研究B(2019年度)

「高分極性イオンを含有した透明酸化物ガラスの低光弾性と短・中距離構造」

研究代表者：斎藤 全(愛媛大学 大学院理工学研究科) 」

共同研究対応教員：平松 秀典

― 研究目的 ―

非常に小さい光弾性定数を有し，かつ透明な酸化物ガラスの開発と，分光学的手法を用いた関連するミクロ構造の特定を目的とした，継続研究を実施した。ns^{2}型の電子配置を有する高分極性ビスマスイオンを含むケイ酸塩，ホウ酸塩，リン酸塩ガラスにおいて，光弾性定数が非常に小さいガラスの局所構造の特徴を調査した。

― 研究成果・効果 ―

本共同研究利用で取得した2元系Bi_2O_3–SiO_2ガラスの核磁気共鳴スペクトルの解析によると，ケイ酸塩ガラスでは，光弾性定数が非常に小さい組成において，ゼロ光弾性機能を発現するような特徴的なガラスネットワーク構造は有しないが，非架橋酸素を1－2個含んだSiO_4四面体構造が，ビスマス含有量が増えるにしたがって，連続的に増加している結果を得ている。一方，ホウ酸塩ガラスでは，光弾性定数が小さい組成において，ラマン散乱スペクトルより，4配位構造を有するホウ酸塩ユニットが存在し，リン酸塩ガラスでは孤立した4配位構造を有するリン酸塩ユニットが存在する。高分極性イオンとしてのBiイオンが，短鎖状の4面体構造に付随した高分極率酸素イオンとネットワーク内で混じることによって，Biと短鎖状4面体によるサブネットワークが形成されていることが示唆される。これにより，酸化物ガラスにおける小さい光弾性特性を決定する主な要因の一つとして，大きな電子分極率を持つイオン(OとBi)がガラス内で中距離範囲(4面体ユニットとその近傍)程度で均一に分布し，広がった電子波動関数によって空間的な電子雲の分布が保たれていると考えられる。ガラスに応力が加わって原子変位が生じたときに，異方的な電子雲分布が誘起されず，マクロ物性としての屈折率の異方性が認められないと考えられる。これらの成果の一部については，下記2報として公表されている。

発表論文：“Optical properties and zero photoelastic constant of ns^2-type metal cation containing oxide glasses”, A. Saitoh, M. Itadani, K. Suzuki, H. Takebe, and H. Hosono, Opt. Quantum. Electron. 55, 30201-30210 (2019).
“Structure and photoelastic constant of binary ns2-type metal cation containing silicate glasses”, A. Saitoh, S. Kitani, S. Matsuishi, H. Kawaji, H. Takebe, H. Hosono, Journal of Non-Crystalline Solids 521, 1195261-1195265 (2019).

一般共同研究 B
愛知工業大学
薩川 恵一 (p.118)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.216

一般研究B(2019年度)

「既存山形鋼の高力ボルト接合部に対する簡便な耐震補強」

研究代表者：薩川恵一(愛知工業大学)

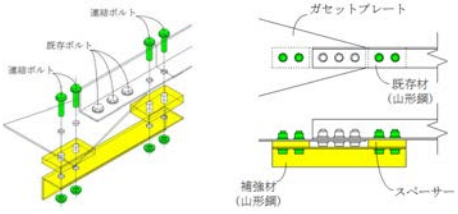
共同研究対応教員：吉敷祥一

― 研究目的 ―

山形鋼筋交いが広く適用されている倉庫や体育館などの低層建築物は、災害時に避難場所に使用されているため、高い耐震性能を要求される。現在の基準法では、山形鋼の保有耐力を満たすために、作用軸力に直交する全断面積から応力伝達が十分になされていない無効突出脚を除いた断面積を有効断面積と定義している。1)一方、旧基準法では、無効突出脚を含めた有効断面積としており、旧基準を適用した既存建物では、保有耐力を満たさない可能性がある。近年の地震調査報告では、旧基準が適用された建物の被害が多数報告2)されていることから早急に耐震補強を実施しなければならない。本研究では、山形鋼の平板部に連結ボルトを設け、補強材を背面に付加する乾式補強方法を提案し、載荷実験を通して補強効果を検証する。

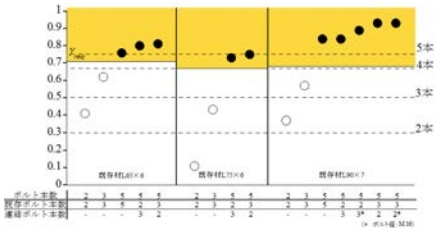
― 研究成果・効果 ―

本研究で提案する補強概要



本研究で提案する補強方法は、既存ボルト接合部側の背面にスペーサーを介して、補強材を取り付け高力ボルト摩擦接合する。本手法の特徴は、既存ボルトを取り外さず、室内時の施工の際に火気の使用による火災の危険性を回避でき、施工品質の確保が可能となる。

載荷実験による検証結果



補強材を背面に取り付けることにより耐力が上昇し、補強効果が得られる。補強を施すことで、突出脚有効率は上昇し、保有耐力接合を満たしている。

一般共同研究 B
宇部工業高等専門学校 機械工学科
篠田 豊 (p.120)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.36

一般研究B(2019年度)

ハフニア系セラミックスを用いた耐環境性セラミックスコーティング材料に関する研究

研究代表者：篠田 豊(宇部工業高等専門学校 機械工学科)

共同研究対応教員：氏名 若井 史博

― 研究目的 ―

高温下に於いてジルコニア(ZrO_2)より安定なハフニア(HfO_2)ならびにハフニアケイ酸塩($HfSiO_4$)に注目し，とりわけ酸素イオンの拡散を抑えることができるハフノン($HfSiO_4$)を用いた耐環境性コーティングの設計についての知見を得るために，$HfSiO_4$にSiCを添加した$HfSiO_4$-SiC複合材料を作製し，微細組織，力学特性を明らかにすることを目的とする．

― 研究成果・効果 ―

$HfSiO_4$-SiC複合材料の微細組織

微細結晶粒$HfSiO_4$を30vol%のSiCナノ粉末と混合して放電プラズマ焼結により1600°C, 100MPaの条件で、緻密な2相組織を有する$HfSiO_4$–SiCセラミックスを作製した。微細な$HfSiO_4$粒子の集合した巨大な$HfSiO_4$相をSiC相が取り囲む組織を示した．HfO_2をケイ酸塩化し，SiCをマトリックスとすることで酸素拡散が効果的に抑えられ，熱力学的にも安定なため，耐環境性コーティング材料として有望であると考えられる．

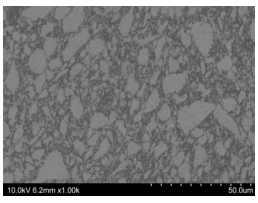


Fig.1 SEM images ofHfSiO4–30vol%SiC

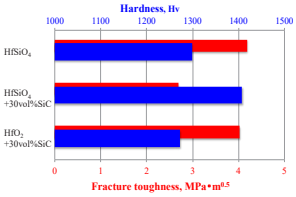


Fig.2 Hardness and fracture toughness of $HfSiO_4$ ceramics and composite.

力学特性評価

ビッカース試験の結果，$HfSiO_4$にSiCを添加することで耐摩耗性が著しく向上したが，靭性の低下が見られた．$HfSiO_4$相粗大であるため,SiCとの間の熱膨張係数差に起因する残留応力が関与しているものと考えられる．

一般共同研究 B
大阪工業大学
白山 敦子 (p.122)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.219

一般研究B（2019年度）

「風外力に対する鉛プラグ入り積層ゴム支承の復元力特性に関する研究」

研究代表者：白山 敦子（大阪工業大学）
共同研究対応教員：佐藤 大樹

― 研究目的 ―

近年、超高層建物に免震装置を設置する事例が増えている。建物の高層化に伴い、免震装置設計時の荷重は、地震荷重と風荷重が拮抗し、耐震性能のみならず耐風性能に関する検討も必要である。さらに、鉛プラグ入り積層ゴム支承は、減衰特性を持つため、クリープ特性を示し、風荷重時には時間と共に変形が増大し、残留ひずみが生じる。本研究では、鉛プラグ入り積層ゴム支承に着目し、クリープ特性を考慮した風外力に対する復元力モデルを提案し、解析結果と実験結果を比較・検討することで解析モデルの妥当性を検証し、設計時の指標となるデータを提供することを目的とする。

― 研究成果・効果 ―

解析モデルは、図1に示すような、バネとダッシュポットが直列に組み合わされているMaxwellモデルと、図2に示すような、バネとダッシュポットが並列に組み合わされているVoigtモデルとし、一定応力を与えることで、クリープ特性を表現する。

鉛プラグ入り積層ゴム支承(ゴム外径225mm、プラグ径45mm、ゴム層厚1.8mm×25層)のせん断応力が0.15±0.15MPa時における解析結果と実験結果の比較を図3、図4に、あわせて設定したパラメータ値をそれぞれ示す。なお、実験結果は水平繰り返し載荷試験である。

これらの図より、どちらのモデルにおいても、おおむね一致していることが分かる。今後、大きさの異なる鉛プラグ入り積層ゴム支承を用いて、解析モデルの妥当性を検証する必要があると考えられる。

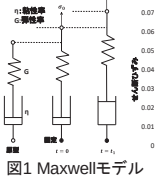


図1 Maxwellモデル

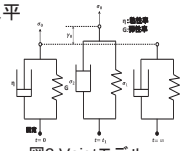
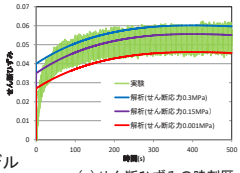


図2 Voigtモデル

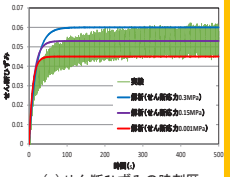


(a) せん断ひずみの時刻歴

応力σ (Mpa)	弾性率G (kN/mm)	粘性率η (kN/mm)	b
0.3	7.5	2189.8	400
0.15	4.28	1111.1	400
0.001	0.05	7.69	400

(b) パラメータ

図3 Maxwellモデル
(0.15±0.15MPa)



(a) せん断ひずみの時刻歴

応力σ (Mpa)	弾性率G (kN/mm)	遅延時間 λ (s)
0.3	5	18.3
0.15	2.83	12.4
0.001	0.022	9.1

(b) パラメータ

図4 Voigtモデル
(0.15±0.15MPa)

一般共同研究 B
大阪大学 大学院基礎工学研究科
新谷 亮 (p.125)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.33

一般研究B（2019年度）

「キノイド型縮環オリゴシロールを用いた単分子電子デバイスの開発」

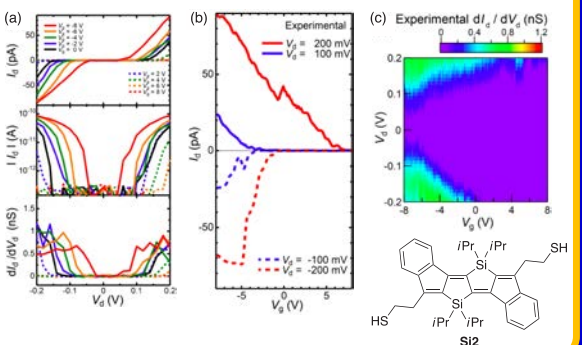
研究代表者：新谷 亮（大阪大学 大学院 基礎工学研究科）
共同研究対応教員：真島 豊

― 研究目的 ―

単分子デバイスは、その小さなサイズと低い消費電力からナノテクノロジーを支える次世代の電子デバイスとして期待されており、空気下常電状態で再現よく動作するデバイスの構築のためには、安定性に優れたπ共役有機化合物の開発・利用が必要である。本共同研究では、代表者が最近開発した新しい有機合成手法によって精密に構造制御された新規π共役化合物を用いた単分子電子デバイスを作製し、その半導体特性の発現と機能の向上を目的とする。

― 研究成果・効果 ―

デバイス作製に用いる化合物として、今年度は特にケイ素架橋π共役化合物**Si2**を中心に検討し、その両端にアルカンチオール部位を持たせてヘテロエピタキシャル球状無電解金めっき白金ナノギャップ電極に固定化した。その結果、作製したデバイスが9 Kにおいて単分子単電子トランジスタとして再現よく動作することを確認し、I_d–V_d特性におけるゲート電圧依存性と、高いon/off比を観測した。得られた（a）I_d–V_d特性、（b）I_d–V_g特性、および（c）安定性ダイアグラムから、本デバイスは**Si2**がAu–S結合を介してソース電極側に化学吸着した構造を持っていることが強く示唆され、～1 nmスケールの単分子単電子トランジスタとして有望なシステムであることを見出した。



発表論文：Single-Molecule Single-Electron Transistor (SM-SET) based on π-Conjugated Quinoidal-Fused Oligosilole and Heteroepitaxial Spherical Au/Pt Nanogap Electrodes. Lee, S. J.; Kim, J.; Tsuda, T.; Takano, R.; Shintani, R.; Nozaki, K.; Majima, Y. *Appl. Phys. Express* **2019**, *12*, 125007.

一般共同研究 B
産業技術総合研究所
高島 浩 (p.127)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.13

一般研究B（2019年度）

「ペロブスカイト型酸化物蛍光体Pr添加$CaSrTiO_3$薄膜の紫外線侵入長の実験的検討」

研究代表者：高島 浩（国立研究開発法人産業技術総合研究所）

共同研究対応教員：伊藤 満

― 研究目的 ―

紫外線励起による蛍光は、太陽電池の効率を向上させる波長変換デバイスやセキュリティとして紙幣やパスポートにも広く利用されていることが知られている。今回、セキュリティとして利用される蛍光体の長期耐久性、環境負荷低減、希少金属の利用料低減に着目し、励起光として用いる紫外線が、薄膜中に侵入する深さを蛍光体薄膜の膜厚をパラメータとして各膜厚の強度を調べ、その相関について実験的に検証を行った。紫外線の侵入限界を調べることによって、紫外線強度を固定した際、最強の蛍光強度を得るための膜厚が決定される。この結果、膜厚の最大が決定されるため蛍光体の発光中心に用いている希少金属の利用料低減に資する。

― 研究成果・効果 ―

薄膜はパルスレーザー堆積法（PLD）によって作製した。膜厚は約50, 100, 200, 500 nmである。XRDおよびRHEEDによって(001)方位に配向したエピタキシャル薄膜であることを確認した。X線Φスキャンにより90° 毎のピークを確認し面内配向を確認し結晶性に優れた単結晶的薄膜であることが分かった。両面研磨$SrTiO_3$(001)単結晶基板を用いて透過率を調べた。その結果、透過率は波長550nm で約70%であることを確認した。図は，一定強度の紫外光（λ_{ex} = 300 nm）の照射によって生じた赤色PL（λ_m = 613 nm）の強度の膜厚依存性を示す。この発光は，主に価電子(O 2*p*)―伝導帯(Ti 3*d*)励起からのエネルギー伝達によるPr^{3+}イオンの$^1D_2$―$^3H_4$遷移が起源である。PL強度は50―200 nmの範囲では膜厚が増加するにつれて増加し，200 nmを超える膜厚で飽和した。この実験結果とBox–Lucas方程式を用いた解析とを併せ，PCSTOへの紫外光侵入長は約200 nmと決定することができた。この手法は，母体のバンド間遷移がPLを引き起こす薄膜型蛍光体に適用可能であり，蛍光体薄膜を用いたデバイス開発の薄型化，省資源化に有用である。

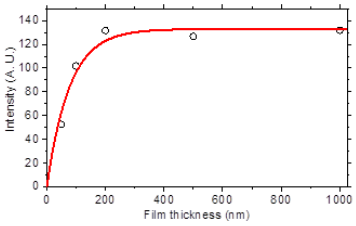


Fig 1. Thickness dependence of the photoluminescence-peak intensity for the Pr-doped CSTO films

Ceram. Int. 45, 21011 (2019)

一般共同研究 B
室蘭工業大学
髙瀬 裕也 (p.128)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.225

一般研究B（2019年度）

「鉄筋とコンクリートの付着特性がダウエル効果に及ぼす影響」

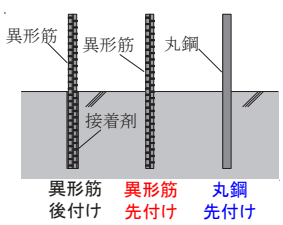
研究代表者：髙瀬 裕也（室蘭工業大学）

共同研究対応教員：西村 康志郎

― 研究目的 ―

アンカー筋の付着特性が鉄筋のダウエル効果に及ぼす影響については，十分に明らかにされていない。そこで，本研究では，アンカー筋の定着方法を，①異形筋後付け，②異形筋先付，③丸鋼先付の3種類に設定して，付着実験およびせん断載荷実験を実施し，付着強度の違いによって，せん断力や目開き量に，どのような違いが生じるか把握することを目的とする。

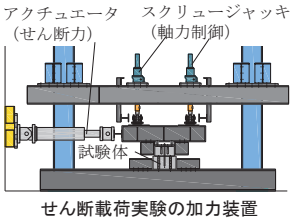
― 研究成果・効果 ―



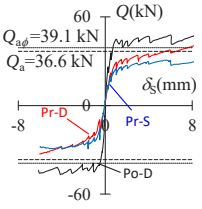
異形筋後付け　異形筋先付け　丸鋼先付け

付 着 強 度

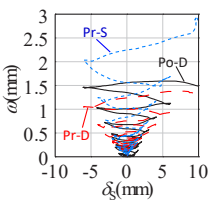
異形筋後付け（Po–D）＞異形筋先付（Pr–D）＞丸鋼先付（Pr–S）



せん断載荷実験の加力装置



せん断荷重ーずれ関係



目開き量ーずれ関係

■成果

付着強度が小さくなるにつれ，せん断力が低下する現象が明らかとなった。しかし目開きについては，異形筋後付けの方が，異形筋先付よりも大きく，接着剤の剛性の低さもなども影響する可能性が考えられる。

菊地成美，松永健也，窪田凌平，髙瀬裕也：付着特性の違いと多数回繰り返しせん断荷重がアンカー筋の力学挙動に及ぼす影響，コンクリート工学年次論文集，2020年（採用決定）

一般共同研究 B
東京大学 大学院工学系研究科
高鍋 和広 (p.131)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.45

一般研究B（2019年度）

「メタン選択酸化反応用触媒の開発」

研究代表者：高鍋和広（東京大学大学院工学系研究科）

共同研究対応教員：鎌田慶吾

― 研究目的 ―

化学的に安定なメタンを転換する反応には、一般的に高温で安定な触媒が必要となる。メタンが有する4つの炭素—水素の結合のうち一つのみを選択的に酸化的解離する反応が可能になると、様々な有用な生成物の直接合成が可能になる。そのような高温で安定で高い表面積を保ち、高い選択性を有する触媒の開発を本研究の目的とする。メタンからメタノールなどの含酸素化合物や、エチレンなどのC_2以上の炭化水素の生成を目指す。

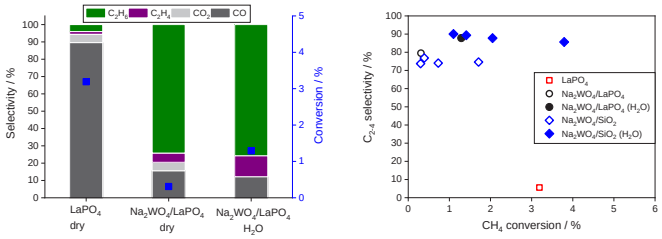
― 研究成果・効果 ―

高比表面積な$LaPO_4$を触媒および触媒担体として高温メタン酸化カップリング反応に適用

Na_2WO_4を活性点とする、新規触媒担体として機能できることを見出した。

メタンからのC_2選択率は約90%と高選択性を達成した。

$$2CH_4 + ½\ O_2 \rightarrow C_2H_6 + H_2O$$



研究室URL: https://www.catec.t.u-tokyo.ac.jp

一般共同研究 B
名古屋大学
竹中 康司 (p.133)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.11.1

一般研究B（2019年度）

「負熱膨張材料の微粒子化」

研究代表者：竹中康司（名古屋大学）

共同研究対応教員：東正樹

― 研究目的 ―

研究代表者の発見した巨大負熱膨張を示すマンガン窒化物をサブミクロンの微粒子にして、電子デバイスはじめ、産業の広い分野に存在する局所領域の熱膨張制御の強い要望に応える。X線構造解析や電子顕微鏡観察等により、微粒子化による特性変化の起源を明らかにする。とりわけ、粉砕による構造欠陥の導入に着目し、粉砕後、低温・短時間のアニールを施すことが、構造ならびに負熱膨張特性に与える影響を調べる。

― 研究成果・効果 ―

微粒子化にともなう特性変化の起源

・粉砕の際に導入される構造歪の影響

　高分解能電子顕微鏡による観察

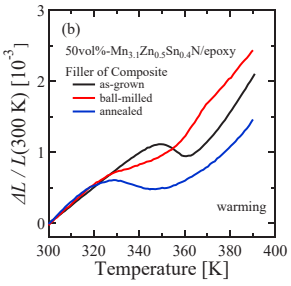
・粉砕後の低温・短時間アニール

　導入された構造ひずみが解消され、負熱膨張特性も回復

サブミクロンの負熱膨張性微粒子

・粒径を変えずに、構造と機能の劣化を回復

・サブミクロンで機能する負熱膨張性マンガン窒化物を実現



50vol%-$Mn_{3.1}Zn_{0.5}Sn_{0.4}N$/エポキシ樹脂複合材料の線熱膨張．As-grown, ボールミル粉砕, 粉砕後アニール, 3種のフィラーの比較．

成果の口頭発表：

尾関将樹, 岡本佳比古, 片山尚幸, 竹中康司, 酒井雄樹, 東正樹, 塚崎裕文, 森茂生, 日本物理学会2019年秋季大会11aPS-76, 2019年9月（岐阜大学）

尾関将樹, 岡本佳比古, 片山尚幸, 竹中康司, 酒井雄樹, 東正樹, 塚崎裕文, 森茂生, 日本物理学会第75回年次大会18pPSA-72, 2020年3月（名古屋大学）

一般共同研究 B
長岡技術科学大学
田中 諭 (p.136)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.37

一般研究B（2019年度）

「セラミックス配向成形体の焼結時における構造変化に関する研究」

研究代表者：田中 諭（長岡技術科学大学）

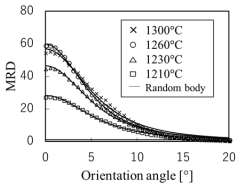
共同研究対応教員：若井 史博

― 研究目的 ―

結晶配向成形体の焼結時の配向構造発達を、初期から終期までの微構造発達および配向評価から、その機構を明らかにする.

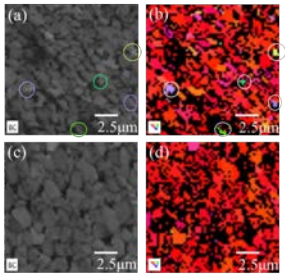
― 研究成果・効果 ―

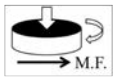
C軸配向$(Sr,Ca)_2NaNb_5O_{15}$焼結時に異方的な粒成長が知られる



焼結とともにc軸方向の配向性が上昇

焼結時の微構造をEBSDで評価





配向していない微細な結晶が粒成長とともに消滅

配向性と緻密化に寄与

焼結時の配向性向上を利用した微構造制御

発表論文・関連論文・S. Baba, A. Maître, N. Pradeilles, G. Antou, S. Tanaka, “Graded evolution of anisotropic microstructure during sintering from crystal oriented powder compact”, Int. Journal. Ceramic Technology, 2020, 17, 2, 677-684. https://doi.org/10.1111/ijac.13360

一般共同研究 B
京都大学
谷 昌典 (p.138)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.209

一般研究B（2019年度）

「アンボンドプレストレストコンクリート部材の曲げおよびせん断性状のモデル化の精度向上」

研究代表者：谷昌典（京都大学）

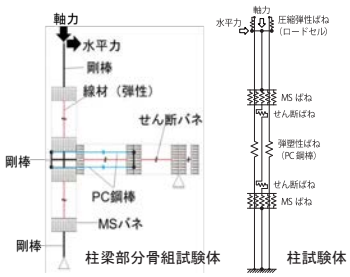
共同研究対応教員：河野進

― 研究目的 ―

プレストレストコンクリート（以下，PC）構造は，その高い復元性や損傷制御性から地震後の継続使用性に優れた構造であり，特に，PC鋼材をアンボンドとすることで，PC鋼材の危険断面付近へのひずみ集中が抑えられ，より高い復元性を与えることが可能となる。本研究は，Multi-spring要素などの材端バネモデルや有限要素法を用いた数値解析に基づいて，アンボンドPC部材の耐力および変形性能の評価精度向上を目指し，構造性能評価に関する知見を収集することを主な目的とする。

― 研究成果・効果 ―

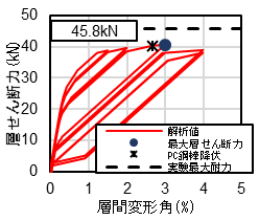
・MSばねを用いたモデル化

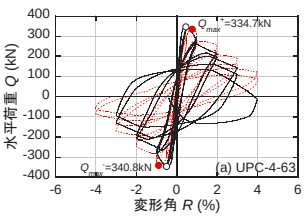


・解析結果

履歴性状やPC鋼材降伏の予測精度について検討を実施

→ 全体の包絡線は良好な精度で予測できたが，残留変形やPC鋼材降伏のタイミングについては更なる検討が必要





発表論文・関連論文：谷昌典ほか：高圧縮軸力を受けるPCaPC圧着柱の力学性状と性能評価，第28回プレストレストコンクリートの発展に関するシンポジウム論文集，pp.215-220，2019.11

一般共同研究 B
名古屋大学 大学院理学研究科
谷口 博基 (p.141)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.71

一般研究B（2019年度）

「充填ゼオライトにおける新規誘電性・弾性・熱機能性の創出」

研究代表者：谷口博基（名古屋大学大学院理学研究科）

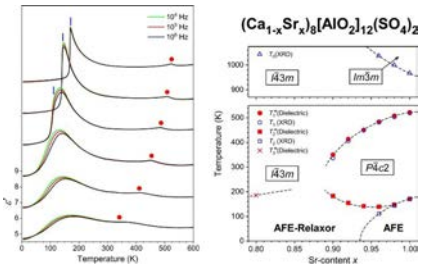
共同研究対応教員：安井伸太郎

― 研究目的 ―

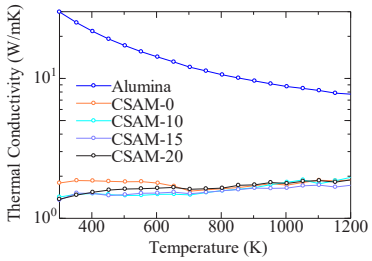
地殻に豊富に存在する高クラーク数元素の酸化物（ユビキタス酸化物）に着目し、新たな機能性材料の開発に取り組む。特に本研究では申請者のこれまでの成果に基づいて充填ゼオライト型酸化物に着目し、新しい誘電機能性、弾性機能性、熱機能性を備えた新規物質系の探索を実施する。本研究の成果によって、優れた機能性と高い環境親和性を共に備えた革新的な酸化物誘電体材料の創出が見込まれる。

― 研究成果・効果 ―

$(Ca_{1-x}Sr_x)_8[AlO_2]_{12}(SO_4)_2$ (0.8 ≤ x) の物性相図
～ 反強誘電性－反強誘電性リラクサー転移 ～



$(Ca_{1-x}Sr_x)_8[AlO_2]_{12}(MoO_4)_2$ (x ≤ 0.2) の熱伝導率
～ 室温から1000℃で約1W/mKの低熱伝導率 ～



発表論文・関連論文：*Antiferroelectric to Antiferroelectric-Relaxor Phase Transition in Calcium Strontium Sulfoaluminate*,
T. Wakamatsu, G. Kawamura, T. Abe, Y. Nakahira, S. Kawaguchi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, I. Terasaki, and H. Taniguchi
Inorg. Chem. 58 (2019) 15410-15416.

一般共同研究 B
名古屋大学
谷山 智康 (p.142)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.15

一般研究B（2019年度）

「規則合金薄膜におけるスピン緩和異常の機構解明」

研究代表者：谷山智康（名古屋大学大学院理学研究科）

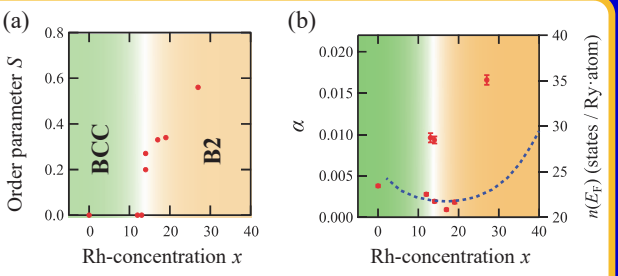
共同研究対応教員：伊藤満

― 研究目的 ―

強磁性スピン波を情報伝送に利用することを目指した研究が国内外において精力的に進められている。スピン波を情報伝送媒体に利用するためには、スピン緩和の小さな強磁性材料の開発が必須となる。本研究では、低緩和スピン波材料としてFeRh規則合金に着眼し、FeRh規則合金におけるスピン緩和を系統的に調査することで、FeRh規則合金におけるスピン緩和の機構解明を目的とした。

― 研究成果・効果 ―

B2規則合金FeRh薄膜に対して、種々のRh組成を持つ合金薄膜試料を作製し、B2規則度Sを評価した結果、x=15以下の組成領域で、bcc構造を示すのに対して、x=15以上の領域でB2規則構造が発現することがわかった。また、強磁性共鳴によりギルバートダンピング定数αを評価した結果、x=20までのRh組成領域では、αがxと共に減少し、α=9×10^{-4}の極めて小さな値を示すことが見出された。この結果は、Kamberskyモデルにより定性的に理解され、FeRh合金がスピン波材料として有望であることを示している。



(a) $Fe_{100-x}Rh_x$エピタキシャル薄膜のB2規則度Sと(b)ギルバートダンピング定数 α のRh組成依存性

発表論文・関連論文：T. Usami, M. Itoh, and T. Taniyama, Appl. Phys. Lett. **115**, 142403 (2019).

一般共同研究 B
岡山大学
寺西 貴志 (p.144)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.70

一般研究B（2019年度）

「超高速充放電二次電池に向けた強誘電体ー活物質ナノ積層正極膜の開発」

研究代表者：寺西貴志（岡山大学）

共同研究対応教員：安井伸太郎

ー 研究目的 ー

強誘電体$BaTiO_3$ (BTO) を人工的な固体電解質界面(SEI)として，活物質$LiCoO_2$(LCO)上にPLD法により積層させた二次元正極膜を作製し，リチウムイオン電池の出力特性を大幅に改善させた．これまで，誘電体ー活物質ー電解質の三相界面近傍において活性なLi移動パスが形成されることが分かっている．本年度は，誘電体界面が寄与する電池素反応を明らかにするとともに，詳細なLi移動経路を特定することを目的とした．

ー 研究成果・効果 ー

担持させる誘電体SEIと電解液溶媒の誘電率を変化させて急速充放電試験を行った（図1）．溶媒にEC(ε_r =90)系を用いた場合，比誘電率の増加に伴いレート特性は単調に改善した．一方，DMC(ε_r =3.1)においては，誘電体界面の誘電率増大に伴い出力特性は悪化した．つまり，誘電体SEIと電解液溶媒の誘電率が同程度の時，最も界面電荷移動抵抗が低下することを示唆するものであった．

LCO(104)とBTO(001)表面でのEC−Li溶媒和イオンの吸着，脱溶媒和エネルギーをDFT−MDにより計算した(図2)．BTO表面ではLCOに比べ溶媒和イオンの吸着エネルギーが遥かに低く，BTO上でより優先的に吸着しやすいことが分かる．加えて吸着後の脱溶媒和エネルギーもBTO上の方が低く，脱溶媒和反応も進行しやすいことを確認した．

これまでに得られた実験事実からLiイオンの推定経路を以下に示す．誘電体SEIと電解液誘電率が近しい際に，①溶媒和イオンが誘電体の表面に吸着，脱溶媒和を起こす，②誘電体表面を拡散，③三相界面から活物質にインターカレーションすると考えた．

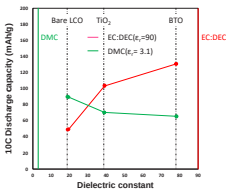


図1 各種誘電体SEIと電解液の組み合わせにおける10C電池容量

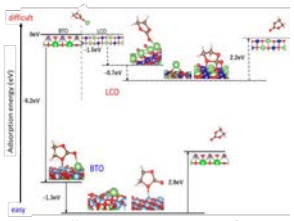


図2 電荷移動過程におけるエネルギーダイアグラム

発表論文・関連論文：[1] T. Teranishi et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 143904 (2014)..[2] T. Teranishi, S. Yasuhara, S. Yasui, M. Itoh et al., *Adv. Electron. Mater.* **4**, 1700413 (2018). [3] S. Yasuhara, S. Yasui, T. Teranishi, M. Itoh et al., *Nano Lett.*, **19**, 1688 (2019).
2019.3.6東工大・岡山大共同プレスリリース https://www.titech.ac.jp/news/2019/043711.html

一般共同研究 B
京都大学
寺西 利治 (p.147)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.32

一般研究B（2019年度）

「室温駆動単電子トランジスタの開発」

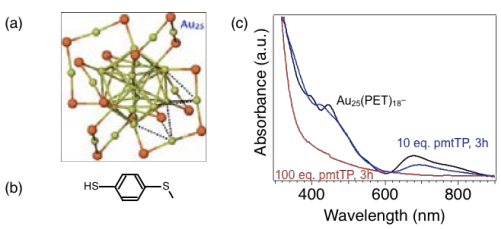
研究代表者：寺西利治（京都大学）

共同研究対応教員：真島豊

ー 研究目的 ー

本研究では、単電子トンネル素子の電圧印加による室温トランジスタ動作を目指し、寺西研究室において導電性の高い（トンネル抵抗の低い）種々の有機配位子を合成し、これらの配位子で表面修飾した熱力学的に安定なAu原子25個からなるAu_{25}クラスターを合成する。次に、Au_{25}クラスターを上記ナノギャップ電極間に化学結合により配置することにより、Au_{25}クラスターをクーロン島とした単電子トランジスタを作製し、常温動作単電子トランジスタを実現する。

ー 研究成果・効果 ー



Au_{25}クラスター(a)をナノギャップ電極へ化学結合した際のトンネル抵抗を下げるため、架橋配位子となるベンゼンジチオールと化学状態が近い*p*-(メチルチオ)チオフェノール(b)とAu_{25}クラスターとの配位子交換反応について検討した。その結果、10当量の*p*-(メチルチオ)チオフェノールを用い3時間配位子交換すると、Au_{25}コアを維持したまま全ての配位子が交換されることが分かった。これをナノギャップ電極へ化学結合することにより、室温駆動単電子トランジスタの創製が期待される。

学会発表：
J. Kim, S. Lee, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Majima, “Single-Electron Transistor based on Au25 Nanocluster”, 第80回応用物理学会秋季学術講演会, AP1-23.

一般共同研究 B
北海道大学 触媒科学研究所
中島 清隆 (p.149)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.44

一般研究B(2019年度)

「バイオマス変換用担持金属触媒の構造解析」

研究代表者：中島 清隆(北海道大学 触媒科学研究所)

共同研究対応教員：鎌田 慶吾

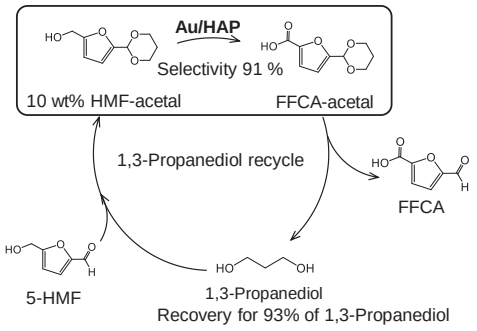
ー 研究目的 ー

両性または塩基性酸化物担体を使用した担持Au触媒を合成し，酸素加圧下(0.5 MPa)にて2等量のNa_2CO_3を含む10 wt%の高濃度HMFアセタール水溶液からのホルミルフランカルボン酸の選択合成を検討した．具体的には両性または塩基性酸化物を担体として活用し，その触媒作用を検討する．高活性な触媒に関してXPSを利用して構造解析を進め，活性ー構造相関を考察した．

ー 研究成果・効果 ー

Au/HAPを用いて，高濃度(10 wt%)HMFアセタールを酸化すると，6時間の反応でFFCAアセタールが収率85 %，選択率91 %で得られた．また，希硫酸を溶離液として利用したHPLCにて反応後の溶液を分析することにより，保護基として利用した1,3-プロパンジオールを93%で回収した．よって，高濃度HMFアセタール水溶液から選択的にFFCAアセタールを合成し，課題であった保護材として利用した1,3-プロパンジオールの回収率を向上できた．

更なる検討により，FFCAアセタールを経由して“1,3-プロパンジオールのリサイクル”をベースとしたFDCA製造プロセスの構築を目指す．



一般共同研究 B
東北大学
永沼 博 (p.152)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.72

一般研究B(2019年度)

「直径30nmの微小ドット内の磁壁の反強磁性結合を利用したアナログ磁化反転の研究」

研究代表者：永沼 博(東北大学)

共同研究対応教員：安井 伸太郎

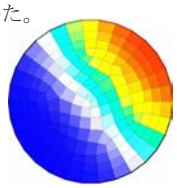
ー 研究目的 ー

マイクロマグネティクスシミュレーションにより反強磁性交換結合を有する磁性ドットの磁化反転挙動を計算し、実際に試料を作製して実証する

ー 研究成果・効果 ー

磁気計算には富士通社製のExamagを用い、試料はr.f.マグネトロンスパッタを用いた。

マイクロマグネティクスシミュレーションの結果、適切な設計サイズにすると反強磁性体と磁性ドットを接することにより磁区の大きさを制御できることがわかった。r.f.マグネトロンスパッタにより作製した試料の構造解析を行ったところ、磁性ドットのCoFe層はfccのテクスチャー構造として成長していることがわかった。反強磁性体と強磁性体ドメインが界面を形成すると反強磁性体ドメインの大きさが強磁性体ドメインの大きさに影響を与えていた。また、ドメインサイズは反強磁性体および強磁性体の膜厚およびドットサイズによることがわかった。この結果は反強磁性交換結合がドメインサイズの制御に利用できることを示しており、微小磁性ドットにおけるアナログ磁化反転の実現に寄与することが示唆された。



直径30 nmの磁性ドットのマイクロマグネティクスシミュレーションによるZ方向の磁化分布

シミュレーションに関わる発表：

永沼 博、佐藤 英夫、池田 庄司、遠藤 哲郎 第67回応用物理学会春季講演会 上智大学 2020年3月14日

講演番号 [14p-PA1-46] Estimation of switching energy barrier by String method assuming side-wall damage in perpendicular magnetized magnetic tunnel junctions

一般共同研究 B
東北大学　多元物質科学研究所
中村 貴宏 (p.153)

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.31

一般研究B (2019年度)

「有機分子修飾した高融点合金ナノ粒子を単電子島とする室温動作単電子デバイスの実現」

研究代表者：中村貴宏(東北大学多元物質科学研究所)

共同研究対応教員：真島　豊

ー 研究目的 ー

本研究では，有機分子修飾した高融点金属ナノ粒子を単電子島とした単電子トランジスタを作製し，同デバイスの室温動作を実現することを目的に研究を行う．申請者独自の手法であるレーザー誘起核生成法により高融点金属あるいはその合金ナノ粒子を作製する．作製したナノ粒子に対して相関移動法により有機分子修飾を施し，それを単電子島として用いる．単電子トランジスタの室温動作のための要因をナノ粒子の物性の観点から検討し，単電子トランジスタの温度に伴う構造揺らぎと動作特性との関係について明らかにする．

ー 研究成果・効果 ー

全率固溶合金ナノ粒子の表面修飾

レーザー誘起核生成法により作製した合金ナノ粒子に対して相関移動法を適用することで，表面がアルカンチオール修飾された全率固溶合金ナノ粒子の作製に成功した (**Fig. 1**).

合金ナノ粒子の熱安定性評価

金ナノ粒子は電子線照射によってアルカンチオールが分解された直後に融合・溶融するが，高融点の白金との合金ナノ粒子は長時間の電子線照射によってもその形態が変化せず熱安定性の向上が示唆された (**Fig. 2**).

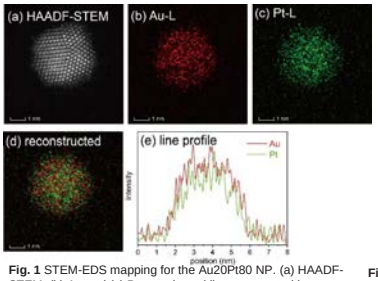


Fig. 1 STEM-EDS mapping for the Au20Pt80 NP. (a) HAADF-STEM, (b) Au and (c) Pt mappings, (d) reconstructed image, and (e) EDS line profile of Au and Pt of the Au20Pt80 NP (d).

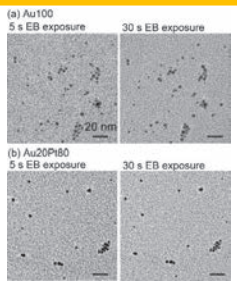


Fig. 2 TEM images of Au100 and Au20Pt80 alloy NPs after 5 and 30 sec electron beam (EB) exposure.

発表論文，M. S. I. Sarker, T. Nakamura et al., RSC Advances, 9, 38882-38890 (2019). 他4件
学会発表，R. Kuroda, T. Nakamura et al., The 13th Pacific Conference of Ceramics Societies 他3件

一般共同研究 B
新潟大学 工学部
中村 孝也 (p.155)

フロンティア材料研究所　共同利用研究　No.226

一般研究B(2019年度)

「鉄筋コンクリート部材データベースによる構造設計式の検討」

研究代表者：中村孝也(新潟大学 工学部)

共同研究対応教員：西村康志郎

ー 研究目的 ー

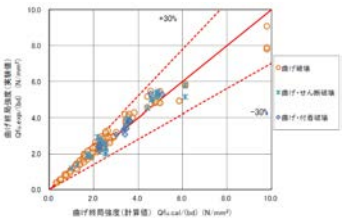
鉄筋コンクリート(RC)建物の構造設計においては，過去の研究に基づいて整備された部材の設計式を用いることがおこなわれている。ただし，梁，柱，耐震壁などの個々の部材に対して，それら設計式の信頼性は概ね認められているものの，近年実施された実験結果は反映されていない。そこで，近年実施されたRC梁・柱部材の実験結果を収集・整理し，設計式に当てはめることで式の有用性を確認する。

ー 研究成果・効果 ー

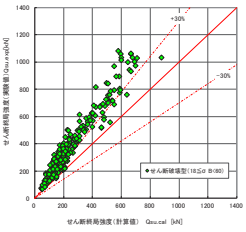
1976年から2017年に発表されたRC部材の実験結果を取りまとめたデータベースを作成した。次に，部材の曲げ終局強度，せん断終局強度などを求める設計式を用いて，データベースで整理したそれぞれの部材に対する値を算定した。これらの計算値と実験結果として得られた実際の値とを比較検討することで，設計式の信頼性を確認した。

実験値と計算値の比較の例

梁の曲げ終局強度



柱のせん断終局強度



現行の耐震設計で使用されている評価式は設計式として十分な精度を有していることが確認できた。

関連文献:
国立研究開発法人　建築研究所：建築研究資料　実験データベースを用いた鉄筋コンクリート造部材の構造特性評価式の検証(2020年版)，2020年3月

一般共同研究 B
住友電気工業株式会社
西山 宣正 (p.158)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.82

一般研究B(2019年度)

「研究ナノ多結晶ダイヤモンド、ナノ多結晶立方晶窒化ホウ素の破壊靭性測定」

研究代表者：西山宣正(住友電気工業株式会社)

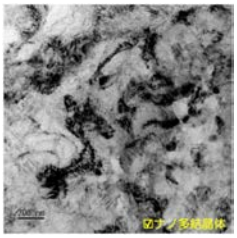
共同研究対応教員：若井史博

ー 研究目的 ー

ダイヤモンドは全物質中最も硬い物質であり、立方晶窒化ホウ素はそれに次ぐ硬さを持つ超硬質物質である。ナノ多結晶ダイヤモンドおよびナノ多結晶立方晶窒化ホウ素は単結晶をしのぐ硬さを有し、さらにそれらの破壊靭性値は10 MPa $m^{1/2}$を超え、とても割れにくい物質であることが近年報告されている。本研究では、これらの物質の曲げ試験を実施し、それらの高靭化機構を明らかにすることを目指す。

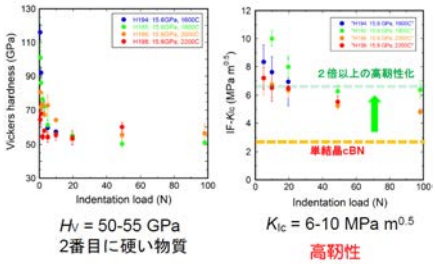
ー 研究成果・効果 ー

住友電工の大型超高圧プレスを用いて、ナノ多結晶窒化ホウ素の合成に取り組んだ。
硬さ(~50 GPa)、破壊靭性(8-10 MPa $m^{1/2}$)、直径10mm、厚み3mmの試料作製に成功
これを2x2x10mmの四角柱の試験片に加工した。



ナノ多結晶
立方晶窒化ホウ素
のTEM写真

**ノッチ加工の後、
曲げ試験に取り組む**



H_V = 50-55 GPa
2番目に硬い物質

K_{Ic} = 6-10 MPa $m^{0.5}$
高靭性

一般共同研究 B
京都大学 大学院工学研究科
野瀬 嘉太郎 (p.160)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.18

一般研究B(2019年度)

「実験と理論計算との融合によるリン化物半導体太陽電池の高効率化に関する研究」

研究代表者：野瀬嘉太郎(京都大学大学院工学研究科)

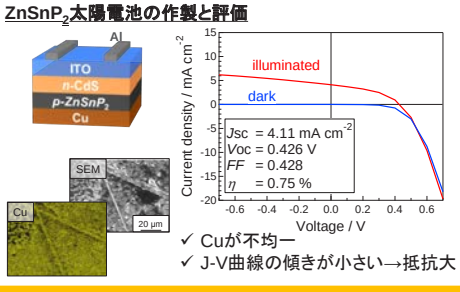
共同研究対応教員：大場史康

ー 研究目的 ー

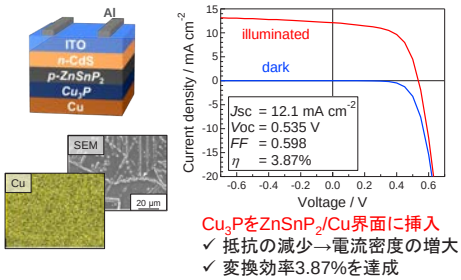
当研究グループでは，これまでにユビキタス元素から構成されるリン化物半導体を用いた太陽電池に関する研究を遂行し，世界で初めて発電に成功した。一方で，実用化にはさらなるエネルギー変換効率の向上が求められる。そこで本研究では，二元系，三元系のリン化物半導体を用いた太陽電池に関してデバイスにおける各種ヘテロ接合界面に関する研究を遂行し，得られた界面構造および物性と理論計算の結果とをつき合わせて高効率化への指針を得ることを目的とする。

ー 研究成果・効果 ー

$ZnSnP_2$太陽電池の作製と評価



✓ Cuが不均一
✓ J-V曲線の傾きが小さい→抵抗大



Cu_3Pを$ZnSnP_2$/Cu界面に挿入
✓ 抵抗の減少→電流密度の増大
✓ 変換効率3.87%を達成

発表論文・受賞：
R, Kuwano, R. Katsube, Y. Nose , "Improvement of Ohmic Behavior of Back Contact in $ZnSnP_2$ Solar Cells by Inserting Cu_3P", Proc. IEEE 46th Photovoltaic Specialist Conference, (2019), 3007-3009.
桑野太郎, 第46回応用物理学会講演奨励賞(2019年9月)

一般共同研究 B
九州大学
林 克郎 (p.162)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.19

一般研究B（2019年度）

「酸水素化物中の点欠陥の安定性と評価」

研究代表者：林 克郎 （九州大学）

共同研究対応教員：大場 史康

ー 研究目的 ー

水素化金属を用いた酸化物の還元手法（固相還元法）が、特殊な価数状態のカチオン種や結合を有する新規化合物や、H^-を含有する新規酸水素化物の合成手法として注目されている。本研究では、Yドーピングによってあらかじめ酸素空孔を生成させた$BaSnO_3$系および$BaCeO_3$系単純ペロブスカイトに着目し、本母物質に固相還元法を適用し、H^-の導入や酸素空孔の生成、Sn^{4+}からSn^{2+}への価数変化、Ce^{3+}の生成など局所的な欠陥生成とその効果、結晶対称性、構造変化について調査した。

ー 研究成果・効果 ー



Fig. 1 Appearance of CaH_2-reduced $BaSn_{0.7}Y_{0.3}O_{2.85}$ samples.

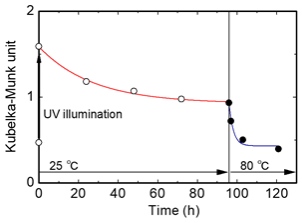


Fig. 2 Decay of the absorption band centered at 2.6 eV in a CaH_2-reduced $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{2.9}$ sample.

$BaSn_{1-x}Y_xO_{3-x/2}$ (x = 0.1, 0.3)に固相還元法を適用すると、立方結晶ペロブスカイト構造を維持したまま、黄色～茶色に至る強い着色を発する。この際、結晶にH^-イオンが導入され、またSn^{2+}が生成し、これが*cis*配置された酸素空孔対によって安定化されていることが、メスバウアー測定とDFT計算による解析から明らかとなった。着色は、安定化されたSn^{2+}の5s電子の孤立電子対による。

固相還元された$BaCe_{1-x}Y_xO_{3-x/2}$ (x = 0.2)では、Ce^{3+}の生成と、紫外照射による2.6 eV吸収帯の生成とその消失が観測された。

発表論文・関連論文：
K. Hayashi, H. Watanabe, H. Akamatsu, G. Hasegawa, Defect Chemistry of Metal Hydride Agent-Reduced Simple Perovskites, The 13th Pacific Rim Conference of Ceramic Societies (PACRIM13) Oct. 27, 2019 - Nov. 1, 2019 at Okinawa Convention Center, Japan.

一般共同研究 B
広島大学
日比野 陽 (p.164)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.209.2

一般研究B（2019年度）

「損傷を抑制するための鉄筋コンクリート造壁付き梁部材の端部領域設計手法の確立に関する研究」

研究代表者：日比野 陽（広島大学）

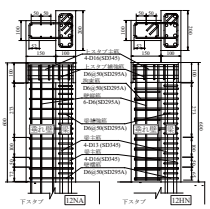
共同研究対応教員：河野進

ー 研究目的 ー

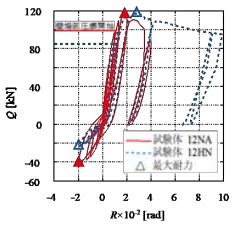
二次壁と主体架構の接合部における壁縦筋の定着を除去し，壁の圧縮領域に拘束筋を配筋した部材において，優れた靭性能を発揮することが明らかになっている。本研究では，鉄筋コンクリート造壁付き梁部材の壁端部の拘束筋が構造性能に与える影響を把握することを目的とし，壁縦筋の定着を除去し拘束筋を配置した試験体の構造実験を行った。

ー 研究成果・効果 ー

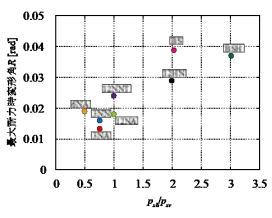
壁縦筋の定着を除去し拘束筋を配置した試験体の耐力，変形性能を調査



壁付き梁部材の壁端部を模擬した試験体



拘束筋を配筋し，定着を除去した試験体で高い耐力と靭性を発揮した。



壁縦筋比よりも壁横筋比pshを大きくすることで，最大耐力時の変形角が大きくなり，靭性が向上する。

発表論文：田中宏城，日比野陽：壁筋の定着および端部拘束筋が壁付き梁部材の構造性能に及ぼす影響，日本建築学会中国支部研究報告集，Vol.43，pp.141-143，2020.3

一般共同研究 B
静岡大学 工学部電子物質科学科
符 徳勝 (p.167)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.14

一般研究B (2019年度)

「「Ba(Ti,Zr)TiO_3誘電体に関する研究」

研究代表者 :符　徳勝（静岡大学工学部電子物質科学科）

共同研究対応教員 : 伊藤　満

ー 研究目的 ー

医療イメージグンをはじめとするPZT圧電セラミックスの応用は様々な分野に広がっている。一方で環境問題の視点から非鉛系圧電セラミックスの開発は社会の要請である。本研究では、構造制御の視点からBa(Ti,Zr)TiO_3相転移機構の解明を行った。その結果、BaサイトにCaを導入することより、Tcが上昇することや立方晶の強誘電相がより安定になることが判明した。本研究では、Ca置換による$(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$セラミックスの圧電特性の変化を究明し、鉛フリー圧電体としての材料開発を行った。

ー 研究成果・効果 ー

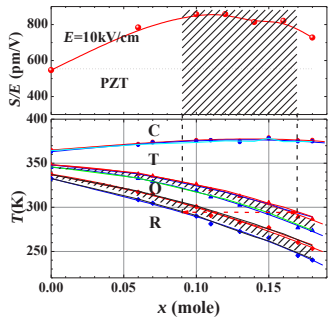


図2. $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$セラミックスの電場誘起歪みと組成の関係。比較のため、市販PZT圧電セラミックスの値も示している。下の図は$(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$の相図を示している。

新たな発見 :

① x=~0.1~0.18組成範囲の試料は800pm/Vを超えた巨大な圧電応答を示す 。

② それら組成の圧電セラミックスは市販PZT圧電セラミックスの歪み応答を超えた。

③ その巨大な圧電応答は室温に現れる菱面体晶-斜方晶、斜方晶-正方晶相境界に由来すると考えられる。

④ 巨大な電場誘起歪み応答を示すそれら組成のセラミックスが有望な非鉛系圧電セラミックスであると期待している。

一般共同研究 B
北海道大学
福地 厚 (p.170)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No. 41

一般研究B(2019年度)

「ルテニウム酸化物における電場誘起電子相転移を利用した抵抗変化素子の開発」

研究代表者 : 福地厚(北海道大学)

共同研究対応教員 : 片瀬貴義

ー 研究目的 ー

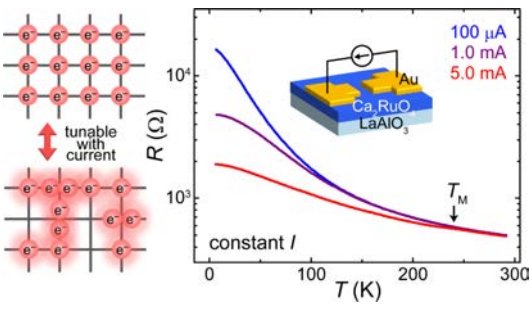
Ca_2RuO_4は、その金属絶縁体転移を電場・電流等の電気的パラメータによっても誘起可能である事が近年見出され、その物性と電子デバイス応用に大きな注目が集められている物質である。本研究の目的はCa_2RuO_4の良質エピタキシャル薄膜の作製を通じて、電場・電流誘起転移の機構解明を進めるとともに、転移を利用した新たな抵抗変化デバイスの開発を実現させる事である。

ー 研究成果・効果 ー

非真空プロセスを用いての薄膜成長によって、膜中のRu欠損を抑えた、Ca_2RuO_4の良質エピタキシャル薄膜の作製に成功した。

作製した$Ca_2RuO_4/LaAlO_3$ (001)薄膜では$T \leq$ 240 Kの温度範囲において、電流値に依存した連続的な電気抵抗の変化が観測され、Ca_2RuO_4の電流誘起転移のエピタキシャル薄膜における発現が実証された。

一定温度条件における電流−電圧測定では、明瞭な抵抗スイッチング動作が観測されており、その動作電流・動作電圧は従来素子と比べて大幅に高い安定性を持つ事が明らかとなった。



一般共同研究 B
北海道大学 触媒科学研究所
古川 森也 (p.172)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.43

一般研究B（2019年度）

「合金触媒の活性－電子状態相関に関する研究」

研究代表者：古川 森也（北海道大学触媒科学研究所）

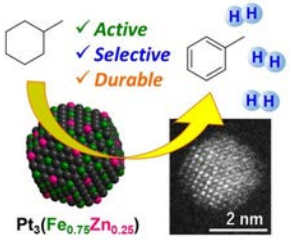
共同研究対応教員：鎌田 慶吾

― 研究目的 ―

メチルシクロヘキサン(MCH)—トルエン系に代表される有機ハイドライドは、高い水素含有量、低い毒性、さらには既存石油インフラが使用可能であるといった利点から、水素キャリアとして有望視されている。MCHから水素を取り出すプロセスには現在Pt触媒が用いられているが、社会実装を進めていく上で更なる触媒の改良とそれによるプロセスのコストダウンが求められている。本研究では種々の二元Pt系金属間化合物Pt_3M/SiO_2を用いてMCH脱水素に有効な触媒の探索を行った。また見出された第二金属の一部を第三金属で置換した擬二元系合金触媒も検討し、本反応に高い性能を示す触媒の探索を行った。さらに見出された最適触媒の電子状態をXPSにより明らかにし、活性—電子状態相関に関する検討を行った。

― 研究成果・効果 ―

種々の二元Pt系金属間化合物Pt_3M/SiO_2を用いてMCH脱水素性能を試験したところ、Pt_3FeがPt_3Snを含む従来触媒に比べ高い活性、耐久性を示すことを見出した。さらにFeの一部を種々の第三金属で置換した擬二元系合金触媒を試験した結果、Znを用いた$Pt_3(Fe_{0.75}Zn_{0.25})/SiO_2$が本反応に極めて高い活性（Ptの3倍）、選択性（>99.9%）、耐久性を示すことを見出した。特に耐久性に関しては、400℃という厳しい条件においても大きな活性低下は見られず、また通常の運転温度（320℃）においては少なくとも50 hの間は活性低下が見られず、99%以上の高いMCH転化率を維持することが判明した。



また詳細な反応機構解析をよびDFT計算から、Feは触媒上への炭素質の析出を抑制し、またZnは生成物であるトルエンの脱離を促進することでそれぞれ副反応を抑え、選択性および耐久性の向上に寄与していることが示された。特にZnは、他の金属種とは異なり、合金化によりPtの電子密度を増加させる働きがあることがXPSによる検討から判明した。

電子リッチなPt上では生成物であるトルエンのπ電子との静電反発によりトルエンの脱離が促進され、脱メチル化などの分解反応が抑制されるため選択性が向上し、さらにそれによってコーク析出も抑えられるために耐久性も向上すると考えられる。

発表論文・関連論文：Y. Nakaya, M. Miyazaki, S. Yamazoe, K. Shimizu, S. Furukawa,* *ACS Catal.*, **2020**, *10*, 5163-5172.
化学工業日報 「MCH脱水素 低コストで」 2019年11月8日 10面

一般共同研究 B
九州大学 大学院総合理工学研究院
北條 元 (p.174)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.8

一般研究B（2019年度）

「モデル触媒としてのペロブスカイト型酸化物薄膜の構造・物性評価」

研究代表者：北條 元（九州大学大学院総合理工学研究院）

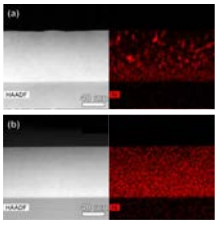
共同研究対応教員：東 正樹

― 研究目的 ―

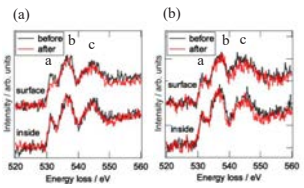
Bサイトが過剰となるようNiを加えて調製した$LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$は、Ni未添加の$LaMnO_{3+\delta'}$と比較し、優れたベンゼン酸化活性を示す。その機構解明のため、モデル表面として$LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$薄膜と$LaMnO_{3+\delta'}$を作製し、ベンゼン暴露前後での電子状態変化をSTEM-EELSにより調べた。

― 研究成果・効果 ―

- 成膜条件を最適化することで、Niが薄膜中に高分散した$LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$薄膜を得ることに成功した。
- ベンゼン暴露前後の電子状態変化を、モデル表面を用いて観測することに成功（高活性の$LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$薄膜で変化がみられないことは、格子酸素の反応性向上を示唆）。



酸素分圧5.0 x 10^{-1} Pa、基板温度
(a) 700度および (b) 500度で作製した$LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$薄膜の断面HAADF像とEDSによるNiの元素マッピング



(a) $LaMnO_{3+\delta'}$薄膜と(b) $LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$薄膜のベンゼン暴露前後の酸素のK吸収端におけるEELSスペクトル

一般共同研究 B
東北大学 大学院工学研究科
前田 匡樹 (p.176)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.211

一般研究B（2019年度）

「開発途上国のレンガ壁を有する鉄筋コンクリート造建築物の耐震診断と改修工法の開発」

研究代表者：前田匡樹（東北大学大学院工学研究科都市・建築学専攻）
共同研究対応教員：山田哲

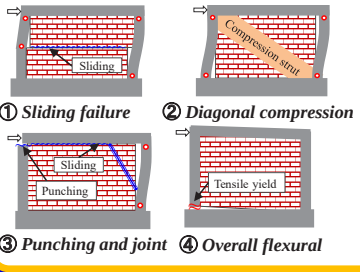
ー 研究目的 ー

開発途上国では経済発展により都市化が進行する一方で、低強度・低品質な建築物が数多く存在し、地震などの災害により甚大な人的・経済的被害が発生するリスクが急激に高まっている。そこで、開発途上国の各国の技術レベル、設計規準・慣行、施工品質、経済や文化的背景に基づいて、日本が誇る耐震診断・耐震改修技術を、改良し、また、新たな技術を開発し、開発途上国の建築及び都市の耐震化に資すること。

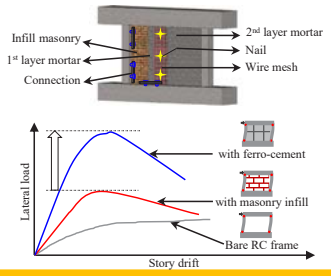
ー 研究成果・効果 ー

①レンガ壁を含むRC架構の耐震性能

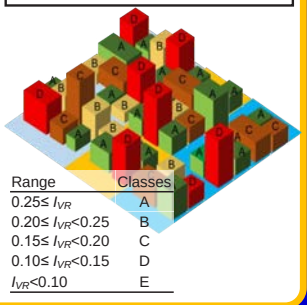
破壊モードを4タイプに分類した。



②フェローセメントによる耐震補強



③簡易診断法（VR法）の開発



Range	Classes
$0.25 \leq I_{VR}$	A
$0.20 \leq I_{VR} < 0.25$	B
$0.15 \leq I_{VR} < 0.20$	C
$0.10 \leq I_{VR} < 0.15$	D
$I_{VR} < 0.10$	E

発表論文・関連論文：Hamood Alwashali, Yuta Torihata, Kiwoong Jin, Masaki Maeda, "Experimental observations on the in-plane behavior of masonry wall infilled RC frames; focusing on deformation limits and backbone curve", Bulletin of Earthquake Engineering, 2017.10.
SATREPSプロジェクトURL: https://www.maedalab-tohoku-u.com/stareps

一般共同研究 B
産業技術総合研究所
正井 博和 (p.178)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.83

一般研究B（2019年度）

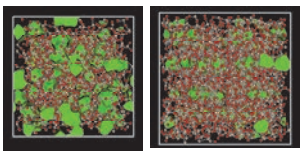
「高温・高圧印加による新規非平衡材料の創製とトポロジーに注目した構造評価」

研究代表者：正井博和（産業技術総合研究所）
共同研究対応教員：東正樹

ー 研究目的 ー

ガラスやゼオライトといった非平衡酸化物材料においては、材料特有のナノサイズの空隙が存在する。このような空隙を有する材料においては、大気圧よりもはるかに高い圧力を印加することにより、熱力学的に準安定な構造を半永久的、あるいは、過渡的に材料中に形成させることが可能である。本研究は、様々な温度・圧力印可条件下において作製したゼオライトの構造を評価し、構造の作製条件依存性を明らかにすることを目的とした。

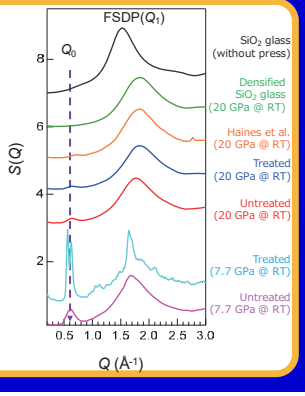
ー 研究成果・効果 ー



高密度SiO_2ガラスとアモルファスシリカライトにおける空隙分布（緑部）。同じ密度（密度:2.7 g cm^{-3}）にも関わらず、トポロジーが大きく異なる

水酸基濃度の異なるシリカライト（ゼオライト）に対して、室温で7.7 GPa、および、20 GPaの圧力を印加して試料を作製した。この作製した試料に対して、SPring-8 BL04B2ラインで高エネルギーX線回折実験を実施し以下の知見を得た。

1. シリカガラスを用いた場合と異なり、原料のシリカライト中の周期性を一部残した状態でアモルファス化が進行する。
2. 出発原料における水酸基濃度に依存して、圧力印加した試料における結晶化挙動が異なる。



一般共同研究 B
名城大学
松田 和浩 (p.181)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.222

一般研究B（2019年度）

「セルフセンタリング型CLT壁柱を有する木質制振架構の開発」

研究代表者：松田和浩（名城大学）
共同研究対応教員：佐藤大樹

― 研究目的 ―

セルフセンタリング機能を持つロッキング壁柱と摩擦ダンパーを併用したCLT制振架構の実験研究を行い、残留変形が少なく、エネルギー吸収性能が高い架構を開発している。その研究では架構としての挙動を把握しているが、架構の構成要素の挙動をより詳細に把握する必要がある。そのため本研究では、ポストテンションによるCLTロッキング壁柱単体の実験を行い、その力学的挙動を把握する。

― 研究成果・効果 ―

CLTの幅やプレストレスをパラメータとして変化させることで、センタリング性能や除荷剛性を把握することができた。

実大実験

試験体No.3
CLT幅1,000mm
プレストレス0%



試験体No.4
CLT幅1,000mm
プレストレス30%

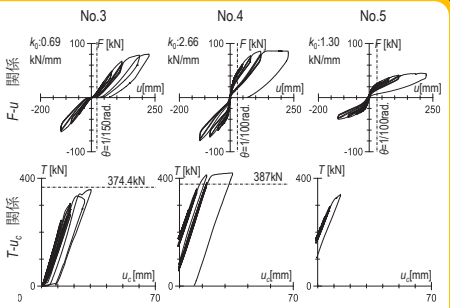


試験体No.5
CLT幅600mm
プレストレス50%



荷重F、変形u、張力T、
柱脚浮き上がりu_c
回転中心位置x_n
柱脚部曲げモーメントM_t、
回転角θ_c 等算出して
力学的挙動を把握

今後、CLT壁柱の評価法の提案に期待



荷重F－層間変形u関係 と PC鋼棒張力T－柱脚浮上uc関係

一般共同研究 B
東北大学
丸山 伸伍 (p.184)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.73

一般研究B（2019年度）

「傾斜組成エピタキシャル薄膜における強誘電体ドメイン構造と物性」

研究代表者：丸山伸伍 （東北大学 大学院工学研究科）
共同研究対応教員：安井伸太郎

― 研究目的 ―

面直方向に組成を意図的に変化させた傾斜組成薄膜は、均一な組成の薄膜と比較してその組成変調構造に由来する新しい物性等が期待されることから近年注目されてきている。本研究では、パルスレーザ堆積(PLD)法で作製した、連続的に傾斜組成したエピタキシャル強誘電体薄膜を精密に作製する技術の開発と、そのドメイン構造や物性を調査することを目的とした。

― 研究成果・効果 ―

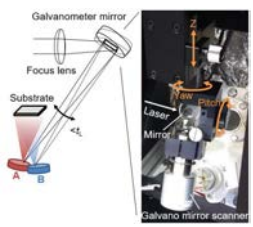


図1. ガルバノ走査型PLD装置の模式図とガルバノミラー部の写真。

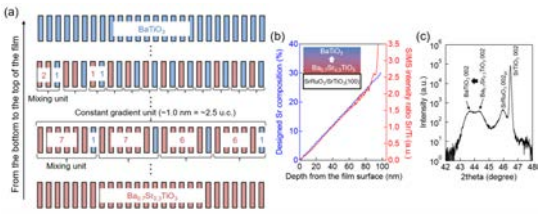


図2. (a) $BaTaO_3$と$Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ターゲットの打ち分けにおけるレーザパルスのタイムチャート。(b) 設計組成とSIMSによるSr/Ti強度比の深さプロファイル。(c) $BaTiO_3$ 002 回折ピーク付近のXRDパターン。

ガルバノ走査型PLD（図1）によってターゲットの機械的な交換を不要とし、1パルスレベルでの現実的な複数ターゲットの打ち分けを可能とすることで、設計通りの線形な傾斜組成（図2）を実現し、これらの成果をまとめて論文にした[1]。

発表論文・関連論文：
[1] S. Maruyama , N. Sannodo , R. Harada, Y. Anada, R. Takahashi , M. Lippmaa, and Y. Matsumoto, Rev. Sci. Instrum. 90, 093901 (2019).

一般共同研究 B
北海道大学
三浦 章 (p.186)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.7

一般研究B(2019年度)

「酸窒化スピネルの特性評価」

研究代表者：三浦章(北海道大学)

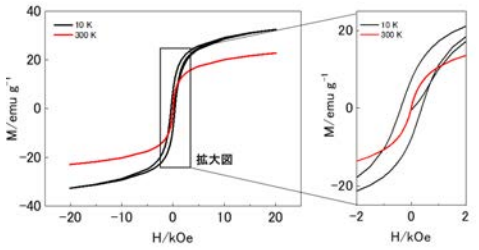
共同研究対応教員：東 正樹

― 研究目的 ―

近年、岩塩型、ペロブスカイト型、バテライト型などの結晶構造を持つ酸窒化物が報告されているが、スピネル型酸窒化物の報告例は限られている。本研究ではナトリウムアミド溶液を用いた液相法による窒化で、スピネル化合物を低温で合成し、その磁化率を調査した。

― 研究成果・効果 ―

XRDパターンから生成物の結晶構造はスピネル型と同定した。スピネル型のモデルを用いて、リートベルト解析を行ったところ、生成物は単相であり、格子定数は8.42745 Åであった。四面体サイトと八面体サイトのカチオンの占有率は1であった。原料の比をMn:Fe=1.0:0.0, Mn:Fe=0.9:0.1と変えたとき生成物の結晶構造は岩塩型であった。スピネル型構造の生成物についてFE-SEM,酸素窒素分析計,ICP,XPS,SQUIDで評価した。酸素窒素分析計からアニオンはO=27.5 wt.%, N=0.4 wt.%で、ICPからカチオンの原子数比はMn:Fe=0.11:0.89であった。この結果から、生成物はスピネル型構造であり、欠陥がないと仮定したときの組成式は$Mn_{0.33}Fe_{2.67}O_{3.94}N_{0.06}$と決定した。生成物のXPSスペクトルから結合エネルギー397 eVにおいて窒化物に帰属されるピークが確認された。SQUIDを用いて生成物のH-Mを測定した。生成物の飽和磁化は10 Kのとき33 emu g^{-1}で、300 Kのとき23 emu g^{-1}であった。



$NaNH_2$の低温処理により合成した化合物の磁化率測定

一般共同研究 B
大阪府立大学 大学院工学研究科
森 茂生 (p.187)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.6

一般研究B(2019年度)

Tiドープした六方晶マンガン酸化物における酸素吸蔵特性と微視的構造

研究代表者：森 茂生(大阪府立大学 大学院工学研究科)

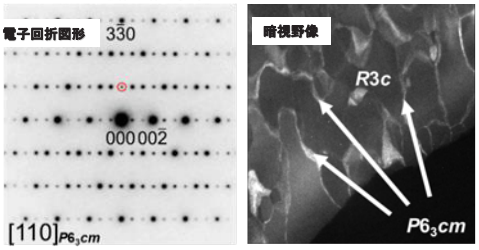
共同研究対応教員：東 正樹 教授

― 研究目的 ―

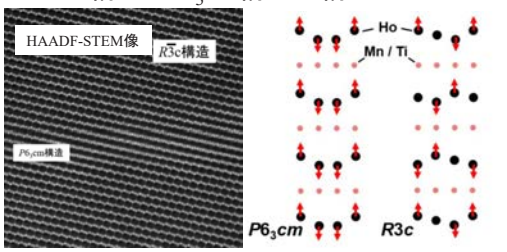
近年、強誘電体や強弾性体のドメイン境界において、磁性、誘電性や超伝導特性などバルク構造と異なる特異な機能性が発現することが報告され、ドメイン境界に特有な結晶構造や機能性の発現に関する研究が盛んに行われている。本研究では、六方晶強誘電体$HoMnO_3$およびMnサイトの一部をTiで置換した$HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$($x = 0 \sim 0.4$)を作製し、そのドメイン構造およびドメイン境界の局所構造について、透過型電子顕微鏡法を用いて調べた。また、本物質系が示す酸素吸蔵特性について検討を行った。

― 研究成果・効果 ―

$HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$($x$=0.3)でのドメイン構造



$R\bar{3}c$構造と$P6_3cm$構造の構造モデル



$R\bar{3}c$構造によるドメイン構造のドメイン境界として$P6_3cm$構造が存在

・内橋研人・塚崎裕文・Ferrnando Cubillasm・石橋広記・久保田佳基、石井悠衣・森茂生, ,山崎順, $HoMn_{1-x}Ti_xO_3$の特異なドメイン構造, 日本セラミックス協会2020年年会、明治大学(駿河台キャンパス)、2020年3月18日～20日

一般共同研究 B
名古屋大学 大学院工学研究科
矢野 力三 (p.190)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No. 49.1

一般研究B（2019年度）

「新奇超伝導状態観測に向けた層状物質の単結晶育成と物性評価」

研究代表者：矢野力三（名古屋大学大学院　工学研究科　応用物理学専攻）

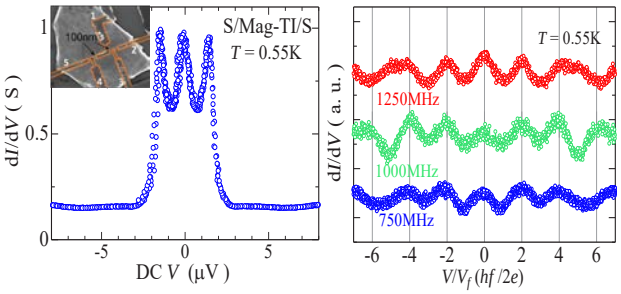
共同研究対応教員：笹川崇男

― 研究目的 ―

新奇超伝導状態では人類未発見の素粒子や準粒子の発現、量子コンピューターへの応など用が期待されている。ところがそのような超伝導状態を発現する理想的な研究舞台が確立していない。本研究はそのような超伝導状態の確立を目指して研究を行った。研究の舞台として特に磁性をドープしたトポロジカル絶縁体と通常の超伝導体の接合に着目し、その超伝導近接効果で出現する超伝導状態を調査した。

― 研究成果・効果 ―

へき開した磁性ドープトポロジカル絶縁体の単結晶と超伝導体の接合を左図内挿図のように作製し、極低温での輸送特性を調査した。井戸型または1本のピーク構造が出現する通常の超伝導状態とは明らかにとこなる3本ピーク構造を観測した。さらにマイクロ波を照射すると、通常のシャピロステップ周期($hf/2e$)の倍の周期のステップ構造を意味する微分コンダクタンスが得られた。これらは特異な超伝導状態が出現していることを強く示唆する結果であり、実際にこの超伝導状態上での素粒子観測と、準粒子状態の観測を目指して今後研究を進めていく。



接合の微分コンダクタンス(左)とマイクロ波照射時の特性(右)

発表論文・関連論文：Rikizo Yano, Masao Koyanagi, Hiromi Kashiwaya, Kohei Tsumura, Hishiro T. Hirose, Yasuhiro Asano, Takao Sasagawa, and Satoshi Kashiwaya, "Unusual Superconducting Proximity Effect in Magnetically Doped Topological Josephson Junctions", J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 034702 (2020).

一般共同研究 B
Dynamic Control Design Office 山下一級建築士事務所
山下 忠道 (p.193)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.220

一般研究B（2019年度）

「免震部材の繰り返し特性変化を考慮した長周期‖長時間地震動および風外乱による応答評価」

研究代表者：氏名 山下 忠道（Dynamic Control Design Office山下一級建築士事務所）

共同研究対応教員：氏名 佐藤 大樹

― 研究目的 ―

本研究では、長周期地震動に対する免震部材の繰り返し特性変化を考慮した免震建物の応答を簡易評価するため、免震部材の累積吸収エネルギーを一括評価して特性変化率を求める簡易応答評価法(以下、「簡略法」と称す)と、免震部材の累積吸収エネルギーを時々刻々と評価して特性変化率を求める応答評価法(以下、「準精算法」と称す)との比較検討を行う。

― 研究成果・効果 ―

図1 に入力地震動OS1, OS2, OS3に対する評価法毎の最大応答層せん断力係数、最大応答加速度、最大応答層間変位、最大応答層間変形角を、図 2 に免震層の荷重変形関係を示す。これらの図より、OS3 入力時は、準精算法と簡略法との結果は概ね一致しているが、OS2, OS1 と長周期成分の影響が強くなるほど、応答差が大きくなり、特性変化が大きくなるに従い、解析精度が悪化していることがわかる。また、OS1, OS2 のいずれも免震層の変形が準精算法に対して簡略法のほうが大きくなるため、上部構造の最大応答層せん断力係数や最大応答層間変形角では下層部の応答値が大きくなっているが、最大応答加速度ではより小さな値を示している。

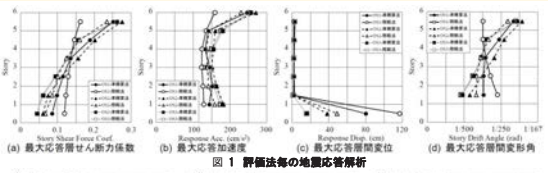


図 1 評価法毎の地震応答解析

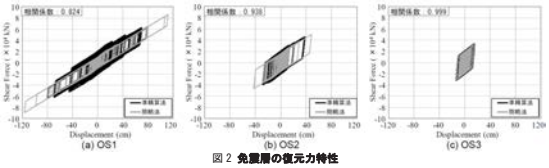


図 2 免震層の復元力特性

一般共同研究 B
量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所
山本 春也 (p.196)

一般研究B(2019年度)

「イオンビーム照射炭素材料のレーザー分析」

研究代表者：山本春也(量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所)
共同研究対応教員：中村一隆

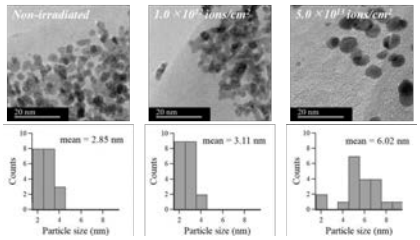
ー 研究目的 ー

炭素担体中のイオンビーム照射欠陥が白金(Pt)ナノ微粒子の触媒特性を高めることが見出されており、イオン照射された炭素担体表面とPtナノ微粒子との間に発現する特異な界面相互作用に起因すると考えられる。そこで本研究では、この界面構造を詳細に理解するため、イオンビーム照射した高配向性熱分解グラファイト(HOPG)表面上にPt微粒子を堆積した試料に対して透過型電子顕微鏡(TEM)観察及びラマン分光測定を行った。

ー 研究成果・効果 ー

イオン注入装置を用いて380 keV Ar^+をフルエンスを変えてHOPGに照射した後、スパッタ蒸着によりPtナノ微粒子を堆積し、これらの試料に対するTEM観察像及びラマンスペクトルを取得した。

TEM観察の結果、照射したHOPG表面上のPt微粒子は未照射に比べ大きくなることが分かった(右図)。また、ラマン分光測定では、フルエンス1.0×10^{12} ions/cm^{2}でグラファイト構造に空孔欠陥が生成され始め、5.0×10^{13} ions/cm^{2}よりも大きいフルエンスでsp^3欠陥が生成されることが示された。イオンビーム誘起欠陥を有するグラファイト構造がPtの粒成長を促進したと考えられる。



発表論文：
T. Kimata, K. Kakitani, S. Yamamoto, T. Yamaki, T. Terai, K.G. Nakamura, "Platinum nanoparticles on HOPG surface modified by 380 keV Ar^+ irradiation: TEM and Raman studies" *Radiation Effects and Defects in Solids* (2020) In press.

一般共同研究 B
東北大学 多元物質科学研究所
山本 孟 (p.197)

一般研究B(2019年度)

「V, Cr, Mnなどの遷移金属イオンを含む酸化物における3d軌道秩序とマルチフェロイック特性の研究」

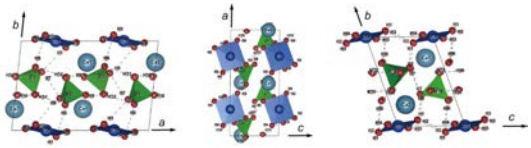
研究代表者：山本孟(東北大学多元物質科学研究所)
共同研究対応教員：東正樹

ー 研究目的 ー

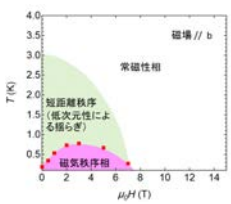
遷移金属イオンを含む化合物は、磁性や電気的特性において多様な性質を示すことから、広く研究がされている。我々の研究グループでは、放射光X線や中性子などの量子ビームを用いてこれらの特性の起源に関する研究を行っている。今回、日本産天然鉱物逸見石$Ca_2Cu(OH)_4[B_2(OH)_4]_2$に着目した。

ー 研究成果・効果 ー

逸見石の結晶構造と電気特性、磁性について研究を行った。



・270 Kで非極性(反強誘電, $P\bar{1}$)−極性構造($P1$)相転移が起こることを発見



・極低温で異常な振る舞いを示す磁気秩序相を発見

H.Y. *et al.*, Antiferroelectric hydrogen-bond networks in natural mineral henmilite $Ca_2Cu(OH)_4[B(OH)_4]_2$ from the Fuka mine, under preparation.
山本孟ほか 日本物理学会2019年秋季大会 岡山県布賀に産する逸見石$Ca_2Cu(OH)_4[B(OH)_4]_2$における低次元反強磁性

一般共同研究 B
京都大学 大学院人間・環境学研究科
吉田 鉄平 (p.199)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.50

一般研究B(2019年度)

「銅酸化物高温超伝導体の超伝導状態の自己エネルギー解析」

研究代表者：吉田 鉄平(京都大学大学院人間・環境学研究科)

共同研究対応教員：笹川崇男

― 研究目的 ―

銅酸化物高温超伝導体の発見から30以上年経過するが，その超伝導機構は解明されていない。電子対を媒介する引力の起源を解明することが最も重要な課題である。本研究では角度分解光電子分光(ARPES)によって得られるスペクトル関数から，電子の自己エネルギー$\Sigma(k,\omega)$を抽出し，電子対を形成する相互作用の情報を得ることを目的とした。特にこれまでに研究例の少ない，超伝導ギャップが開いている電子状態について解析を行った。

― 研究成果・効果 ―

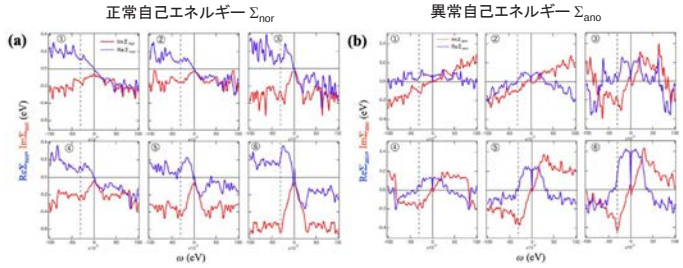


図1 最適ドープBi2212の自己エネルギーの方向依存性.

①から⑥の自己エネルギーはノード付近の波数からアンチノード付近の波数に対応している。

高温超伝導体Bi2212 (T_c = 92 K)についてARPESスペクトルから正常(a)および異常自己エネルギー(b)の抽出を行い方向依存性を調べた。~30 meVの励起構造は方向依存性が弱く，全自己エネルギーに現れない。これらの結果はハバードモデルの電子状態計算と一致し，「隠れたフェルミオン」モデルを示唆している。

超伝導状態の自己エネルギー

$$\Sigma_{tot} = \Sigma_{nor} + \frac{\Sigma_{ano}{}^2}{\omega + \epsilon_k + \Sigma_{nor}}$$

一般共同研究 B
岐阜大学
吉田 道之 (p.201)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.35

一般研究B(2019年度)

「直流電場にアシストされたジルコニアナノ粒子の焼結」

研究代表者：吉田道之(岐阜大学)

共同研究対応教員：若井史博

― 研究目的 ―

粉末成型体に電圧を印加することで緻密化を促進させる手法(Field assisted sintering technology:FAST)の中で近年，特に注目されているのがフラッシュ焼結と呼ばれるもので，成形体に高電圧を印加しながら加熱すると，ある温度で急激に緻密化が開始し，わずか数秒のうちに焼結緻密化が完了してしまうという特異な現象である．フラッシュ焼結には，単純な装置構成による焼結プロセスの低温化・短時間化・省エネルギー化という大きな利点があり，酸化物セラミックスを中心に多くの材料で焼結挙動の調査が進められている．本研究は，フラッシュ焼結に伴う諸現象を考察し，そのメカニズムの枠組みを作ることを目的とする．今年度は，原料粒子サイズとフラッシュ焼結の緻密化に要する電流密度の関係について検討した．

― 研究成果・効果 ―

昨年度の検討において，フラッシュ焼結のメカニズムの枠組みがジュール加熱の熱暴走によって説明できることを明らかにした．サンプル温度が上昇することで電気抵抗が雪崩式に低下して起こる熱暴走では，電源で設定する電流密度が高いと電流の局在化を引き起こし，焼結体の組織は不均一となる．従って，より低い電流密度での処理が望まれる．

正方晶ジルコニアナノ粒子が密に充填したサンプル(原料粒子サイズ15 nm)を，リミット電流を30 mA/mm^{2}として直流電場を印加しながら焼結を行ったところ，850℃で急激な収縮が観察され，密度が86.8%まで増大した(Fig.1)．

フラッシュ焼結のモデル材料として広く用いられている粒子サイズが50 nmの原料において同一の密度を得るには60 mA/mm^{2}の電流密度を必要とすることから，原料粒子の微細化が，フラッシュ焼結において緻密化に要する電流密度の低減に寄与し，均一な組織を得るために鍵となる要素であることが示唆された．

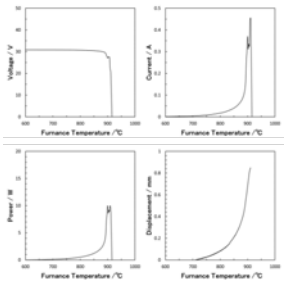


Fig.1 Voltage, Current, power and displacement versus furnace temperature graphs during flash sintering

発表論文・関連論文：
M.Yoshida, M. Hada, Y. Shinoda, O. Sakurada and F. Wakai: Preliminary investigation of low current flash sintering in zirconia nanoparticle compact, The Malaysian Journal of Analytical Sciences 23 [4] 15-22 (2019).

一般共同研究 C
東京理科大学
秋津 貴城 (p.202)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.30

一般研究C（2019年度）

「酸化チタン表面上のサレン金属錯体および錯体ナノワイヤーのXPS測定」

研究代表者：秋津貴城（理学部第二部化学科）

共同研究対応教員：原 亨和

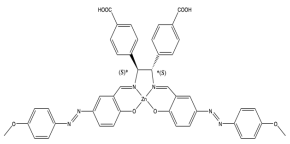
― 研究目的 ―

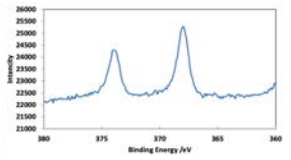
DSSCの応用に向け錯体とTiO_2の複合化に起因する光機能付与を目指して探索した結果、ナノワイヤー錯体の採用には至らず、アゾベンゼン及びカルボキシル基を含むジフェニルサレン型キラルシッフ塩基金属錯体を用いて、これと酸化チタンまたは銀ナノ粒子の複合化を行い、その吸着構造をXPSを用いて解明することを目指す。

― 研究成果・効果 ―

試料は、FTOガラス基板にスクリーンプリンター法により酸化チタンを焼成し、錯体(左図)を吸着させた。特定の束縛エネルギーのピークシフトによって化学吸着における電子状態の変化を議論する。酸化チタンのTi 2p軌道は錯体が吸着すると高エネルギー側にシフトした（右図）。吸着基の-COOHは電子求引基であり、Ti 2p軌道が安定化することが明らかになった。これにより、表面吸着における化学結合の形成が示唆された。

表面吸着の確認を踏まえて、銀ナノ粒子をセルに組み込むことで局在表面プラズモン共鳴と呼ばれる現象により、セルの変換効率が上昇することが今後期待される。





一般共同研究 C
神奈川大学
上田 渉 (p.203)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.29

一般研究C（2019年度）

「アルカン選択酸化反応に活性な斜方晶Mo_3VO_x複合酸化物触媒の酸素種解析」

研究代表者：上田 渉（神奈川大学工学部物質生命化学科）

共同研究対応教員：原 亨和

― 研究目的 ―

計算化学から、MoVOの活性酸素種として、格子酸素欠損部位で酸素分子からオキソ種ができることが示され、この実態解明を目的に、格子酸素欠損の生成挙動やその周辺の構造解析、そして低温における分子酸素吸着測定による活性酸素種形成を追跡することを目的として研究を実施した。また、斜方晶Mo_3VOx複合酸化物触媒と関連する細孔性結晶であるε-POM触媒の持つ酸素分子活性化能と選択酸化触媒能も検討した。

― 研究成果・効果 ―

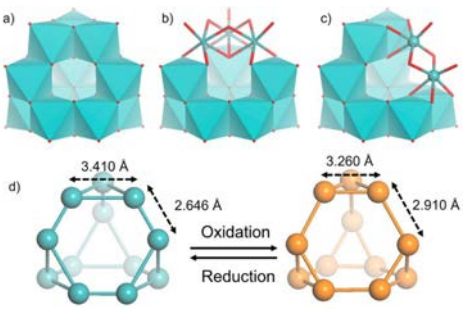


図 (a) ε-POMユニットの構造図。(b), (c) ε-POMユニット内 Mo のMo_3O_{13}種（b）およびMo_2O_{10}種（c）をball-and-stickで表示。(d) 酸化還元によるε-POMユニット内の構造変化。

斜方晶Mo3VOxの構造中に形成される活性酸素を調査するため、還元型や酸化型の試料のABF-STEM測定を行ったところ、7員環チャンネル近傍の酸素原子の占有率がランダムに減少していることがわかった。

一方、ε-POM触媒はε-POMユニットが適切なリンカー元素と架橋し形成したY型ゼオライト様のミクロ細孔性材料である。Moがε-POMユニットを形成し、Feがリンカーで構成されたε-MoFeOが室温程度で特異な酸素吸着挙動を示すことを見出した。また、この触媒は乳酸エチル（EL）酸化反応に高い触媒活性を示した。

O_2吸着したε-MoFeOにELを導入すると、ε-POMユニットが還元、構造変異し、生成物を与えたことから（図）、Fe上で活性化された酸素種がε-POM上に移動し、酸化活性が発現したと考えられる。分子酸素活性化サイトと酸化触媒活性サイトが構造で隔てられ、それぞれが独立して機能している可能性が示唆された。

発表論文・関連論文：Redox-active zeolitic transition metal oxides based on ε-Keggin units for selective oxidation, Z. Zhang, S. Ishikawa, Q. Zhu, T. Murayama, Toru; M. Sadakane, M. Hara, W. Ueda, *Inorg. Chem.*, **2019,** *58*, 6283-6293

一般共同研究 C
東京大学 大学院総合文化研究科
内田 さやか (p.205)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.46

一般研究C（2019年度）

「多孔性イオン結晶の多形の制御と細孔構造ー触媒活性の相関」

研究代表者：内田さやか（東京大学 大学院総合文化研究科）

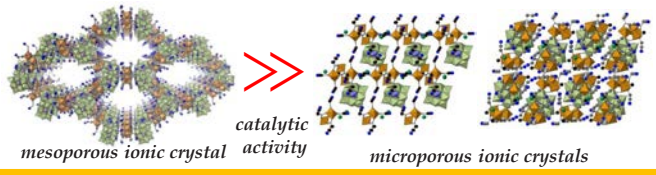
共同研究対応教員：鎌田 慶吾

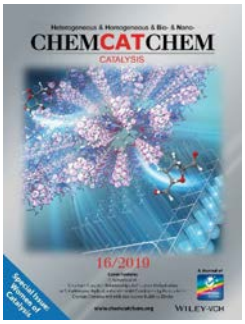
ー 研究目的 ー

本研究では、ポリオキソメタレートアニオンを構成ブロックとして、固体触媒等の機能性材料となる多孔性イオン結晶を合成した。さらに、結晶多形の作り分けを行い、結晶構造と触媒活性の相関を検討した。昇温脱離ガス分析装置により、反応に関わる物質（反応物、生成物、溶媒）のなかで、細孔内に留まるものと細孔外へと排出されるものを特定することを、具体的な目的とした。

ー 研究成果・効果 ー

下記の多孔性イオン結晶は、メタノール／トルエン混合溶媒中で、フルクトースを5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)へと副生成物無しに変換する。細孔にトルエンは吸着されず、メタノールは吸着される。触媒活性は、細孔径1 nm以下のミクロ孔を持つものより、細孔径が2 × 3nmと大きなメソ孔をもつものの方が高い。本研究成果は、学術誌の表紙に採択された（右図）。





発表論文
T. Yamada, K. Kamata, E. Hayashi, M. Hara, S. Uchida*, ChemCatChem, 11, 3745-3749 (2019).（表紙に採択）
これに加えて共著論文（XPS測定に関するご協力）1報執筆中

一般共同研究 C
東北大学
小俣 孝久 (p.206)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.22.3

一般研究C（ 2019 年度）

「高温発光特性に優れるコロイダル量子ドットの材料開発」

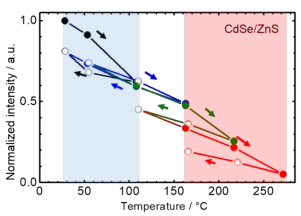
研究代表者：小俣孝久（東北大学）

共同研究対応教員：神谷利夫

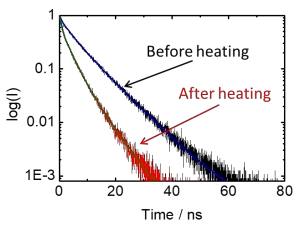
ー 研究目的 ー

量子ドット蛍光体の発光強度は室温以上で急激に低下し、実用上十分な発光強度を保てないため、動作温度が室温以上となる用途では使用できないため改善が望まれている。本研究では、100℃以上でも実用上十分な発光強度を維持できる新たな量子ドット材料を開発することを最終的な目的とする。本研究はその第一段階として、量子ドットを高温に曝すと生じる不可逆的な発光強度の劣化の原因を究明した。

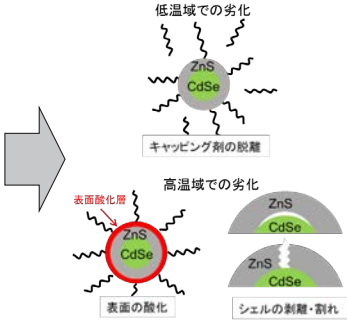
ー 研究成果・効果 ー



劣化が生じる温度域は，(i)室温～100℃，および，(ii)150℃以上の2領域



劣化後は蛍光寿命が短くなり，非輻射発行中心となる量子ドットの表面準位が増大したことを示唆



一般共同研究 C
慶應義塾大学 理工学部
神原 陽一 (p.208)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.17

一般研究C(2019年度)

「近藤格子系における複合電子状態に関する研究」

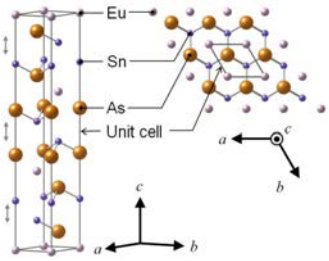
研究代表者：神原 陽一(慶應義塾大学理工学部)
共同研究対応教員：伊藤満

ー 研究目的 ー

近藤格子系は、化学組成や外部圧力の制御により、近藤状態から磁気秩序相へ量子相転移を示すことが知られている。本研究課題では、金属間化合物における量子相転移を化学組成の制御することで実現し、Kondo状態と磁気秩序相を人為的に制御する技術開発の一助とすることを目的とする。ここでは、母相となりうる、層状希土類磁性体、$EuSn_2As_2$の多結晶合成を行った。

ー 研究成果・効果 ー

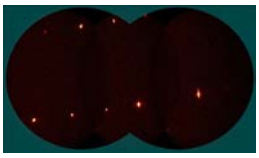
$EuSn_2As_2$の結晶構造
↔ はvan der Waals 結合を示す.[1]



多結晶$EuSn_2As_2$より取り出した
配向結晶(単結晶)[3]



$EuSn_2As_2$配向結晶(単結晶)の
Laue法によるXRDパターン[3]



Eu^{2+}イオンと$[Sn_2As_2]^{2-}$イオンで形成された$Eu^{2+}[Sn_2As_2]^{2-}$分子同士が、van der Waalsカにより弱く結合した状態で存在する。

発表論文・関連論文：
1. R. Sakagami, et al, Mater. Sci. Tech. Jpn. **55**, 72-76 (2018). in Japanese, 2. M. Q. Arguilla, et al, Inorg. Chem. Front. **4**, 378-386 (2017).
3.平田昂輝, 坂上良介, 的場正憲, 神原陽一,「六方晶層状化合物$EuSn_2As_2$の自発分極」第43回 日本磁気学会学術講演会 2019年9月25日

一般共同研究 C
山梨大学 大学院医学工学総合研究部
熊田 伸弘 (p.209)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No. 11.2

一般研究C(平成31年度)

「5価のビスマスを含む新しい酸化物の合成と結晶構造および電子構造解析」

研究代表者：熊田伸弘(山梨大学)
共同研究対応教員：東 正樹

ー 研究目的 ー

アルカリ土類金属を含むビスマス酸化物において5価のビスマスを含む化合物にはペロブスカイト型構造を持つ$BaBiO_3$があり、この化合物の金属イオンを一部置換することで超伝導性を示す$Ba(Bi,Pb)O_3$および$(Ba,K)BiO_3$が有名である。また、水熱反応を用いることでダブルペロブスカイト型構造を持つ新しいビスマス酸化物超伝導体である$(K_{1.00})(Ba_{1.00})_3(Bi_{0.89}Na_{0.11})_4O_{12}$、$(Ba_{0.82}K_{0.18})(Bi_{0.53}Pb_{0.47})O_3$、$(Ba_{0.62}K_{0.38})(Bi_{0.92}Mg_{0.08})O_3$および$(Ba_{0.54}K_{0.46})_4Bi_4O_{12}$を見出している。この他にトリルチル型構造の$MgBi_2O_6$および$PbSb_2O_6$型構造の$BaBi_2O_6$も水熱反応で合成できることを報告した。この一連の水熱反応を用いた5価のビスマスを含む酸化物の探索の過程でパイロクロア型$Ca_2Bi_2O_7$および$Sr_2Bi_2O_7$を合成することができたので、その結晶構造および電子構造を明らかにすることが本研究の目的である。

ー 研究成果・効果 ー

パイロクロア型$Ca_2Bi_2O_7$および$Sr_2Bi_2O_7$は出発物質として$NaBiO_3{\cdot}nH_2O$、$Ca(OH)_2$あるいは$Sr(OH)_2{\cdot}8H_2O$を1:1のモル比で秤量し、蒸留水50mLとともに内容積70mLのテフロンでライニングしたオートクレーブに入れ、80℃で48時間水熱処理することによって合成できた。SPring-8の放射光粉末X線回折データを用いて結晶構造の精密化を行ったところ、空間群はFd-3m(#227)、格子定数はa = 10.75021 (5) Å ($Ca_2Bi_2O_7$)およびa = 10.94132 (6) Å ($Sr_2Bi_2O_7$)で、R因子はR_{wp} = 5.53%、R_p = 4.28% ($Ca_2Bi_2O_7$) およびR_{wp} = 6.40%、R_p = 4.84% ($Sr_2Bi_2O_7$)であった。**図1**にパイロクロア型$Ca_2Bi_2O_7$の結晶構造を示す。室温で6GPaの高圧で押し固めた試料の室温での電気抵抗率は0.1Ω·m ($Ca_2Bi_2O_7$) および0.03 Ω·m($Sr_2Bi_2O_7$) で、その温度依存性は半導体的であった。また、2から400Kまでの磁化率測定では、低温での不純物由来と考えられる立ち上がりが認められたが、温度に依存しない反磁性であった。パイロクロア型構造のトンネル中に存在する酸素であるO2の2p軌道とアルカリ土類金属イオンとの無視できるような交わりと伝導帯との弱い重なりが電子密度計算で認められ、半導体な挙動を示唆していた。

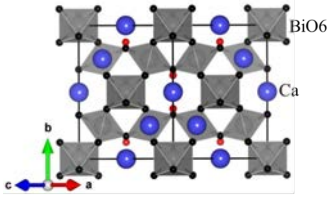


Figure 1. Crystal structure of $Ca_2Bi_2O_7$

一般共同研究 C
株式会社 SLOW
甲賀 ゆうこ (p.211)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.75

一般研究bC(2019年度)

「有田焼ボタン再生のための実験的分析」

研究代表者：甲賀 ゆうこ、原 大輔(株式会社SLOW)

共同研究対応教員：安井 伸太郎

ー 研究目的 ー

本研究では、50年以上前に作製されていた「幻の磁器ボタン」の再現に注力する。本開発では、失われた陶磁器の3次元成形技術と絵付け技術を学術的観点から精査し、再現することで、次世代へ新技術を交えた伝統工芸として発展させることを目的とする。

ー 研究成果・効果 ー

有田焼の原料である天草陶石と泉山陶石は、日本で唯一添加剤なく磁器を焼成できる。有田焼特有の白色度、高度な成形技術と伝統的な絵付け技術を応用し、工芸として普及したのが「有田焼ボタン」と言われている。しかし21世紀に入り、職人の引退に伴い有田焼ボタンの作製に必要な技術は失われ、現在では再現が難しい。技術的な課題を解決することによって、失った有田焼ボタンの技術は復活することが可能となる。

その一端として、戦時中に作製された有田焼ボタンについてリバースエンジニアリングを行った。X線回折およびEDXによる組成分析を行う事で、ボタン作製に用いられた原料は天草陶石であることがわかった。図に有田焼ボタンを示したが、ボタン形状を作製する技術は非常に難しい。現在用いられている湿式および乾式によるファインセラミックスの作製方法ではボタン穴の作製が非常に難しく、半湿式による成形が用いられたと思われる。今後は成形技術および多彩な色つけおよび釉薬の解析に従事する予定である。



図 戦時中に作製されたと思われる有田焼ボタン

プロジェクトURL http://missinglink2.mystrikingly.com/

一般共同研究 C
電力中央研究所 地球工学研究所
柴山 淳 (p.212)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.85

一般研究C(2019年度)

「鉄筋コンクリート造構造部材の損傷評価」

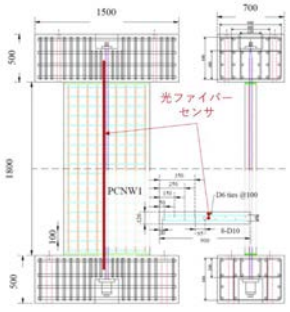
研究代表者：柴山淳(電力中央研究所 地球工学研究所 構造工学領域)

共同研究対応教員：河野進

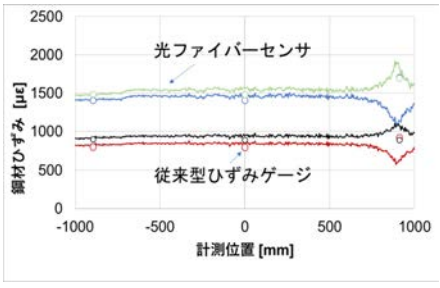
ー 研究目的 ー

地震で多くの被害が報告されがちな鉄筋コンクリート造建物であるが，都市構造物には欠かせない利点を有している．地震に対する鉄筋コンクリート造部材の損傷について再度検討を行い，どのような損傷が問題で，どのようにすれば損傷を低減できるかについて考察を行うことが重要である。本研究では，鉄筋コンクリート造部材の実験においてこれまでに使われなかった光ファイバーセンサを用いて，損傷をこれまで以上の精度で検知する技術を開発する。

ー 研究成果・効果 ー



鉄筋コンクリート造部材への光ファイバセンサの設置



光ファイバーセンサによる計測結果

光ファイバーセンサを用いることで、これまでになく詳細にひずみを計測することに成功し、鉄筋コンクリート構造物の損傷をこれまで以上の精度で損傷を検知する技術を開発した。

このデータは、損傷を精度よく評価できるようになること，簡単なモデルで精度よく予測できるようになること，残存性能を評価できるようにつながる。

一般共同研究 C
東京都市大学
焦 瑜 (p.214)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.212

一般研究C(2019年度)

「鋼構造柱梁接合部の耐震性能を評価するための実験載荷プロトコルの提案」

研究代表者：焦 瑜(東京都市大学)

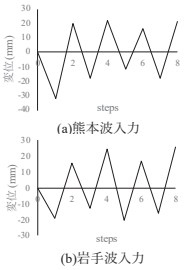
共同研究対応教員：山田 哲

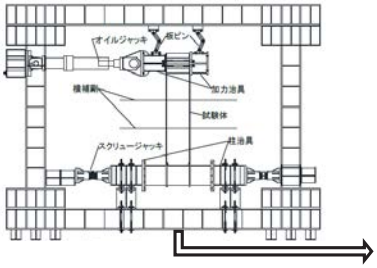
― 研究目的 ―

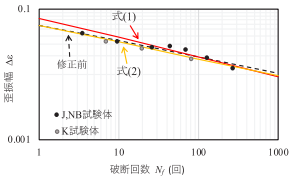
本研究では、まず前年度で提案した柱梁接合部の塑性変形性能評価式を修正する。そして、骨組の応答解析を行い、実際起こり得る地震で梁端接合部が経験するランダムな載荷プロトコルを提案し、提案したランダムな載荷履歴を用いて鋼構造柱梁接合部の繰り返し載荷実験を行った。最後に、実験の結果を検討し、梁部材の面内解析を行い、修正した柱梁接合部の塑性変形性能評価式の妥当性を確認した。

― 研究成果・効果 ―

地震動を想定したランダムな載荷プロトコルの提案 → 提案載荷履歴で柱梁接合部の繰り返し載荷実験の実施 → 前年度提案した柱梁接合部の塑性変形性能評価式の修正







妥当性を確認

	D値
1体目	0.66
2体目	0.78

発表論文・関連論文：

- Yu Jiao, Hiroki Konno, and Satoshi Yamada, Evaluation of plastic deformation capacity of steel beam-to-column connections based on flange strain amplitudes. Proceedings of the Pacific Structural Steel Conference 2019. 2019.11
- 近野裕樹、焦瑜、山田哲: 歪履歴に着目した鋼構造柱梁接合部の塑性変形能力評価、鋼構造年次論文報告集、2019年11月

一般共同研究 C
武蔵野大学 薬学研究所
末木 俊輔 (p.217)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.66

一般研究C(2019年度)

「分子状酸素を用いたパラジウム複核錯体触媒によるケトンのα-メチレン酸化反応の開発とその反応機構解析」

研究代表者：末木 俊輔(武蔵野大学薬学研究所)

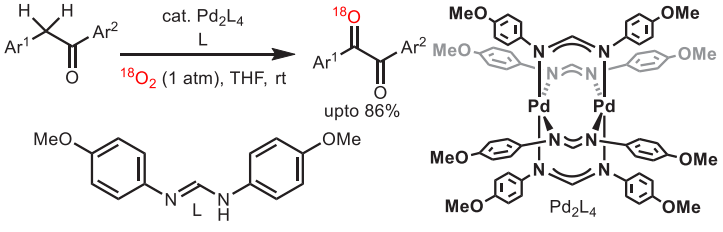
共同研究対応教員：喜多 祐介

― 研究目的 ―

分子状酸素を用いる酸素官能基導入反応は、有機合成化学における非常に重要な基盤技術かつ理想的な反応の一つである。我々はパラジウム複核錯体が効率的に分子状酸素を活性化し、通常、触媒再生に必要となる犠牲還元剤を用いることなく酸化反応を触媒することを見出している。本研究では、本法の基質適用範囲の検討および反応機構解明に向けた検証実験を行い、反応機構の詳細を明らかにすることを目的とする。

― 研究成果・効果 ―

ホルムアミジナートを架橋配位子とするpaddle-wheel型パラジウム複核錯体を触媒として用い、添加剤としてホルムアミジン存在下、種々の置換基を組み込んだベンジルアリールケトンの酸素酸化を検討したところ、反応は1気圧の酸素雰囲気下室温で円滑に進行し1,2-ジケトンが高収率で得られることを見出した。$^{18}O_2$雰囲気下での反応より、導入されるカルボニル酸素原子は分子状酸素由来であることが分かった。



一般共同研究 C
京都大学 大学院 エネルギー科学研究科
高井 茂臣 (p.219)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.26

一般研究C(2019年度)

「$(Fe_2O_3)_{0.75}(Al_2O_3)_{0.25}$の低温熱容量測定」

研究代表者：高井 茂臣(京都大学大学院エネルギー科学研究科)

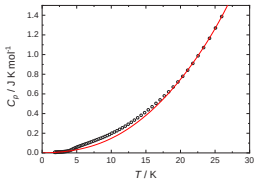
共同研究対応教員：川路 均

― 研究目的 ―

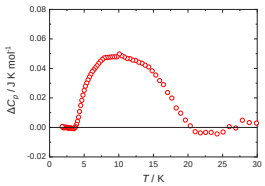
α-Fe_2O_3およびα-Al_2O_3はいずれもコランダム型構造を示すものの，固溶範囲は極めて限られることが知られていた．近年我々はメカノケミカルな手法でFe_2O_3-Al_2O_3系固溶体を全率で合成できることを見いだした．これまでに$(Fe_2O_3)_{0.5}(Al_2O_3)_{0.5}$の組成については低温熱容量測定を行ってきた．しかし研究が進むにつれ別の組成についても熱容量測定が必要であることがわかってきた．表題では$(Fe_2O_3)_{0.75}(Al_2O_3)_{0.25}$を記載しているが，来年度以降も含めて系統的に行うことにした．

― 研究成果・効果 ―

本年度は以前に行った$(Fe_2O_3)_{0.5}(Al_2O_3)_{0.5}$の熱容量測定結果の解析と他の組成の合成を行った．極低温の熱異常について，下に示すように取り出し，過剰エントロピーが56 $mJK^{-1}mol^{-1}$であることを示した．



$(Fe_2O_3)_{0.5}(Al_2O_3)_{0.5}$の低温熱容量とベースライン．



$(Fe_2O_3)_{0.5}(Al_2O_3)_{0.5}$の低温熱異常．

一般共同研究 C
出光興産 (株)
霍間 勇輝 (p.221)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.76

一般研究C(2019年度)

「計算科学を用いた酸化物半導体の安定性および電子状態評価」

研究代表者：霍間勇輝(出光興産株式会社 電子材料部)

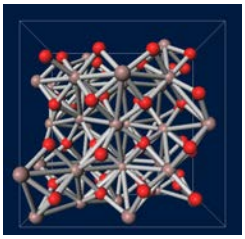
共同研究対応教員：神谷利夫

― 研究目的 ―

構造既知の材料に関してはDFT計算にて電気物性を得ることが容易であるが、構造が実験的に検証困難なアモルファス材料に対しては構造作成の段階が重要となる。現状では古典分子動力学計算(以下、CMD)を利用してアモルファス構造を作成することが多いが、CMD実施には原子−原子間に働く2体間ポテンシャルについて既知であることが前提となっているため、新しい組み合わせの元素でのアモルファス構造作成には、CMD適応困難な部分があった。そこで、我々は、既知ポテンシャルデータが不要であり、未知元素の組み合わせにも適用可能なDFT計算を用いた分子動力学計算(以下、QMD)でのアモルファス構造作成について検討した。

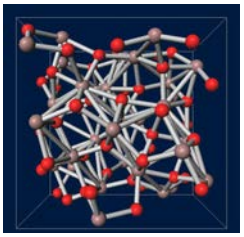
― 研究成果・効果 ―

単結晶酸化インジウム



QMD
(Melt-Quench)

アモルファス酸化インジウム



一般的な酸化物半導体である酸化インジウムの単結晶構造をもとに、QMDにてMelt-Quench法を用いてアモルファスの酸化インジウム構造を作成した。Melt-Quench時のQMDの設定パラメータを変化・検討することで、アモルファス構造作成時の一般的なシミュレーションパラメータを得た。

一般共同研究 C
宇都宮大学
中野 達也 (p.222)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.218

一般研究C(2019年度)

「鋼構造ボルト接合部の弾塑性挙動と応力伝達機構」

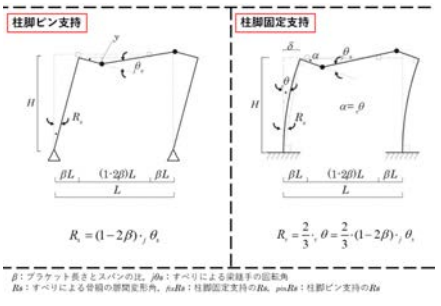
研究代表者:中野達也(宇都宮大学 地域デザイン科学部 建築都市デザイン学科)

共同研究対応教員:吉敷祥一

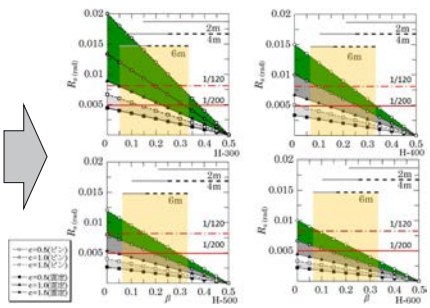
― 研究目的 ―

小規模鋼構造建築物では普通ボルト接合が用いられており，近年，鉄鋼系住宅では天井高の高い居住空間のニーズが高まっている。しかし，普通ボルト接合部のすべりの影響は定量的に評価されていない。本研究では，普通ボルト接合部のすべりによる梁継手の回転角と骨組の層間変形角の増加量を評価することを目的とする。

― 研究成果・効果 ―



梁継手の回転角と骨組の層間変形角の関係



すべりによる層間変形角の評価

普通ボルト接合部のすべりによる梁継手の回転角と骨組の層間変形角の関係を定式化した。

クリアランス，梁せい，継手位置が層間変形角の増大に及ぼす影響を把握した。

大場稜平，中野達也，他:普通ボルトによる梁継手の力学性状(その1～2)，日本建築学会大会学術講演梗概集，構造Ⅲ，2020.9(投稿予定)

一般共同研究 C
横浜国立大学 大学院工学研究院
橋本 徹 (p.223)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.67

一般研究C(2019年度)

「モノアニオン三座配位子を有する第一列後周期遷移金属錯体を用いたアルケンのヒドロ官能基化反応の開発」

研究代表者 : 橋本徹(横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門)

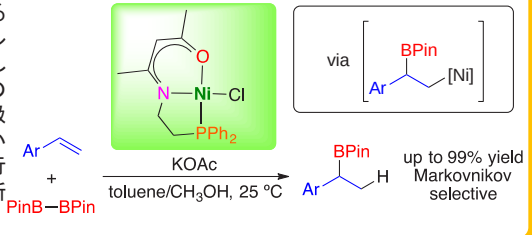
共同研究対応教員 : 喜多祐介

― 研究目的 ―

有機ホウ素化合物は他の有機金属反応剤に比べ取扱いが容易であり、高い官能基許容性を示すことから、医薬品や液晶材料などの様々な機能性材料の合成に利用されている。このような特徴を有する有機ホウ素化合物の合成法の一つにロジウムなどの希少金属触媒を用いたアルケンのヒドロホウ素化反応が知られている。しかし2000年以降、元素戦略の観点から希少金属触媒の代替触媒として第一列後周期遷移金属触媒を利用した触媒反応の開発が盛んに行われている。特にアルケンのヒドロホウ素化反応では、銅触媒を用いた分子変換反応が多数開発されているのに対し、鉄やコバルト、ニッケル触媒を用いた例は非常に少なく、これらの金属元素特有の反応性を利用した分子変換反応の開発に興味がもたれる。このような背景から、本研究課題では、我々が開発したニッケル錯体を用いてアルケンのヒドロホウ素化反応の検討を行った。

― 研究成果・効果 ―

我々が開発したモノアニオン性三座配位子を有するニッケル触媒を用いることで、スチレン誘導体の高マルコフニコフ選択的なヒドロホウ素化反応の開発に成功した。開発した反応を利用することでスチレン誘導体の高位置選択的なホウ素化が可能となり、多様な第2級アルキルホウ素化合物を合成できる。重水素化実験からβ-ボリルアルキルニッケル中間体を経て反応が進行することが示唆されたことから、同中間体を利用した新しい分子変換反応の開発が期待できる。



一般共同研究 C
防衛大学校 応用科学群応用物理学科
濵嵜 容丞 (p.224)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.16

一般研究C(2019年度)

「強誘電性鉄酸化物の研究」

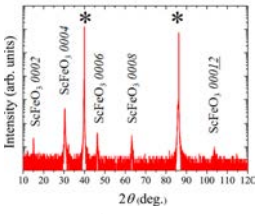
研究代表者：濵嵜 容丞(防衛大学校 応用科学群 応用物理学科)

共同研究対応教員：伊藤 満

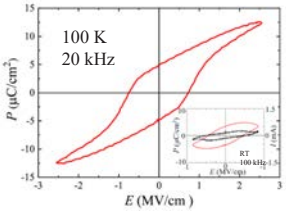
― 研究目的 ―

強誘電性、強磁性を併せ持つマルチフェロイック材料は、低消費電力デバイスへの応用が期待される。しかし、多くの材料が室温以下でしか両秩序を持っておらず、室温で両秩序を示す材料は非常に少ない。そこで、磁気交換相互作用の強い鉄酸化物に着目し、新規マルチフェロイック物質を探索した。

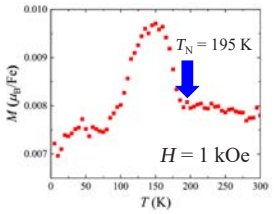
― 研究成果・効果 ―



X線回折パターン



強誘電性測定結果



磁化測定結果

準安定相であるマルチフェロイックYMnO$_3$型ScFeO$_3$をエピタキシャル成長させることで安定化させ、物性評価を行った。195Kの磁気相転移温度を持つ弱強磁性および残留分極～4.9μC/cm^{2}の強誘電性を確かめることに成功した。

発表論文：Yosuke Hamasaki et al.,: Switchable third ScFeO$_3$ polar ferromagnet with YMnO$_3$-type Structure, *J. Mater. Chem.* C, 2020,8, 4447-4452

一般共同研究 C
東京工業大学
一杉 太郎 (p.225)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No. 65

一般研究C(2019年度)

「薄膜技術と超高圧技術を組み合わせた新物質創製」

研究代表者：一杉 太郎(東京工業大学)

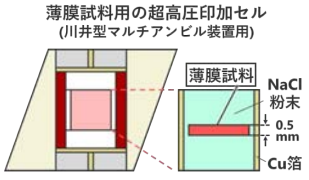
共同研究対応教員：西山 宣正

― 研究目的 ―

超高圧下では大気圧下では合成できない物質を合成することができるが、その多くの大気圧下に取り出せない。そこで、そのような物質の安定化に向けて、エピタキシャル薄膜に着目した。エピタキシャル薄膜では、基板単結晶から生じた応力によってバルクでは不安定な構造を安定化することができる。本研究では、エピタキシャル薄膜を用いた高圧相の物質研究を行うために、高圧相薄膜合成に向けた技術開発と、その技術による高圧相薄膜の作製を目的とする。

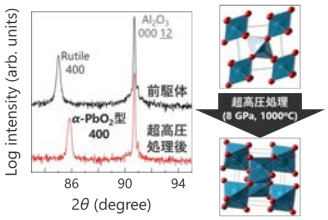
― 研究成果・効果 ―

薄膜試料への超高圧処理技術を開発



物理的な衝撃に極めて弱い薄膜試料への超高圧処理技術を開発した。試料の周囲を柔らかくて高温・高圧で安定なNaCl粉末で覆えるセルを開発することで、基板も薄膜も破損することなく薄膜試料への超高圧処理を実現できた。

高圧相α-PbO$_2$型TiO$_2$の単相エピタキシャル薄膜作製



本技術を用いてRutile型TiO$_2$エピタキシャル薄膜に超高圧処理することで、単相かつ高品質な高圧相α-PbO$_2$型TiO$_2$のエピタキシャル薄膜作製に初めて成功した。

発表論文・関連論文： Yuki Sasahara, Koki Kanatani, Hiroaki Asoma, Masayuki Matsuhisa, Kazunori Nishio, Ryota Shimizu, Norimasa Nishiyama, and Taro Hitosugi. Ultrahigh-pressure fabrication of single phase α-PbO$_2$-type TiO$_2$ epitaxial thin films. *AIP Advances* **10**, 025125 (2020).

一般共同研究 C
東京工業大学 物質理工学院
松下 伸広 (p.227)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.78

一般研究C (2019年度)

「溶液プロセスで作製した機能性材料の構造･物性研究」

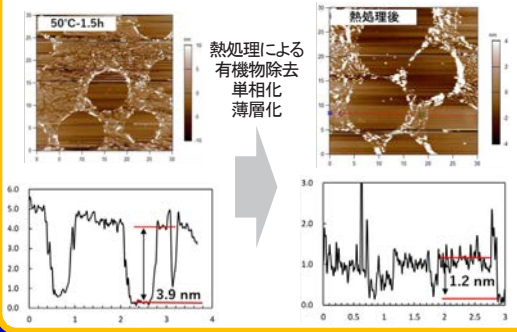
研究代表者：松下伸広(東京工業大学 物質理工学院)

共同研究対応教員：安井伸太郎

― 研究目的 ―

ラングミュア膜界面を用いたナノシート合成法によるCuO, ZnOナノシートの作製とその表面構造のAFMにより観察･評価を目的とする。界面のみナノシートの合成反応を行うには、バルク溶液中における酸化物の析出ならびに成長が起こりにくい環境とする必要があることをふまえて、本研究では原料溶液に銅アンミン錯体, 亜鉛アンミン錯体を用いる。アンミン錯体からのナノシート合成を通して、ナノシート形成に必要な条件の解明や反応モデルの提案など、研究過程を通じたプロセス開拓を目的とした。

― 研究成果･効果 ―



CuOナノシート (左図)

ラングミュア膜界面を用いたナノシート合成法によりCuイオンを含む溶液から、横方向に数 μm サイズと大きいにもかかわらず厚み方向は4 nm の非晶質CuOとCu(OH)$_2^{2-}$ステアリン酸複合ナノシートを合成。

→ 400℃、1時間の熱処理により厚み1.2 nmの単相CuOナノシートに

ZnOナノシート (図面無し)

厚み2～4 nmのZn(OH)$_2$ナノシートを合成。

→ アンミン錯体のアンモニアの一部とOH-との置換による架橋重合で濃縮領域において二次元的に成長するモデルを提案

一般共同研究 C
東京理科大学
松田 頼征 (p.230)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.223

一般研究C(2019年度)

「制振部材を有する鋼構造骨組における合成梁の弾塑性挙動」

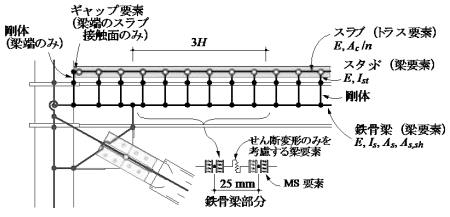
研究代表者：松田頼征(東京理科大学)

共同研究対応教員：佐藤大樹

― 研究目的 ―

本研究の目的は、軸力と複曲率曲げを受ける合成梁を対象に、合成梁を構成する部材の弾塑性、ひいては主架構の挙動に及ぼす影響を明らかにすることで、鋼構造制振構造における主架構の設計法の確立に資することである。本年度は、昨年度に実施した縮小部分架構試験体の載荷実験[1]を解析で再現し、ダンパーが取付く構面とその構成部材にスラブが及ぼす影響を明らかにする。ここに、その結果と考察を述べる。

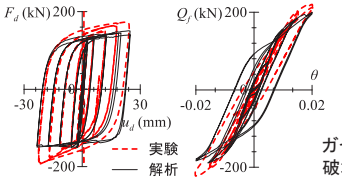
― 研究成果･効果 ―



鉄骨梁･コンクリートスラブ･スタッド･ガセットプレート･パネル･ダンパー･柱を個々にモデル化する

実験値に対する解析値

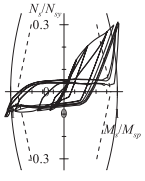
	スラブなし	スラブ付き	
		正載荷	負載荷
初期剛性	1.10	1.11	1.02
$\|Q_f\|$の最大値	0.94	0.90	0.89



(a) ダンパー挙動　(b) 架構挙動

解析と実験の比較

解析は実験を概ね再現できている。



上梁ガセット端の
NM相関曲線

ガセット端部ではスラブは圧縮破壊に達しておらず、ダンパーと鉄骨梁が降伏した後も鉄骨梁の軸力は増大し続けた。

一般共同研究 C
東京都市大学 工学部
宗像 文男 (p.233)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.25

一般研究C(2019年度)

「高熱伝導コンポジット材料の熱物性に対する自己組織化材料組織の効果」

研究代表者：宗像文男(東京都市大学)

共同研究対応教員：川路 均

― 研究目的 ―

圧電性ポリマー(PVDF)中に高熱伝導性を示す窒化物微結晶としてBN結晶を母材中に分散配置させ、混合混練過程や熱処理過程で生じる分散粒子の自己組織化を利用した低誘電特性と高熱伝導性の両立を図った方向制御コンポジット材料を開発する。特にBN結晶と母材との界面はコンポジット材料の熱伝導や熱容量の他、特に半導体基板として重要な誘電特性との両立性について、異方性BN板状結晶の添加効果について知見を得る。

― 研究成果・効果 ―

材料組織開発コンセプト

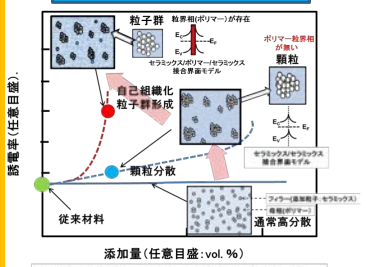
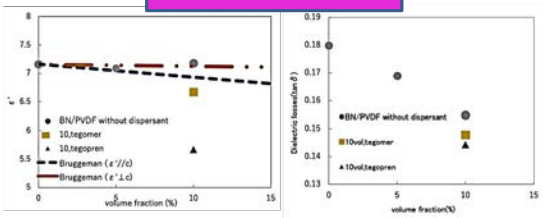


図 粒子群分散制御による自己組織化粒子群形成と誘電特性 (ヘテロ界面の効果)

研究成果＆まとめ



【まとめ】誘電率ε'が減少し、粒子群の形成が誘電特性に大きな影響を及ぼす。しかし、熱伝導に対しては顕著な添加効果は見られなかった。

【今後】BN板状結晶の配向性制御が課題であり、粒子群の異方性形態と熱物性についての相関について検討を加えていく。

(学会発表)冨山 涼介，武田 真理子，伊東 顕，気谷 卓，川路 均，谷村 誠，井上 靖秀，小山 泰正，宗像 文男，“自己組織化したBN/PVDFコンポジット材料の誘電特性と熱伝導特性の両立”，日本セラミックス協会 2020年年会，1P006，東京，2020年3月

一般共同研究 C
無臭元工業株式会社
山本 啓博 (p.234)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.79

一般研究C(2019年度)

「コーヒーかす由来糖の高収率製造に寄与する、飼料へ適用可能な糖吸着材の探索」

研究代表者：山本 啓博

共同研究対応教員： 原 亨和

― 研究目的 ―

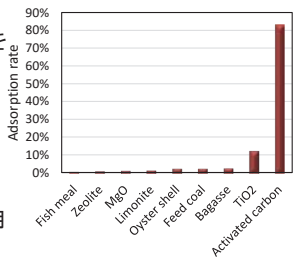
本研究では、高値で取引されている高付加価値糖であるマンノースを、未利用バイオマスであるコーヒーかすを原料として低コストかつ高収率に製造すると共に、得られたマンノースを糖吸着能を持つ飼料原料に吸着させることで、安価なマンノース含有飼料を提供し畜産業に資することを目指し、糖吸着能を有する吸着材料を探索することを目的とした。

― 研究成果・効果 ―

穀類、粕類、草類、無機類などからなる家畜飼料および比較として粉末活性炭(ヤシ殻水蒸気賦活)、二酸化チタン(アナターゼ型)を用いてマンノース吸着率を測定した。

マンノース吸着率は、マンノース溶液中に各種飼料を添加撹拌後、マンノース溶液濃度をHPLCで測定し、マンノース濃度減少率からマンノース吸着率を求めた。

選定した家畜飼料25種類のマンノース吸着率を測定し、最も吸着率が高かった飼料はバガスおよび飼料用炭で2%であった。比較として測定した粉末活性炭および二酸化チタンの吸着率はそれぞれ83%、12%であったことから家畜用飼料の吸着率は低いと考える。



一般共同研究 C
千葉大学 大学院理学研究院
横田 紘子 (p.235)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.81

一般研究C(2019年度)

「準安定六方晶系希土類フェライト薄膜の創製と物性評価」

研究代表者：横田 紘子(千葉大学大学院 理学研究院 物理学研究部門)

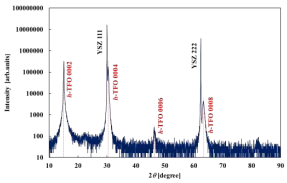
共同研究対応教員：安井 伸太郎

― 研究目的 ―

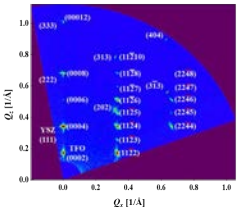
マルチフェロイック物質は基礎・応用の観点から注目されているにも関わらず、現存する数が少なく研究の妨げとなってきた。これは強誘電性と磁気秩序がそれぞれ好むd電子状態が異なることに由来している。本研究では、d問題に左右されない六方晶希土類フェライトに着目をし、パルスレーザー堆積法を用いた薄膜の創製とその物性評価を目標に実験を行った。

― 研究成果・効果 ―

構造評価



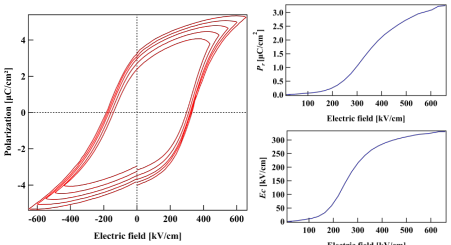
TmFeO3薄膜のθ-2θ測定



TmFeO3薄膜の逆格子マッピング

薄膜X線回折測定から得られた薄膜が不純物相を含まないc軸配向膜であることがわかった。また、面内に関しては、基板に対して30度回転して配向していることがわかった。

*DE*履歴曲線



TmFeO3薄膜の*DE*履歴曲線

室温において強誘電性を有していることを確認できた。

一般共同研究 C
東京工業大学 物質理工学院
和田 裕之 (p.237)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.56

一般研究C(2019年度)

「液中レーザプロセスによるナノ粒子の作製と工学的応用」

研究代表者：和田裕之(東京工業大学 物質理工学院)

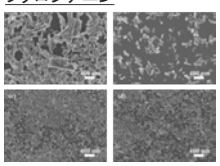
共同研究対応教員：中村一隆

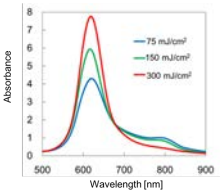
― 研究目的 ―

機能性ナノ粒子は各分野での応用が期待されており、研究が広く行われている。その中でもレーザプロセスによるナノ粒子生成は簡便に様々なナノ粒子を作製できる等の利点から近年注目されている。本研究では、液中レーザアブレーション法により有機ナノ粒子を作製し、その光学的応用を検討する。また、液中レーザ溶融法によりフッ化物の球状ナノ粒子を作製し、この応用を検討する。

― 研究成果・効果 ―

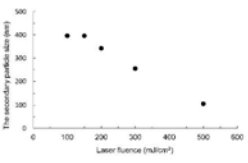
液中レーザアブレーション法：
フタロシアニン[1)]





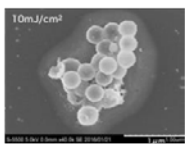
・一次粒径: ミクロンサイズの柱状原料がナノサイズに微細化
・二次粒径: フルエンスの増加とともに120 nmから80 nm程度まで減少
・吸収スペクトル: 620 nmのピークはフルエンスの増加とともに増加し、800 nmのピークはフルエンスの増加とともに減少したことから、結晶構造の変化を示唆

液中レーザアブレーション法：
ナフタロシアニン[2)]



・一次粒径: 柱状原料が微細化
・二次粒径: フルエンスの増加とともに460 nmから100 nm程度まで減少
・吸収スペクトル: フルエンスの増加とともにピーク比が変化し、結晶構造の変化を示唆

液中レーザ溶融法：
$NaYF_4$:Er,Ybナノ粒子[3)]



・ナノ粒子: 球状ナノ粒子が生成
一次粒径は数百ナノメートル
・生成メカニズム: レーザー光集光点付近でアブレーション効果によりナノ粒子が生成し、それ以外のところでは溶融効果により球状化

1) T. Akimori, et al. J. Laser Applications, in press. 2) K. Omura, R. et al. Jpn. J. Appl. Phys. in press. 3) K. Yagi, et al. J. Laser Applications, in press.

国際ワークショップ
物質・材料研究機構
大垣　武（p.238）

フロンティア材料研究所　共同利用研究 No.2

国際ワークショップ（2019年度）

「第11回先進セラミックスの科学と技術に関する国際会議 (STAC-11)」

開催日時：2019年7月9日（火）～11日（木）
場所：つくば国際会議場
研究代表者：大垣武（物質・材料研究機構）
共同研究対応教員：東正樹

ー 研究目的 ー

先進セラミックスの科学と技術に関する国際会議（STAC）は、新しい無機材料科学・技術を創生する国際会議として2007年に第1回が開催され、今回は11回目となる。STAC-11では、無機材料に関連する様々な研究を11のセッションで構成されるプログラムに編成し、それぞれのセッションで最先端の研究に関する講演、議論を実施する。さらに、研究分野の異なる無機材料研究者同士の情報共有、交流の場となることも目的としている。

ー 研究成果・効果 ー

STAC-11には、国内外から無機材料を研究対象とする研究者194名が参加した。プログラムは、11のセッションから構成され、口頭講演80件、ポスター講演79件、合計159件の講演が、それぞれのセッションに割り振られ、発表、討論が行われた。

口頭講演では、海外の研究機関から12名、国内の研究機関から16名の研究者を招き、28件の招待講演が行われた。ポスター講演では、厳正な審査により、金賞2件、銀賞6件の優秀ポスター賞が選ばれ、懇親会で表彰式が行われた。

懇親会には、100名以上の研究者が参加し、研究に関する情報交換のみならず、参加者同士の交流を深める場として有益であった。



URL: https://www.nims.go.jp/fm/STAC2019/index.html

ワークショップ
長岡技術科学大学
田中　諭（p.240）

フロンティア材料研究所　共同利用研究 No.38

ワークショップ（2019年度）

「バルクセラミックスの信頼性に関するワークショップ」

開催日時：2019年12月18日（水）14:00- 17:00
場所：東京工業大学キャンパスイノベーションセンター2階多目的室3
研究代表者：田中諭 （長岡技術科学大学）
共同研究対応教員：若井史博

ー 研究目的 ー

本ワークショップでは，粉体プロセスで作られる機能性セラミックス，ガラス，バイオセラミックス，エンジニアリングセラミックスなどのバルクセラミックス各分野の研究者が一同に会して，セラミックスの高信頼性化を実現するための具体的な議論をし，その結果として，次世代バルクセラミックス開発のための基盤技術と基礎科学の構築することを目的とする．

ー 研究成果・効果 ー

（1）講演件数　7件　参加者15名

（2）内容：　2021年春に開催予定の焼結国際会議Sintering2021の開催のためのワークショップを兼ねて，焼結に関する最近のトピックから基礎的な内容について議論した．**コールドシンタリング，急速加熱，通電加圧焼結，フラッシュ焼結，室温での緻密化**など焼結に関する極最近の話題を中心とした内容となった．
（3）効果：セラミックスの共通の焼結が各応用分野で活発に研究されていることが認識され，次年度以降もホットなトピックとなることがわかった．



Sintering　2021国際会議：https://www.sintering2021.org/
バルクセラミックス研究会HP：　https://mst.nagaokaut.ac.jp/ceramsci/Bulkceramics/bulk%20ceram.html

ワークショップ（2019年度）

「卓越した機能発現を目指したセラミックプロセッシングに関するワークショップ」

開催日時：令和元年８月３日（土）（第1回）、令和元年１２月８日（日）（第2回）

場所：東京工業大学キャンパスイノベーションセンター東京（CIC東京）

研究代表者：脇谷　尚樹（静岡大学）

共同研究対応教員：片瀬 貴義

ー 研究目的 ー

薄膜、微粒子、バルク等幅広い形態の種々の機能性セラミックスについてプロセッシングを最適化することにより卓越した機能を発現させることを目指す。この目的を達成するため、本ワークショップでは多くのセラミックスの研究者によってプロセッシングが結晶構造、微構造、ナノ構造、バンド構造やその他の物性に及ぼす影響について議論・検討を行う。

ー 研究成果・効果 ー

（1）[第1回研究会] 講演者：倉科 佑太 助教（東京工業大学）、荻野 拓 先生（産業技術総合研究所）、大野 智也 教授（北見工業大学）、塩田 忠 准教授（岡山大学） 参加者：16名、参加機関：9機関

[第2回研究会] 講演者：片瀬 貴義 准教授（東京工業大学）、朝倉 裕介 助教（東北大学）、増田 淳 先生（産業技術総合研究所）、川口 昂彦 助教（静岡大学）、参加者18名、参加機関：10機関

（2）今年度で9年目のワークショップとなったプロセス研究会であるが、これまでにも劣らず熱のこもった議論がなされた。超音波のバイオ応用、バイオ応用も視野に入れた炭化物薄膜コーティング、地元企業との共同研究によるホタテ貝殻を用いた酸土矯正剤の開発、新規機構に巨大熱電特性の発現、複合アニオンに基づく新規材料の設計と合成、光触媒応用に向けた酸窒化物ナノ粒子の形態制御、酸窒化物薄膜の新規製膜方法の開発といった、プロセス・応用両面の最先端研究に関する、これまでに無い新しい分野の情報交換がなされた。これにより、研究の幅が広がった・新しい知見を得られた、などの意見が数多く聞かれ、参加者にとって有意義な研究会となった。また参加者間の協力による新たな研究成果も得られつつある。研究会の参加者にもたいへん好評であることから、今後も継続して研究会の開催及び共同利用研究として継続させて頂きたい。

巨大負熱膨張材料を用いた熱膨張抑制技術の確立

東京工業大学　東 正樹

１　はじめに

熱膨張による位置決めのずれは、パワー半導体や 3 次元集積回路素子といった先端電子デバイスや、熱電変換、燃料電池といったエネルギー・環境技術において、喫緊の課題と認識されており、技術革新には熱膨張制御が不可欠である。本研究では、固体物質の持つ電荷・軌道、スピン、フォノンの自由度とその秩序相の制御によって巨大な負熱膨張を発現する、革新的負熱膨張材料の開発と、相転移熱力学の理解を通じた熱膨張制御技術の確立を行う。

２　研究目的

$BiNiO_3$ は、$Bi^{3+}_{0.5}Bi^{5+}_{0.5}Ni^{2+}O_3$ という特徴的な電荷分布を持つペロブスカイト型酸化物である。ニッケルの一部を鉄で置換した $BiNi_{1-x}Fe_xO_3$ では、昇温によって Bi^{5+}と Ni^{2+}の間で電荷の移動が起こるようになり、ニッケルが 2 価から 3 価に酸化される。この際、ニッケルと酸素の間の結合が収縮するため、結晶格子全体が約 3%縮む、負熱膨張が起こる。$BiNi_{0.85}Fe_{0.15}O_3$ (x=0.15)では、負の熱膨張係数は既存材料の 5 倍の-187×10^{-6}/K に達する。今年度は、Fe 置換量(x)を増やした場合の振る舞いを調べた。

３　研究成果

$BiNi_{1-x}Fe_xO_3$ の負熱膨張の起源は、Bi^{5+}と Ni^{2+}の間の電荷移動である。Fe の価数は転移の前後で変化せず、3 価のままである事がメスバウアー分光で確認されている。即ち、Fe 置換量 x を増やしていくと、Bi^{5+}、 Ni^{2+}の量が減るため、負熱膨張の際の体積減少の割合も減少する。ところが x が 0.2 を超えると、体積減少が組成に依存せず、一定になる振る舞いが観測された。そこで、$BiNi_{0.7}Fe_{0.3}O_3$ (x=0.3)の構造を放射光Ｘ線粉末回折のリートベルト解析で調べたところ、$BiNi_{1-x}Fe_xO_3$ の端成分 $BiFeO_3$ と同じく、擬立方晶の[111]軸方向に自発分極を持つ、菱面体晶 $R3c$ の強誘電体である事がわかった。この結果は、光学第 2 高調波（Second Harmonic Generation、 SHG）活性である事とも符合している。さらに放射光Ｘ線全散乱データの PDF 解析を行ったところ、局所的には空間群が $R3$ に低下していた。$R3c$ の構造では Bi は 1 サイトしか無いが、$R3$ では Bi^{3+}、 Bi^{5+}に対応する 2 サイトが存在しうる。即ち、電荷分布が $Bi^{3+}_{0.5(1+x)}Bi^{5+}_{0.5(1-x)}Ni^{2+}_{1-x}Fe^{3+}_xO_3$ であり、x=0.3 では Bi^{3+}/Bi^{5+}の比が 1.3:0.7 と、1:1 から大きくずれているため、長距離秩序出来ず、短距離秩序になっているのだと考えることが出来る。リートベルト解析で精密化した原子座標から点電荷モデルで自発分極を計算すると、x の増加に伴って線形に増加している。菱面体晶相から斜方晶相への転移は極性-非極性転移なので、$PbTiO_3$ や $PbVO_3$ 同様、負熱膨張を伴うと考えられる。つまり、電荷移動に伴う体積変換減少を、極性-非極性転移が補っているため、組成に依存しない負熱膨張が実現しているのだと考えられる。

４　ま　と　め

これまでに我々が報告した北 $Pb_{1-x}Bi_xVO_3$ や $BiNi_{1-x}Fe_xO_3$ ($x \leq 0.2$)の様な相転移型の負熱膨張物質は、元素置換量を変える事によって動作温度範囲をコントロールできるが、その際に負熱膨張の大きさ（低温相と高温相の体積の差）が減少してしまうのが問題である。一方、$BiNi_{1-x}Fe_xO_3$ ($0.3 \leq x \leq 0.5$)では、2 種類のメカニズムを組み合わせることで、体積収縮の割合が組成に依存しない負熱膨張を実現することが出来た。

構造と物性の相関解明による新規機能性熱伝導材料の開発

東京工業大学 フロンティア材料研究所　　川路 均

1　はじめに

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近年重要視されてきている。熱の出入りをコントロールすることは熱エネルギーの有効活用に向けた１つの方法であり，そのためのアプローチとして材料自身に熱伝導率が大きく変化する特性をもたせることが挙げられる。そこで，温度に応じて熱伝導率が大きく変化するような材料があれば，熱伝導スイッチング材料としての利用が期待できる。その材料として，金属絶縁体転移（MIT）をもつモット絶縁体は有望な候補である。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κ_eはWiedemann-Frantz（WF）則によれば$\kappa_e = L\sigma T$と表される（ここでL=2.45×10^{-8} V^2 K^{-2}はローレンツ数，σは電気伝導率，そしてTは絶対温度である）。したがって，MIT物質のκ_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。

2　研究目的

これまで MIT は電気・磁気特性について注目した研究は盛んに行われてきたが，熱伝導特性についてはあまり研究されていない。そこで，本研究ではMITを有する物質の熱伝導率が相転移でどのように振る舞うかを調べ，構造と熱伝導挙動の相関関係を明らかにすることを目的とした。本稿では対照的な結果を示したNiSおよび$CuIr_2S_4$の熱伝導挙動について報告する。

3　研究成果

NiS と $CuIr_2S_4$はそれぞれ 265 K と 230 K にMITをもつ物質として知られている。図1は両物質の熱伝導測定結果，挿入図は電気伝導率を示している。図1(a)のNiSの結果を見ると，低温側の絶縁相から高温側の金属相へのMITの際に，電気伝導率の上昇と同時に熱伝導率が大きく上昇する振る舞いが観測された。この熱伝導率変化$\Delta\kappa$~10 W m^{-1} K^{-1}は，WF則から予想される電子熱伝導率κ~7 W m^{-1} K^{-1}と良い一致を示している。一方の$CuIr_2S_4$は，図1(b)から分かるようにMITにおいて電気伝導率が上昇するにも関わらず熱伝導率が低下した。この結果は高温金属相で電子熱伝導率の寄与が現れていないだけでなく，格子熱伝導率も大きく減少していることになる。その原因として熱力学的考察から金属相でフォノンの平均自由行程が異常に短くなっていることが示唆された。NiS との違いとして$CuIr_2S_4$は低温絶縁相で軌道秩序化にともないIrイオンが七量体構造を組むことが知られており，その前駆現象が高温金属相で Ir イオンの揺らぎとして現れているのではないかと推測している。

4　ま と め

本研究により，MITを有する物質が多彩な熱伝導挙動を示すことが明らかとなった。NiSでは元々

期待していたように高温金属相で大きく熱伝導率が上昇し，一方の $CuIr_2S_4$ では高温金属相で熱伝導率が低下するという不思議な振る舞いが見られた。これはMIT物質が温度にともない熱伝導率を大きく上下する熱伝導スイッチング材料として活用できる可能性を示している。今後，これらの物質の熱伝導挙動と構造の相関の詳細を明らかにするとともに，応用に向けた取り組みも進めていきたい。

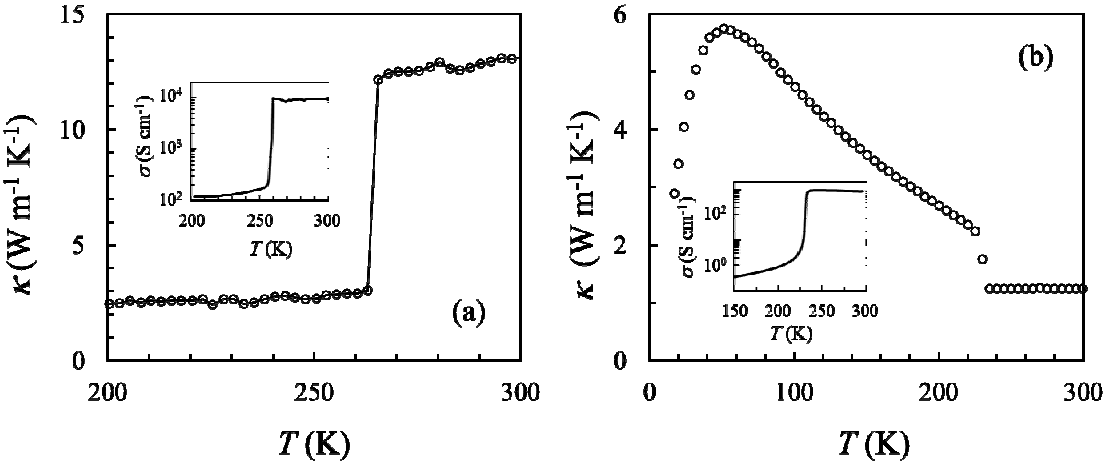


図 1. (a) NiS と (b) $CuIr_2S_4$ の熱伝導率κ。挿入図は電気伝導率σ。

繰返し効果を考慮した建築構造設計手法の構築

東京工業大学　佐藤 大樹

1　はじめに

大都市の超高層建物は都市機能の中枢を担い，かつ数千人規模の人間が建物内部で社会活動をしているため，地震時には，建物の構造を無損傷にするだけでなく，建物機能を維持し地震直後から社会活動を再開することが強く望まれている。その解決策の一つとして建物内部に地震エネルギーを吸収する制振装置（ダンパー）を設置する制振構造が採用されている例が多い。これまでの設計用の地震動であれば，建物は数秒間揺れる程度であったため，制振ダンパーの性能が低下する心配は無かった。近年，高い確率で発生が予測されている南海トラフ地震によって，大都市である東京，大阪，名古屋の超高層建物が大きくそして長時間揺れることが明らかとなってきている。2011 年の東日本大震災においては，震源から数 100km 離れた新宿での超高層ビルが 10 分以上も揺れ続け得たことは記憶に新しい。つまり，大きな振幅で長時間の多数回繰返しを受ける影響を考慮して建物の耐震安全性を評価しなければならない。

図 1 は研究代表者らが行なった，日本で使用されている代表的な 4 種類（オイル，粘性，粘弾性，鋼材）のダンパーの長時間の正弦波加振実験の結果である [1)]。4 種類で同条件（周期 4 秒，振幅 20㎜，150 サイクル）の正弦波加振を際のダンパー荷重とダンパー変位の関係を示したものである。図 1 から分かるように，ダンパーによって特性の低下量や傾向が大きく異なり，ダンパーによっては 4 割程度も性能が低下する場合もある。このように繰返しにより性能が変化するダンパーを使用する場合，性能がどのように低下するかを把握した上で，その影響を考慮した適切な設計を行う必要がある。そこで本研究課題では長時間の繰返しによるダンパー性能の低下を考慮した超高層建物の応答予測および設計法を提案することを目的とする。

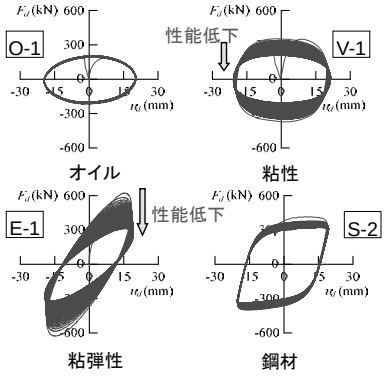


図 1　F_d-u_d関係（T = 4s，u_d = 20㎜）

２　研究目的

今年度は，粘性ダンパーの長時間加振実験結果を用いて，①性能低下を考慮できる粘性ダンパーの解析モデルを汎用時刻歴応答解析ソフトに実装し，②３次元部材構成モデルによる超高層建物を構築し，長時間の時刻歴応答解析により性能低下による応答増大を確認する。これらの成果は本研究課題の目的である，“長時間の繰返しによるダンパー性能の低下を考慮した超高層建物の応答予測および設計法の構築”には不可欠である。

３　研究成果

図２は粘性ダンパーの長時間加振実験より得られたダンパー力 F_d とダンパー変形 u_d の関係（履歴）の実験値（実線）と解析結果（破線）を示している。履歴の面積はダンパーが吸収しているエネルギーを意味する。実験値は繰返し数が多くなるにつれてエネルギー吸収性能が低下していることが分かった。性能低下を考慮した粘性ダンパーの解析プログラム[2)]による解析結果もその様子を精度良く再現できていることが確認できる。粘性ダンパー解析アルゴリズムを振動応答解析プログラムに実装した。図３は本研究課題で対象とした建物モデルである[3)]。図４，５に長周期地震動の CH1[4)]を入力した場合の超高層建物の最大層間変形角 R（建物の傾き）および最大加速度を示したものである。R100 は通常の設計、R150 は通常の設計（R100）に比べて多めのダンパーを設置した結果である。また，また，Conventional method はダンパーの性能低下が無いとした解析，Detailed method は上述した性能低下を考慮した解析アルゴリズムでの結果である。性能低下を考慮することで、応答が 1.2～1.5 倍程度増大することが確認できる。ただし，応答の増大はダンパーを多く設置している R150 の方が小さい。つまり，通常の設計レベル以上の長周期地震動を考慮し，多めのダンパーを設置することが長周期地震動対策として有効である。なお，紙幅の都合上示していないが，様々なダンパー配置や量，ダンパーの大きさなどが応答増大に与える影響も詳細に討している。詳しくは文献 3）を参照されたい。

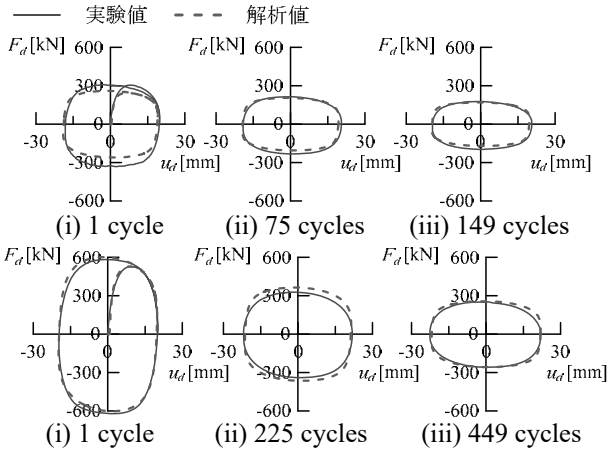


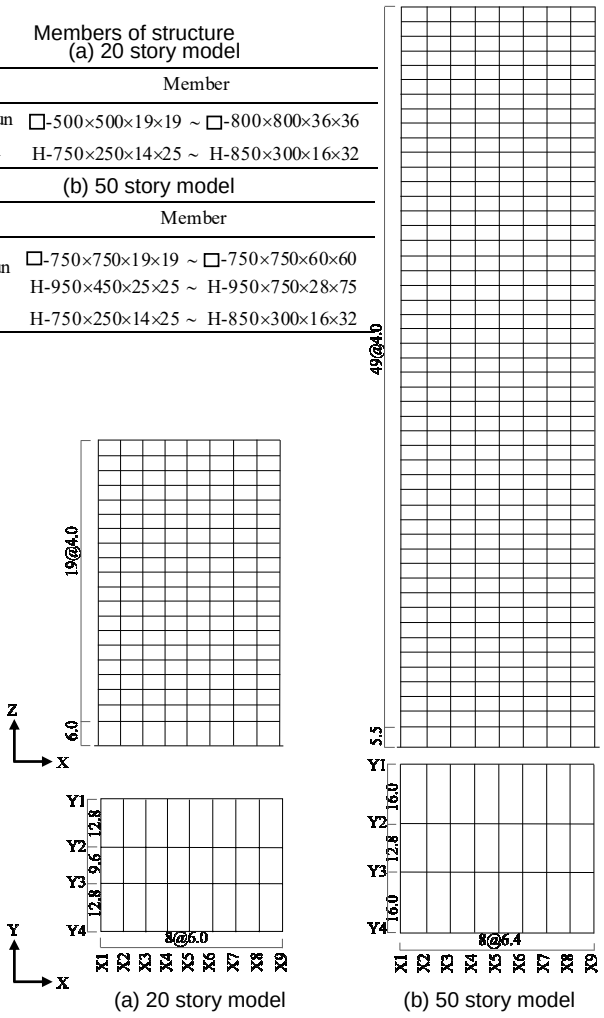
図２ダンパーの長時間加振実験結果と性能低下を考慮した解析モデルの比較

Members of structure
(a) 20 story model

Parts	Member
Columun	□-500×500×19×19 ~ □-800×800×36×36
Beam	H-750×250×14×25 ~ H-850×300×16×32

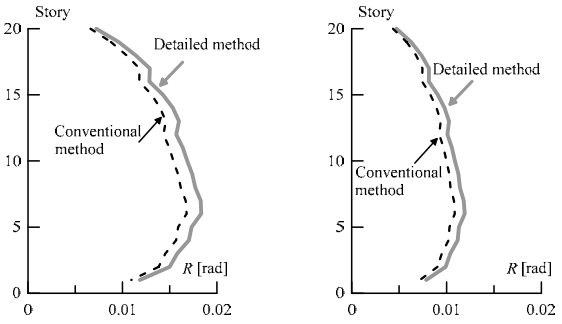
(b) 50 story model

Parts	Member
Columun	□-750×750×19×19 ~ □-750×750×60×60 H-950×450×25×25 ~ H-950×750×28×75
Beam	H-750×250×14×25 ~ H-850×300×16×32



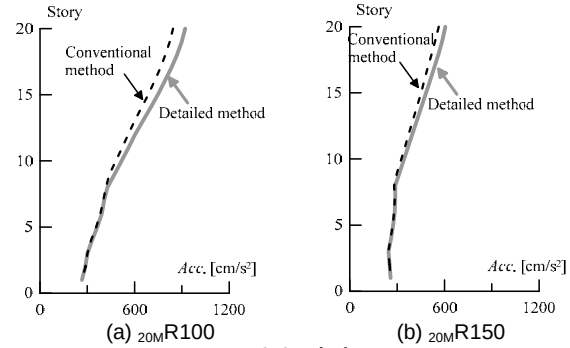
(a) 20 story model (b) 50 story model

図 3　検討モデル (unit[m])



(a) $_{20M}$R100 (b) $_{20M}$R150

図 4　最大層間変形角 (CH1)



(a) $_{20M}$R100 (b) $_{20M}$R150

図 5　最大加速度 (CH1)

4　ま　と　め

長時間の繰返しによるダンパー性能の低下を考慮した超高層建物の応答予測および設計法の構築という目的の基，今年度は①性能低下を考慮できる粘性ダンパーの解析モデルを汎用時刻歴応答解析ソフトに実装し，②３次元部材構成モデルによる超高層建物を構築し，長時間の時刻歴応答解析により性能低下による応答増大を確認した。今後はこの成果を基に設計法の構築を目指す。

参考文献：

1) 笠井和彦，佐藤大樹，松田和浩，長山祥：長時間正弦波加振実験による４種の実大制振ダンパーの動的特性の変化および簡易評価手法の提案，構造工学論文集，Vol. 63B，pp. 275-283，2017. 3

2) 佐藤大樹，長山祥，笠井和彦，松田和浩：長周期地震動時における粘性ダンパーの性能低下を考慮した制振構造建物の応答評価，日本建築学会大会技術報告集，24(56), 59-62，2018. 2

3) 劉錫媛，佐藤大樹：粘性ダンパーの性能低下が超高層建物の地震応答増大に与える影響分析，構造工学論文集，Vol.66B，pp.331-338，2020.3

4) 建築研究所:長周期地震動対策に関わる技術資料・データ公開特設ページ，
http://www.kenken.go.jp/japanese/contents/topics/lpe/index.html (2017.6.30)

Single crystal growth of k-Al_2O_3-type multiferroic oxides

Jianding Yu

State Key Laboratory of High Performance Ceramics and Superfine Microstructure, Shanghai institute of ceramics, Chinese academy of science

1 Introduction

Multiferroic materials exhibiting simultaneous electric and magnetic orderings in a single phase have attracted attention due to their fascinating physics for future technological applications such as fast-writing, power-saving, and non-destructive data storage. One promising candidate for room-temperature multiferroic materials is k-Al_2O_3 type ε -Fe_2O_3 with a non-centrosymmetric orthorhombic structure. It exhibits room-temperature ferrimagnetism and ferroelectricity along the ***a***- and ***c***-axes, respectively, as well as large magnetoelectricity. However, two major issue in this material have obstructed its application. One is large leakage current, which make it difficult to measure the spontaneous polarization. The other is the difficulty in preparation of metastable k-Al_2O_3 type ε -Fe_2O_3 compounds, especially for bulk single crystal. So far, $Ga_xFe_{2-x}O_3$ (GFO), with a variable Ga/Fe ratio, is a sole thermodynamic stable phase under ambient conditions, but the noticeable electrical leakage problem still remains to be improved. Although the ferroelectric hysteresis is demonstrated in GFO thin films, but the remnant polarization value is only 8 mC/cm^{-2}, which is much less than the theoretical prediction (25 mC/cm^{-2}) of first principle calculations. It is believed that the domain structure with different orientation in GFO films strongly affects the ferroelectric properties. The multiferroic properties of metastable k-Al_2O_3 type ε -Fe_2O_3 compounds has been studied a lot in films and nanoparticles, but there still lacks well understanding of the intrinsic bulk nature. Obviously, growth of single crystals with single domain is essential in order to exactly understand the intrinsic physical properties of this type of materials.

2 Aims of Research

This research project aims to explore novel functionalities of multiferroic k-Al_2O_3 type oxides by novel techniques. We try to prepare metastable k-Al_2O_3 type multiferroic oxide single crystals by laser-heated and optical floating zone methods. Considering that Sc doping has a good effect on the reduction of leakage current, the single crystals of $Sc_xGa_{1-x/2}Fe_{1-x/2}O_3$ were grown to confirm the theoretical prediction ferroelectricity and explore new mechanism for novel functionalities of multiferroic oxides, which will be developed for the application, not only in solid-state physics but also in electric field-driven temperature control devices.

3 Results

Fig.1 shows a series of high-quality $Sc_xGa_{1-x/2}Fe_{1-x/2}O_3$ single crystals were grown by optical floating zone method. The orthorhombic structure with space group Pna21 confirmed by X-ray diffraction and excellent composition homogeneity of the samples was demonstrated by EDX. The Rietveld analysis show that all cell parameters increase with the increase of Sc content. Moreover, the leakage current density decreases by four orders of magnitude because of the doping of Sc. As results, it allows to measure the ferroelectric hysteresis loop of the samples at liquid nitrogen and showed a large residual polarization.

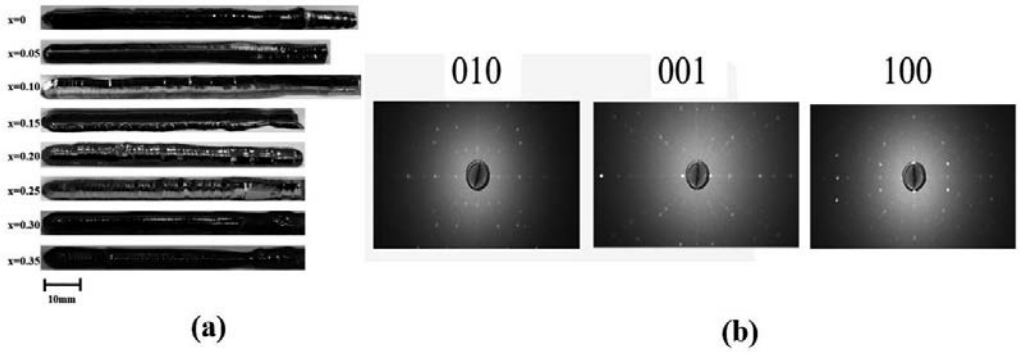


FIG.1. (a) single crystalline boules of $Sc_xGa_{1-x/2}Fe_{1-x/2}O_3$ (x=0, 0.05, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3, 0.35). (b) Laue spot pattern of x=0.35.

Fig.2 compare the P-E curves of the $Sc_xGa_{1-x/2}Fe_{1-x/2}O_3$ single crystal of x=0 and 0.2, measured along c-axis at 10 Hz and 77K. The residual polarization of pure GFO (x=0) is Pr =4 $\mu C/cm^2$, when the Sc^{3+} doping content increasing to x=0.2, the residual Pr = 25 $\mu C/cm^2$ close to the theoretical polarization values. PUND measurements also confirmed the residual Pr in bulk crystal is as high as 25 $\mu C/cm^2$.

4 Conclusion / Summary

A series of high-quality $Sc_xGa_{1-x/2}Fe_{1-x/2}O_3$ single crystals with changeable cation components were successfully grown by floating zone method. All cell parameters increase with the increase of Sc content because of the ionic radius of Sc^{3+} is larger than $Ga^{3+}$and Fe^{3+}. The ferroelectricity with large spontaneous polarization value is obtained in bulk single crystal, and first confirmed the theoretical prediction ferroelectricity in k-Al_2O_3 type ε-Fe_2O_3 compound.

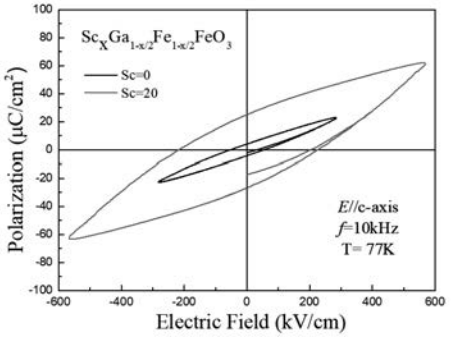


FIG.2. Polarization (P) versus electric field (E) of $Sc_xGa_{1-x/2}Fe_{1-x/2}O_3$ (x=0, 0.2,) single crystals along c-axis at liquid nitrogen

Exploration of Novel Quantum Materials

Phil D.C. King
University of St Andrews

1. Team Members

Tokyo Institute of Technology: K. Okawa, M. Asakawa, T. Sasagawa
University of St. Andrew: O. J. Clark, J. Feng, L. Bawden, J. M. Riley, I. Markovic, F. Mazzola, V. Sunko, D. Biswas
The University of Tokyo: M.S. Bahramy
Suranaree University of Technology: Worawat Meevasana
Diamond Light Sourc: T. K. Kim, M. Hoesch
Synchrotron SOLEIL: J. E. Rault

2. Introduction & Aims of Research

The band inversions that generate the topologically non-trivial band gaps of topological insulators and the isolated Dirac touching points of three-dimensional Dirac semimetals generally arise from the crossings of electronic states derived from different orbital manifolds. Recently, the concept of single orbital-manifold band inversions occurring along high-symmetry lines has been demonstrated, stabilizing multiple bulk and surface Dirac fermions [1,2]. In this work, we further studied the underlying ingredients necessary to achieve such phases, and discuss their existence within the family of transition metal dichalcogenides (TMDs) [3].

3. Results

The fundamental mechanisms driving the formation of k_z-mediated topological ladders in the context of the 1T-structured transition metal dichalcogenides were examined by density functional theory calculations. The broad bandwidths and high k_z dispersions associated with these systems naturally results in small k_z-projected band gaps in which the surface electronic states must reside. Figure 1 show how the three-dimensional band structures in TMDs naturally produce only small k_z projected band gaps, and demonstrate how these play a significant role in shaping the surface electronic structure of these materials. Through spin- and angle-resolved photoemission, we demonstrated how the surface electronic structures of the group-X TMDs $PtSe_2$ and $PdTe_2$ were host to up to five distinct surface states, each with complex band dispersions and spin textures. From these results, the origin of several recently-realized instances of topological phenomena in systems outside of the TMDs, including the iron-based superconductors, can be understood as a consequence of the same underlying mechanism driving k_z-mediated band inversions in the TMDs.

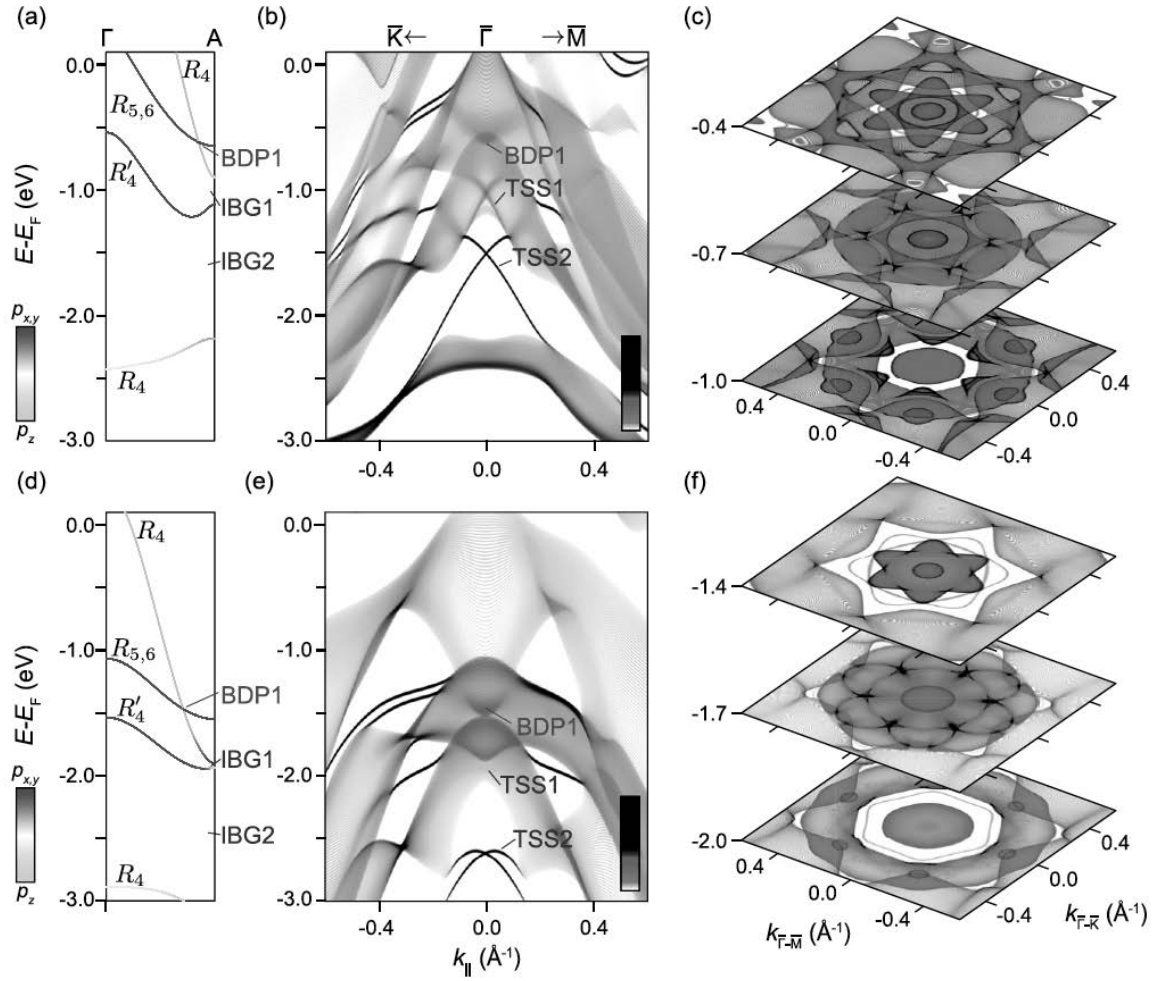


Figure 1 Topological ladders and small k_z-projected band gaps in $PtSe_2$ and $PdTe_2$. (a) Orbitally projected DFT calculation along the Γ-A direction of $PdTe_2$. Bulk Dirac points (BDPs) and inverted band gaps (IBGs) are labelled. (b) Corresponding surface slab calculation along the in-plane directions. Topological surface states, TSS1 and TSS2, are labelled. (c) Constant energy k_x - k_y contours of $PdTe_2$ produced by surface slab calculations. ((d)–(f)) Equivalent plots for $PtSe_2$.

[1] M.S. Bahramy, O.J. Clark, B.-J. Yang, J. Feng, L. Bawden, J. M. Riley, I. Markovic, F. Mazzola, V. Sunko, D. Biswas, S. P. Cooil, M. Jorge, J.W.Wells, M. Leandersson, T. Balasubramanian, J. Fujii, I. Vobornik, J. Rault, T. K. Kim, M. Hoesch, K. Okawa, M. Asakawa, T. Sasagawa, T. Eknapakul, W. Meevasana, and P.D.C. King, "Ubiquitous Formation of Bulk Dirac Cones and Topological Surface States from a Single Orbital Manifold in Transition-metal Dichalcogenides", Nature Materials **17**, 21 (2018).

[2] O.J. Clark, M.J. Neat, K. Okawa, L. Bawden, I. Markovic, F. Mazzola, J. Feng, V. Sunko, J.M. Riley, W. Meevasana, J. Fujii, I. Vobornik, T.K. Kim, M. Hoesch, T. Sasagawa, P. Wahl, M.S. Bahramy, and P.D.C. King, "Fermiology and Superconductivity of Topological Surface States in $PdTe_2$", Phys. Rev. Lett. **120**, 156401 (2018).

[3] O.J. Clark, F. Mazzola, I. Markovic, J. M. Riley, J. Feng, B.-J. Yang, T. Okuda, J. Fujii, I. Vobornik, T.K. Kim, K. Okawa, T. Sasagawa, M.S. Bahramy, and P.D.C. King, "A General Route to Form Topologically-protected Surface and Bulk Dirac Fermions along High-Symmetry Lines", Electron. Struct. **1**, 014002 (2019).

P-type dopability of quadruple perovskite chlorides

Zewen Xiao

Huazhong University of Science and Technology

1 Introduction

Transparent conductors (TCs) are a family of materials that are optically transparent and electrically conductive and have been widely used for optoelectronic and photonic devices, e.g., flat panel displays, solar cells, low emissivity windows, light emitting diodes, and transparent electronics. Transparent conductive oxides (TCOs) have been the most-widely studied TCs in the past decades. Although *n*-type TCOs, including indium tin oxide (ITO), ZnO, SnO_2, and amorphous In−Ga−Zn−O (IGZO), have been used commercially, their *p*-type counterparts, which are important for transparent electronic devices with complementary metal–oxide–semiconductor (CMOS) circuits, have not been fully commercialized. Recently, several quadruple perovskite halides with a general chemical formula of $A_4B^{II}B^{III}_2X_{12}$ (A = alkali metal; B^{II} = Zn, Cd; B^{III} = Sb, Bi; X = halogen) have been predicted to be the top *p*-type TCs and have attracted a lot of attention. Taking $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$ as a representative example, defect calculations using the semilocal density functional theory (DFT) show that under Cl-rich conditions, $Cs_4CdSb_2Cl_{12}$ can exhibit excellent *p*-type conductivity with a high density of holes, because of the intrinsic shallow acceptor Cd_{Sb} with an extremely low formation enthalpy. The predicted excellent *p*-type conductivity was explained by the delocalized Sb 5s orbitals and the antibonding character of the VBM. However, so far, no quadruple perovskite halide has been experimentally confirmed as a *p*-type TC, and the underlying reasons have not been revealed.

2 Aims of Research

The project aims to verify if quadruple perovskite chlorides can be doped p-type and to reveal the corresponding underlying mechanisms by combining experimental characterizations and hybrid density functional theory (DFT) calculations.

3 Results

Millimeter-sized $Cs_4Cd_2SbCl_{12}$ (CCSC) and $Cs_4Cd_2BiCl_{12}$ (CCBC) crystals were synthesized by a solvothermal method, where an HCl solution (around 37%) was employed to create a Cl^--rich environment that is favorable for *p*-type doping. To verify experimentally whether the as-synthesized CCSC and CCBC crystals are *p*-type TCs, we performed optical and electrical measurements. The transmittance spectra of CCSC and CCBC (Figure 1a) show that both are transparent in the whole visible light region (1 to 3 eV).

Figure 1b shows the derived absorbance spectra of CCSC and CCBC. Unlike typical TCs, such as *p*-type $CuAlO_2$ (N_h = 1.3 × 10^{17} cm^{-3}) and *n*-type IGZO (N_e > 10^{19} cm^{-3}), CCSC and CCBC show no Drude response and electron excitation in the infrared region with photon energies below 0.5 eV, implying poor conductivity in these compounds. The poor conductivity was confirmed by a two-probe resistance measurement using a high resistance meter equipped with an optical microscope (Figure 1c−e). The resistance of CCSC and CCBC crystals was measured to be 450 and 340 MΩ, respectively. These experimental results show that both CCSC and CCBC are transparent insulators rather than *p*-type TCs as predicted previously. Therefore, the contradiction motivates us to reassess carefully the *p*-type dopability of these quadruple perovskite halides.

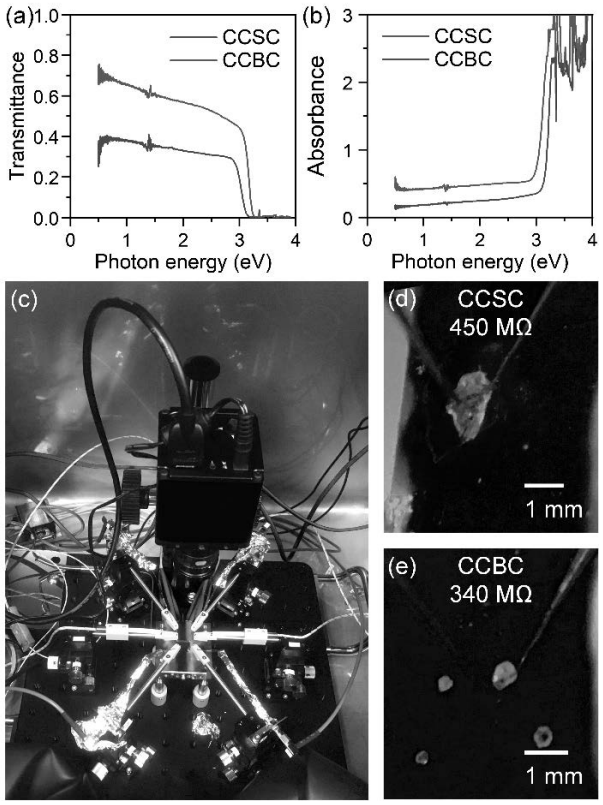


Figure 1. (a) Transmittance and (b) absorbance spectra of CCSC and CCBC crystals. (c) Photograph of the probing system for the electrical measurement in a glove box. (d,e) Microscopic images of CCSC (d) and CCBC (e) under the resistance measurement.

To evaluate the *p*-type doping difficulty in these quadruple perovskite halides, we performed defect calculations for CCSC, the previously-predicted champion *p*-type TC candidate. The chemical window of CCSC was determined by considering all known competing phases in the Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Herein, three representative chemical potential points are chosen for discussion, i.e., point 1 (Cl-rich), point 13 (Cl-moderate), and point 18 (Cl-poor) (Figure 2a−c), with the calculated formation enthalpies shown in Figure 2d−f, respectively. Obviously, Cd-on-Sb antisite (Cd_{Sb}), Cl vacancy (V_{Cl}), and Cd interstitial (Cd_i) are the dominant intrinsic defects that determine the electrical properties of CCSC. Cd_{Sb} is a relatively shallow acceptor with the $\varepsilon(0/1-)$ transition at 0.16 eV above the VBM, while

V_{Cl} and Cd_i are deep donors with the $\varepsilon(1+/1-)$ transition at 0.80 eV and the $\varepsilon(1+/0)$ transition at 0.99 eV below the CBM, respectively. The equilibrium E_F ($E_{F,e}$) is determined by the competitive formation between the shallow acceptors and the deep donors. The Cl-rich environment, which can facilitate the formation of acceptors and suppress the formation of donors, is highly desired for *p*-type doping. However, even under the Cl-rich condition (Figure 2d), the $E_{F,e}$ of CCSC is located at 0.54 eV above the VBM, where the hole concentration (N_h) is estimated to be only 1.3×10^{11} cm^{-3}. The N_h is too low to be determined by a common Hall effect measurement, let alone to support a *p*-type TC (*cf.* $N_h = 1.3 \times 10^{17}$ cm^{-3} for $CuAlO_2$). With the chemical potential moving to a Cl-moderate condition, e.g., at point 13 (Figure 2e), and the Cl-poor condition at point 18 (Figure 3f), the $E_{F,e}$ shifts up to 1.14 and 1.50 eV above the VBM, respectively, resulting in even lower N_h values. These results indicate that CCSC can hardly be an intrinsic *p*-type TC, agreeing well with the experimental results. The other quadruple perovskite halide TC candidates (e.g., CCBC) have even lower VBMs and thus should be harder to dope to *p*-type. These results contradict with the previous predictions.

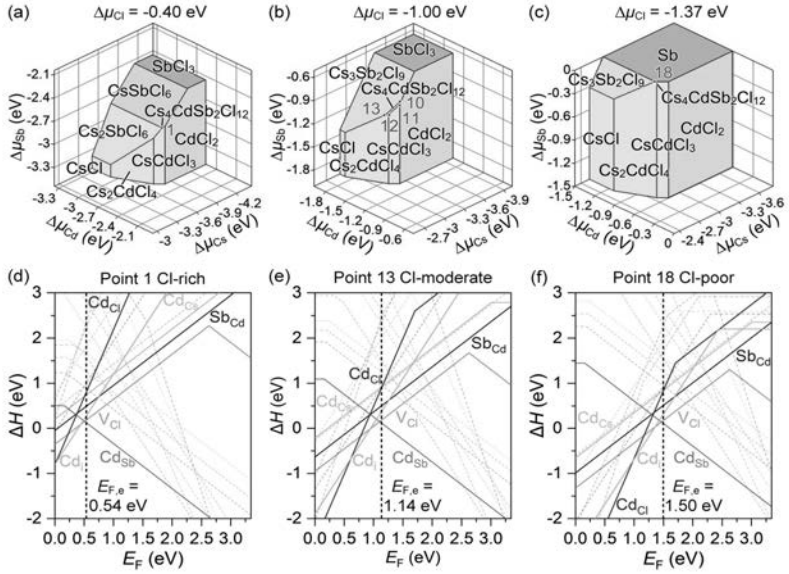


Figure 2. (a–c) Calculated chemical windows of CCSC at different $\Delta\mu_{Cl}$ values: (a) $\Delta\mu_{Cl} = -0.40$ eV, (b) $\Delta\mu_{Cl} = -1.00$ eV, and (c) $\Delta\mu_{Cl} = -1.37$ eV. (d–f) HSE-calculated formation enthalpies (ΔH) of intrinsic defects in CCSC as a function of Fermi level (E_F) at three representative chemical potential points: (d) point 1 (Cl-rich), (e) point 13 (Cl-moderate), (f) point 18 (Cl-poor). Defects with very high ΔH values are shown by dashed lines. The calculated equilibrium E_F ($E_{F,e}$) are indicated by vertical black dash lines.

4 Conclusion / Summary

In summary, we combined experimental and hybrid DFT studies to show that quadruple perovskite halides CCSC and CCBC are intrinsically insulators rather than previously predicted p-type TCs.

Enhancing seismic behavior of timber structures

Andreea CASUTA
Technical University of Civil Engineering Bucharest

1 Introduction

Romania is a country with moderate to high seismic activity, and even if big earthquakes occur every 40-50 years, they are not as often as in Japan, thus population is not so aware of the seismic danger. Basically, the earthquake occurs once or twice in a lifetime for one person. The last big earthquake was in 1977, so recently Romania started to prepare for the next earthquake. Within this objective, a governmental collaboration was established between Romania and Japan, generated by the research collaboration between UTCB and Tokyo Institute of Technology.

2 Aims of Research

The purpose of the project is to share information on the seismic behavior of timber structures researched in both Romania and Japan and to exchange successful practices applied for such structures for seismic resistance. Thus, a small reaction frame for testing timber connections was designed and made in Romania, with the assistance of the Japanese side. By means of this testing facility, timber connection tests could be conducted corresponding to the project that was ongoing on timber shear walls. The results were used for numerical analysis to model a timber wall test (Fig. 1).

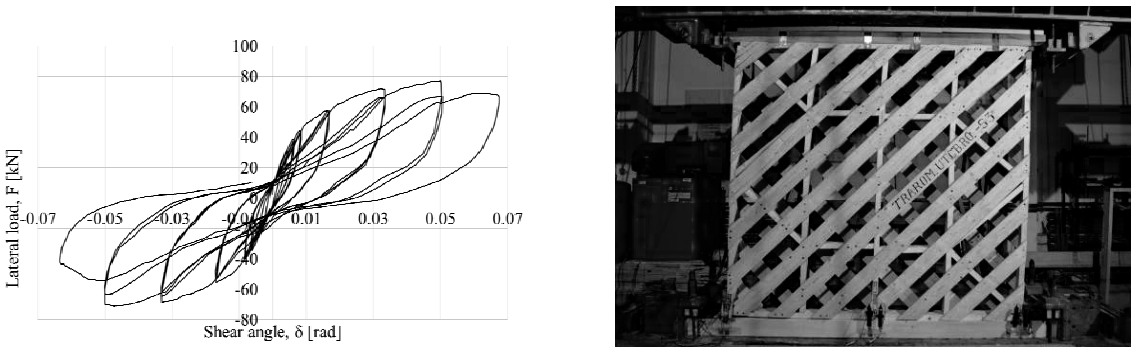


Fig. 1 - Wall experiment within TRAROM project [1]: hysteresis curve (left) and deformed wall (right)

3 Results

The numerical analysis was done in a commercial software, SCIA, in order to be more accessible for engineers and practitioners. The overall model scheme is shown in Fig. 2. The analysis was push-over type, simulating the wall experiment.

The static scheme considers six types of connections between elements as follows:

a – The connection between the top of the wall panel to the steel loading beam (Fig. 4). It allows translation in the X direction (in-plane) and also in the Z direction (to allow settlement from the vertical loading). It also allows rotation along Z axis, because in the experiment was observed rotation of the columns.
b – The connection between the bottom of the wall panel to the reaction floor (Fig. 3). It was fully restrained.
c – The connection between the exterior planks and the posts/beams (on the edges of the wall panel). This type was modeled using a spring with an assigned stiffness of 0.3 kN/mm (corresponding to the yielding force) [2], as resulted from connection tests. This value was the lowest obtained among the three tested joint specimens.
d – The connection between the exterior planks and the posts (along the height). These was also modeled as springs with the same stiffness as the previous one (0.3 kN/mm).
e – The connection between the beams and the posts. It was modeled also as a spring with an assigned stiffness of 2.5 kN/mm, as resulted from connection tests [2] for the lowest value of the yielding force among the three specimens.
f – The connection between the internal diagonal stiffeners and the posts/beams. This was modeled also as a spring, with an assigned stiffness as 2.5 kN/mm [2], as connection type "e".

The material was chosen as strength C16 (EN 338) with an elasticity modulus of 8 GPa, being close to the value of Young's modulus obtained by bending tests on beams from the same material (8.9 GPa). The value of the bending strength was used as obtained in the tests, 1.6 GPa. The rest of the properties were left as corresponding to the selected strength class.

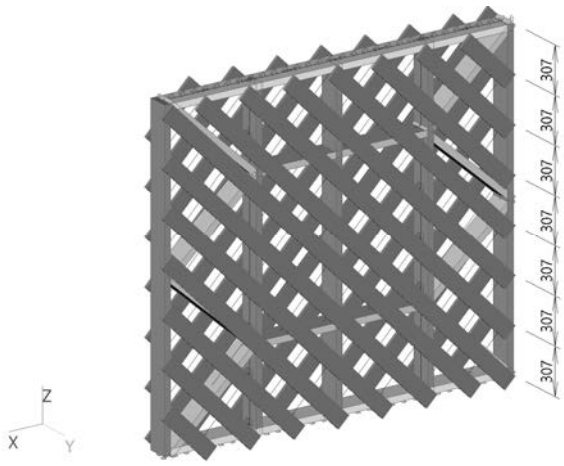


Fig. 2 – The model built in SCIA

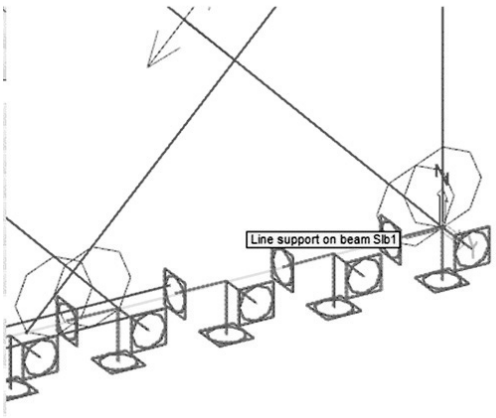


Fig. 3 – Details of the set DOF at the bottom part of the wall (connection b)

The representations of the connections show bars, circles and squares in X, Y and Z directions. The bars indicate the direction in which the translation or the rotation is blocked. The circle means that the translation is blocked in the direction of the bar, while the square means that the rotation is blocked in the direction of the bar.

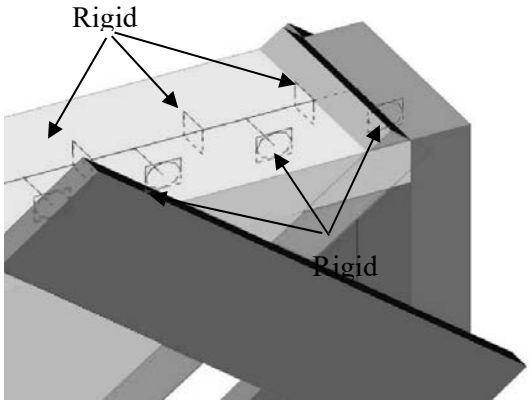


Fig. 4 – Details of the set DOF at the top part of the wall (connection a)

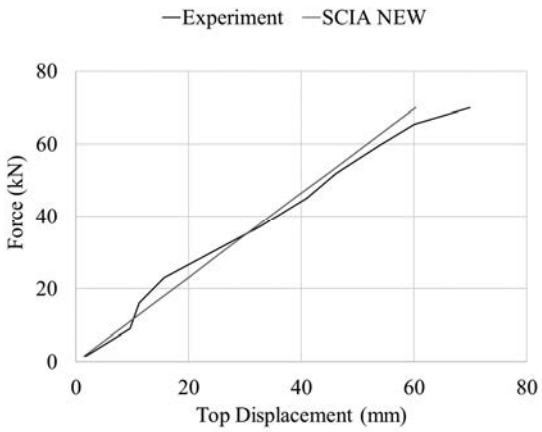


Fig. 5 – Comparison between the experiment's envelope and numerical model in SCIA

The comparison of the pushover model with the experimental result is shown in Fig. 5.

A paper with this model's description is submitted to the 17th World Conference on Earthquake Engineering to be held in Sendai in September 2020, but postponed for 2021.

4 Conclusion / Summary

The collaboration between Tokyo Institute of Technology and Technical University of Civil Engineering Bucharest is beneficial for both. For the Japanese university due to the opportunity to promote their knowledge to foreign countries and for the Romanian university due to the opportunity to improve the research and engineering practices. The project helped to accomplish the model, which showed good matching results with the experimental envelope curve, and can be easily reproduced by engineering professionals due to its simplicity.

The timber wall presented, which was proposed as a good solution for new residential houses, aims at reducing as much as possible the human error in manufacture, and thus has very simple and effective details that can be built by unskilled workers.

References

[1] http://trarom.utcb.ro/ (24.04.2019)

[2] A. Dutu, M. Niste, I. Spatarelu, and D. Barbu-mocanescu, "INFLUENCE OF TIMBER CONNECTIONS IN THE PROPOSED STRUCTURAL WALL SYSTEM (TRAROM)," in SHATiS'19 - Structural Health Assessment of Timber Structures, 2019, no. September, pp. 537-548.

Numerical Modeling and Simulation of Rocking Walls with Energy Dissipators

David Mukai
University of Wyoming
MSL Faculties: Susumu Kono and Taku Obara

1 Introduction

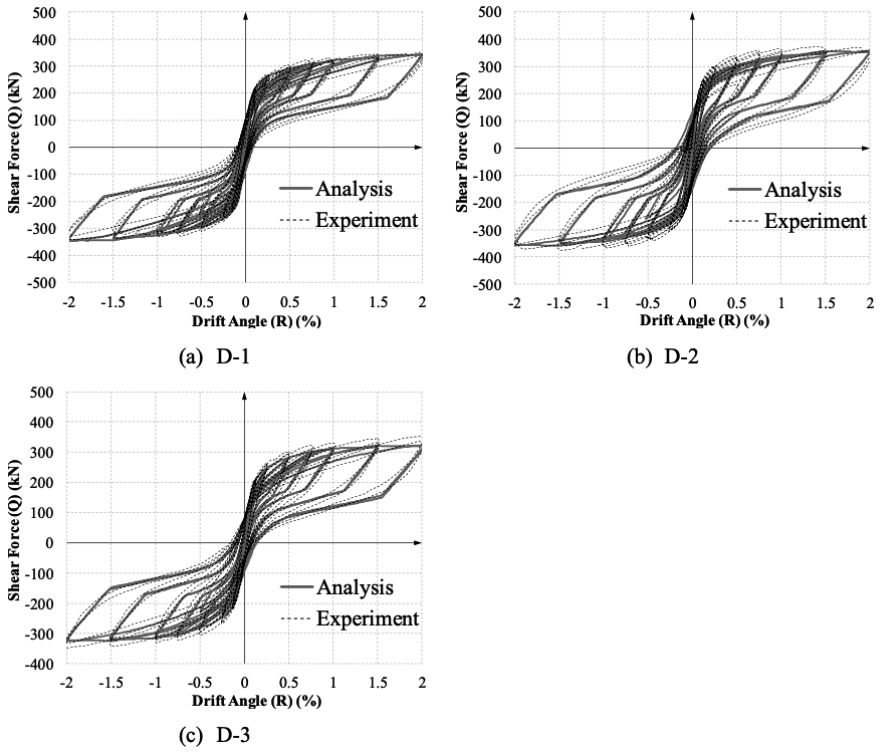
Emphasis in earthquake resistant design has shifted from life-safety to limiting damage to buildings. The reason for this is that while loss of life has been drastically reduced by earthquake engineering research, extensive damage to buildings results in terrible societal and economic loss. Recognizing this, there has been extensive experimental research in low-damage systems. This research aims to develop numerical models for these low-damage systems to carry out numerous investigations, which will be invaluable in evaluating and optimizing these low-damage systems. Ultimately, this work will help society to recover quickly from earthquakes and mitigate their economic and societal damage.

2 Aims of Research

In this project, the team will develop numerical models for rocking walls with energy dissipators and use these models to carry out simulations of these walls. These simulations will be callibrated with experimental work already conducted by the Kono group. After being callibrated, these models will be used to carry out multiple simulations to better understand the behavior of these walls, optimize the walls (particularly the energy dissapators), and ultimately impact the design of rocking walls with energy disspators. The societal impact will be lives saved, valuable infrastructure preserved, and recovery from earthquakes made quicker.

3 Results

Representative results from Obara are shown below.



(a) D-1 (b) D-2

(c) D-3

Shear Force (Q). vs. Drift Angle (R) (Obara)

4 Conclusion / Summary

Four hybrid rocking walls with dampers were tested and compared to a rocking wall without dampers and a traditional shear wall. Three hybrid rocking walls were modeled numerically. The results are:

- The hybrid rocking walls had low damage, but axial force transmitted from the dampers accelerates compressive concrete damage. The hybrid rocking walls were able to achieve higher drifts than the traditional shear walls for both Serviceability and Repairability limit states.
- The numerical model captured shear-drift relations at all drift levels. Moreover, they modeled residual drift angle, concrete strain, pre-tensioning tendon force with good accuracy up to a drift of 2%.
- The numerical model captured damage conditions and limit states for the hybrid rocking walls.

Magnetotransport Studies of Collective Dynamics in Highly Correlated Electron Systems

Dragana Popović
National High Magnetic Field Laboratory
Florida State University

1. Team Members

Tokyo Institute of Technology: T. Sasagawa

National High Magnetic Field Laboratory: Z. Shi, P.G. Baity

2. Introduction & Aims of Research

The phase diagram of underdoped cuprates in a magnetic field (H) is key to understanding the anomalous normal state of these high-temperature superconductors. However, the upper critical field (H_{c2}), the extent of super-conducting (SC) phase with vortices, and the role of charge orders at high H remain controversial.

3. Results

We study stripe-ordered La-214 (LESCO: $La_{1.7}Eu_{0.2}Sr_{0.1}CuO_4$ and LNSCO : $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$), in which charge order coexists with the anti-ferromagnetic spin density wave order at $T < T_{SO} < T_{CO}$; here, T_{SO} and T_{CO} are the onsets of static, short-range spin and charge orders or "stripes," respectively, and $T_{c0}(x)$ is suppressed for doping near $x = 1/8$. The low values of T_{c0} in this regime allow us to reveal and probe deep into the normal state by applying H up to 35 T, because we find $H_{c2} \sim 20$ T in LESCO with $x = 0.10$ and $H_{c2} \sim 25$ T in LNSCO with $x = 0.12$. This enables us to explore the vortex phases in a previously inaccessible energy scale window. By combining linear and nonlinear transport techniques sensitive to vortex matter, we determine the T–H phase diagram, directly detect H_{c2}, and reveal novel properties of the high-field ground state. Our results demonstrate that quantum fluctuations and disorder play a key role as $T \rightarrow 0$, while the high-field ground state is likely a metal, not an insulator, due to the presence of stripes.

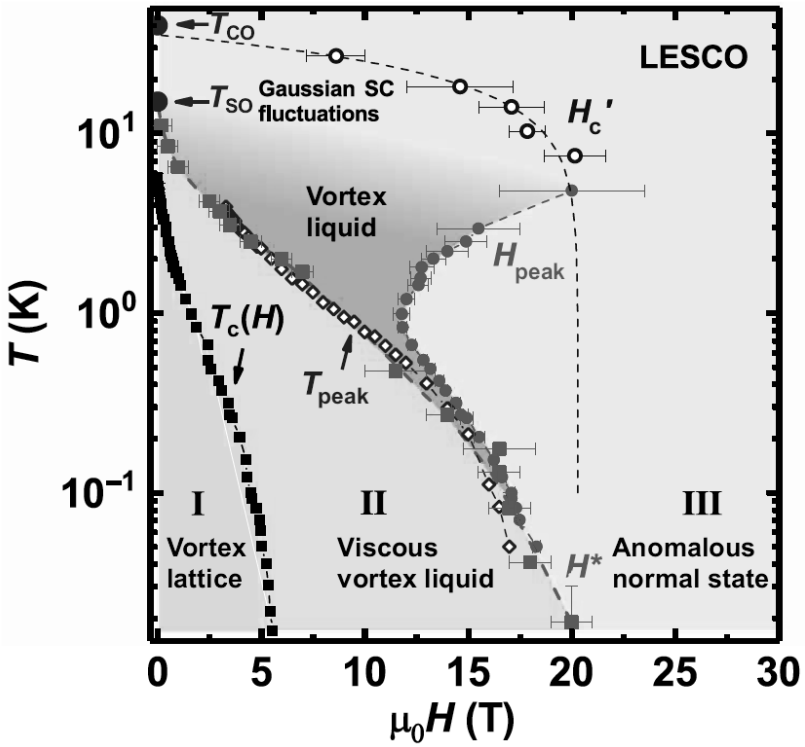


Figure 1 In-plane transport *T*-*H* phase diagram of a striped cuprate $La_{1.7}Eu_{0.2}Sr_{0.1}CuO_4$ with *H*//*c* axis. $T_c(H)$ (black squares) mark the boundary of the pinned vortex lattice, which is a superconductor with $\rho_{ab} = 0$ for all $T < T_c(H)$ [region I; $T_c(H) > 0$]. $H^*(T)$ symbols mark the boundary of the viscous VL, in which d*V*/d*I* is non-ohmic [for $H < H^*(T)$] and freezes into a V_G at $T = T_c = 0$. Dashed red line guides the eye. Ohmic behavior is found at $H > H^*(T)$. $H^*(T = 0)$ thus corresponds to the upper critical field H_{c2}. $H_{peak}(T)$ (green dots) represent fields above, which the MR changes from positive to negative. The region $H^* < H < H_{peak}$, in which the MR is positive but transport is ohmic, is identified as the VL. $T_{peak}(H)$ (open blue diamonds) tracks the positions of the peak in $\rho_{ab}(T)$. $H_c'(T)$ is the field above which SC fluctuations are not observed. Gaussian fluctuations of the SC amplitude and phase are expected at the highest *T* and $H < H_c'(T)$. The highest field region (III) corresponds to the *H*-induced normal state. The dashed line is a fit with $\mu_0 H_c'[T] = 20.3[1 - (T[\mathrm{K}]/35.4)^2]$. Zero-field values of T_{SO} and T_{CO} are also shown; both spin and charge stripes are known to be enhanced by *H*. Except for $T_c(H)$, lines do not represent phase boundaries but finite-temperature crossovers.

[1] Z. Shi, P.G. Baity, T. Sasagawa, and D. Popović, "Vortex Phase Diagram and the Normal State of Cuprates with Charge and Spin Orders", Science Advances **6**, eaay8946 (2020).

[2] P.G. Baity, T. Sasagawa, and D. Popovic, "Collective Dynamics and Strong Pinning in the Charge-Density-Wave-Ordered Phase in $La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO_4$", Phys. Rev. Lett. **120**, 156602 (2018).

Evaluation of Residual Drift Demands in Self-Centering Rocking Walls for Performance-based Seismic Assessment

H. A. D. Samith Buddika

University of Peradeniya, Sri Lanka

1 Introduction

The idealized flag-shaped hysteresis is often used to define the cyclic behavior of self-centering rocking walls is seldom exists and the residual drift of a lateral load resisting system subjected to ground motion is depended on the realistic cyclic hysteresis behavior as well as the dynamic loading history. The residual drift of a lateral load resisting system can be significantly smaller than the maximum residual drift that could observed from the cyclic hysteresis response due to dynamic shake-down effect (MacRae and Kawashima 1997). Cyclic loading tests of self-centering rocking walls has been extensively carried out by Prof. Kono in the MSL. However, no comprehensive study has been done to evaluate the effects of various design parameters on the residual drifts of self-centering rocking walls subjected to earthquake excitation.

For that purpose, self-centering post-tensioned hybrid (PH) precast concrete walls of various heights, period of vibration, system overstrength, and hysteretic behavior will be designed according to contemporary design guidelines. Finite element modelling of self-centering rocking walls will be validated with the available experimental results of self-centering rocking walls. The Table 1 shows the design details of PH precast concrete walls. The walls will be subjected to suite of 40 ground motions scaled to different intensities.

Table 1. Design details of PH precast concrete walls.

Wall	l_w (mm)	t_w (mm)	$P/A_g f_c'$	ρ_p (%)	ρ_s (%)	a_d (mm)	L_{cc} (mm)	l_{su} (mm)
PH4-50	4,500	400	0.024	0.231	0.413	480.5	600	770
PH4-80	4,500	400	0.024	0.176	0.534	470.5	600	720
PH8-50	6,500	400	0.029	0.282	0.531	671.4	850	810
PH8-80	6,500	400	0.029	0.213	0.723	682.7	850	770
PH12-50	8,500	400	0.039	0.262	0.588	949.0	1200	940
PH12-80	8,500	400	0.039	0.186	0.773	945.0	1200	870

Note: l_w = wall length; t_w = wall thickness; $P/A_g f_c'$ = axial load ratio where P is axial load of wall at the ground level and A_g is cross sectional area of wall; ρ_p = ratio of PT steel area to gross section area of wall; ρ_s = ratio of ED steel area to gross section area of wall; a_d = neutral axis depth; L_{cc} = confinement region length; l_{su} = unbonded length of ED bars.

2 Aims of Research

The aim of this research is to investigate relationship among wall drift and residual drift demands for self-entering PH precast concrete walls for performance-based design.

3 Results

3.1 Validation of the finite element model of the PH precast concrete walls

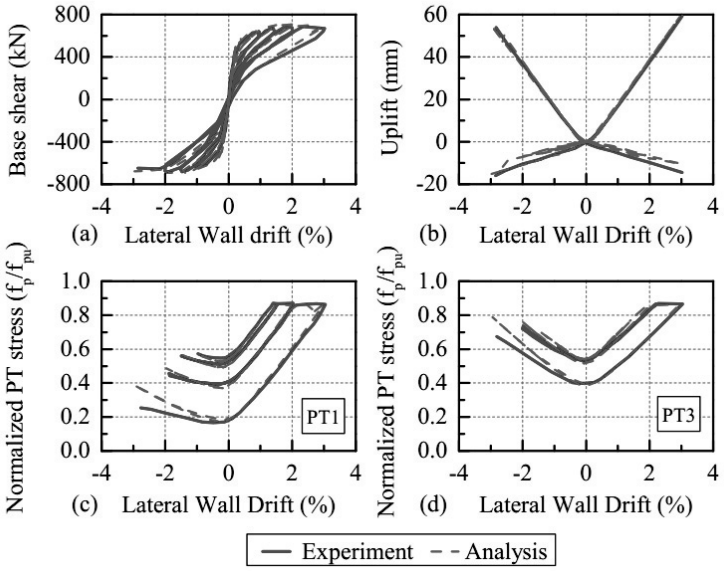


Figure 1. Comparison of experimental results for specimen TW2 in Perez et al. (2007) with the analytical results: (a) base shear; (b) uplift at the base of the wall; (c) normalized PT stress in PT1; (d) normalized PT stress in PT3.

The analytical results obtained using the 2D macro-model are in good agreement with the experimental results of Perez et al. (2007).

3.2 *Results under MCE_R-level ground motions*

Maximum wall drift versus residual drift for PH precast concrete walls under MCE_R-level ground motions are shown in Figure 2. The residual wall drift increases as the maximum wall drift increases. Residual drift demands for 4-, 8-, and 12-story billings are less than 0.1%. Moreover, residual drift values decrease as the building height increases. This demonstrate the ability of the PH precast concrete walls to undergo larger lateral deformations without sustaining permeant deformations under earthquake loading and also the possibility of incorporating these systems into mid-rise buildings. Cyclic loading tests of self-centering rocking walls has been extensively carried out by Prof. Kono in the MSL. Residual deformations observed in those tests could be due to the absence of the dynamic shake-down effects. Hence, the target magnitude

of the residual deformation need not to be taken as a design factor if the PH precast walls are designed with appropriate amount of energy dissipation devises as per design guidelines and by preventing premature yielding of post-tension tendons and crushing of confinement concrete at the wall-foundation interface.

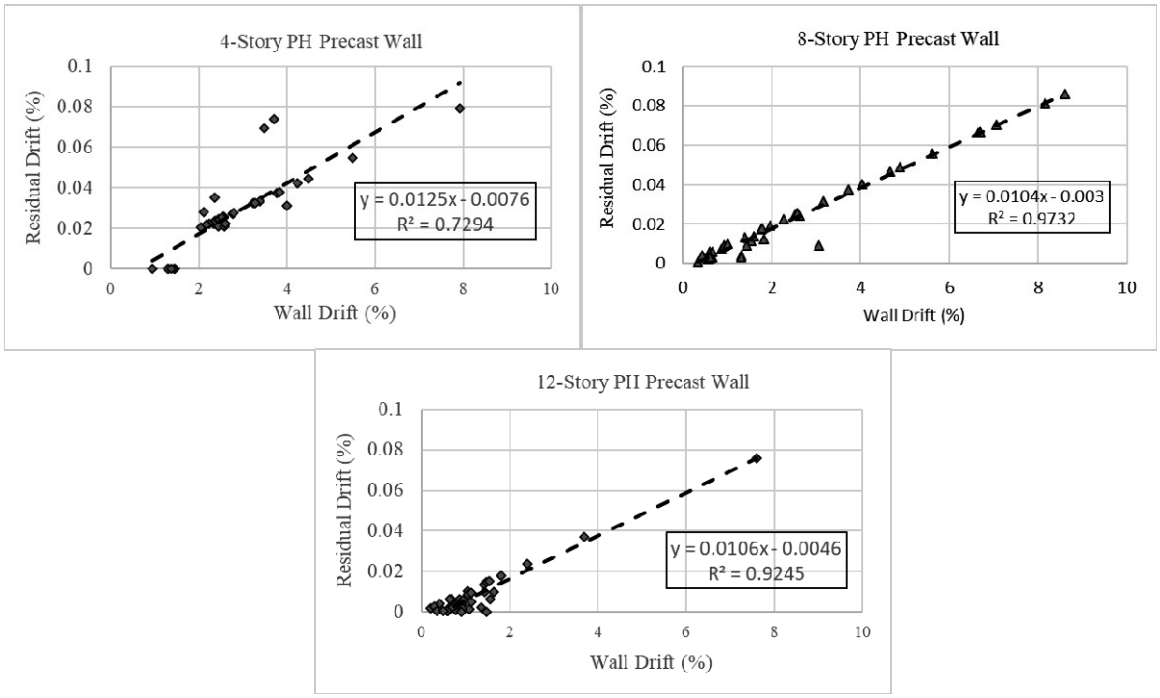


Figure 2. Maximum wall drift versus residual drift for PH precast concrete walls under MCE_R-level ground motions.

4 Conclusion / Summary

- The analytical model implemented in the present study is capable of capturing the realistic behavior of PH precast concrete walls.
- The residual wall drift increases as the maximum wall drift increases. Residual drift demands for 4-, 8-, and 12-story billings are less than 0.1% even after sustaining walls drifts more than 3%.
- Target magnitude of the residual deformation need not to be taken as a design factor if the PH precast walls are designed with appropriate amount of energy dissipation devises as per design guidelines and by preventing premature yielding of post-tension tendons and crushing of confinement concrete at the wall-foundation interface.

References

MacRae, G. A., and Kawashima, K., 1997. Post-earthquake residual displacements of bilinear oscillators, Earthquake Engineering and Structural Dynamics, 26, 701‐716.

Perez, F. J, Sause, R., and Pessiki, S. (2007). "Analytical and experimental lateral load behavior of unbonded posttensioned precast concrete walls." J. Struct. Eng., 133, 1531-1540.

レーザープラズマのコヒーレント制御

中央研究院(台湾)應用科學研究中心　畑中耕治

1　はじめに

高強度レーザーパルスと特に凝縮系との相互作用の結果、各種非線形光学過程とともにプラズマ生成やアブレーションが誘起されることは良く知られており [1]、より高い励起光強度で励起条件を適切に設定することで各種水溶液からX線(keV程度)発生が誘起されることも報告されている [2, 3]。近年では波長軸の対極にあるテラヘルツ波 (meV 程度) の各種溶液からの発生も報告されており[4,5]、応用を見据えたテーブルトップでの X 線との同時発生も期待されている [6]。新たな二波長光源としての可能性だけでなく基礎的にも興味深く、水を対象としたテラヘルツ波発生に関する研究例は緒に就いたばかりで未だ不明な部分が多く残されている。

2　研究目的

我々の研究グループではこれまでに蒸留水からのテラヘルツ波・X線同時発生[7]に関して報告している。本研究では、i) ダブルパルス励起条件下におけるテラヘルツ波の強度増加と X 線発光との相関に着目しナノ秒領域の遅延時間におけるダブルパルス励起の特徴を明らかにすること、ii) 重要な基礎過程のひとつとして考えられるプラズマのダブルパルス照射によるコヒーレント励起を試みる為の予備実験を開始することを目的とした。

3　研究成果

膜厚 20 ミクロン程度の蒸留水の平滑な液膜表面に、ビームスプリッターにより用意したメインパルス (0.4 mJ/pulse, p-pol.800 nm, 35 fs, 0.5 kHz) とプレパルス (0.1 mJ/pulse, s-pol.) を光学遅延回路を介して非軸放物面鏡で完全集光したうえで照射した。X 線の検出にはガイガーカウンターを用い、テラヘルツ波の検出は ZnTe<110>を媒体とする EO サンプリングによる時間領域分光法 (TDS 法) により行った。

Figure1 に TDS 法により得た時間領域での信号をフーリエ変換することにより得られたテラヘルツ発光スペクトルを示す。シングルパルス励起条件では、液膜を抜けてきた透過方向ならびに液膜表面からの反射方向共に 0.5-0.7 THz をピークとし 1 THz 辺りまで裾を引くスペクトルが観測されている。またダブルパルス励起条件では、遅延時間の経過とともに低周波数側にピークシフトしているのが明瞭に観測されている。

Figure2 には上記スペクトルを 0-3 THz の周波数領域で積算し求めたテラヘルツ発光強度の遅延時間依存性を示す。ここでは、シングルパルス励起の際に同様に求められた強度を基準に規格化した値を示している。テラヘルツ波では遅延時間 3-5ns で最高強度が得られ、遅延時間 0ns 附近で最高強度が得られる X 線の場合とは挙動が異なって観測されている。またこの励起条件下でシングルパルス励起を基準にしたダブルパルス励起の際の増強度は、X 線の場合で最高 15-20 倍程度となるのに対して、テラヘルツ波 ($|\boldsymbol{E}|^2$) では最高 1,500 倍と求められた。

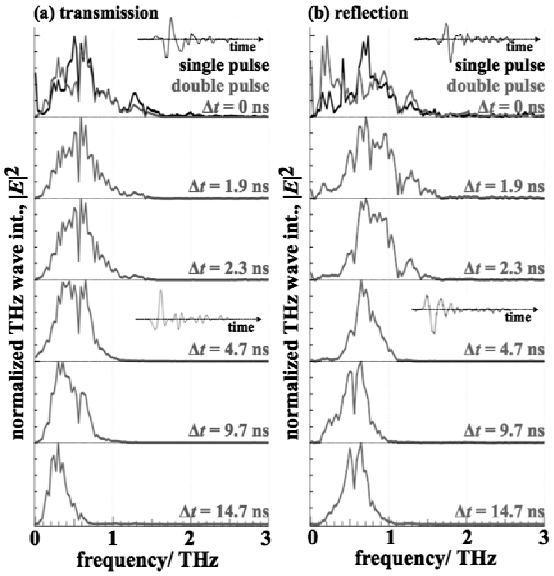


Figure1 Normalized THz emission spectra in (**a**) the transmission and (**b**) the reflection sides under the single pulse (in black on the top) or the double-pulse excitation conditions. The vertical axes represent THz wave $|E|^2$ intensity. The insets in the single-pulse excitation case and Δt = 4.7 ns represent the original signal waveforms from −3 ps to 7 ps in TDS measurements.

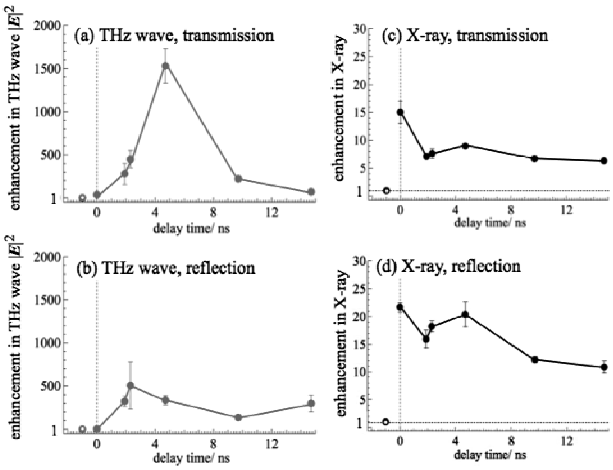


Figure2 Enhancements in THz wave emission in $|E|^2$ (**a**,**b**) and X-ray (**c**,**d**) in the transmission and the reflection sides as a function of the delay time between the pre-pulse and the main-pulse irradiations. The vertical axes are normalized with the emission intensity under the single-pulse excitation condition (open circles).

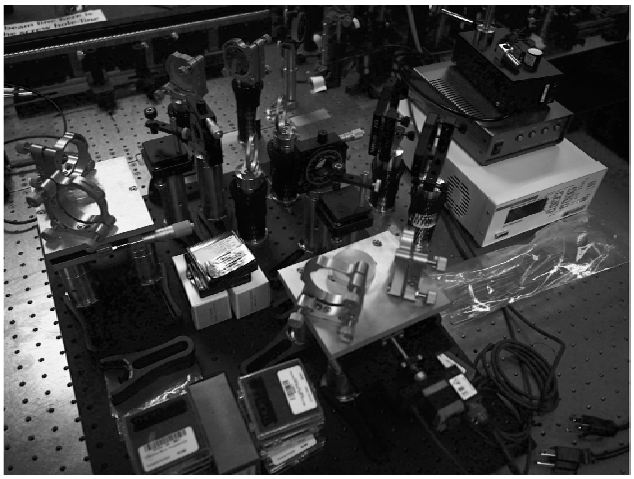


Figure3 The interferometry system for coherent excitation.

こうしたスペクトル挙動ならびに大きな増強度が得られる機構に関しては現在、プレパルス照射に伴うプラズマ生成とその減衰、さらにより遅い時間帯で誘起される過渡的表面ラフネスの生成や、液膜表面からのガス放出、微小な液滴の飛散と行った一連のアブレーション現象を念頭に考察を進めている。またダブルパルス励起の極限と考えられるコヒーレント励起に関しては、共同研究対応教員と相談しつつ、Figure3 に示す超精密光学遅延回路を用いた干渉計を組み上げ予備実験を開始している。

4　まとめ

本研究ではダブルパルス励起条件下での 1,500 倍に至る蒸留水からのテラヘルツ波増強について結果を示し、その機構に関する考察を行った。これらに関しては論文発表[8]ならびに学会発表[9, 10]を行っており、また関連するコロイド分散水溶液を試料とする実験結果についても論文発表[11]を行っている。同時にプラズマのコヒーレント励起をめざした干渉システムの構築を進めた。

文献

1. Hatanaka, K.; Tsuboi, Y.; Fukumura, H.; Masuhara, H., “Nanosecond and femtosecond laser photochemistry and ablation dynamics of neat liquid benzenes”, ***J. Phys. Chem. B*** **2002**, *106*, 3049–3060.

2. Hatanaka, K.; Fukumura, H., “X-ray emission from CsCl aqueous solutions when irradiated by intense femtosecond laser pulses and its application to time-resolved XAFS measurement of I^- in aqueous solution”, ***X-ray Spectrometry*** **2012**, *41*, 195–200.

3. Masim, F. C. P.; Porta, M.; Hsu, W. H.; Nguyen, M. T.; Yonezawa, T.; Balcˇytis, A.; Juodkazis, S.; Hatanaka, K., “Au nanoplasma as efficient hard X-ray emission source”, ***ACS Photon***. **2016**, *3*, 2184–2190, and references therein.

4. Dey, I.; Jana, K.; Fedorov, V.Y.; Koulouklidis, A.D.; Mondal, A.; Shaikh, M.; Sarkar, D.; Lad, A.D.; Tzortzakis, S.; Couairon, A., “Highly efficient broadband terahertz generation from ultrashort laser filamentation in liquids”, ***Nat. Commun***. **2017**, *8*, 1184.

5. Qi, J.; Yiwen, E.; Williams, K.; Dai, J.; Zhang, X.-C., “Observation of broadband terahertz wave generation from liquid water”, ***Appl. Phys. Lett.*** **2017**, *111*, 071103.

6. Zhang, X.C.; Shkurinov, A.; Zhang, Y., “Extreme terahertz science”. ***Nat. Photon***. **2017**, *11*, 16–18.

7. Huang, H.H.; Nagashima, T.; Hsu, W.H.; Juodkazis, S.; Hatanaka, K., “Dual THz wave and X-ray generation from a water film under femtosecond laser excitation”, ***Nanomaterials*** **2018**, *8*, 523.

8. Huang, H. H.; Nagashima, T.; Yonezawa, T.; Matsuo, Y.; Ng, S. H.; Juodkazis, S.; Hatanaka, K., “Giant Enhancement of THz Wave Emission under Double-Pulse Excitation of Thin Water Flow”, ***Applied Sciences*** **2020**, doi:10.3390/app10062031, *in print*.

9. Huang, H. H.; Nagashima, T.; Juodkazis, S.; Hatanaka, K., “Terahertz wave and X-ray emission enhancements under femtosecond laser double-pulse excitation on water flow”, The Oral Presentation Award, C3-OAS-004, **The 2020 Annual Meeting of the Physical Society of Taiwan**, February 5-7, 2020, National Pingtung University, Pingtung, Taiwan.

10. 畑中耕治, 黄心慧, 長島健 ,ヨートカシスサウリウス, “フェムト秒レーザーダブルパルス励起による水液膜からのテラヘルツ波増強”, 13p-B508-15, 第 67 回応用物理学会春季学術講演会, 2020 年 3 月 12 日-15 日, 上智大学, 東京.

11. Huang, H. H.; Chau, Y. –T. R.; Yonezawa, T.; Nguyen, M. T.; Zhu, S.; Deng, D.; Nagashima, T.; Hatanaka, K., “THz Wave Emission From ZnTe Nano-Colloidal Aqueous Dispersion Irradiated by Femtosecond Laser”, ***Chemistry Letters*** **2020**, doi:10.1246/cl.200055, *in print*.

Evaluation of lattice strain effects within epitaxially grown multiferroic films

In-Tae Bae
State University of New York at Binghamton, USA

1 Introduction

$BiFeO_3$ (BFO) is known as the only muliferroic material that possess ferroelctricity and antiferromagnetism well above room temperature. It has shown enhanced ferroelectricity characteristics when grown as thin films. This is attributed to the lattice strain caused by the differences in crystal structures as well as lattice parameters between BFO film and the underlying oxide substrates. Since the structural modification caused by the lattice strain plays a key role in the enhanced ferroelectricity (and possibly magnetism) properties, extensive research efforts have been dedicated to unravel its details. Nonetheless, the structural modification occurring in BFO is still hotly debated owing to (1) highly complex nature in BFO crystal structure, which is associated with space group R3c, and (2) the wide range variations in the lattice strains caused by a variety of oxide substrates.

2 Aims of Research

In this proposed work, we attempt to come up with a novel methodology that can unambiguously answer: (1) the structural modification (and subsequent crystalline symmetry change) occurring within epitaxially grown BFO films, and (2) the amount biaxial lattice strain stored in BFO films by using the transmission electron microscopy (TEM), x-ray reciprocal space mapping (XRSM), and structure factor calculation.

3 Results

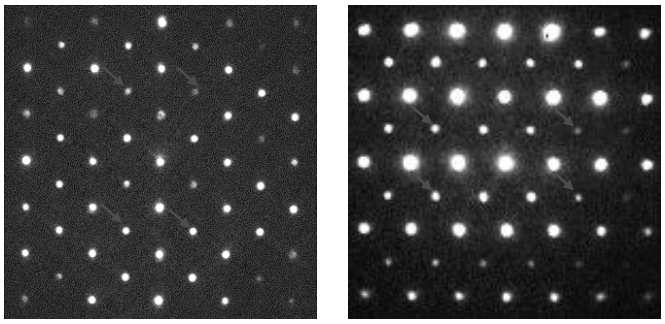


Figure 1. Transmission electron diffraction patterns for (a) BFO grown on LSMO/STO and (b) BFO grown on YAO. Note that rhombohedral signature reflections are denoted with red arrows.

Two different single crystalline oxide substrates, i.e., $La_{0.6}Sr_{0.4}MnO_3$(LSMO)/$SrTiO_3$(STO) and $YAlO_3$ (YAO) are used to grow BFO films by ultra high vacuum rf sputtering technique for the investigation. The results are as follows: (1) Cross-sectional transmission electron diffraction patterns (see Fig. 1) in tandem with structure factor calculation (not shown) demonstrates the existence of

rhombohedral signature reflections, indicating the BFO films possess rhombohedral crystal structure with R3c space group. (2) While a cross-sectional high angle annular dark-field (HAADF)-scanning TEM (STEM) image shows atomistically coherent BFO/LSMO interface with no sign of dislocation (see Figure 2), domain boundaries and dislocations are readily found in BFO film grown on YAO substrate (see Figure 3).

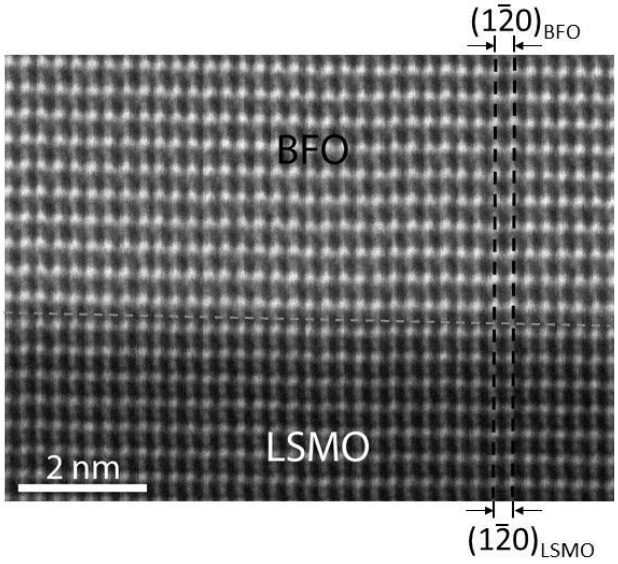


Figure 2. Cross-sectional high angle annular dark-field STEM image at BFO/LSMO interface

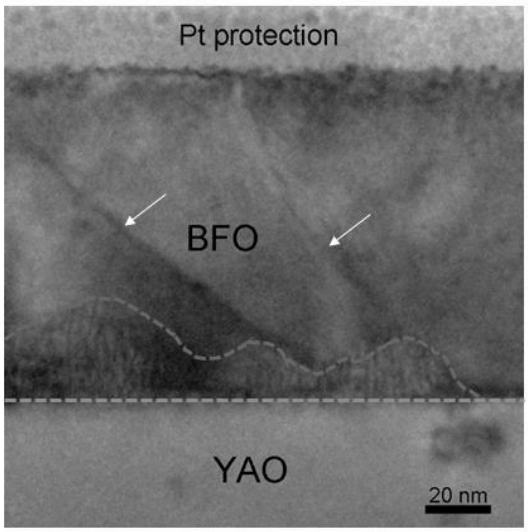


Figure 3. Cross-sectional bright-field TEM image showing BFO film grown on YAO. Note that domain boundaries are denoted by white arrows; dislocations are denoted by blue broken lines

(3) Nanobeam electron diffraction and atomic resolution TEM technique (not shown) reveal that: while the lattice strain is stored as elastic energy in BFO film grown on LSMO/STO, that in BFO film grown on YAO is not stored in BFO film but relaxed. (4) XRSM technique reveals that ~1.0 % of compressive biaxial strain applied through LSMO/STO substrate exerts ~2.4 % of tensile strain along out-of-plane orientation (see Figure 4). (4) The epitaxial relationship between BFO and YAO substrate is found by nanobeam electron diffraction technique as follows:

$$[42\bar{1}]_{BFO} \,//\, [010]_{YAO} \;;\; (\bar{1}20)_{BFO} \,//\, (200)_{YAO}$$

$$[211]_{BFO} \,//\, [001]_{YAO} \;;\; (\bar{1}20)_{BFO} \,//\, (200)_{YAO}$$

As a result, the lattice mismatch between BFO film and YAO substrate was calculated ~6.8%.

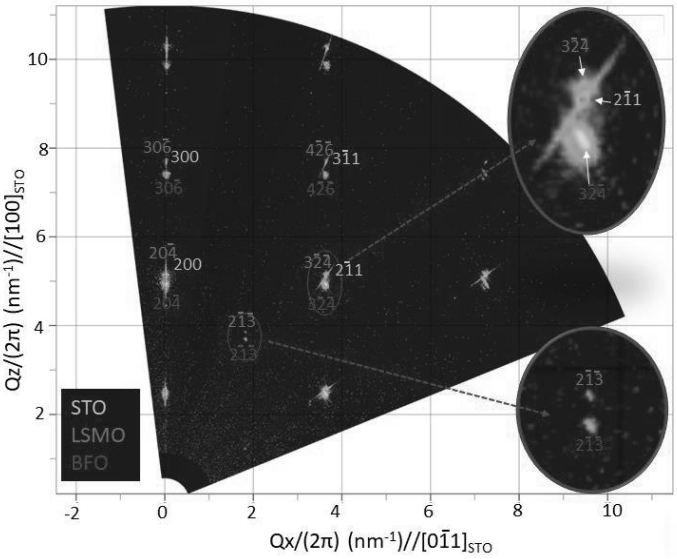


Figure 4. XRSM data of the BFO film grown on LSMO/STO substrate, showing the Bragg's reflections of BFO and LSMO line up vertically i.e., along out-of-plane orientation. This indicates lattice strain in BFO film caused by the lattice mismatch with LSMO is stored as elastic energy.

4 Conclusion / Summary

The crystal structures and lattice strain status are investigated for the BFO films grown on LSMO/STO and YAO substrates using ultra high vacuum r.f. magnetron sputtering. For the BFO film grown on LSMO/STO, the TEM and nanobeam electron diffraction results indicate that its crystal structure as rhombohedral with space group of R3c. The epitaxial relationship identified by the nanobeam electron diffraction and precise lattice spacing measurement achieved by XRSM reveal that BFO film is under ~1.0% of biaxial compressive strain. HAADF-STEM technique confirms the applied compressive lattice strain in BFO by directly showing the atomistically coherent BFO/LSMO interface. On the other hand, while the crystal structure of BFO grown on YAO substrate turns out rhombohedral, no lattice strain is stored in BFO film. Bright-field TEM images clearly show the existence of lattice imperfections such as domain boundaries and dislocations, indicating that ~6.8% of the estimated lattice mismatch between BFO and YAO substrate is too large to be stored as lattice strain in BFO film. This work clearly demonstrates the importance of (1) atomistically coherent BFO/substrate interface with no lattice imperfection for lattice mismatch is critical for the lattice mismatch with substrate to induce lattice strain within epitaxially grown BFO film.

Improving the Resilience of Buildings and Infrastructures in Seismic Prone Countries; A Case of Indonesia

Iswandi Imran
Institut Teknologi Bandung

1 Introduction

Indonesia is located in the ring of fire, and is one of the high seismicity countries in the world. The seismic in Indonesia are tectonic plates, active faults and shallow background. Based on this condition, it is indeed a to consider seismic resistance for structure analysis and design of engineered structures/buildings/infrastructures Indonesia. However, every time earthquake occurred, many buildings/bridges in the affected zone experienced significant damages or even collapse and thus causing many casualties, interruption in public services and the spending of billions rupiah funds for rehabilitation and reconstruction. Because of those, it is then imperative to improve the resilience of infrastructures in Indonesia, especially those in the area with high seismicity.

2 Aims of Research

This project aims to formulate the strategies to improve the resilience of infrastructures in Indonesia. The information on the correlation between building/infrastructure damages due to recent earthquakes in Indonesia (i.e. Lombok and Palu earthquakes) and the consistency in applying relevant building codes in the design of those buildings/infrastructures will be used as the first step in formulating the strategies. This information contains basically insight and lesson learned from the performances of buildings, bridges and other infrastructures in the seismic affected zone.

3 Results

Lombok and Palu earthquakes occurred consecutively in August and September 2018. These are the damaging earthquakes, causing many casualties, buildings collapse and significant damages to public infrastructures such as bridges. The damages of buildings due to Lombok earthquake are mainly caused by the inconsistency in the design and construction phases of the buildings. While in the case of Palu earthquake, the main cause of the buildings and bridges collapse in Palu is the significant increase in the actual earthquake demand compared with that specified in the seismic loading code of 2002 or the older version (which were used for the design of most buildings and bridges in Palu). This increase has basically been estimated before the 2018 earthquake as manifested in the seismic loading code of 2012. However, since the increase is so significant (at least 4 times of the 2002 PGA value) then many buildings/bridges designed and built after the enforcement of the updated 2012 seismic loading code were still designed based on the 2002 loading code. As a result, some of the buildings and the bridges in Palu do not have adequate strength to survive the 2018 Palu earthquake.

In addition, in the old regulations (SNI 1726-2002 or older) the structural system with limited ductility can still be adopted for buildings in Palu as in that code seismicity in Palu is considered as moderate. In the new

regulation (SNI 1726-2012), this structural system with limited ductility cannot be used anymore as Palu city is now considered as a zone with high seismicity. In this zone, structural system used cannot be less than fully ductile system, e.g. special moment resisting frame. Unfortunately, since many buildings in Palu city were mostly designed using the old codes (SNI 1726-2002 or older), then as a result, those buildings do not have adequate ductility or deformation capacity to resist the big earthquake.

Figure 1 shows the example of bridge collapse due to 2018 Palu earthquake. The bridge was named yellow bridge (or Palu IV bridge) and was the landmark of Palu city (Figure 1). The failure of the bridge was caused by the failure of the anchor bolts at the bridge supports. The bolts were designed to resist the ground acceleration of 0.2g. During the 2018 earthquake, the ground acceleration recorded reached more than 0.3g. In addition, the estimated PGA value based on the seismic hazard map of 2012 is 0.9 g.



Figure 1: Palu IV Bridge: a). Under Construction, b). Collapse due to Palu Earthquake

Similar phenomena were also observed to some R/C buildings in Palu city. Figure 2 shows the collapse of one hospital building in the area. Judging from the seismic detailing provided (Figure 3), the building might be designed using SNI 1726-2002 or older. This old version of SNI still allows the use of intermediate moment resisting frame (with limited ductility) in Palu city. So, in this case the hospital building basically did not have adequate strength and ductility to resist the 2018 Palu earthquake that has higher seismic demand than that specified in seismic hazard map of SNI 1726-2002.



Figure 2: Hospital Building: a). Before Earthquake, b). Partially Collapse due to Palu Earthquake

Other types of damages observed in Palu due to the 2018 earthquake are similar to seismic damages commonly observed in other cities in Indonesia which are caused mainly by inadequate aspects of design and construction. In the design aspect, there are many seismic detailing requirements for structural elements that have not been fulfilled in the building construction. In addition, inadequate material quality and improper construction are also responsible for the resulting performance of the buildings during an earthquake.



Figure 3: Typical Detailing Observed in the Hospital Building in Palu

4 Conclusion / Summary

The design and construction of building structures resilient to potential natural disaster should be carried out consistently and properly. To minimize damages on buildings and infrastructures (especially the critical infrastructures) during earthquakes, the relevant design and construction codes such as seismic loading code, building design codes, construction code etc. shall be consistently implemented in the design process and the construction activities. In addition, as there were also some lessons learned obtained from each seismic event, it is important then to follow them up in research activities and ultimately in updating the relevant codes and seismic hazard maps needed for design and construction. This is one of the important steps to improve seismic resilience of buildings and infrastructures in Indonesia.

Ultrafast phonon dynamics in inorganic solids

Jianbo HU
Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics
Southwest University of Science and Technology

1 Introduction

Coherent phonons can be generated by irradiation of an ultrashort optical pulse, which duration is shorter than vibrational period of the phonons, and observed using time-resolved reflection or transmission measurements. The dynamics of phonons can be detected in real time by using coherent phonon spectroscopy. Furthermore, its dynamics can be coherently controlled using a pair of femtosecond optical pulses.

2 Aims of Research

The aim of this project is to measure frequencies and their lifetimes of the Raman-active optical phonons in inorganic materials, such as polar semiconductors, wide bandgap materials, and metal oxides, within picosecond time range and control the phonon amplitude using a pulse train. Especially, we will study dopant effects on lifetimes of quantum coherence in a bulk semiconductor. For wide bandgap materials, we will study pulse-width and detuning effects on amplitudes of coherent optical phonons in order to check the impulsive stimulated Raman scattering process in the coherent-phonon generation mechanism. In this year, we studied the transient reflectivity in 4H-SiC, which is wide bandgap materials and expected to be used as a power semiconductor device, in order to elucidate its phonon dynamics.

3 Results

The transient reflectivity in 4H-SiC was measured using a pump and probe protocol and femtosecond infrared pulses with a pulse width of ~ 40 fs. It shows a coherent oscillation with 6 THz frequency, which is assigned to zone folded transverse acoustic (FTA) phonons as shown in Figure 1. The estimated lifetime from a decay of the intensity was 56 ps, which is approximately 10 times larger than that of the longitudinal optical phonons. The strong peak at delay of 6.75 ps is due to the pump pulse reflected at the rear surface of the sample. We also performed the coherent control experiments with a pair of phase-locked pump pulses. The amplitude of the FTA phonons was enhanced or suppressed by irradiation of the second pump pulse with appropriate delays.

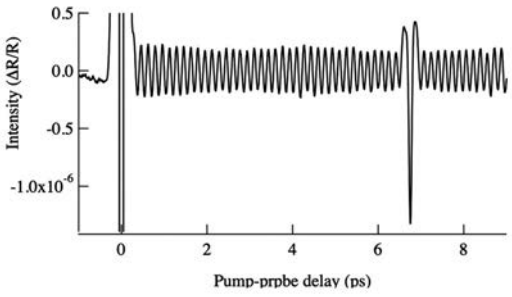


Fig.1 Transient reflectivity from 4H-SiC

4 Conclusion / Summary

The coherent FTA phonons in 4H-SiC, which is the wide bandgap material, were measured and optically controlled by using femtosecond infrared pulses. The lifetime of the FTA phonons was estimated to be 56 ps, which is approximately 10 times larger than that of the longitudinal optical phonons.

Molecule Oxygen Induced Ferromagnetism and Half-metallicity in α-$BaNaO_4$: A First Principles Study

Jiangang Guo

Institute of Physics, Chinese Academy of Science, China

1 Introduction

Molecule oxygen has long been known to carry a local moment because of the existence of unpaired electron in its π^* orbitals. When condensing into solid at low temperatures, ~24K, it exhibits a long-range antiferromagnetic (AFM) ordering. Alkali metal superoxides (O_2^-), peroxides (O_2^{2-}) and dioxygenyl (O_2^+) salts all contain molecule oxygen but with different electrons in their π^* orbitals, leading to a variety of magnetic properties. Typical examples are AFM AO_2(*A*=Na, K, Rb, Cs), spin-glass Rb_4O_6/Cs_4O_6, ferrimagnetic (FiM) O_2PtF_6 and paramagnetic O_2SbF_6. The long-range ferromagnetic (FM) ordering, however, is quite elusive in these O_2 dimer containing compounds though many attempts have been made over last decades.

2 Aims of Research

It is argued to emerge anionogenic ferromagnetism and half-metallicity in the interface of KO_2/BaO_2 through double exchange interactions of O_2^{2-} and O_2^- from the first principles calculations. A question arises, is a long-range FM ordering possible in a bulky molecule oxygen containing compound as in a 3*d* metal counterpart? If so, can a half metal be evolved from the FM? This is of importance in further understanding the interaction behavior among these local moments carried by O_2 dimers.

3 Results

To begin with, we first show the importance of O_2 dimer orientation in inducing the long-range ordering by taking Rb_4O_6 and RbO_2 as an example, see Figure 1(a) and 1(b). The O_2 dimers in Rb_4O_6 align in three principle axes. Due to the geometric frustration, it does not show long-range magnetic orderings.10 In contrast, the ground state of RbO_2 is experimentally confirmed to be AFM, for all the O_2 dimers align parallel. The O_2 dimers couple ferromagnetically in the (001) planes in RbO_2 while interact antiferromagnetically between adjacent planes with a relative shift of (0.5a, 0.5a, 0), where a is the lattice parameter. Both magnetic exchange interactions are theoretically found to be indirect, i.e. via the cations through superexchnage. So do for AFM KO_2 and CsO_2. These facts suggest that the O_2 dimer layers in such a stacking way favor the AFM interlayer exchange interactions for local moments. Recent studies showed that the relative orientation of layers will give rise to tremendous changes in electronic properties and hence result in emergent phenomena. We try to apply this idea to the O_2 dimer containing compounds to explore how their magnetic properties will change. Specifically, rearrange the relative orientation of

neighboring O_2 dimer layers while keep the intralayer unchanged. Figure 1(c) shows a possible simple solution, where the O_2 dimers stack along the [001] direction in a head-to-head way. In this way, the O_2 dimers in neighboring planes are expected to have direct exchange interactions and bring about a very different magnetic property.

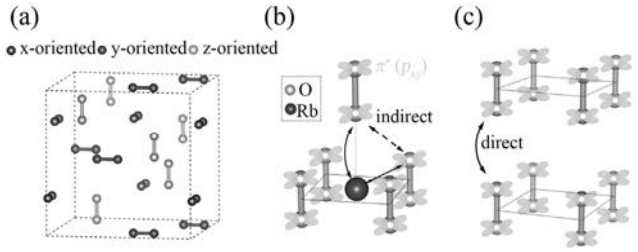


Figure 1. (a) Sketch of arrangement of O_2 dimers in Rb_4O_6. For simplification, all the cations are deleted. (b) Orbital based schematic diagram of indirect interaction for RbO_2 and (c) hypothetically direct interaction of O_2 dimers. The magnetic interactions come from the unfilled π^* orbitals

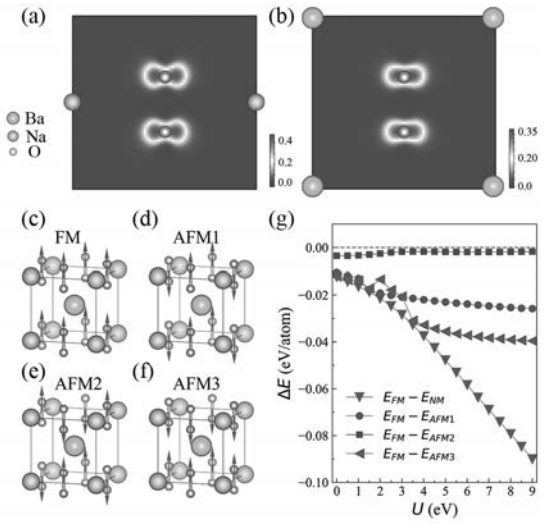


Figure 2. Magnetic density (electron/Å^3) of α-$BaNaO_4$ (a) (100) plane and (b) (200) plane. The magnetic density ρ_{mag} is defined as $\rho_{mag}=\rho_{up}-\rho_{down}$, where ρ_{up} is the charge density of spin up electrons, ρ_{down} the charge density of spin down electrons. (c)-(f) Four possible collinear magnetic configurations. (g) Energy differences between the FM and AFM1, AFM2, AFM3, NM configuration as a function of *U*, respectively.

The magnetic density, the difference between spin-up and spin-down electrons, indicates that magnetic moments of α-$BaNaO_4$ originate from the O_2 dimers, see Figure 2(a-b). Then the energies for non-magnetic (NM), FM, and other possible three AFM configurations, see Figure 2(c-f), are calculated against a series of *U* values. Figure 2(g) indicates that the FM configuration is the most favored state over all others including the NM state from U=0 to U=9 eV. These results answer the question 1) and 2). Hence, α-$BaNaO_4$ is a ferromagnet in its ground state. To answer the question 3), we resort to Monte Carlo simulations based on the classical Heisenberg model. The Hamiltonian is written

as $H = -\sum_{ij} J_1 M_i M_j - \sum_{kl} J_2 M_k M_l - A \sum_i (s^a)^2$, where J_1 and J_2 are the first and second nearest-neighbor exchange coupling constants, and *A* is the anisotropy energy parameter. J_1 and J_1 are extracted from Figure 2(g) by using different energies of magnetic ordering. *A* is extracted from the calculations on varying spin orientations (see details at the SI). The obtained J_1, J_2, and *A* are 36.9 meV, 15.9 meV, and 0.243 meV, respectively. Positive J_1 and J_2 indicate the coupling is FM.

The ferromagnetic ordering of α-$BaNaO_4$ could be explained by the coexistence of double exchange and direct exchange interactions. Its chemical formula can be written as $Ba^{2+}Na^{+}O_2^{2-}O_2^{-}$, i.e. mixed-valent O_2^{2-} and O_2^{-} anions exist. Similar to $La_{1-x}A_xMnO_3$ (A=Ca, Sr, Ba), where the electron hopping from Mn^{3+} to Mn^{4+} through double exchange, the itinerant electrons in the π* orbitals could hop from O_2^{2-} to O_2^{-} in the (001) plane mediated by Na^{+} ions, guaranteeing the spins parallel. Along the [001] direction, a positive J_2 could be explained as FM interaction through direct exchange interactions among the head-to-head O_2 dimers. All neighboring O_2-dimer layers are coupled ferromagnetically as expected.

α-$BaNaO_4$ is different from the known O_2 dimer-containing compounds in both structure and magnetic properties. Firstly, the orientation of O_2 dimers is a key factor. If they do not align in one direction, it is hard to form long-range magnetic ordering. That is the cases for Rb_4O_6 and Cs_4O_6, where the O_2 dimers do not align in an identical orientation, leading to frustrated magnetism. Secondly, the coupling type between O_2 dimers is important. Although the dimers align along one direction in AO_2 (*A*=K, Rb, Cs), they show AFM orderings because of inter-AFM coupling between adjacent planes. In α-$BaNaO_4$, the adjacent planes couple ferromagnetically through direct interactions. The coupling switch are attributed to the difference stacking ways of O_2 dimer layers: a shift (0.5a, 0.5a, 0) between adjacent planes for former compounds and a head to head along the *c* direction for the latter. So, the direct-exchange interaction between adjacent O_2 dimers along the *c*-axis plays a vital role in the formation of ferromagnetic ordering. To check this, we shift the middle layer in AFM RbO_2 with a vector (0.5a, 0.5a, 0) within the unit cell, and the resultant arrangement of O_2 dimers between the adjacent layers is head-to-head, see Figure S5 in the SI. In this geometry, the calculated ground state changes into FM when *U*=6.5 eV.

4 Conclusion / Summary

In summary, by first principles calculations, we show that α-$BaNaO_4$ is a half-metal. It is energetically favorable, lattice-dynamically, mechanically and thermally-dynamically stable. It possesses robust FM ordering with a T_c of 120 K. The partially occupied π* orbitals in the metallic channel and fully occupied π* orbitals in the semiconducting channel is the origin of half-metallicity. Unlike previously reported AO_2 (*A*=K, Rb, Cs) with AFM orderings between (001) layers through indirect exchange interactions, the O_2 dimer layers in α-$BaNaO_4$ coupled ferromagnetially through direct interactions with head-to-head alignment along the [001] direction. Our work provides new insights in exploring the FM and half-metallicity in O_2-dimer-containing compounds.

Reference: Molecule Oxygen Induced Ferromagnetism and Half-metallicity in α-$BaNaO_4$: A First Principles Study, J. Am. Chem. Soc. 142, 5234-5240 (2020) by J. Deng, **J. G. Guo*** and **X. L. Chen***

Detailed assessment procedure for residual capacity of reinforced concrete buildings

Ken Elwood
University of Auckland

1 Introduction

The principles of ductile detailing and capacity design have long been incorporated into the seismic provisions of many reinforced concrete design codes. This strategy of developing controlled plastic hinging is effective in preventing structural collapse, but does not guarantee the post-earthquake usability or reparability of reinforced concrete buildings. Severe plastic hinging damage, evidenced by crushing of the confined core or buckling of reinforcement, will typically necessitate full reinstatement of the concrete component or post-earthquake demolition, but such damage is rare for modern construction except under very strong ground motions. A ‘moderate’ level of plastic hinging damage, characterised by flexural cracking, yielded longitudinal reinforcement, and possible spalled cover concrete, has been more commonly observed in buildings designed to modern codes following recent earthquakes in New Zealand. Improved understanding of the effects of such damage is required in order to make informed decisions in post-earthquake situations.

In post-earthquake situations, repair of moderate plastic hinging damage can be undertaken by filling the crack system with epoxy resin and reconstituting spalled cover concrete. This study uses available experimental test data, including three large-scale ductile beams tested by the authors, to investigate the effects of epoxy repair on the structural behaviour of plastic hinges, with a focus on beam elements. Factors that have been neglected in past studies, including the effects of residual deformations at the time of repair, are given special attention. It is found that epoxy-repaired plastic hinges can exhibit different behaviour from identical undamaged components in terms of stiffness, strength, deformation capacity, and axial elongation. Potential explanations for the observed differences in behaviour are given, and recommendations are made for how these differences can be quantified in order to relate the expected response of an epoxy-repaired plastic hinge to the response that would be calculated for an identical undamaged component.

2 Aims of Research

This study draws on experimental data to make quantifiable recommendations on how to calculate the post-repair response of epoxy-repaired plastic hinges in beam-column elements. Tests conducted by the authors are used to gain insight into the aspects of epoxy repair that have been neglected in past studies, while a dataset that also incorporates previous experiments available in the literature is used to draw

further conclusions. The term ‘epoxy repair’ here refers to epoxy injection of cracks, which may or may not be accompanied by patching of spalled cover concrete using repair mortar. Damage due to degradation of the bond between reinforcement and concrete is implicitly accounted for in this study. However, the experimental dataset generally only covers well-anchored longitudinal reinforcement, such that the findings are not applicable to beam-column joints with depths not meeting modern ductile design criteria. The findings of this study may also be applicable to repairs that use vacuum impregnation to fill cracks with epoxy, although limited data on this method of repair is available. This study is focused on repair of moderate flexural damage, as previously defined. The results are not applicable to repair of damage not consistent with flexural plastic hinging, or repair of severe flexural damage involving crushing of core concrete and buckling or fracture of longitudinal reinforcement.

3 Results

Selected results from the full study are provided below, for further details refer to Marder et al (2020).

The presence of residual axial elongation at the time of repair can cause an increase in the maximum cumulative elongation (i.e. the sum of the pre-repair residual elongation and the post-repair elongation) of a repaired plastic hinge, relative to the maximum elongation that would be likely to occur if no repair was conducted. The experiments identified in the literature did not typically report the residual deformations prior to repair, but this increase in cumulative elongation was evident in the repaired beam specimens tested by the authors.

Fig. 1 shows how the post-repair elongation versus drift response of specimen LD-2-R [Fig. 1(b)] was similar to that of an undamaged specimen subjected to an identical cyclic loading protocol (CYC-NOEQ, shown in [Fig. 1(c)]). The post-repair elongation of specimen LD-2-R was cumulative to the residual elongation of approximately 12.5mm that was measured following the initial earthquake loading. The equivalent unrepaired specimen LD-2 [Fig. 1(a)] exhibited the same residual elongation of 12.5mm following the initial earthquake loading, but considerably less elongation during cyclic loading (5mm versus 20mm), as shear sliding deformations became dominant and prevented further elongation from developing).

In order to quantify the cumulative elongation in a repaired plastic hinge, it is recommended that the post-repair elongation be considered as equivalent to what would develop in an identical undamaged component. Eq. (1) was introduced in NZS 3101:2006 Amendment 3 (Standards New Zealand, 2006) as a conservative method of calculating the maximum expected elongation for a given rotation demand in a reversing plastic hinge not subjected to axial load. Fig. 1 shows that this equation conservatively over-predicts the elongation for the unrepaired specimens, but under-predicts the post-repair elongation of specimen LD-2-R. The maximum expected cumulative elongation in a repaired plastic hinge for a given

(post-repair) rotation demand can be conservatively estimated by simply adding the measured residual elongation at the time of repair to the NZS 3101:2006 elongation equation, as shown in Eq. (2).

$$e = 2.6\frac{\theta_m}{2}(d - d') \leq 0.036h_b \quad (1)$$

$$e_{repair} - e_{resid} + 2.6\frac{\theta_m}{2}(d - d') \leq e_{resid} + 0.036h_b \quad (2)$$

where e is the maximum elongation of the plastic hinge per the NZS 3101:2006 equation, θ_m is the maximum rotation demand on the plastic hinge, d and d' are the depth from the extreme compression fiber to the tension steel and compression steel, respectively, h_b is the member depth, e_{resid} is the measured residual elongation at the time of repair, and e_{repair} is the maximum cumulative elongation of the repaired plastic hinge.

An upper bound of predicted axial elongation of approximately 3.6% of the beam depth (~25mm in these beam specimens) is included in the NZS 3101:2006 equation, to account for deformation mechanisms such as shear sliding or longitudinal reinforcement buckling precluding further elongation from developing. While this limit was conservative for all unrepaired specimens tested by the authors, the residual elongation at the time of repair rendered it non-conservative for specimen LD-2-R [Fig. 3(b)], which developed an elongation of approximately 5% of the beam depth prior to failure. Again, addition of the measured residual elongation at the time of repair to the 3.6% of beam depth limit can be used as a simple method of modifying this equation to be applicable to repaired beams.

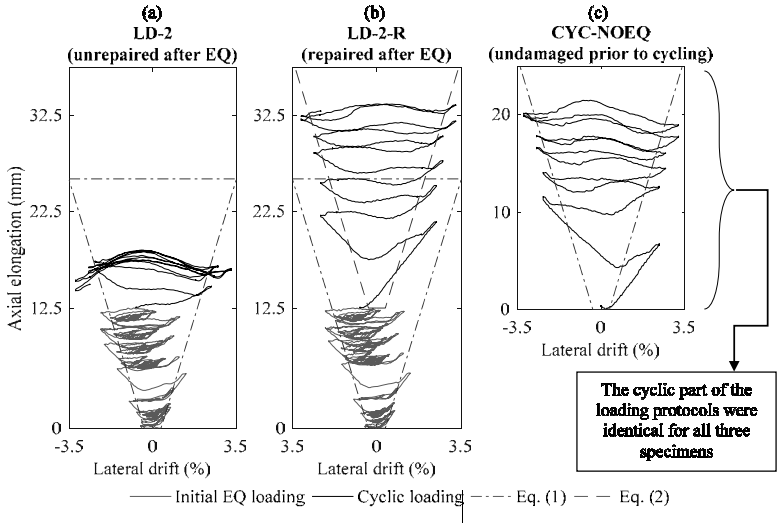


Fig. 1. Axial elongation versus drift relationships for specimens LD-2, LD-2-R, and CYC-NOEQ (cycles up to 3.3% drift)

A dataset of eleven of the tests were collected to assess the ratio of secant stiffness to yield for post-repair and equivalent undamaged cases. Ten of the specimens had stiffness ratios ranging from approximately 0.8-1.1, with the Lehman-415MR specimen being an outlier with a stiffness ratio of approximately 0.5. The Lehman-415MR specimen was a circular bridge column with axial compression while all other specimens involved plastic hinging in a rectangular beam without axial load (except the cyclic compression induced in the one axially-restrained specimen LD-2-LER-R). Lehman et al. (2001) attributed the reduced stiffness to degradation of the concrete stiffness and strength, and degradation of the bond capacity between the concrete and reinforcing steel. Another possible hypothesis for the lower stiffness is that the axial load may have caused closure of cracks at which the longitudinal reinforcement had previously yielded, limiting the ability of the epoxy resin to penetrate these cracks. It is recommended that additional experimental work be conducted on epoxy repair of ductile reinforced concrete columns subjected to axial compression to further investigate these hypotheses.

In Fig. 2, the ratios of repaired to undamaged secant stiffness to yield are compared against the approximate maximum applied displacement ductility prior to repair. It can be seen that the level of displacement ductility that the specimens were subjected to prior to repair is not correlated with the ratio of repaired to undamaged stiffness. This lack of correlation indicates that the demands incurred prior to repair do not have to be considered when estimating the post-repair stiffness, a convenient outcome given the uncertainty in estimating the pre-repair demands. It is here recommended that epoxy repair of plastic hinges in beams can be conservatively assumed to restore a secant stiffness to yield that is 80% of what would be calculated for an equivalent undamaged beam. This is consistent with the recommendations made by FEMA 306 for epoxy injection of moderately damaged reinforced concrete walls or coupling beams (Applied Technology Council, 1998). A bounding analysis, with an upper bound stiffness approximately equal to that of the undamaged beam, may be appropriate in some circumstances.

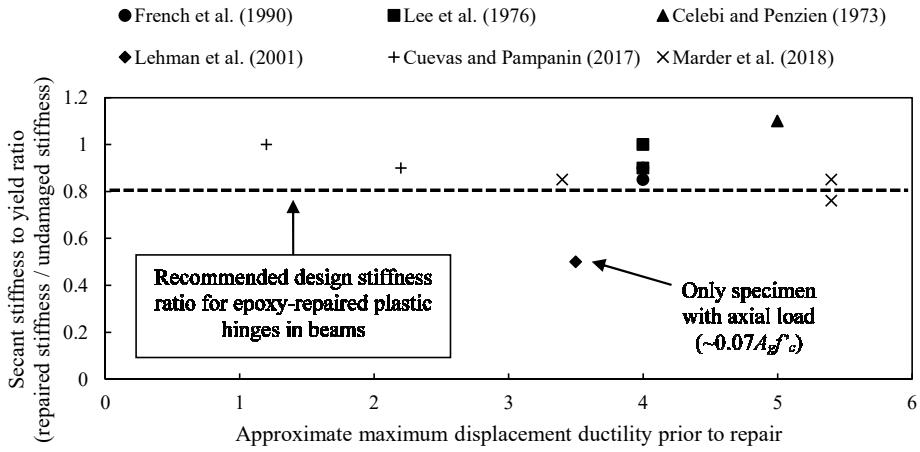


Fig 2: Ratio of repaired to undamaged stiffness versus the displacement ductility prior to repair for eleven test specimens

4 Conclusion / Summary

Results from three repaired beam tests conducted by the authors are discussed. The beams were repaired by epoxy injection and reconstitution of spalled cover concrete following an initial damaging earthquake displacement history loading. As compared with nominally identical (unrepaired) test specimens, the repaired specimens were found to exhibit:

i. increased strengths (<10% higher),
ii. reduced secant stiffness to yield values (15 to 25% lower),
iii. increased axial elongation,
iv. longer lengths along which inelastic damage was spread, and
v. comparable energy dissipation and deformation capacities.

Data from these tests, as well as additional relevant data from the literature, were used to derive recommendations on how to quantify the expected response of an epoxy-repaired plastic hinge. The recommendations are based on the limited data available, and are only applicable to ductile frame members exhibiting damage no more severe than flexural cracking (the maximum injected crack width in the beams tested by the authors was 3.5mm), longitudinal reinforcement yielding, and cover concrete delamination. The recommendations are not valid for members exhibiting severe damage characterised by bar buckling or crushing of core concrete.

The study (Marder et al 2020) yielded the following recommendations:

- Repaired plastic hinges exhibit elongation versus drift responses comparable to what would occur in identical undamaged components and cumulative to any residual elongation at the time of repair. It is recommended that future test programs on epoxy repair report the residual deformations prior to repair in order to further evaluate this conclusion.
- In beams with little or no axial load, a lower-bound post-repair initial secant stiffness to yield can be estimated as 80% of the stiffness for an identical undamaged component. Repaired columns may exhibit less stiffness restoration; further research is recommended.
- The flexural strength of a repaired ductile plastic hinge is typically at least as high as that of an identical undamaged component.
- When considering overstrength of a plastic hinge, it should be recognised that repaired plastic hinges can exhibit flexural strength increases of up to 25% relative to the strength of identical undamaged components. The authors attribute these strength increases to strain ageing and/or higher levels of strain hardening in the longitudinal reinforcement. The measured residual elongation at the time of repair can be used to calculate an approximate increase in reinforcement strength due to additional strain hardening. Further research is required on repaired plastic hinges with strain-aged longitudinal reinforcement; however, a conservative (upper-bound) strain ageing

factor of 1.15fy for assessing the overstrength of repaired hinges with reinforcement that is susceptible to strain ageing is recommended until such data are available. These recommended increases in overstrength are in addition to the standard reinforcing steel overstrength factor specified in NZS 3101 (Standards New Zealand, 2006).

- The post-repair energy dissipation characteristics of repaired plastic hinges are usually comparable to what would occur in identical undamaged components. In cases where severe degradation of the longitudinal reinforcement anchorage occurs, epoxy repair may be unable to fully restore the energy dissipation capacity.
- The post-repair deformation capacity of repaired plastic hinges may or may not be reduced relative to identical undamaged components. If strength increases due to repair force plastic hinge relocation, higher local demands are induced for a given inter-story drift demand. If the plastic hinge does not relocate, reductions in strain capacity of the longitudinal reinforcement, due to strain ageing or residual elongation at the time of repair, has the potential to cause a reduction in deformation capacity in members controlled by tensile fracture of the longitudinal reinforcement. An approach based on moment-curvature analysis and equivalent plastic hinge lengths, e.g. as described in the New Zealand seismic assessment guidelines (New Zealand Guideline, 2017), may be useful for estimating the deformation capacity of repaired plastic hinges in such cases. In the beams tested by the authors, residual elongation at the time of repair was not found to have any effect on deformation capacity. Further research is required.

References:

Applied Technology Council. (1998). Evaluation of earthquake damaged concrete and masonry wall buildings, FEMA 306. Washington, DC: Federal Emergency Management Agency.

Lehman, D. E., Gookin, S. E., Nacamuli, A. M., & Moehle, J. P. (2001). Repair of earthquake-damaged bridge columns. ACI structural journal, 98(2), 233-242

Marder, K., Motter, C., Elwood, K., & Clifton, G. C. (2020). Quantifying the effects of epoxy repair of reinforced concrete plastic hinges. Bulletin of the New Zealand Society for Earthquake Engineering, 53:1 37-51.

New Zealand Guideline. (2017). The Seismic Assessment of Existing Buildings - Technical Guidelines for Engineering Assessments. (www.eq-assess.org.nz) Wellington, New Zealand.

Standards New Zealand. (2006). Concrete Structures Standard, NZS 3101:2006, Incorporating amendment No. 1, 2, and 3. Wellington, NZ.

Behavior of RC columns under biaxial shear and bending moment

Marco Di Ludovico

University of Naples Federico II

1 Introduction

During seismic events, structures are subjected to two simultaneous components of ground motions, which cause three-dimensional structural responses and biaxial lateral solicitations in vertical members. The biaxial loading can cause several damage and loss of capacity in vertical RC members. Such damage could also lead to the structural collapse, especially in existing structures. In a performance-based design framework, the effects of the simultaneous presence of two components of horizontal actions should be taken into account. However, in order to avoid the uncertainties and difficulties in performing bi-directional analysis, current international codes and standards allow to perform two independent unidirectional analysis and then to combine the responses with defined combination factors. It should be noted that taking into account of biaxial effects on structural capacity during the design process will reduce the losses after seismic events and will allow the design of proper strengthening interventions. Very few studies have been carried out on the experimental behavior of RC members subjected to biaxial horizontal actions and models for predicting the capacity of those members are very limited.

This is a continued project from CRP 2018.

2 Aims of Research

The research project aimed at investigating the behavior of reinforced concrete (RC) columns under simultaneous horizontal actions (i.e. biaxial shear and bending) and axial load. This complex load condition is the most realistic simulation of the real solicitation on vertical members of three-dimensional structures under seismic excitations. The main investigation topics are focused on the estimation of the members capacity reduction, both in terms of strength and deformation, due to the biaxial lateral actions with respect to conventional uniaxial load conditions. Both flexural and shear critical members will be considered. The reduction of strength capacity is of particular interest, especially in case of shear critical members. The shear-flexure interaction mechanism (i.e. shear failure after the flexural yielding) in case of biaxial actions is one of the most crucial aspects that need to be investigated, since very limited research has been developed in this field.

3 Results

During the project, the researchers investigated the capacity and behavior of shear critical RC columns subjected to biaxial lateral loading. In the first phase, a thorough literature review has been performed, in order to understand the experimental behavior of RC columns failed under biaxial shear. A state-of-the-art

about the experimental tests currently available in the international literature for RC columns subjected to biaxial shear has been compiled. Up to now, a very limited number of experimental tests have been performed in such loading condition for shear critical columns, with respect to the number of tests performed on slender columns, governed by a ductile behavior. Furthermore, most of the experimental program focused on circular and square columns, with reinforcement details often not representative of RC members typical of existing buildings. The few experimental results shown that the shear capacity interaction domain can be well approximated with a circular interaction domain. The circular shear interaction domain is also suggested by the Japan Society of Civil Engineers Code (JSCE):

$$\left(\frac{V_x}{V_{x0}}\right)^2 + \left(\frac{V_y}{V_{y0}}\right)^2 = 1 \quad (1)$$

Where V_x and V_y are the components of shear acting along x and y directions, respectively, V_{x0} and V_{y0} are the uniaxial shear capacity in x and y directions, respectively.

This also represents the only analytical model on biaxial shear provided in current international codes and standards. Based on the few results, this approach provides a reliable estimation of the capacity of circular and square columns under biaxial shear. However, given the lack of experimental tests on different columns typologies, the limitation of such model can not be estimated.

In the second phase of the project, a literature review about the numerical/analytical models for predicting the performance of columns subjected to biaxial shear has been done. Few authors faced with the definition of numerical/analytical models for the biaxial shear capacity. Furthermore, the models suggested for assessing the biaxial shear capacity are mainly a modification of the mechanical models already developed for the case of uniaxial shear. The main modification relies on mechanical considerations regarding the stress-strain behavior of the compressed concrete under a biaxial shear. This reduced capacity affects the shear resisting mechanism in the arch effect due to the concrete in compression. However, the lack of experimental data does not allow for a generalization of such models for RC columns with different properties from each database of calibration.

4 Conclusion / Summary

The conclusions from the work done in this project are that, from the few experimental results available in literature for columns subjected to biaxial shear, this loading condition slightly affects the shear capacity of RC columns. Few numerical/analytical tools and models have been developed so far, mainly based on mechanical considerations on the reduced concrete performance in the case of biaxial solicitations. However, the lack of a proper validation of these models against experimental results make their reliability and accuracy still not acceptable for assessment purposes. More experimental research is needed to fill these gaps.

MODES, MECHANISMS AND LIKELIHOOD OF SEISMIC SHEAR FAILURE IN REINFORCED CONCRETE COLUMNS

Marc O. Eberhard
University of Washington

1 Introduction

The shear failure of a reinforced concrete (RC) column during an earthquake can lead to the rapid degradation of its lateral-load capacity, its axial-load carrying capacity, and on occasion, the partial or total collapse of a structure. To prevent such shear failures in new structures, seismic design codes in Japan, the United States and elsewhere usually have a large factor of safety against shear failure.

This high level of safety used in the design of new structures is difficult to achieve economically in many existing structures, because many of the design and evaluation equations for shear strength are inadequate. The existing equations are often excessively conservative and apply only to a particular type of column failure. In any case, these methods cannot be used easily to estimate the likelihood of shear failure, because the demand and resistance statistics have not been quantified.

The collaborative project is building on existing work to develop a versatile methodology that can evaluate the likelihood that a column will fail in shear.

2 Aims of Research

The collaborative project is building on existing work to develop a versatile methodology that can evaluate the likelihood that a column will fail in shear.

3 Results

Professor Eberhard and his colleagues developed a multi-mechanism, shear-assessment procedure by combining and modifying a shear-strength model for truss-tension failures with a softened strut-and-tie model for strut-compression failures. The procedure also includes new equations to account for diagonal-tension and truss-compression failures. The procedure was calibrated using the results of 390 cyclic tests of rectangular reinforced concrete columns. For the 175 columns that failed in shear or flexure-shear, the ratio of the measured shear strength to the calculated strength had a mean of 1.01 and a coefficient of variation of 0.15. The procedure correctly identified the critical shear-resistance mechanism for 86% (43/50) of the columns in which the calculated shear-mechanism capacities differed by at least 6%. The procedure also correctly identified the failure mode for all of the 215 columns that failed in flexure.

These results were disseminated in the following publication:

> Hua, J., Eberhard, M.O., Lowes L.N., and Gu, Xianglin (2019). "Modes, Mechanisms and Likelihood of Seismic Shear Failure in Rectangular Reinforced Concrete Columns. Journal of Structural Engineering, ASCE. 145(10), October, DOI: 10.1061/(ASCE)ST.1943-541X.0002365.

This year, the team has focused on the performance of columns subjected to displacements in directions that are not parallel to one of the faces of the column. The work has focused on tests performed at Tongji University, China, in which ten full-scale RC intermediate short columns (Fig. 1) with square cross-sections were subjected to displacement histories oriented 30°or 45°to their column faces. The columns had a variety of height-to-depth ratios (3.1 or 3.7), axial-load ratios (13% or 30%), and volumetric transverse-reinforcement ratios (0.35% or 0.70%).

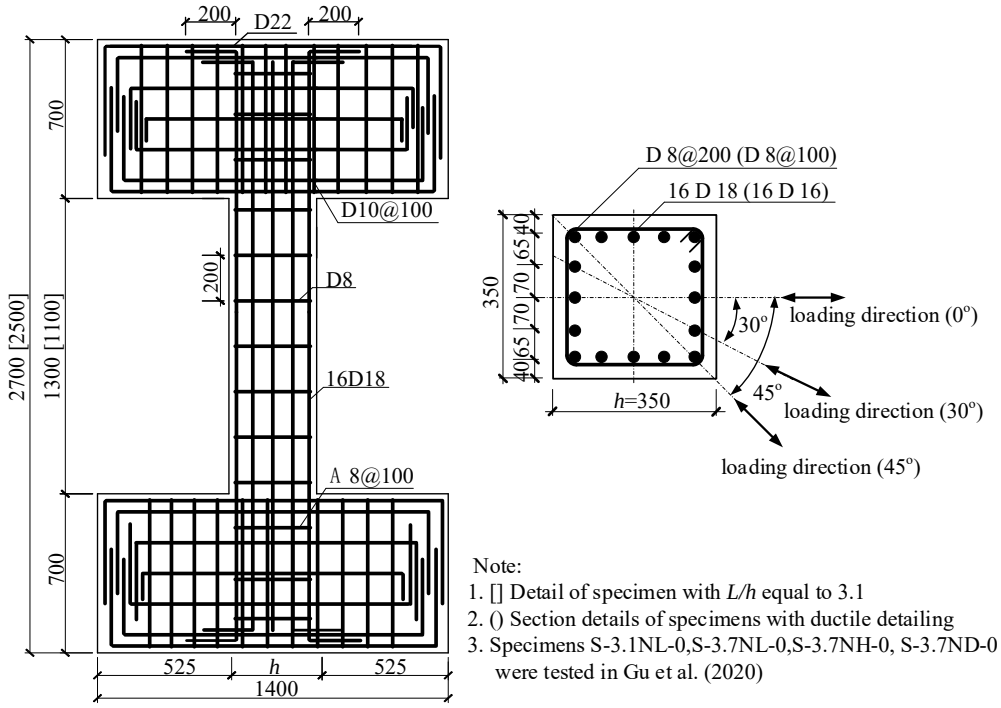


Fig. 1 Specimen elevation and cross-section

The performance of these columns was documented in terms of their cracking patterns, shear strengths, effective stiffnesses, degrading stiffnesses, and inelastic shear behavior. Based on these experimental results, a piecewise linear model was developed to predict the envelope of cyclic shear response, including the shear deformation and corresponding shear force at shear cracking, peak strength, and deformation at loss of axial-load-carrying capacity. Verification of the proposed model with test data from this study and earlier studies indicated that the model was sufficiently accurate to be used for the seismic evaluation and rehabilitation of existing buildings.

A manuscript that describes the tests and modeling methodology will be submitted for review within the next month.

4 Conclusion / Summary

The research team has continued its work on the development of versatile models of the shear-force and shear-displacement of reinforced concrete columns. In October 2019, one paper was published that described a modeling methodology for columns subjected to deformations parallel to one of the column faces. The team will so submit a manuscript on the performance of columns subjected to more general directions of deformation.

繊維補強セメント複合材料の超高性能化および有効活用技術開発

＜高温環境下での非晶質鋼繊維補強高強度コンクリートの力学特性＞

韓国　忠南大学校　建築工学科　　南　正樹

１　はじめに

高強度コンクリートの高温力学特性に関する研究は、主に爆裂に重点を置いた研究が多く行われてあり、ポリプロピレン繊維のような有機繊維や鋼繊維の混入によって爆裂を制御することができることが報告されている。一方、高強度コンクリートは、比較的に結合材の量が多く、組織構造が緻密ので、高温環境での一般的な強度のコンクリートよりも強度低下の割合が大きいことが報告されてあり、これは爆裂に加え高強度コンクリートの問題点として指摘されている。高強度コンクリートに様々な繊維を混入する方法は、爆裂制御だけでなく高温環境下での高強度コンクリートの力学性能を改善することにも効果があることが報告されている。最近、韓国では非晶質鋼繊維を用いたコンクリートの適用が考慮されている。非晶質鋼繊維は生産過程が比較的簡単なので経済的となり環境にやさしいものと認められている。また、引張強度が高く比重が低く腐食に対する抵抗性が高い特徴がある。したがって、様々な研究を通じて具体的なの補強材として適用可能性を把握するために引張特性、圧縮強度、ひび割れ制御性能などが検討されている。

２　研究目的

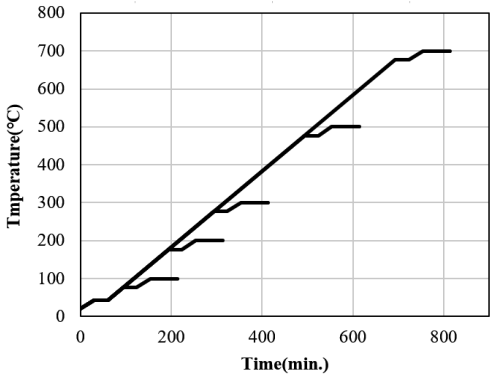
高温環境環境下での高強度コンクリートの力学的性能に関しては、材料と環境条件に応じて様々な研究が行われたが、高温環境下での非晶質鋼繊維補強高強度コンクリートの力学的特性を評価した研究事例は少ない状況である。そこで、この研究では加熱温度に応じた非晶質鋼繊維補強高強度コンクリートの応力-ひずみ関係、圧縮強度、弾性係数などの力学的特性を評価することにより、非晶質鋼繊維の混入が高温環境下での高強度コンクリートの力学的性能に及ぼす影響を実験的に検討した。

３　研究成果

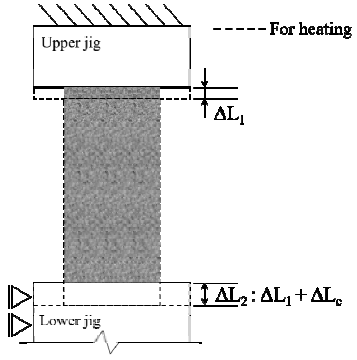
表－1に本研究の実験計画を示す。圧縮強度100MPaと120MPaの高強度コンクリートを使用した。繊維はポリプロピレン繊維と非晶質鋼繊維を使用した。それぞれの繊維は、コンクリート全体積に対する割合（vol%）として混入した。ポリプロピレン繊維の混入率は、コンクリートの圧縮強度に応じて0.15（fc100MPa）と0.25vol%（fc120MPa）に設定した。非晶質鋼繊維の混入率は0.0、0.3、および0.5 vol%の3種類に設定した。目標加熱温度は、100、200、300、500、および700° Cで定め1° C/ min.に加熱した。目標温度まで加熱したコンクリート試験体を恒温恒湿条件で24時間自然冷却した後、応力-ひずみ曲線は圧縮強度、弾性係数と最大変形を評価して熱膨張変形は 700℃まで加熱されている間に発生する試験体の変形量に評価した。

表−１実験計画

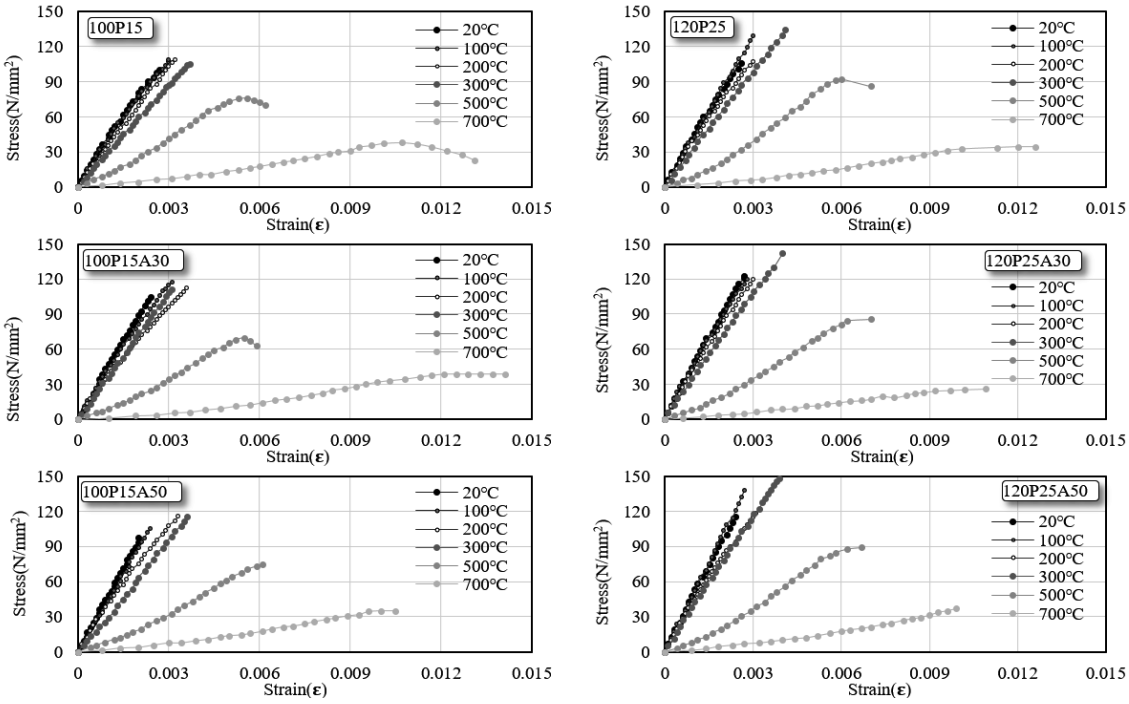
Specimen ID	f_c	Fiber type and dosage (% by volume)		Heating	Measured parameters
	(MPa)	PPF	AMF		
100PP0.15	100	0.15		▪ Heating rate	Compressive strength(MPa)
100PP0.15ASF0.3			0.3	1°C/min.	Elastic Modulus(GPa)
100PP0.15ASF0.3			0.5	▪ Target temp.	Peak strain(ε)
120PP0.25	120	0.25		100, 200, 300,	Thermal expansion strain(ε)
120PP0.25ASF0.3			0.3	500 and 700°C	
120PP0.25ASF0.5			0.5		



図－１加熱温度



図－２熱膨張ひずみ測定の概要



図−３応力−ひずみ曲線

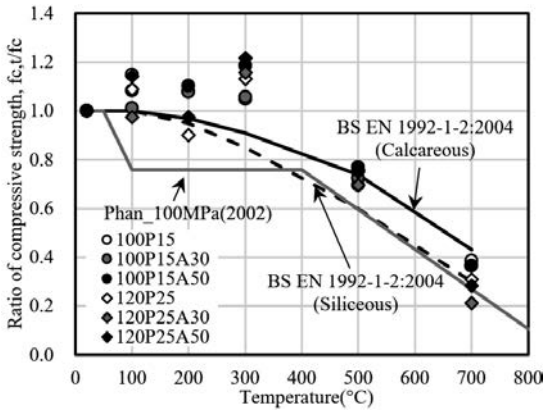
加熱は図−１のように設定した加熱曲線を利用して試験体を固定している上部と下部のジグを加熱することにより、熱を試験体に伝達する方式を適用した。熱を効果的に伝達するためにコンクリート試験体の表面を鋼材カバーで包んし、拘束効果を除去するために鋼材のカバーを 8 個に分割してスプリングで締結した。また、本研究では図−２に示すように、上部に設置された変位計で測定さ

れた変形（ΔL1）と下部に設置された変位計で測定された変形（ΔL2）を利用して、コンクリートの熱膨張変形（ΔLc）を算出した。

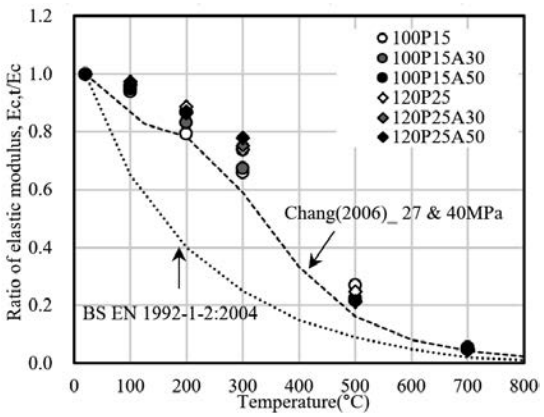
図-３に目標温度で加熱した繊維補強高強度コンクリート試験体の応力-ひずみ曲線を示した。本研究で検討したすべてのレベルでは、300℃の温度を前後にして応力-ひずみ曲線の傾きが変わる特徴が示した。300℃以下の温度で応力-ひずみ曲線の傾きは、加熱されていない試験体の応力-ひずみ曲線の傾きとの大きな違いが見せず、変形は最大応力まで直線に近い形で増加した。500℃以上で応力-ひずみ曲線の傾きは、加熱温度が高くなるにつれて低くなる傾向が見られた。

図-４は加熱温度に応じた繊維補強高強度コンクリートの圧縮強度の比を BS EN 1992-1-2;2004 のモデルと Phan（2002）のモデルと比較して示した。300° C 以下で圧縮強度比は BS EN 1992-1-2;2004 モデルが Phan（2002）のモデルより高いことが分かる。一方、500° C 以上では、一般強度コンクリートの範囲である BS EN 1992-1-2;2004 モデルと同様の値を示した。一般的に、高強度コンクリートは一般強度コンクリートよりも高温による圧縮強度の減少率が大きいことが知られている。したがって、この研究では、ポリプロピレン繊維と非晶質鋼繊維の混入によって高強度コンクリートの圧縮強度低下率を一般強度コンクリートのレベルで制御することができた。

図-５に加熱温度に応じた繊維補強高強度コンクリートの弾性係数比を BS EN1992-1-2;2004 で提示しているモデルを Chang（2006）が提案したモデルと比較して示す。この研究で得られた弾性係数の比は、100 から 300° C の温度範囲で BS EN1992-1-2：2004 のモデルとは大きな違いが見られた。500° C の加熱温度ではその差が減少したが、まだ 2 倍以上の差があり 700° C で同様の値が現れた。この違いは、弾性係数と密接な関係を見つける最大変形の差で説明される。BS EN1992-1-2;2004 では、300° C までの温度上昇に応じて、最大変形が常温よりも約 3 倍に増加することと提示されているが、本研究では同じ温度範囲で最大変形の変化が非常に少なかった。



図－４圧縮強度の比



図－５弾性係数の比

４　ま　と　め

1）300℃以上の高温環境下での非晶質鋼繊維補強高強度コンクリート試験体は、圧縮強度の低下率が小さくなった。非晶質鋼繊維の混入率が増加するほど高温で高強度コンクリートの圧縮強度の改善効果がより大きくなる傾向が認められた。

2）高温を受けた繊維補強高強度コンクリートの弾性係数は、加熱温度が増加するにつれて直線的に減少する傾向を示した。また、非晶質鋼繊維の混入により弾性係数の低下率が改善される効果を得ることができたが、全体的な傾向はコンクリートの圧縮強度や繊維混入条件によって大きな差が現れた。

昇温脱離ガス分析によるｐ型酸化物半導体 SnO 薄膜中の水素評価

カリフォルニア大学サンディエゴ校　野村研二

1　はじめに

低温合成可能で比較的高いキャリア移動度を有する酸化物半導体は次世代フレキシブルエレクトロニクスを実現する電子デバイスの活性層として極めて有望である。今までに、a-In-Ga-Zn-O(a-IGZO)に代表されるｎ型酸化物半導体を用いたｎチャネル酸化物薄膜トランジスタ（TFT）は、10cm^2/Vs を超える高い TFT 移動度と 300℃程度のプロセス温度から、すでに大画面有機 EL ディスプレイや高解像度、低消費電力の液晶ディスプレイの TFT スイッチングバックプレーンと広く実用化されている。一方、ｐ型酸化物半導体をチャネル層として用いるｐチャネル酸化物 TFT の開発は、酸化物固有の電子構造的特長や低欠陥薄膜合成の難しさから、ｎチャネル酸化物 TFT と比べて大幅に遅れており、まだ材料開発レベルでの大きな技術革新が必要とされている。高性能ｐチャネル酸化物 TFT 開発は、次世代ディスプレイ技術のみではなく、生体センサー、IoT デバイス、エネルギーハーベスティングデバイスなどへの酸化物半導体デバイス技術の新しい応用への開拓においても極めて重要である。ｐ型酸化物半導体材料として、一酸化スズ（SnO）は、200-300℃程度の比較的低温で合成できることに加えて、正孔移動度 1-2cm^2/Vs を示すことから、ｐチャネル酸化物 TFT のチャネル層として有望とされている。こうして SnO を活性層として用いたｐチャネル酸化物 TFT は既に多数報告されているものの、高い OFF 電流に加えて、高い駆動電圧や不完全な飽和特性などデバイス特性において大幅な改善が必要とされている。

2　研究目的

ｐ型酸化物半導体 SnO 中の酸素空孔欠陥は正孔捕獲準位を形成することがわかっており、デバイス能を向上させるためには、この酸素空孔の低減が鍵となる。我々は、水素によって、酸素空孔欠陥を不活性化する技術を開発し、その TFT 特性を改善することに成功した。しかしながら、その膜中の水素の役割については、まだ完全にわかっておらず、さらなるデバイス特性を改善するためには、膜中水素の定量評価やその化学結合状態などについて理解することが極めて重要である。そこで本研究の目的は、昇温脱離ガス分析(Thermal desorption spectroscopy(TDS))装置を用いて、SnO 膜中の水素の評価を行うことである。SnO 薄膜（膜厚：10nm）はパルスレーザー堆積法にて室温にて Si 基板上に作製した。作製した薄膜の水素化処理は、5%水素ガス（窒素ベース）およびアンモニア（NH_3）を用いた水素雰囲気での熱処理により実施された。熱処理温度はそれぞれ 260℃および 360℃とし、1 時間行った。

3　研究成果

図 1 に水素化処理を行っ多結晶 SnO 薄膜における昇温脱離ガススペクトルを示す。比較のために、熱処理を行っていない堆積直後の非晶質 SnO_x 膜および真空中にて熱処理を実施した多結晶 SnO 膜に

ついても示す。全ての試料から、主な熱脱離ガスとして H_2（m/ z=2）、H_20（m/z=18）、0_2（m/z=32）および Sn（m/z=120）（m/z は分子質量）が観察された。水素分子の熱脱離スペクトルより、熱処理前の非晶質 Sn0 膜において既に多量の残留水素が存在していることがわかった。また、熱処理後の Sn0 膜の水素脱離量は真空熱処理により若干低減、水素熱処理により増加していることが確認された。標準水素試料を用いた定量分析の結果、水素分子の脱離量は、未処理膜で $2.0\times10^{20}cm^{-3}$、水素処理膜で $4.2\times10^{20}cm^{-3}$ であった。これら膜中水素濃度は水素前方散乱分析法で測定した値とほぼ一致していた。同様に水分子の TDS スペクトルより、多量の水分子の脱離（$>10^{21}cm^{-3}$）が観察され、膜中水素は主に水として熱脱離されることが確認された。今回の実験では、水素処理有無における脱離量に明確な差は見られなかったものの、その脱離温度において有意な違いが見られた。未熱処理膜および真空熱処理膜では、水分子の熱脱離は約 100-150℃程度の低温領域で起こるのに対して、水素化処理した膜では、明らかに高温領域の 200-300℃において水分子が脱離することが観察された。現時点では正確な膜中水素の化学結合状態はわからないものの、この結果は、水素化処理で導入された水素の化学結合状態は、膜中残留水素のものとは異なっていることを示唆している。水素化 Sn0 膜を活性層として用いた p-チャネル TFT において、そのデバイス特性が大幅に改善されていることから、導入された水素は主に Sn-H 結合を形成し、酸素空孔欠陥を水素終端している可能性が考えられた。

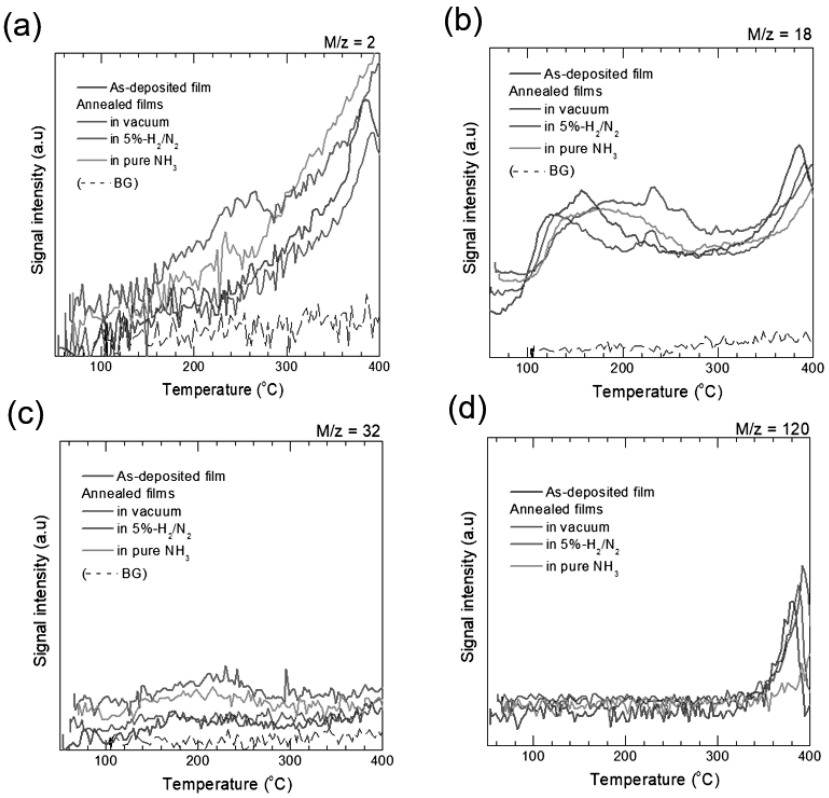


図１　未処理および真空熱処理、水素化熱処理を実施した Ｓｎ０ 薄膜の昇温脱離ガススペクトル。(a)水素（H_2（m/ z=2））,(b)水（H_20（m/z=18））(c)酸素（0_2（m/z=32））および (d)すず（Sn（m/z=120））。m/z は分子質量を示す。

4　ま　と　め

本研究では昇温脱離ガス分析法を用いて、p 型酸化物半導体 Sn0 薄膜中の水素分析を行った。多結晶 Sn0 膜中水素は主に水分子として熱脱離することがわかり、定量評価の結果、少なくとも $>10^{21}cm^{-3}$ 越える大量の膜中水素が存在していることが観察された。また、水素化処理前後において水分子の脱離温度の明確な違いが観察され、水素化処理により導入された水素の化学結合状態は、膜中残留水素と異なっていることが示唆された。導入された水素は Sn-H 結合を形成し、酸素空孔欠陥を水素終端している可能性が考えられたが、今後更なる調査が必要である。

Development of innovative dampers for seismic applications

Tony T.Y. Yang
The University of British Columbia

1 Introduction

Metallic dampers are commonly used in earthquake engineering application to dissipate the sudden surge of earthquake energy. In this research, a simple metallic damper, named Welded Wide Flange Fuse (WWFF), is proposed. WWFF utilizes the commonly available welded wide flange section to dissipate the earthquake energy through shear yielding of the web in the longitudinal direction, while the flanges remain elastic. WWFF offers many advantages: 1) The use of the welded wide flange sections makes the WWFF very easy to be fabricated into any shapes; 2) the use of the welded plate as the web of the WWFF makes the WWFF very stiff and very efficient to dissipate stable earthquake energy; 3) WWFF is designed to be easily replaceable, hence making the structure equipped with WWFF more resilient towards future earthquakes. In this research, detailed the influence of different geometry parameters (such as aspect ratios, slenderness ratios, and size ratios) of the WWFF on the nonlinear behavior (such as force-deformation relationship, buckling and failure mode, energy absorption, over-strength factor) of WWFF are systematically examined. The result shows that the newly proposed WWFF has high stiffness and stable energy dissipation capacity, where WWFF can be used as a cost effective and efficient metallic damper.

2 Aims of Research

The aim of the research is to develop a high performance metallic damper for earthquake engineering applications.

3 Results

Fig. 1 shows a concept of the Welded Wide Flange Fuse (WWFF). The WWFF is designed to dissipate the earthquake energy through inelastic shear deformation of the web panel, while the end plates remain elastic. To understand the seismic behavior of the WWFF, a series of WWFF were experimentally tested. Table 1 shows the summary of the tested specimens. Fig. 2 shows the typical specimen geometry. Fig. 3 shows the setup for the WWFF. The setup is restrained by the pantograph on the right and an out-of-plan restraint on the left. The pantograph is designed to prevent the setup from rotating in plane without restraint in the U2 direction. Hence, WWFF can be tested in pure shear with double curvature bending when the actuator is loading in the U1 direction. The use of the out-of-plane restraint and fin prevents the setup from translating and rotating out of plane. The specimens are connected to the loading beam and the reaction frame using bolts connections through WWFF flanges.

4 Conclusion / Summary

A series of WWFF specimen were conducted experimentally. The experimental results show that the WWFF can dissipate stable energy dissipation. The WWFF hysteretic shape is affected by the slenderness ratio and is independent to the aspect ratio. Preliminary results show that the proposed WWFF can be used as efficient energy dissipation damper for seismic applications.

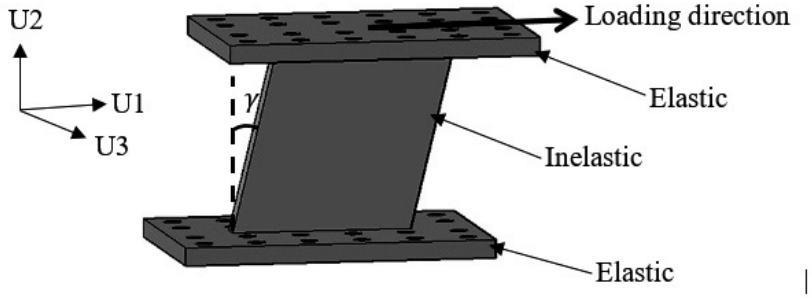
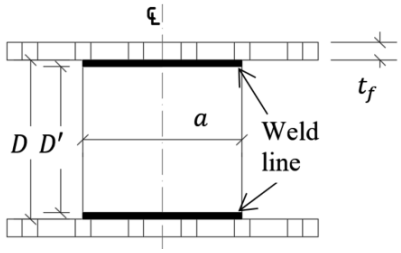


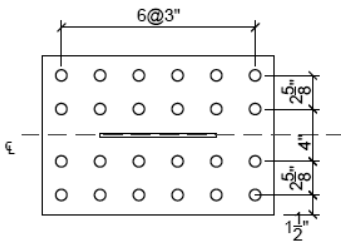
Figure 1: Prototype WWFF

Table 1. Summary of the test specimens

Specimen	Web Thk t_w [mm]	Length a [mm]	Depth D [mm]	Net Depth $D' = D - 2t_w$ [mm]	S $\frac{D'}{t_w}$	A $\frac{a}{D'}$	Flange Thk t_f [mm]	Flange type
A0.75S22	4.8	78.6	114.3	104.8	22.0	0.75	19	B
A0.75S22-1.3	6.4	104.8	152.4	139.7	22.0	0.75	19	B
A0.75S22-2	9.5	157.2	228.6	209.6	22.0	0.75	25	A
A1.5S22	4.8	157.2	114.3	104.8	22.0	1.50	19	B
A2S22	4.8	209.6	114.3	104.8	22.0	2.00	19	A
A0.75S32	4.8	114.3	161.9	152.4	32.0	0.75	19	B
A1.5S32	4.8	228.6	161.9	152.4	32.0	1.50	19	A
A2S32	4.8	304.8	161.9	152.4	32.0	2.00	25	A
A0.75S43	4.8	152.4	212.7	203.2	42.7	0.75	19	B
A1.5S43	4.8	304.8	212.7	203.2	42.7	1.50	25	A

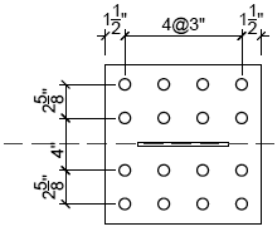


(a) Notation used for WWFF



TYPE A

(b) Bolt pattern A



TYPE B

(c) Bolt pattern B

Fig. 2 Typical specimen geometry

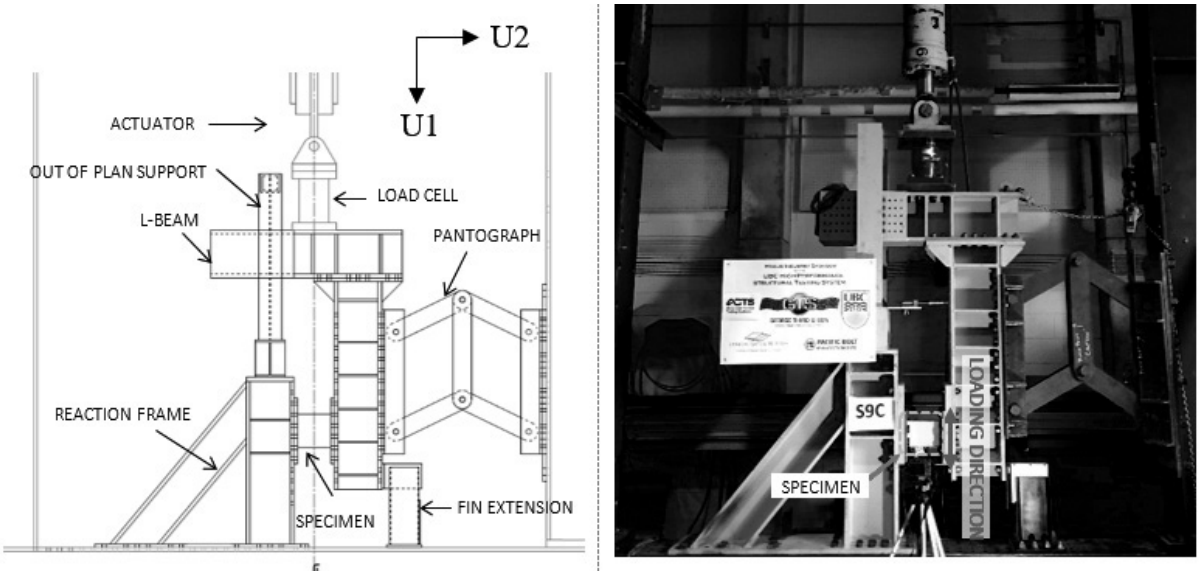


Fig.3 Experimental setup

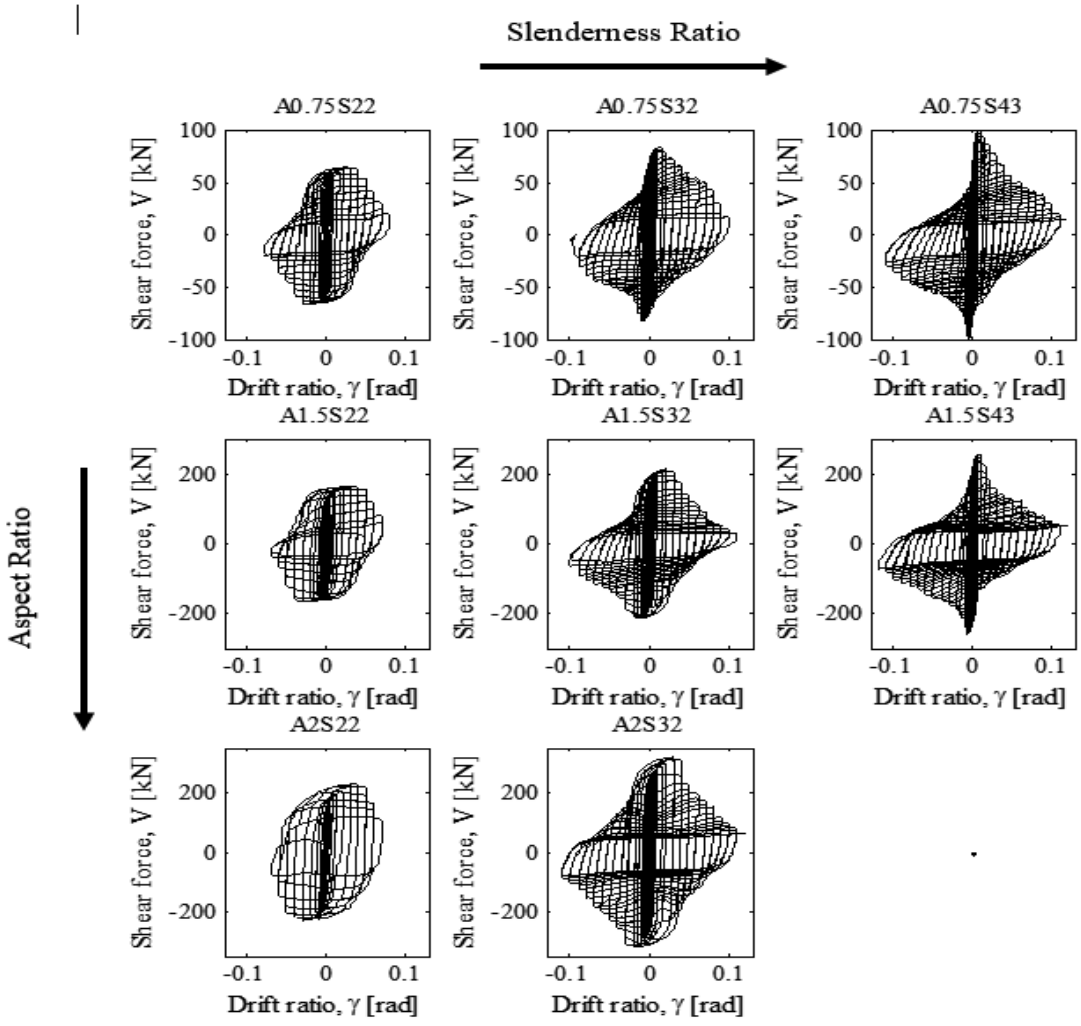


Fig. 4 Experimental results

Exploration Novel Superconductors with Abundant Element using High Pressure High Temperature Method

Yanpeng Qi

School of Physical Science and Technology, ShanghaiTech Univerisity

1 Introduction

To meet the world's current energy challenges of short supplies and dependence on polluting fossil fuels, alternative clean energy sources are in demand. Superconductors, which exactly zero electrical resistance and expulsion of magnetic flux fields occurred when cooled below a characteristic critical temperature, are considered as potential materials for energy conservation. The electrical resistance of a metallic conductor decreases gradually as temperature is lowered. In ordinary conductors, such as copper or silver, this decrease is limited by impurities and other defects. Even near absolute zero, a real sample of a normal conductor shows some resistance. In a superconductor, the resistance drops abruptly to zero when the material is cooled below its critical temperature. An electric current through a loop of superconducting wire can persist indefinitely with no power source. On the other hand, high-pressure method is effective way to explore novel superconductors, which cannot be synthesized using normal methods. Indeed, we have successfully synthesized some new superconductors using high-pressure method, such as Pyrite-Type Iridium Chalcogenides Ir_xCh_2, alkaline earth metal‑filled skutterudites $Ba_xIr_4X_{12}$, etc.

In this project, we will continue to explore novel superconductors using high pressure high temperature method, however, now we focus on abundant element materials. We will illustrate the relationship between materials' functions and constituting elements. Function is connected to elements through their structures. Although each element has intrinsic degree of internal freedom, such as size, charge, electron orbital, spin, and so on, the structural factors offer much space for cultivation. A high value should be placed on finding unexplored relations between function and element. Renovating the traditional image of each element is the ultimate goal of this project. Through this study, we expect to discover serval new materials with exotic physical properties, such as superconductivity. More importantly, based on summarizing the common features of high pressure methods, we might find the key factors to create new materials science leading to breakthroughs for the solution of the rare element crisis.

2 Aims of Research

The target of this project is exploration novel superconductors with Abundant Element using high pressure high temperature methods:

1. Synthesizing several novel materials especially superconductors with abundant element using high pressure high temperature method. Via these methods, new structure can be obtained that usually cannot be got under atmospheric pressure.

2.Investigation the exotic properties of the new superconducting materials via investigating the crystal, magnetic and electronic structures

3. Exploration the relation between structure and superconducting properties. In addition, we will study the influence of doping/intercalation on the superconducting properties and try to improve superconducting transition temperature.

3 Results

We report the discovery of superconductivity in W_3Al_2C (T_c = 7.6 K) synthesized by high pressure method. W_3Al_2C is isostructural to Mo_3Al_2C (space group $P4_132$) but with stronger spin-orbit coupling (SOC). Different from the Mo_3Al_2C with metallic nature, the resistivity of the normal state of W_3Al_2C shows a non-metallic behavior. A specific heat jump of $\Delta C_{es}/\gamma T_c$ = 2.7 and gap energy of $2\Delta(0)/T_c$ = 5.43 are observed, which are much larger than that of Mo_3Al_2C (2.1 and 4.03) and the expectation of Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) theory (1.43 and 3.52). However, the Sommerfeld coefficient of W_3Al_2C is less than half of that of its Mo counterpart, and the specific heat above 2 K shows a power-law divergence following $C_{es}/\gamma T_c \sim (T/T_c)^{3.3}$ rather than an exponential relation. Theoretical calculations show that the Fermi surface of W_3Al_2C is dominated by W-5*d* electrons and the inclusion of SOC significantly changes its band structure, density of states (DOS) and Fermi surface topology. The realization of superconductivity by replacing 4*d* Mo towards 5*d* W provides a candidate for the search of potential triplet superconductors with enhanced SOC.

In addition, we report the discovery of an anomalous charge state evolution in the superconducting M_3Al_2C (M = Mo, W) system, where electron doping can be achieved through 'oxidation'. Specifically, with the continuous removal of electron donor (Al) from the structure, we found an electron doping effect in the negatively charged transition metals. Over a certain threshold, the charge state of transition metals goes through a sudden reversion from negative to positive, which leads to a subsequent structure collapse. Concomitantly, the previous robust superconducting transition temperatures (T_cs) can be flexibly modulated. Detail analysis reveals the origin of the superconductivity and the intimate relationship between the charge state and the electron-phonon coupling constant. The peculiar charge state in M_3Al_2C plays an important role in both its structure and superconductivity.

4 Conclusion / Summary

In summary, we report the discovery of a new noncentrosymmetric superconductor W_3Al_2C with T_c = 7.6 K. Compare to its isostructural Mo_3Al_2C, replacement of 4*d*-Mo to 5*d*-W brings a significant difference towards resistivity, Sommerfeld coefficient, band structure, and Fermi surface topology. The strong electron-phonon coupling, large superconducting gap energy and power law heat capacity above 2 K cannot be explained in the framework of weak coupling s-wave BCS theory. Further studies of co-doping $(W_{1-x}Mo_x)_3Al_2C$ should be interesting due to the similarity to its chiral counterpart $Li_2(Pd_{1-x}Pd_x)_3B$. The

above results provide a new platform to study the antisymmetric SOC and unconventional superconductivity.

More interesting, we found the intrinsic Al vacancy is dynamically favored in W_3Al_2C, but not in Mo_3Al_2C. A soft chemical etching method was applied and the content of Al can be feasibly controlled. An interesting discovery is the non-monotonic evolution of the charge state in the transition metals. This observation may provide new insights into the design of functional materials where electron doping can be achieved by the extraction of electron donors. The subsequent collapse of the crystal structure can be well explained by the abrupt reversion of the charge state in the transition metals. This anomaly may be related to the moderate electron negativity of Al and its surrounding chemical environment which worth further investigations. Apart from the tunable T_c, the controllable Al also provides us an ideal opportunity to compare the heat capacity and phonon contribution in different samples, which clarifies the origin of the superconductivity in the M_3Al_2C system. Detail analysis shows the negatively charged transition metal and the charge redistribution change the M_6C subunits and are responsible for the observed phonon hardening. The existence of an intrinsic Al deficiency in the as-prepared $W_3Al_{1.75}C_{0.8}$ implies that a further enhancement of T_c can be expected through non-equilibrium processes such as electrochemical intercalation at room temperature. It is thus also possible to backfill the vacancies thermodynamically through the reaction of the $W_3Al_{1.75}C_{0.8}$ in the bath of certain metals with low melting points. The proposed etching method should be applied to other superconductors containing Al and Zn.

Seismic Performance of Exposed-Type Column Base Connections with Flexible Base Plate

Yao CUI

Dalian University of Technology, P.R. China

1 Introduction

Exposed column bases are commonly used in low- to medium-rise steel moment resisting frames, which comprise a steel base plate welded to the end of the column and anchor rods that connect the base plate to a foundation beam. The exposed column base with anchor rod yielding is expected to rock over the foundation beam like a rigid body. This rigid body motion enables the column base to develop excellent self-centering behavior, while evident pinching and slip behavior would be observed in the hysteresis curve due to the plastic elongation of anchor rods.

A new type of exposed column base with energy dissipaters was proposed to improve its seismic performance in this project. Hereafter, the energy dissipater was designated as fuse. The so-called bar-type fuses were placed on both sides of the column, and were tied to the column and foundation beam with high-strength bolts. The mid part of the fuse was weakened in order to concentrate the deformation and consume energy. The geometry of the bar-type fuse was shown in Fig. 1.

2 Aims of Research

This project focused on the effect of the width-to-thickness ratio and cross-sectional area of the bar-type fuse on the seismic behavior of the exposed column base. Based on a series of quasi-static tests, the failure mode, moment strength and energy dissipation of the proposed column base were discussed. This study will lead to a better understanding of the proposed column base.

3 Results

The test consists of four 2/3-scale specimens, which were designed according to an actual steel moment building. Figure 1 shows the basic dimensions of the specimen, comprising the steel column, steel beam, base plate, anchor rods, and fuses. All specimens were subjected to a constant axial load and lateral cyclic loading controlled by displacement, as shown in Fig. 2. The mainly investigated parameters are the width-to-thickness ratio and cross-sectional area of the bar-type fuse. The specimen matrix is shown in Table1. For instance, Specimen B56T10 represents that the specimen with the fuse width and thickness of 56 mm and 10 mm, respectively.

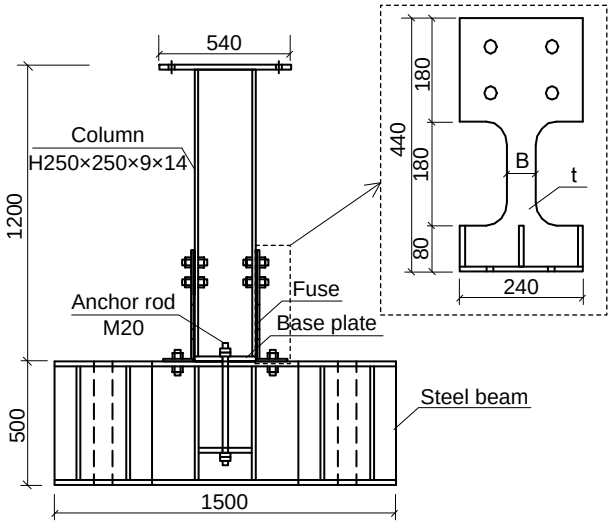


Figure 1. Geometric of specimen

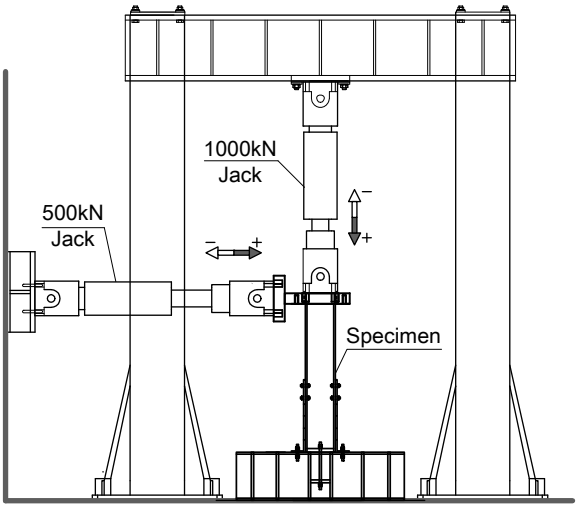


Figure 2. Test setup

Table 1. List of specimens

No.	Specimens	Fuse				Anchor rod	Axial force ratio
		Width B / mm	Thickness t / mm	Width-to-thickness ratio	Cross-sectional area / mm^2		
1	B56T10	56	10	5.6	560	M20	0.2
2	B40T14	40	14	2.86	560	M20	0.2
3	B70T8	70	8	8.75	560	M20	0.2
4	B70T14	70	14	5	980	M20	0.2

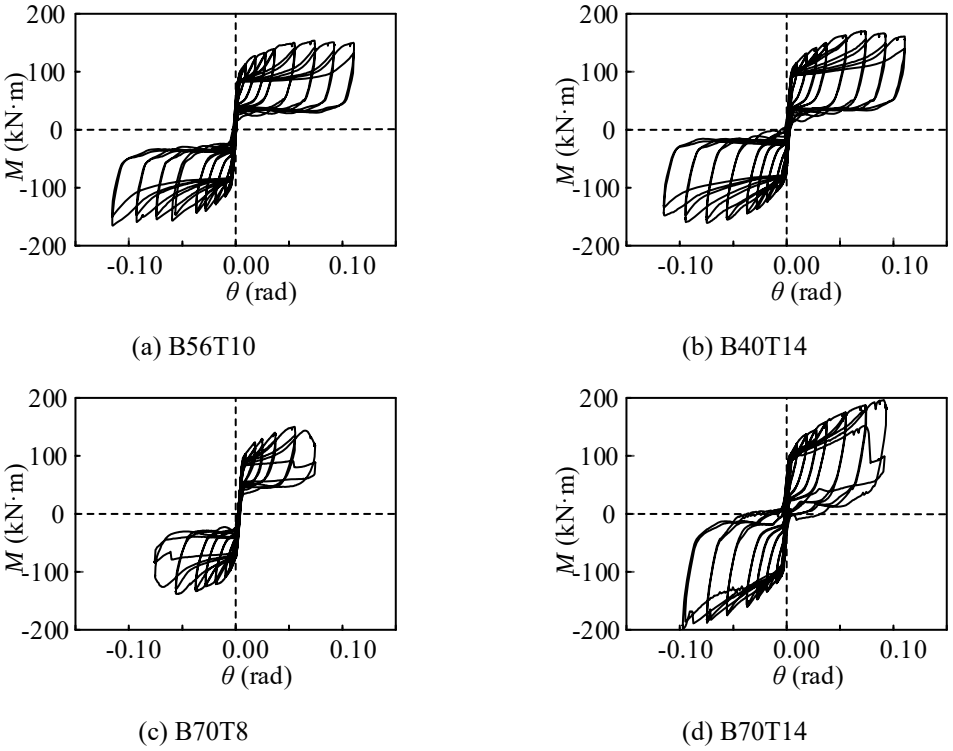
The failure modes of the four specimens at the maximum drift angle during the loading are photographically shown in Fig. 3. The test phenomenon showed that the behavior of all four specimens were dominated by rotation, and the rotation pivot was located at the column flange on the compression side. On the tension side, the bat-type fuse was elongated, while the angle steel plate connecting the fuse to the steel beam was pulled up due to insufficient constraints. On the compression side, obvious buckling was observed on the bar-type fuse. Finally, the bar-type fuse on the tension side was ruptured and the loading was terminated.



(a) B56T10 (b) B40T14 (c) B70T8 (d) B70T14

Figure 3. Failure modes

Figure 4 shows the moment-drift angle curve for all four specimens under cyclic loading. Cumulative energy dissipations of each loading cycle for each specimen are illustrated in Fig. 5. For Specimens B56T10, B40T14 and B70T8, the cross-sectional area of the bar-type fuse was the same with various width-to-thickness ratio. It was obvious that the hysteresis curve of Specimen B70T8 with the largest width-to-thickness ratio enclosed relative small area and failure earlier at the drift angle of 0.08 rad. While Specimen B40T14 with the smallest width-to-thickness ratio exhibited larger energy dissipation capacity and good ductility, the specimen was failure at the drift angle of 0.12 rad. Specimen B70T14, by using larger cross-sectional area of the bar-type fuse, was able to develop the highest moment strength and its hysteresis curve enclose larger area than Specimen B56T10. It could be concluded that either reducing the width-to-thickness ratio or increasing the cross-sectional area of the bar-type could significantly improve the moment strength and energy dissipation ability of the exposed column base.



(a) B56T10 (b) B40T14

(c) B70T8 (d) B70T14

Fig. 4 M-θ hysteretic curves (θ = 0.16rad)

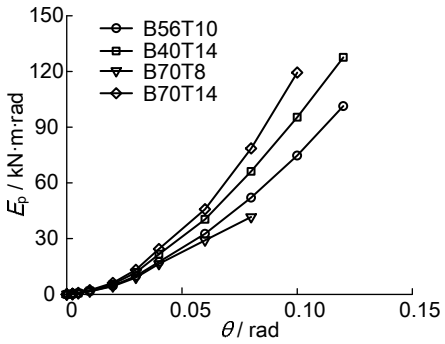


Fig. 5 Cumulative energy dissipation

4 Conclusion / Summary

Based on the experimental analysis, the effects of the width-to-thickness ratio and cross-sectional area of the bar-type fuse on the seismic behavior of the proposed exposed column bases were discussed. The major observations obtained from this project are summarized as follows:

1. Under combined axial and flexure load, the behavior of the exposed column base with bar-type fuse was dominated by rotation with the rotation pivot was located at the column flange on the compression side. This type of exposed column base exhibited excellent self-centering behavior without compromising the energy absorption.
2. The width-to-thickness ratio of the bar-type showed great influence on the moment strength and energy dissipation capacity of the proposed column base. The reduction in the maximum moment strength and energy absorption when the drift angle reached 0.03 rad was 14% and 28%, as the width-to-thickness ratio increased from 2.86 to 8.75.
3. With the increase of cross-sectional area of the bar-type, the hysteretic curves enclosed larger area. Specimen B70T14 developed as much as 24% and 25% larger maximum moment strength and energy absorption than those of Specimen B56T10 due to the use of larger bar-type fuse, respectively.

Publication of Research Results

[1] Yao Cui, Fengzhi Wang, Hao Li, (2019). Satoshi Yamada. Rotational behavior of exposed column bases with different base plate thickness. *Steel & Composite Structures*, **32**(4), 497-507.

High-pressure synthesis and charge state study of $PbFeO_3$

Youwen Long

Insititute of physics, CAS

1 Introduction

Charge degree of freedom in transition metals gives rise to various fascinating properties such as charge ordering associated with metal—insulator transition, colossal magnetoresistance, high-temperature superconductivity, and high thermopower etc. Pb is a main-group element, but it has a charge degree of freedom stemming from the possibility of having either the $6s^2$ (Pb^{2+}) or the $6s^0$ (Pb^{4+}) electronic configuration. Since the 6s levels of this element are close to the d levels of transition metals and the oxygen 2p levels, $PbMO_3$ exhibit systematic valence distribution changes when the 3d transition metal M is changed. From left to right in the periodic table, a charge distribution change is observed three times in $PbMO_3$ depending on the depth of the 3d level of the transition metal: $PbVO_3$ is $Pb^{2+}V^{4+}O_3$ as in $Pb^{2+}Ti^{4+}O_3$, but $PbCrO_3$ has been found to be $Pb^{2+}_{0.5}Pb^{4+}_{0.5}Cr^{3+}O_3$ with charge-disproportionated Pb^{2+} and Pb^{4+}. $PbCoO_3$ has turned out to be $Pb^{2+}Pb^{4+}_3Co^{2+}_2Co^{3+}_2O_{12}$ [13]. $PbNiO_3$ has a valence distribution of $Pb^{4+}Ni^{2+}O_3$. Nearly all the charge states and physical properties of $PbMO_3$ compounds are already clear. However, $PbFeO_3$, the last brick of this series, its charge and physical properties are still unclear, because of the absence of high-quality sample, which can only be synthesized under high pressure and temperature conditions.

In the current research, we focused on the high-pressure synthesis of a single-phase $PbFeO_3$ perovskite oxide, and then investigated the detailed charge states of Fe and Pb. As is well known, x-ray absorption is very sensitive to the valence state of metal ions. We obtained the high-quality sample, and synchrotron-based soft and hard x-ray absorption spectroscopy was used to identify the cation valence states, and then determined its possible charge state. Based on our research experience, charge disproportionation of Pb^{2+} and Pb^{4+} was observed and charge combination transformation would be possible to be achieved under high pressure in the future researches. Accompanying with the transformation, one could also find the joint variations of physical properties like magnetism and electrical transport. Therefore, it is very important and meaningful to prepare high-quality $PbFeO_3$ sample and study its charge states as well as the resulting physical properties.

2 Aims of Research

The perovskite family of $PbMO_3$ exhibits interesting charge combination and resulting physical properties. For example, $Pb^{2+}M^{4+}O_3$-type charge combination is found to occur in $PbTiO_3$ and $PbVO_3$, whereas it changes to $Pb^{2+}_{0.5}Pb^{4+}_{0.5}M^{3+}O_3$-type in $PbCrO_3$ and $Pb^{2+}Pb^{4+}_3M^{2+}_2M^{3+}_2O_{12}$-type in $PbCoO_3$. Before our present research, the detailed charge state of $PbFeO_3$ was unknown because a high-quality sample was absent to obtain. The main aim of this project was going to apply high pressure and high temperature conditions to prepare a single-phase $PbFeO_3$ sample, and then would investigate the detailed charge states for Pb and Fe both at different temperatures by a series of synchrotron-based spectroscopy

methods. It was highly expected to find exotic charge states as well as the temperature-induced charge combination transition in this compound.

3 Results

We tried many conditions using high pressure and high temperature method to synthesize single-phase $PbFeO_3$ samples, and finally we obtain the optimal reaction conditions. Starting materials of high purity (>99.9%) PbO, PbO_2 and Fe_2O_3 with an 1:1:1 mole ratio were thoroughly mixed in an agate mortar within an argon-filled glovebox, and then sealed into gold capsules with a diameter of 3 mm and a height of 3.5 mm. The capsule was treated at 8 GPa and 1423 K for 30 min in a cubic-anvil-type high-pressure apparatus and quenched to room temperature prior to the slow release of pressure. The temperature window was quite narrow: more impurities would be introduced when the temperature was too high or too low.

The synchrotron X-ray diffraction (SXRD) at room temperature (RT) for $PbFeO_3$, as shown in Figure 1, was collected using a large Debye-Scherrer camera installed at the BL02B2 beamline of Spring-8 with a wavelength λ of 0.41965 Å. The structure refinements were performed by the Rietveld method using the GSAS program. The most reliable structure model was assigned by comparing the satisfactory factors R_p, R_{wp} and χ^2 based on refinements of SXRD. Almost all of the peaks can be indexed for an unusual $2a_p \times 6b_p \times 2c_p$ orthorhombic super unit cell. The valence distribution was estimated from bond valence sum (BVS) calculations, from which we could preliminarily determine the charge states at RT. In our analysis, the SXRD data can be best fitted on an orthorhombic superlattice model with a centrosymmetric space group Cmcm (no. 63). In this crystal symmetry, the Pb atoms occupy a special Wyckoff position 4c (0, y, 0.25), Fe atoms occupy two special positions 8d (0.25, 0.25, 0) and 16h (x, y, z) sites, and O atoms occupy one 16h (x, y, z), three different 8f (0, y, z), three different 8g (x, y, 0.25) and one 8e (x, 0, 0) sites. The obtained lattice parameters are a = 7.8995(2) Å, b = 23.4682(4) Å and c= 7.7341(2) Å. Each Fe atom is coordinated by six ligand O atoms with the Fe-O distance varying from 1.95 Å to 2.14 Å, forming a perovskite-type FeO_6 octahedron framework. The crystal structure of $PbFeO_3$ is presented in Figure 2.

Hard X-ray photoemission spectroscopy (HAXPES) measurements of Pb-4f electrons, as shown in Figure 3, were made at 300 K at the beamline BL09XU of SPring-8. Compared with other samples of $PbMO_3$ family, the position of two peaks (Pb $4f_{7/2}$ and $4f_{5/2}$) and the broadening features, which is very similar to $PbCrO_3$, indicate the existence of the mixed valence state of Pb^{2+} and Pb^{4+} for $PbFeO_3$. Furthermore, the fitting results confirmed the ratio of Pb^{2+} and Pb^{4+} to be 1:1, in good agreement with the $Pb^{2+}{}_{0.5}Pb^{4+}{}_{0.5}$ oxidation state determined from BVS calculations. Anyway, a unique charge ordering was discovered in the current $PbFeO_3$.

4 Conclusion / Summary

We tried many synthesis conditions using high temperature and high pressure methods and finally obtained the single phase of $PbFeO_3$. On the basis of SXRD data, the crystal structure of $PbFeO_3$ was determined to be an unusual $2a_p \times 6b_p \times 2c_p$ orthorhombic super unit lattice. To confirm the charge state of $PbFeO_3$, x-ray absorption measurements were carried out, and the charge combination was determined as $Pb^{2+}{}_{0.5}Pb^{4+}{}_{0.5}Fe^{3+}O_3$, in agreement with the BVS calculations. We discovered the charge ordering state of Pb^{2+} and Pb^{4+} in $PbFeO_3$, which was unique in $PbMO_3$ family.

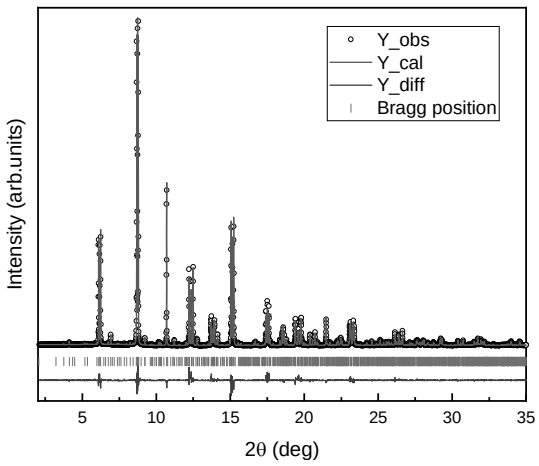


Figure 1. Rietveld refinements of the SXRD pattern for $PbFeO_3$ recorded at RT.

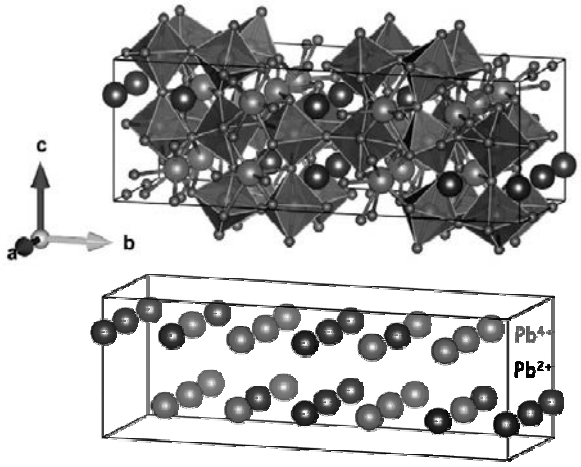


Figure 2. The crystal structure and charge ordering of $PbFeO_3$.

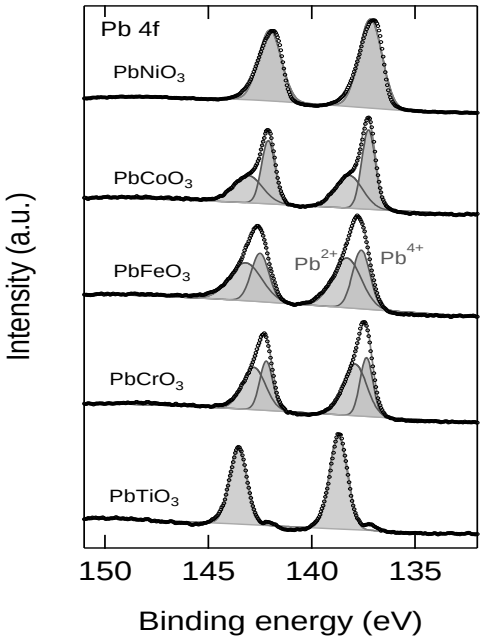


Figure 3. Comparison of HAXPES results for $PbNiO_3$, $PbCoO_3$, $PbFeO_3$, $PbCrO_3$ and $PbTiO_3$.

Effect of cumulative heat on hysteretic behavior of structural steel in energy dissipating devices

Zhe Qu

Institute of Engineering Mechanics, China Earthquake Administration

1 Introduction

The results of a previous test on buckling restrained braces (BRBs) was analyzed in depth, with a special focus on the effect of dynamic loading on the cumulative strain capacity of the BRBs. It was found that the model proposed by Takeuchi et al (2008), which did not explicitly consider any dynamic effect, was able to predict the cumulative strain capacity of BRBs under dynamic loading. It is believed that the key of the success of the Takeuchi model was in the decomposition of the hysteretic curve into a skeleton part and a Bauschinger part.

2 Aims of Research

The project aims at providing insight into the heat effect on the seismic behavior of commonly used structural steel, especially when it is used in energy dissipating devices, such as buckling restrained braces and shear dampers. The activities in 2019 aimed at analyzing the results of a previous test on buckling restrained braces to see if its dynamic behavior can be predicted by existing models. This may provide a clue for better understanding and even modelling the heat effect on the hysteretic behavior of metallic dampers.

3 Results

The test setup for the previous test of concern is shown in Figure 1. It has been explained in the report for the MSL collaborative funding for the fiscal year of 2018. Takeuchi et al (2008) proposed a unified model for evaluating the cumulative deformation capacity of BRBs subjected to various loading paths in which the hysteretic curves of the specimens first need to be decomposed into three parts: the skeleton curve, Bauschinger part, and elastic unloading part by the method introduced in Jiao et al (2011). The skeleton curve is obtained by connecting parts of the load-deformation curves sequentially when the load on the specimen exceeds the previously attained load in either the positive or negative direction of loading, and the remainder of the curve during loading is taken as the Bauschinger part. The decomposed hysteretic curves of the specimens in the current test are depicted in Fig. 2. In the decomposition, the loading of Phases 1 and 2 is taken as a continuous process to respect the path-dependent nature of the decomposition.

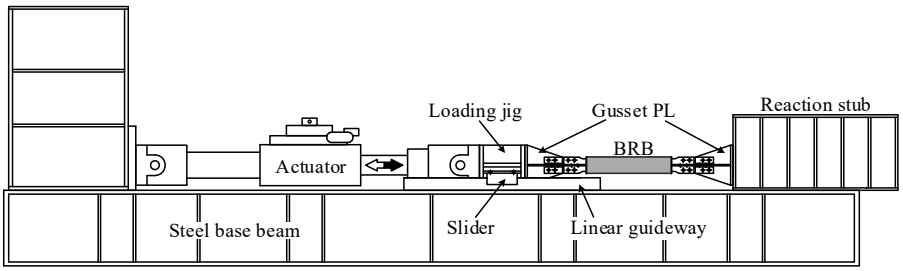


Figure 1. Setup for constant-amplitude uniaxial loading of BRBs

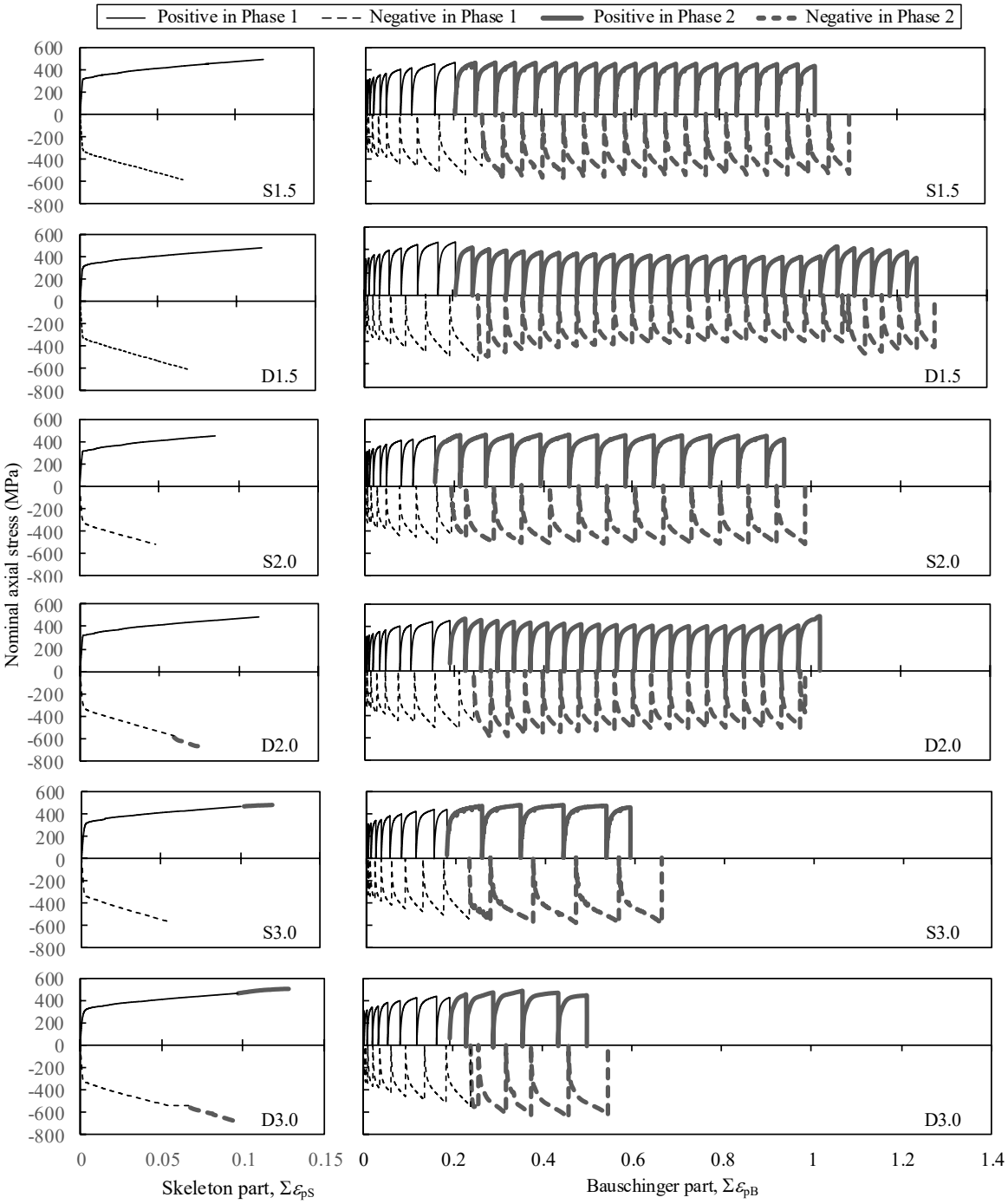


Figure 2. Skeleton and Bauschinger parts of hysteretic curves

In the model proposed by Takeuchi et al (2008), the cumulative plastic strain at fracture $\Sigma\varepsilon'_{\mathrm{p}}$ is estimated by Eq.

(1).

$$\sum \varepsilon'_{\mathrm{p}} = \frac{1}{\frac{\alpha_S}{35} + (1-\alpha_S)\left(\frac{\varepsilon_{\mathrm{m,ave}}^{0.41}}{417.14}\right)} \tag{1}$$

where $\alpha_S = \Sigma\varepsilon_{pS}/\Sigma\varepsilon_p$ = ratio of the cumulative plastic strain in the skeleton part and the total cumulative plastic strain; and $\varepsilon_{m,ave}$ = average strain amplitude.

There is a general trend for $\Sigma\varepsilon_p$ to decrease with increasing α_S. This behavior agrees well with the rate-independent empirical model in Eq. 1 [Fig 3(a)]. The relative errors of the estimated $\Sigma\varepsilon'_p$ range from -16.8% to 8.3% for the quasi-statically loaded specimens and from -24.3% to 3.0% for the dynamically loaded specimens. These errors are on the same order as, or even smaller than, those in the test results that were used to calibrate the empirical model [Fig. 3(b)].

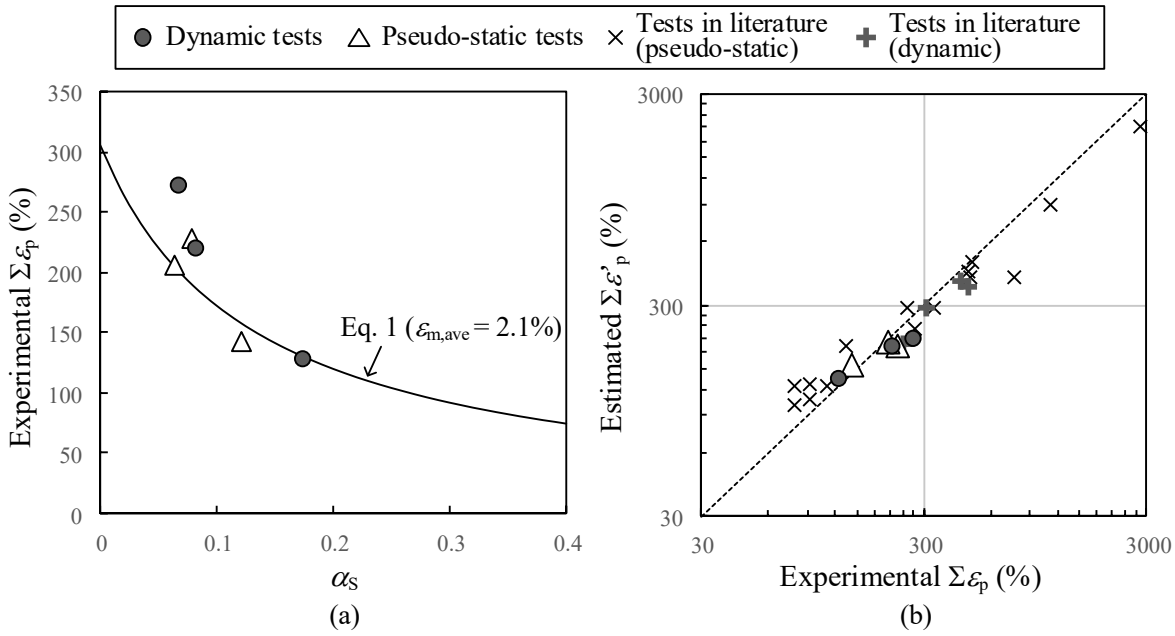


Figure 3. Comparison between experiment and model proposed by Takeuchi et al (2008): (a) α_s-$\Sigma\varepsilon_p$ relationship; and (b) estimated and experimental $\Sigma\varepsilon_p$.

4 Conclusion / Summary

In contrast to the single test result in a previous study, the test results in the present test show that the effect of the strain rate on the cumulative deformation capacities of BRBs is negligible. The cumulative plastic strain at fracture can be well estimated by an existing empirical model that considers the effect of the loading path but is independent of the strain-rate effect.

The results of this study were reported on the PSSC 2019 in Tokyo and will be reported in the WCEE Sendai which has been postponed.

All Solid State Thin Film Solid Oxide Fuel Cell

Zhipeng Li
Zynergy Technology Incorporation

1 Introduction

Solid oxide fuel cell (SOFC) is the energy transfer device that can transfer chemical energy of fuel directly into electricity. The basic mechanism is to use chemical reaction, from carbon-hydron compound reacting with oxygen, to generate electricity without any combustion compared to traditional engine. In order to obtain high efficiency of such chemical reaction during electricity generation process, traditional SOFC normally worked at a very high temperature range (800 - 1000 ^{o}C). From one side, such high operating temperature can improve the device efficiency, resulting in the high electricity efficiency of SOFC (about 50-60%). From another side, such kind of high operating temperature will always brings more issues for SOFC devices, for example, SOFC sealing issue, high temperature materials issue and so on.

2 Aims of Research

Therefore, we aim to reduce the operating temperature of traditional SOFC, and to develop new intermediate-temperature SOFC, which can work at 500 – 800 ^{o}C. One promising and efficient way is to reduce the thickness of electrolyte, resulting in the developing of thin film SOFC in recent years. Therefore, in this research program, we try to use thin film technique to develop all solid state thin film SOFC devices. The pulsed laser deposition (PLD) has been widely used as the robust and efficient thin film

technique in energy-related materials systems, such as lithium ion battery. We hence try to apply this technique to be used for thin film SOFC fabrication in order to develop high quality thin film SOFC devices.

3 Results

First of all, we designed the all state thin film SOFC structure as shown in Figure 1. Si is the substrate, etched by reactive ion etching (RIE). Subsequently, the anode, electrolyte and cathode thin films are deposited by PLD layer by layer. Finally, the top layer is deposited to cover the surface. The anode is mixed with NiOx and YSZ, and the electrolyte is pure YSZ thin film, followed by the cathode which we used LaSrMnOx in this study.

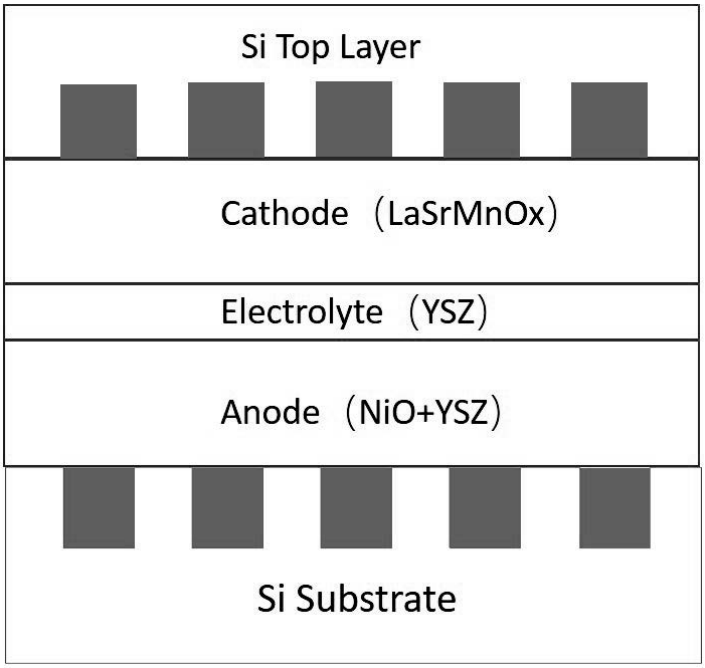


Figure 1 Schematic diagram of all state thin film SOFC.

After all thin film deposited by PLD on Si substrate, we try to pattern each cell individually on the Si substrate. The RIE process was applied to pattern each unit cell. Figure 2 demonstrates a typical example of such a SOFC unit cell after patterning.

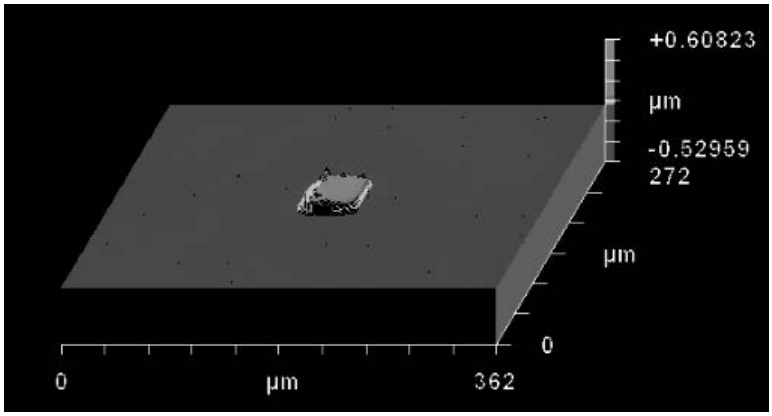


Figure 2 AFM imaging of a SOFC single cell after patterning.

4 Conclusion / Summary

For the first step, we have successfully designed new all solid thin film SOFC structures. With this thin film SOFC structures, we can use different thin film deposition techniques for such an approach. The PLD technique was applied in this study. From our preliminary result, it shows that PLD technique is promising to deposit all SOFC electrode and electrolyte materials on the substrate. For the following study, we will develop optimized methods to fabricate all solid thin film SOFC by this approach.

天草磁器土を原料とするアルミナ強化磁器の強化メカニズムの解明

佐賀大学芸術地域デザイン学部　赤津 隆

1　はじめに

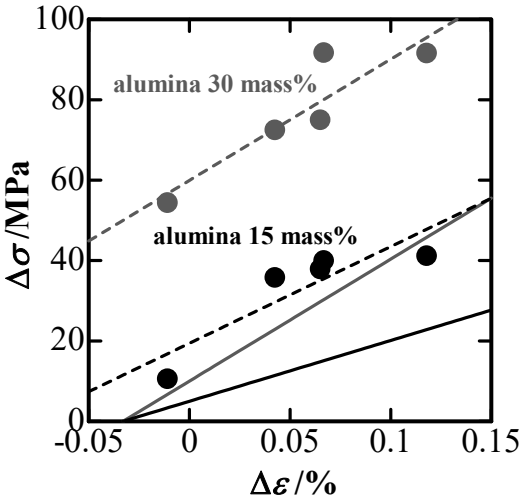
天草磁器土を原料とする磁器は、有田、伊万里、波佐見、三川内など肥前地域で生産される代表的なやきものである。その強度を向上させて付加価値を向上させるために、アルミナが添加され、業務用食器や碍子などに使われてきた。アルミナ添加が磁器の強度向上に有効であることは、1946 年の Austin らの研究（*J.Am.Ceram.Soc.*, 29, 341-354 (1946)）により報告されているが、強化メカニズムについては明らかでない点が多い。強化メカニズムを明らかにすることは、磁器においてさらなる強度向上を実現する材料設計に重要な知見を与える。

2　研究目的

提唱されているアルミナ強化磁器の強化メカニズムのうち、信頼性の高い「pre-stress 説」について定量的に検証することによって、アルミナ強化磁器の真の強化メカニズムを明らかにし、さらなる強度向上を実現する材料設計に対する指針を与える。

3　研究成果

天草磁器土ベースのアルミナ強化磁器に対して、コーディエライトが結晶化しないくらい少量のタルクを添加し（0～0.7mass%）、磁器素地マトリックスの熱膨張率を変化させ、アルミナとの熱膨張率差に起因する pre-stress の関数として磁器の強度を測定した。その結果、Prestress が大きくなるほど強度が向上することが確認できたが、Eshelby 理論から推定される pre-stress よりも大きく強度が向上することがわかった（右図）。この強度向上は、熱膨張率の大きなアルミナ添加が、石英周囲におけるき裂発生を抑制したことによることを、実験（冷却中のき裂発生に起因する熱収縮曲線上のステップの有無）で明らかにした。



強度向上Δσを Prestrain Δεに対してプロットした図。黒丸、赤丸および点線は実測値。黒実線と赤実線は理論推定値。両者の差がアルミナ添加によるき裂発生抑制によることが明らかになった。

4　ま　と　め

本研究により、き裂発生の抑制が磁器の強度向上に大きく貢献していることが明らかになった。熱膨張係数の大きな粒子添加およびき裂発生源となる石英粒子の減少がさらなる強度向上に結び付くと考えられる。この研究成果は Journal of the American Ceramic Society に投稿中である。

電子誘電体 RFe_2O_4 の常温電気分極

岡山大学大学院自然科学研究科　池田直

1　はじめに

この研究は新しい原理で動作する強誘電体である、電子型強誘電体を取り上げる。現在の強誘電体の物性は，極性なイオン変位を示す光学モードフォノンが、異種イオン間の混成電子軌道の形成により、凍結する過程から現れるとして理解されている。これは 20 世紀末に確かめられ，時期を合わせ強誘電体応用製品が発展し広く社会に浸透した。現在例えば 1uF の MLCC がグラニュー糖１粒のサイズで量産されており、スマートフォンを始め多彩な電子情報機器に実装されその機能を支えている。そして現在世界市場の過半では、関連製品において日本が影響力を持つ。

電子情報文明の飛躍的な発展とともに、強誘電体は、より高い周波数で動作し、またより低い動作電圧で機能を持つことが求められている。また強誘電体の分極反転機構は機能発現のかなめだが、イオン変位を必然的に伴うため疲労効果が存在するため、その低減もまた重要な研究主題である。

そういった、低電圧駆動し超高速動作する分極反転機構は、分極発生にイオン移動を伴う現在の強誘電体では、動作範囲に一定の上限があると考えられる。またイオン変位自身が、結晶に歪みを残留させる確率もある。こういった、イオン変位に起源を持たない強誘電体候補として、ここでとりあげる電子型強誘電体に興味が持たれている。

2　研究目的

電子の極性な分布から電気分極を形成する新しい強誘電体、電子強誘電体は、まだ候補物質が少ない。ここで取り上げる希土類複電荷酸化鉄材料、RFe2O4（R=重希土類と、Y，Sc，In ）は、鉄イオンの電子間相互作用の競合を起源として極性な電子分布が現れる誘電体であり、また今回確かめたように 400K 以下という、常温域で分極が現れる唯一の材料となっている。この物質の電荷秩序に伴う電気分極の発生については、長い議論があった。我々が 1993 年に極性な電場応答特性を報告して以来、世界中で様々な分析が行われてきたが、確定した結論には至っていなかった。ここ最近我々は、この物質の化学当量性を再評価し、単結晶育成時にイオン蒸発を考慮することで、かつてなく当量性の高い単結晶の育成法を開発した。この方法で作成した単結晶は、低温でのスピンコヒーレンス長が大きく、同時に電荷秩序の単ドメイン領域も大きくなる。

この単結晶材料を用い、未だ世界の研究者が見いだせなかった常温域での自発分極の存在を、フロンティア材料研究所の圧電顕微鏡を用い、確かめることを試みた。またこれと並行して、非線形光学効果（SHG）測定を電場印加中で行った。SHG 測定は、自発分極の存在を確定できるが、その電場中応答を測定することで、ピエゾ顕微鏡データと整合する、抗電場の見積もりを試みた。

3　研究成果

図１に、$LuFe_2O_4$単結晶について圧電応答顕微鏡で観測した、歪の電場依存ヒステリシスループを示す。プローブはab 面にかけられており、c 軸方向に電場に伴った歪が発生することがわかる。またその応答は、ヒステリシスを持ち、強誘電体固有のものと一致する。またこの電場応答から見積もられる抗電場は数 V/cm と、通常の強誘電体の 数 kV/cm に比べて、著しく小さい。

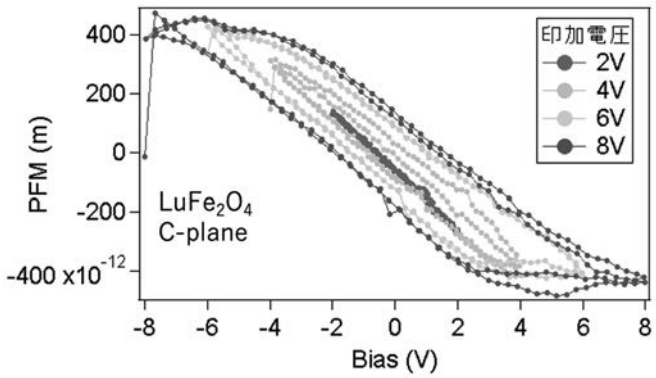


図１ $LuFe_2O_4$単結晶の電歪ヒステリシスループ。
電場は c 軸方向。

この測定と並行し、同じロットの$LuFe_2O_4$単結晶について、非線形光学応答である二次高調波発生（SHG）測定を行った。SHG 信号の方位分析から非線形光学テンソルを求め、この信号の起源の電気分極が Cm の空間群をもつことを確かめた。さらに電場中 SHG 測定から、$LuFe_2O_4$の抗電場が 5V/cm 程度と、著しく小さいことがわかった。SHG 測定から求めた非常に小さな抗電場の値は、ピエゾ顕微鏡実験の結果と整合する。これらの結果は、$LuFe_2O_4$が非常に小さな抗電場を持つ強誘電体であることを結論づける。

SHG 信号の温度変化は、$LuFe_2O_4$の３次元電荷秩序が崩壊する 400K 以上で急激に減少することも確かめた。３次元電荷秩序の崩壊温度は中性子回折実験で求めた。

ここまでの研究結果で明らかにされたことを示す。$LuFe_2O_4$には電気分極が存在し、400K まで存在する。これは極性な電荷秩序と秩序変数が同じであり、同一の起源であることを示す。電荷秩序の対称性は Cm の空間群を持つ。また抗電場が著しく小さく、電子移動により電極反転が起こることを強く示唆する。

4　ま　と　め

このピエゾ顕微鏡の実験結果は、非線形光学測定の結果や、中性子回折実験の結果と良い整合を持つ。これらから、化学当量性を制御した$LuFe_2O_4$に単結晶には、自発電気分極が存在し、強誘電体であることがわかった。強誘電性は、Cm の対称性を持つ極性な電荷秩序に起因し、分極反転が極めて低い電場で実現することも観測した。この結果は、10 年以上続いてきた、電子強誘電体が実在するか否か、という論争に終止符を打つものとなった。また、電子移動に伴う分極反転の実現が強く示唆される結果であり、今後の、低エネルギーで超高速に動作する新しい強誘電体材料開発の道を開く結果である。

拡張性の高い免震装置の極限挙動解析システムの開発

北海道大学大学院工学研究院　石井建

1　はじめに

免震構造は，変形性能とエネルギー吸収性能を併せ持つ免震装置により，通常設計レベルの地震動に対して上部建物の安全性を大きく向上させる。この入力レベルにおいて，免震装置の安全性は培われてきた製造技術および製品検査によって確保されており，装置の挙動解析技術も成熟している。一方で，今日では免震構造に対する需要拡大により，従来の想定を超えた範囲での安全性の検証が求められている。それらの検証の中で，すでに普及している免震装置についても，実験によって新たに発見される特性が少なくない。近年では，水平二方向加力により履歴形状が大きく変化した例や，多数回繰り返し加力により減衰性能の低下が顕著になった例などが挙げられる。これらは免震装置の極限性能に直結する事例であり，数値解析モデルによる再現が必要である。

2　研究目的

上述の研究背景において，免震装置の三軸連成解析や熱・力学連成解析などの高度な技法が提案されているものの，通常の構造解析プログラムでは汎用的な対応が困難である。そこで，本研究では拡張性の高い解析システムを開発し，かつ普及させることを目的とする。これの達成のために，UC Berkeley にて運用されている構造解析プラットフォームである OpenSees[1]を活用して，以下の手順で拡張性の高い解析システムを構築する。

(1) 免震装置の解析モデルの開発

積層ゴムの座屈挙動解析モデルやすべり支承の熱劣化モデルなど，検討事例に応じた免震装置の解析モデルを開発する。なお，OpenSees 上ですでに開発されている解析モデルも活用する。

(2) 解析モデルの分析および計算のモジュール化

解析モデルを精査し，計算のモジュール化が可能な部分を抽出する。たとえば，座屈挙動解析モデルでは鉛直方向と水平方向の力学モデルを，熱劣化モデルでは熱伝導解析と力学挙動解析を，それぞれ計算モジュールとして分離する。

(3) 計算モジュールの組み合わせによる解析モデルの再構成

モジュール化された数値計算の要素を，任意の組み合わせに対して動作するようにプログラムを構築する。これにより，(1)で開発された複数のモデルを組み合わせた新たな解析モデルが使用可能となる。

3　研究成果

本年度は，熱・力学連成挙動解析手法を対象として，拡張性の高い解析システムの開発を試みた。まず，弾性すべり支承[2]および鉛プラグ入り積層ゴム[3]に対して提案された解析モデルを統合するために，それぞれの解析手法の共通部分を整理した。図 1 に，共通部分を考慮して一般化した熱・力学連成解析手法のフローチャートを示す。

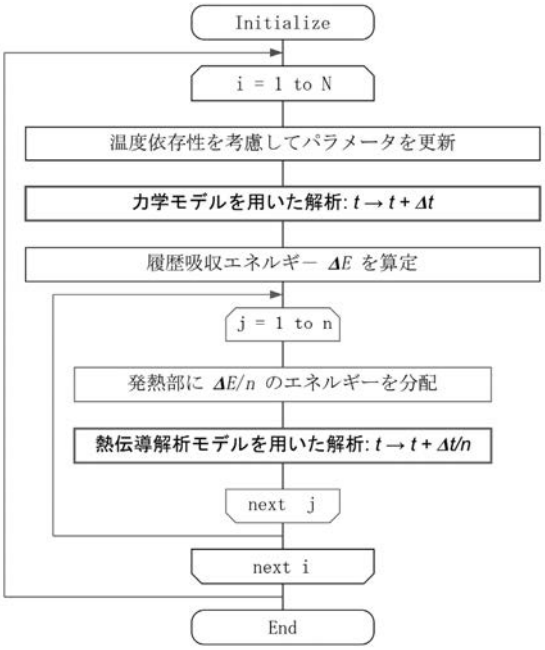


図 1 一般化された熱・力学連成解析のフローチャート

このように一般化することで，免震装置の種類によらず適用が可能となる。続いて，OpenSees の仕様と合致するように，計算手法を再構築した。OpenSees では，プログラミング言語として C++が使用されている。図 2 に，実装するクラスの概要を示す。

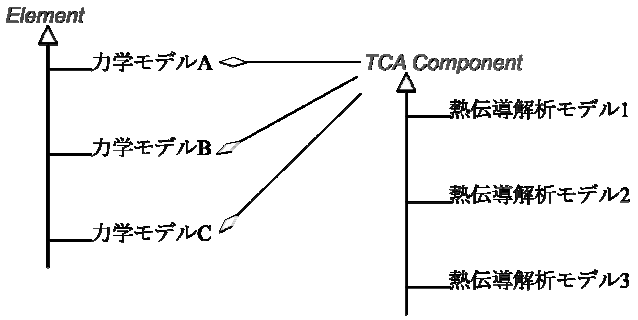
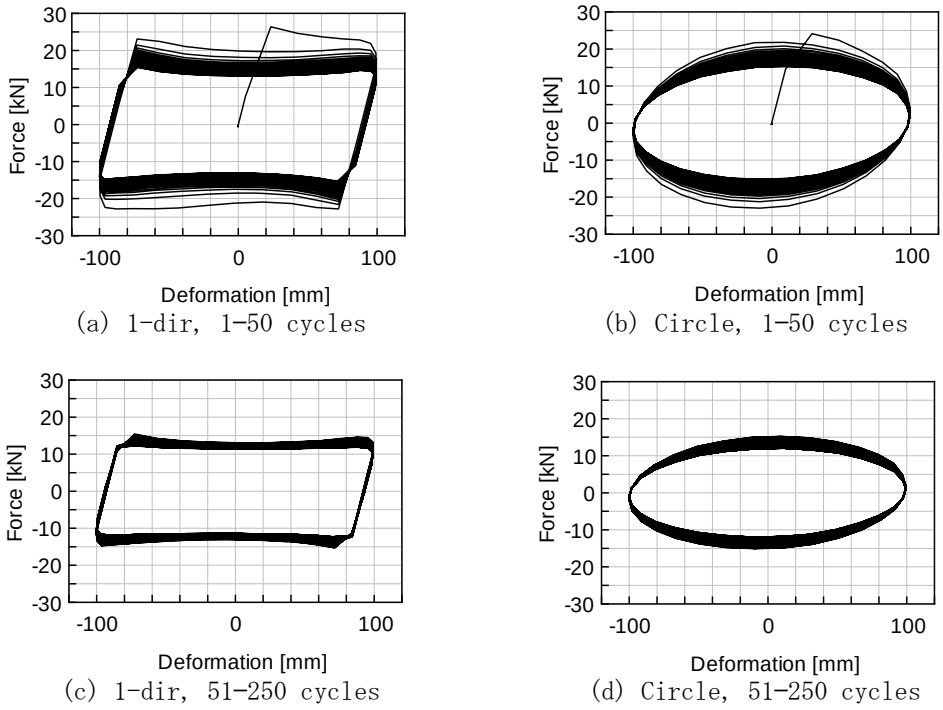


図 2 OpenSees における熱・力学連成解析のクラス図

ここで，Element は力学モデルのスーパークラス，TCA Component は熱伝導解析モデルのスーパークラスである。TCA Component は，個々の力学モデルから履歴吸収エネルギーΔEを与えられ，時間刻みΔt経過後の温度分布を計算する。個々の力学モデルは，TCA Component から温度分布の情報を受け取り，力学モデルの温度依存性に反映させる。

開発した計算システムを用いて，弾性すべり支承の繰り返し加振試験のシミュレーション解析を行った[4]。図 3 に，荷重－変形関係を示す。摩擦熱による温度上昇に応じて摩擦係数の低下する現象が再現できている。



(a) 1-dir, 1-50 cycles　(b) Circle, 1-50 cycles

(c) 1-dir, 51-250 cycles　(d) Circle, 51-250 cycles

図 3 弾性すべり支承の熱・力学連成挙動の再現

4　まとめ

本研究で開発するシステムでは，既往の計算モジュールを組み合わせた解析モデルが使用可能となるほか，新たに計算モデルを拡張する際の省力化を図ることができる。また，弾性すべり支承・鉛プラグ入り積層ゴム・高減衰ゴム系積層ゴムなどの各種免震装置の解析モデルを統一的に扱うことが可能となる。解析のプラットフォームに OpenSees を採用することで，免震装置の新たな実験データが短期間で計算モデルに反映され，最新の知見をいち早く取り入れた構造解析プログラムの構築と普及が期待できる。計算モデルの開発成果を Web 上で他研究者と共有することで，追試や検証に速やかに対応することも可能である。さらに，本研究の計画では免震装置を対象として拡張性の高いシステムの構築手法を示したが，これを類似の構造部材にも応用することで，免震構造を含んだ構造解析全体の機能向上に応用できる。

参考文献

[1] PEER: Open System for Earthquake Engineering Simulation - Home page, https://opensees.berkeley.edu/, 2020 年 3 月 31 日アクセス.

[2] 菊地優ほか：複数枚のすべり材を使用した弾性すべり支承の熱・力学連成挙動（その 1～2），2019 年度日本建築学会大会学術講演梗概集，構造 II，pp.157-162，2019.

[3] 長弘健太ほか：LRB の減衰材分散配置による熱力学特性改善効果（その 1～2），2019 年度日本建築学会大会学術講演梗概集，構造 II，pp.145-148，2019.

[4] Ken Ishii, Masaru Kikuchi: Mechanical behavior of sliding bearings for seismic isolation under cyclic loading, 16th World Conference on Seismic Isolation, Energy Dissipation and Active Control of Structures, St. Petersburg, Russia, 2019.

電子･格子･電磁場結合系の量子波束ダイナミクスにおける ラマン効果の理論

宇都宮大学工学部　石田 邦夫

１　はじめに

近年のレーザー技術の進展に伴い、高強度レーザー光をその位相も含めて高度に制御することが可能となってきている。こうしたレーザー光を用いて物質の電子状態や結晶・分子構造を制御する、いわゆるコヒーレント制御の実現に向けた研究が現在進められているが、そのためにはピコ秒程度の時間スケールにおける物質の過渡的挙動の理解が必要である。

今回われわれは、強結合電子・格子系が外部電磁場と結合している系の量子ダイナミクスについて理論的検討を行なった。今回は量子状態の重要な指標としての量子相関に着目し、相互作用しない２つの電子・格子系に光照射によって形成される量子相関について調べた。

２　研究目的

本研究の目的は、電子・格子系が量子化された電磁場と結合した系の量子ダイナミクスについて、遠隔系間に誘起される量子相関について調べることである。その際、物質系の励起・脱励起に関与する電磁場と格子振動の両方が非断熱的な電子遷移に寄与することが知られている。そこで本研究では、以下のハミルトニアンで表わされる単純なモデル系によって検討を進めた。

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3} \Omega_i {c_i}^{\dagger} c_i + \sum_{j=1}^{M} \left[\omega a_j^{\dagger} a_j + \{\mu(a_j^{\dagger} + a_j) + \varepsilon\} \frac{\sigma_z^j + 1}{2} + \left\{ \sum_{i=1}^{3} \nu_i ({c_i}^{\dagger} + c_i) + \lambda \right\} \sigma_x^j \right]$$

$a_j^{\dagger}, c_i^{\dagger}$は格子振動・電磁場の生成演算子を示しており、$\sigma_j^k$は二準位系で与えられる電子状態の操作を表わすパウリ行列である。光吸収・放出に伴う緩和過程の途上で起きるラマン散乱の効果を見るため、電磁場としては電子遷移に共鳴するモード（ポンプモード）とラマン散乱光に対応するモード（ストークスモード、反ストークスモード）の３つを考慮した。その上でM=1,2の場合について時間依存シュレーディンガー方程式を数値的に解き、電子状態占有率などの物理量を計算した。一方、M=2の場合においてフォノン間に誘起される量子相関を評価するために、量子相互情報量を時間の関数として求めた。量子相互情報量は以下の式で定義される。

$$I_M = S(A) + S(B) - S(A \otimes B),$$

ただし、A, Bは各粒子のフォノン系を表わしており、$S(A)$等は、Aと残りの系の間のエンタングルメントエントロピーを表わす。この量は、今考えているフォノン部分系の状態に「最も『近い』separableな状態との隔たり」を表わす量であり、0のときはA, B間に量子相関がなく、0でないときには量子相関があると考えてよい。

今回は入力光をコヒーレント状態（平均光子数は25（ポンプモード）および6.25（ストークスモード、反ストークスモード））としており、ある程度の強さを持った光を当てた場合を考えている。

3　研究成果

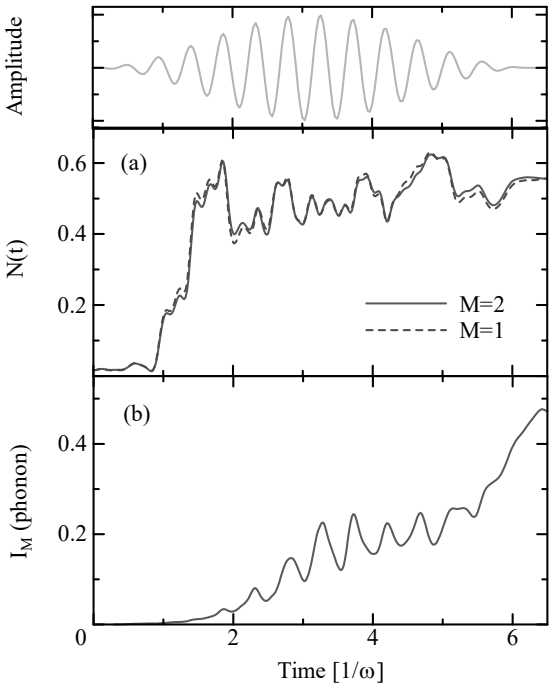


図１：(a)励起状態占有確率および(b)フォノン間量子相互情報量の時間依存性。上のパネルは照射光の電場波形を表わす。

図１(a)に電子励起状態占有確率$N(t) = \frac{1}{2}\langle\sigma_z^1 + 1\rangle$を、(b)にフォノン間の量子相互情報量それぞれの時間依存性を示す。図の上のパネルは照射光の電場波形を表わす。

電子格子系が１つのとき(M=1)と２つのとき(M=2)を比較すると、励起状態占有確率、すなわち光吸収の時間依存性についてはほぼ差がない。しかし、図を詳細にみるとわずかな差があり、これが 2 系間の量子相関を反映していると考えられる。図１(b)には確かに両系間の量子相関が時間と共に成長することが示されている。電磁場を古典的に扱った場合には量子相互情報量が常に０であることが容易に示されることから、量子化された電磁場によって離れた（相互作用のない）物質系間に量子相関が形成されることがわかる。

電磁場が媒介する量子相関は、相互作用する系間にも現れることが考えられることから、このような量を議論する場合には電磁場を古典的に扱う半古典近似の妥当性を慎重に議論する必要がある。特に、量子多体系のコヒーレント制御を考える場合には、系の量子状態を正確に記述する理論を得ることが重要であり、量子相関の動的生成過程の追跡は重要な視点となる可能性がある。

4　ま　と　め

電子・格子・光子結合系のモデルによる数値計算により、相互作用のない物質間に動的に形成される量子相関の議論が可能であることがわかった。こうした現象は、古典的な電磁場を用いた計算では記述できないことから、光励起下における量子多体系の議論には本質的に重要となる可能性がある。しかし、こうした量子相関の生成機構やその物理、あるいは実験的に検証する手段についてはいまだよくわかっていないことが多い。今後はその機構解明とともに、実験による検証手段について、実験グループと活発な議論を交わしながらさらに検討を進めていく

PEG 包含多元系フェライトナノ微粒子の磁気特性と医療応用

横浜国立大学　一柳優子

1　はじめに

当研究室では、これまで磁気ナノ微粒子の開発を行ってきた。数 nm オーダーで作製される磁気ナノ微粒子は、1 nm ほどのわずかな粒径変化で、磁気特性の大きな変化を示すことがこれまでの研究で明らかとなっている。作製したナノ微粒子の磁気特性を厳密に調査するためには、より高感度な磁化測定装置が必要となる。そこで、今回の共同利用研究にあたり、東京工業大学の保有する SQUID 磁束計を用いて磁化測定を行い、ナノ微粒子の磁化特性の調査と、微粒子の医療分野への応用の可能性の検討も併せて行った。研究分担者 2 名と共に、7 日ほど出張し、物件費は SQUID 磁束計内温度調節用液体ヘリウム購入代金の一部を補った。

2　研究目的

当研究室では、かねてより SiO_2 包含された磁気ナノ微粒子の開発を行ってきた。作製した微粒子は、構造や磁気特性、発熱特性について解析を行い、加えて機能化を施すことによって、医療分野への応用を試みてきた。今回は、SiO_2 に代えて、親水性物質であるポリエチレングリコール(PEG)に包含された粒子の作製方法を新たに考案した。本研究のでは、PEG に包含された磁気ナノ微粒子の医療への応用にあたり、粒子の磁気特性の解明を行い、粒子サイズや組成の最適化を試みることを目的とした。従来の SiO_2 包含から PEG 包含に代わることで、粒子間距離が変化し、粒子間相互作用に大きく影響することが考えられる。SQUID 磁束計を用いて、直流・交流磁化測定を行い、従来の粒子との比較検討を行い、新規作成法による磁化への影響についても調査する。

3　研究成果

フェライトは MFe_2O_4 の組成であり、この M が、Cu-Zn、Co-Mg の SiO_2 に包含された 2 種類の粒子、M が Ni-Zn の PEG に包含されたナノサイズの粒子の作製を行った。測定結果を以前のデータと比較することによって、組成や粒径の最適化を行い、さらに PEG 包含による磁化への影響について検討した。粒子の直流での磁場に対する磁化の測定を行い、それぞれの粒子の磁化曲線を測定した。その結果、Cu-Zn の系については、$CuFe_2O_4$ に、非磁性である Zn を 10%程度の単位で段階的にドープすることで、最大磁化が増大することが明らかとなり、Cu と Zn の割合が 1 : 1 の時に最も高い最大磁化を示すことがわかった(Fig.1)。また、Zn のドープに伴い保磁力が減少し、超常磁性的なふるまいを示したことから、Cu-Zn ferrite は、外部磁場に対する応答速度が非常に速いことがうかがえる。このふるまいは、新規イメージング手法として期待される Magnetic Particle Imaging（MPI）の原理を考えると、大変望ましい。作製した Cu-Zn ferrite ナノ微粒子はイメージング領域における医療応用に期待できる。粒径別の磁化測定を行うと、粒径の増大に伴い、最大磁化も増大することが明らかとなった。これは、粒子一つ一つに含まれる磁気モーメントの数が増大したことにより、全

体の磁化も増大したと考えられる。作製した粒子の中で、粒径が 17 nm の Cu　: Zn = 1 : 1 の粒子について、交流磁化率の温度依存性の測定を行った。その結果、17 nm の粒子は室温付近で交流磁化率虚数部 χ”のピークを持つことがわかった(Fig.2)。交流磁化率虚数部は、超常磁性体微粒子における磁気緩和損失による熱散逸効果に大きく影響すると考えられる。医療応用を検討するうえで、室温付近で高い交流磁化率虚数部を示した 17 nm の Cu-Zn ferite は、交流磁場中で高い発熱効果を示すことが示唆される。

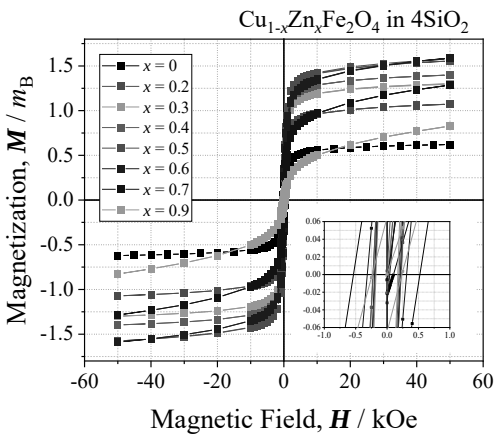


Fig.1 Cu-Zn ferite ナノ微粒子の組成別磁化曲線

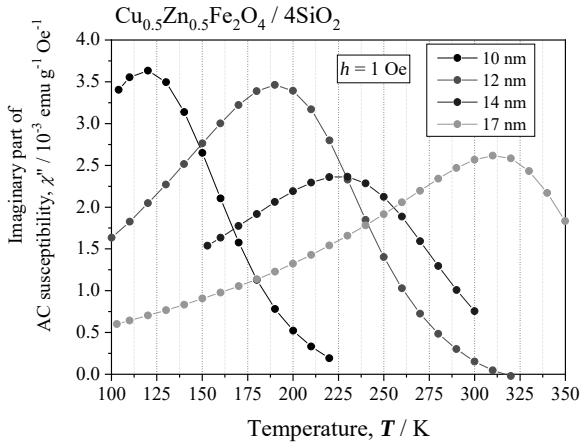


Fig.2 Cu-Zn ferite ナノ微粒子の粒径別交流磁化率虚数部の温度依存性

$CoFe_2O_4$ に非磁性の Mg をドープした粒子について、Mg ドープを変化させ、直流における磁化曲線の測定を行った。その結果、Mg のドープ量の増大に伴い、保磁力が減少し、より超常磁性的なふるまいに近づくことがわかった。その一方で、最大磁化は Mg ドープ量増大に伴い減少した。

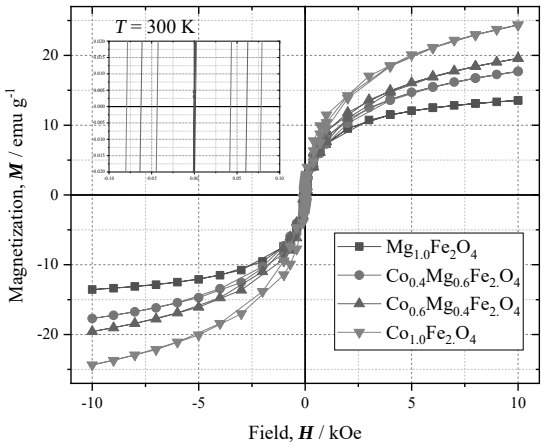


Fig.3　T = 300 K における $Co_{1-x}Mg_xFe_2O_4$ 各サンプルの磁化曲線の比較

Ni- ferrite は PEG で包含する、新たな作製方法で作製を行った粒子であり、先の 2 つの粒子同様、粒径組成の制御を行った。直流での磁化曲線の測定を行った結果、粒径の増大にともない保磁力と最大磁化が増大し、作製した中で最も大きい、21 nm の粒子が最も高い最大磁化を示した。交流磁

化率測定の結果、粒径の増大に伴い、交流磁化率虚数部のピーク位置は高温側にシフトすることが明らかとなった。室温付近では、粒径が大きい粒子ほど高い交流磁化率虚数部を示したことから、21 nm の粒子が磁気緩和損失による最も高い熱散逸効果を示すことが示唆される。

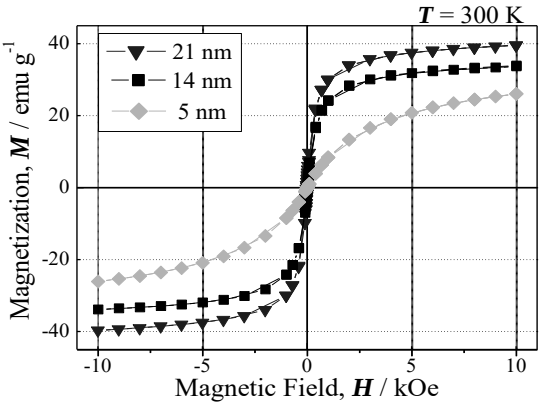


Fig.4 Ni-ferrite ナノ微粒子の粒径別磁化曲線

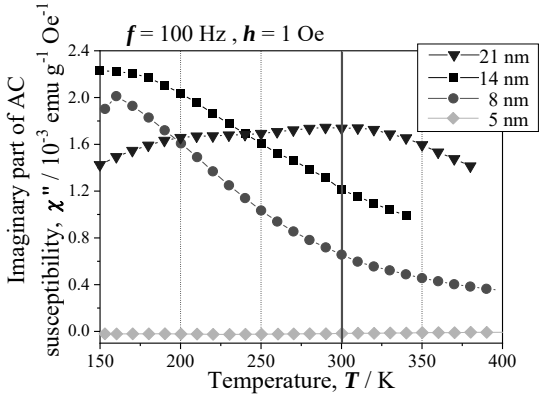


Fig.5 Ni-ferrite ナノ微粒子の粒径別交流磁化率虚数部の温度依存性

4 ま と め

今回の研究では、組成を変化させた様々な、磁気ナノ微粒子の作製を行い、その磁気特性について精密な測定を行った。磁気ナノ微粒子は、構造や組成、粒径のわずかな変化で大きな磁化特性の変化を示し、今回の磁化測定によって、その傾向を明確にすることができた。今回得られた結果を基に、医療応用という目的に向けた最適な粒子条件について議論することが可能となり、さらなる研究の発展が期待できる。また、今回作製した粒子について、磁気ハイパーサーミア効果や、Magnetic Particle Imaging における高調波応答に関する実験も行った。これらのパラメーターは、測定した磁化測定から得た値と密接な相関関係があることも明らかになっており、今回得られた磁化測定の結果は非常に重要なデータとなった。

免震部材の繰り返しによる特性変化とハードニングを考慮した免震建物応答性状に関する研究

近畿大学　犬伏徹志

1　はじめに

近年発生が予測されている南海トラフ巨大地震では、長周期・長時間地震動の発生が危惧されている。この時、免震部材が長時間にわたって多数回繰り返し加振され、積層ゴムの剛性や等価減衰定数など復元力特性が変化することが確認されている。また、特性変化に伴う免震部材の水平変形量の増大によってハードニングが生じたり、免震部材に生じる変動軸方向力の増加、上部構造の応答増大も考えられ、上部構造の応答増大は基礎構造にも影響を及ぼす。免震部材の特性変化やハードニングを個別に検討した事例はあるが、それらを同時に考慮した場合の建物応答評価は行われていない。特に、擁壁や緩衝材への衝突を考慮する場合には、免震部材の特性変化とハードニングは衝突速度に影響するため、建物の衝突応答に及ぼす影響は大きいと考えられる。

2　研究目的

本研究では、免震建物モデルに対して、免震部材の特性変化とハードニングを同時に考慮した地震応答解析を行い、これらの要因を考慮しない場合の結果と比較することで、長周期・長時間地震動に対する設計に資する知見を得ることを目的とする。

3　研究成果

本年度は、擁壁との衝突を考慮しない場合における建物応答について検討を行った。

振動解析モデルを図 1 に示す。建物は平面形状 30m×30m の 10 層 RC 造の基礎免震建物を想定し、上部構造諸元を表 1 に示す。免震部材は鉛プラグ挿入型積層ゴム（LRB）または高減衰ゴム系積層ゴム（HDR）の 2 種類とするが、ここでは特性変化の大きい LRB の場合についてのみ示す。免震部材諸元を表 2 に示す。上部構造には武田モデル(γ=0.4)、鉛プラグ挿入型積層ゴム（LRB）にはひずみ依存型の修正バイリニア、弾性滑り支承には完全弾塑性の復元力特性を与える。自由地盤は層厚 20m で Vs=150m/s の一様な砂質土とする。また、地表面荷重として 10kN/m^2 を考慮する。地盤せん断強度は Mohr-Coulomb の破壊規準から求め、HD 石原－吉田モデルの非線形特性を与える。

免震部材の繰返しによる特性変化は、参考文献 1 に示された方法により算定する。ハードニングについては、この特性を表すばねを免震部材と並列に配置し、ばね特性は参考文献 2 を参考にして図 2 に示す逆行型の復元力特性を与える。

内部粘性減衰は初期剛性比例型とし、上部構造および自由地盤にはそれぞれの 1 次固有周期に対して 2%の減衰定数を与える。免震部材には減衰定数を与えない。入力地震動は大阪圏における南海トラフ地震を想定した長周期地震動（OS1）とする。

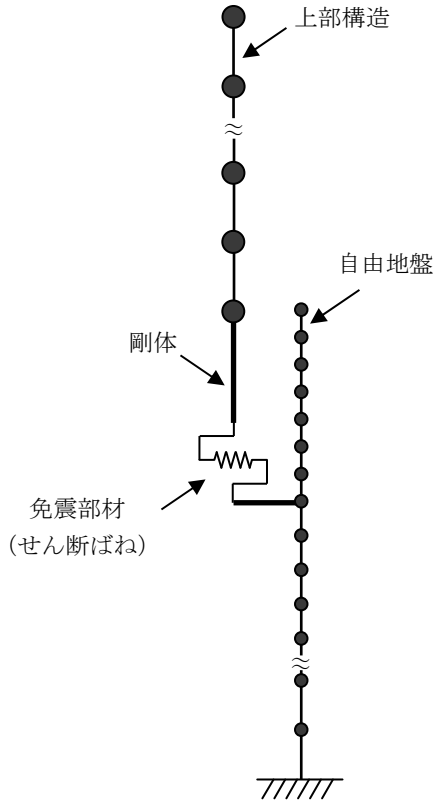


図 1　振動解析モデル

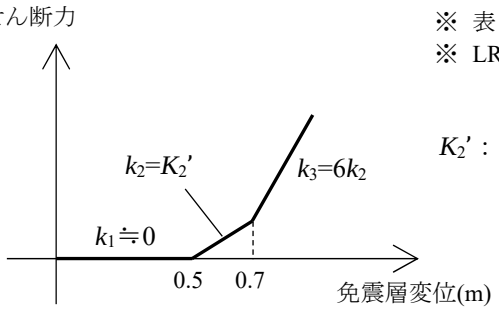
表 1　上部構造諸元

層	高さ *Hi* (m)	層重量 *Wi* (kN)	せん断剛性 *sKi* (kN/m)
10	3.0	1.337×10^4	2.600×10^6
9	3.0	1.298×10^4	3.144×10^6
8	3.0	1.298×10^4	3.331×10^6
7	3.0	1.298×10^4	3.443×10^6
6	3.0	1.298×10^4	3.555×10^6
5	3.0	1.298×10^4	3.643×10^6
4	3.0	1.298×10^4	3.875×10^6
3	3.0	1.322×10^4	4.182×10^6
2	3.0	1.322×10^4	4.416×10^6
1	3.0	1.322×10^4	6.754×10^6

表 2　免震部材諸元

免震部材	径	基数	初期剛性 K_1 (kN/m)	降伏後剛性 K_2 (kN/m)	降伏荷重 Q (kN)
LRB	φ800	20	12900	989	160
	φ850	4	14500	160	141
SSR	φ800	8	6310	0	61

※ 表中の数値はせん断ひずみ 100%時の値。
※ LRB の降伏後剛性 K_2 は初期剛性 K_1 の 1/13 とする。



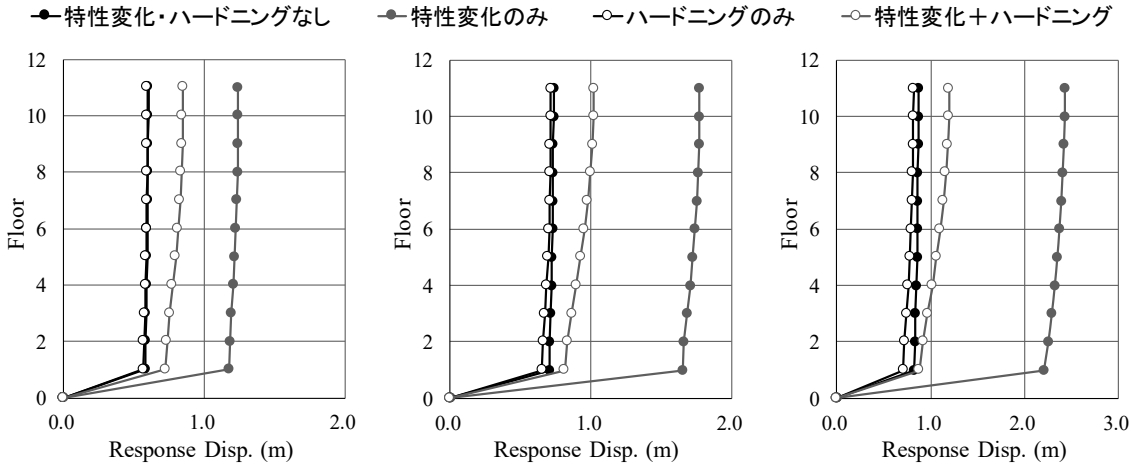
K_2'：せん断ひずみ 100%時の
免震部材降伏後剛性

図 2　免震部材のハードニング特性

免震建物の最大応答変位分布を図 3 に示す。入力倍率 1.0 倍では Case1（特性変化・ハードニングなし）と Case3（ハードニングのみ）は概ね同程度であり、Case2（特性変化のみ）ではそれらの 2 倍程度の免震層変位が生じている。また、Case4（特性変化＋ハードニング）では Case1 の 1.3 倍程度の免震層変位となっている。入力倍率が大きくなると Case2 と Case1 との差がより大きくなり、特性変化の影響の大きさがわかる。一方、入力倍率 1.1 倍以降は Case3 の方が Case1 よりも免震層変位は小さくなっており、ハードニングによるブレーキ効果が確認できるが、上部構造の変位が大きくなっている。この傾向は Case4 で顕著に見られる。

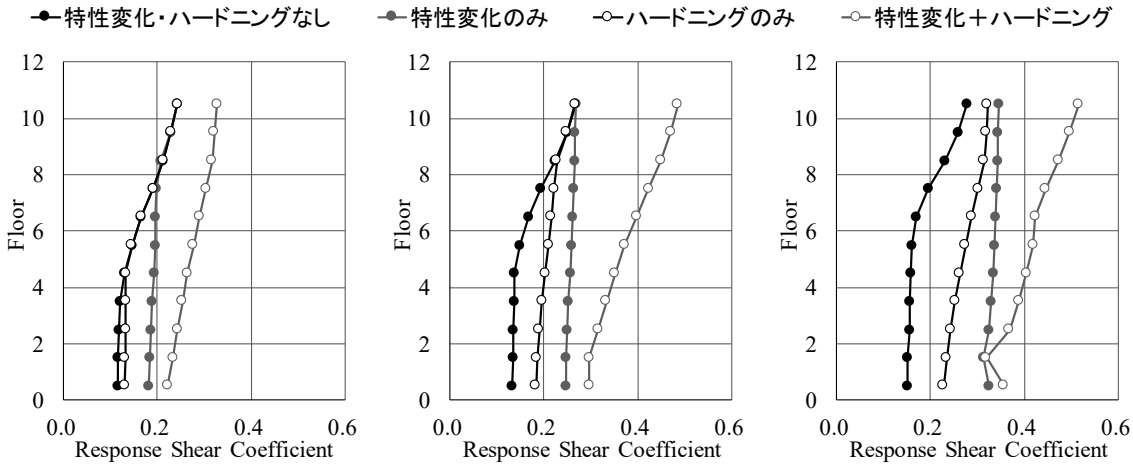
免震建物の最大応答層せん断力係数分布を図 4 に示す。入力倍率 1.0 倍時の Case4 で免震層変位が 0.7m を超えてハードニング特性の第 3 剛性の領域に入っているため、層せん断力係数が最も大きくなっている。Case2 では特性変化によって剛性は低下するものの、免震層変位が非常に大きいため

Case1 や Case3 に比べて大きくなっている。入力倍率が大きくなってもこの傾向は同じである。なお、入力倍率 1.2 倍時の 1 層で Case2 と Case4 で同程度の値となっているのは、この層で塑性化が生じているためである。



(a) 入力倍率 1.0 倍　(b) 入力倍率 1.1 倍　(c) 入力倍率 1.2 倍

図 3　最大応答変位分布



(a) 入力倍率 1.0 倍　(b) 入力倍率 1.1 倍　(c) 入力倍率 1.2 倍

図 4　最大応答層せん断力係数分布

4　まとめ

擁壁との衝突を考慮しない場合について、繰り返しによる免震部材の特性変化とハードニングを考慮した場合の建物応答について検討を行った。次年度は擁壁との衝突を考慮した場合の検討を行う予定である。

参考文献

1) ブリヂストン：長周期地震動に対する免震材料の性能変化（ブリヂストン鉛プラグ挿入型積層ゴム支承），日本建築センター，評定書，BCJ 評定-IB0012-01，2017.5

2) 日本建築学会：免震構造設計指針 第 4 版，pp.276-277，2013.10

触媒反応を用いた非可食バイオマス資源から
機能性バイオポリマーへの大量供給プロセスの検証

株式会社 BrainGild　岩越万里

1　はじめに

世界の環境問題を解決していくには、環境の規制強化だけでなく、現代社会や産業が求める工業製品を脱石化資源から生み出し供給することが伴わなければならない。

しかしながら、巨大な物量を必要とする素材ケミカルやポリマーはバイオマス資源から算出することは技術的には可能だが、食用バイオマス資源との争奪戦になってしまう。

非可食バイオマス資源を有効活用し、最終的に高機能ポリマー樹脂とするケミカルチェーンを構築することはこの問題の解決策のひとつとなる。

2　研究目的

上記ケミカルチェーンを大きく 3 分割し、

1）非可食バイオマス資源から糖類

2）グルコースからＨＭＦ

3）ＨＭＦからＡＭＦ或いはＦＤＣＡ

それぞれについて、原亨和教授の新型触媒プロセスを用いて、実用化レベル開発をめざす。

個別プロセスの実用化に興味ある企業・団体を探索し、共同研究体制を築き、推進して成果を出す。

3　研究成果

1）　秋田県企業と「モミガラからグルコース」、東京の企業と「コーヒー抽出滓からマンノース」及び「廃糖蜜・トウキビ粕からグルコース」、商社との商流検討などを行った。

マンノースについては１社が共同利用研究に参加することになった。

2）　「グルコースからＨＭＦ」「ＨＭＦからＡＭＦ」プロセスを上場企業に紹介した。

3）　マッチングには至らず。

4）　原先生からの依頼で「グルコースからＨＭＦ」「ＨＭＦからＡＭＦ」「ＨＭＦからＦＤＣＡ」のそれぞれについて製造原価を試算し提出した。

4　ま　と　め

◆「共同利用研究」という便利な仕組みがあることを知らない企業が多い。アピールが必要である。

◆プロセスに興味がある企業に対して、実験補助を行う仕組みが必要である。

◆本年度は成果が形にならなかったが、熱心な企業・潜在的な顧客を着実に発掘していきたい。

以上

ペロブスカイト型酸化物 $LaLuO_3$ の電子構造評価

九州工業大学大学院工学研究院　植田和茂

1　はじめに

ペロブスカイト構造酸化物は一般に ABO_3 の組成式で表され、A サイトをイオンサイズの大きいアルカリ土類イオンや希土類イオンで、B サイトをイオンサイズの小さい遷移金属イオン等で構成されることが多い。しかし、近年 B サイトを希土類イオンで構成する物質が調査されたり、B サイトを置換した希土類イオンからの発光が調査されたりしている。一般に A サイトの方が B サイトよりも空間的に広いため、希土類イオンは A サイトを占有することが多く、発光をはじめとする各種物性は A サイトを占有した希土類イオンについてのものがほとんどである。したがって、B サイトを占有した希土類イオンの安定性やその関連する物性は十分調べられていない。

2　研究目的

最近注目されるようになった B サイトに希土類イオンを含有するペロブスカイト型酸化物に関して、今後それらの物質の各種物性が調査されるうえで、その欠陥の安定性を知り、また A サイト欠陥と B サイト欠陥でその安定性を比較することは重要である。本研究では、代表的なペロブスカイト酸化物母体を選択して希土類イオンを A または B サイトに置換し、それぞれの場合のカチオン欠陥の安定性について解析することを目標とし、先ずはその母体の電子構造を計算と実験の両側面から評価することを目的とした。

3　研究成果

代表的なペロブスカイト酸化物母体として、希土類イオンを A または B サイトのいずれにも置換できる $LaLuO_3$ を選択した。[1] 電子構造の計算は Wien2k コードを用い、エネルギー図および状態密度を求めた。電子構造の実験的な評価は XPS スペクトルを測定し、計算で求めた状態密度と比較することを試みた。

$LaLuO_3$ の構造データは、錯体重合法で作製したサンプルの X 線回折データを Rietveld 法で解析することにより得られた。その原子座標をもとに計算して作成したエネルギー図を図 1

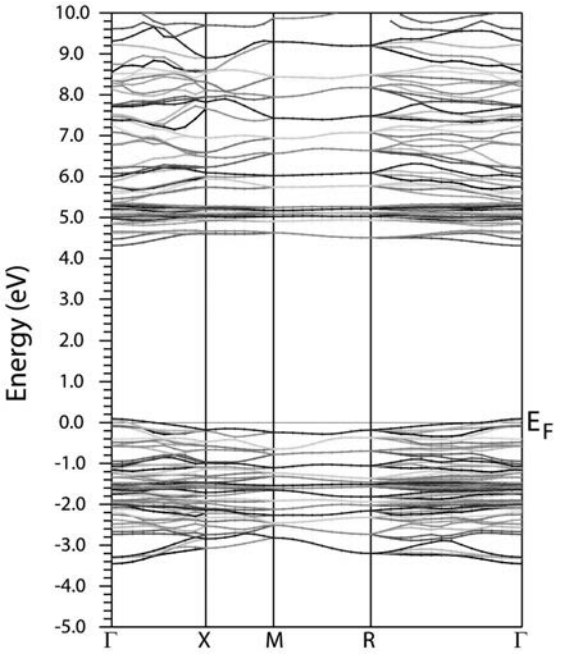


図 1　$LaLuO_3$ のエネルギーダイアグラム（補正なし）

に示す。特に補正を加えていないため、La や Lu の 4f 軌道が不正確なエネルギー位置に現れている。XPS スペクトル測定の実験と比較するためには、オンサイトクーロン反発 U やスピン軌道相互作用のパラメータを入力し補正する必要がある。[2]

一方、XPS スペクトルは単色化された Al K_α線を用い、Ar エッチングを施した試料表面に対してニュートラライザーを用いながら測定された。表面のチャージングによる影響を補正することも配慮し、測定装置で調整されたフェルミエネルギーの値を用いず、浅い内殻の La 4d 軌道のピーク位置を基準としたスペクトルと計算された状態密度と比較し、それらが一致するときの VBM のエネルギー位置をエネルギー軸の原点とした。計算された状態密度は計算した少ない k 点数の関係で鋭いピークから構成されるため、ガウス関数によるブロード化を行って、比較した。図 2 に測定した XPS スペクトルおよび計算した状態密度との比較を示す。Al K_α線のエネルギー領域では、酸素の 2p 軌道のイオン化断面積に比較し、Lu の 4f 軌道のイオン化断面積が著しく大きいため、[3] 主に酸素の 2p 軌道で構成される VBM 近傍はスペクトル強度を比較しやすかったが、Lu の 4f 軌道のピーク強度については比較が困難であった。また、Lu の 4f 軌道に関しては、オンサイトクーロン反発 U やスピン軌道相互作用のパラメータの値が十分に最適化されておらず、ピーク位置にもずれがあり、今後の課題となった。

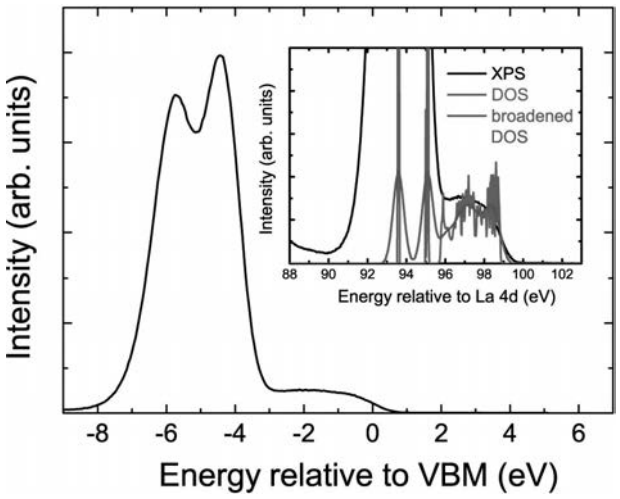


図 2　$LaLuO_3$ の XPS スペクトルと計算した状態密度との比較

今回の研究では想定以上に母体酸化物の電子構造の計算が難しく、XPS の実験結果を再現できるような母体の電子構造が計算で得られなかったため、各サイトへのイオン置換の計算までには至らなかった。今後各計算パラメータの最適化を更に試むとともに、対象とする母体物質の選択に関しても再度検討する必要があると判断された。

4　ま　と　め

希土類イオンを A または B のいずれのサイトにも置換できる $LaLuO_3$ を母体物質として選択したが、希土類イオンの 4f 軌道のため、実験結果を再現できるような十分な計算結果を得られなかった。引き続きパラメータの最適化と母体物質の選択について検討することとした。

参考文献

(1) K. Ueda, S. Tanaka, T. Yoshino, Y. Shimizu, T. Honma, *Inorg. Chem.* **58** (2019) 10890–10897.

(2) K. Ueda, H. Hosono, N. Hamada, *J. Phys.: Condens. Matter* **16** (2004) 5179–5186.

(3) J. J. Yeh, I. Lindau, At. Data Nucl. Data Tables, **32** (1985) 1–155.

ビスマス酸化物前駆体を用いた酸フッ化物のトポタクティック合成

近畿大学理工学部応用化学科　岡　研吾

1　はじめに

Pb や Bi を含む酸フッ化物は、Pb/Bi イオンの 6s 孤立電子対に誘起される異方的な化学結合により、酸素とフッ素のアニオン秩序配列がしばしば誘発される。申請者はこれまで Pb を含む酸フッ化物を真空封管中の固相反応で合成することに成功し、アニオンが秩序配列した構造や、それに由来する誘電特性・光触媒特性などの興味深い性質を発見してきた。[1] Pb^{2+}と同じ電子配置をとる Bi を含む酸フッ化物においても、同様に興味深い構造物性を示す事が期待される。

2　研究目的

本研究では Bi を含む酸フッ化物の合成を目的としている。しかし、Bi 系を Pb 系と同様に固相反応で合成しようとすると、化学的に安定な BiOF が選択的に生成してしまい、目的とする物質を得るのが困難であるという問題がある。そこで、Bi を含む酸フッ化物を合成するにあたり、固相反応法で一気に合成するのではなく、先に酸化物として結晶構造の骨格を作ってからフッ素を導入するトポタクティックな合成手法を着想した。この母体となる Bi 酸化物を合成するには、高圧法が有効である。そこで本研究課題を用いて、高圧装置を共同利用し酸化物の前駆体を合成、そしてそれをトポタクティックにフッ化することにより新規酸フッ化物を得るのを目的とした。

3　研究成果

高圧法による合成は、試料スペースの制限により、一度に多量の試料を得ることが難しい。よって、本研究を遂行するにあたり、まず通常の固相反応法で合成可能なビスマス酸化物をベースとしたトポタクティック合成を行い、合成条件の最適化を目指した。研究対象としたのは、過去に固相反応法での合成が報告されている $BiVO_5F$ である[2]。Bi_2VO_{11}($BiVO_{5.5}$)粉末を前駆体とし、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）を用いたフッ化反応による $BiVO_5F$ の合成を行った（図 1）。また、固相反応と PVDF を用いたトポタクティック合成で得られた試料の比較も行った。

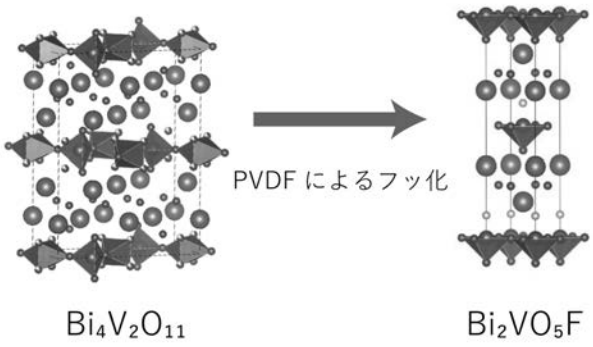


図 1 $Bi_4V_2O_{11}$ に対する PVDF を用いたトポタクティック合なフッ化反応。

Bi_2VO_{11} に対してポリフッ化ビニリデンを 1:0.75 の比で混合し、空気中 300 から 500℃の間の温度で加熱を行いフッ化した。フッ化による X 線回折パターンの変化を図 2 に示す。フッ化前後で回折パターンが明らかに変化しており、解析の結果、過去の報告にある Bi_2VO_5F と同様のパターンであ

ることがわかった。またフッ化処理後の試料の格子定数を比較し、条件を最適化した結果、400 ℃で 10 分間熱処理する条件が最もよくフッ化できることがわかった。

Bi_2VO_5F の合成で最適化した条件を用いて、$BiNiO_3$ のフッ化処理を試みた。Ni^{3+}は不安定な価数であるため、$BiNiO_3$は室温で $Bi^{3+}_{0.5}Bi^{5+}_{0.5}Ni^{2+}O_3$ という特異的な価数をとる。酸化物イオンに対するフッ化物イオンの置換は還元的に働くため、$BiNiO_3$においてフッ化反応はよく進むことが期待される。$BiNiO_3$ に PVDF を 1:0.75 のモル比で混合し、400 ℃, 10 分間熱処理した試料の回折パターンを図 3 に示す。単相試料は得られなかったものの、$BiCrO_3$, $BiMnO_3$ と近い回折パターンが得られた。このことは、フッ化により Bi の電荷不均化が解消されたことを示唆している。つまり $Bi^{3+}Ni^{2+}O_2F$ が合成できている可能性がある。

4 ま と め

PVDF を用いたトポタクティックなフッ化による新規ビスマス含有酸フッ化物の物質探索を行った。既報の酸フッ化物 Bi_2VO_5F をリファレンスとし、$Bi_4V_2O_{11}$ のトポタクティックなフッ化反応からフッ化条件の最適化を行った。得られた条件を用い、$BiNiO_3$のフッ化反応を行ったところ、$BiNiO_2F$ と思わしき試料を得ることができた。今後は、さらに詳細に合成条件を検討し、$BiNiO_2F$ の単相試料を得ることを目指していきたい。

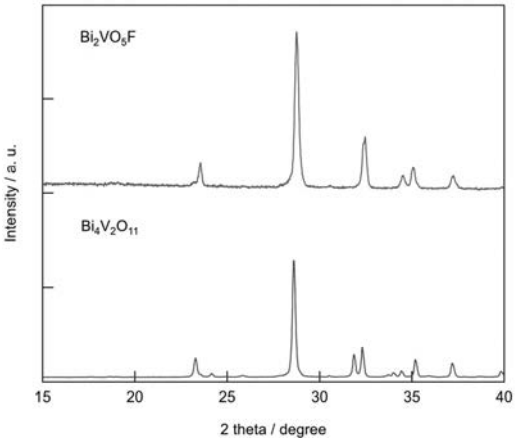


図 2 $Bi_4V_2O_{11}$ に対する PVDF を用いたフッ化反応前後の X 線回折パターン(Cu $K\alpha$)の変化。下が $Bi_4V_2O_{11}$、上が $Bi_4V_2O_{11}$ に 1:0.75 のモル比で PVDF を混合し 400 ℃, 10 min 加熱した試料のパターン。

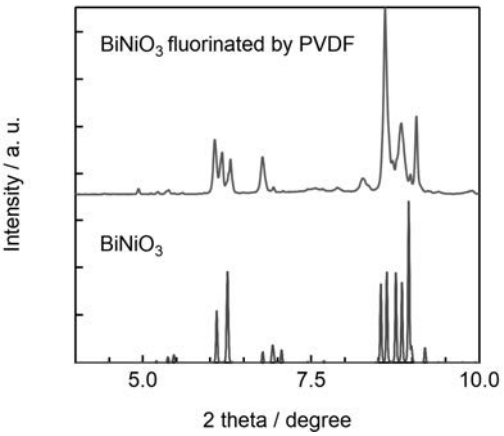


図 3 $BiNiO_3$ に対する PVDF を用いたフッ化反応前後の放射光 X 線回折パターン(波長 0.421 Å)の変化。下が $BiNiO_3$、上が $BiNiO_3$ に 1:0.75 のモル比で PVDF を混合し 400 ℃, 10 min 加熱した試料のパターン。フッ化処理前後でパターンの変化が見られるものの、未反応 $BiNiO_3$ が残っており、解析は難しい。

参考文献

[1] K. Oka *et al.*, *Inorg. Chem.*, **54** (2015) 10239-10242.; K. Oka *et al.*, *Chem. Mater.*, **28** (2016) 5554-5559.

[2] A. V. Akopjan *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **12** (2002) 1490-1494.

低温用熱電変換材料候補物質 Ta_4SiTe_4 の単結晶合成

名古屋大学大学院工学研究科　岡本佳比古

１　はじめに

熱電冷却（ペルチェ冷却）は、固体中の伝導電子による熱輸送（熱電変換）を用いたヒートポンプであり、次世代の全固体冷却技術として幅広い応用が期待される。例えば、コンプレッサーを用いた通常の冷凍庫や冷房と異なり、フロン類などの冷媒ガスを使用しない全固体の電子デバイスによる冷却であるため、各種デバイスやセンサなどの冷やしたい場所だけを冷やす局所冷却への応用が期待される。しかし、従来材料を用いた冷却性能の性能向上が頭打ちであり、熱電冷却の現状の実用は、室温付近における限られた用途に留まる。室温付近で従来材料をはるかに超える高性能材料や、現在実用化されていないマイナス 100 ℃以下の低温領域において実用水準に達する新材料を開拓し、これらを用いた冷却素子を開発できれば、現在液体窒素で冷却されている低ノイズ CCD 素子の冷却など、熱電冷却の用途が格段に広がると期待される。

２　研究目的

研究代表者は、低温領域における熱電冷却の実用を目指し材料探索を行った結果、Ta 系の新材料候補 Ta_4SiTe_4 が、低温領域において現状の実用材料を大幅に超える高い熱電変換性能を示すことを明らかにした。しかし、研究代表者らにより得られた試料は太さ 10μm 以下のウィスカー形状であり、通常数 mm 角のバルク材料が使用される冷却素子に本試料をそのまま使用することはできない。また、申請者らが見出した高性能材料は *n* 型であり、組み合わせて使用する *p* 型の材料が必要である。本研究では、様々な手法により *n* 型・*p* 型の Ta_4SiTe_4 のバルクサイズの単結晶試料を合成することにより、本物質系を低温用の熱電冷却材料の有力候補として確立する。

３　研究成果

Ta サイトを Ti または Hf で置換し、ホールドープすることにより、*p* 型の Ta_4SiTe_4 の合成に成功した。*p* 型のウィスカー結晶の合成が、石英管内の気相成長により行われた。化学量論比の Ta、Ti、Hf、Te 各粉末、および 2 倍の過剰量の Si 粉末が混合され、化学反応を促進するために添加された 20 mg の $TeCl_4$ 粉末とともに石英管に真空封入された。石英封管は 600 °C で 24 h 保持された後、1150 °C で 96 h 保持され、その後室温に炉冷された。得られた試料からウィスカー結晶が取り出された。得られたウィスカー結晶の電気抵抗率と熱起電力が、Quantum Design 社製の Physical Property Measurement System を用いて 5 K から 300 K の温度範囲で測定された。

無置換の Ta_4SiTe_4 は *n* 型であり測定された全温度領域で負の熱起電力を示したが、たった 0.1%の Ti 置換により 50-250 K の幅広い温度範囲で正の熱起電力が現れた。50 K 以下において 0.1%Ti 置換試料の熱起電力は負値を示すが、50 K 付近から温度を増加すると急激に増大し正値となり、90 K で最大値 $S = 560\ \mu V\ K^{-1}$ をとった。この値は無置換の Ta_4SiTe_4 の $|S|$ の最大値 $400\ \mu V\ K^{-1}$ を超える大きな

値であり、本系が *p* 型材料として有望であることを示す。さらに温度を増加すると *S* は緩やかに減少したのち 200 K 以上で急激に減少し 250 K 以上では再び負の値をとる。Ti 置換量の増加とともに正の熱起電力を示す *p* 型の温度領域が低温側、高温側ともに広がり、同時に熱起電力の最大値は小さくなる。Ti を 5%置換した試料では 110 K から 300 K 以上の幅広い温度範囲で $S > 200\ \mu V\ K^{-1}$ であり、220 K 付近で最大値 $S = 250\ \mu V\ K^{-1}$ をとった。電気抵抗率と熱起電力を組み合わせた出力因子は Ti5%置換試料において 230 K 付近で最大で $P = 40\ \mu W\ cm^{-1}\ K^{-2}$ を示した。この値は、現在使用される冷却用の実用材料である Bi_2Te_3 系材料の値と同程度に高く、得られた *p* 型試料が、*n* 型試料と組み合わせて熱電変換素子を形成するために十分な高い熱電変換性能を有していることを示す。

このようにして得られた *p* 型と *n* 型の Ta_4SiTe_4 ウィスカー結晶を組み合わせることで熱電変換素子を試作し、実際に冷却を行えることを確かめた。数十本のウィスカー結晶を束ねて 3 対の *p*-*n* 接合からなる熱電変換素子を作製し、電流を流すことで、室温において冷却部の温度が熱浴と比べて 1 K 低下した。この結果は、本研究で合成した *p* 型と *n* 型のウィスカー結晶を用いて、わずかではあるが実際に冷却が起こったことを示す。この温度降下は実用水準と比べると小さいが、今後高配向なバルク試料や単結晶を合成し、これらを用いた冷却素子を形成することで、本系の低温で高い熱電変換性能を、冷却素子を用いて実証できると期待する。

バルクサイズの単結晶合成については、気相成長法により最大で数 100 μm の太さの単結晶の合成に成功し、現在、得られた結晶を用いた各種物性測定を行っている。例えば、Ta_4SiTe_4 結晶のホール抵抗測定に成功し、本系の高い熱電特性が、従来の熱電変換材料と比べて一桁低い $10^{18}\ cm^{-3}$ のオーダーのキャリア濃度をもつにもかかわらず、低い電気抵抗率が保たれていることに起因することを明らかにした。Ta_4SiTe_4 がある種のディラック電子系と呼べるバンド構造をもつことが関係している可能性がある。今後、反射率測定などを進めることで、Ta_4SiTe_4 の特徴的な電子構造と高い熱電変換特性の相関を明らかにしたい。また、さらに大きな単結晶を合成し、熱伝導率の測定や素子を用いた性能評価を行う。

4　まとめ

p 型・*n* 型のバルクサイズの Ta_4SiTe_4 単結晶の作製を目指して、様々な手法を用いて合成を行った。まず、Ta サイトへの Ti または Hf 置換によるホールドープにより、*p* 型の Ta_4SiTe_4 ウィスカー結晶の合成に成功した。Ti を 5%置換した試料において出力因子は最大となり、Bi_2Te_3 系の実用材料に匹敵する高い性能が得られた。合成された *p* 型・*n* 型の Ta_4SiTe_4 ウィスカー結晶を用いて熱電冷却素子を試作し、熱電冷却が起こることを確かめた。気相成長法により、数 100 μm の太さの単結晶の合成に成功し、得られた結晶を用いた各種物性測定を行った。今後、さらに大きい mm サイズの *p* 型・*n* 型の単結晶を合成することにより、冷却素子を用いた熱電変換素子の性能実証に取り組みたい。

シリカ系材料の構造･欠陥と物性

首都大学東京　大学院都市環境科学研究科 環境応用化学域　　梶原 浩一

１　はじめに

シリカはSi-O結合を骨格とする化合物群であるが、Siが強い結合による三次元的な網目構造を構築するため構造の多様性が高い。また、このようなシリカ系材料の物性は、構造だけでなく、しばしば欠陥の影響を大きく受ける。このうち、α-石英とシリカガラスは高純度で大きな試料が得やすいため、それぞれ結晶性および非晶質シリカとしてのモデル物質と位置づけられており、照射による欠陥過程の解析や、その過程に非晶質性が与える影響を調べるうえで有用である。また、低密度シリカ結晶であるシリカゼオライトやSi-C結合を有する有機-無機ハイブリッドなども、シリカ系材料での機能探索や物性評価を行ううえで興味ある物質群である。

２　研究目的

本研究では、SiO_2の組成をもつ結晶や非晶質(シリカガラス)、ゼオライト、有機-無機ハイブリッドなど多種のシリカ系材料の構造や欠陥を種々の分光法・測定手法を用いて解析し、それらの物性との互いの相関を明らかにすることを目的とした。今年度は、主に、気体分離材料などとして期待されているシリカゼオライトdeca-dodecasil 3R (DDR)の構造解析、および代表的な結晶性シリカであり、不純物の少ない試料が入手できるようになったため不純物によらない欠陥過程が解析可能な高純度α-石英を用いた真性欠陥過程の解析を行った。

３　研究成果

筆者らは近年、菱面体状DDR粒子は、他の形態のDDR粒子に比べて窒素吸着量が大きいことから、貫入双晶によるミクロ孔の切断がないため気体分離の目的に最適な形態であることを指摘したが、露出面の面指数はこれまで精確に決定されていなかった。極点測定(図)を行い、この面が{10-10}面[菱面体晶系表示の{100}面]であることを同定した。この面は、ミクロ孔の開口部であるSi-O 8員環の密度が最大の面であることから、菱面体状粒子の吸着材としての優位性が示された。

また、各種放射線や電子線を照射したα-石英に形成された酸素ダングリングボンド(NBOHC)の発光測定を行った。粒子線照射でないγ線を照射した試料ではNBOHCの発光は観察されなかった。一方、強い非晶質化能を有する中性子線を照射した試料と非晶質化閾値の少し手前まで電子線照射した試料ではNBOHCの発光が観察された。これらの結果から、この発光の生成には局所的な非晶質化が不可欠なこと、ゆえに非晶質化能をもつ粒子線照射を受けた指標として使用できることを指摘した。

４　ま　と　め

菱面体状 DDR 粒子がミクロ細孔を利用した気体分離に最適な形態であることを示した。また、NBOHCの発光がα-石英の粒子線照射履歴の確認に使用できる可能性が示された。

種々の先進材料の高密度エネルギー計測分野への応用

応用ながれ研究所　&　レーザー技術総合研究所　糟谷　紘一**

1.　はじめに　過酷な条件下で使用する材料の諸特性を明らかにし、それらを生かした諸応用を提案し、これらの課題に関連する、最近の共同研究結果について、下記の諸項目についてその概要を述べる。 (1)これまでの表面損耗研究、(2)レーザー誘起超音波法による鋼管肉厚測定、(3)最近の核融合炉関連材料表面の損耗に関する論文調査結果、(4)今後進める予定の実験のための準備、(5)その他の関連調査項目。

2.　研究目的　東京工業大学フロンティア材料研究所の熱加熱装置を用いて諸材料を加熱し、各種計測装置により、高温下での表面損耗量（喪失総質量）等を測定する。これらの結果を生かして、極限状態材料の損耗破壊監視計測法の確立を目指す。これらが本共同研究の最終目標である。本研究では、近く再開する高熱流照射のために、関連計測装置の準備と新規な方法の調査・提案を行った。

3.　研究成果

3-1 これまでの表面損耗研究　本研究に関係が深い筆者らの損耗研究結果の最近状況は、参考文献1から5と、さらに最新のものは、参考文献14に詳しく書いてある。

3-2 レーザー誘起超音波法による鋼管肉厚測定　レーザー励起超音波法については筆者等の所属する機関の主な研究グループ構成員が、これまでに各種インフラ整備を主目的として、長期間実績を積み上げている（参考文献6から13に最新のもの)。

図１は本測定法の原理図である。これによるサンプル測定結果の１例を**表１**に示す。

表１　鋼管サンプルの実肉厚とレーザー誘起超音波法による計測値の比較

厚厚さ[a]（mm）	多重反射周波数（計測値）（kHz）	計測肉厚（mm）
17.1	420	7.0
5.0	610	4.8
33.7	800	3.7

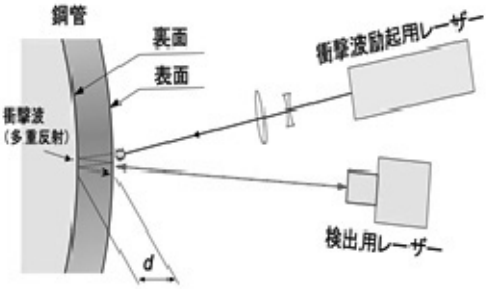


図１　レーザー誘起超音波法による厚さ測定の原理図

音速を5.9 km/sと仮定して計算

3-3　最近の核融合炉関連材料表面の損耗に関する論文調査結果　筆者らが実験により表面損耗研究を続けてきた一方で、極めて最近、ITER-BA グループが、DEMO 機におけるタングステンダイバーター表面の減損率（材料表面の損耗率から堆積率を差し引いた値）評価の重要性を、むしろ計算により明らかにした（参考文献 8 から 9)。

3-4　今後進める予定の実験のための準備　鋼管の代わりにサンプルの種類(候補炉材料)を色々換えて実験を行った。計測用オシロスコープの信号波形の１例を**図２**に示す。サンプルの実厚さと計測厚さの一致は、予想通りであった。

多重反射周波数 F、音波スピード V、材料厚さ d の関係は、d = V / (2 F) で表わせる。F=800kHz となる各材料の厚さ d を計算すると**表２**が得られる。

表２　多重反射周波数が F=800kHz となる各材料の厚さ d [mm]

	鋼鉄	アルミニウム	ベリリウム
音速	5.92	6.38	12.8
厚さ	3.70	3.98	8.00

3-5　その他の関連項目　(1)複合材料と厚さ計による損耗破壊監視計測については、より安価で高性能な厚さ計が市販される状況になった。(2) 関連分光分析のための計測器の整備と初期テストのために、より明るい近赤外半導体レーザー光源等を用意した。(3)放射のアップコンバージョン法を利用する新しい計測法の予備試験に使える可能性のある新たな材料（開発と市販）品を見つけた。

4.　あとがき

今後、実験データの集積をさらに進め、測定可能厚さ範囲や精度について詳しく検討する。

5.　参考文献

1)K.Kasuya et al., Proc. SPIE 8677-1, pp.1-12 (2013).

2)K.Kasuya et al., J. Plasma and Fusion Res., 8, pp.3404054-1-4.

3)K.Kasuya et al., Fusion Sci. and Tech., 63, 1T, pp.364-366 (2013).

4)K.Kasuya et al., Proc. SPIE 9255, pp.925548-1-6, (2015).

5)糟谷紘一, 鈴木哲, 電気学会研究会資料, PST-11-112~128/ /PPT-11-113~129, pp.65-70 (2011).

6)島田義則, オレグ　コチャエフ, レーザー・クロス,　No.376, 1 (2019).

7)糟谷紘紘一, 川路均, J.Straus, K.Kolacek, 井澤靖和, 藤田雅之, 砂原 淳, 本越伸二, 島田義則谷口誠治, 2018 年度 NIFS 素過程合同研究会, Dec, 19-21 (2018).

8)本間裕貴ほか,　NIFS 境界層プラズマダイナミックスのさらなる分野横断的研究会, R1.8.6 (2019).

9)Y.Homma et al., Nuclear Material and Energy, 12, pp.323-328　(2017).

10) K.Kasuya et al., Proc. XXIII Int. Symposium on High-Power Laser Systems and Applications, Czech, submitted (2020).

11)糟谷紘一, 九州大学応用力学研究所共同利用研究成果報告, 22, pp 203-204 (2019).

12)糟谷紘一，東京工業大学・フロンティア材料研究所・共同利用研究報告書，23，pp 77-79（2019）.
13)糟谷紘一，レーザー学会東京支部第 20 回研究会，講演予稿集，東海大学高輪キャンパス（2020）.
14) URL:https://sites.google.com/site/kasuyakouichihomupeiji/

6. 謝辞　この研究は、東京工業大学フロンティア材料研究所一般 B 共同研究費（採択番号 24）及び九州大学応用力学研究所の国内共同研究費（分類番号 2019FP-22）の援助を受けて実施した。本研究を進めるにあたり、東京工業大学フロンティア材料研究所（川路均教授、共同利用推進室)、九州大学応用力学研究所（徳永和俊准教授、糟谷直宏准教授、拠点事務室)、応用ながれ研究所（糟谷惠子副代表)、核融合科学研究所、レーザー技術総合研究所　等の各位にお世話になった。また、表面をモスアイ加工した石英板サンプルの提供を、キャノンマーケティング（株）より受けた。あわせて謝意を表します。

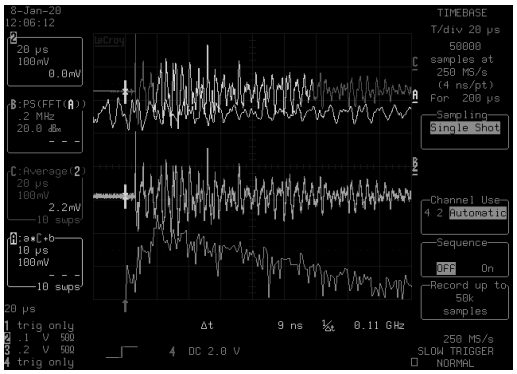


図２　計測用オシロスコープの信号波形例

7. 追記：　ごく最近、以下の予備的実験を行った。　核融合炉第1壁用候補材料としてベリリウムがあるが、管理区域外で構造材サンプルとしては取り扱いにくい。そこで、テスト代替サンプルとしてアルミニウムを考え、この厚さ測定をレーザー誘起超音波法により行うため、厚さが5㎜と8㎜の平板サンプルを購入した。近く、期待通りの実測厚さを得ることを確認する予定である。

さらに、新たに半導体レーザー（波長980nm、出力１W）を購入し、これを照射光源として、アップコンバージョン粉末標的材料をかなり遠距離に置いて、これからの発光目視測定を実施した。別途整備済の発光・分光器を併用すると、先の年度の同波長で5mWのレーザーに比べて、格段に明るい発光分光測定が可能となった。

表面をモスアイ加工した石英サンプルの反射と透過率の測定も計画中で、結果の詳細は、新年度に入ってから、報告する予定である。

**グループ構成員：[1, 2] 糟谷紘一，[3] 徳永和俊，　[4]川路均，[2]Oleg Kotyaev，[2]島田義則，[2]井澤靖和
/ [1]応用ながれ研究所，　[2]レーザー技術総合研究所，[3]九州大学応用力学研究所，[4]東京工業大学フロンティア材料研究所

2020/03/31 報告

層状バナジウムカルコゲナイドにおける スピン軌道電荷複合秩序状態

名古屋大学大学院工学研究科　片山尚幸

1　はじめに

2008 年に発見された鉄系超伝導体の超伝導発現メカニズムが盛んに研究されている。超伝導母系の一つである FeSe では、温度を下げていくと正方晶から斜方晶への構造相転移が生じ、さらに低温で超伝導が発現する。この正方晶-斜方晶転移の直上において、電子構造が平均構造の持つ C4 回転対称性よりも低い C2 回転対称性を有している(電子ネマティック相)ことが各種実験により確認され、高温超伝導発現メカニズム解明に向けた有力な手がかりと目されている。この電子系の低対称化について、軌道縮退の破れた電子状態が液体的に揺らいで現れている可能性が提案されており、近年これらの軌道縮退の破れと相関した局所的な構造歪が生じていることが、放射光を用いた二体相関分布解析で報告された[1]。

2　研究目的

局所的に対称性の破れた状態は鉄系超伝導体以外でも現れる。近年では、低温で量体化転移を示す系で同様の局所的な構造歪が見出されつつある。量体化とは、軌道に自由度を持つ金属イオンが d 軌道を介して結合し、分子クラスターを形成する現象である。たとえば、Ir がパイロクロア格子を持つ $CuIr_2S_4$ は、低温で Ir が Ir^{3+}と Ir^{4+}に電荷分離し、スピン S = 1/2 を持つ Ir^{4+}が八量体と呼ばれる複雑な量体化パターンを形成する。高温相では量体化が消失し、レギュラーなパイロクロア格子が実現するとされていたが、近年の二体相関分布解析による構造研究により、このパイロクロア格子上に Ir-Ir の二量体が短距離秩序として現れることが報告された[2]。二量体の組み方は複数存在し、実際の物質では幾つかのパターンが揺らいで現れる液体的な状態を形成していると思われる。しかしながら、鉄系においても、量体化の系においても、構造歪のダイナミクスは実際には観測されていない。このような構造歪は量体化の系で普遍的に現れるのか？また、本当にダイナミクスを示すのか？これらを明らかにすることを目的とした。

3　研究成果

研究のターゲットとして、二次元三角格子系層状 $LiVS_2$ を選んだ。$LiVS_2$ は V が 3+, d^2 電子状態を持ち、スピン・軌道に自由度を持つ系である。層状 $LiVS_2$ は低温でバナジウムが三量体を形成することが申請者による先行研究から明らかにされており、高温ではバナジウム三量体が消失してレギュラーな二次元三角格子が復活する。本研究では、固相合成法と液体反応法を組み合わせた手法により、$LiVS_2$ の純良試料を育成することに成功した。得られた試料を粉末化し、あいちシンクロトロンの BL5S2 において放射光 X 線回折実験を行ったところ、三量体相転移温度である 314 K 以上において、これまでに報告のない単斜晶歪が現れることが明らかになった。この単斜晶歪は、転移直上においてバナジウムの三角格子が歪んでおり、ジグザグ鎖の短距離秩序が形成されていることを示している。さらに温度を上げていくと、この単斜晶歪は抑制され、345 K 以上ではレギュラーな二次元三角格子が現れた。次いで、

SPring-8 BL04B2 ビームラインにおいて高エネルギーX 線回折実験を行い、得られた PDF パターンの解析を行ったところ、高温相の全温度領域にわたって、図 1 のようなジグザグ鎖構造が短距離秩序として現れていることが明らかになった。これらの構造解析結果は以下の様に理解できる。まず、高温ではジグザグ鎖秩序が短距離秩序として出現している。このジグザグ鎖秩序は温度上昇に対して非常に強固であり、470 K 程度に上げても生き残る。高温常磁性相の内部において、温度を低下させるとジグザグ鎖秩序の相関長が伸びていき、やがて平均構造として観測される。放射光X線回折実験から得られた、単斜晶歪に由来して現れる超格子ピークの半値幅から見積もられたジグザグ鎖の相関長は 130 nm 以上と異常に長い。

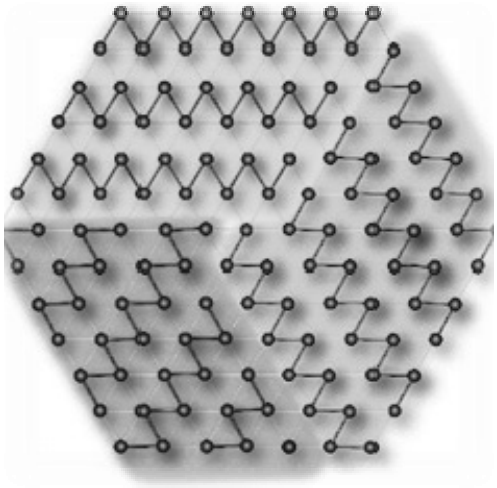


図 1　LiVS2 における三種類のジグザグ鎖パターン.

このジグザグ鎖構造のダイナミクスを調べるため、STEM 測定を行った。ジグザグ鎖に由来した超格子ピークの出現を確認し、100×100nm 程度の領域を 1 秒露光で調べるという実験を繰り返し行ったところ、領域内に現れているジグザグ鎖パターンが時間依存して明確に変化する様子が観測された。これは、短距離秩序がダイナミクスを示していることを示す初めての実験例となった。

まとめ

以上のように、$LiVS_2$ において動的に揺らいだジグザグ鎖状の短距離秩序を見出した。局所歪が現れるという点では、緒言で述べた FeSe や $CuIr_2S_4$ などと共通である。ジグザグ鎖の結合そのものは原子あたり 2 本のボンドで構成されていること、バナジウムの t_{2g} 軌道は隣り合った原子の方向を向いていること、などを考えると、このジグザグ鎖の秩序形成はバナジウムの持つスピン・軌道の動的な短距離秩序の形成によるものと考えてよいであろう。しかし、① 高温で現れるジグザグ鎖短距離秩序が低温相の三量体とは明確に異なっていること、② 130 nm 以上という相関長は既存の系における相関長をはるかに凌ぐ異常に長いものであること、などは従来の系とは明確に異なる性質であり、このような特徴が現れる原因は今後も本共同研究を進めていく中で明らかにすべき課題である。

REFERENCES : [1] B.A. Frandsen *et al.*, Phys. Rev. B **100** (2019) 020504(R).
[2] E.S. Bozin *et al.*, Nat. Commun. 10 (2019) 3638.

トポロジカル絶縁体の量子ホール状態の普遍性研究

国立研究開発法人　産業技術総合研究所　　金子晋久

1　はじめに

二次元電子系が示す量子ホール効果では、ホール抵抗が基礎物理定数 e, h および整数のみで表される普遍値となると考えられている。量子化したホール抵抗の普遍性はこれまで Si-MOSFET や半導体ヘテロ接合系、グラフェンなど様々な系において検証され、今日では直流抵抗の一次標準として利用されている。しかしながらトポロジカル絶縁体においては量子ホール効果の精密測定は行われていない。トポロジカル絶縁体は絶縁的なバルクを持っていながら、表面にはギャップレスな伝導状態を持った物質である。トポロジカル絶縁体における量子ホール効果の普遍性を検証することにより、量子異常ホール効果などの新奇物理現象の機構解明などへも広がると期待される。

2　研究目的

低温において高いバルク絶縁性を持つトポロジカル絶縁体 $Sn_{0.02}Bi_{1.08}Sb_{0.9}Te_2S$ (Sn-BSTS)の表面状態において量子ホール効果を実現し測定することを目指す。量子伝導の実現のためには、キャリア数を低減することが不可欠であることから、本研究では Sn-BSTS の金属的表面のキャリア状態制御を試みる。電界効果により Sn-BSTS 薄片の上面及び下面におけるキャリア数をそれぞれ制御し、伝導特性測定を行うことにより効果を実証する。

3　研究成果

改良ブリッジマン法により作製した Sn-BSTS の単結晶をスコッチテープ法により剥離し、電子線リソグラフィ法により Ti/Au 電極を形成した。プロセス条件の最適化することによりバルクと同等の電気伝導特性を保ったホール測定デバイスを作製した。Sn-BSTS 結晶薄片に対し、下面には SiO_2 を誘電層とした FET 構造を、上面にはイオン液体を滴下することにより電荷二重層をそれぞれ形成し、電界効果によるキャリア濃度の制御を行った。印加電圧を適当に制御することにより、上面及び下面においてホール係数（R_H=R_{yx}/B、R_{xy} はホール抵抗、B は印加磁場）が符号反転を伴う大幅な変調を示すとともに、縦抵抗 R_{xx} においても磁場依存性が観察された。図 1 は上面ゲートを印加しない状態で下面ゲート電圧を変えた

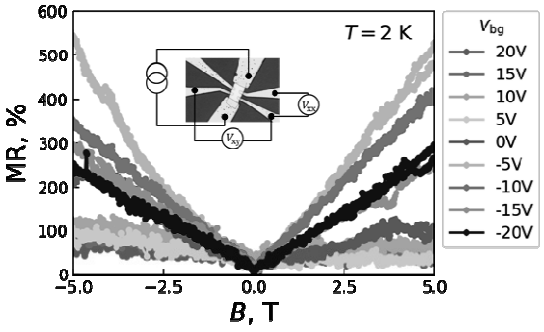


図 1　縦抵抗 R_{xx} の下面ゲート電圧による変調。インセットは測定素子の光学顕微鏡像。

場合の縦抵抗であるが、下面ゲートの印加により 5 T において 500 %を超える大きな磁気抵抗変化率（MR）が観察された。これは上面および下面が互いに異なるキャリアを有する場合に相当することから、電荷補償した半金属において MR が増大することと類似している。詳細な理解のため、トポロジカル絶縁体表面における輸送現象に関するさらなる研究の進展が必要である。またトポロジカル絶縁体表面における伝導現象に迫る別のアプローチとして、4 端子コルビノデバイスの作製にも取り組んだ。

4　ま　と　め

量子ホール効果の実現を目指し Sn-BSTS の高品質単結晶を薄片化し、上面及び下面のそれぞれにおいてキャリア数の制御を試みた。ホール測定により上下面のそれぞれにおいて両極性動作が確認された。縦抵抗においてもゲート電圧印加による大きな変調が見られ、特に上面及び下面が異なるキャリア型を持つ場合に増大することから半金属物質との類似性が示唆された。今後さらなる試料の最適化により量子伝導の実現を目指す。

衝撃波を利用した超高ひずみ速度変形下における降伏機構の解明

熊本大学　パルスパワー科学研究所　　川合　伸明

1　はじめに

物質の弾性－塑性転移応力を表す降伏強度は、顕著なひずみ速度依存性を示し、ひずみ速度が 10^5 /s 以上にも達する衝撃圧縮下においては、静的な材料試験で得られる値の数倍も大きくなる。実際、金属材料では数百 MPa、無機材料では十数 GPa の降伏強度を示すことも珍しくない。この超高ひずみ速度変形における降伏強度の著しい上昇は、塑性変形を支配する転位の移動速度より、応力・ひずみを伝える衝撃波の伝播速度が速いことが原因であるとされている。つまり、転位の運動は、急激な応力場変化に対する時間緩和現象として降伏強度に影響を及ぼしていることになる。このような応力緩和機構としての塑性変形ダイナミクスを検証手段として、分子動力学法などを用いた数値シミュレーション、衝撃圧縮下 X 線分光による結晶ひずみ変化過程の測定、衝撃波伝播プロファイルと変形機構をベースとした構成則との比較、などの方法が用いられている。

2　研究目的

以上の背景から、本研究では超高ひずみ速度変形下における降伏機構の解明を目的に、単結晶材料内を伝播する衝撃波プロファイル測定を行い、その結果から降伏に伴う応力緩和時の塑性ひずみ速度やせん断応力の評価を行った。これまで同種の実験は立方晶材料に対して行われてきた。本研究では結晶系の違いによる超高ひずみ変形機構への影響を評価することも念頭に、六方晶材料である 6H 型 SiC（炭化ケイ素）単結晶を試料として用いた。

3　研究成果

本研究で用いた 6H-SiC 単結晶は新興製作所により提供されたものであり昇華法により作成されている。六方晶の c 面(0001)および m 面$(10\bar{1}0)$に対して平行に切り出された板状試験片を使用し、試料厚 t を 1.0, 2.0, 3.5, 4.0 mm と変化させることにより、衝撃波の伝播距離増加に伴う衝撃波プロファイルの変化を評価した。衝撃圧縮実験は一段式火薬銃を用いて行った。衝突板材料を銅、衝突速度を 1.2 km/s とすることにより、25 GPa 程度の衝撃応力を付加した。試料内部を伝播する衝撃波プロファイルは, レーザー速度干渉計の一種である VISAR [1]を用い、衝撃波により加速された試料の物質速度の時間変化を測定することにより取得した。

Fig.1 に c 面試料および m 面試料で得られた物質速度プロファイルをそれぞれ示す。図中には、各プロファイルが測定された試料厚も記す。すべてのプロファイルにおいて、先行弾性波とそれに続く塑性波からなる 2 波構造の衝撃波が形成されている。試料厚が薄い場合においては、先行弾性波到達後、物質速度が急激に減少する様子が確認され、先行弾性波背後において何らかの応力・ひずみ緩和が生じていることが示唆される、この先行弾性波のスパイク形状を c 面方向と m 面方向とで比較すると、c 面方向において減衰時間が長く、応力緩和過程に結晶方位依存性が存在していると考えられる。また、

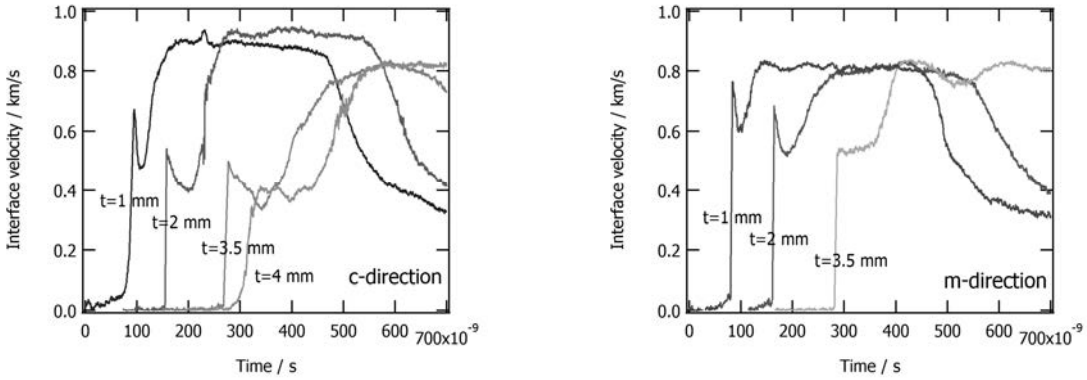


Fig. 1　Material velocity profiles obtained in 6H SiC single crystal shock –loaded to c- and m-direction.

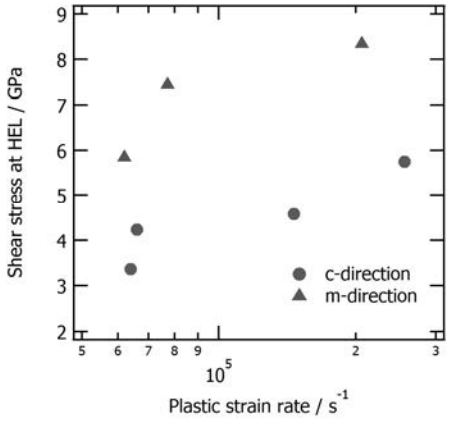


Fig. 2　Relation between shear stress and plastic strain rate in decaying spike-shaped elastic precursor.

先行弾性波のスパイクは、伝播距離の増加にともない減少していき、c 面方向では 4.0 mm、m 面方向では 3.5 mm の伝播において消失している。また、先行弾性波の振幅の比較から、m 方向の衝撃波伝播において，降伏応力の値がより高くなることが分かる。衝撃波伝播距離の増加により先行弾性波のスパイク形状が消失した状態は、弾性波面での応力・ひずみ緩和が無くなった平衡状態と考えられ、その応力値を衝撃圧縮における降伏応力であるウゴニオ弾性限界(Hugoniot Elastic Limit: HEL)とした。その結果、各結晶方位における HEL は c 方向において σ_{HEL}=11.4 GPa、m 方向において σ_{HEL}=15.0 GPa、と求められた。

本研究で測定されたスパイク状先行弾性波の減衰に関しては，以下の 2 つの事象が原因として挙げられる．

1. 衝撃応力により過渡的に生じる過剰な弾性応力・ひずみの緩和
2. 上記の応力・ひずみ緩和により波面背後に生じた希薄波の波面への到達

上述の先行弾性波減衰機構を基にした構成則[2, 3]と測定された衝撃波プロファイル形状との比較から導出された、各衝撃波プロファイルの先行弾性波面における応力緩和時の塑性ひずみ速度とせん断応力の関係を Fig. 2 に示す。Fig. 2 から、同程度のせん断応力下では c 面方向の圧縮においてより高いひ

ずみ速度で変形が生じており、同程度のひずみ速度で比較すると m 面方向の圧縮においてより高いせん断応力が必要であることが分かる。このことから、6H SiC 単結晶は m 面方向の衝撃応力に対して、より高い変形抵抗を有していることが明らかとなった。

通常，6H SiC の塑性変形において，底面すべり$(0001)\langle 11\bar{2}0\rangle$が主すべり系となることが知られている。しかし、本研究で実施した c 面方向および m 面方向の荷重ではいずれもシュミット因子が 0 となり、同すべり系が活動する条件とはならない。底面すべりに続く主要なすべり系としては、柱面すべり$\{10\bar{1}0\}\langle 11\bar{2}0\rangle$が知られている。同すべり系では、m 面方向の荷重においては有限のシュミット因子を持つ一方、c 面方向の荷重に対するシュミット因子は 0 となる。本結果では、両すべり系が活動しない c 面方向への荷重条件において、より変形しやすいことが示されている、このことから、衝撃圧縮のような超高ひずみ速度変形では、静的な変形とは異なるすべり系の活動や、変形双晶形成、アモルファス化など、低ひずみ速度変形とは全く異なる変形機構が主要な役割を果たしていることが強く示唆される。

4 ま と め

本研究では、超高ひずみ速度変形下における降伏機構の解明を目的として、6H SiC 単結晶に対して衝撃波伝播プロファイル測定を行い、衝撃圧縮下での降伏における塑性ひずみ速度やせん断応力の評価を行った。c 面方向と m 面方向の降伏時における応力緩和挙動の比較において、c 面方向の衝撃荷重に対して、より低い変形抵抗を示す結果となった。この傾向は、静的な変形におけるすべり系では説明できず、衝撃圧縮下特有の変形機構が働いていることが示唆される。今後は、分子動力学法などを活用しながら、本傾向と調和的な衝撃変形機構を検討していく必要があると考えている。

参考文献

[1] L.M.Barker and R.E.Hollenbach, J. Appl. Phys., **43**, 4669 (1972).

[2] J.R.Asay et al., J. Appl. Phys. **43**, 744 (1972).

[3] E.B.Zaretsky and G.I.Kanel, J. Appl. Phys. **114**, 083511 (2013).

アモルファス酸化物半導体の電子構造解析と新規応用提案

龍谷大学理工学部　木村 睦

１　はじめに

共同利用研究「アモルファス酸化物半導体の電子構造解析と新規応用提案」として、さまざまな成果が得られたが、特に本報告では、新規応用提案として、メモリスタ・脳型集積回路・熱電素子について報告する。

２　研究目的

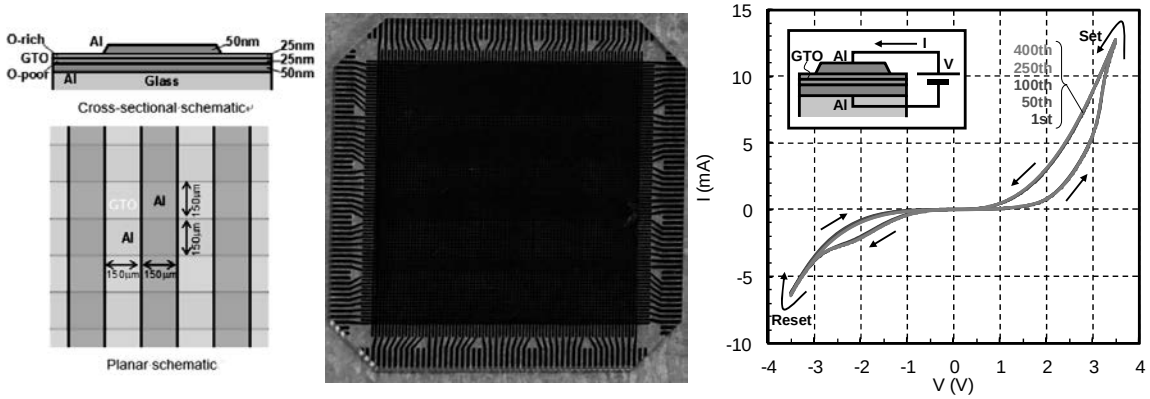
研究代表者らは、これまで、アモルファス酸化物半導体（AOS)の新規材料研究や新規応用提案を行ってきた。最近では、レアメタルを含まない Ga-Sn-O (GTO) を用いた薄膜トランジスタを開発し、代表的な AOS である In-Ga-Zn-O (IGZO) に迫る初期特性と経時安定性を確認している。2018 年度は、さらに室温作製での良好な特性や、UV アニールの効果などを確認した。いっぽうで、現在は主にフラットパネルディスプレイに活用されている AOS の、新規応用探索も継続している。まず、近年は特に注目を集めている人工知能分野への応用として、ニューラルネットワークをハードウェア化した脳型集積回路への応用を試みている。これは、これまでの共同利用研究で明らかにしてきた AOS 薄膜の劣化メカニズムを参考にしながら、その特性変化をニューラルネットワークの基本素子のひとつであるシナプス素子の、結合強度変化の機能として活用しようというものである。2018 年度は、ホップフィールド型やセルラー型のニューラルネットワークで、文字認識に成功している。本研究では、IGZO のみならず GTO などといった新規 AOS も含めて、脳型集積回路を試作し、動作を確認し、さらに高度な機能獲得を目指す。最終的には、超コンパクト・超低消費電力・超ロバストな人工知能の実現が期待できる。そのほか、熱電素子への新規応用提案も行う。また、GaO などの新規材料の評価も行う。

３　研究成果

［脳型集積回路］

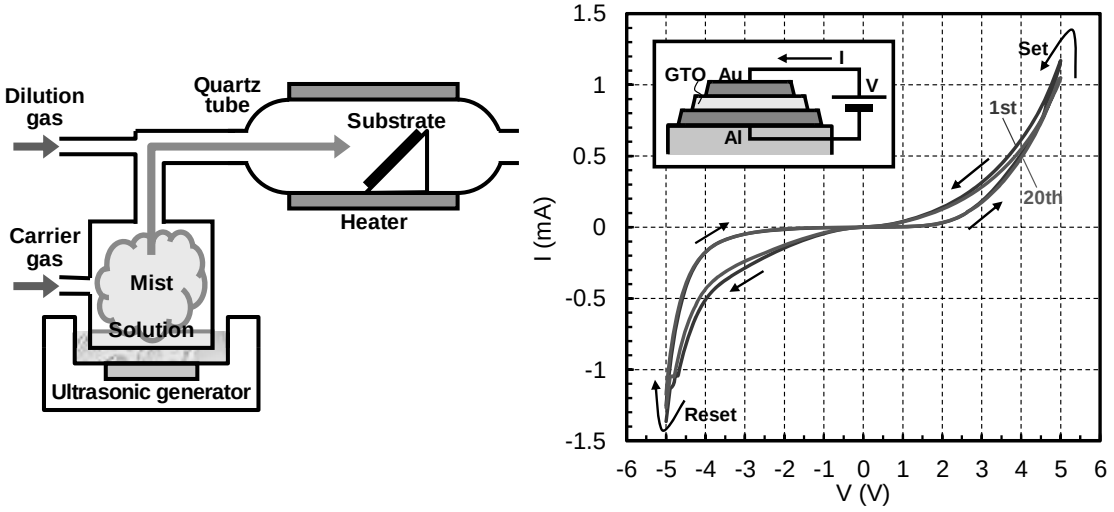
AOS の脳型集積回路への応用としては、これまで、AOS 薄膜の特性変動がシナプス素子として用いることができるように、そのデバイス構造や製造プロセスを構築し、そのあと、通常の LSI で試作したニューロンのアレイ上に、AOS 薄膜を成膜してシナプスのアレイとし、ニューラルネットワークによる脳型集積回路を試作してきた。本研究では、製造プロセスとしては、スパッタだけでなく、将来的に 3 次元積層も可能な液相プロセスも考えた。また、この脳型集積回路で、より高度な機能獲得を目指し、より多画素の文字認識の機能を確認した。2018 年度は、AOS によるメモリスタ の開発に成功したので、脳型集積回路への応用を具体的にすすめてきた。

まず、異なる酸素密度の 2 層のα-GTO 薄膜デバイスでメモリスタ特性を確認した。我々の脳型集積回路で確実な動作を保証するひとつの手法となりえる［1]。



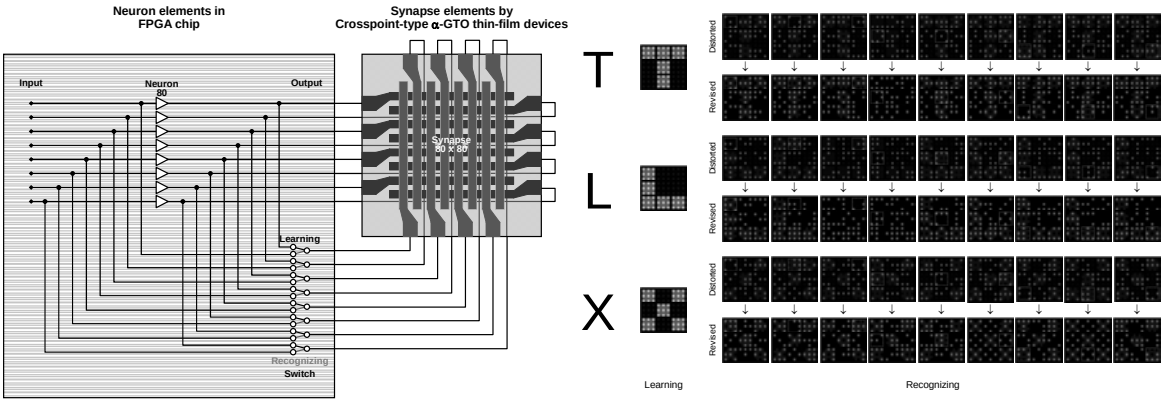
異なる酸素密度の 2 層のα-GTO 薄膜メモリスタ

つぎに、ミスト CVD 法で成膜したα-TGO 薄膜のメモリスタ特性を確認した。ミスト CVD 法は大気圧プロセスで、我々の研究に対しては、脳型集積回路の、将来の 3 次元化と低コスト化が期待できる［2］。



ミスト CVD 法成膜のα-TGO 薄膜メモリスタ

そして、クロスポイント型α-GTO を自己可塑シナプスエレメントとして備えたニューロモーフィックシステムを作製し、「T」「L」「X」の 3 文字の同時学習に成功した。

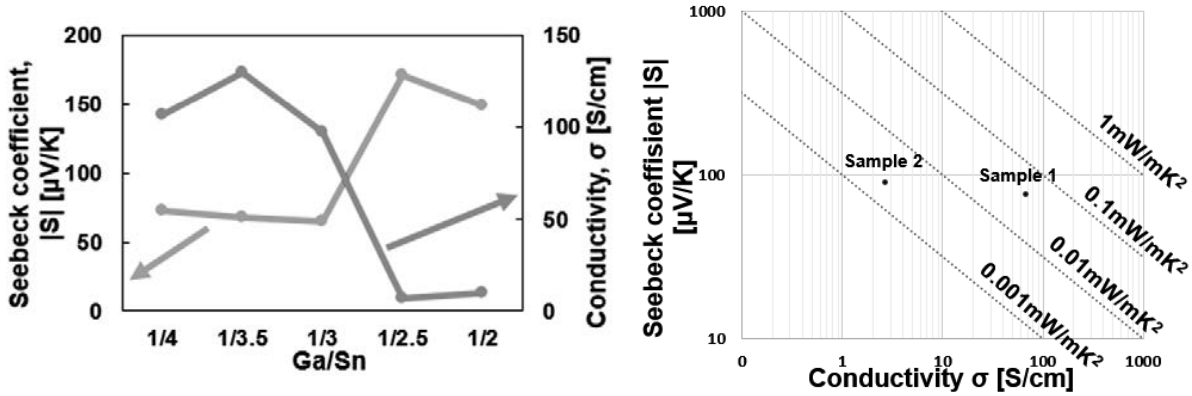


クロスポイント自己可塑シナプスの 3 文字同時学習

［熱電素子］

さらに、熱電素子への応用としては、これまで、従来の基板加熱スパッタだけでなく、室温成膜や液相プロセスでの熱電効果を確認した。2018 年度は、組成や製造プロセスの最適化でキャリア移動度を向上させ、さらなる熱電特性、すなわち、ゼーベック係数・パワーファクタ・性能指数の向上に成功した。本研究では、実用を考えたときのコストパフォーマンスを向上すべく、成膜プロセスの低コスト化を検討した。

ミスト CVD 法によって GTO 薄膜熱電変換素子を作製し、パワーファクター(PF)=0.0598 mW/mK^2 を得た。今後、PF を改善するために、GTO 薄膜の結晶構造、素子構造など検討を進める［4］。



ミスト CVD 法によって作製した GTO 薄膜熱電変換素子の熱電変換特性

４　ま　と　め

AOS 薄膜の応用で脳型集積回路が実現できれば、それは将来的に 3 次元集積化の人工知能システムにつながり、超コンパクト・超低消費電力・超ロバストな人工知能の実現が期待できる。これは、個々のモノのインテリジェンス化（AIoE:Artificial Intelligence on Everything）を可能とするものであり、また、社会的な消費エネルギ低減の要請にも応えるものである。熱電素子への応用では、効率は従来並みであっても、超コストのエナジーハーベストデバイスの実現が期待される。電源有線なしの IoT の実用化には、キーテクノロジーとなる可能性がある。本共同利用研究の成果は、学術論文や投稿講演に加えて、招待論文・基調講演・招待講演でも発表している[5-9]。

[1] Ayata Kurasaki, Materials, Vol. 12, Issue 19, 3236, Oct. 2019

[2] Yuta Takishita, AIP Advances, Vol.10, Issue 3, Mar. 2020, to be published

[3] Mutsumi Kimura, ECS Trans., Vol. 90, Issue 1, pp. 157-166, May 2019

[4] 荒牧 達也, 薄膜材料デバイス研究会 第 16 回研究集会, pp. 70-71, 2019 年 11 月

[5] [STAP Reviews] Mutsumi Kimura, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 58, No. 9, 090503, Sep. 2019

[6] Mutsumi Kimura, ISACIT 2019, Aug. 2019

[7] Mutsumi Kimura, The 77th Fujihara Seminar,pp. 16-17, Oct. 2019

[8] Mutsumi Kimura, IMID 2019, B65-3, pp. 653, Aug. 2019

[9] Mutsumi Kimura, 2019 ULSIC vs. TFT Conference, May 2019

$(Al,Fe)_2O_3$ 固溶体の高圧合成と磁気特性

岡山理科大学・工学部　草野圭弘

1　はじめに

酸化鉄(Ⅲ)(Fe_2O_3)には、赤色顔料や鉄関連化合物の原料として用いられているα-Fe_2O_3(ヘマタイト)や磁気記録材料に利用されているγ-Fe_2O_3 (マグヘマイト)などがある。多形の一つである$GaFeO_3$型のε-Fe_2O_3は、次世代の磁性材料として近年注目されている[1,2]。ε-Fe_2O_3は、SiO_2マトリックス中において、マグヘマイト(スピネル構造)からヘマタイト(コランダム構造)に相変態する際に中間相として生成する[1,2]。固相反応法では、Feのサイトの50%をAlで置換した$AlFeO_3$を大気圧下で合成することが可能であり、酸素分圧の上昇とともに$Al_{1-x}Fe_{1+x}O_3$の鉄の固溶域が広がる。しかし、高圧下の固溶域については明らかにされていない。

2　研究目的

本研究は、高圧下で $GaFeO_3$ 型 $Al_{2-x}Fe_xO_3$ 固溶体の合成を試み、その固溶域および磁気特性を明らかにすることを目的としている。

3　研究成果

出発原料に$Al(NO_3)_3\cdot 9H_2O$および$Fe(NO_3)_3\cdot 9H_2O$を用い、Fe：Al = 0.60：0.40～0.70：0.30の混合試料を大気中にて500°Cで1h熱分解した後、2GPaで加圧して1400°Cで1h熱処理した。得られた試料の粉末X線回折パターン(XRD)を図1に示す。いずれの試料においても、$GaFeO_3$型$Al_{2-x}Fe_xO_3$固溶体は生成せず、Al置換ヘマタイト(α-$Fe_{2-x}Al_xO_3$)とFe置換コランダム(α-$Al_{2-x}Fe_xO_3$)が主な生成相であった。Fe：Al = 0.70：0.30の試料(図1(c))中には、少量のスピネル構造化合物($FeAl_{2-x}Fe_xO_4$)が生成した。

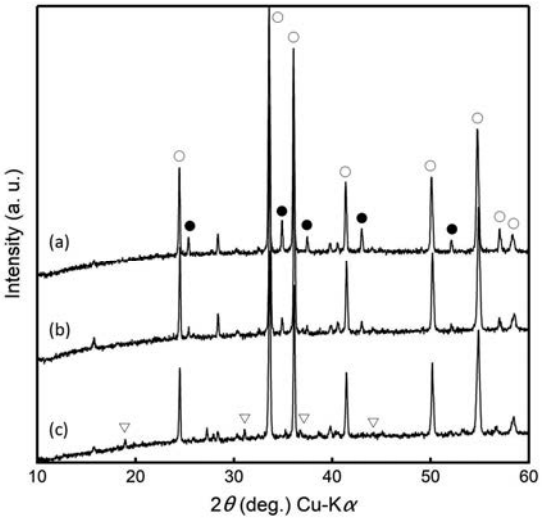


図 1　Fe：Al = 0.60：0.4(a)、0.65：0.35(b)および0.70：0.30(c)の原料を、2GPa で加圧し 1400°C で 1h 熱処理した試料の XRD パターン。○：α-$Fe_{2-x}Al_xO_3$、●：α-$Al_{2-x}Fe_xO_3$ および▽：スピネル構造化合物。

今後、熱処理温度と時間および圧力の影響を詳細に検討し、磁気特性との関連を検討する予定である。

4　まとめ

高圧下で熱処理した試料中には $AlFeO_3$ は生成せず、Al 置換ヘマタイト(α-$Fe_{2-x}Al_xO_3$)および Fe 置換コランダム(α-$Al_{2-x}Fe_xO_3$)が生成した。Fe：Al = 0.70：0.30 の試料には、少量のスピネル構造化合物($FeAl_{2-x}Fe_xO_4$)が生成した。

5　文献

1) J. Jin et al., *adv. Mater.* **16**, 48-51, 2004.

2) A. Namai1 et al., *Nat. Comm.*, **3**, 1035, 2012.

接合部降伏する鉄筋コンクリート造骨組の非線形地震応答解析

名古屋工業大学　楠原文雄

1　はじめに

梁降伏型に設計される鉄筋コンクリート骨組では，柱梁強度比と接合部横補強筋量により「接合部降伏」が起こり計算上の梁曲げ強度が得られないことがある。その場合、履歴減衰性能の低下が地震応答の増大を引き起こすばかりか，特定層への変形集中と架構の不安定化を引き起こすことが明らかになっている。

一方，多スパンの骨組にあっては，必ずしもすべての柱列で柱や柱梁接合部の諸元が同一であるわけではなく，ある層の柱の上下の柱梁接合部のうち一部にのみ接合部降伏が生じる場合も考えられるが，このように一部でのみ接合部降伏が生じるような骨組の地震応答に関する知見はいまだない。

2　研究目的

梁降伏型骨組と接合部降伏型骨組の 2 種類の骨組を一定の割合で連結した骨組を設定し，地震応答解析によりある層の柱梁接合部のうちどの程度の接合部降伏を許容できるかを検討する。

3　研究成果

a. 解析モデルと入力地震動

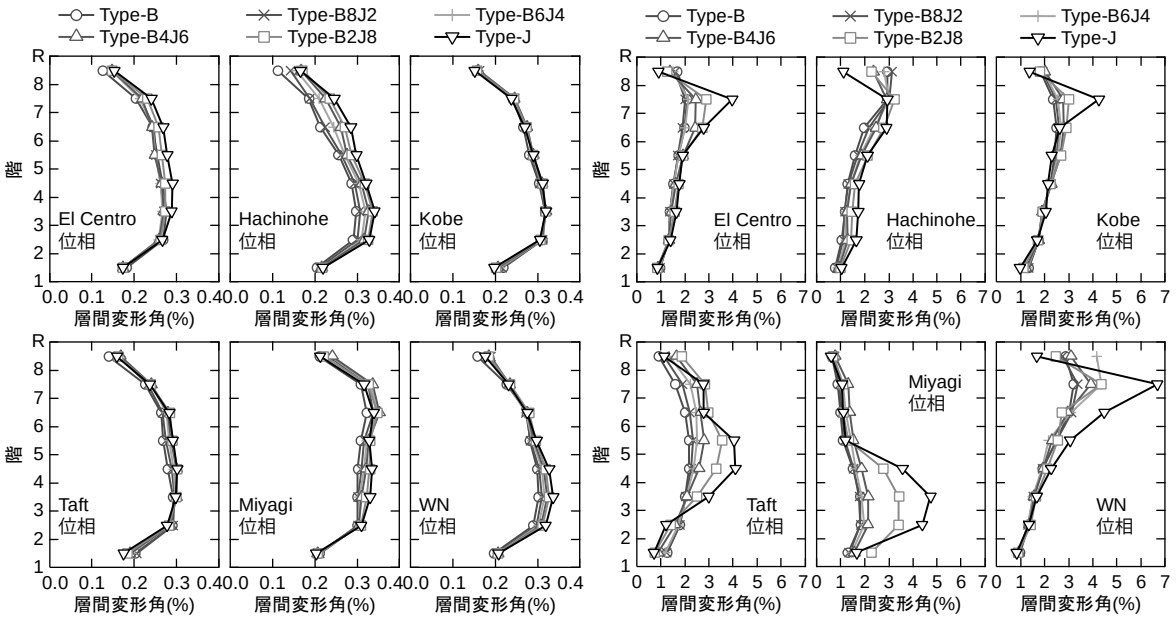
一般的に靭性型骨組であり，また地震応答において高次モードが支配的となることが少ない中層純ラーメン建物を対象とする。保有水平耐力時のベースシア係数が 0.3 の全体崩壊形を形成するように設計された無限連続骨組とし，柱と梁の曲げ耐力の比を柱梁接合部の横補強筋量を変えた接合部降伏型柱列と梁降伏型柱列を 10:0，8:2，6:4，4:6，2:8，0:10 の比率で連結した 6 ケースについて検討する。

梁・柱は線材に置換し，柱梁接合部はフェースの剛板とコンクリート，鉄筋，付着を表す一軸ばねから構成されるマクロエレメントによりモデル化した。入力する地震動は告示波とし，極めて稀に発生する地震動に対して入力倍率を 0.2，0.5，1.0，1.1，1.2，1.3，1.4，1.5 倍とした。

b. 層間変形角分布

図 1 に入力倍率 0.2 および 1.0 における各層の最大層間変形角を地震動ごとに示す。

入力倍率 0.2 では，いずれの地震動に対しても層間変形角の高さ方向の分布において特定の層への変形の集中は見られない。入力倍率 1.0 では，El Centro 位相，Hachinohe 位相，Kobe 位相，WN 位相の 4 つの地震動に対しては上層，Taft 位相では中層，Miyagi 位相では下層で層間変形角が最大となった。接合部降伏型柱列の割合の増加により層間変形角は特定の層に集中する傾向があるが，変形が集中し層間変形角が最大となる層に接合部降伏型柱列の割合による変化はない。



(a) 入力倍率 0.2　　(b) 入力倍率 1.0

図 1　層間変形角分布

c. 最大層間変形角

図 2 に接合部降伏型柱列の割合と各層の最大層間変形角の最大値との関係を入力倍率ごとに示す。

入力倍率 0.2 では，Hachinohe 位相の地震動の場合に接合部降伏型柱列の割合の増加によってわずかに最大層間変形角が増大しているが，全体の傾向としては接合部降伏型柱列の割合の影響はほとんどみられない。

入力倍率 1.0 では，Hachinohe 位相を除いて接合部降伏型柱列の割合の増加により，最大層間変形角の最大値は増大している。ここで，接合部降伏型柱列の割合 6/10 まで（Type-B～Type-B4J6）は接合部降伏型の割合の増大にともなって最大層間変形角はゆるやかに増大し，接合部降伏型の割合が 8/10 である Type-B2J8 では，梁降伏型の Type-B と比べて最大層間変形角の増大が著しい。接合部降伏型である Type-J では，Hachinohe 位相を除くすべての地震動において Type-B と比較して最大層間変形角が約 2 倍となった。

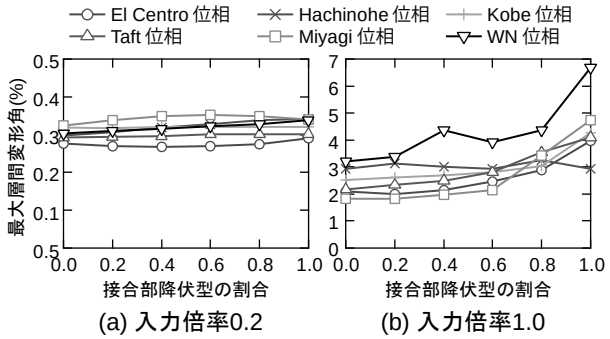


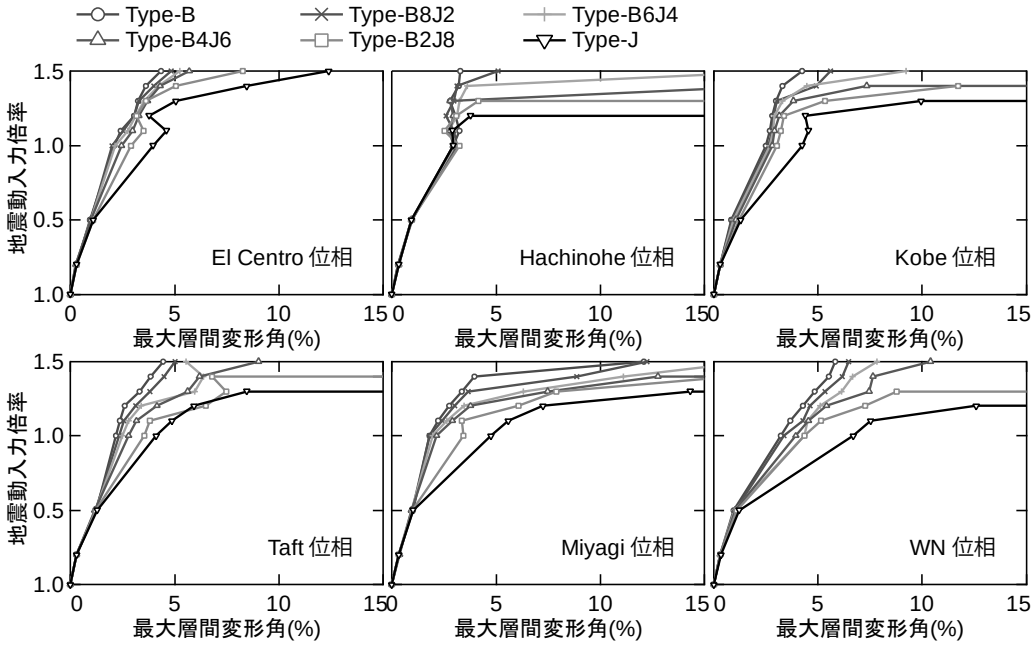
図 2　接合部降伏型の割合と最大層間変形角の関係

c. 崩壊荷重

図 3 に地震動の入力倍率と最大層間変形角の関係を地震動ごとに示す。

いずれの地震動に対しても，接合部降伏型柱列の割合が 2/10（Type-B8J2）では梁降伏型の Type-B

と最大層間変形角に大きな差がなく，骨組の崩壊は生じていない。梁崩壊型柱列の割合が小さくなり，接合部降伏型柱列の割合が 4/10 を超えて増大すると骨組の崩壊が生じる入力倍率（崩壊荷重）は減少する。接合部降伏型柱列の割合が 4/10（Type-B6J4）では入力倍率 1.4 までは梁降伏型骨組（Type-B）と比較しても最大層間変形角に大きな差はないが，入力倍率 1.5 では著しく最大層間変形角が増大し，Type-B6J4 と梁降伏型骨組（Type-B）で最大層間変形角の差が小さいのは El Centro 位相のみである。また，Hachinohe 位相および Miygai 位相では入力倍率 1.5 で崩壊が生じている。接合部降伏型柱列の割合 6/10（Type-B4J6）では，入力倍率 1.3～1.4 で El Centro 位相を除く地震動において梁降伏型骨組（Type-B）に対して最大層間変形角に大きな差が生まれ，Hachinohe 位相および Miygai 位相に加えて Kobe 位相の地震動でも崩壊が生じている。接合部降伏型柱列の割合 8/10 以上（Type-B2J8 および Type-J）となると入力倍率 1.2 以上で最大層間変形角が Type-B と比較して著しく増大し，El Centro 位相を除く地震動では入力倍率 1.3～1.5 で骨組の崩壊が生じている。



図－8　地震動入力倍率と最大層間変形角の関係

4　ま　と　め

・骨組全体に対して接合部降伏型柱列の割合が 20%程度であれば極めて稀に発生する地震動の 1.5 倍までの範囲では骨組の崩壊は生じなかった。骨組全体に対して接合部降伏型柱列の割合が増大すると崩壊荷重は減少し，骨組全体に対して接合部降伏型柱列の割合が 80%となると接合部降伏型骨組と同様に極めて稀に発生する地震動の 1.3～1.5 倍程度で崩壊が生じる可能性が高い。

・極めて稀に発生する地震動では，骨組全体に対して接合部降伏型柱列の割合が 60%を上回ると，最大層間変形角が著しく増加する。

・稀に発生する地震動を含む極めて稀に発生する地震動の 0.5 倍程度までは，最大応答層間変形角は，骨組全体に対する接合部降伏型柱列の割合によらず梁降伏型骨組と同程度となる。

元素戦略に基づく新規磁石高密度化に関する研究開発

株式会社 Future Materialz　　小林 斉也

1　はじめに

磁石材料は、モータをはじめとする電気電子機器の高性能化・高機能化、省エネ化につながるキーマテリアルであり、特に、磁石としての高密度充填化は磁気特性を直接的に左右する非常に重要な技術課題と位置づけられる。様々な形状に成型を可能とする従来の樹脂複合系のボンド磁石では、磁石材料粒子サイズの微細化により高密度化が妨げられ、材料が有する本来のポテンシャルを活かし切れていないのが現状である。また、磁石材料の複合化による新しい磁石材料は、別々の磁石粒子同志ができる限り接近・接触する必要がある。

2　研究目的

本申請研究では、昨年度に引き続き、弊社の持つ元素戦略に基づく新規磁石材料粉末を、より高性能・高機能化するために、別の磁石材料と複合化することを従来のプレス圧力域を超えた超高圧領域で磁石成型体を作製し、複合的な磁石特性の獲得を目指す。

3　研究成果

２つの異なる窒化物系の磁性材料粉末を用意した。一つは希土類元素を含んだ磁性材料粉末（A）、もう一方は弊社の持つ元素戦略に基づく新規磁石材料（B）である。これら２つの磁性材料粉末を種々の組成比で混合した原料を用いて 5tonf/cm^2 までのプレス機で成型するも、いずれも２種の材料が独立した磁化反転挙動を示し、結果として、磁化曲線はスワン型を示すだけであった。そこで、さらなる圧力下でこの複合磁性材料を成型することで新規特性の獲得の可能性を検討した。特に、高圧力の発生が可能な東教授が構築してきた超高圧加圧法（トライエンジニアリング社製 TRY-700）を利用することにより、最大 45tonf/cm^2（4.4GPa）までの圧力下において成形体を作製し、その成形体密度とともに、微細構造解析や磁気特性評価を行いその相関を探った。

作製試料は、超高圧を用いないと得られない、80vol%以上の高密度パッキングされた成型体であった。

磁化曲線の一例を下図に示す。図中の赤線が（B）、黒線が（A）のそれぞれ単独の成型体の磁化曲線である。緑線は、（A）と（B）の複合磁性粉末を 10tonf/cm^2 でプレスした成型体の磁化曲線である。これまで 5tonf/cm^2 までのプレス圧で作製した成型体では得られなかった複合的な磁気特性が確認できた。複合磁石成型体（緑線）は、黒線と赤線、つまり、（A）と（B）の中間的な磁気特性を示している。これは、両磁性材料間に非常に強いスピンカップリングが発生したことにより、このような複合的な磁気特性となったのではないか、と予想している。

今後は、この複合的な磁気特性が得られる条件領域を探索していく。

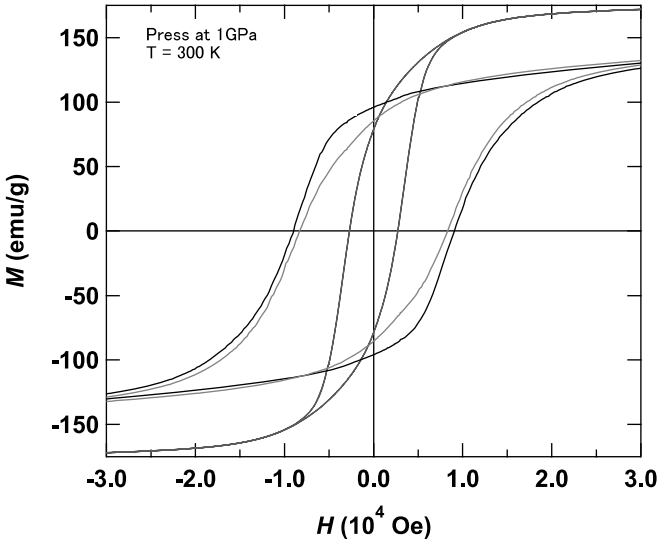


図　磁性粉末（A）、（B）及び複合原料の成型体の磁気曲線。

4　ま　と　め

5tonf/cm^2 までのプレス圧では得られなかった複合磁性材料の獲得に成功した。より詳細なる分析・解析を進めながら、今後は、この複合的な磁気特性が得られる条件領域を探索する。

高分極性イオンを含有した透明酸化物ガラスの低光弾性と短･中距離構造

愛媛大学 大学院理工学研究科　斎藤 全

1　はじめに

酸化物ガラスは一般に等方的な屈折率分布を有するが，圧縮，あるいは引っ張り応力が加わった際に，屈折率の異方性（複屈折性）が誘起される。これに対する方策として，高分極性イオンである Pb^{2+}を高濃度に含有したケイ酸塩ガラスにおいて，ある特定の組成において，応力誘起複屈折性が消失することが知られている。これまでに，酸化物ガラスの低応力誘起複屈折特性を活用して，電力会社の一部の施設で高電流測定・事故区間判定として使用されている光ファイバー型センサー開発の基礎となる組成開発のための，低応力誘起複屈折(低光弾性)酸化物ガラスの機能性発現構造の特定に関わる調査を行ってきた。既存の光ファイバー型電流センサーには組成に高濃度の鉛を含んでいるため，人体に対する安全性の面から既に製造・販売は中止され，新規組成ファイバーを開発しない限り供給が再開される可能性はないことが背景にある。代表者らがこれまでに，毒性のある Pb^{2+}の代わりに Bi^{3+}をガラス含有イオンに用いて，応力誘起複屈折性を生じない，いわゆるゼロ光弾性(ゼロ応力誘起複屈折性)リン酸塩，ホウ酸塩，およびケイ酸ガラス組成を見出している。

2　研究目的

本研究では，非常に小さい光弾性定数を有し，かつ透明な酸化物ガラスの開発のための分光的手法を用いた関連するミクロ構造を特定するために，前年度に引き続き，ns^2 型の電子配置を有する高分極性イオンを含む，リン酸，ホウ酸，およびケイ酸塩ガラスにおいて，光弾性定数が非常に小さい非晶質構造の特徴の抽出を目的とした。

3　研究成果

本共同研究利用で，前年度に取得した 2 元系 Bi_2O_3–SiO_2 ガラスの核磁気共鳴スペクトルを解析した結果，ケイ酸塩ガラスでは，光弾性定数が非常に小さい組成においても，ゼロ光弾性機能を発現するような特徴的なネットワーク構造は有せず，非架橋酸素を 1－2 個含んだ SiO_4 四面体構造は，ビスマス含有量が増えるにしたがって連続的に増加している。一方，ホウ酸塩ガラスにおいては，光弾性定数が小さいガラスにおいて，ラマン散乱スペクトルより，4 配位構造を有するホウ酸塩ユニットが存在し，リン酸塩ガラスでは孤立した 4 配位構造を有するリン酸塩ユニットが存在することが分かった。高分極率金属イオンである Bi イオンが，短鎖状の 4 面体構造に付随した高分極率酸素イオンとガラスネットワーク内で混じることによって，Bi イオンと短鎖状 4 面体によるサブネットワークが形成されていることが示唆される。したがって，酸化物ガラスにおける小さい光弾性特性を決定する主な要因の一つとして，大きな電子分極率を持つイオン（O と Bi）が中距離範囲(4 面体ユニットとその近傍)程度で均一に分布し，広がった波動関数によって空間的に等方的な電子雲の分布が保たれると考えられる。その結果，ガラスに応力が加わってわずかな原子変位が生じたときに，異方的な電子雲分布が誘起されず，マクロ物性としての屈折率の異方性が生じない。これらの本共

同利用に関する成果の一部は，すでに 2 編の論文にまとめて発刊されている。

４　ま　と　め

本共同利用において得られたガラス構造に関わる知見は，ガラスの特有のデバイスである光ファイバーの環境調和型電流センサー，偏光制御型光学レンズ，フィルターへの応用と，その組成設計に有効である。鉛に代わる高分極イオンとして Bi イオンを加えると，短鎖状の 4 面体と連結したサブネットワーク構造が形成される。Bi イオンが高濃度に含有されたガラスにおいて，高分極性イオンと酸素イオンによる空間的に均一な電子雲分布が生じている。以上，応力誘起複屈折性（光弾性）のような応力下における光学特性と構造を明らかにすることによって，新規酸化物ガラス組成設計指針を得ることができる。

・Optical properties and zero photoelastic constant of ns^2-type metal cation containing oxide glasses
A. Saitoh, M. Itadani, K. Suzuki, H. Takebe, and H. Hosono,
Opt. Quantum. Electron. 55,
(2019) pp. 30201-30210.

・Structure and photoelastic constant of binary ns^2-type metal cation containing silicate glasses
A. Saitoh, S. Kitani, S. Matsuishi, H. Kawaji, H. Takebe, H. Hosono,
Journal of Non-Crystalline Solids 521,
(2019) pp. 1195261-1195265.

既存山形鋼の高力ボルト接合部に対する簡便な耐震補強

愛知工業大学　薩川恵一

１．はじめに

山形鋼筋交いが広く適用されている倉庫や体育館などの低層建築物は、災害時に避難場所に使用されているため、高い耐震性能を要求される。現在の基準法では、山形鋼の保有耐力を満たすために、作用軸力に直交する全断面積から応力伝達が十分になされていない無効突出脚を除いた断面積を有効断面積と定義している。[1)]一方、旧基準法では、無効突出脚を含めた有効断面積としており、旧基準を適用した既存建物では、保有耐力を満たさない可能性がある。

本研究では、山形鋼の平板部に連結ボルトを設け、補強材を背面に付加する乾式補強方法を提案し、載荷実験を通して補強効果を検証する。

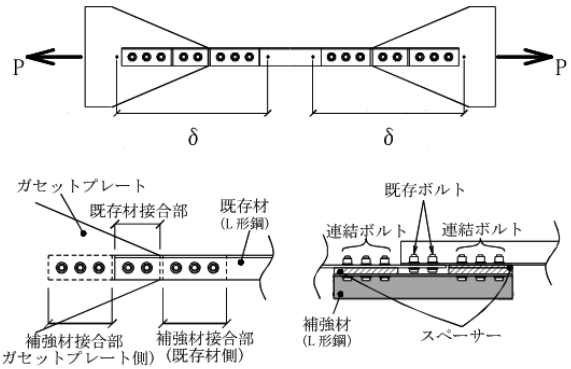
２．補強概要

図 1(a)に本研究で提案する補強概要と各接合部名称を示す。補強方法は、既存ボルト接合部側の背面にスペーサーを介して、補強材を取り付け高力ボルト摩擦接合する。本手法の特徴は、既存ボルトを取り外さず、室内時の施工の際に火気の使用による火災の危険性を避けることができ、さらに施工品質の確保が可能となる。

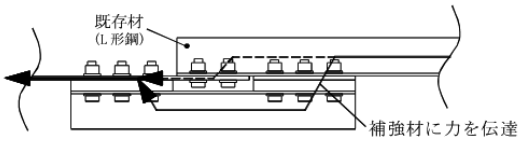
図 1(b)に本補強方法の力の伝達機構を示す。本補強方法は、山形鋼に作用する引張軸力を既存材の接合部のみで負担せず、補強材にも軸力を伝達させることで、山形鋼の引張耐力の上昇を図る。

３．試験体計画

表 1 に試験体一覧を示し、表 2 に材料試験結果を示す。本研究では、無補強を含む計 12 体を用意した。試験体名は、表 1 下に示す名称としている。既存材は L65×6 と L90×7 の 2 種類を対象とし、ボルト径は L65×6 で M16、L90×7 で、M20 を基本とした。但し L90×7 の連結ボルトは 1 サイズ小さくした M16 も用意した。既存材となる L 形鋼のはしあき、へりあき距離等の寸法は文献 [1)]で記されている基準を満たすように設計した。載荷方法は、図 1 上に示すように試験体の一端を固定し、他端に軸方向の引張力を加える単調載荷で行い、接合部に亀裂が伸展し急激な耐力低下あるいは破断が確認できるまで載荷を行った。



(a)　提案する補強概要と接合部各名称の定義



(b)　力の伝達機構

図 1　接合部各名称の定義と補強概要

表 1　試験体一覧

試験体名	既存の接合部構成				連結の接合部構成			
	既存材	既存ボルト	e	p	補強材	連結ボルト	e'	p'
L65-2-3	L65×6	2-M16	40	60	L65×6	3-M16	40	60
L65-2-N								
L65-3-2		3-M16			L65×6	2-M16	40	60
L65-3-N								
L65-5-N		5-M16						
L90-2-3(M16)	L90×7	2-M20	50	70	L90×7	3-M16	40	60
L90-2-3						3-M20	50	70
L90-2-N								
L90-3-2(M16)		3-M20			L90×7	2-M16	40	60
L90-3-2						2-M20	50	70
L90-3-N								
L90-5-N		5-M20						

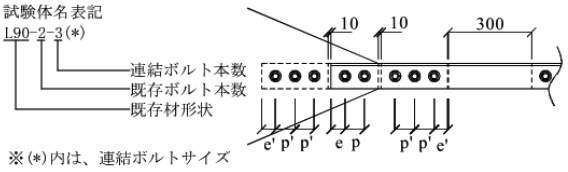


表 2　材料試験結果

鋼材	鋼種	t [mm]	σ_y [N/mm^2]	σ_u [N/mm^2]	YR [%]	ε_u [%]
L65×6	SS400	5.7	330	477	69	37
L90×7		6.8	312	446	70	34
ガセット t=9		8.9	331	445	74	49

t：鋼材板厚　σ_y：降伏応力度　σ_u：引張強さ
YR：降伏比　ε_u：破断伸び

４．実験結果

図 2 に荷重変位関係を示す。各図中の●印は最大耐力を、○印は初期すべり発生点を示す。また図中は、高力ボルト摩擦接合部のすべりによる変形進行を除去している。降伏耐力と最大耐力の変化を検討する。また降伏耐力は初期剛性と二次剛性(5mm 変形時における接点)の交点にて評価する。

図 2(a)は山形鋼 L65×6、図 2(b)は山形鋼 L90×7 の既存ボルト 2 本の補強効果を示している。補強された試験体 L65-2-3,L90-2-3 ともに無補強試験体と比べ降伏耐力、最大耐力は大きく上昇している。また補強を施した試験体は、既存ボルト 5 本の試験体と比較して、降伏耐力後の非線形領域において荷重の上昇は緩やかであるが、降伏耐力、最大耐力はほぼ等しい結果となった。図 2(c)は山形鋼 L65×6、図 2(d)は山形鋼 L90×7 の既存ボルト 3 本の補強効果を示している。2 つの図より、既存ボルト 2 本と同様な傾向を示しており、既存ボルト 5 本の試験体と荷重変位関係がほぼ同関係であることがわかる。図 2(e),(f)は、山形鋼 L90×7 を補強する際に連結ボルトを既存ボルトより 1 サイズ小さくした試験体の荷重変位関係を示している。既存ボルトの数によらず、連結ボルトを 1 サイズ小さくした試験体は、既存ボルトが同一サイズの試験体が最大耐力に至るまでの荷重変位関係は、ほぼ一致しており、その後の荷重変位関係は変形を伸展させつつ荷重が上昇している。表 3 に最大耐力(ePu)、降伏耐力(ePy)、破断位置をまとめたものを示す。無補強では破断箇所(EB)、補強では破断箇所(CB)となった。表 3 下式(a)から破断箇所の断面積位置におけるボルト孔欠損長さ及び既存ボルト 5 本の突出脚無効部分の長さ(dn)を採用した計算値(cPu)は、実験結果から得られた最大耐力とほぼ同じである。

保有耐力接合を満たすための突出脚有効率について検証する。表中の γ_{req}, γ_e はそれぞれ表 3 下式(b),(c)から算出した。保有耐力接合を満たすためには、表 3 下式(b)を超えている必要がある。

補強を施した試験体は、有効突出脚率が 0.8～0.9 となり、無補強試験体と比較すると大きく上昇している。また補強を施した試験体は、有効突出脚率が γ_{req} を超えることから、保有耐力接合を満たしている。連結ボルトを 1 サイズ小さくした試験体は、既存ボルトと同一サイズの試験体より最大耐力が高くなるが、突出脚有効率はほぼ等しい。

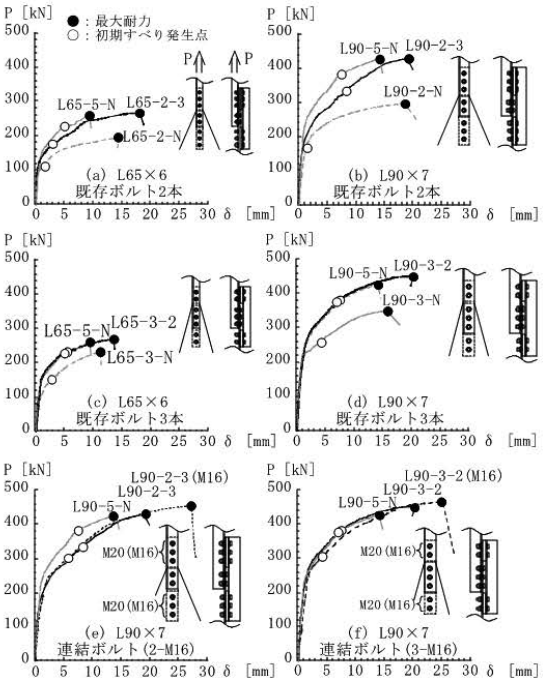


図 2　荷重変位関係

表 3　実験結果

試験体	cPu [kN]	ePu [kN]	ePy [kN]	γ_e	γ_{req}	破断位置
L65-2-3	250	266	153	**0.80**	0.71	(CB)
L65-2-N	166	193	103	0.41		(EB)
L65-3-2	255	268	170	**0.81**		(CB)
L65-3-N	201	232	122	0.62		(EB)
L65-5-N	252	259	168	**0.76**		
L90-2-3(M16)	428	454	245	**0.89**	0.63	(CB)
L90-2-3	416	427	242	**0.84**	0.68	
L90-2-N	279	294	157	0.37		(EB)
L90-3-2(M16)	428	465	272	**0.93**	0.63	(CB)
L90-3-2	414	452	275	**0.93**	0.68	
L90-3-N	342	350	223	0.57		(EB)
L90-5-N	419	426	263	**0.84**		

最大耐力(cPu)

$$cPu = (2 \cdot d - t - \Phi - dn) \cdot t \cdot \sigma_u \cdots (a)$$

突出脚有効率(γ_e)[4]

$$\gamma_e = \frac{ePu}{\sigma_u \cdot t \cdot d} - \left(1 - \frac{\Phi}{d} - \frac{t}{d}\right) \cdots (c)$$

保有耐力接合を満たす条件式(γ_{req})[4]

$$\gamma \geq (\alpha \cdot YR_F - 1) \cdot \left(2 - \frac{t}{d}\right) + \left(1 + \frac{\Phi}{d}\right) = \gamma_{req} \cdots (b)$$

α：接合部係数(1.2)[3]
YR_F：鋼材の基準強度の降伏比

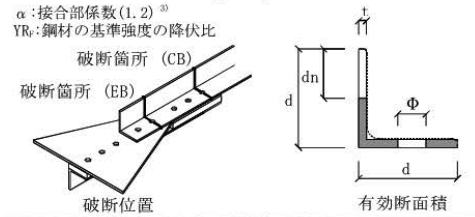




写真 1 (L65-5-N)　　写真 2 (L65-2-3)

５．まとめ

本研究では、背面補強方法を提案した。補強材を背面に取り付けることにより耐力が上昇し、補強効果が得られる。補強を施すことで、突出脚有効率は上昇し、保有耐力接合を満たしている。

ハフニア系セラミックスを用いた耐環境性セラミックスコーティング材料に関する研究

宇部工業高等専門学校 機械工学科　篠田 豊

1　はじめに

エネルギー,航空宇宙分野における構造材料への要求はますます高まり，より過酷な環境での使用に耐え得る材料の開発に力が注がれている。超高温下での金属,セラミックス或いはそれらの複合材料の耐環境性を向上させるにはセラミックスコーティングが有効であり,ジルコニア多孔質膜をはじめとした種々の膜設計が行なわれている.また,酸素の拡散を抑制するために,ケイ酸塩酸化物を用いたコーティングの研究も盛んに行われている.現在,SiC/SiC 複合材料に対して Yb シリケート系の複合酸化物を使ったコーティングが精力的に研究されているが，基材との熱膨張係数差や複合酸化物の組成変化の影響等で，コーティング設計が煩雑となっている．ハフニアは炭化ケイ素との熱膨張係数差が小さく，炭化ケイ素と反応すると組成変化のない安定なケイ酸塩(ハフノン：$HfSiO_4$))を形成するため，ハフニア系セラミックスは SiC/SiC 複合材料のコーティング材料として高いポテンシャルを有する.

2　研究目的

本研究では,高温下でジルコニアよりさらに安定なハフニアならびにハフニアケイ酸塩に注目した.これらハフニア系セラミックスは,構造材料として利用されることがほとんどないため,焼結によるバルクモデル材料を用いた研究は少なく,その物性も未だ十分に明らかになっていない．良質なバルクモデル材料から得られた熱的,力学的特性は，今後のこの系のコーティング設計において貴重なデータになると考えられる.本研究では,ハフニアシリケート($HfSiO_4$)を用いた膜設計についての知見を得るために、$HfSiO_4$に SiC を添加した $HfSiO_4$-SiC 複合材料の作製と微細組織,力学特性の評価を行った.

3　研究成果

これまでに,ハフニアナノ粉末と炭化ケイ素粉末を用いて結晶性の良いハフノン($HfSiO_4$)粉末を合成し,放電プラズマ焼結によりハフニアならびにハフノン焼結体を作製することに成功している.今回は,このようにして作製されたハフノン粉末と 30vol%の炭化ケイ素ナノ粉末(粒径 30nm)を混合し,放電プラズマ焼結 1600℃, 100MPa の条件で窒素中での緻密化を行った.Fig.1(a)に焼結体の鏡面研磨後，(b)にサーマルエッチング後の SEM 像を示す．白い部分がハフノン相で黒い部分が SiC 相である.これより,緻密な 2 相組織であることが伺える．また，ハフノン相は微細なハフノン粒子の集合体であることが分かる．HfO_2 セラミックスは SiC と複合化することで機械特性を向上させることができた[1,2]．SiC は大気中 1500℃くらいまでは表面に形成されるシリカ膜のおかげで優れた耐酸化性を示すため,SiC との複合化は耐環境性の向上の点において効果的である．ただし,それ以上の高温環境下に於いては SiC の耐酸化性にも限界があり幾つもの問題が残されていた.一つは,ハフニア中の酸素イオンの拡散速度が大きく,膜内部の SiC 相に容易に酸素が運ばれること.また，それらの酸素と SiC が反応することで SiO_2 の形成と CO ガスの発生により，膜内部に気孔が成長すること，さらには，SiO_2 とハフニアが反応し,ハフノンを形成する際に体積収縮を生じ気孔の形成を促進することである.これに対して,$HfSiO_4$-SiC 複合材料ではコーティング膜中の酸素イオンの拡散が抑制されると考えられる．ハフノン

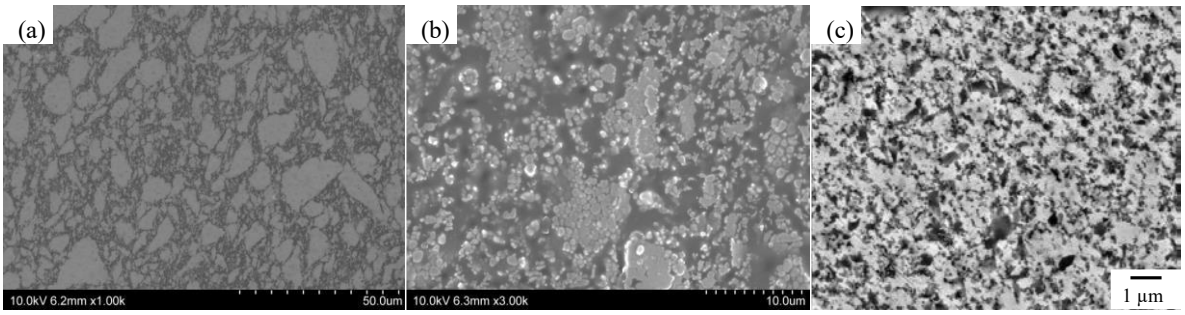


Fig.1 SEM images of (a)mirror polished, (b)thermal etched HfSiO4−30vol%SiC and (c)mirror polished HfO2−30vol%SiC.

と物理的,化学的性質が類似のジルコン($ZrSiO_4$)に於いては酸素イオンの拡散速度がシリカ中の拡散速度と同等程度まで抑えられ,ジルコニア中の酸素イオンの拡散速度より数桁遅いことが報告されている[3].ハフノンにおいても酸素拡散は抑えられ，SiC 相の酸化が抑制されることが期待される.また，SiC が酸化しシリカが形成された場合においてもハフニアの場合と違って,その後のハフノン形成に伴う体積収縮による気孔形成の促進は起こらない．Fig.1(c)に比較として HfO_2-30vol%SiC 複合材料の SEM 写真を示す.どちらもナノパウダーを出発原料としたものだが，スケールに大きな違いがある．HfO_2-SiC 複合材料のハフニア相ならびに SiC 相は微細均一に分散しているが，$HfSiO_4$-SiC 複合材料におけるハフノン相は数十ミクロンのサイズであり,SiC 相のサイズもそれに準じて大きくなっている.ハフノンそのものは微細粒子状に合成されたが，合成の過程で凝集が生じ，その結果複合化に際して粗大な凝集相が形成されたと考えられる．これは耐酸化性の観点からは良い結果である．HfO_2-SiC 複合材では酸素の拡散経路であるハフニア相が連結しているのに対して，$HfSiO_4$-SiC 複合材料では酸素拡散が生じにくい SiC 相がハフノン相を覆う形で連結しているためである．このように、各相のスケールを変化させることによる酸素拡散経路の最適化設計の可能性も示唆された．Fig.2 にはビッカース試験による硬さと破壊靭性値の結果を示す.SiC との複合化により耐摩耗性が増加し,その効果はハフニアとの複合化に比べてより顕著であった.逆に破壊靭性値の低下が観察された.この原因として,SiC とハフノン間の熱膨張係数差に起因する残留応力等の影響についてより詳細な解析が必要となると思われる．酸素拡散速度の抑制と合わせて微細組織の最適化が望まれる.

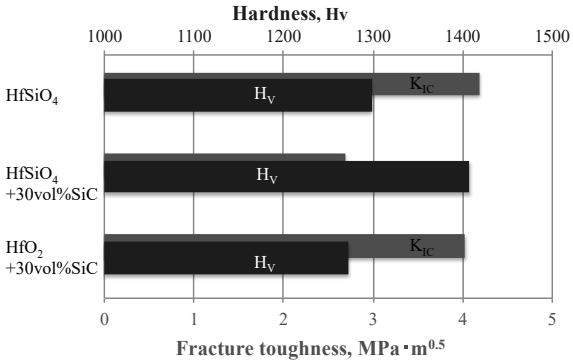


Fig.2 Hardness and fracture toughness of $HfSiO_4$ ceramics and composite.

4 ま と め

耐摩耗性の良好な $HfSiO_4$-SiC 複合セラミックスの作製に成功した。ハフニアより高温安定なハフノンを主成分とし,且つ SiC をマトリックスとし酸素イオンの拡散を抑えるため,環境性コーティング材料として有望である.

[1] Y. Shinoda et.al, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **34** (2014).

[2] Y. Shinoda et.al, *J. Euro. Ceram. Soc.*, **36** (2016).

[3] E.B. Watson and D.J. Cherniak, Earth and Planetary Science Letters **148** (1997).

風外力に対する鉛プラグ入り積層ゴム支承の復元力特性に関する研究

大阪工業大学　白山 敦子

1　はじめに

近年、優れた耐震性能を発揮する免震装置は、中低層建物を中心に普及し、現在では高層建物にも適用されている。建物の高層化に伴い、免震装置設計時の荷重は、地震荷重と風荷重が拮抗し、耐震性能のみならず耐風性能に関する検討も必要である。風荷重は地震動とは異なり、長時間継続して作用する。しかしながら、風荷重時の免震装置の復元力特性は、地震荷重時の免震装置の復元力特性と比較して、揺れが小さいため、あまり着目されていない。実験から知ることが難しい情報を得るための有用な方法として、有限要素法(FEM)による解析が挙げられる。非線形性を示すゴム材料の挙動を精度よく解析する場合、超弾性構成則の利用が一般的である。これまで、天然ゴム系積層ゴムのゴム材料に種々の超弾性構成則を適用し、FEM による積層ゴムの数値解析の研究が数多くされている。

また、最近では、高いエネルギー吸収能力を有するゴム材料を用いた鉛プラグ入り積層ゴム支承や高減衰積層ゴム支承を採用した免震建物が増加しており、鉛プラグ入り積層ゴム支承や高減衰積層ゴム支承の FEM 解析による研究も多く見られるようになった。鉛プラグ入り積層ゴム支承、高減衰積層ゴム支承は、減衰特性を持つという特徴から、クリープ特性を示し、風荷重時には時間と共に変形が増大し、建物が元に戻らなくなる残留ひずみが生じてしまうといった恐れがある。そのため、クリープ特性についての FEM による研究はいくつも挙げられる。FEM に関する既往の研究は、時間に依存する粘弾性構成則を用いたものと、時間に依存しない弾塑性構成則を用いたものに分けられ、粘弾性モデルを仮定した積層ゴムの解析においてはひずみ速度を一定にする境界条件でしか試験結果を良く再現できないといった問題がある。また、時間に依存しない弾塑性モデルによる積層ゴムの解析においては、鉛プラグ入り積層ゴム、高減衰積層ゴムの持つ粘弾性的性質であるクリープ特性が示さないといった問題点がある。クリープ特性についての解析は、ほとんどが FEM によるものであり、構成則が複雑なため解析に時間がかかる。

2　研究目的

本研究では、鉛プラグ入り積層ゴム支承に着目し、クリープ特性を考慮した風外力に対する簡易な復元力モデルを提案し、解析結果と実験結果を比較・検討することで解析モデルの妥当性を検証し、設計時の指標となるデータを提供することを目的とする。

3　研究成果

解析モデルは、図 1、図 2 に示すような、直列に組み合わされている Maxwell モデルと、図 3、図 4 に示すような、バネとダッシュポットが並列に組み合わされている Voigt モデルの 2 パターンとし、一定応力を与えることで、クリープ特性を表現する。

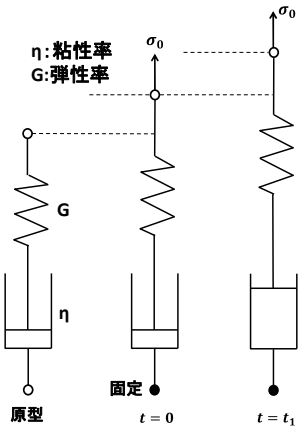


図 1 Maxwell モデル

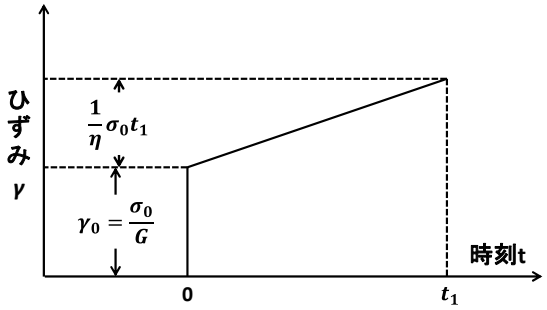


図 2 応力一定時の Maxwell モデル

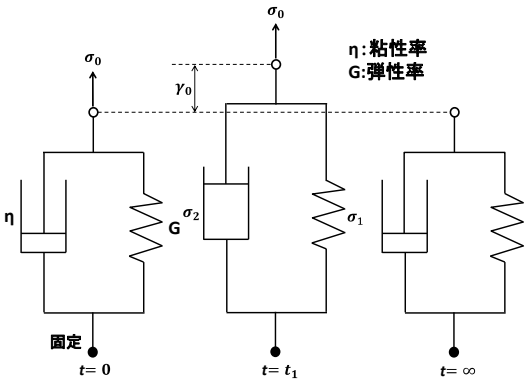


図 3 Voigt モデル

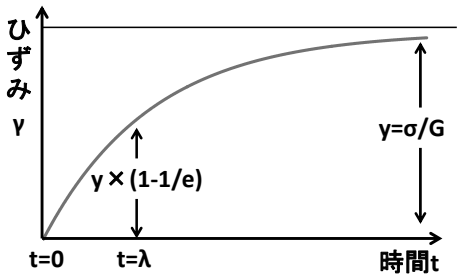
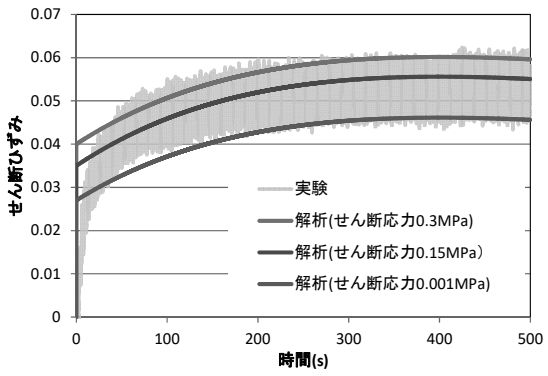


図 4 応力一定時の Voigt モデル

鉛プラグ入り積層ゴム支承(積層ゴム外径 225mm、プラグ径 45mm、ゴム層厚 1.8mm×25 層)のせん断応力が 0.15±0.15MPa と 0.226±0.226MPa 時における解析結果と実験結果を比較する。(i) Maxwell モデルによる比較を図 5、図 6 に、(ⅱ) Voigt モデルによる比較を図 7、図 8 に、あわせて設定したパラメータ値をそれぞれ示す。なお、実験結果は水平繰り返し載荷試験である。

(i)Maxwell モデル

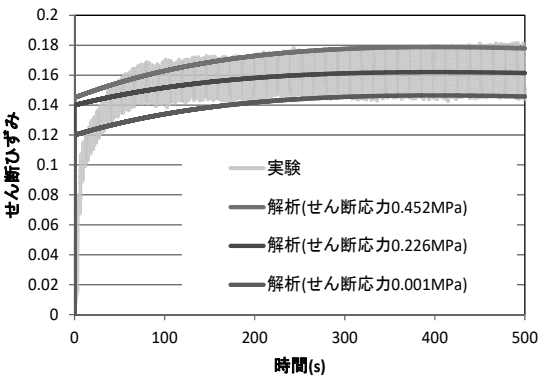


(a)せん断ひずみの時刻歴

応力σ (Mpa)	弾性率G (kN/mm)	粘性率η (kN/mm)	b
0.3	7.5	2189.8	400
0.15	4.28	1111.1	400
0.001	0.05	7.69	400

(b)パラメータ

図 5 せん断応力 0.15±0.15MPa



(a)せん断ひずみの時刻歴

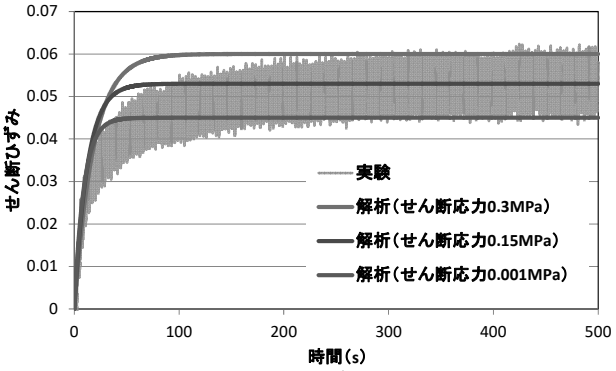
応力σ (Mpa)	弾性率G (kN/mm)	粘性率η (kN/mm)	b
0.452	3.117	1965.2	400
0.226	1.614	1506.6	400
0.001	0.0083	5.5	400

(b)パラメータ

図 6 せん断応力 0.226±0.226MPa

Maxwell モデルでは、せん断応力 0.15±0.15MPa 時は、概ね一致しているが、10 秒付近の値の差異が大きい結果となった。実験では免震装置が正常に動くか分からないため、目標としている応力σ_0になるように徐々に加力しているが、本研究の解析モデルでは、瞬間的に応力σ_0を加えていることが要因として考えられる。

（ⅱ）Voigt モデル

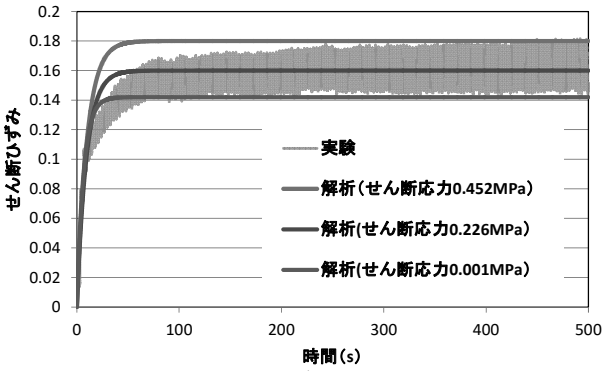


(a)せん断ひずみの時刻歴

応力σ（Mpa）	弾性率G（kN/mm）	遅延時間λ（s）
0.3	5	18.3
0.15	2.83	12.4
0.001	0.022	9.1

(b)パラメータ

図 7 せん断応力 0.15±0.15MPa



(a)せん断ひずみの時刻歴

応力σ（Mpa）	弾性率G（kN/mm）	遅延時間λ（s）
0.452	2.51	9.96
0.226	1.412	9.42
0.001	0.007	6.54

(b)パラメータ

図 8 せん断応力 0.226±0.226MPa

Voigt モデルでの最大せん断ひずみ値は、概ね一致しているが、80 秒付近の値の差異が大きい結果となった。この要因として、実験は、荷重制御の繰り返し載荷試験のため、積層ゴム支承の発熱・温度上昇による剛性低下、せん断ひずみの増大が発生しており、本研究の解析モデルでは、その効果を考慮できていないことが考えられる。

4 ま と め

本研究では、鉛プラグ入り積層ゴム支承に着目し、クリープ特性を考慮した風外力に対する復元力モデルを提案し、解析結果と実験結果を比較・検討することで解析モデルの妥当性を検証した。100 秒～250 秒付近のせん断ひずみが徐々に増大していく部分を Voigt モデルではうまく表現できていないが、非線形要素を持つバネを付加した Maxwell モデルでは、表現できている。クリープ特性を再現することを目的とした解析モデルのため、応力が一定応力までいってからのせん断ひずみが、より一致している Maxwell モデルの方が妥当であると考えられる。今後、大きさの異なる鉛プラグ入り積層ゴム支承を用いて、解析モデルの妥当性を検証する必要があると考えられる。また、Maxwell モデルにおいて、徐々に加力している場合でも一致するよう検討する必要がある。

キノイド型縮環オリゴシロールを用いた単分子電子デバイスの開発

大阪大学大学院基礎工学研究科　新谷 亮

1　はじめに

熱や光、電圧などによって導電性が制御される半導体は現代社会において不可欠な材料であり、シリコンに代表される従来の無機半導体ばかりでなく、柔軟性や軽量性に優れた有機半導体に関する研究が盛んに行われている。一般に、これらの材料が分子集合体としてのバルクでの機能発現であるのに対し、近年注目されているナノテクノロジーが今後大きく進歩していくためには単分子デバイスの構築が強く求められており、単分子レベルでの導電性の発現・制御に関する研究・開発が急務となっている。これまでに代表者は、独自のアプローチによって新しいπ共役有機化合物であるキノイド型縮環オリゴシロールの効率的な合成に成功しており、得られる化合物がいずれも空気下安定で、電気化学測定において可逆な酸化還元挙動を示すことを見出している。この知見に基づき、一昨年度より研究所の真島豊教授との共同研究によって、分子構造を精密に制御した単分子有機材料を新規に構築し、無電解金めっき白金ナノギャップ電極を用いた測定を行うことで、それらの様々な条件下での導電性に関する特性を調査している。

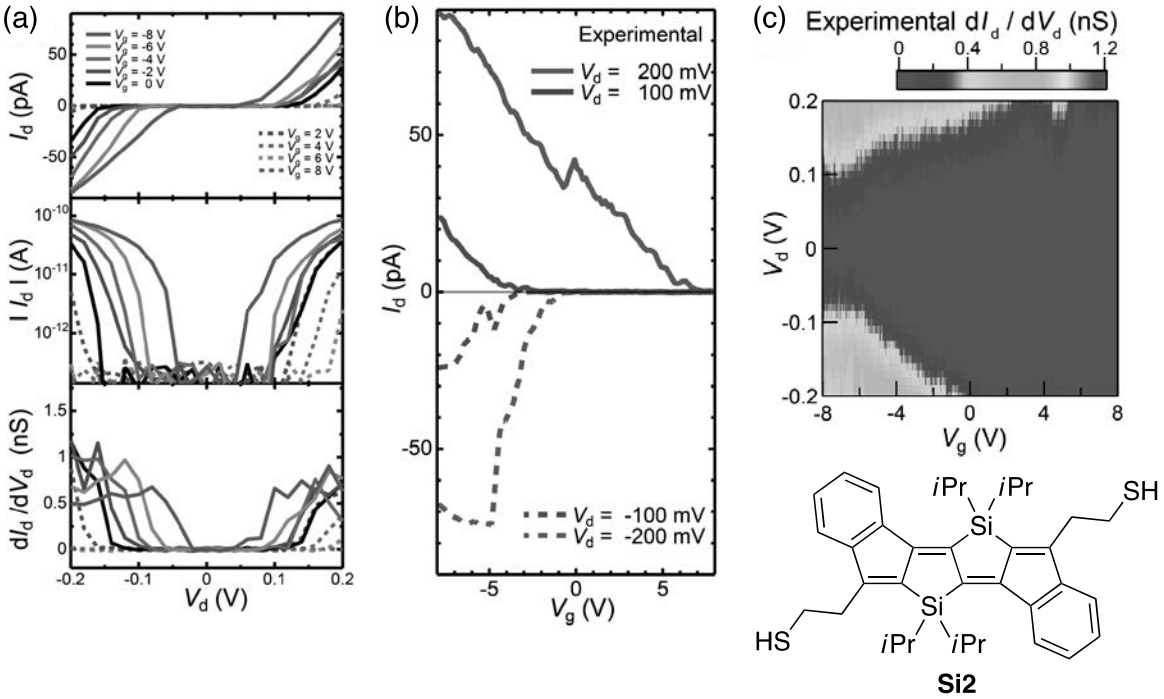
2　研究目的

単分子デバイスは、その小さなサイズと低い消費電力からナノテクノロジーを支える次世代の電子デバイスとして期待されており、様々なπ共役有機化合物の利用が検討されている。しかしながら、多くのπ共役有機化合物は、空気中での安定性や電荷の変化に伴う安定性において問題を抱えており、空気下帯電状態で再現よく動作するデバイスの構築のためには、安定性に優れたπ共役有機化合物の開発・利用が必要である。このような背景のもと、本共同研究では、代表者が最近開発した新しい有機合成の手法を用いて、精密に構造制御された新規単分子有機材料を創製し、その半導体特性の発現と機能の向上を目的とする。これまでの検討により、シロール部位を 2 つあるいは 4 つもつ化合物を用いたデバイスが低温下において単分子トランジスタとして機能することを見出しており、測定結果をフィードバックした新たな分子設計による新たな化合物合成とそれを用いたデバイスの導電性測定を通じて、分子構造とその性質との関係を明らかにするとともに、優れた単分子有機半導体開発を目指す。

3　研究成果

昨年度までに得られた知見をもとに、今年度はとくにケイ素架橋π共役化合物 **Si2** を中心に詳細な検討を行い、これをヘテロエピタキシャル球状無電解金めっき白金ナノギャップ電極に固定化したデバイスが低温下（9 K）で単分子単電子トランジスタとして再現よく動作することを明らかにした。用いた電極間のギャップが 6 nm に対して、π共役化合物 **Si2** の分子長がおよそ 1.5 nm であり、得られた(a) I_d–V_d 特性、(b) I_d–V_g 特性、および (c) 安定性ダイアグラムから、本デバイスは **Si2** が Au–S 結合を介し

てソース電極側に化学吸着した構造を持っていることが強く示唆され、~1 nm スケールの単分子単電子トランジスタとして有望なシステムであることを見出した。なお、本研究成果は、共著論文として学術誌 *Appl. Phys. Express* に掲載された。



Si2

4　ま　と　め

今年度の共同研究により、代表者が独自に開発したケイ素架橋π共役化合物 **Si2** をヘテロエピタキシャル球状無電解金めっき白金ナノギャップ電極に結合させた単分子電子デバイスが安定に動作することが示され、論文掲載に至る成果をあげることができた。今後は、ケイ素架橋π共役化合物の構造および電極につなぐリンカーの位置や長さ等を変えたデバイスを作製し、その性能を系統的に調査することにより、構造－物性相関を明らかにするとともに、有用性の高い単分子電子デバイスの開発を目指す予定である。

ペロブスカイト型酸化物蛍光体 Pr 添加 $CaSrTiO_3$ 薄膜の紫外線侵入長の実験的検討

国立研究開発法人産業技術総合研究所　高島 浩

1　はじめに

ペロブスカイト型酸化物は磁性、誘電性、圧電性、超電導性など多種の機能性を示し、古くから研究が進展してきた。近年、ペロブスカイト型酸化物で強い蛍光を示す材料が Pr 添加 $CaSrTiO_3$[(1)]を筆頭に複数発見され、その薄膜化[(2)]に成功しカソードルミネセンスやエレクトロルミネセンス[(3)]などの機能が発現されるに至っている。本研究では、化学的に安定で結晶構造が単純なペロブスカイト型酸化物蛍光体に着目し、発光デバイスの起源である紫外線励起の蛍光に着目し、紫外線の侵入深さについて実験的考察を行った。

2　研究目的

紫外線励起による蛍光は、太陽電池の効率を向上させる波長変換デバイスやセキュリティとして紙幣やパスポートにも広く利用されていることが知られている。今回、セキュリティとして利用される蛍光体の長期耐久性、環境負荷低減、希少金属の利用料低減に着目し、励起光として用いる紫外線が、薄膜中に侵入する深さを蛍光体薄膜の膜厚をパラメータとして各膜厚の強度を調べ、その相関について実験的に検証を行った。紫外線の侵入限界を調べることによって、紫外線強度を固定した際、最強の蛍光強度を得るための膜厚が決定される。この結果、膜厚の最大が決定されるため蛍光体の発光中心に用いている希少金属の利用料低減に資する。

3　研究成果とまとめ

薄膜はパルスレーザー堆積法（PLD）によって作製した。10mm×10mm×厚み 0.5mm の片面研磨 $SrTiO_3$(001)単結晶基板上に、化学両論組成の Pr-$Ca_{0.6}Sr_{0.4}TiO_3$ をセラミックスターゲットとし、基板温度 700℃、酸素圧 10Pa で成長を行った。膜厚は約 10, 20, 50, 100, 200, 500nm である。XRD および RHEED によって(001)方位に配向したエピタキシャル薄膜であることを確認した。X線Φスキャンにより 90° 毎のピークを確認し面内配向を確認し結晶性に優れた単結晶的薄膜であることが分かった。両面研磨 $SrTiO_3$(001)単結晶基板を用いて透過率を調べた。その結果、透過率は波長 550nm で約 70%であることを確認した。Figure 1 は，一定強度の紫外光（λ_{ex} = 300 nm）の照射によって生じた赤色 PL（λ_m = 613 nm）の強度の膜厚依存性を示す。この発光は，主に価電子(O 2*p*)−伝導帯(Ti 3*d*)励起からのエネルギー伝達による Pr^{3+}イオンの $^1D_2$−$^3H_4$ 遷移が起源である[2, 3]。PL 強度は 50−200 nm の範囲では膜厚が増加するにつれて増加し，200 nm を超える膜厚で飽和した。この実験結果と Box-Lucas 方程式を用いた解析とを併せ，PCSTO への紫外光侵入長は約 200 nm と決定することができた[4]。この手法は，母体のバンド間遷移が PL を引き起こす薄膜型蛍光体に適用可能であり，蛍光体薄膜を用いたデバイス開発の薄型化，省資源化に有用である。

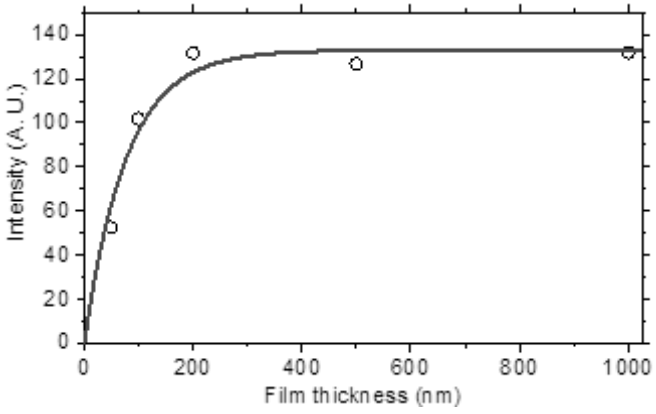


Fig. 1. Thickness dependence of the PL intensity for Pr-doped CSTO films.

参考文献

[1] H. Takashima, K. Shimada, N. Miura, T. Katsumata, Y. Inaguma, K. Ueda, M. Itoh, *Adv. Mater.* **21**, 3699 (2009).
[2] T. Kyomen, R. Sakamoto, N. Sakamoto, S. Kunugi, M. Itoh, *Chem. Mater.* **17**, 3200 (2005).
[3] H. Takashima, K. Ueda, M. Itoh, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 261915 (2006).
[4] N. Oshime, Y. Shimizu, H. Takashima, *Ceram. Int.* **45**, 21011 (2019).

鉄筋とコンクリートの付着特性がダウエル効果に及ぼす影響

室蘭工業大学　髙瀬 裕也

1　はじめに

鉄筋コンクリート構造物において，鉄筋とコンクリートが一体となって応力に抵抗する。また，耐震補強構造物では，接着剤を介して鉄筋が定着される，いわゆる「あと施工アンカー」が使用される。接着剤の種類もセメント系（無機系）や，エポキシ系（有機系）など様々である。これらの定着された鉄筋（アンカー筋）は，使用される部位によって引張力とせん断力を同時に担う場合がある。アンカー筋のせん断力に対する抵抗機構は，ダウエル効果（またはダボ作用）と呼ばれる。しかしながら，引張力とせん断力の組み合わせ応力を受ける際に，アンカー筋の付着特性が，力学挙動に与える影響は十分に明らかにされていないようである。

2　研究目的

あと施工アンカーを施工する場合，一般的にエポキシ系接着剤が用いられるが，現行の耐震補強設計指針におけるせん断力に対する設計では接着剤の付着特性は考慮されていない。既往の研究 [1] より，ディスク型のシヤキーにおいて付着特性の低下に伴い，せん断抵抗性能も低下することが報告されている。接着系あと施工アンカーにおいても同様の現象が起こる可能性があり，とくに引張力が作用する場合にはその傾向が顕著に現われる可能性が高いと推量される。

そこで本報告では，引張力とせん断力の組み合わせ応力下において，付着特性の違いがアンカー筋の力学挙動に与える影響を把握することを目的に，載荷実験を行った。なお本研究の目的としては，種々の接着剤の付着特性の違いが，あと施工アンカーのダウエル効果に与える影響を把握することであるが，まずは明瞭に付着特性の差異が生じるよう，(a) 異形筋後付け，(b) 異形筋先付け，(c) 丸鋼先付けの 3 種を対象として実験を行った。

表-1　せん断載荷実験のパラメータ

試験体名	アンカー筋種	施工法	F_C	r_N
D16-E-C1-0.00	異形	あと施工	F_C27	0.00
D16-E-C1-0.33				0.33
D16-E-C1-0.66				0.66
D16-N-C1-0.00	異形	先付け	F_C21	0.00
D16-N-C1-0.33				0.33
D16-N-C1-0.66				0.66
ϕ16-N-C1-0.00	丸鋼	先付け	F_C21	0.00
ϕ16-N-C1-0.33				0.33

D:異形棒鋼，ϕ:丸鋼，E:あと施工，N:先付け
F_C:コンクリート強度，r_N:引張応力比

表-2　コンクリートおよびグラウトの材料特性

材料	タイプ	圧縮強度 (N/mm²)	ヤング係数 (kN/mm²)	割裂強度 (N/mm²)
コンクリート	F_C27	26.9	18.4	1.9
	F_C21	23.4	18.1	1.6
グラウト	F_G27	67.8	25.2	3.3
	F_G21	66.7	26.5	3.2

3　研究成果

3．1　試験体パラメータ

表-1 にせん断載荷実験のパラメータ，表-2 にコンクリートおよびグラウトの材料特性を示す。本実験では，アンカー筋の付着実験と，せん断載荷実験の 2 種類の実験を実施する。両実験において，同一バッチのコンクリートを使用している。

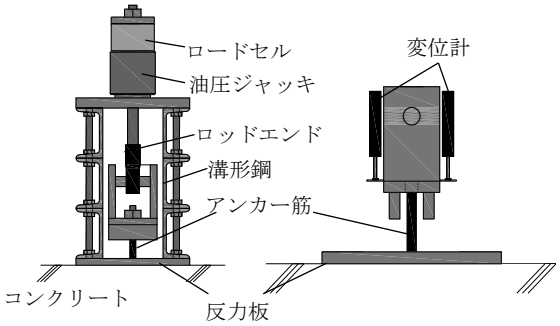


図-1 付着実験の載荷装置および計測方法

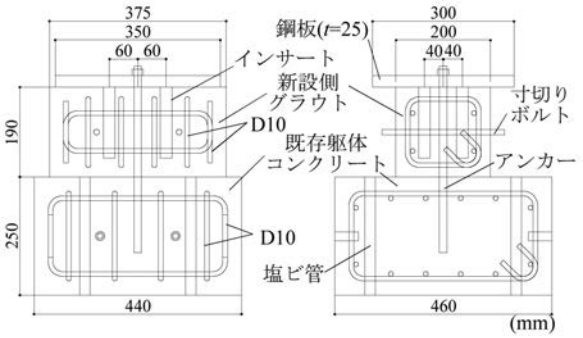


図-3　せん断載荷実験の試験体

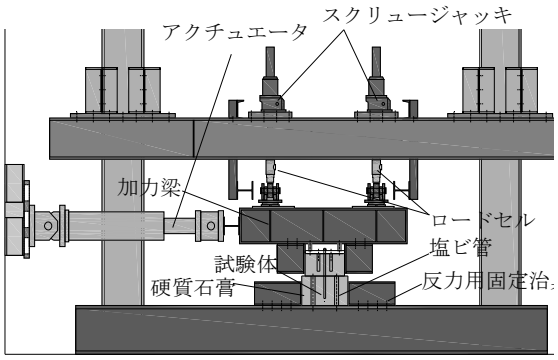


図-2　せん断載荷実験の加力装置

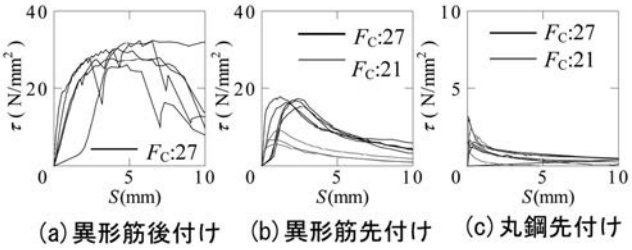


図-4　付着応力τ —すべりS関係

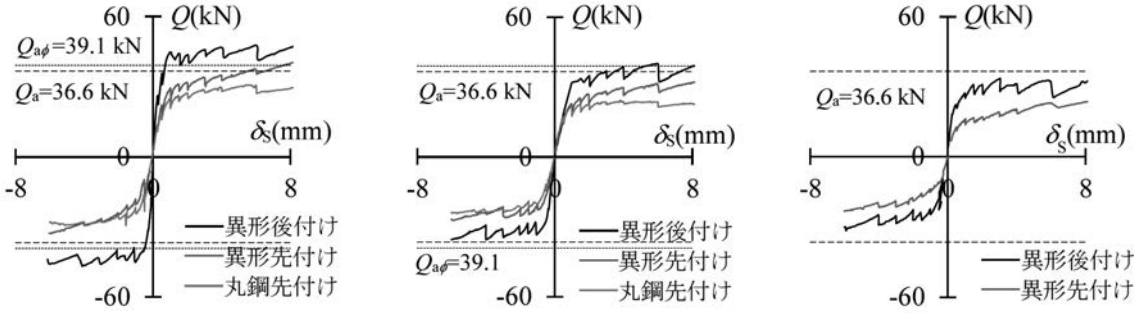
異形筋後付け**３．２　試験体形状図-1** にせん断載荷実験で用いる試験体を示す。付着実験では，1200mm×600mm×300mm の直方体のコンクリートブロックに，150～200mm ピッチでアンカー筋を定着した。アンカー筋径ϕは両実験ともに，ϕ=16mm (D16)とし，アンカー筋の埋め込み深さは付着実験で 4.5 ϕ，せん断載荷実験で 10 ϕである。異形筋後付けについては，コンクリートに湿式コアドリルで穿孔し，その孔に接着剤を充填し，アンカー筋を定着する。先付けでは，型枠にアンカー筋を固定してコンクリートを打設する。

３．２　加力方法

図-2 および**図-3** に，それぞれ付着実験とせん断載荷実験の加力装置を示す。付着実験では，反力板（厚さ t =19mm，孔径：24mm）の上に溝形鋼を組み合わせて加力フレームを構成し，アンカー筋の頂部にセンターホールジャッキを設置し，このジャッキにより引張荷重 T を加える。計測方法は治具に変位計 2 個の先端を接地させ，これでアンカー筋の浮き上がりを計測し，これらの平均値を引き抜き変位とする。せん断載荷実験では，せん断加力にアクチュエータを，軸力に 2 本のスクリュージャッキを用いて加力する。せん断載荷中は，加力梁を平行にしながら，所定の軸力になるように自動制御する。

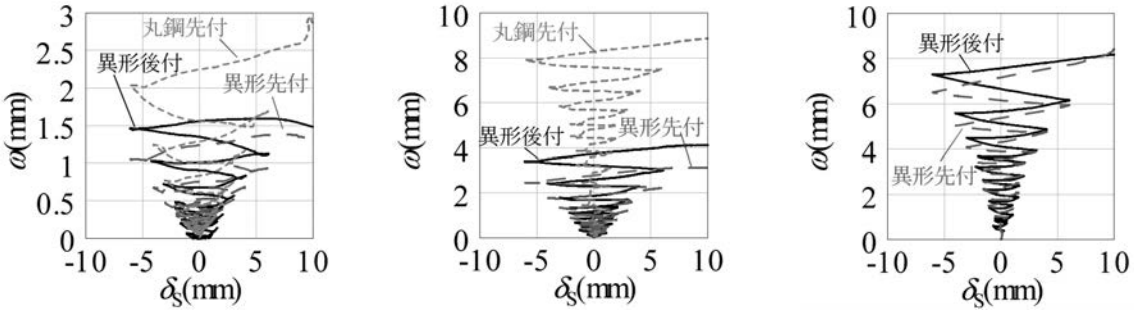
３．３　付着実験の結果

図-4 に付着応力τ—すべり S 関係を示す。本実験では，F_C21 および F_C27 ともに，3~5 本ずつの実験を行った。**図-4** より本実験で意図した通り，異形後付け，異形先付，丸鋼先付の順に最大付着



(a) r_N ＝ 0.00　　(b) r_N ＝ 0.33　　(c) r_N ＝ 0.66

図-5　せん断力 Q－ずれδ_S 関係



(a) r_N ＝ 0.00　　(b) r_N ＝ 0.33　　(c) r_N ＝ 0.66

図-6　目開き量ω―ずれδ_S 関係

強度が低下している。

３．４　せん断載荷実験の結果

図-5 および**図-6** に，せん断力 Q－ずれδ_S 関係と目開き量ω―ずれδ_S 関係をそれぞれ示す。**図-5** に示す $Q_{a\phi}$および Q_aは，文献 2)に基づく丸鋼と異形筋に対するせん断耐力である。引張応力比が大きくなるにつれ，せん断力は小さくなる。また付着強度の低下により，異形筋後付けと異形筋先付けを比べると 6～7 割程度，異形筋後付けと丸鋼先付けを比べると 5～6 割程度にせん断力が小さくなった。また**図-6** より，付着強度の違いによって目開き量にも差異は生じるが，本実験の範囲では，せん断力のように付着強度と相関性は見られず，接着剤の有無やその剛性が影響しているように推察される。

４　ま　と　め

以下に，本実験で得られた知見を列記する。

(1) 付着実験より，本論文で対象とした 3 種のアンカー筋により，想定通りに付着特性の違いを生じさせることができた。

(2) 付着強度の低下により，アンカー筋のせん断強度は低下するが，目開き量については付着強度のみには異存しないことが明らかとなった。

今後は，本実験結果を再現できるよう，力学モデルを提案する予定である。

参考文献

1) 阿部隆英，高瀬裕也，安藤重裕，坂本啓太，田村努，兼吉孝征：無機系接着剤のディスク型シヤキーへの適用性，日本建築学会構造系論文集，Vol.83，No.748，pp.869-878，2018 年 6 月
2) 財団法人日本建築防災協会：既存鉄筋コンクリート造構造物の「外側耐震改修マニュアル」―枠付き鉄骨ブレースによる補強―，財団法人日本建築防災協会，pp.71-74，2003

メタン選択酸化反応用触媒の開発

東京大学大学院工学系研究科　高鍋和広

1　はじめに

世界のエネルギー需要が年々増大している昨今、化石資源を益々有効利用する努力が必要となっている。天然ガスの主成分であるメタンを、一段で直接化成品に転換する反応が可能になることは、化石資源の有効利用の観点から大変重要である。メタンが有する４つの炭素―水素の結合のうち一つのみを選択的に酸化的解離する反応が可能になると、様々な有用な生成物の直接合成が可能になる。このメタンの選択酸化を酸素を用いて高収率で行うプロセスが出来れば格段にエネルギー消費を抑えることができる。そのような画期的な触媒の研究は多くされてきているが、依然実用化に至るまでの触媒開発には至っていない。

2　研究目的

化学的に安定なメタンを転換する反応には、一般的に高温で安定な触媒が必要となる。メタンの酸化カップリング反応は、一段でメタンをC_2特にエチレンを生成することができる有用な反応である。そのような高温で安定で、選択性を有する触媒の調製を本研究の目的とする。我々は水を反応物として高選択性を示す触媒および反応機構を提唱してきた。活性点はアルカリ塩であることを見出しているが、それを高温で高分散できるような高比表面積担体が必要となっている。このような担体ができれば活性点密度の向上から更なる高活性化・高選択性化が期待できる。東京大学の知見とフロンティア研の有する材料を組み合わせて、新規触媒の開発を行い、エチレンなどの C2 以上の炭化水素の生成を目指した。

3　研究成果

研究代表者である高鍋研究チームは、厳密な速度論解析を武器に、アルカリ溶融塩が酸素を用いて活性点を創製することを見出している。この場合、担体が溶融塩に溶けてしまうため、表面積が低下してしまうことが問題点としてある。担当教員である鎌田研究チームは、様々な酸化物およびリン酸化合物の高比表面積化を報告しており、これらの材料は上記メタンの転換反応の活性点の数量増加に大きく寄与できると考えられる。以上の、東京大学側の活性点の構築の知見とフロンティア研究所の有する材料を合わせることで、新規触媒の調製を行った。

図１には酸化カップリング反応の触媒活性測定結果について、$LaPO_4$をそのまま触媒として高表面積のリン酸ランタンをそのまま触媒として用いる場合と、Na_2WO_4をそれに担持した触媒とした場合で比較をした。メタン転化率は3%程度であり、CO が主生成物となった。この転化率は反応性が十分低いことを示しており、担体として適していることを見出した。一方、Na_2WO_4を担持した触媒では、転化率が極めて低く、0.5%以下となる結果となった。これはNa_2WO_4が高温で溶けてしまい、表面積を小さくしていることが考えられる。実際反応後の表面積を測定したところ$30m^2/g$程度の表面

積を有していたものが、6.0㎡/g 程度まで低下していることが分かった。Na_2WO_4 を主活性点として使用している限り反応条件で表面積が低くなってしまい、高比表面積を保つことができなかった。また図１より、反応物に水を添加した効果はシリカを担体としたときと同様にカップリング反応促進効果が顕著に見られた。この水の添加効果により、転化率は 1%を超え、かつ C_2 の選択性が向上した。

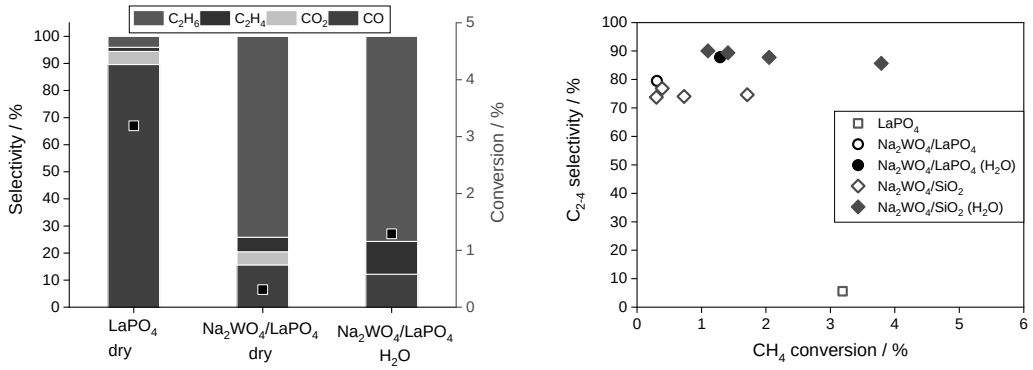


図 1. 酸化カップリング反応の活性測定結果。（0.1 g, 800 ℃, CH_4 10 kPa, O_2 1.7 kPa, H_2O 0 or 1.7 kPa, total pressure 101 kPa balanced by Ar）

４　ま　と　め

フロンティア研究所（鎌田慶吾准教授）との密な共同研究のスキームを確立させ、材料の提供を受け、今後の触媒開発の基礎を作ることができた。新たに調製した触媒を用いてカップリング反応は十分進行したが、高表面積を保つことはできなかった。今後はさらに表面積を低下させない材料を、アルカリ塩側、用いる担体側を変化させた双方のアプローチから更なる触媒開発が必要となる。さらに高表面積を保つことができる触媒開発を続けていく必要がある。

負熱膨張材料の微粒子化

名古屋大学　竹中康司

1　はじめに

産業技術の高度な発達により、固体材料の熱膨張制御が強く望まれており、そのため材料の熱膨張を制御できる、「温めると縮む」負熱膨張材料に強い関心が集まっている。とりわけ、微細化、高集積化が進む電子デバイス分野では、3 次元集積回路 (3DIC) のアンダーフィルに代表されるように、マイクロメートルレベルの局所領域の熱膨張制御が求められている。そのためには熱膨張抑制剤をサブミクロン以下の微粒子にすることが必要である。本研究は、研究代表者がこれまでに見出したマンガン窒化物や硫化サマリウムといった巨大負熱膨張材料を微粒子化して、電子デバイスはじめ、産業の広い分野に存在する局所領域の熱膨張制御の強い要望に応えることを目的とする。

2　研究目的

マンガン窒化物は、3 μm 程度以下になると負熱膨張の特性が影響を受けることが知られている[1]。微粒子化に伴う劇的な負熱膨張特性の変化の原因として、サイズ効果の他、粉砕に伴う、Mn の占有率の低下や導入される乱れによる磁性への影響が提案されているが、詳細は依然として解明されていない。ボールミル粉砕した負熱膨張性マンガン窒化物 $Mn_{3.1}Zn_{0.5}Sn_{0.4}N$ について、熱膨張をはじめとする物性評価に加えて、X 線と電子線を用いた構造評価を行い、微粒子化にともなう負熱膨張特性の変化とその起源を明らかにする。とりわけ、粉砕による構造欠陥の導入の可能性に着目し、粉砕後、低温・短時間のアニールを施すことが、構造ならびに物性に与える影響を調べる[2]。

3　研究成果

Cu *K*α を用いて得られた X 線回折（XRD）の結果では、全てのサンプルにおいて、立方晶 *Pm-3m* ですべてのピークが指数づけでき、不純物ピークは確認されていない。As-grown 試料に比べて遊星ボールミル粉砕 8 時間の試料（以下、ball-milled 試料）のピーク幅は、全てのピークで広くなっており、粉砕により結晶性が低下したことを示唆している。興味深いことに、この ball-milled 試料を 600 K で 20 分アニールすると（以下、annealed 試料）、すべてのピーク幅が、ball-milled 試料より狭くなった。この結果は、粉砕により生じた結晶性の低下がアニールにより回復したことを示唆している。シェラーの式を用いて 200 ピークから算出した相関長は、as-grown、ball-milled、annealed の順にそれぞれ、42.7 nm、9.7 nm、15.8 nm となり、上記のことを裏付けている。

次にレーザー散乱／回折式粒径分布装置により、体積基準で粒径分布を評価した。実際の粒径は結晶学的相関長とは異なり、通常、結晶学的相関長より大きくなる。ここで議論する粒径は、複合材料中における熱膨張抑制剤フィラー径に相当するもので、工業的に重要になる。体積頻度中心粒径（メジアン径）D_{50} は as-grown、ball-milled、annealed の順に 14.8 μm、0.87 μm、0.84 μm となる。ball-milled と annealed 試料についてはサブミクロンの粒径を実現した。annealed 試料の粒径が

ball-milled 試料の粒径とほとんど同じであるという結果から、アニールによって粒成長がないことが確認できる。

微粒子の熱膨張を膨張計により直接的に評価はできないので、得られた微粒子をエポキシ樹脂に分散させた複合材料の熱膨張評価を通じて、間接的に評価した。図 1 に、体積分率 50%で $Mn_{3.1}Zn_{0.5}Sn_{0.4}N$ を複合したエポキシ複合材料の線熱膨張の結果をまとめる。マトリックスは ADEKA 社製の 2 液性のエポキシ樹脂である。体積比は、$Mn_{3.1}Zn_{0.5}Sn_{0.4}N$ とエポキシ樹脂の真比重 7.07 と 1.16 を使用して定めた。比較のため、図 1(a)には、エポキシ樹脂単体と $Mn_{3.1}Zn_{0.5}Sn_{0.4}N$ 焼結体の結果も示した。また、熱膨張抑制能力を評価するため、as-grown 焼結体とエポキシ単体の熱膨張から、複合則の見積を算出した[図 1(a)点線]。複合則では、マトリックス（エポキシ樹脂）とフィラー（$Mn_{3.1}Zn_{0.5}Sn_{0.4}N$）がそれぞれ独立に振る舞うとして、体積分率で案分した熱膨張となる[3]。エポキシ樹脂が 360 K を超えたあたりでピークを持つのは、ガラス転移に関係している。そのため、ROM の見積においても同じ温度域で異常が出るが、複合材料ではこのような異常は見えない。フィラーを混ぜることでマトリックスのエポキシ自体の性質が変わったためと考えられる。

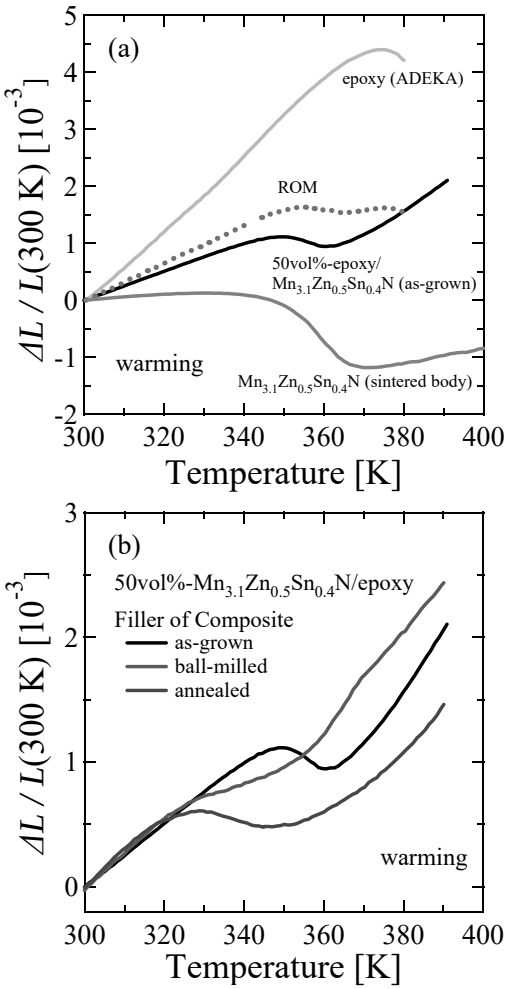


図 1　50vol%-$Mn_{3.1}Zn_{0.5}Sn_{0.4}N$/エポキシ樹脂複合材料の線熱膨張．比較のため，エポキシ樹脂ならびに $Mn_{3.1}Zn_{0.5}Sn_{0.4}N$ 焼結体の線熱膨張も示す．

as-grown 試料を複合したものは、ROM が算出された全温度域で ROM を有意に下回り、フィラー寄りとなっている。特に、350–360 K の範囲において十分な熱膨張抑制能力が確認できる。複合材料の熱膨張が ROM を下回り負熱膨張材料寄りとなるのは、界面を通じた弾性的相互作用により、弾性率の大きな無機材料（負熱膨張材料）の熱膨張がより強く反映されるため[3]と理解できる。

これに対し、ball-milled 試料を複合したものは、as-grown 試料を複合したものとは大きく異なり、330–370 K の温度域でくぼみがあるものの、熱膨張抑制効果が低下していることが確認できる。これは、粉砕により、マンガン窒化物の負熱膨張特性が損なわれたことによるものと解釈される。この変化は、過去に報告された、微粒子化による変化、すなわち、動作温度域の広域化と、負熱膨張に関係する体積変化総量の減少（負の傾きの低下）、で概ね説明できる。一方、興味深いことに、annealed 試料を複合したものでは、粉砕後の熱膨張特性と比較して、330–350 K の間でエポキシの熱膨張を抑制していることが確認できる。これは、粉砕により低下した熱膨張抑制能力が、再アニールを行うことで回復したことを示唆する。

そこで、電子顕微鏡を用いて直接的に構造の乱れを検証した。図 2 は、as-grown、ball-milled、annealed 各試料の電子回折図形を示す。粉砕後は、粒径 1 μm の粒で測定された。粉砕前には明瞭な回折パターンが観測され、構造の乱れがないことが確認できたが、粉砕後は、構造の乱れを示すストリークが現れる。しかし、アニール後は、このストリークが消失している。粉砕により構造の乱れが導入されるものの、アニールにより改善したと確かめられる。これらの結果は、XRD の結果から得られた構造の乱れの示唆と整合している。

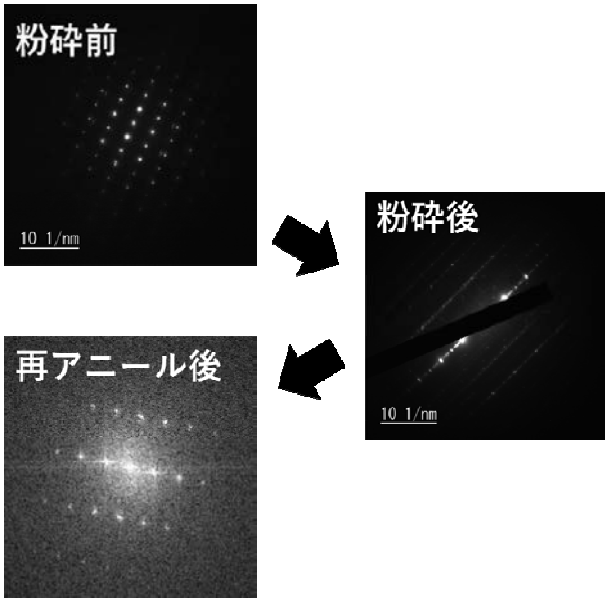


図２ $Mn_{3.1}Zn_{0.5}Sn_{0.4}N$ の電子回折図形 (ball-milled、annealed 試料は粒径 1 μm 以下).

４　ま　と　め

粉砕によりメジアン径をサブミクロンにしたマンガン窒化物に対して、物理特性と構造の評価を行い、粉砕による負熱膨張特性の変化は、粉砕の際に導入される局所の構造乱れが原因であることを示した。粉砕後にアニールを施すと、微粒径を維持したまま、結晶性が改善され、それに伴って負熱膨張特性も回復することが確認された。この成果により、局所領域の熱膨張制御実現するための、十分な熱膨張抑制能力を有するマンガン窒化物微粒子開発の道が開けた。

[1] M. Ichigo and K. Takenaka, *J. Jpn. Int. Met. Mater.* **77**, 415 (2013).

[2] 本共同研究の成果: 尾関将樹, 岡本佳比古, 片山尚幸, 竹中康司, 酒井雄樹, 東正樹, 塚崎裕文, 森茂生, 日本物理学会第 75 回年次大会 18pPSA-72, 2020 年 3 月.

[3] K. Takenaka, *Front. Chem.* **6**, 267 (2018).

セラミックス配向成形体の焼結時における構造変化に関する研究

長岡技術科学大学　田中諭

1　はじめに

多結晶セラミックスの高特性化の指針として結晶配向は一つの手段である．一方で焼結の観点でみると，結晶構造の異方性と界面の異方性に起因する特異な現象が生じ，研究対象となる．具体的には，粒子を配向させた成形体を焼結すると，焼結開始から異方的な収縮と同時に微構造では異方的な粒成長が観察される．我々は，タングステンブロンズ系酸化物の$(Sr,Ca)_2NaNb_5O_{15}$(SCNN)を対象として，異方性焼結を検討している．SCNN は c 軸に分極軸をもち c 軸方向の圧電特性が優れる．成形では磁場を用いて c 軸を配向させるが，成形段階で高い配向が得られると焼結しにくくなる結果となるため，緻密で配向性の高い焼結体を得る場合には，成形体ではやや配向は抑えめにして，焼結過程での微構造発達を利用する．本研究では特に構造変化について着目することとした．

2　研究目的

本研究では，SCNN を用いて焼結時の配向構造発達を、初期から終期までの微構造観察および配向評価から、その機構を明らかにすることを目的とした．

3　研究成果

SCNN 粉体を含むスラリーを回転磁場を用いて配向させて作製した成形体の焼結収縮速度を示す．成形体では c 軸配向がみられている．Fig. 1 に焼結収縮速度の異方性を示す焼結時の収縮は，1210 °C で鉛直方向（c 軸と平行な方向）が大きく，1260°C で水平方向（a 軸と平行な方向）が大きくなった．結晶粒径は 1200 °C から 1260 °C の範囲で焼結とともに鉛直方向に急激に大きくなり，さらに高温になると，1260 ℃で水平方向への結晶粒の成長が観察された．1200 °C で水平方向にも少し収縮が起こるのは成形体では配向していない粒子も含まれるためである．一般的には焼結収縮は緻密化と関連するが，SCNN の場合，緻密化と粒成長が同時に起こる．Fig. 2 には，各温度で焼結させたサンプルの 002 回折線に関するロッキングカーブを示す．ピークの高さは焼結温度 1210°C から 1260°C の範囲で焼結とともに上昇し，1260°C 以上では変化が見られ，それ以上では一定となった．Fig.3 に c 面から観察した電子線後方散乱回折（EBSD 像）を示す．試料断面をイオンミリングによって平面化して観察を行っている．これより焼結温度 1230°C と 1260°C の間で粒成長が起こる様子と，その際，配向していない微粒子が取り込まれた様子が観察された．Fig.2 の配向性の向上が c 軸配向粒子による粒成長であることが示された．

4　ま　と　め

SCNN を用いて結晶配向成形体の焼結の初期から終期まで異方的な微構造発達を検討した．焼結初期から中期では c 軸方向の緻密化と粒成長が起こり，配向粒子が無配向の微細粒子を取り込み配向構造が発達することが明らかとなった．この知見は SCNN の配向構造制御において有効である．

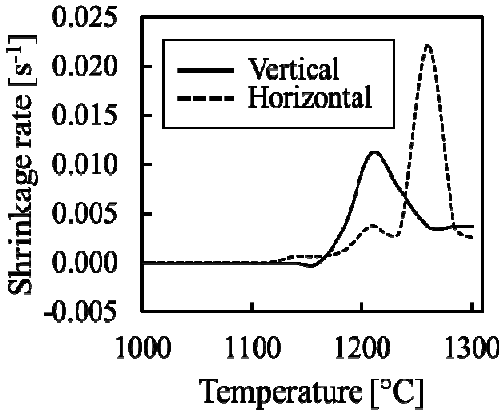


Figure 1 X-ray diffraction patterns of the sample prepared with magnetic field and without magnetic field.

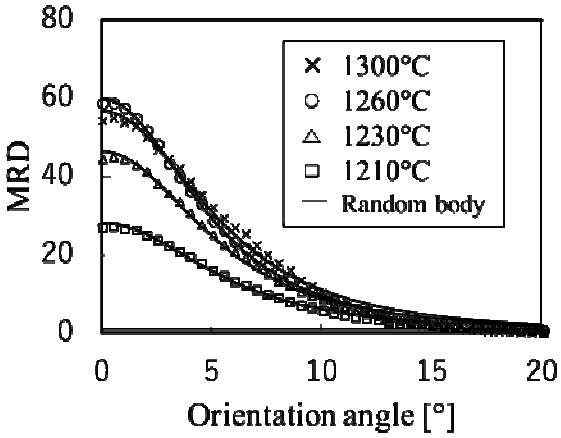


Figure 2 Rocking curves, MRD, of oriented samples for various sintering temperature. The solid lines are fitted

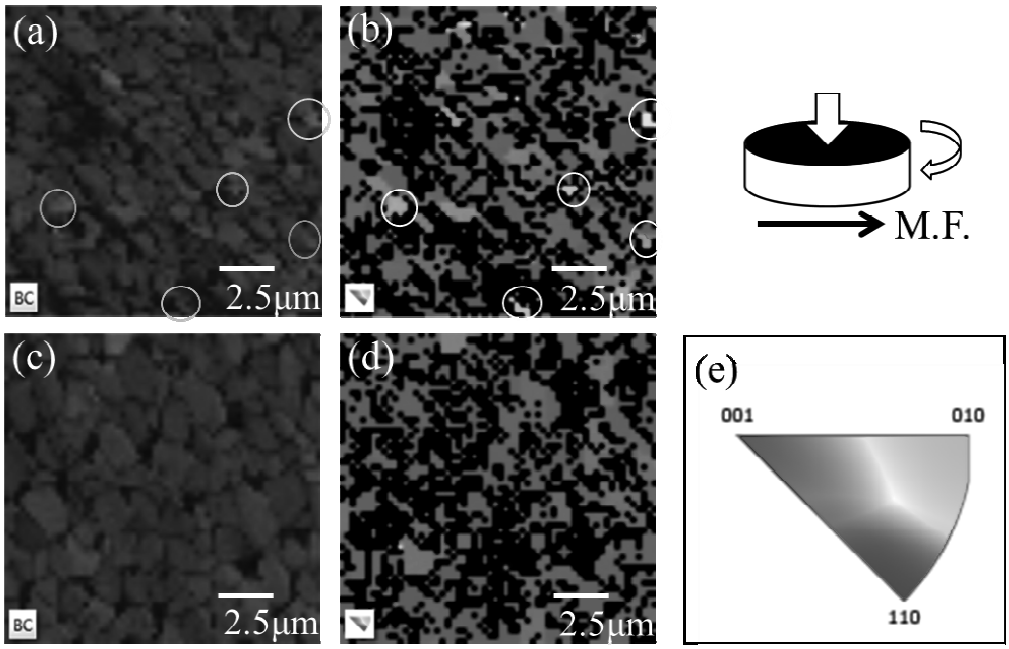


Figure 3 Band contrast and EBSD map of oriented samples heat treated at (a)(b)1230°C and (c)(d)1260°C for 30min observed from perpendicular to the rotating magnetic field.
(a)(c) band contrasts, (b)(d)EBSD map of x-direction and (e)stereographic triangle

アンボンドプレストレストコンクリート部材の曲げおよびせん断性状のモデル化の精度向上

京都大学　谷 昌典

1　はじめに

プレストレストコンクリート（以下，PC）構造は，その高い復元性や損傷制御性から地震後の継続使用性に優れた構造であり，特に，PC 鋼材をアンボンドとすることで，PC 鋼材の危険断面付近へのひずみ集中が抑えられ，より高い復元性を与えることが可能となる。一方で，アンボンド PC 部材は，2007 年の告示改正により耐震部材への適用が可能となったものの，現状では実建物への耐震部材としての適用が進んでいない。背景には，アンボンド PC 部材を耐震部材として用いる場合には限界耐力計算が必要となることや，アンボンド PC 部材の耐力や変形といった構造性能の評価法が，ボンド PC 部材に比べて十分に整備されていないことが挙げられる。具体的には，ボンド PC 部材の設計式を準用する場合も多いが，その運用については曖昧な点が多い。地震後の継続使用性を考慮した性能評価型の設計を行うためには，耐力だけでなく変形の評価も重要となることから，曲げおよびせん断の挙動を実現象と対応させて精度よく評価する必要がある。

2　研究目的

本研究では，Multi-spring 要素などの材端バネモデルや有限要素法を用いた数値解析に基づいて，アンボンド PC 部材の構造性能評価に関する知見を収集することが主な目的である。具体的には，国内や海外の規基準に示される評価手法を収集し，ボンド PC 部材を対象とした荷重－変形関係上の特性点の評価式をアンボンド PC 部材に準用する際の運用方法の明確化や，アンボンド PC 部材に対する評価式の提案に資する検討を行う。また，前述の数値解析を用いて，ボンド PC 部材とアンボンド PC 部材の構造性能を比較し，PC 構造で一般的に用いられる保有水平耐力計算を，アンボンド PC 部材を含む架構に適用する場合の問題点や課題についても検討を行う。本年度は，既往のアンボンド PC 柱梁部分骨組[1)]および柱部材[2)]の実験結果を対象に，前述の材端バネモデルを用いた線材解析による挙動予測を行った。

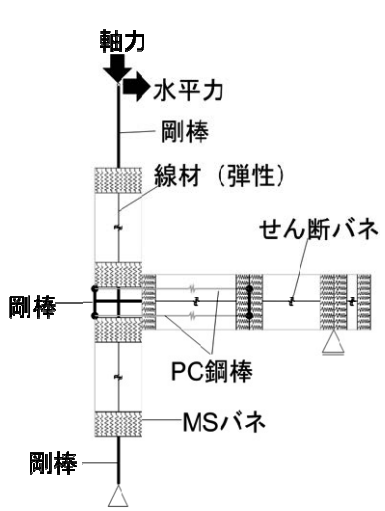
3　研究成果

（1）解析概要

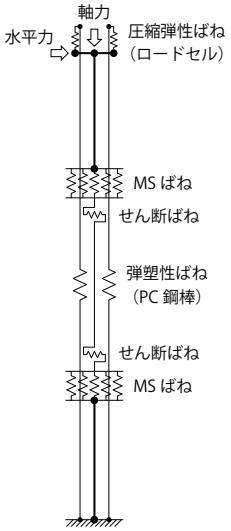
弾塑性解析プログラム SNAP ver.7[3)]を用いて実験結果の追跡を行う。図１および図２に柱梁部分骨組および柱部材の解析モデルの概要をそれぞれ示す。いずれも，部材端には，塑性ヒンジ長さ D/2（柱）および D/4（梁）（D：部材せい）の MS ばねと弾性のせん断バネを配した。PC 鋼材は弾塑性トラス材でモデル化し，組立筋は無視した。また，圧着面におけるコンクリートの引張強度を無視した。柱梁部分骨組試験体の試験区間の頂部と加力点の間には剛棒を挿入するとともに，柱梁接合部を剛とするため，接合部にも剛棒を挿入した。柱試験体の上下スタブは剛とし，上スタブが回転

しないように，上スタブに関する節点の回転を拘束した。

コンクリートの応力－ひずみ関係は，図２(a)に示す骨格曲線を用いてトリリニア剛性低減型モデル[3)]でモデル化した。コアコンクリートの圧縮強度 f'$_{cc}$ は各試験体の帯筋の配筋に基づいて NewRC モデル[4)]により算出し，圧縮強度後の軟化勾配は NewRC モデル上のひずみが 0.03 の点と圧縮強度点を結ぶ勾配とした。PC 鋼材の応力－ひずみ関係は，図２(b)に示す鉄鋼剛性低減型モデル[3)]でモデル化した。載荷は，各試験体の軸力載荷前の有効プレストレス力を PC 鋼材に初期応力として与えた後，柱試験体については所定の圧縮軸力を作用させた状態で，それぞれの実験と同じ載荷サイクルの正負交番水平載荷を行った。

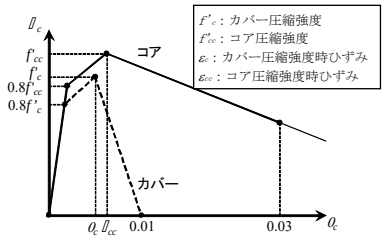


(a) 柱梁部分骨組試験体

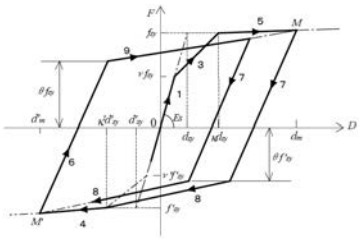


(b) 柱試験体

図１　解析モデル



(a) コンクリート



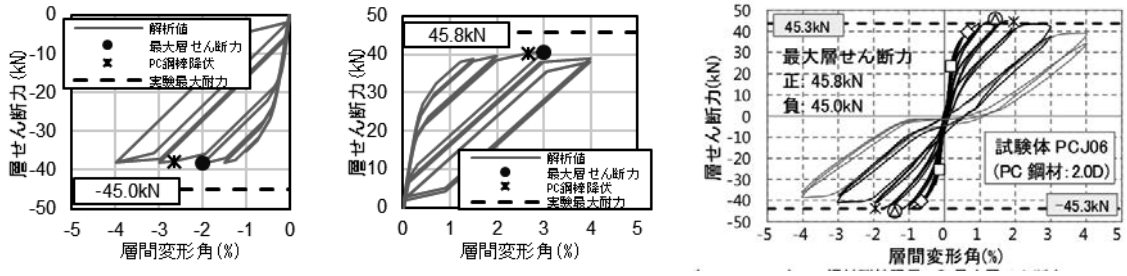
(b) PC 鋼材[3)]

図２　応力－ひずみ関係

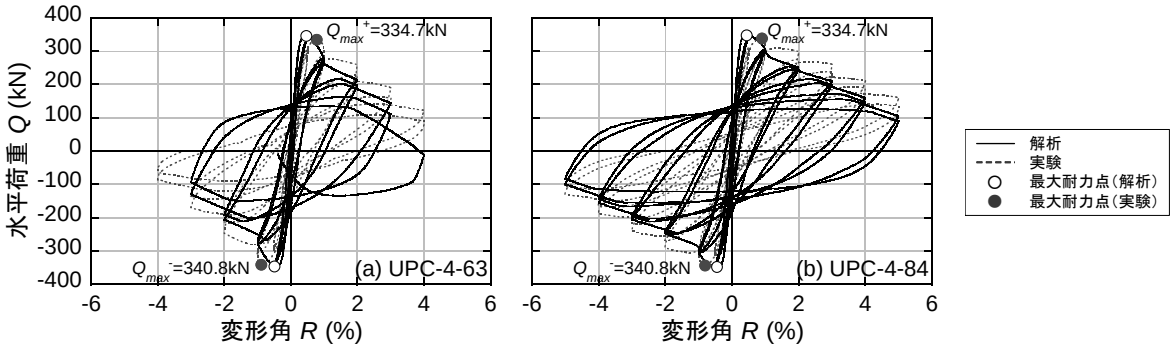
（２）解析結果

本解析により得られた柱梁部分骨組試験体の層せん断力―層間変形角関係を図３(a)に示す。全試験体で同様の傾向を示したため，ここでは PCJ06 試験体に関する結果を示す。実線は解析結果を，破線は実験における最大層せん断力を，●点は本解析により算出した最大層せん断力，＊点は PC 鋼棒が降伏した点を示している。全体の包絡線は実験結果を概ね追跡できたが，除荷時の残留変形や PC 鋼棒降伏のタイミングは実験結果を適切に追跡することができなかった。

次に，柱試験体の水平荷重－変形角関係の解析結果と実験結果の比較を図３(b)に示す。図中，実線および破線で解析値および実験値をそれぞれ示す。UPC-4-63 では，R=1/25 サイクル負側 1 回目で不安定となり解析を終了した。解析における最大耐力の正負平均値は 345.7kN（UPC-4-63）および 347.9kN（UPC-4-84）で，解析値に対する実験値の比はともに 0.98 となり，精度良く最大耐力を評価できた。一方，最大耐力時変形角は正負平均で 0.478%（UPC-4-63）および 0.447%（UPC-4-84）となり，実験値の半分程度となった。また，最大耐力点以降の耐力低下は実験結果を比較的精度良く追跡できたものの，大変形時において解析結果の方が大きな履歴ループを描く傾向が見られ，大きな残留変形を示す結果となった。PC 鋼材は未降伏であり，コンクリートの履歴モデルによる影響と考えられる。



(a) 柱梁部分骨組試験体



(b) 柱試験体

図３　実験結果と解析結果の比較

4　ま　と　め

本研究では，MS モデルを用いた線材解析を用いて，既往のアンボンド PC 柱梁部分骨組および柱部材の実験結果を対象に挙動予測を行った。得られた知見を以下に示す。

- 柱梁部分骨組試験体については，履歴性状は実験結果を良好な制度で追跡できたが，除荷時の残留変形や PC 鋼棒降伏のタイミングは実験結果を適切に追跡することができなかった。
- 柱試験体については，最大耐力および最大耐力後の耐力低下は良好な精度で追跡できたが，最大耐力時変形角や大変形時の履歴性状の追跡精度については課題を残す結果となった。また，PC 鋼材張力の低下は，実験，解析ともに UPC-4-63 でとくに大きく，いずれも R=1/25rad サイクルにおいて PC 鋼材張力が 0 となった。

【参考文献】

1) 宗性勲ほか：PC 鋼材の長さが異なるアンボンド PCaPC 圧着接合骨組の耐震性能，日本建築学会大会学術講演梗概集（近畿），pp.745～746，2014.9

2) 谷昌典ほか：高圧縮軸力を受ける PCaPC 圧着柱の力学性状と性能評価，第 28 回プレストレストコンクリートの発展に関するシンポジウム論文集，pp.215-220，2019.11

3) （株）構造システム：SNAP ver.7 テクニカルマニュアル

4) 田福勝ほか：拘束 RC 柱の曲げ圧縮性状に及ぼす断面ひずみ勾配の影響，日本建築学会構造工学論文集，Vol.43B，pp.191～198，1997.3

充填ゼオライトにおける新規誘電性・弾性・熱機能性の創出

名古屋大学大学院理学研究科　谷口博基

１　はじめに

地殻を構成する化合物の大部分は、シリケートやアルミネート等の酸素四面体を基本的な構成要素とする酸化物によって形成されている。したがって、酸素四面体型酸化物に備わる性質の理解と自在な制御による機能性材料開発が実現すれば、優れた環境親和性と持続可能性を併せもつ革新的科学技術の実現が強く期待される。

２　研究目的

地殻に豊富に存在する高クラーク数元素の酸化物（ユビキタス酸化物）に着目し、新たな機能性材料の開発に取り組む。特に本研究では申請者のこれまでの成果に基づいて充填ゼオライト型酸化物に着目し、新しい誘電機能性、弾性機能性、熱機能性を備えた新規物質系の探索を実施する。本研究の成果によって、優れた機能性と高い環境親和性を共に備えた革新的な酸化物誘電体材料の創出が見込まれる。

３　研究成果

申請者は、平成２５年度～平成３０年度のフロンティア材料研究所（旧称：応用セラミックス研究所）共同利用研究において、酸素四面体を基本構造とする新たな酸化物強誘電体の設計・開発を実施してきた。その結果、多くの直接型強誘電体、間接型強誘電体、ならびに弾性機能材料を見出すに至った。それによって得られた知見に基づいて平成３１年度（令和元年度）フロンティア材料研究所共同研究ではこの取り組みを発展的に継続し、特に充填ゼオライト型酸化物に着目して新規機能性材料開発を実施した。

今年度の共同利用研究の結果、充填ゼオライト型化合物の一種であるアルミネートソーダライトサルフェイト$(Ca_{1-x}Sr_x)_8[AlO_2]_{12}(SO_4)_2$では、Sr 側終端組成近傍において反強誘電性の基底状態を新たに見出した。さらに、Ca 含有量の増加に伴って基底状態が反強誘電性リラクサー状態なる新奇な単距離秩序状態へと変化することを明らかにした（Inorg. Chem. 58 (2019) 15410-15416.）。一方、アルミネートソーダライトモリブデート$(Ca_{1-x}Sr_x)_8[AlO_2]_{12}(MoO_4)_2$では、Ca 側終端組成近傍の試料が室温から 1000℃程度の高温領域に至るまで約 1W/mK の優れた低熱伝導性を示すことを見出した。

４　まとめ

本研究では、アルミネートソーダライト型化合物において、反強誘電性リラクサー状態なるユニークな単距離秩序状態や、優れた低熱伝導性などの本系における新たな熱機能性を見出した。これらの成果に基づいて、ゼオライト系化合物における分極秩序デザインや絶機能材料開発の新展開が期待される。

規則合金薄膜におけるスピン緩和異常の機構解明

名古屋大学　谷山智康

1　はじめに

スピントロニクス分野において、強磁性秩序の低エネルギー励起状態であるスピン波を情報伝送に利用することを目指した研究が国内外において精力的に進められている。スピン波を情報伝送媒体に利用するためには、スピン波が減衰せず長距離に伝播する新たな低ダンピングスピン波材料の開発が必須となる。これまでに酸化物絶縁体では、スピンギャップが大きな強磁性材料が存在し、mm 以上の長距離伝播するスピン波が観測されている。一方で、強磁性金属では、スピン波の伝播距離は数 10μm 程度に留まっている。しかしながら、デバイス整合性の観点からは、スピン波の長距離伝播が可能な新規強磁性金属材料の開発が望まれる。

2　研究目的

上記の背景のもと本研究では、低ダンピングスピン波材料として FeRh 規則合金に着眼し、FeRh 規則合金におけるスピン緩和を系統的に調査することで、FeRh 規則合金におけるスピン緩和の機構解明を目的とした。

3　研究成果

本研究では、種々の Rh 組成を持つ B2 規則合金 FeRh 薄膜試料を作製し、スピ緩和を評価した。研究を進めるにあたり、まず $Fe_{100-x}Rh_x$ 合金薄膜を MBE 法により酸化物 MgO(001)基板上にエピタキシャル成長し、その B2 規則度を X 線回折により定量化した。B2 秩序度 S の Rh 組成依存性を図 1(a)に示す。x=15 以下の組成領域では、bcc 構造を有するのに対して、x=15 以上の領域で B2 規則構造が発現することがわかる。飽和磁化、保磁力の Rh 組成依存性を図 1(b)(c)にそれぞれ示す。bcc 構造と B2 構造の境界において飽和磁化の減少と保磁力の増大が観測される。また、保磁力は Rh 組

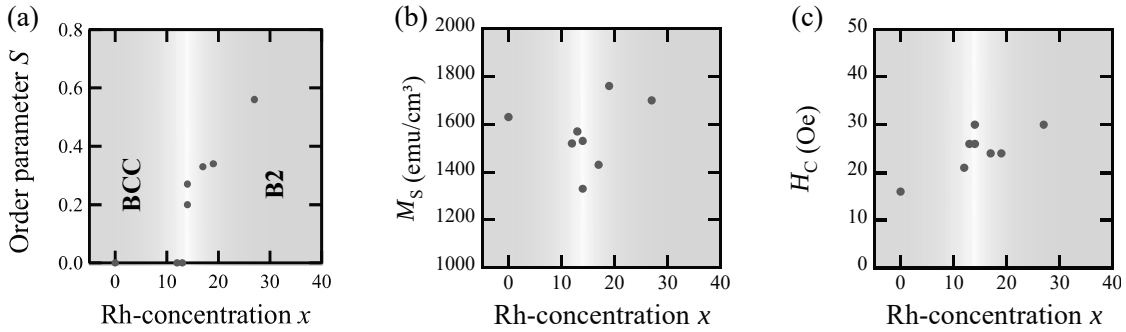


図 1 (a)秩序度 S、(b)飽和磁化、(c)保磁力の Rh 組成依存性

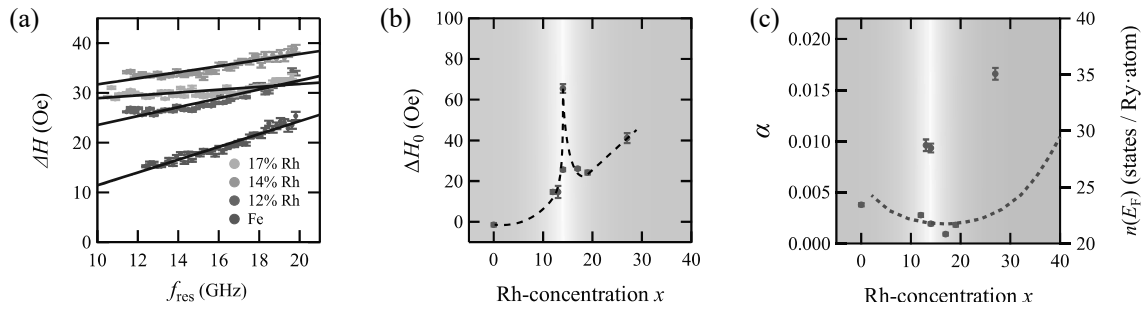


図 2 (a)FMR ピークの半値幅と共鳴周波数の関係、(b)外因性半値幅の Rh 組成依存性、(c)ギルバートダンピング定数 α の Rh 組成依存性

成と共に増大する傾向が見られる。この保磁力の増大は Rh 組成の増大に伴う反強磁性スピン相関の発達と関連していると推察される。次に、ネットワークアナライザーを用いた電気的強磁性共鳴（FMR）によりギルバートダンピング定数を評価した。FMR ピークの半値幅 ΔH と共鳴周波数 f_{res} との関係を図 2(a)に示す。この関係に基づいて、結晶の不規則性などの外因的な要因による FMR ピークの半値幅 ΔH_0 とギルバートダンピング定数 α の Rh 組成依存性を求めた結果を図 2(b)、(c)にそれぞれ示す。bcc 構造と B2 構造の境界においていずれもピーク的な増大傾向が観測される。また、ギルバートダンピング定数に関して、x=20 までの Rh 組成領域で α が x と共に減少し、$\alpha=9\times10^{-4}$ 程度の極めて小さなダンピング定数を示すことがわかる。これまでの報告では CoFe 合金において $\alpha=10^{-4}$ 台の低ダンピングが見出されているが、FeRh 規則合金の α の値はそれに匹敵する大きさとなっている。Kambersky モデルによると、ギルバートダンピング定数はフェルミエネルギーにおける状態密度 $n(E_F)$に比例することが理論的に予測されている。図 2(c)右軸にバンド計算により求められた FeRh 合金の状態密度 $n(E_F)$の Rh 組成依存性を示す。x=20 までの領域で、α の Rh 組成依存性と状態密度の Rh 組成依存性とが良い一致を示しており、Kambersky モデルにより FeRh 合金におけるギルバートダンピング定数の組成依存性を定性的に説明できることがわかる。一方で、x=15 付近の bcc 構造と B2 構造の境界と x=20 以上の領域では、Kambersky モデルからのズレが顕著となる。bcc 構造と B2 構造の境界では、bcc 構造の領域と B2 構造の領域とが共存するため、その相界面においてスピン反転散乱が生じギルバートダンピング定数が増大したと考えられる。さらに、x=20 以上の領域では、反強磁性スピン相関の発達に起因してギルバートダンピング定数が増大したと推察される。

4 ま と め

本研究では、FMR 測定に基づいて FeRh 合金におけるスピン緩和の機構解明を目指し、研究を実施した。その結果、x=20 付近の Rh 組成領域で 9×10^{-4} 程度の極めて小さなギルバートダンピング定数が見出された。この小さなスピン緩和は、Kambersky モデルにより理解される。一方で、x=20 以上の領域では、ギルバートダンピング定数が反強磁性スピン相関の発達に伴い急激に増大することが示された。

[参考文献]

[1] T. Usami, M. Itoh, and T. Taniyama, Appl. Phys. Lett. **115**, 142403 (2019).

超高速充放電二次電池に向けた強誘電体―活物質ナノ積層正極膜の開発

岡山大学　寺西貴志

1　はじめに

ハイブリッド自動車(HEV)や電気自動車(EV)の爆発的な普及に伴い，リチウムイオン二次電池(LIB)を出発としたセル出力特性改善に向けた研究が近年活発化している．我々は，人工的な固体電解質界面(Solid Electrolyte Interface, SEI)として高誘電率誘電体に着目した. チタン酸バリウム $BaTiO_3$(BTO)に代表される強誘電体は直流電界下において大きな誘電分極を誘起する．誘電分極が活物質－電解質界面における Li イオン輸送に作用することで高レート特性の向上を期待したものである．我々はこれまでに，正極活物質 $LiCoO_2$ (LCO)の表面に汎用液相法であるゾルゲル法を用いて，僅か 1mol%程度の BTO ナノ粒子を人工 SEI として担持することで，出力特性が劇的に改善されることを報告している[1-5]．強誘電体層内に現れる電気的双極子モーメントが Li イオンの挿入脱離をアシストすることで，活物質・電解質界面における Li イオンの拡散速度を増強させたと解釈した(図１，特開 2016-149270 他)．正極界面における Li イオンの移動円滑化は特に電界集中が生じる強誘電体－活物質－電解液の三相界面付近において活性に起こると推定するが，従来ゾルゲル法では，上記三相界面密度を精密に制御することが困難であった．そこで H27 年度から共同利用研究により，パルスレーザー堆積法(Pulsed Laser Deposition, PLD)によりモデル的な二次元積層膜を作製し電池評価を行っている．これまでに，強誘電体をドット状に担持した LCO 膜において飛躍的に高レート特性が改善することが分かった．この結果は，従来仮説通り，誘電体－活物質－電解質の三相界面において Li の優先拡散パスが存在し，電荷移動抵抗が大きく低下していることを示唆するものであった[6].

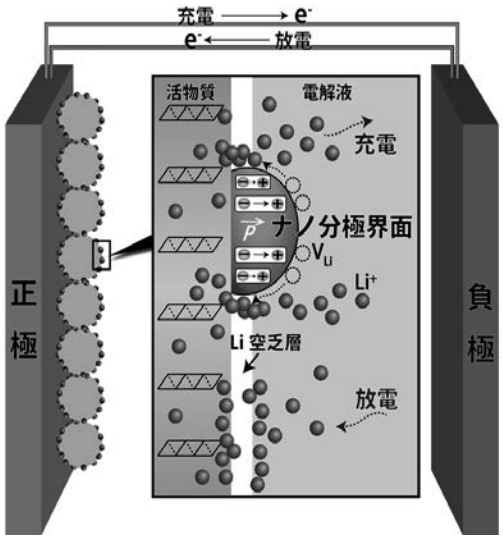


図１　強誘電体 SEI による高速充放電機構

2　研究目的

これまでに，誘電体－活物質－電解質の三相界面において活性な Li 挿入脱離パスが形成されていることを見出した．さらに，上記三相界面密度を増大させることで電池出力特性を改善できるということが分かった．本年度は，誘電体界面が電池内部の各素反応に与える影響を明らかにするとともに，詳細な Li イオンの移動経路を特定することを目的とした.

3　研究成果

まず，担持させる誘電体 SEI と電解液溶媒の誘電率を変化させて急速充放電試験を行った．図２に各種誘電体界面と電界液の組み合わせにおける 10C(1C=160mA/g)での電池容量を示す．溶媒に EC(εr =90)系を用いた場合，比

誘電率の増加に伴いレート特性は単調に改善した．一方，DMC(εr =3.1)においては，誘電体界面の誘電率増大に伴い出力特性は悪化した．このことは，誘電体 SEI と電解液溶媒の誘電率が同程度の時，最も界面電荷移動抵抗が低下するという結果を示唆するものであった．

続いて，LCO(104)と BTO(001)表面での EC-Li 溶媒和イオンの吸着，脱溶媒和エネルギーを DFT-MD により計算した．図３に得られたエネルギーダイアグラムを示す．固体表面から真空中で無限に離れた EC-Li 溶媒和イオンが固体表面に吸着する際の吸着エネルギー，さらに固体表面で生じる脱溶媒和エネルギーを示している．BTO 表面では LCO に比べ溶媒和イオンの吸着エネルギーが遥かに低く，BTO 上でより優先的に吸着しやすいことが分かる．加えて吸着後の脱溶媒和エネルギーも BTO 上の方が低く，反応が進行しやすいことを確認した．よって DFT-MD から EC-Li 溶媒和イオンは BTO 上で吸着，脱溶媒和が優先的に起こることが分かった．

計算科学的手法により吸着，脱溶媒和エネルギーを求めた．BTO 上で反応が進行しやすい結果が得られたが，これを電解液中 AFM により実験的に検証した．BTO―LCO 積層薄膜はフロンティア研究所において PLD 法により作製した．電解液に EC-DEC を用いた場合，LCO 上に比べ LCO 上において存在する平均イオン径が小さいことが分かった．このことは，EC に溶媒和した Li イオンが BTO 表面上で優先的に吸着・脱溶媒和が進行することを示唆しており，計算結果とも一致した． これまでに得られた実験事実から Li イオンの推定経路を以下に示す．誘電体 SEI と電解液誘電率が近しい際に，①溶媒和イオンが誘電体の表面に吸着，脱溶媒和を起こす，②誘電体表面を拡散，③三相界面から活物質にインターカレーションすると推定した(図４)．

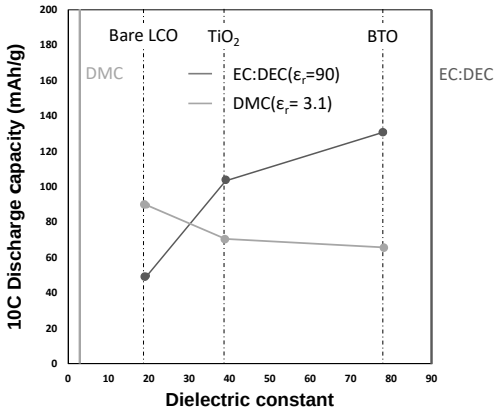


図２　各種誘電体 SEI と電解液の組み合わせにおける 10C 電池容量

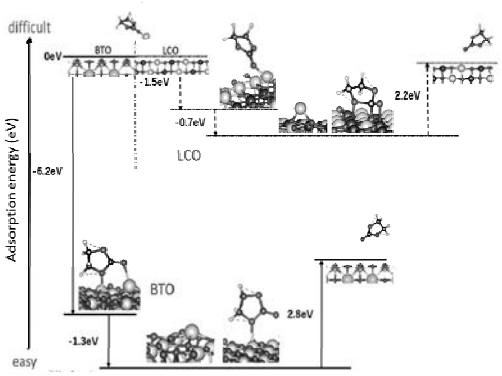


図３　BTO(001)および LCO(104)上での EC-Li 吸着・脱溶媒和エネルギーダイアグラム

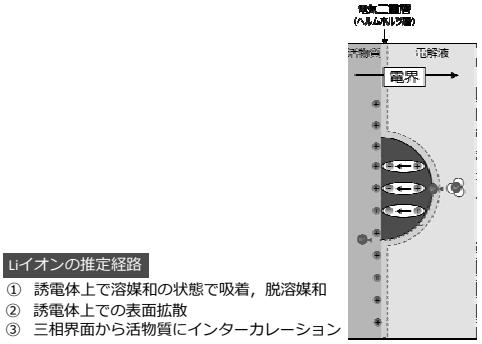


図４　誘電体界面を介した電界移送モデル

4　ま　と　め

誘電体界面が電池素反応に与える影響の調査と Li イオンの詳細な移動経路を特定した．誘電率の異なる誘電体と電解液溶媒を組み合わせて電池評価を行った．誘電体と電解液溶媒の誘電率が近づくと急速充放電特性が向上することが分かった．DFT-MD を用いて BTO と LCO 上での溶媒和イオンの吸着エネルギー，脱溶媒和エネルギーを算出した．BTO 上の方が LCO 上より吸着，脱溶媒和エネルギーどちらも低いことが分かった．つまり BTO 表面の方が電気化学活性で，溶媒和イオンの吸着および脱溶媒和が起きやすいことが示唆された．電解液中 AFM により BTO 上で溶媒和イオンが吸着，脱溶媒和しやすいことが示唆された．以上から，Li イオンの推定電荷移動経路は①溶

媒和の状態で誘電体表面に吸着・脱溶媒和し，②誘電体表面を拡散，③三相界面から活物質にインターカレーションすることが推定された．

参考文献

[1] T. Teranishi et al., *Appl. Phys. Lett.* **105**, 143904 (2014).
[2] T. Teranishi et al., *ECS Electrochemistry letter*.,**4**, A137 (2015).
[3] T. Teranishi et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **54**,10NB02 (2015).
[4] T. Teranishi et al., *J. Ceram. Soc. Jpn*. **124**, 659 (2016).
[5] T. Teranishi, S. Yasuhara, S. Yasui, M. Itoh et al., *Adv. Electron. Mater*. **4**, 1700413 (2018).
[6] S. Yasuhara, S. Yasui, T. Teranishi, M. Itoh et al., *Nano Lett.*, **19**, 1688 (2019).

室温駆動端電子トランジスタの開発

京都大学　寺西 利治

1　はじめに

ナノテクノロジーの発展により、ボトムアップ手法によりナノスケールのデバイス構造を構築する技術が進歩しており、緻密な集積化技術が必要なナノデバイスの出現が可能となってきた。このようなデバイス創製が実現できれば、ナノ領域の電子や分子の振る舞いを観測するだけでなく、その制御が可能になる。単電子トランジスタは、ナノスケールにおける電子の振る舞いを利用することにより、1 個の電子でデバイス動作を制御でき、デバイスサイズも消費電力も従来のデバイスよりも桁違いに小さいため、将来の超大規模、超低消費電力の集積回路用デバイスとして大きく注目されている。

2　研究目的

帯電エネルギーが室温の熱エネルギーを超える粒径 2 nm 以下の金属クラスターをナノギャップ電極間に配置した単電子トンネル素子は、室温で動作する単電子トランジスタやメモリ素子への応用が期待できる。真島研究室では、初期電極材料を金から白金に換えることにより、電極線幅 30 nm 以下のナノギャップ電極の作製プロセスを確立し、無電解金メッキを施すことにより、1 nm のクラスターに対してゲート変調を可能とするナノギャップ電極構造の作製方法を確立している。そこで本研究では、単電子トンネル素子の電圧印加による室温トランジスタ動作を目指し、寺西研究室において導電性の高い（トンネル抵抗の低い）種々の有機配位子を合成し、これらの配位子で表面修飾した熱力学的に安定な Au 原子 25 個からなる Au_{25} クラスターを合成する。次に、Au_{25} クラスターを上記ナノギャップ電極間に化学結合により配置することにより、Au_{25} クラスターをクーロン島とした単電子トランジスタを作製し、常温動作単電子トランジスタを実現する。

3　研究成果

室温駆動単電子トランジスタのクーロン島として用いる Au_{25} クラスターは、配位子を 18 分子有している（図 1 a）。昨年度までに、導電性ならびにナノギャップ電極への化学結合を考慮し、フェニルエタンチオール（PET；図 1b）16 分子、4-アセチルチオメチル-4’-メルカプトメチルビフェニル（AcS-BP-SH；図 1 c）2 分子を配位子とする Au_{25} クラスターを合成し、これを約 2 nm のギャップ長をもつ Pt ベースのナノギャップ電極に化学吸着させたところ、160 K まで明瞭なクーロンダイアモンドを示すことが分かった。本年度は、配位子の化学構造が単電子トランジスタ動作温度へ及ぼす影響を検討するため、より低いトンネル抵抗が期待できるベンゼンジチオールを電極－クラスター間の架橋配位子にするため、ベンゼンジチオールと $Au_{25}(PET)_{18}$ クラスターとの配位子交換について検討した。

配位子交換過程を観察するため、化学状態がベンゼンジチオールに近い *p*-(メチルチオ)チオフェ

ノール（pmtTP ; 図 1 d）を用いた。$Au_{25}(PET)_{18}$ クラスターのジクロロメタン溶液（20 mL）に pmtTP のジクロロメタン溶液（50 μL）を加え、室温で 3 時間攪拌し配位子交換を行った。PET に対し 10 当量あるいは 100 当量の pmtTP を用いた場合の可視近赤外吸収スペクトルの変化を図 1 e に示す。100 当量の pmtTP を用いた場合、Au_{25} クラスター特有の電子遷移が観測されないことから、大量のチオールによりクラスターがエッチングされたものと考えられる。一方、10 当量の pmtTP を用いた場合、Au_{25} クラスター特有の電子遷移が観測されており、$Au_{25}(PET)_{18}$ クラスターの質量ピークも弱くなっていることから、Au_{25} コアを維持したまま配位子交換が進行していることが分かった。また、元素分析の結果、10 当量の pmtTP を用い 3 時間配位子交換を行うと、ほぼ全ての PET が pmtTP に配位子交換されていることが明らかとなった。今後は、ベンゼンジチオールでの配位子交換を行った後、ナノギャップ電極への化学結合を行い、単電子トランジスタ動作温度を評価する。

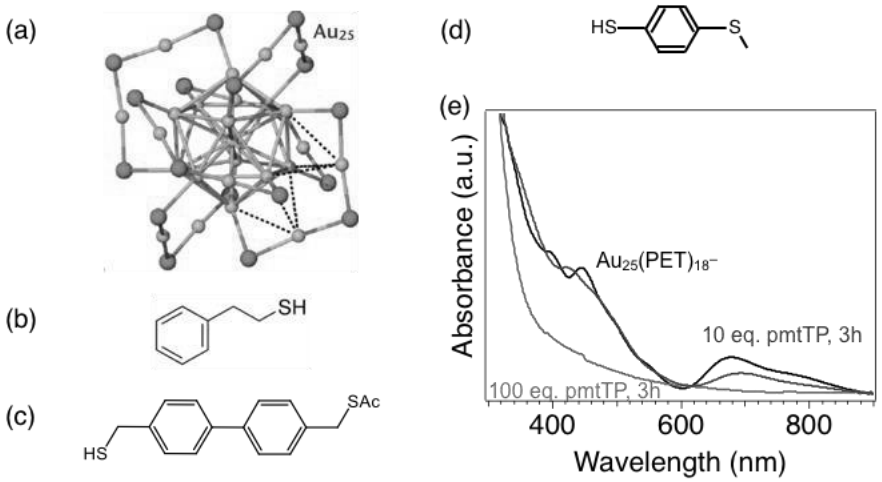


図 1．(a) Au_{25} クラスターの結晶構造、(b) フェニルエタンチオール（PET）の化学構造、(c) 4-アセチルチオメチル-4'-メルカプトメチルビフェニル（AcS-BP-SH）の化学構造、(d) *p*-(メチルチオ)チオフェノール（pmtTP）の化学構造、(e) $Au_{25}(PET)_{18}$ クラスター、および、pmtTP との配位子交換反応後の可視近赤外吸収スペクトル

4　ま　と　め

単電子トランジスタの室温動作の実現に向け、低いトンネル抵抗が期待できるベンゼンジチオールを Au_{25} クラスターに導入する合成条件を確立した。今後は、ベンゼンジチオールで配位子交換した Au_{25} クラスターをナノギャップ電極へ化学結合させ、室温駆動単電子トランジスタの創製を推進する。

【学会発表】

1. J. Kim, S. Lee, M. Sakamoto, T. Teranishi, and Y. Majima, "Single-Electron Transistor based on Au25 Nanocluster", 第 80 回応用物理学会秋季学術講演会, AP1-23.

バイオマス変換用担持金属触媒の構造解析

北海道大学触媒科学研究所　中島 清隆

1　はじめに

高ガスバリア性ポリエステルの原料となるフランジカルボン酸（FDCA）は，バイオマス由来のグルコースから誘導される 5-ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）を逐次的に酸化することによって合成される 2 官能性カルボン酸である．工業的な FDCA 生産プロセスを構築するため，固体触媒を利用して高濃度 HMF 溶液からの高効率合成法の確立が求められるが，現状の報告例は 2 wt%以下の希薄な HMF 溶液を利用した低生産性プロセスが大部分である．これは高濃度溶液内で HMF が引き起こす副反応にて多量の固体縮合物（Humin）が生成するためであり，それを制御する手法の開発は進まない状況が続いていた．我々は最近，HMF のホルミル基を 1,3-プロパンジオールで保護した HMF アセタールを使用して，副反応を抑制しつつ高濃度溶液中（10-20 wt%）で FDCA を高収率（収率 90-95 %）で合成できることを見出している[1]．反応機構の解析より，酸化触媒（Au/CeO_2）である Au 粒子が酸化および酸化的脱水素反応を担い，触媒担体である CeO_2 の持つルイス酸がアセタールを活性化し，3 つの主要なステップ（ヒドロキシメチル基の酸化，アセタール部位の部分的加水分解によるヘミアセタール生成，ヘミアセタール種の酸化的脱水素および加水分解）を経て HMF アセタールから FDCA が生成することを明らかにした（Fig. 1）[1, 2]．しかし，このプロセスの欠点の一つは保護材として利用した 1,3-プロパンジオールの回収率にある．

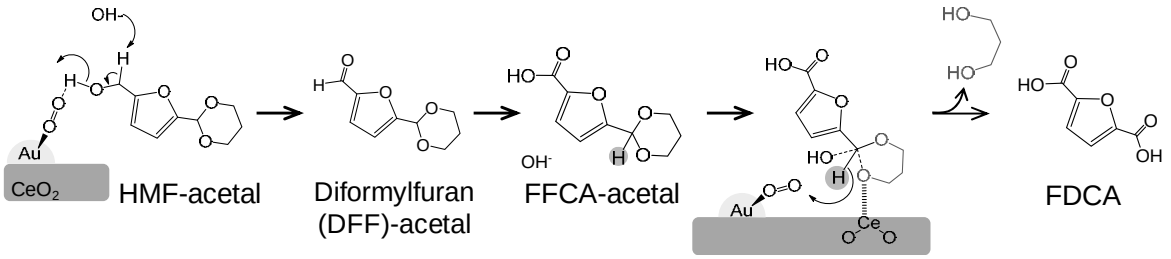


Fig. 1 Formation of FDCA from HMF-acetal over CeO_2-supported Au catalyst

詳細な速度論解析により，本反応の律速段階はアセタール部位の部分加水分解およびその後の酸化的脱水素過程であることを確認している．中間体である 5-ホルミル-2-フランカルボン酸（FFCA）が速やかに生成する一方，中間体として生成した FFCA をすべて FDCA へ変換するためには比較的長い反応時間を要し，その過程で溶液中に存在する 1,3-プロパンジオールのアルコール部位の酸化も進行する．そのため，反応完了段階で高い FDCA 収率を得られるが，保護材の一部が酸化されるため，その回収率は約 80 %である．よって，有効な FDCA 製造法を構築するためには，高い FDCA 収率と 1,3-プロパンジオールの回収率を両立させる検討が必要となる．

２　研究目的

本研究ではアセタール部位の活性化を制御するため，CeO_2 よりも塩基性の強い担体を使用した担持 Au 触媒を合成し，酸素加圧下（0.5 MPa）にて 2 等量の Na_2CO_3 を含む 10 wt%の高濃度 HMF アセタール水溶液からの FFCA 合成を検討している．具体的にはヒドロキシアパタイト，HT，ZrO_2，TiO_2，CaO，MgO などを担体として活用し，得られた担持 Au 触媒その触媒作用を検討した．高活性な触媒に関して XPS を利用して構造解析を進め，活性－構造相関を考察した．

３　研究成果

析出沈殿法により，テトラクロリド金(III)酸（$HAuCl_4$）とヒドロキシアパタイト（HAP）を用いてヒドロキシアパタイト担持金触媒（Au/HAP）を調製した．比較として HT，ZrO_2，TiO_2，CaO，MgO を担体として用いて同様に担持触媒を調製した．触媒反応では，HMF アセタール（100 mg），触媒（100 mg），Na_2CO_3 水溶液（2 当量，0.9 mL）を耐圧反応容器に加え，酸素加圧下（0.5 MPa）にて 100 °C，6 時間で加熱撹拌した．得られた生成物を HPLC により分析した．

選択的な FFCA アセタール生成のためには，担体の酸塩基性質を変化させることが有効であると考え，ルイス酸性質が低くアセタール体の安定化に寄与する様々な塩基性担体を検討した．Au/ZrO_2，Au/TiO_2，Au/CaO を用いた場合，85%以上で FFCA-acetal を合成することができたが，プロパンジオール回収率は 83%以下であった．反応後の溶液内にプロパンジオールの酸化生成物が観測されたことから，回収率の低下は主に金触媒による酸化分解に起因していると考えられる．一方，Au/HAP では FFCA-acetal を 90%で合成でき，かつプロパンジオールを 90%以上で回収することができた．担体の HAP のみでは反応は進行しないことから，HAP 上に担持された Au が酸化反応を触媒し，選択的に FFCA-acetal を合成できることがわかった（Fig. 2）．Au/HAP は繰り返し使用しても活性低下が起こらない，安定な固体触媒である．

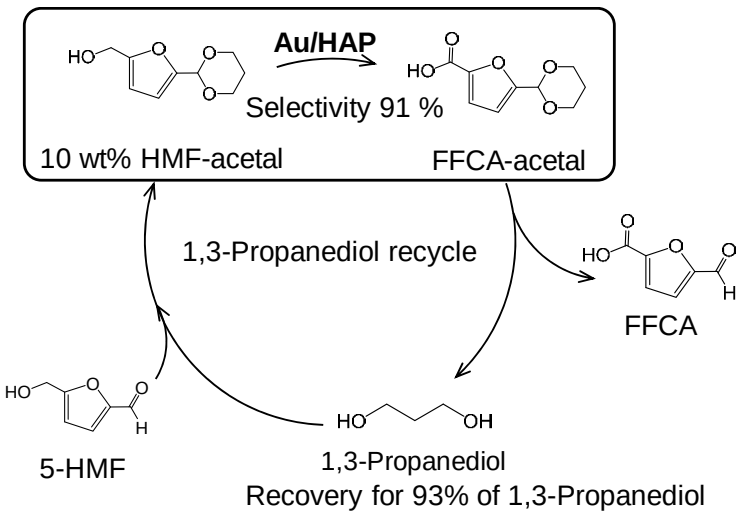


Fig. 2 Oxidation of concentrated HMF-acetal to FFCA-acetal with high recovery of 1,3-propanediol over HAP-supported Au catalyst

Au/HAP はナノサイズの金ナノ粒子を持っており，XRD ではその状態を評価することができなかったため，XPS により Au 粒子の状態を観測した．Au/HAP の Au 4f スペクトルとその波形分離の結果を Fig. 3 に示す．Au 4f のピークが 83.7 eV と 87.3 eV に観測され，それぞれ金属 Au の 4f 5/2（83.8 eV）と 4f 7/2 （87.5 eV）に帰属できる．Au 酸化物の Au_2O_3 は 85.9 eV のピークが現れるが，測定した Au/HAP には対応するピークがみられなかった．この結果より，Au 粒子は酸化物として存

在しておらず，金属の Au として存在している．反応後の Au/HAP についても同様に XPS にて分析した(Fig. 3)．使用前の Au/HAP と同様に，Au 酸化物は存在せず，金属の Au が存在していることがわかった．

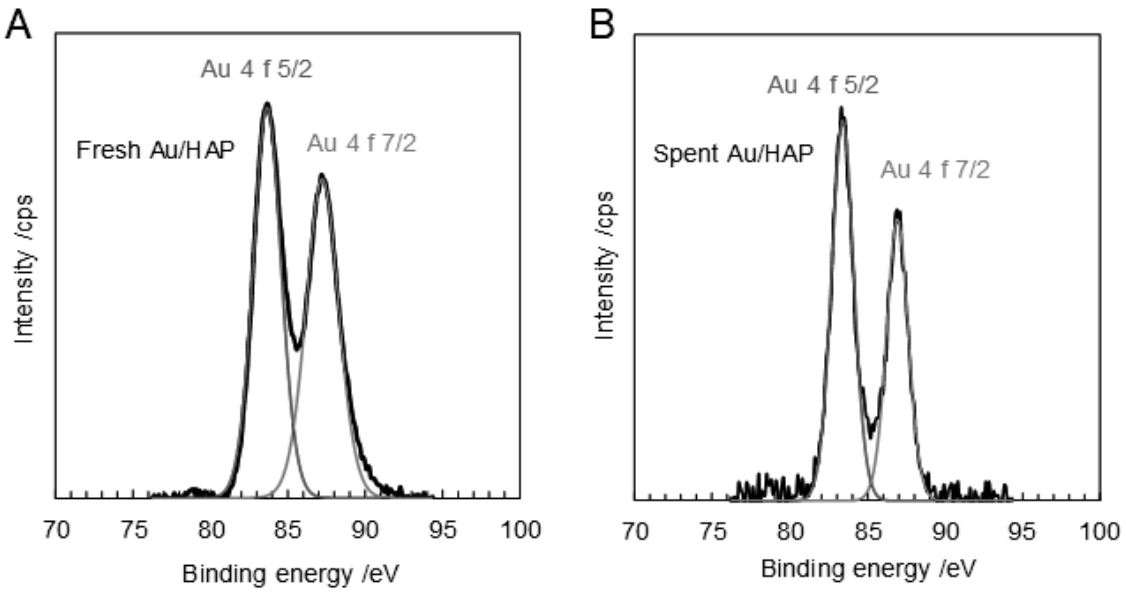


Fig. 3 Au 4f XPS spectrum of (A) fresh and (B) spent Au/HAP catalyst

４　ま　と　め

Au/HAP を用いて，高濃度（10 wt%）HMF アセタールを酸化すると，6 時間の反応で FFCA アセタールが収率 85 %，選択率 91 %で得られた．また，希硫酸を溶離液として利用した HPLC にて反応後の溶液を分析することにより，保護基として利用した 1,3-プロパンジオールを 93%で回収した．よって，高濃度 HMF アセタール水溶液から選択的に FFCA アセタールを合成し，課題であった保護材として利用した 1,3-プロパンジオールの回収率を向上できた．更なる検討により， FFCA アセタールを経由して “1,3-プロパンジオールのリサイクル”をベースとした FDCA 製造プロセスの構築を目指す．

参考文献

1. M. Kim, Y. Su, A. Fukuoka, E. J. M. Hensen, K. Nakajima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2018, **57**, 8235-8239.
2. M. Kim, Y. Su, T. Aoshima, A. Fukuoka, E. J. M. Hensen, K. Nakajima, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 4277-4285.

直径 30nm の微小ドット内の磁壁の反強磁性結合を利用したアナログ磁化反転の研究

東北大学　永沼 博

1　はじめに

人工知能が連続して変化する状況に対応するためには多くの電力を必要とし、現行の揮発性の CMOS を用いると大きなバッテリーを必要となるためドローンなどに搭載することが難しい。強磁性体、強誘電体、相転移体など様々な材料が人工知能エレクトロニクス材料として挙げられている。直径30 nmの微小なドットを用いてマイクロマグネティクスシミュレーションを行ったところ20 nm以下において単磁区のコーヒーレントな磁化反転があらわれることが示唆された。磁性ドットを人工知能の“重み因子”として利用する場合、コヒーレントな磁化反転ではなくアナログの磁化反転が必要となる。また、高集積化を実現するためには CMOS の現行サイズである 30 nm より小さくする必要がある。このような背景から、アナログ反転を 30 nm以下の微小な磁性ドットで実現するための工夫が必要である。磁性ドットを反強磁性交換結合させることによりアナログ的な磁化反転が強くなる(多くの磁壁が形成される)ことが報告された。しかし、実験に用いた磁性ドットのサイズは直径が数μmであり、高集積化の観点からは人工知能素子として利用することはできない。

2　研究目的

本課題ではマイクロマグネティクスシミュレーションにより反強磁性交換結合を有する磁性ドットの磁化反転挙動を計算し、実際に試料を作製して実証することを目的とする。計算には富士通社製の Examag を用い、試料は r.f.マグネトロンスパッタを用いた。

3　研究成果

マイクロマグネティクスシミュレーションの結果、反強磁性体と磁性ドットを接することにより磁区の大きさを制御できることがわかった。反強磁性体ドメインと強磁性体ドメインが界面を形成すると反強磁性体ドメインの大きさが強磁性体ドメインの大きさに影響を与え、ドメインの重なり具合により強磁性体ドメインの大きさがある程度、調整できることがわかった。この結果は微小ドットにおいてもアナログ動作が期待できることを示唆しており、有意義な成果となる。しかし、実際の試料において反強磁性体と強磁性体磁区がどのように位置関係になるかはわからない。そこで、実際に二層膜を作製した。試料構造は IrMn/CoFe の二層膜で、r.f.マグネトロンスパッタ法により Si/SiO_2 基板上にバッファー層を形成した後に製膜した。試料の構造は東工大の安井先生のご協力のもと X 線回折により fcc のテクスチャー構造を保ってバッファー層上に成長していることが明らかとなった。CoFe 単層膜に比べると IrMn の膜厚を適切に調整すると反強磁性交換結合を介して磁区幅が狭くなるような傾向にあった。今後は 30 nm にまで CoFe を微小化したときのドメインの大きさを調べるために、磁気抵抗素子として磁化反転を電気抵抗として検出する。

4　ま と め

マイクロマグネティクスシミュレーションおよび実際の試料において反強磁性交換結合を利用することにより強磁性体の磁区を制御できることがわかった。

有機分子修飾した高融点合金ナノ粒子を単電子島とする室温動作単電子デバイスの実現

東北大学　多元物質科学研究所　　中村貴宏

1　はじめに

ナノ粒子デバイスの一つとして知られる単電子トランジスタ（SET）は，ギャップ間隔がナノメートルオーダーのナノギャップ電極と，ナノギャップ電極間にトンネル接合した分子やナノ粒子の単電子島，デバイス動作を制御するゲート電極から構成されており，単電子島のナノサイズ化に起因したエネルギー準位の離散化現象を利用して電子一つ一つを制御することで動作する．これまでナノ粒子を単電子島として用いた SET では低温領域における安定動作が確認されているが，室温付近における動作は実現していない．[1]　これは SET を構成する金属のナノ構造化に伴う構造揺らぎが室温付近における安定動作を妨げる要因の一つであると考えられている．近年，真島研究室では電子線リソグラフィにより作製した白金の初期電極に対して金の無電解めっきを行うことで，ギャップ間隔がサブナノメートルのナノギャップ電極を安定に作製することに成功している．[2] 従って単電子島として用いる金属ナノ粒子の構造安定化によって，SET の室温動作に寄与できる可能性がある．

2　研究目的

本共同研究では，金属ナノ粒子を単電子島とした SET の室温動作を目的に，金属ナノ粒子の金属ナノ粒子の構造安定化を試みた．金属ナノ粒子の作製には研究代表者の独自手法であるレーザー誘起核生成法 [3] を用いた．高強度レーザーを用いた物理化学的ナノ粒子作製手法であるレーザー誘起核生成法では，熱平衡状態では作製が困難な全率固溶合金ナノ粒子を組成を制御して作製することができる．同手法によりこれまで SET の単電子島として用いられてきた金（融点 1337 K，ヤング率 79 GPa，自己拡散係数 1.6×10^{-36} m²/s）よりも高融点かつ室温におけるヤング率が高く，自己拡散係数が格段に低い白金（2041 K，168 GPa，8.7×10^{-54} m²/s）との合金化によりナノ粒子の構造安定化を図った．また，金属ナノ粒子の表面修飾手法として知られる相間移送法 [4] を用いることで，金との相互作用に優れるアルカンチオールにより合金ナノ粒子の表面修飾を試みた．

3　研究成果

塩化金酸(III)三水和物($HAuCl_4\cdot3H_2O$)ならびに塩化白金酸(IV)六水和物($H_2PtCl_6\cdot6H_2O$)を超純水に溶解し，濃度 2.5×10^{-5} mol/dm³ の塩化金酸水溶液ならびに塩化白金酸擦溶液を作製した．本研究では，金との親和性に優れるアルカンチオールによる表面修飾が可能でかつナノ粒子の構造安定化の観点から，金－白金合金ナノ粒子の組成がおよそ Au20Pt80 となるように，対象となる混合水溶液の混合比を金：白金の物質量比で 20 ： 80 となるように調整した．作製した混合水溶液 3 mL を溶融シリカガラスの光学セル中に保持し，フェムト秒パルスレーザー光（800 nm, 5 mJ, 100 fs, 100 Hz）を非球面レンズ（f= 5 mm，NA=0.8）を通して水溶液中に集光し 30 分間照射した．作製

された金－白金合金ナノ粒子コロイド水溶液に対して，濃度 1.0×10^{-5} mol/dm^3 の 1－ヘキサンチオール（$CH_3(CH_2)_5SH$）トルエン溶液 3 mL を加えて 10 分間撹拌することで，合金ナノ粒子の表面修飾を行った．

作製された表面修飾金－白金合金ナノ粒子の走査型透過電子顕微鏡（STEM）観察結果，エネルギー分散型 X 線分析（EDS）の二次元マッピングならびに金および白金のラインスキャンプロファイルを図 1 に示す．この結果から，それぞれの粒子内に金および白金が原子レベルでランダムに分布した全率固溶合金ナノ粒子の形成が確認された．合金ナノ粒子の組成は $Au_{24.1}Pt_{75.9}$ であり，溶液のイオン混合比を反映していることが示された．また，図 2 に同様の手法で作製した表面修飾金ナノ粒子ならびに金－白金合金（$Au_{24.1}Pt_{75.9}$）ナノ粒子の TEM 観察結果を示す．金ナノ粒子の場合，電子顕微鏡観察における電子線照射によって表面の有機修飾分子が分解した際に，金原子が拡散することによって粒子同士が融合・溶融している．一方，金－白金合金ナノ粒子に関しては長時間の電子線照射によって表面の有機修飾分子が分解した後もその形態が変化していないことが示された．このことは，レーザー誘起核生成法により金と白金との合金化によって，ナノ粒子の構造安定化が達成されたことを示唆している．

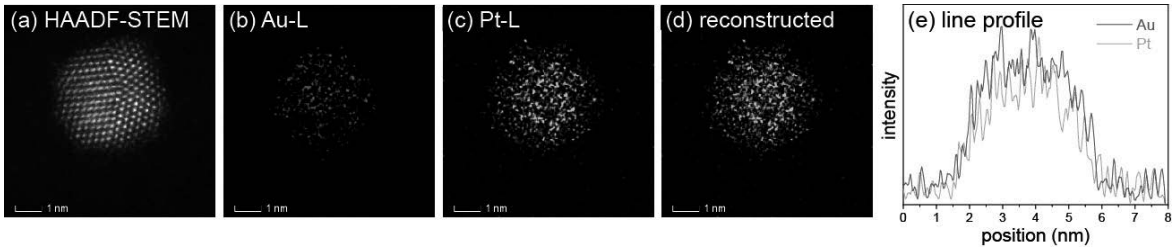


Fig. 1. STEM-EDS mapping for the $Au_{24.1}Pt_{75.9}$ NP. (a) HAADF-STEM image, (b) Au-L and (c) Pt-L STEM-EDS mappings, (d) reconstructed image of the maps in (b) and (c), and (e) EDS line profile of Au and Pt of the $Au_{24.1}Pt_{75.9}$ NP.

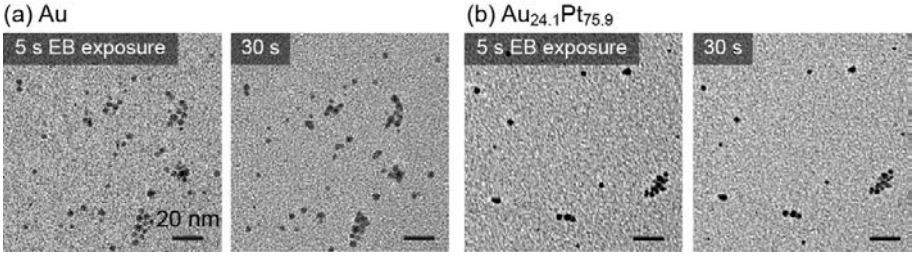


Fig. 2. TEM images of (a) Au and (b) $Au_{24.1}Pt_{75.9}$ NPs after 5 and 30 sec electron beam (EB) exposure.

4　ま　と　め

レーザー誘起核生成法と相間移送法を用いることで構造安定性に優れる金－白金合金ナノ粒子を作製した．現在，作製した表面修飾金－白金合金ナノ粒子を単電子島としてナノギャップ電極間に導入した SET を用いて，室温領域におけるデバイス動作の測定を行っている．

参考文献

1. N. Okabayashi, Y. Majima et al., *Appl. Phys. Lett.*, **100**, 033101 (2012).
2. Y. Y. Choi, Y. Majima et al., Appl. Phys. Express, **12**, 125003 (2019).
3. 例えば T. Nakamura et al., J. Mater. Res. **23**, 968 (2008).
4. 例えば A. Kumar et al., J. Chem. Sci., **116**, 293 (2004).

鉄筋コンクリート部材データベースによる構造設計式の検討

新潟大学工学部　中村孝也

1　はじめに

鉄筋コンクリート（RC）建物の構造設計においては，過去の研究に基づいて整備された設計式[1),2)]を用いることがおこなわれている。ただし，梁，柱，耐力壁などの個々の部材に関する設計式に関して，それらの信頼性は概ね認められているものの，近年実施された実験結果は反映されていない。そこで本研究では，近年実施されたRC部材の実験結果を収集・整理し，設計式に当てはめることで式の有用性を確認する。併せて，従来設計式の適用範囲外となっていた新たな知見（高強度材料を用いる場合など）を考慮した設計式の使用方法を探る。

2　研究目的

本研究ではRCの梁と柱を主な対象とし，近年行われた部材の破壊実験の文献を収集する。調査対象は1976年から2017年に発表された文献とする。それらを調査し，試験体の諸元や実験結果（耐力や変形性能など）を取りまとめたデータベースを作成する。データベースは表計算ソフトに実験に関する数値を入力する方式で作成し，設計式の計算・確認などが容易に行えるようにする。

次に，部材の降伏時剛性低下率，曲げ終局強度，せん断終局強度などを求める設計式を用いて，データベースで整理したそれぞれの部材に対する値を算定する。これらの計算値と実験結果として得られた実際の値とを比較検討することで，設計式の信頼性を確認する。ここで，評価式の精度検証では，コンクリート強度18.0~60.0 N/mm^{2}の試験体を用いた。

3　研究成果

3.1　梁部材

梁部材の破壊形式を，曲げ降伏後のせん断破壊および付着破壊，曲げ降伏前のせん断破壊および付着破壊、並びに曲げ破壊に分類した。また、曲げ降伏する③④⑤を曲げ降伏先行型とした。

① せん断破壊　（曲げ降伏前のせん断破壊）
② 付着破壊　（曲げ降伏前の付着破壊）
③ 曲げ・せん断破壊　（曲げ降伏後のせん断破壊）
④ 曲げ・付着破壊　（曲げ降伏後の付着破壊）
⑤ 曲げ破壊　（曲げ破壊など）

検討結果の例として，梁部材の曲げ終局強度について示す。曲げ終局強度の検討は，文献 1)に示されている評価式に従って行った。曲げ終局強度の実験値と計算値（基準式）との比較を，表 3.1.1および図3.1.1に示す。表には，実験値／計算値の試験体数，平均値，変動係数，最大値，最小値および±30%以内の試験体数を示している。対象は曲げ降伏先行型で，破壊型ごとの比較も行っている。対象試験体数169体、実験値／計算値は平均値1.10、変動係数0.10、±30%以内の試験体は165体で、計算値の評価精度は高く、ほとんどの試験体で実験値／計算値の値が±30%以内となった。

表 3.1.1　曲げ終局強度（実験値／計算値）に関する統計データ（曲げ降伏先行型）

曲げ終局強度（実験値／計算値）データ						
破壊型	試験体数	平均	変動係数	最大	最小	±30%以内
曲げ	121	1.10	0.10	1.65	0.80	118
曲げ・せん断	34	1.09	0.12	1.35	0.78	33
曲げ・付着	14	1.05	0.06	1.17	0.91	14
全体	169	1.10	0.10	1.65	0.78	165

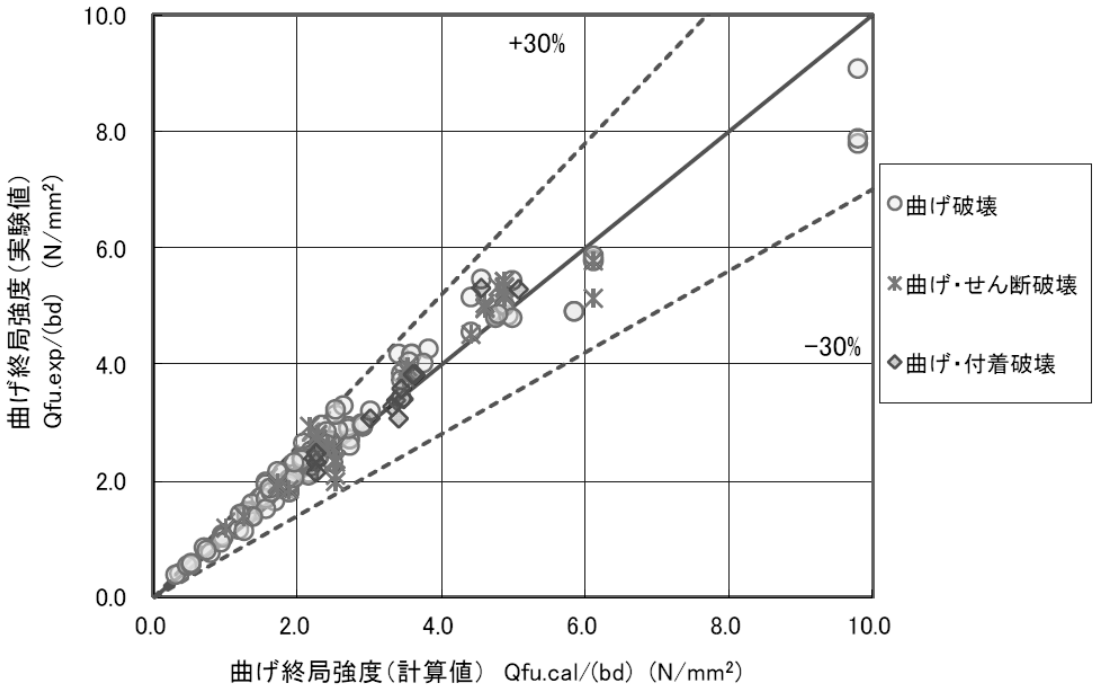


図 3.1.1　曲げ終局強度の実験値と計算値の比較（曲げ降伏先行型）

3.2　柱部材

柱部材では，破壊形式を曲げ破壊，せん断破壊，付着割裂破壊の 3 種類に分類して整理した。

検討結果の例として，柱部材のせん断終局強度について示す。せん断終局強度の検討は，文献 1) に示されている評価式（基準下限式）に従って行った。せん断終局強度の実験値と計算値（基準下限式）との比較を表 3.2.1 および図 3.2.1 に示す。合わせて，実験値と計算値の比較に関する実験値／計算値の有効なデータ数，平均値，変動係数，最大値，最小値，±30%以内のデータ割合および実験値／計算値<1.00 の割合を示す。ここで取り扱うデータはせん断破壊型の柱試験体 299 体のデータである。実験値は，せん断破壊として報告された実験データを用いている。基準下限式は，実験データを適切に評価し，実験値／計算値の平均値は 1.57，変動係数 16.3%の安定した評価精度を示した。特に，実験値／計算値が 1.00 に満たなかったデータは，全体の 0.33%であり，RC 柱部材のせん断強度の設計式として適切であることが確認された。

表 3.2.1　せん断強度の実験値／計算値（基準下限式）に関する統計データ（せん断破壊型）

せん断終局強度(実験値／計算値)　基準下限式データ:せん断破壊型柱部材							
データ数		平均値	変動係数	最大値	最小値	±30%以内	実/計<1.00
全体	299	1.57	16.3%	2.37	0.997	12.7%	0.33%

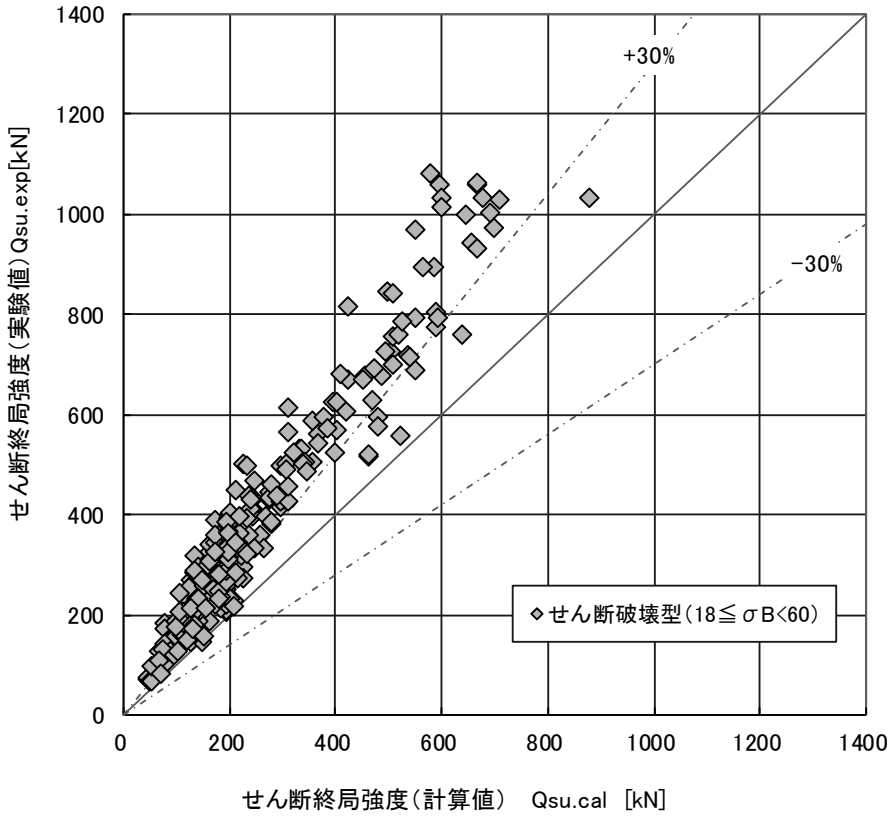


図 3.2.1　せん断強度の実験値と計算値（下限式）の比較（せん断破壊型）

4　まとめ

技術基準解説書 [1)]に示されている梁の曲げ終局強度式および柱のせん断終局強度式（下限式）は，設計式として十分な精度を有していることを示した。本報告書に示していない検討結果も含めて述べると，梁・柱部材の曲げひび割れ強度，せん断ひび割れ強度，剛性低下率，曲げ終局強度，せん断終局強度について，現行の耐震設計で使用されている評価式は設計式として十分な精度を有していることが確認できた。

参考文献

1) 国土交通省ほか：2015 年版建築物の構造関係技術基準解説書，2016

2) 日本建築学会：鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説，2018

ナノ多結晶ダイヤモンド、ナノ多結晶立方晶窒化ホウ素の破壊靭性測定

住友電気工業株式会社　西山宣正

1　はじめに

ダイヤモンドと立方晶窒化ホウ素は類似物質で、それぞれ、黒鉛および六方晶窒化ホウ素の高圧安定相であり、これらの物質は高圧実験によって合成される。ダイヤモンドは全物質中で最も硬い物質であり、立方晶窒化ホウ素はダイヤモンドに次ぐ硬さを持つ物質である。近年、これらの物質の相境界から大きな過剰圧、および2000℃以上の高い温度の条件下で、黒鉛および六方晶窒化ホウ素多結晶体から直接変換によって、ナノ多結晶ダイヤモンドおよびナノ多結晶立方晶窒化ホウ素が合成できることが報告され、多くの研究がされている。その中で、これらのナノ多結晶物質がホールペッチ効果により単結晶より高い硬度を持つことが報告されるとともに、破壊靭性値 10 MPa $m^{1/2}$ を超える高靭性を有することが報告されている。しかしながら、この高靭性の起源は未知のままである。その理由として、これらの試料は5ミリ程度の比較的小型の試料しか作れないため、詳細な力学試験が困難であることが挙げられる。そこで、本研究では、１ｃｍを超える大型のナノ多結晶ダイヤモンドおよびナノ多結晶立方晶窒化ホウ素を合成し、それを用いてノッチ入り試験片を作成し、曲げ試験によって破壊靭性測定および亀裂進展の様子の観察を行うことを目的とする。

2　研究目的

本研究の目的は、１ｃｍを超える大型のナノ多結晶ダイヤモンドおよびナノ多結晶立方晶窒化ホウ素を合成し、それを用いてノッチ入り試験片を作成し、曲げ試験によって破壊靭性測定および亀裂進展の様子の観察を行うことである。それによって、これらの物質が高い破壊靭性を有するメカニズムを考察することを目的とする。さらに、曲げ試験を行った試験片の破断面を詳細に観察することにより、高靭化機構をさらに深く考察することを目指す。

3　研究成果

今年度は、主として、住友電工アドバンストマテリアル研究所における試料合成を行った。その結果、ナノ多結晶立方晶窒化ホウ素に関しては、直径１ｃｍ、厚み３ｍｍの試料を合成することに成功した。ビッカース硬度試験を実施し、この物質がこれまで報告されていたナノ多結晶立方晶窒化ホウ素と同等の硬さ（~50 GPa）、破壊靭性（8-10 MPa $m^{1/2}$）を有することがわかった。また、この円板試料の上下面を研磨し、さらにレーザー加工することにより、２ｘ２ｘ１０ｍｍの四角柱の試験片を用意することができた。現在、レーザーによるノッチ加工に取り組んでいる。

4　ま　と　め

ナノ多結晶立方晶窒化ホウ素の曲げ試験を行うための試験片作製に取り組んだ。２ｘ２ｘ１０ｍｍの四角柱の試験片を用意することができたが、ノッチ加工が困難であり、ピコ秒レーザーあるいは

フェムト秒レーザーを用いて、その加工に現在挑戦している。ノッチ加工に成功すれば、複数の試験片で曲げ試験を行い、これまでビッカース圧痕の四隅から派生する亀裂長さから推定されていた高い破壊靭性値を検証することを目指す。

実験と理論計算との融合による
リン化物半導体太陽電池の高効率化に関する研究

京都大学大学院工学研究科　野瀬嘉太郎

1　はじめに

現在，太陽電池材料としてはシリコンが主流であるが，近年，省資源，コスト等の面から化合物半導体を利用した薄膜太陽電池も期待されている。当研究グループでは，これまでにユビキタス元素から構成されるリン化物半導体を光吸収層として用いた太陽電池に関する研究を遂行し，特に，$ZnSnP_2$ 太陽電池に関しては世界で初めて発電に成功した。[1] 一方で，そのエネルギー変換効率は3.4%と実用レベルには及ばず [2]，変換効率向上が急務である。変換効率向上のためには様々な指針があるが，本研究では太陽電池デバイスを構成するヘテロ接合界面に着目し，研究を遂行する。

化合物半導体はシリコンとは異なり，*p*, *n* 両方の伝導型を一つの材料で得ることが難しいため，化合物半導体太陽電池には種々のヘテロ接合界面が存在する。光照射により発生したキャリアは，このヘテロ界面を横切って輸送されるため，結晶学的にもバンド接続的にも良好な界面を実現することは，太陽電池の高効率化に必要である。

2　研究目的

今年度は，$ZnSnP_2$ (ZTP)太陽電池に関する研究を遂行した。これまでは主に pn 接合界面に着目してきたが，裏面電極と光吸収層である ZTP との界面におけるキャリア輸送特性も太陽電池の性能向上には重要な要素である。従来，化合物半導体を用いた太陽電池においては Mo が裏面電極として用いられてきた。一方，ZTP に対しては我々のこれまでの研究の結果，Mo ではなく Cu を用いる方が直列抵抗を低減できることが明らかとなっている。一般的には，p 型伝導を示す光吸収層に対してオーミック接触を形成させるためには仕事関数の大きな金属を用いればよいと考えられるが，金属/半導体界面のようなヘテロ界面においては原子拡散や反応（中間化合物形成）を考慮する必要がある。そこで我々はこの点に着目し，Cu/ZTP 界面においては熱処理によって Cu_3P が形成し，これがオーミック性発現に寄与していることを明らかにした。[3] 一方，その詳細なメカニズムは不明であった。そこで本研究では，Cu_3P を Cu/ZTP 界面に意図的に挿入した太陽電池と挿入しないものとを比較することで Cu_3P の役割を明確にし，界面設計指針を提示することを目的とした。

3　研究成果

まずは Cu_3P の物性を明確にするため，ガラス基板上にスパッタリングにより Cu_3P を成膜した。ターゲットには大阪合金工業所（株）製の Cu-15wt%P 合金から切り出したものを用いた。成膜した Cu_3P の比抵抗は 8×10^{-4} Ωcm であり，単結晶や焼結体の報告値と同程度であった。またホール効果測定の結果，キャリア濃度は～10^{23} cm^{-4} であった。以上のことから，Cu_3P の電気的特性は金属的な振る舞いをすると考えられる。さらに，粉末試料に対して光電子収量分光 (PYS) 測定を行った結果，図 1 に示すように Cu_3P の仕事関数は約 5.2 eV と見積もられた。大場グループによる第一原理計算の結果からも，誤差を考慮すれば Cu_3P の仕事関数は同程度の値であると評価された。ZTP のイオン化ポテンシャルは 5.25 eV であるので，両者が界面を形成した場合のバンドオフセットはかなり小さいことが予想される。

次に，溶液成長法により作製した ZTP バルク結晶を用いて太陽電池を作製した。厚さ 250 μm 程度の ZTP 結晶の表面を機械研磨，王水エッチングした後, DC スパッタリングにより Cu_3P (~ 20 nm), Cu (~ 500 nm) を順に成膜した。その後，真空封管中で 400 °C, 5 min の熱処理を行った。次に，逆側の表面を同様に研磨・エッチングした後, CdS (~ 50 nm), ITO (~ 300 nm) をそれぞれ化学浴堆積法, RF スパッタリングにより成膜し，最後に Al グリッド電極を真空蒸着により作製した。以上より，Al/ITO/CdS/ZTP/Cu_3P/Cu および Al/ITO/CdS/ZTP/Cu の 2 種類の太陽電池を作製した。

図 2 に，これらの太陽電池の電流密度－電圧 (*J-V*) 曲線を示す。Cu_3P を成膜した場合，しない場合に比べて電流密度が大きくなっていることがわかる。加えて，順バイアス領域における傾きも大きいことがわかる。これは，Cu_3P を成膜することにより直列抵抗が減少していることを示唆している。実際，Cu_3P を成膜することで直列抵抗は 1.5 Ωcm^2 となり，従来 (15.1 Ωcm^2) よりも 1 桁低減できることがわかった。従来の太陽電池ではこの抵抗値を得るために 30 min の熱処理が必要であった。この場合，界面の相互拡散が顕著に観察されるものの，面内方向においては不均一であり，場所によっては Cu の凝集が確認された。一方，Cu_3P を成膜することで低抵抗を得るための熱処理時間を短くすることができた。断面 TEM 観察から，5 min という短い熱処理時間でも数 100 nm の厚さの相互拡散領域が存在し，その結果 Cu 領域の不均一を抑制することができ，低抵抗化に繋がったと考えられる。つまり，Cu_3P は相互反応拡散を促進する役割をも担っていると考えられる。Cu_3P を成膜した太陽電池の変換効率は 3.87 %であり，現状では ZTP 太陽電池の最高変換効率を達成している。

4　まとめ

本研究では ZTP 太陽電池の裏面電極と光吸収層との界面に着目し，Cu_3P/ZTP 界面がバンドアライメントの観点から良好な接続であることを明確にした。また，これまでの研究で両者は結晶学的にも整合した界面を形成することがわかっており，良好なキャリア輸送特性を実現するためには結晶学およびバンド接続両方の整合性が重要であることが示唆された。これを考慮した結果，ZTP 太陽電池としては最高である 3.87%の変換効率を達成した。

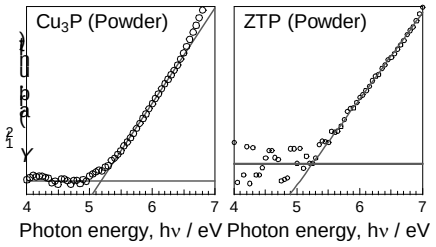


図1. PYS 測定結果

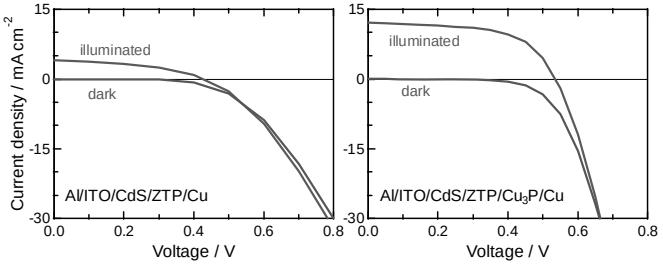


図2. *J-V* 測定結果

参考文献

1) S. Nakatsuka et al., *Phys. Status Solidi (a)*, **214** (2017), 1600650., 2) S. Akari et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **174**, (2018), 412., 3) T. Kuwano et al., *Proc. 7th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion*, (2018), 2998.

発表・受賞

Y. Nose, E-MRS 2019 Spring Meeting, Nice, France (invited)

T. Kuwano et al., *Proc. IEEE 46th Photovoltaic Specialist Conference*, (2019), 3007.

桑野太郎，第 46 回応用物理学会講演奨励賞（2019 年 9 月）

酸水素化物および酸水素化物中の点欠陥の安定性と評価

九州大学　林 克郎

1　はじめに

水素化金属を用いた酸化物の還元手法（固相還元法）が、特殊な価数状態のカチオン種や結合、格子欠陥を有する新規化合物や、H^-を含有する新規酸水素化物の合成手法として注目されていて、幾つかのペロブスカイト化合物を対象にが様々な研究者によって検討されてきた。本研究でも、立方晶単純ペロブスカイト構造を有していて、ワイドギャップ、高い電子移動度などの特性を有する$BaSnO_3$系ペロブスカイトに着目して、Y をドーパントとして添加した$BaSn_{1-x}Y_xO_{3-1/2x}$(BSY)、検討してきた。ただし、同様の単純ペロブスカイト型構造を持ち、プロトン伝導性化合物としても有力な$BaCe_{1-x}Y_xO_{3-1/2x}$ (BCY)についての知見はなく、また Ce が係る点欠陥反応は、触媒的および光学的機能性への展開も期待できるため、さらに興味が持たれる。

2　研究目的

種々のペロブスカイト系化合物を対象として、固相還元プロセスにより期待される、H^-の導入や酸素空孔の生成、およびSn^{4+}からSn^{2+}への価数変化など局所的な欠陥に着目している。H^-導入のための手順として、アクセプター型ドーパント(例えば、Sn^{4+}サイトへのY^{3+})の導入による酸素空孔の形成と、金属水素化物との固相還元による O^{2-}サイトへの H^-の導入を期待した。昨年まで、Sn はSn^{4+}から Sn^{2+}へ還元を受け酸素空孔との複合欠陥を生成し得ることを示してきたが、さらに詳細に調査を行った。加えて BCY で初めてに固相還元法を適用する事によって、H^-イオン導入などの点欠陥生成や付随する機能性を明らかにすることを目指した。

3　研究成果

$BaSn_{1-x}Y_xO_{3-x/2}$ (x = 0.1, 0.3, 試料呼称: BSY10, BSY30)、$BaCe_{1-x0.8}Y_xO_{3-x/2}$ (x = 0.2, BCY20)を還元剤である水素化金属と共にガラス管中に真空封入し、熱処理することで目的物を得ている。

BSY 系試料では、還元処理条件が厳しくなるほど、試料の色は、元の白色から黄色、赤色、茶色と変化した。XRD では、全ての試料において立方晶ペロブスカイト構造が維持されており、還元処理の進行と共に、格子定数の増加がみられた。Fig. 1 に未還元 BSY30 と幾つかの条件で還元熱処理を行った試料の外観をを示す。還元条件が厳しくなるにつれて光吸収スペクトルにおいて吸収端が低エネルギー側へシフトしており、強い吸収帯の出現が試料の

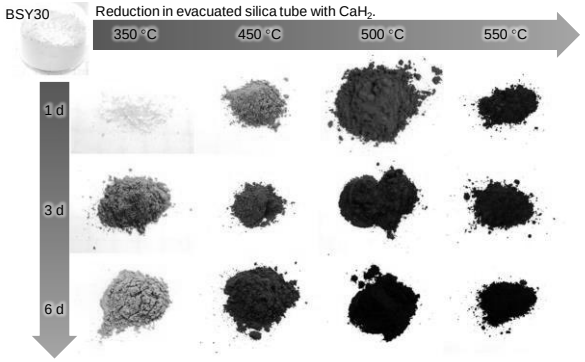


Fig. 1 BSY30 試料の CaH_2 還元処理による外観の変化.

着色の要因となっている。

還元後の試料では、Sn^{4+}が部分的にSn^{2+}へと変化しており、メスバウアースペクトルの解釈から、還元により *cis* 配置の二つの酸素空孔と複合化した Sn^{2+}が生成していると解釈しており、アイソマーシフトの定量的評価によっても確証が得られた(Fig. 2)。すなわち、上記の複合欠陥は、価電子帯の上のバンドギャップ中に Sn^{2+}の 5s 電子が孤立電子対を形成して安定化されている。観測された吸収帯は、この状態から伝導帯への遷移によるものであると解釈される。

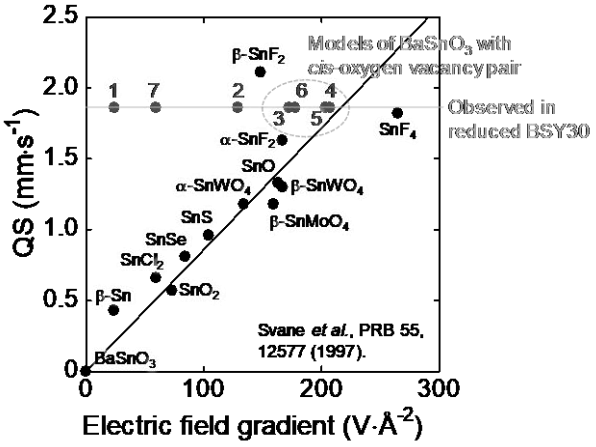


Fig. 2 Sn メスバウアー分光における四極子分裂と各種 Sn^{2+}上の電場勾配との比較。

本材料では、可視吸収を利用した光化学反応担体や光化学電極としての応用が考えられ、現在検討を進めている。

BCY20 は、還元前は空間群 *C*2/*m* のペロブスカイト構造を持っており、還元後は条件によっては、*R*-3*c* 対称性を持ち、八面体の回転様式が異なる構造に変化した。還元 BCY20 試料に、に紫外線を照射すると吸収端のシフトが起こり、薄い黄色であった試料が茶色に着色した。拡散反射測定と ESR 測定より、この着色は紫外線照射による色中心の生成に起因するものと考えられ、その反応は $Ce_{Ce}' + V_O^{\bullet\bullet} \rightarrow V_O^{\bullet} + Ce_{Ce}$ と表すことができる。また、着色は時間経過とともに緩和することが確認された(Fig. 3) 。

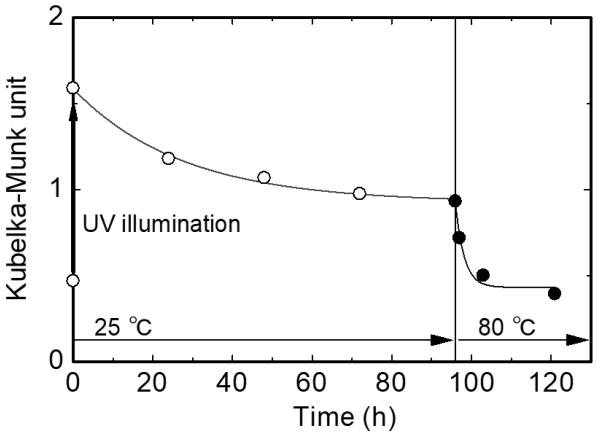


Fig. 3 還元 BCY20 試料における、紫外照射有機 2.6 eV 吸収帯の拡散反射吸収強度の減衰特性.

4　まとめ

BSY 系ペロブスカイトに固相還元法を適用すると、H^-イオンが導入されるとともに、立方結晶ペロブスカイト構造を維持したまま、黄色～茶色に至る強い着色を発する。この着色は、Sn^{2+}が生成し、これが cis 配置された酸素空孔対によって安定化されていることが、メスバウアー分光測定及び DFT 計算による解析から結論付けられた。また、BCY の固相還元試料では、紫外線照射による着色反応が観測された。これは、水素化物還元による Ce^{3+}の生成と、紫外線照射による、酸素欠損への電子移動の欠陥反応によるものと解釈された。

損傷を抑制するための鉄筋コンクリート造壁付き梁部材の端部領域設計手法の確立に関する研究

広島大学　日比野 陽

1　はじめに

災害拠点建築物の設計ガイドライン（案）[1]が示され，災害拠点建築物において，二次壁を積極的に利用することにより部材の耐力と靭性を向上させ，建物の継続使用性を高めることが示された。既往の研究 [2]では，二次壁と主体架構の接合部における壁縦筋の定着を除去し，壁の圧縮領域に拘束筋を配筋した部材において，優れた靭性能を発揮することが明らかになっている。しかしながら，壁付き梁部材において，壁端部に配筋した拘束筋が靭性に与える影響についての定量的な評価法は未だ確立されていない。

2　研究目的

本研究では，鉄筋コンクリート造壁付き梁部材の壁端部の拘束筋が構造性能に与える影響を把握することを目的とし，壁縦筋の定着を除去し拘束筋を配置した試験体の構造実験を行った。

3　研究成果

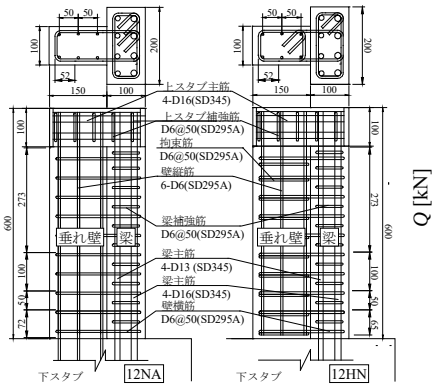
試験体は二次壁付き梁部材の脚部を模擬した 6 体を計画した。試験体詳細を表 1 に，配筋図を図 1 に示す。パラメータは壁筋量，拘束筋，壁筋の定着，断面形状とした。試験体 3NN では試験体 3NA と比較するため壁筋の定着を除去し，それ以外のパラメータは同様にした。試験体 12NA は試験体 6NA と壁横筋以外のパラメータは同様にし，壁横筋量を 2 倍にした。試験体 12HN は壁筋の定着を除去し，圧縮領域に拘束筋を配筋した。拘束筋は ACI 規準 [3]の拘束効果に関する規定を概ね満足するようにロ型のものを配筋した。また，試験体 12NNT では試験体 12NA と壁筋量を等しく壁筋の定着を除去し，他の試験体よりも壁厚を小さくした。片持ち梁形式で正負交番載荷を行った。

試験体 12NA と 12HN の荷重－変形関係を図 2 に示す。正載荷では全試験体ともに変形角 R=1/100rad で壁端部の圧壊が生じた。圧壊開始時の耐力は試験体 12NA の方が耐力を上回っていたが，最大耐力は逆転した。また，試験体 12NA の最大耐力時変形角 R=1/50rad であったのに対して試験体 12HN では変形角 R=1/25rad であり，大きな変形角となった。壁筋の定着を除去し拘束筋を配筋することで壁付き梁部材の耐力および靭性が向上したと考えられる。

試験体 12NA と 12HN の最大耐力時のひび割れを図 3 に示す。実線が正載荷，破線が負載荷に生じ

表 1　試験体詳細

試験体	梁				壁					耐力（kN）	
	断面 (mm^2)	上端主筋	下端主筋	せん断補強筋	断面 (mm^2)	縦筋（壁筋比(%)）	横筋（壁筋比(%)）	拘束筋	定着	断面解析	実験結果
3NA	200×100	4-D16	4-D13	D6@50	100×150	4-D4 (0.37)	D4@100 (0.28)	-	有	109.3	92.8
3NN								-	無	106.2	85.2
6NA						6-D6 (1.27)	D6@100 (0.63)	-	有	115.2	106.1
12NA							D6@50 (1.27)	-	有	115.2	115.8
12HN							D6@50 (2.53)	D6@50	無	106.2	116.8
12NNT					75×150	6-D6 (1.69)	D6@50 (1.69)	-	無	83.4	86.2



単位：mm

図 1　壁付き梁部材の試験体

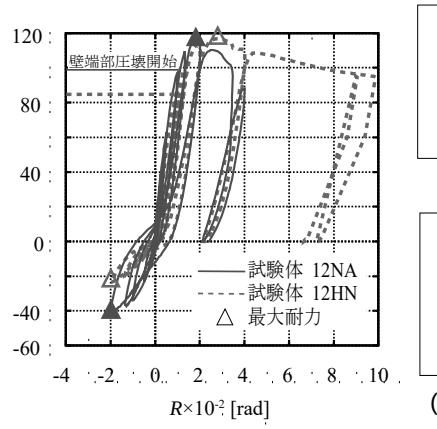
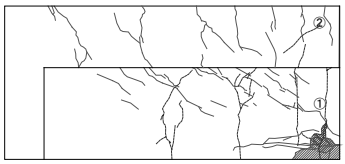
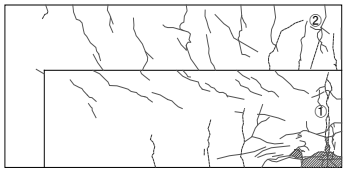


図 2　荷重－変形関係



(a) 試験体 12NA（*R*=1/50rad）



(b) 試験体 12HN（*R*=1/25rad）

図 3　ひび割れ図

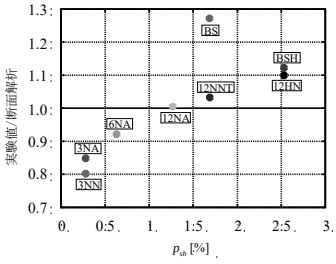


図 4　断面解析による計算値と実験値

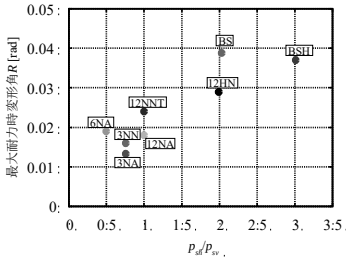


図 5　最大耐力時の変形角

たひび割れである。左端が加力点，右端が危険断面である。壁筋の定着を除去することにより危険断面位置にひび割れが集中し，ひび割れが大きくなった。

断面解析で求めた曲げ強度に対する実験値の割合および最大耐力時変形角 R と壁筋比割合 p_{sh}/p_{sv} の関係をそれぞれ図 4，5 に示す。図には文献 2)の試験体についても示した。断面解析におけるコンクリートの材料特性には，試験結果と一致させるように設定した Hognestad モデルを用いた。また，鉄筋の材料特性はバイリニアモデルとした。拘束効果は考慮せず，壁筋定着の有無は断面の有無で再現した。壁横筋比 p_{sh} を大きくすることにより，断面解析に対する実験値の割合が大きくなっており拘束効果が作用したと考えられる。また，拘束効果を概ね発揮していると考えられる壁横筋比 p_{sh} が 1%以上となる試験体では壁縦筋の定着を除去することにより，より大きな耐力向上に繋がった。壁縦筋比 p_{sv} よりも壁横筋比 p_{sh} を大きくすることで，最大耐力時の変形角 R が大きくなり，壁筋比の割合を 1 以上にすると靭性が向上すると考えられる。さらに，試験体 12NA，12NNT を比較すると，壁縦筋の定着を除去することで靭性が向上しており，定着の除去により損傷が低減したことによるものと考えられる。

4　ま　と　め

本研究では鉄筋コンクリート造壁付き梁部材の構造実験により，壁縦筋定着除去や圧縮領域に配筋した拘束筋の有効性および壁筋比が及ぼす影響について検討を行った。以下に得られた知見を示す。

1) ACI 規準に基づき二次壁に拘束筋を配筋し，壁縦筋の定着を除去することで壁付き梁部材の耐力および靭性が向上した。
2) 壁縦筋の定着を除去した試験体において，壁のひび割れが低減したが，危険断面位置のひび割れ幅が大きくなった。

3) 壁横筋比 p_{sh} を大きくすると，拘束効果によって耐力向上につながる。また，壁縦筋の定着を除去することでより大きな耐力の向上が見られた。
4) 壁筋比の割合 p_{sh}/p_{sv} を概ね 1 以上に配筋し，壁縦筋の定着を除去することで最大耐力時の変形角 R が大きくなり，靭性向上につながる。

参考文献

1) 国土技術政策総合研究所：災害拠点建築物の設計ガイドライン（案），2017.3
2) 森悠吾，日比野陽，楠浩一，真田靖士，向井智久：壁筋の定着を除去した二次壁を有する鉄筋コンクリート梁部材の耐震性能評価，日本建築学会大会学術講演梗概集，構造IV，pp.199-200，2018.9
3) American Concrete Institute: Building Code Requirements for Structural Concrete and Commentary (ACI318-14)，2014

$Ba(Ti,Zr)TiO_3$ 誘電体に関する研究

静岡大学工学部電子物質科学科　符 徳勝

1　はじめに

ABO_3 ペロブスカイト構造をもつ $BaTiO_3$ は高い誘電率、圧電効果を示す。そのため、積層セラミックスコンデンサの材料や新規非鉛系圧電材料の母体材料として良く利用されている。その構造の Ti サイトが Zr に置換されると、興味の深い現象が現れる。Zr の置換で、$BaTiO_3$ における立方晶（C）-正方晶(T)間の相転移温度が低下する。一方、正方晶(T)-斜方晶(O)、斜方晶(O)-菱面体晶(R)間の相転移温度が上昇する。その結果、ある置換量で三つの相転移が重なり、三重臨界点が形成される可能性があると考えられる。しかし、その三重臨界点の存在をまだ明確に確認されていない。2017 年度の研究では、三重臨界点[1]の存在が思われた x=0.1 の $Ba(Ti_{1-x}Zr_x)TiO_3$（BZT-Zr10%）に対して精密な誘電、焦電の温度変化より構造相転移を解明した。その結果、三重臨界点が存在しないことを判明した。2018 年度の研究では、前記組成の Ba サイトに Ca を導入し、構造を変調することでその逐次構造相転移をより鮮明にした。また、Ca の置換[2]で Tc が上昇することや立方晶の強誘電相がより安定になることも判明した。2019 年度では、Ca 置換による圧電特性の変化を究明し、鉛フリー圧電体としての材料開発を行った。

2　研究成果とまとめ

本研究では$(Ba_{1-x}Ca_x)$ $(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$（x=0~0.18, BCZTO-100x%）のセラミックス試料を作製し、Ca 置換量による強誘電特性、電場誘起歪み応答の変化を明らかにした。

図 1 は各組成における電気履歴曲線 D-E loop、バイポーラ電場よびユニポーラ電場による歪み応答を示す。すべての組成において、残留分極は大きな違いは見られないが、歪み応答が Ca の置換で大きくなった。また、Ca で置換された BCZTO セラミックスは市販 PZT 圧電セラミックスの歪み応答に非敵するもしくはそれを超えた電場誘起歪み応答を示す。その歪み応答を有効圧電定数に変換すると、図２示すようにその等価的な圧電定数は約 550pm/V~850pm/V 範囲内にあることがわかった。特に x=~0.1~0.18 の試料は 800pm/V を超えた巨大な圧電応答を示す。

その巨大な圧電応答は相境界に由来すると考えられる。図２示した相図から判るように室温において x=~0.1~0.18 の組成範囲内に菱面体晶-斜方晶、斜方晶-正方晶の相境界が現れる。すなわち、それらの組成には菱面体晶、斜方晶、正方晶がエネルギー的に共存できる。各強誘電体相の自発分極方向が異なるため、電場による分極反転は巨大な歪み応答を引き起こすと考えられる。

巨大な電場誘起歪み応答を示す BCZTO セラミックスが有望な非鉛系圧電セラミックスであると期待している。

参考文献

1　W. Liu and X. Ren, Phys. Rev. Lett. 103, 257602(2009).

2　Desheng Fu, Mitsuru Itoh et al., Phys. Rev. Lett. 100, 227601(2008).

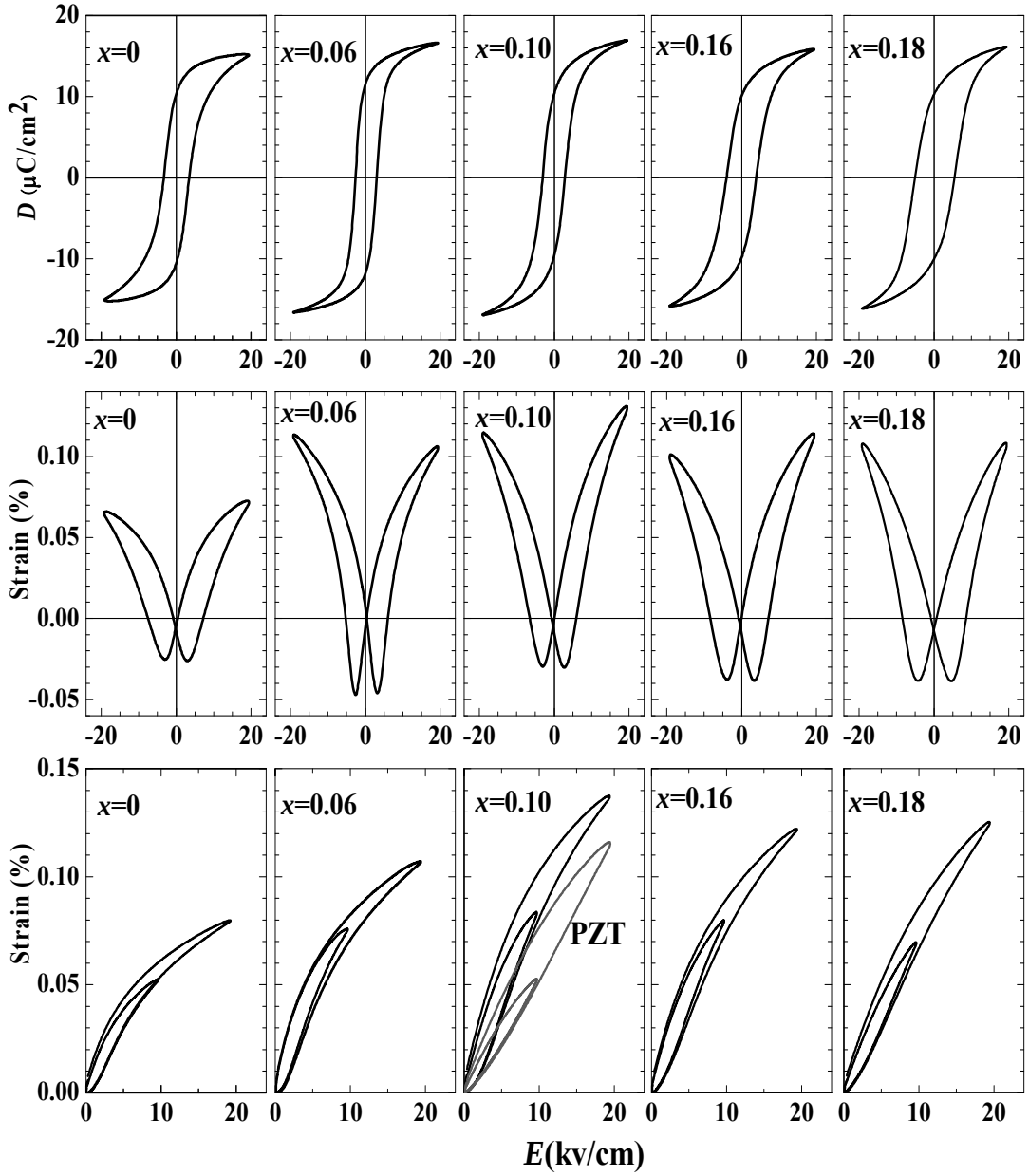


図１．室温における$(Ba_{1-x}Ca_x)$ $(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$セラミックスの電気分極履歴曲線 D-E loop、バイポーラ電場よびユニポーラ電場による歪み応答。比較のため、市販 PZT 圧電セラミックスの応答も示している。

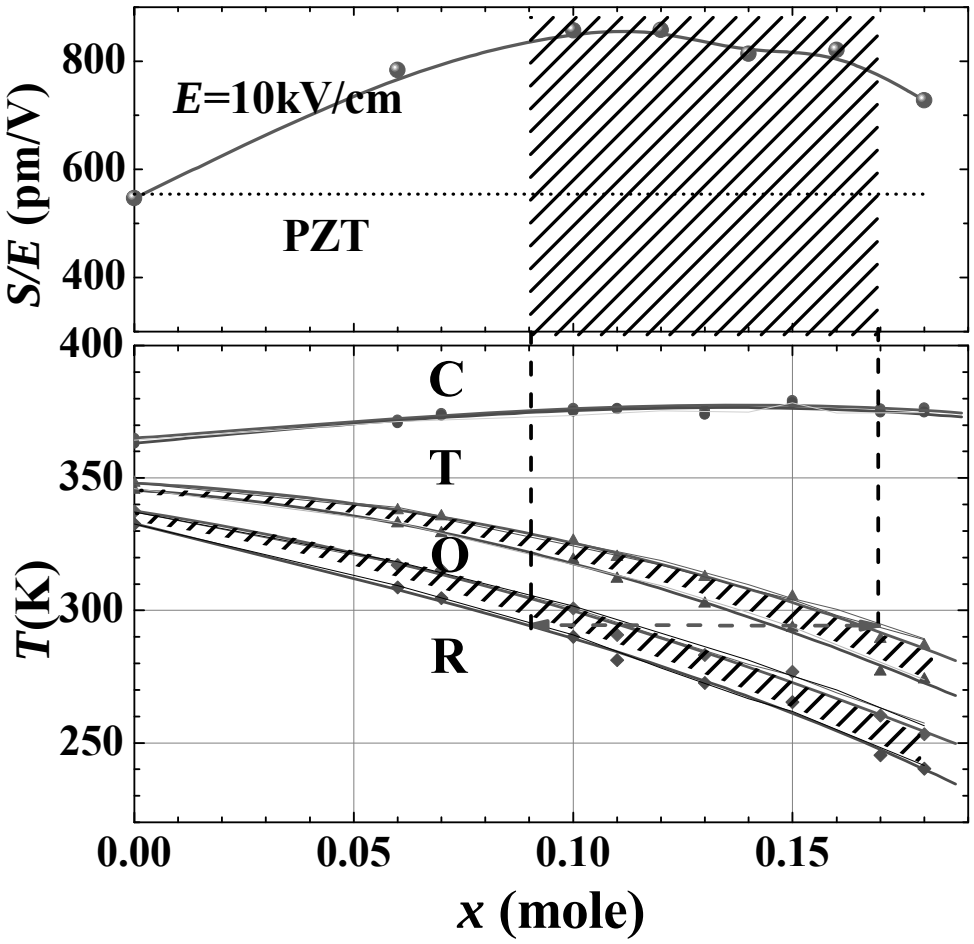


図 2. $(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$ セラミックスの電場誘起歪みと組成の関係。比較のため、市販 PZT 圧電セラミックスの値も示している。下の図は$(Ba_{1-x}Ca_x)(Ti_{0.9}Zr_{0.1})O_3$ の相図を示している。

ルテニウム酸化物における電場誘起電子相転移を利用した抵抗変化素子の開発

北海道大学　福地厚

1　はじめに

強相関電子系物質の金属絶縁体転移による、物質内の巨大電気抵抗変化を電子デバイスとして利用する取り組みは、エレクトロニクス分野で長らく有望視されてきた概念であり、過去 20 年に渡って精力的な材料・素子開発が行われてきた。しかし金属絶縁体転移は通常、温度・圧力等を制御パラメータとして発生する現象であるため、電子デバイスとして利用するには技術的な課題が多く、デバイス開発への実用的な導入のためには、電場・電流等の電気的なパラメータで転移を誘起出来る、新たな物質の発見が望まれていた。電場・電流誘起型の金属絶縁体転移物質は長らく実験的には存在が見出されていなかったが、数年前より一部のナローギャップモット絶縁体でその発現が実証され、現在大きな注目を集めている。Ca_2RuO_4(CRO)はその代表的な物質であり、バルク体では 40 V/cm の電場印加によって電場誘起金属絶縁体転移を示す他、電流誘起転移に伴って巨大反磁性を持つ新規電子相が発現する等、その電場・電流誘起転移への研究が近年急速に活発化している状況にある。これらの背景から CRO の電場・電流誘起転移の詳細な評価と、抵抗変化現象のデバイスへの応用に向けて、CRO のエピタキシャル薄膜の作製・評価が現在重要な研究課題となっている。一方で CRO では Ru 組成の揮発性(RuO_4の昇華性)に起因して、良質なエピタキシャル薄膜の成長は非常に困難であり、パルスレーザー堆積法をはじめとする一般的な真空製膜法で作製した薄膜では、温度誘起と電場・電流誘起のいずれの金属絶縁体転移も発生しない事が知られている。

2　研究目的

本研究の目的は CRO の良質なエピタキシャル薄膜を開発する事で、物理的に未解明点が多い電場・電流密度金属絶縁体転移の機構解明を目指すとともに、電子相転移による抵抗変化を利用した新原理の抵抗変化デバイスの、プロトタイプデバイスとしての動作実証を得る事である。薄膜試料を用いた場合、CRO 試料内の電流密度は実験的に精密に制御する事が可能となり、また電流密度絶対値はバルク体と比べて 6 桁以上上昇させる事が可能となる。従って CRO の良質なエピタキシャル薄膜の成長が達成された場合、電流誘起金属絶縁体転移の詳細な研究が可能となるとともに、新規物性を高電流密度で広範に探索する事が可能となる。また電流誘起転移を基にした新規電子デバイスの開発のためにも、加工性・動作制御性の点で良質なエピタキシャル薄膜の作製は必須である。

3　研究成果

本研究では CRO の良質エピタキシャル薄膜の開発に向けて、固相エピタキシャル成長法を基にした非真空製膜プロセスの開発を行った。開発したプロセスでは CRO のエピタキシャル成長を圧力 1.0 atm、温度>1200 ℃の高圧力・高温度条件下で行う事で、真空薄膜成長で発生してしまう Ru 欠損を

低減させるとともに、高温度での成長によってCRO内の欠陥形成の抑制が可能となる事が期待される。作製した CRO(30 nm)/$LaAlO_3$ (LAO) (001)薄膜では良好なエピタキシャル成長が確認されており、ステップアンドテラス構造を持つ高い表面平坦性と、低い欠陥密度を持つ事が原子間力顕微鏡、エックス線回折、透過型電子顕微鏡測定で観測されている。

作製したCRO(30 nm)/LAO (001)薄膜の電気抵抗を、2端子電極を用い定電流条件下で測定した結果が図1(a)である。$T \leq 240$ Kにおいて電流に依存して膜の抵抗が大きく減少しており、電流誘起による抵抗転移の発生を CRO のエピタキシャル薄膜で観測する事に成功した。またその電流-電場特性においては電場の上昇に伴って電流値の急峻なジャンプが発生しており(図1(b))、電流誘起転移を用いて抵抗スイッチング素子としての基本動作を実証する事が出来た。観測された電流誘起転移では電流値と電圧値を用いて抵抗値や転移温度を大幅かつ任意に制御可能である事が確認されており、従来知られている金属絶縁体転移物質と明確に異なる転移機構を持つ事が示唆されている。また抵抗スイッチング素子としては、他原理による従来素子と比べて極めて安定なスイッチング電圧とスイッチング電流が発生する事が分かっており、電流誘起転移が持つ抵抗変化素子用途への高い潜在可能性を確認する事ができた。

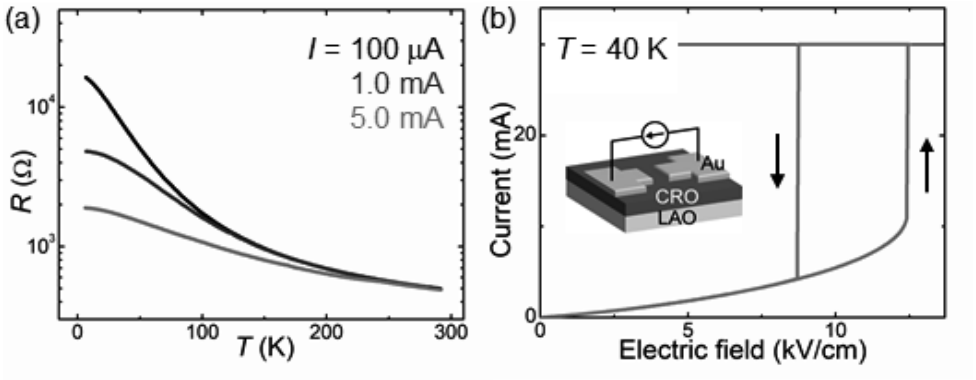


図1 CRO(30 nm)/LAO (001)薄膜における(a) 定電流下での抵抗の温度依存性と(b) 電流-電場特性。

4 ま と め

非真空条件下での薄膜成長を通じて、金属絶縁体転移を示すCROの良質エピタキシャル薄膜の作製を達成する事が出来た。得られた CRO/LAO (001)薄膜では電流誘起転移の発生が確認されたとともに、その抵抗と転移温度は電流・電圧の印加条件に依存して広く制御可能である事が分かっている。電流誘起転移を用いた、抵抗スイッチング素子としての動作実証にも成功しており、電流誘起転移を用いる事で、既存素子と比べて大幅に安定な動作電流・電圧が得られる可能性が示唆されている。今後は得られたCRO薄膜の電流下での詳細な物性評価と、CRO薄膜を用いた抵抗変化デバイスの作製・評価を進展させていく予定である。

合金触媒の活性－電子状態相関に関する研究

北海道大学触媒科学研究所　古川 森也

1　はじめに

メチルシクロヘキサン(MCH)―トルエン系に代表される有機ハイドライドは、高い水素含有量、低い毒性、さらには既存石油インフラが使用可能であるといった利点から、水素キャリアとして有望視されている。MCH から水素を取り出すプロセスには現在 Pt 触媒が用いられているが、社会実装を進めていく上で更なる触媒の改良とそれによるプロセスのコストダウンが求められている。

2　研究目的

本研究では種々の二元 Pt 系金属間化合物 Pt_3M/SiO_2 を用いて MCH 脱水素に有効な触媒の探索を行った。また見出された第二金属の一部を第三金属で置換した擬二元系合金触媒も検討し、本反応に高い性能を示す触媒の探索を行った。さらに見出された最適触媒の電子状態を XPS により明らかにし、活性―電子状態相関に関する検討を行った。

3　研究成果

種々の二元 Pt 系金属間化合物 Pt_3M/SiO_2 を用いて MCH 脱水素性能を試験したところ、Pt_3Fe が Pt_3Sn を含む従来触媒に比べ高い活性、耐久性を示すことを見出した（図 1）。さらに Fe の一部を種々の第三金属で置換した擬二元系合金触媒を試験した結果、Zn を用いた $Pt_3(Fe_{0.75}Zn_{0.25})/SiO_2$ が本反応に極めて高い活性（Pt の 3 倍）、選択性（>99.9%）、耐久性を示すことを見出した（図 1）。特に耐久性に関しては、400℃という厳しい条件においても大きな活性低下は見られず、また通常の運転温度（320℃）においては少なくとも 50 h の間は活性低下が見られず、99%以上の高い MCH 転化率を維持することが判明した。

本反応における副生成物としては、生成物であるトルエンの C-C 結合開裂に伴うベンゼン及びメタンの生成が挙げられるが、これら

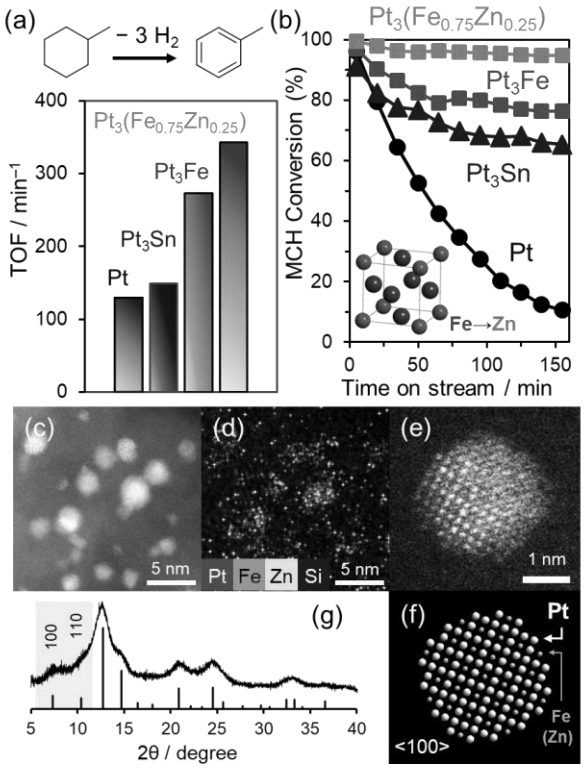


図 1. シリカ担持 Pt 系触媒の MCH 脱水触媒性能の比較 (a)TOF, (b) 転化率の経時変化. $Pt_3(Fe_{0.75}Zn_{0.25})/SiO_2$ の (c) HAADF-STEM 像, (d) EDX マッピング, (e) (c)の拡大図. (f) <100>方向から見た Pt_3Fe ナノ結晶. (g) $Pt_3(Fe_{0.75}Zn_{0.25})/SiO_2$ の放射光 XRD パターン。

の生成はキャリアである MCH や製品となる水素の品質低下につながるため出来るだけ低いことが望ましい。本反応で生成した水素に含まれるメタンは 200〜500 ppm であり、Pt 単金属触媒の場合（2000 ppm）と比べ大幅に低減できることも分かった。

本系ではナノ粒子の大きさは 2 nm 程度と非常に小さいが、図 1e に示すように、$L1_2$ 構造に由来する原子配列（明点：Pt、暗点 Fe/Zn）を鮮明に観察することが出来る。また放射光 XRD を用いた解析からも 100 反射や 110 反射の回折線が確認され、超格子構造を形成していることも明らかにしている（図 1g）。さらに EXAFS による解析から Pt-Fe、Pt-Zn 結合の存在も確認され、Zn は Fe サイトを置換していることが示された。

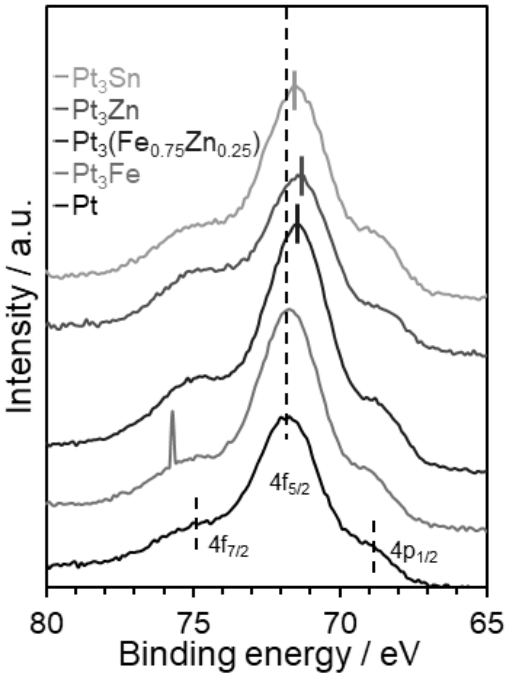


図 2. 各種 Pt 系触媒の Pt 4f XPS スペクトル.

また詳細な反応機構解析をよび DFT 計算から、Fe は触媒上への炭素質の析出を抑制し、また Zn は生成物であるトルエンの脱離を促進することでそれぞれ副反応を抑え、選択性および耐久性の向上に寄与していることが示された。特に Zn は、他の金属種とは異なり、合金化により Pt の電子密度を増加させる働きがあることが XPS による検討から判明した（図 2）。電子リッチな Pt 上では生成物であるトルエンのπ電子との静電反発によりトルエンの脱離が促進され、脱メチル化などの分解反応が抑制されるため選択性が向上し、さらにそれによってコーク析出も抑えられるために耐久性も向上すると考えられる。

4 ま と め

本研究では、MCH 脱水素に有効な擬二元系合金触媒 $Pt_3(Fe_{0.75}Zn_{0.25})/SiO_2$ を開発した。本触媒は通常の Pt 触媒の 3 倍近い触媒活性に加え、極めて高いトルエン選択性（>99.9%）と耐久性（> 50 h）を示す優れた触媒であることが判明した。また触媒性能に対する触媒の電子状態を検討した結果、Zn の添加により Pt の電子密度が増加し、それにより選択性、耐久性が向上することが示された。なお、本成果は ACS Catalysis 誌に掲載され（Y. Nakaya, M. Miyazaki, S. Yamazoe, K. Shimizu, S. Furukawa, *ACS Catal.*, **2020**, *10*, 5163-5172 : 本共同研究の謝辞記載あり）、化学工業日報にも掲載された（「MCH 脱水素 低コストで」2019 年 11 月 8 日 10 面）。



論文の Table of Contents.

モデル触媒としてのペロブスカイト型酸化物薄膜の構造・物性評価

九州大学大学院総合理工学研究院　北條　元

1　はじめに

ペロブスカイト型酸化物(ABO_3)は白金などの貴金属触媒に代わる可能性を持つ、より低コストな排ガス浄化触媒として注目されている。申請者らはこれまでの研究で、B サイトが過剰となるように Ni を加えて調製した $LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$ が、Ni 未添加の $LaMnO_{3+\delta'}$と比較し、優れたベンゼン酸化活性を示すことを明らかにした。水素ガスを用いた昇温還元測定により、格子酸素の反応性が向上していることを、また、XRD および EXAFS 測定により、過剰な Ni はペロブスカイト格子中に存在することを確認している。しかしながら、粉末試料を用いた微構造解析は困難であるため、活性が向上した詳細な機構は明らかとなっていない。

2　研究目的

本研究では活性向上の詳細な機構を調べるため、パルスレーザー堆積(PLD)法によりモデル表面として $LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$ 薄膜を作製し、ベンゼン暴露前後での電子状態変化を走査透過電子顕微鏡(STEM)(FEI Titan G2 cubed)と、それに装備された電子エネルギー損失分光(EELS)(Gatan Quantum)により調べた。

3　研究成果

PLD 法により $SrTiO_3$(001)基板上に $LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$ 薄膜を作製した。所望のカチオン比となるように La_2O_3、MnO_2、NiO を混合し、1300 °C で焼結することでターゲットを作製した。得られたターゲットに Nd:YAG レーザーの 4 倍波(λ= 266 nm)をエネルギー密度 2.0 J/cm^2 で照射することで、対面する基板上に薄膜の堆積を行った(膜厚：70~90 nm)。基板温度は 500 °C および 700 °C、酸素分圧は 5.0×10^{-5} Pa および 5.0×10^{-1} Pa とし、これらの組み合わせで 4 通りの条件で薄膜を作製した。面外 XRD パターンから、すべての条件でほぼ単相の $LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$ 薄膜が得られていることを確認した。基板温度によらず、酸素分圧が高くなるに従い薄膜のピークは高角度側へシフトし、面外格子定数が減少する傾向が見られた(例えば基板温度が 500 °C のとき、酸素分圧 5.0×10^{-5} Pa では 4.05 Å であるのに対し、5.0×10^{-1} Pa では 3.99 Å)。逆格子マップにより、これらの薄膜の面内格子定数は基板にロックされていることが確認できていることから、格子定数の減少は、Mn, Ni の価数が増加したことによるイオン半径の減少によるものと考えられる。続いて、薄膜の微構造を調べるために、断面方向からの STEM 観察を行った。基板温度を 700 °C とした 2 つの試料、および基板温度を 500 °C、酸素分圧を 5.0×10^{-4} Pa とした試料では高角環状暗視野(HAADF)像において、薄膜中に黒いコントラストが観察された。EDS 測定により、黒いコントラストの位置には Ni が過剰に検出された。代表的な例として、基板温度 700 °C、酸素分圧 5.0×10^{-1} Pa で作製した試料の断面 STEM 像および EDS マップの結果を図 1(a)に示す。このように偏析した Ni の価数は、EELS 測定により、2 価であることが確認できいる。高温・低酸素分圧の条件では、Ni は 3+の状態でペロブスカイト構造を保持す

ることができずに、NiO (Ni^{2+})として偏析していると考えられる。一方で、基板温度 500 °C、酸素分圧 5.0 x 10^{-1} Pa の条件で作製した薄膜では、Ni は偏析せずに高分散に分布していることが確認できた(図 1(b))。なお、この $LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$ 薄膜と同一条件で $LaMnO_{3+\delta'}$薄膜を作製したところ、その面外格子定数は 4.02 Å であった。δ'=0 (Mn^{3+})の $LaMnO_3$ 薄膜が $SrTiO_3$ 基板により面内格子定数を拘束されて成長し、バルクの $LaMnO_3$ と格子体積[1]が同一と仮定すると、その面外格子定数は 4.00 Å となることが期待される。これらの値同士が近いことから、今回の成膜条件では $LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$ 薄膜および $LaMnO_{3+\delta'}$薄膜中の Mn の価数はほぼ 3 価であると考えられる。

続いて、基板温度 500 °C、酸素分圧 5.0 x 10^{-1} Pa の条件で作製した $LaMnO_{3+\delta'}$薄膜と $LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$ 薄膜について、ベンゼン暴露前後での微構造および電子状態変化を STEM-EELS により調べた。ベンゼン暴露温度はベンゼン酸化活性の差の大きい 275 °C とした。Mn および Ni の L 吸収端から価数変化を議論することは困難であったため、O の K 吸収端での測定を行った。$LaMnO_{3+\delta'}$薄膜の表面でのみピーク a の減少が見られた(図 2a)。このピークは主に Mn の 3d 軌道への遷移に対応しており、ピーク強度の減少は Mn の価数の減少を示唆している。一方、$LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$ 薄膜では変化が見られず(図 2b)、Mn の再酸化が起こったと考えられる。Ni 添加により格子酸素の反応性が向上したことを、モデル表面について直接確認することに成功したと考えている。

4 ま と め

本研究では、$LaMnO_{3+\delta'}$薄膜と $LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$ 薄膜を作製し、ベンゼン暴露前後での電子状態変化を STEM-EELS により調べた。その結果、ベンゼン酸化活性の低い $LaMnO_{3+\delta'}$薄膜では、O の K 端スペクトルが変化したのに対し、活性の高い $LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$ 薄膜では O の K 端スペクトルは変化しないことが確認できた。Ni 添加により格子酸素の反応性が向上したことをモデル表面について直接確認することに成功したと考えている。

参考文献

[1] C. Ritter *et al.*, *Phys. Rev. B* **56**, 8902 (1997).

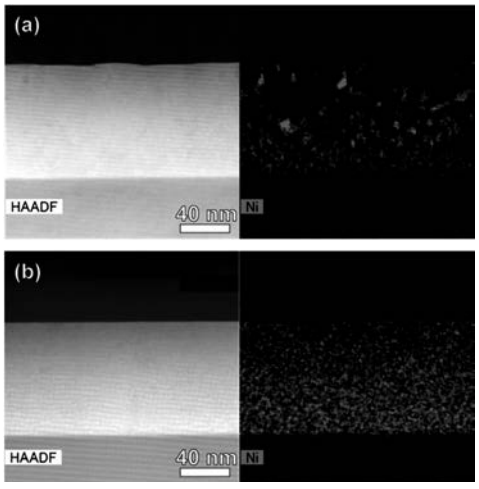


図 1 酸素分圧 5.0 x 10^{-1} Pa として、基板温度 (a) 700 °C および (b) 500 °C で作製した $LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$ 薄膜の断面 HAADF 像と EDS による Ni の元素マッピング

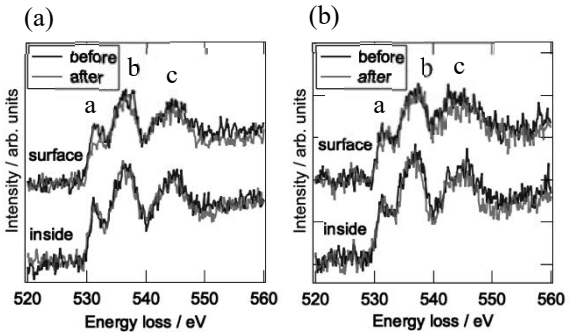


図 2 (a) $LaMnO_{3+\delta'}$薄膜と(b) $LaMnNi_{0.1}O_{3+\delta}$ 薄膜のベンゼン暴露前後の酸素の K 吸収端における EEL スペクトル

開発途上国のレンガ壁を有する鉄筋コンクリート造建築物の耐震診断と改修工法の開発

東北大学大学院工学研究科　前田匡樹

１　はじめに

開発途上国では、経済発展により都市化が進行する一方で、低強度・低品質な建築物が数多く存在し、地震などの災害により甚大な人的・経済的被害が発生するリスクが急激に高まっている。したがって、既存建築物の耐震脆弱性を診断し、性能を効率的に向上させる手法を開発することが急務である。特にこれらの国では、低品質の鉄筋コンクリート造建物が多く、また、壁としてレンガ造の組積造壁が多用されており、地震時には、壊滅的な被害が生じる例も多く見られる。

２　研究目的

本研究では、日本が世界に誇る耐震診断・耐震改修技術を開発途上国の建築物の特性に基づいた改良を施した手法に展開し、建築及び都市の耐震化に資することを目的とする。日本では、耐震診断・耐震改修が全国的に適用され、その有効性が示されているが、日本の手法をそのまま、開発途上国に適用することは難しい。特に、世界中の開発途上国で建築材料として使用されているレンガ壁は、構造部材とはみなされず適切な構造設計・性能評価が行われていないにも関わらず、地震時に甚大な被害が生じている。そこで本研究では、無補強レンガ壁（URM, Un-Reinforced Masonry）を含む鉄筋コンクリート造建築物の耐震診断法及び耐震改修工法を開発する。

３　研究成果

開発途上国の鉄筋コンクリート造建築構造物の耐震診断法と改修工法の開発するための研究を行い、以下の成果が得られた。

(1) JICA の耐震化プロジェクトが進行中のバングラデシュを対象に、鉄筋コンクリート造既存建築物に関する設計規準、技術慣行、施工レベル、等を調査・分析し、典型的な建築物の特性や日本との違いを明らかにし、日本の耐震診断基準や補強工法の適用性を検討し問題点を抽出した。

(2) 無補強レンガ壁（URM）を含む RC 造架構の模型実験を行い、構造特性や架構の破壊性状に対する影響について検討した。その結果に基づいて、開発途上国の建築物の強度・靭性の評価法や耐震診断法を検討し、URM の耐震診断法の骨子を固めた。

(3) 無補強レンガ壁（URM）を含む RC 造架構の耐震補強について、現地での材料入手や施工が可能で、経済的に許容できる工法として、フェローセメントによる補強工法を選定し、レンガ壁要素実験、及び、RC 造架構の実験を行い、効果的な補強法や設計法を検討した。

(4) 膨大な既存建築物ストックに対して、簡便に耐震性のランク分けをする手法として、Visual Rating 法（VR 法）を開発して、技術マニュアルを作成した。

４　ま　と　め

近年は世界各地で地震災害が頻発しており、特に開発途上国では建築物の耐震性が低く倒壊・崩壊による甚大な人的被害に加えて、生産機能の喪失による経済的被害が、日本を含む世界全体に影響を与えることも懸念されている。本研究により、世界各国で多用される無補強レンガ壁（URM）を含む建築構造物について、耐震診断や耐震改修の方法が提案される。その方法は、バングラデシュをはじめとする世界各地の開発途上国の建築物の耐震化向上に展開することが可能であり、建築、都市の地震災害脆弱性の克服に貢献できると予想される。

高温･高圧印加による新規非平衡材料の創製と トポロジーに注目した構造評価

産業技術総合研究所　正井博和

1 はじめに

ガラスやゼオライトといった非平衡酸化物材料においては、材料特有のナノサイズの空隙が存在する。シリカ(SiO_2)に代表される空隙の大きなこれらの材料中には、大気圧よりもはるかに高い圧力を印加することにより、熱力学的に準安定な構造を半永久的、あるいは、過渡的に材料中に形成させることが可能である。このようにして作製した高密度試料においては、通常の圧力で作製した試料とは、全く異なる機能が発現することが可能である。

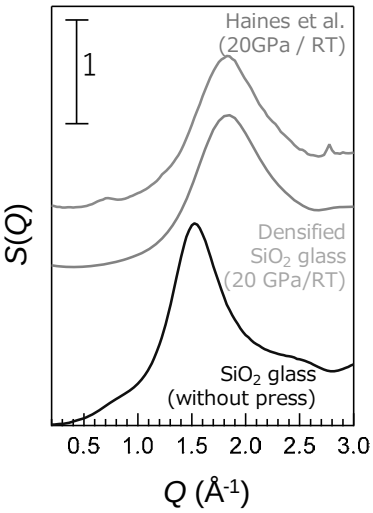


図 1 X 線回折から得られた SiO_2 ガラス（黒色）、高密度 SiO2 ガラス（緑色）、高密度アモルファスシリカライト（橙色）の構

図 1 に通常のシリカガラス､シリカガラスを原料として高圧合成した高密度シリカガラス[1]、および、Haines らによって報告されたシリカライトを原料とし高圧印加により作製された高密度アモルファスシリカライト[2]の X 線回折から得られた構造因子 $S(Q)$を示す。通常のシリカガラスにおいて、Q =1.53 $Å^{-1}$ に確認されるガラスの周期性構造を示唆する First Sharp diffraction peak (FSDP)が高圧印加によって高Q側にシフトしていることが判る。特筆すべきことは、同じ作製条件、同じ密度、そして、ほぼ同じスペクトル形状を有する高圧作製シリカとアモルファスシリカライトにおいて、密度の経時変化挙動が全く異なることである。シリカライトを原料として用いて 20 GPa を室温で印加して作製されたアモルファスシリカライト[2]の密度(2.7 $g·cm^{-3}$)は、10 年たっても変化しないが、同一作製条件でシリカガラスを出発原料にして作製した高圧合成シリカガラス[1]の密度は､時間とともに減少し永久高密度化していないことが確認されている。図 1 から明らかなように、一般的な非晶質材料の構造解析で用いられる回折法（二体相関関数）のみでは、この顕著な差を説明することは困難である。我々のグループでは、従来議論されている二体相関関数では捉えきれない材料のトポロジーが非晶質材料研究における鍵因子であるという立場に立ち、熱力学的に準安定状態である非晶質材料の構造評価をおこない、トポロジーと種々の材料物性との相関を明らかにしたいと考えている。

2 研究目的

本研究は、水酸基濃度の異なるゼオライト（シリカライト）[3]を出発原料として選択し、様々な温度・圧力条件下において作製した試料における構造の作製条件依存性を明らかにすることを目的とした。

3 研究成果

表 1　作製した試料における構造パラメータ

	Starting material	Press condition	Q of Q_0 peak (Å^{-1})	Q of FSDP (Å^{-1})	$2\pi/Q_0$ (Å)	$2\pi/Q_{FSDP}$ (Å)
SiO_2 glass	NA	NA	-	1.53	-	4.12
SiO_2 glass [1]	SiO_2 glass	20 GPa @ RT	-	1.85	-	3.4
Haines et al. [2]	Silicalite	20 GPa @ RT	0.7	1.83	8.97	3.44
Treated	Silicalite	20 GPa @ RT	0.63	1.82	9.94	3.45
Untreated	Silicalite	20 GPa @ RT	0.63	1.77	9.94	3.56
Treated	Silicalite	7.7GPa @ RT	(0.56, 0.63)	(1.64)	(11.2)	(3.83)
Untreated	Silicalite	7.7GPa @ RT	0.63	1.66	9.94	3.79

高耐久化処理を施した水酸基濃度の異なるシリカライトは、従来の報告に従い作製した[3]。未処理シリカライトの水酸基濃度比は、Si MAS NMR より Si 原子数に対して約 15%程度であり、高耐久化処理後は検出できないレベルまで低減していると考えられる[3]。このシリカライトに対して、東工大フロンティア材料研究所のマルチアンビル高圧プレス装置(印加圧力: 20 GPa)と物質材料研究機構の 1500 ton ベルト型高温高圧装置(印加圧力 7.7 GPa)を用いて試料を作製した。得られた固体試料に対して、SPring-8 BL04B2 にて、高エネルギーX 線回折実験を実施した。

図 2 に 20 GPa、および、7.7 GPa を印加し、作製した試料の構造因子を過去の報告例と共に示す。参照物質である SiO_2 ガラスを除くこれら全ては、室温において加圧した後に回収した試料に対して測定したデータである。表 1 に作製条件と回折パターンから見積もられる相関長をまとめた。まず、全ての高圧印加試料において、FSDP ピークが高 Q 側にシフトしている、つまり、高圧印加により緻密な材料となり、空隙の現象に伴って相関長が減少したことが判る。また、全ての 7.7 GPa 印加試料と 20 GPa 印加試料との間

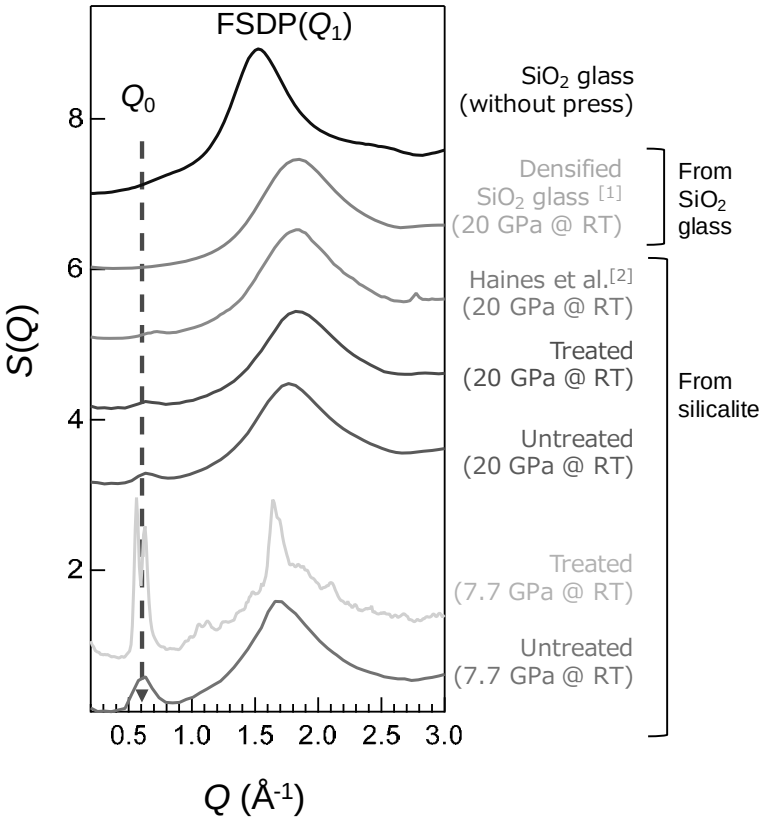


図 2 SiO_2 ガラス、および、シリカライトを原料として高圧合成した試料の構造因子 $S(Q)$。

に明瞭なピーク形状の差異が確認できる。特に、7.7 GPa で高耐久化した試料においては、鋭い回折ピークが確認され、試料の一部が結晶化していることが判る。加えて、耐久化処理の有無に関わらず、全てのシリカライトを出発原料として得られた試料中において、$Q \sim 0.63 Å^{-1}$ の位置に周期性を示すピークが確認される。このピークは、より高 Q 側に存在する FSDP が Q_1、principal peak が Q_2[4]と呼ばれているため、Q_0 と呼ぶことができる。特筆すべきは、SiO_2 ガラス、および、高圧印加により作製した高密度 SiO_2 ガラス中にはこの Q_0 ピークは存在しないことである。このピークは、Haines らによって報告されたアモルファスシリカライト中にも確認されることから、シリカライトを原料として作製したアモルファスに特徴的な相関を表すピークであると結論付けることができる。

この結果は、異なる出発原料を用いて作製される高密度シリカガラスと高密度アモルファスシリカライトの構造が異なることを明らかに示している。言い換えれば、過去の報告では、明瞭に捉えることのできなかったシリカライト由来のアモルファス材料中の特徴的な構造を、本研究において初めて明らかにしたといえる。Q_0 ピークは、結晶由来のピークとほぼ同じ Q 値であることから、結晶のトポロジーをある程度引き継いだ構造がアモルファス材料中に生成していることが示唆される。

一方、我々のグループでは、数学的解析の１つであるパーシステントホモロジー[5]を用いて、これらの試料の構造解析を並行して実施している。紙面の都合上、詳細は割愛するが、アモルファスシリカライトと高密度シリカガラスでは、両者の違いが確認される。今後、他の評価方法を組み合わせることで、特異的な構造を明らかにするとともに、出発原料や高圧印可条件を検討することによって、より幅広く非晶質材料中に存在するトポロジーの理解を深めたいと考えている。

4 ま と め

異なる処理をおこなったシリカライトを用いて、室温において高圧印可して作製したアモルファス材料の構造解析を実施した。高耐久化処理、および、加圧条件に応じた構造変化を確認した。特に、シリカライトを原料として高圧印加により作製した試料において、従来議論されてきた FSDP よりも低 Q 側に特徴的な Q_0 ピークが存在することを初めて明らかにした。

参考文献

[1] Y. Onodera, *et al*, submitted.

[2] J. Haines, C. Levelut, A. Isambert, P. Hébert, S. Kohara, D. A. Keen, T. Hammouda, D. Andrault, *J. Am. Chem. Soc.* **131,** 12333 (2009).

[3] K. Iyoki, K. Kikumasa, T. Onishi, Y. Yonezawa, A. Chokkalingam, Y. Yanaba, T. Matsumoto, R. Osuga, S. P. Elangovan, J. N. Kondo, A. Endo, T. Okubo, T. Wakihara**,** *J. Am. Chem. Soc*. **142,** 3931 (2020).

[4] P. S. Salmon, “Magma under Pressure: Advances in High-Pressure Experiments on Structure and Properties of Melts”, Ed. by Y. Kono and C. Sanloup, Elsevier, Amsterdam (2018) pp. 347.

[5] H. Edelsbrunner, D. Letscher, A. Zomorodian, *Discrete Comput. Geom*. **28,** 511 (2002).

セルフセンタリング型 CLT 壁柱を有する木質制振架構の開発

名城大学　松田和浩

1　はじめに

近年、中高層建築物における木材利用が推進されており、耐力や剛性の高い直交集成板（Cross Laminated Timber, 以下 CLT）の今後の普及が予想される。しかし、CLT を金物やボルトで接合するだけで構成された架構は、復元力特性がスリップ性状を示すため、地震後の機能維持が難しい。一方、スリップが少なくロッキング壁柱を有する架構にダンパーを適用すれば、耐震性を高めることができると考えられる。

2　研究目的

セルフセンタリング機能を持つロッキング壁柱と摩擦ダンパーを併用したCLT制振架構の実験研究[1)]を行い、残留変形が少なく、エネルギー吸収性能が高い架構を開発している。その研究では架構としての挙動を把握しているが、架構の構成要素の挙動をより詳細に把握する必要がある。そのため本論では、ポストテンションによるCLTロッキング壁柱単体の実験（図1, 2）を行い、その力学的挙動を把握する。

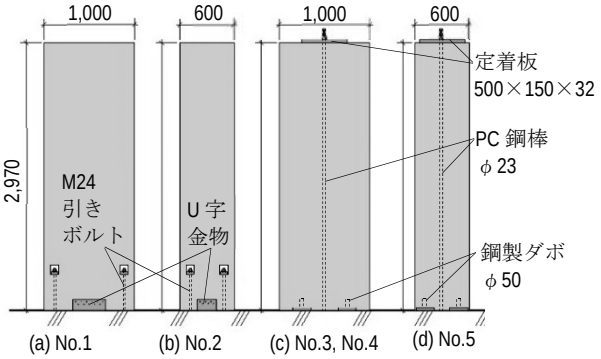


図 1　試験体形状

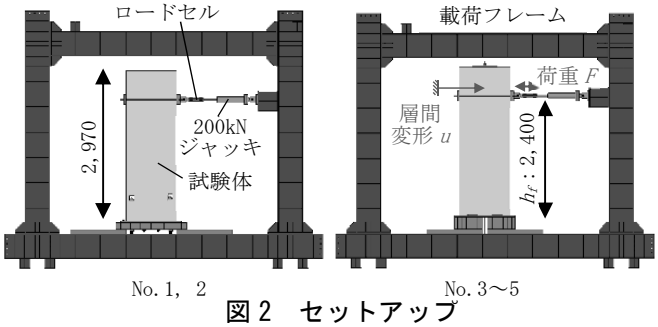
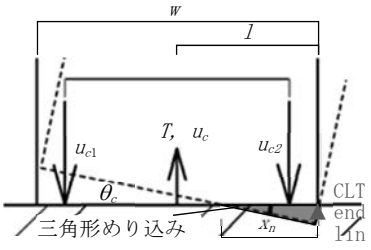


図 2　セットアップ

3　研究成果

3．1　実験概要

No. 1, 2は、引張抵抗としてφ24の引きボルト2本で締め付ける。No. 3～5は壁柱中心にPC鋼棒を挿入する。プレストレス量T_0は、No. 3はゼロ、No. 4とNo. 5は178kNで、CLTの長期許容圧縮耐力のそれぞれ30%と50%に相当する。図3に壁柱の測定方法と応力の計算方法を示す。壁柱の応力や変形は図中式(1)～(6)で算出した。



$$\theta_c=(u_{c1}-u_{c2})/h \quad (1)$$
$$u_c=(u_{c1}+u_{c2})/2 \quad (2)$$
$$M_t=T(w-l-x_n/3) \quad (3)$$
$$M_F=F\times h_F \quad (4)$$
$$x_n=w-l-u_c/|\theta_c| \quad (5)$$

No. 1, 2 は下記による

$$u_c=(w-l-x_n)\,\theta_c \quad (6)$$

θ_c：柱脚部の回転角　u_c：柱脚浮上量　x_n：回転中心位置
M_t：引張材張力から求めた柱脚曲げモーメント
M_F：載荷点での荷重から求めた柱脚曲げモーメント
u_{c1}：変位計１　u_{c2}：変位計２　w：壁幅　h：評点間距離　l：浮き上がり位置から壁柱の近端部までの距離　h_f：加力点高さ

図 3　柱脚部の測定方法と計算方法[2)]

３．２　実験データの分析

［荷重 F－層間変形 u 関係］

図 4 に各試験体の F－u 関係を示す。初期剛性 k_0 は最大荷重の 10%と 40%の割線剛性である。No. 1 は θ=1/200rad. まで概ね弾性範囲内にあったが、それ以降はスリップ性状が顕著に見られた。最大耐力 F_{max} は 92. 4kN で、大きな耐力低下は見られなかった。k_0 は 2. 84kN/mm である。No. 2 は 1/150rad. まで弾性範囲で、スリップ型の履歴となった。F_{max} は 42. 6kN、k_0 は 1. 11kN/mm となり、No. 1 よりも減少した。No. 3 は 1/150rad. 以降で除荷剛性が小さくなり始めたが、原点指向型の履歴を示した。F_{max} は 80. 4kN、k_0 は 0. 69kN/mm である。No. 4 は No. 3 よりも高い原点指向性を示した。1/100rad. 以降で除荷剛性が小さくなり始め、F_{max} は 86. 2kN、k_0 は 2. 66kN/mm となり、No. 3 よりも剛性が増大した。No. 5 は、最大変形まで原点指向性を保つ履歴となった。1/100rad. 以降で除荷剛性が小さくなり始め、F_{max} は 45. 1kN、k_0 は 1. 30kN/mm となり、No. 4 よりも減少した。

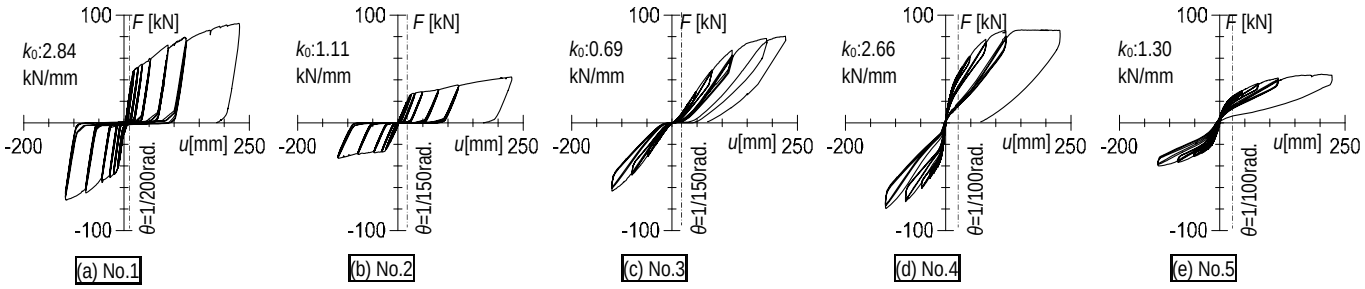


図4　荷重F－層間変形u関係

［張力 T－柱脚浮き上がり u_c 関係］

図 5 に θ=1/20rad. までの T－u_c 関係を示す。No. 1, 2 は著しいスリップ性状を示した。No. 1 は θ=1/200rad. で、No. 2 は 1/150rad. で T≒145kN となり引きボルトが降伏した。引きボルトの全塑性耐力 [3] は 122kN である。No. 3 は線形的に挙動し、最後の引ききりで非線形となった。最大張力 T_{max} は 358. 3kN である。No. 4 は線形的に挙動し、1/30 rad. 経験後、初期から 98. 4kN 低下して再び線形挙動した。T_{max} は 420. 0kN である。CLT 柱脚部の終局耐力はマニュアル [4] より 374. 4kN で、PC 鋼棒の降伏耐力はカタログ値 [5] より 387kN である。双方の値が近く耐力がどちらで決まっているか定かではないが、No. 4 は引ききり時に PC 鋼棒が伸びるように u_c が増加している。No. 5 は線形的に挙動し、引ききり経験後に 71. 6kN 低下し、T_{max} は 339. 2kN であった。

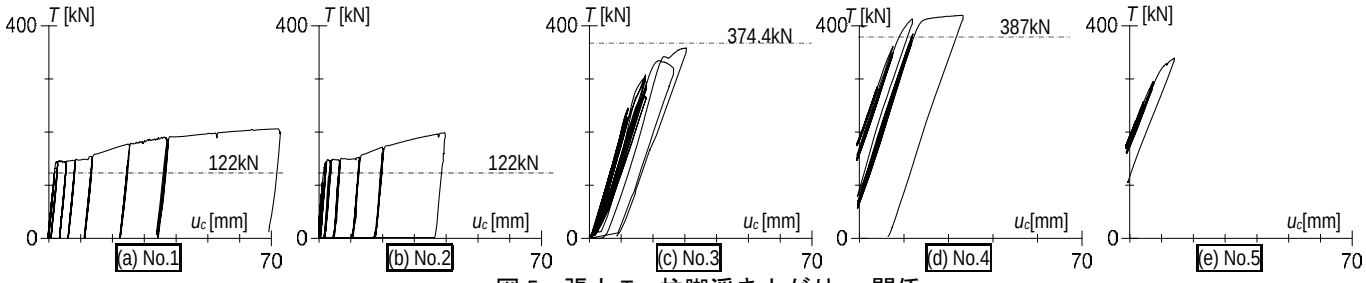


図 5　張力 T－柱脚浮き上がり uc 関係

［柱脚曲げモーメント M_f, M_t－柱脚部の回転角 θ_c］

図6にθ=1/20rad. までのM_f, M_t－θ_c関係を示す。M_fはFとh_Fとの積により算出し、M_tはTと圧縮力の作用点までの距離との積として求めた。M_fは実線、M_tは破線で示す。いずれもF－u関係と類似した履

歴となったが、$M_f > M_t$となる傾向がある。その原因は、M_fにU字金物や鋼製ダボなどの耐力負担分が含まれているためと考えられる。No.1、No.2はM_f, M_tの初期剛性や除荷剛性は類似した。スリップが顕著であり、θ=1/100rad.の2回目ではM_f, M_tがほぼ0である。No.3~No.5はM_fの方が膨らみをもった履歴となった。θ=1/100, 1/200rad.の1回目と2回目を比較して、耐力に殆ど相違は見られなかった。

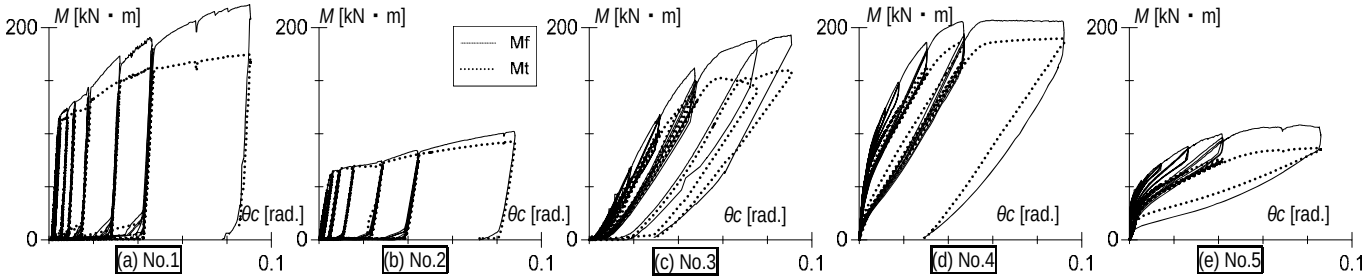


図 6　柱脚曲げモーメント Mf, Mt－柱脚部の回転角 θc 関係

［柱脚部の回転中心位置 x_n］

図7に各サイクルピーク時のθ_c－x_n関係の推移を示す。紙幅の関係上、No.3, 4, 5について示す。どの試験体もθ_cが増大すると、x_nが外側に移動することを確認できる。No.3は1/100, 1/200rad.の2回目では、x_n, θ_cはほとんど1回目と同じ値となる。x_nの変化は少なく、110～200mmである。No.4はNo.3とは異なる挙動を示した。1/100, 1/200rad.の2回目では、x_n, θ_cは1回目と同じ値となった。No.4はNo.3よりもx_nが全体的に内側に位置し、変化は135～700mmと大きい。No.5はNo.4と似た挙動を示した。1/100, 1/200rad.の2回目では、x_n, θ_cは1回目と同じ値となり、変化は135～600mmである。

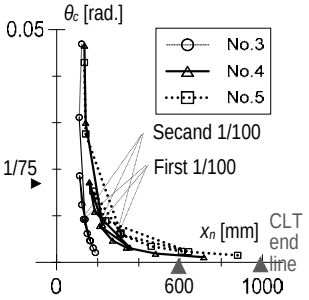


図 7　柱脚部回転角 θc －回転中心位置 xn 関係

4　ま　と　め

本研究では、各試験体の比較を通して CLT ロッキング壁柱の力学的挙動を把握した。以下に要約する。

1）荷重 F - 変形 u 関係

2）張力 T－柱脚浮き上がり u_c 関係

3）柱脚部曲げモーメント M_f, M_t－回転角 θ_c 関係

4）回転角 θ_c－回転中心位置 x_n 関係

の推移を示し、各試験体における特徴を把握した。

参考文献

1) 松田和浩, 角田裕介, 坂田弘安, 山﨑義弘, 伊東洋路, 森本知宏：セルフセンタリング型 CLT 壁柱を有する木質制振架構の力学的挙動に関する研究(その 1)実験概要および実験結果, 日本建築学会大会学術講演, pp. 401-402, 中国, 2017 年 7 月
2) 稲山正弘：引きボルト式木造ラーメン柱脚接合部の設計法に関する研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集, pp. 621-622, 北海道, 2013 年 8 月
3) 建築用アンカーボルトメーカー協議会, 構造用両ねじアンカーボルトセット 転造メートル並ねじ(ABR 規格) JIS B 1220:2015 ABR
4) CLT を用いた建築物の設計施工マニュアル 2016 年版
5) 高周波熱錬株式会社, PC 鋼棒(丸鋼棒) JIS G 3109

傾斜組成エピタキシャル薄膜における強誘電体ドメイン構造と物性

東北大学　丸山 伸伍

1　はじめに

面直方向に組成を意図的に変化させた傾斜組成薄膜は、均一な組成の薄膜と比較してその組成変調構造に由来する新しい物性等が期待されることから近年注目されてきている。例えば、強誘電体エピタキシャル薄膜において、組成傾斜がもたらす分極の勾配により内部電界等を制御できる可能性が報告されている[1]。

2　研究目的

我々のグループでは、連続的な傾斜組成膜の作製に適したガルバノ走査型パルスレーザ堆積（PLD）法を独自に開発し、これまでの共同利用研究では、$SmFeO_3$-$BiFeO_3$ 傾斜組成薄膜を中心とした系について実験を行ってきた。しかし、組成の拡散が二次イオン質量分析（SIMS）法から組成の膜厚方向の傾斜が完全には設計通りになっておらず、拡散が無視できなかった。そこで本研究では、精密な傾斜組成作製技術を構築するという原点に立ち戻り、拡散の小さな系において設計通りの傾斜組成を作製できることを検証した。

3　研究成果

本研究で用いたガルバノ走査型 PLD（図 1）は、アブレーションレーザの光路に設置したガルバノミラーによってターゲットの機械的な交換を不要とし、1 パルスレベルでの現実的な複数ターゲットの打ち分けを可能としたものである。これを用いて、強誘電体 $BaTaO_3$-$Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ 傾斜組成薄膜をそれぞれのターゲットの打ち分けによって作製した。打ち分けのパルスタイムチャートを図 2(a)に示す。薄膜の組成の変化に伴ってレーザパルスの比を変えていく点では従来の PLD と変わらないが、1 回の交互打ち分けで堆積される膜厚（Mixing unit）が 1 パルスレベルとなっている。これは、従来の機械式のターゲット交換では、交換に要する時間が打ち分けの細かさ（回数）に比例して増大するため現実的ではなかった。このような、より精密な PLD 堆積制御によって、図 2(b)に示すような SIMS 測定から、設計通りの線形な傾斜組成を実現した。XRD パターン（図 2(c)）からも、エンドメンバー材料の格子定数に対応する回折ピークの間に連続的な回折強度が観測されており、連続的な組成傾斜が作られていることがわかる。2019 年度は、これらの成果をまとめて論文にした[2]。なお、論文では、前述の Mixing unit と薄膜物性の関係についても報告し、傾斜組成薄膜ではないが、$Mg_xZn_{1-x}O$ 均一膜において細かくするほど不均一性が抑えられるということを光学特性から示し、本装置の有効性を確認している[2]。

また、当初目標としていた、傾斜組成エピタキシャル強誘電体のドメイン構造と物性については、より詳細な測定・解析に取り組んでおり、さらに今後も研究を進めていく計画である。

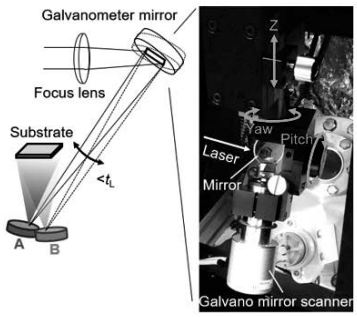


図1. ガルバノ走査型PLD装置の模式図とガルバノミラー部の写真。

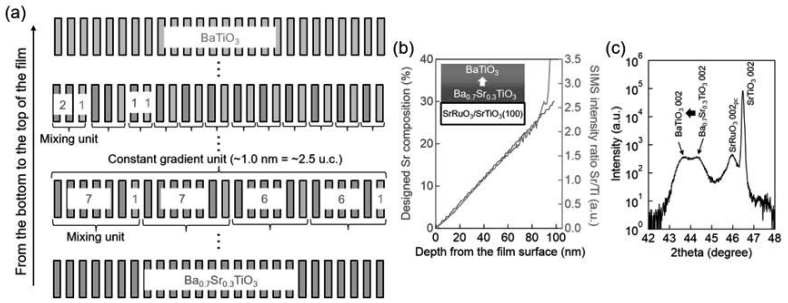


図2. (a) $BaTaO_3$と$Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO_3$ターゲットの打ち分けにおけるレーザパルスのタイムチャート。 (b) 設計組成とSIMSによるSr/Ti強度比の深さプロファイル。 (c) $BaTiO_3$ 002回折ピーク付近のXRDパターン。

参考論文：

[1] R. V. K. Mangalam, J. Karthik, A. R. Damodaran, J. C. Agar, L. W. Martin, Adv. Mater. 25, 1761 (2013).

発表論文：

[2] S. Maruyama , N. Sannodo , R. Harada, Y. Anada, R. Takahashi , M. Lippmaa, and Y. Matsumoto, Rev. Sci. Instrum. 90, 093901 (2019).

酸窒化スピネルの特性評価

北海道大学　三浦 章

1　はじめに

近年、岩塩型、ペロブスカイト型、バテライト型などの結晶構造を持つ酸窒化物が報告されているが、スピネル型酸窒化物の報告例は限られている。本研究ではナトリウムアミド溶液を用いた液相法による窒化で、スピネル化合物を低温で合成し、その磁化率を調査した。

2　研究目的

本研究ではナトリウムアミド溶液を用いた液相法による窒化でのスピネル化合物の低温合成し、その磁化率を調査した。

3　研究成果

XRD パターンから生成物の結晶構造はスピネル型と同定した。スピネル型のモデルを用いて、リートベルト解析を行ったところ、生成物は単相であり、格子定数は 8.42745 Åと計算された。四面体サイトと八面体サイトのカチオンの占有率は 1 と計算された。原料の比を Mn:Fe=1.0:0.0, Mn:Fe=0.9:0.1 と変えたとき生成物の結晶構造は岩塩型であった。スピネル型構造の生成物について FE-SEM,酸素窒素分析計,ICP,XPS,SQUID で評価した。酸素窒素分析計からアニオンは O=27.5 wt.%, N=0.4 wt.%で、ICP からカチオンの比は Mn:Fe=0.11:0.89 であった。この結果から、生成物はスピネル型構造であり、欠陥がないと仮定したときの組成式は $Mn_{0.33}Fe_{2.67}O_{3.94}N_{0.06}$ と決定した。生成物の XPS スペクトルから結合エネルギー397 eV において窒化物に帰属されるピークが確認された。SQUID を用いて生成物の H-M を測定した。生成物の飽和磁化は 10 K のとき 33 emu g-1 で、300 K のとき 23 emu g^{-1} であった。SQUID を用いて生成物の H-M を測定した。生成物の飽和磁化は 10 K のとき 33 emu g^{-1} で、300 K のとき 23 emu g^{-1} であった。

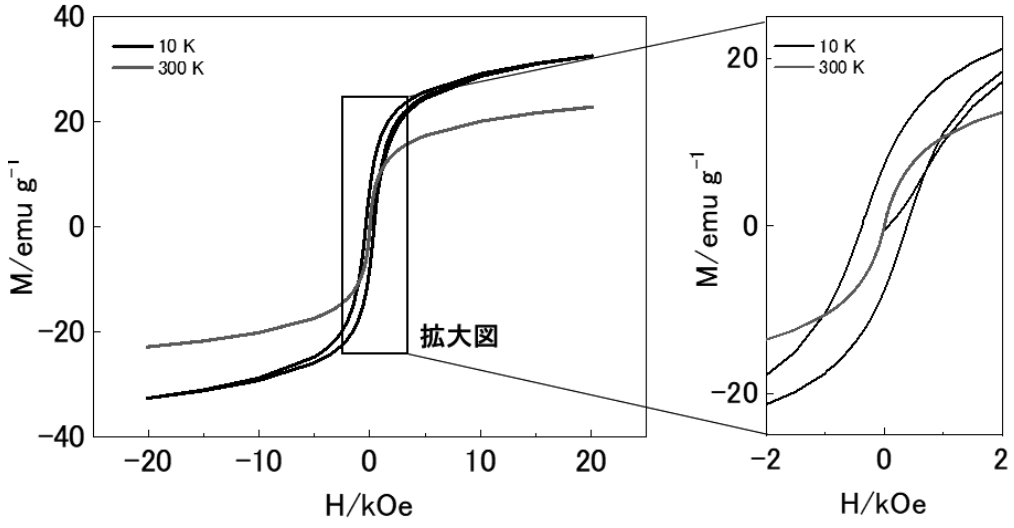


図　$NaNH_2$ の低温処理により合成したスピネル化合物の磁化率測定

Tiドープした六方晶マンガン酸化物における

酸素吸蔵特性と微視的構造

大阪府立大学　大学院工学研究科　　森　茂生

1　はじめに

強誘電体や強磁性体，強弾性体など強的秩序を有する物質において，秩序変数の向きが揃った領域をドメインといい，隣接ドメインの境界をドメイン境界という．近年，強誘電体や強弾性体のドメイン境界において，磁性，誘電性や超伝導特性などバルク構造と異なる特異な機能性が発現することが報告され[1,2]，ドメイン境界の特異な結晶構造や機能性の発現に関する研究が盛んにおこなわれている[3]．

六方晶強誘電体 $R\mathrm{MnO_3}$ は、図 1 に示すように、室温において六方晶構造（空間群 ： $P6_3cm$）を有し、[001]方向に自発分極を持つ強誘電体である。従来の研究によると、約 875 K で高温相である六方晶構造（$P6_3/\mathrm{mmc}$）から強誘電相（$P6_3cm$）に構造相転移を起こすとともに，約 72 K で反強磁性相に相転移し，低温において反強磁性相と強誘電相が共存するマルチフェロイック物質として特徴づけられる[3]．また、この六方晶系 $R\mathrm{MnO_3}$ において 6 つのドメインが 1 点で交わる“cloverleaf パターン”と呼ばれる特徴的なドメイン構造が見いだされている[4]。このドメイン構造は[001]方向の分極が互いに反平行をなす2種類の強誘電ドメインとMnイオンの三量体に起因する 3 種類の反位相ドメインを組み合わせた 6 種類のドメインからなることが知られている[4]。さらに $R\mathrm{MnO_3}$ において、$\mathrm{Mn^{3+}}$サイトの一部を $\mathrm{Ti^{4+}}$イオンで置換して得られる $R\mathrm{Mn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}}$ では、X 線回折実験結果によると、x ＝ 0.2 近傍で平均構造が、六方晶構造 (空間群 ： $P6_3cm$) から三方晶構造（空間群 ：$R\bar{3}c$）に結晶構造が変化することが示唆されている。本研究では単結晶 $\mathrm{RMnO_3}$ および Ti 置換した $\mathrm{RMn_{1-x}Ti_xO_3}$ を作製し、強誘電ドメイン構造の構造的特徴および $\mathrm{RMn_{1-x}Ti_xO_3}$ における強誘電ドメイン構造の Ti 置換量(x)に伴う変化について透過型電子顕微鏡法を用いて調べた。

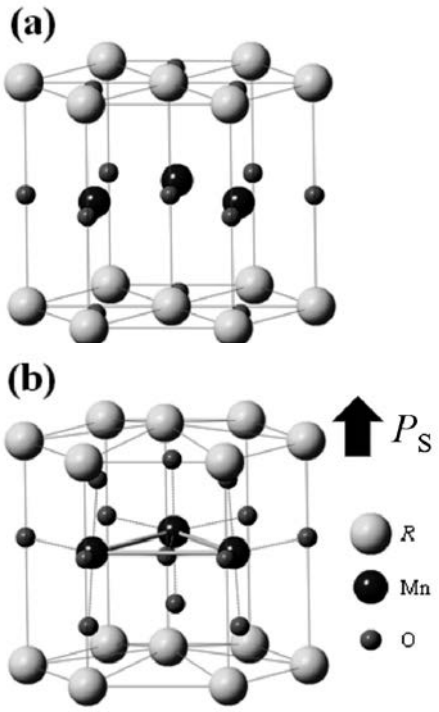


図 1. 六方晶系 $R\mathrm{MnO_3}$ の結晶構造
（a） 高温相（空間群 $P6_3/mmc$）
（b） 低温相（空間群 $P6_3cm$）

2　研究目的

強誘電体や強弾性体のドメイン境界において、磁性、誘電性や超伝導特性などバルク構造と異なる特異

な機能性が発現することが報告され、ドメイン境界に特有な結晶構造や機能性の発現に関する研究が盛んに行われている。例としては、$DyMnO_3$（バルクの秩序はサイクロイダル磁性体、ドメイン壁では誘電分極が出現）、$SrTiO_3$（バルクとしては TiO_6 正八面体の反位相回転相(non-polar)、ドメイン壁では誘電分極が出現）等を挙げる事ができる。本研究では、六方晶強誘電体 $Ho(Mn,Ti)O_3$ が示す酸素吸蔵特性の発現機構を検討するために、六方晶強誘電体 $HoMnO_3$ および Mn サイトの一部を Ti で置換した $HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$($x$ = 0 ～ 1.0)を作製し、そのドメイン構造およびドメイン境界の局所構造について、粉末X線回折法、電子回折法および高分解能 HAADF-STEM 法を用いて研究を行った。

3 研究成果

3-1, 試料作製・評価方法

$HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$($x$ =0.6, 0.7, 0.8, 0.9)粉末試料は、固相反応法により作製した. 原料粉は Ho_2O_3, Mn_2O_3, TiO_2 (> 99.9%)を用い, 化学量論比で秤量, 混合した後, 1400°C、48 時間大気中で仮焼した. これを, 油圧式プレス機を用いてペレット状に成形し, 1400°C で 48 時間大気中で本焼した.

粉末 X 線回折により相同定を行い, 透過型電子顕微鏡(JEM-2010,2100F)を用い, 室温で制限視野電子回折法,明視野・暗視野法, 高分解能 TEM 法によって結晶構造変化について調べた.

3-2, 研究結果と考察

固相反応法により作製した多結晶試料 $HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$ について粉末X線回折を行い, 本試料の結晶構造について調べた. ここで, Mn^{3+}サイトの一部を Ti^{4+}で置換した $HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$ における粉末 X 線回折の強度プロファイルを図 2 に示す(x : Ti 置換量). x = 0.9 の試料は, 赤色の四角で示すように全てのピークが $Fd\bar{3}m$ 構造で指数付けできた. 一方、x = 0.8 試料では, 青色の丸で示すように $R3c$ 構造による回折ピークが出現し, 置換量(x)を減少させると、$R3c$ 構造による回折ピークの強度が強くなっていくことが分かった. このことから, x = 0.56 ~ 0.8 では $Fd\bar{3}m$ 構造と R-3c 構造の共存状態をとっていることが考えられる.

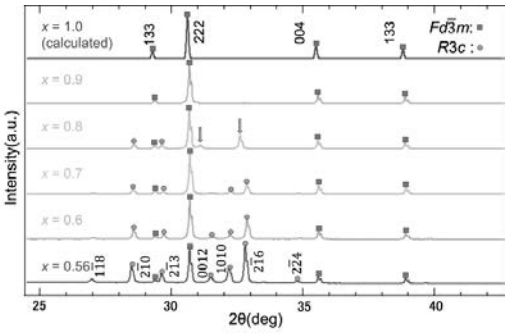


図 2. $HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$ の X 線回折プロファイル

次に, $HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$ のドメイン構造や2相共存状態での微細構造を明らかにするために、室温においてTEM観察を行った. x = 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 試料の電子回折図形を図 3 に示す. ここで電子線の入射方向は[110]である. x = 0.6 および 0.7 試料の電子回折図形中には、Fig. 1(a)と同様に $P6_3cm$ 構造と $R\bar{3}c$ 構造による回折スポットが観察され、2 相共存状態であることがわかった. 一方、 x = 0.8 および 0.9 試料の電子回折図形中には、$Fd\bar{3}m$ 構造による回折

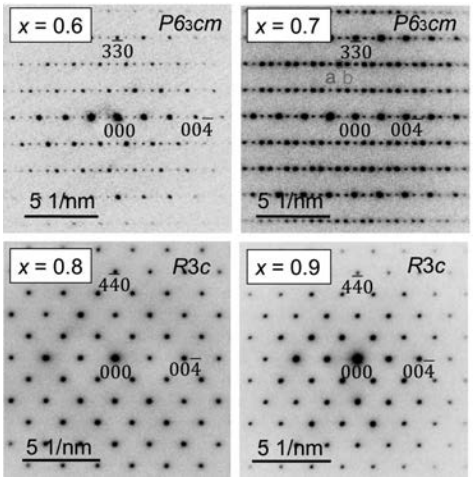


図 3. $HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$ の電子回折パターン
電子線の入射方向：[110]

スポットのみが観察された.

次に、Ti 置換量(x)が 0.3<x<0.6 において形成される六方晶構造(*P*6$_3$cm)と菱面体構造(*R*$\bar{3}$*c*)との共存状態について、電子回折法および高分解能 HAADF-STEM 法について調べた。図 3 に、$HoMn_{1-x}Ti_xO_{3+\delta}$試料(x=0.6)の室温で得られた電子回折図形を示す。回折図形中には、空間群 *P*6$_3$*cm* を持つ六方晶構造による回折スポットに加えて、*h k l*+1/3 位置に超格子反射が存在している。解析の結果、菱面体晶構造(*R*$\bar{3}$*c*)による回折スポットであることが分かった。このことから、x = 0.6 では、六方晶構造と菱面体晶構造が 2 相共存していると考えられる。そこで、2 相状態に関する微細構造を明らかにするために暗視野像を観察した結果、1$\bar{1}$10 スポットを用いて得られた暗視野像(図 4(b))に示すように、*P*6$_3$*cm* 構造は *R*3*c* 構造によるドメイン境界として存在していることが分かった。次に、*R*3*c* 構造の結晶構造に関する知見を得るために、原子分解能 HAADF-STEM 観察を行った。図 4(c)に示すように、*R*$\bar{3}$*c* 構造は Ho 原子が[001]軸方向に 3 倍周期を持つように変位をしており、その変位パターンは up-0-down パターンを持ち、反転対称性を有していることが分かった。一方、強誘電相である *P*6$_3$cm 構造では、Ho 原子の変位パターンは up-up-down (up-down-down)をしており、反転対称性が破れており、[001]軸方向に分極が生じる可能性がある.つまり、常誘電相である菱面体晶構造(*R*3*c*)のドメイン構造中に、ドメイン境界として極性構造を有する *P*6$_3$cm 構造が形成されていることが示唆された。

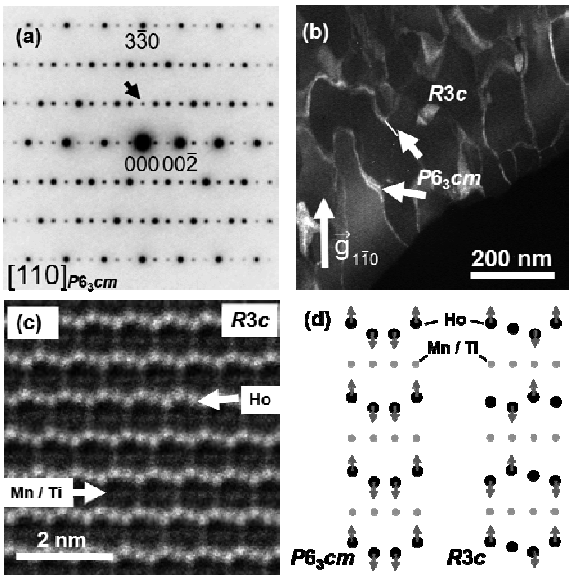


図 4.　$HoMn_{1-x}Ti_xO_3$ (x = 0.3)試料の室温で得られた (a) 電子回折図形、(b) 暗視野像　(c) HAADF-STEM 像　(d) 菱面体構造（空間群; *R*$\bar{3}$*c*）の構造モデル

[参考文献]

[1] H. Yokota, *et al.*, *Phys. Rev. B* **100**, 024101 (2019).

[2] S. V. Aert, *et al.*, *Adv. Mater.* **24**, 523–527 (2012).

[3] T. Katsufuji, *et al.*, *Phys. Rev.* B **66**, 104419 (2001).

[4] T. Choi *et al.*, *Nat. Mater.* **9** 253-258 (2010).

新奇超伝導状態観測に向けた層状物質の単結晶育成と物性評価

名古屋大学大学院　工学研究科　応用物理学専攻　　矢野力三

1　はじめに

非従来型超伝導状態上では、素粒子物理の分野で予測されながらもこれまで人類が確認できていない未知の素粒子や準粒子の出現が近年指摘されており、急速に注目が集まってきている。通常の従来型超伝導状態はアップスピンとダウンスピンをもつ電子対が等方的に超伝導状態を担っているが、ここへ強い磁場を印加するとこの電子対が壊れて超伝導性が失われてしまう。一方、非従来型ではこの電子対が特殊なペアを組むことで(例えば同じスピンでペアを組むなど)、極端に磁場に対して強い超伝導状態の出現や、上述のような未確認粒子状態が出現すると期待されている。ところがこのような新奇な超伝導状態を発現する”物質”は確立しておらず、そのかわりに通常の従来型超伝導体と強いスピン軌道相互作用をもつ物質を組み合わせた超伝導“接合”によって新奇超伝導状態を作り出す試みが盛んに研究されている[1]。その強いスピン軌道相互作用をもつ物質の候補として様々な研究舞台が考案されてきたが、未発見粒子の検出に理想的な物質系が確立してない。

2　研究目的

本研究では未発見粒子の探索の舞台となりうる接合材料の物質候補として、層状カルコゲン化合物の単結晶に着目した。多くの研究ではボトムアップ的に製膜する薄膜試料をつかった研究がなされているが、これと対照的にトップダウン的に層状物質の単結晶を用いた接合研究では類似の接合作製条件で多種多様な物質の接合が作製可能であるため迅速な物質開拓に適している。そのため本研究では理想的な接合材料候補の純良な単結晶試料を育成し、近接効果で超伝導状態を発現させたときの超伝導特性を調査することを目的とした。本報告書ではこれまで行ってきた探索の内、磁性を持ったトポロジカル絶縁体に着目した研究[2]を紹介する。

トポロジカル絶縁体は、物質内部は絶縁体だが表面に Dirac 電子と呼ばれる質量がゼロの金属的電子状態が出現する物質である。この Dirac 電子と超伝導を担う電子対が相互作用することで、特異な超伝導状態の出現が期待されている[1]が、実験的にそれを実証してきた例は多くなかった。そこで本研究ではさらに磁性をドープした磁性トポロジカル絶縁体の単結晶に着目した。この物質との超伝導接合では、磁性により磁場に弱い通常のペアが減少し、磁場に強い新奇な電子対の増強を期待した。本研究ではこの時の超伝導状態を微分コンダクタンススペクトル測定から、非従来型超伝導状態の実証を試みた。

3　研究成果

図 1 左図のように、ヘキ開した磁性トポロジカル絶縁体上に、複数の超伝導電極を作ることにより複数の超伝導接合を作製した。0.55 K での微分コンダクタンス測定を行ったところ、通常の超伝導接合で期待されるエネルギー領域よりもかなり小さいエネルギースケールにおいて、図 1 右図のような 3 本ピークを観測した。通常の超伝導接合では、超伝導を担う電子対のペアリングの大きさを反映して単純な 1 本のピーク構造、または井戸型に窪んだギャップ構造が観測される。ところが、このような 3 本ピークは通常の電子対では生じえない現象であり、ここで生じている超伝導状態が非従来型である可能性を強く示唆している。さらに特筆すべきは、このピークの半値幅(～4 μeV)が測定温度から想定される熱エネルギー(～47 μeV)と比べてはるかに小さいことである。これはこのピーク構造が熱の影響を受けないジョセフソン電流などの超伝導トンネリングなどの量子的効果を反映している可能性を示唆しており、この近接効果特有な現象を反映していると考えている。

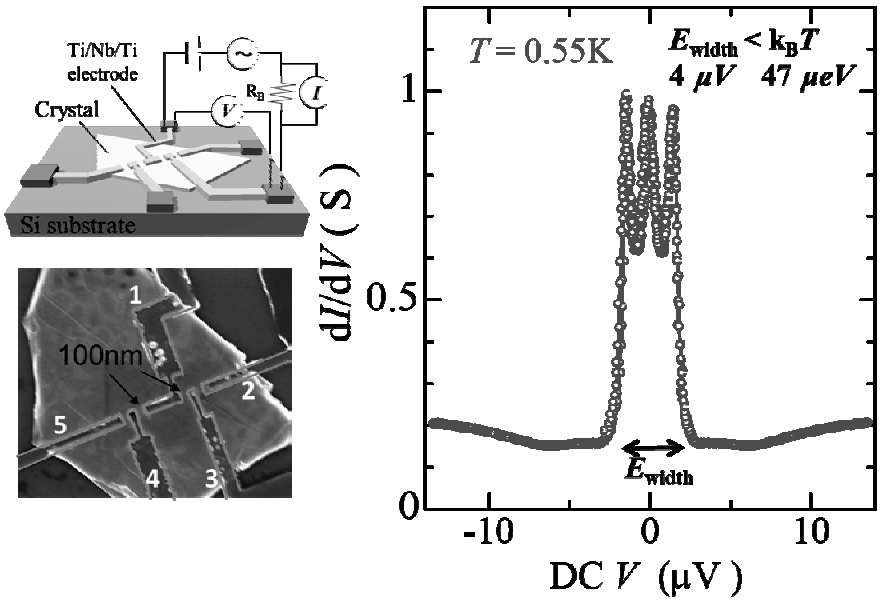


図 1 作製した超伝導接合(左)。超伝導電極は写真中では数字近くの線でハイライトした内側。0.55 K での微分コンダクタンス測定結果(右)。

ジョセフソン電流が存在する場合はマイクロ波を照射すると、そのマイクロ波の周波数 f で決まる階段状のシャピロステップと呼ばれる構造が図 2 左上のように I-V 測定で観測される。微分コンダクタンス測定では図 2 左下のように波打ったような構造が観測されるが、その周期からシャピロステップ幅を求めることができる。実際にマイクロ波を今回の接合に照射すると、図 2 右の様に手記的な構造が得られた。その周期性をみてみると、通常の $hf/2e$ (h:プランク定数、e:電化素量)で決まるステップ幅の倍の周期であることが明らかになった。このような倍のステップ構造は 4π 周期のジョセフソン電流と呼ばれており、まさに冒頭で述べた特殊な準粒子状態が出現するときに期待されている振る舞いである。このように磁性トポロジカル絶縁体の超伝導接合では、通常の超伝導接合では観測されないような特異な振る舞いが生じることを本研究で初めて実験的に示すことができた。さらに、別の実験から今回のような特異なピーク構造は磁性トポロジカル絶縁体の表面状態が由来となっている結果も得ている。このような広い 2 次元の表面状態上で得意な準粒子の存在を示

唆する結果は他の先行研究では得られていない。そのためこの 2 次元表面を有効に使った実験を今後進めることによって、冒頭で述べたような未発見粒子や量子コンピュータへの応用が実現できる可能性があるため、今後さらにこの接合について深く調査していく予定である。

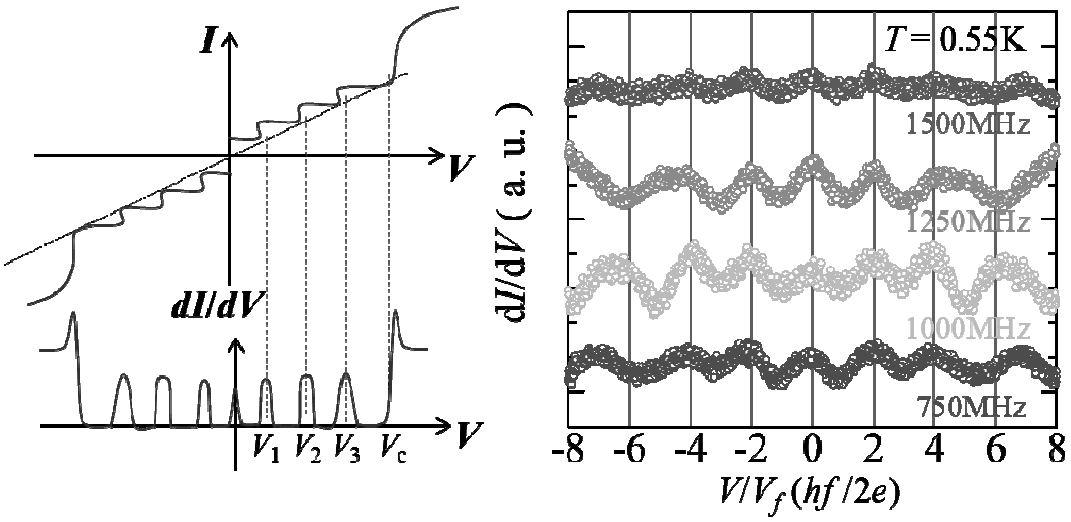


図 2 マイクロ波を照射したときの通常のシャピロステップの例(左)。*IV* 測定では等間隔の階段状になるが、微分コンダクタンス測定では周期的な構造が出現する。
磁性トポロジカル絶縁体の超伝導接合でのマイクロ波照射下での実測(右)。横軸は通常のシャピロステップの間隔(*hf*/2e)で規格化しており、通常の倍の周期であるのが分かる。

4 ま と め

磁性トポロジカル絶縁体と従来型超伝導体からなる超伝導接合において、特異な 3 本ピーク構造とマイクロ波照射によって 4π 周期のジョセフソン電流の観測に成功した。この特異な振る舞いは磁性トポロジカル絶縁体の表面状態が由来となった現象である可能性が高く、磁性トポロジカル絶縁体特有の広い 2 次元表面が未発見粒子探索や量子コンピュータへの応用に有望であることを示した。

参考文献

[1] Jason Alicea, Rep. Prog. Phys. **75**, 076501 (2012).

[2] Rikizo Yano, Masao Koyanagi, Hiromi Kashiwaya, Kohei Tsumura, Hishiro T. Hirose, Yasuhiro Asano, Takao Sasagawa, and Satoshi Kashiwaya, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 034702 (2020).

免震部材の繰り返し特性変化を考慮した長周期･長時間地震動および風外乱による応答評価

Dynamic Control Design Office 山下一級建築士事務所　山下忠道

1　はじめに

免震建物の場合、免震部材が長時間にわたって多数回の繰り返し変形を受けるため、高減衰ゴム系積層ゴムや鉛プラグ挿入型積層ゴムなどは吸収エネルギーの増大により高減衰ゴムや鉛プラグの温度が上昇し、免震部材の水平特性が変化する。そのため、免震部材毎に、繰り返し変形による部材の性能低下を考慮した解析が必要となる。

2　研究目的

本研究では、長周期地震動に対する免震部材の繰り返し特性変化を考慮した免震建物の応答を簡易評価するため、免震部材の累積吸収エネルギーを一括評価して特性変化率を求める簡易応答評価法(以下、「簡略法」と称す)と、免震部材の累積吸収エネルギーを時々刻々と評価して特性変化率を求める応答評価法(以下、「準精算法」と称す)との比較検討を行う。尚、簡略法の精度確認については、免震部材の熱応力解析等により発熱量を応答解析と同時並行的に求め、免震部材の水平特性を時々刻々と変動させる精算法と比較する必要があるが、本報では、上述の準精算法を用いることで、長周期地震動に対する簡略法の精度確認を行う。

3　研究成果

検討対象は、上部構造が 5 階建ての基礎免震建物である。解析モデルは、図 1 に示す通り、等価せん断型の線形モデルを採用する。各階の重量及び初期剛性を表 1 に示す。上部構造の剛性は、1 次固有周期を 1.5 秒とした逆三角形 1 次モードに比例した分布とし、内部粘性減衰は剛性比例型、1 次モードに対する減衰定数を 1%とする。免震層は、高減衰ゴム系積層ゴム支承(HDR)と弾性すべり支承(ST)で構成している。免震層の復元力特性は、HDR を修正バイリニアモデル、ST を完全バイリニアモデルとし、内部粘性減衰は 0 %とする。

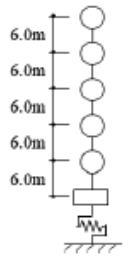


図 1　解析モデル

表 1　建物の諸元

階	重量(kN)	初期剛性(kN/m)
5	116519.4	10430.8
4	116519.4	18775.5
3	116519.4	25034.0
2	116519.4	29206.4
1	116519.4	31292.5
免震層	174779.1	-

免震層は、鉛プラグ挿入型積層ゴム支承(LRB)と弾性すべり支承(ST)で構成している。図 2 に免震部材の配置と概要を示す。表 2 に免震層全体の水平特性値を示す。免震層の復元力特性は、HDR を修正バイリニアモデル、ST を完全バイリニアモデルとする。

尚、本免震モデルの復元力特性は、図 1 および表 1 の免震モデルに対して、繰り返しによる特性変化を考慮しない場合の 250 %歪時(625mm 変形時)とほぼ同じ復元力特性となる設定とした。

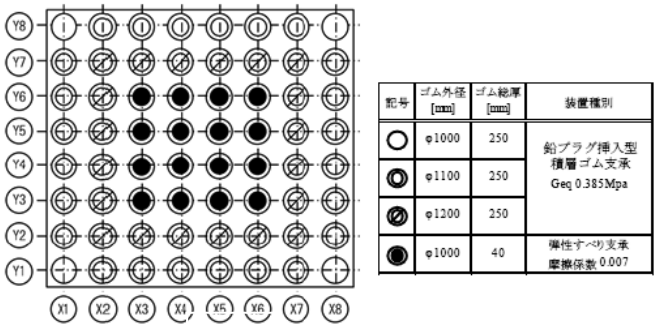


図 2　免震部材の配置

表 2　免震層全体の水平特性

	100%(250mm)変形時	250%(625mm)変形時
T_{eq} (s)	4.428	5.516
Q_d (kN)	19728	19728
H_{eq}	0.298	0.194

※T_{eq}：それぞれの変形時の等価剛性による 1 次固有周期
Q_d：切片荷重、　H_{eq}：等価減衰定数

LRB の繰り返し特性変化の評価式を以下に示す。式(1)より、鉛プラグ単位体積当たりの累積吸収エネルギーE / V_P を用いて、代表累積吸収エネルギー比 E' / V_P を求める(※本式の適用範囲:E / V_P ≦600 MPa)。

$$\frac{E'}{V_p} = r\frac{E}{V_p} \qquad (1)$$

ここで、シングルプラグ構造の場合の　は次式となる。

$$r = \begin{cases} 0.001214\,D_p + 0.5698 & (D_p \leq 354) \\ 1 & (354 < D_p) \end{cases} \qquad (2)$$

式(3)により、水平性能の変化率κを考慮した切片荷重を算定する。

$$\text{切片荷重：}\ Q_d' = k\,Q_d \qquad (3)$$

$$k = \frac{8.33}{7.967} \times \left\{ -0.06 + 1.25 \times \exp\left(-\frac{E'}{360\,V_P} \right) \right\}$$

E：累積吸収エネルギー(N・mm)、
V_P：鉛プラグの体積(mm³)、D_P：鉛プラグ径(mm)、
r：鉛プラグ径から求められるエネルギー低減比率、
E'/V_P ：代表累積吸収エネルギー(N・mm)

尚、E' / V_P が小さい場合、$\kappa \geqq 1.0$ となるが、その場合は LRB の繰り返しの影響はないものとし、$\kappa = 1.000$ とする。簡略法では、その 1 と同様に、特性変化を考慮しない通常の応答解析により累積吸収エネルギーを一括評価して、式(1)～(3)を用いて特性変化を考慮した水平特性値を求めた上で、再度応答解析を行う。準精算法もその 1 と同様に、解析時間刻み Δt 毎に、LRB の水平特性値を式(1)～(3)により求めながら応答解析を行う。尚、ST は低摩擦タイプのため繰り返しによる特性変化の影響は無いものとして扱い、入力地震動は、南海トラフ地震を想定した大阪圏の OS1，OS2，OS3 を用いる。

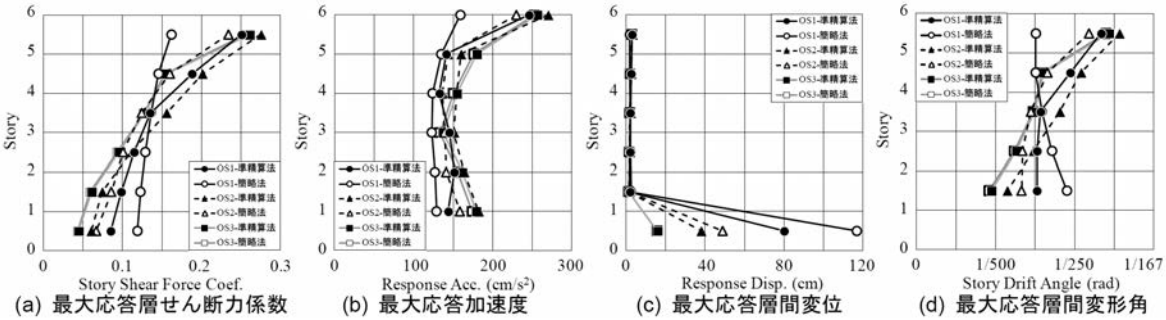


図 3 評価法毎の地震応答解析

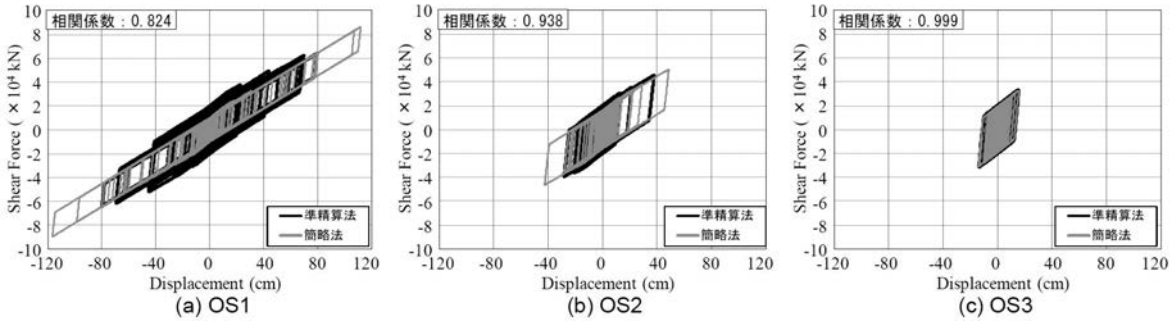


図 4 免震層の復元力特性

図 3 に入力地震動 OS1，OS2，OS3 に対する評価法毎の最大応答層せん断力係数、最大応答加速度、最大応答層間変位、最大応答層間変形角を、図 4 に免震層の荷重変形関係を示す。これらの図より、OS3 入力時は、準精算法と簡略法との結果は概ね一致しているが、OS2，OS1 と長周期成分の影響が強くなるほど、応答差が大きくなり、特性変化が大きくなるに従い、解析精度が悪化していることがわかる。また、OS1，OS2 のいずれも免震層の変形が準精算法に対して簡略法のほうが大きくなるため、上部構造の最大応答層せん断力係数や最大応答層間変形角では下層部の応答値が大きくなっているが、最大応答加速度ではより小さな値を示している。

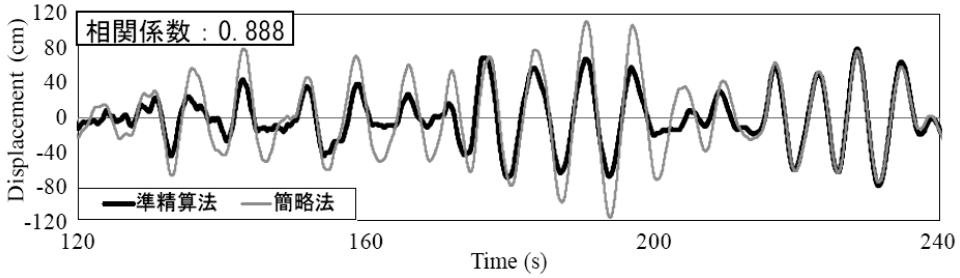


図 5 免震層の時刻歴応答変位(OS1)

図 5 に OS1 入力時の免震層の時刻歴応答変位(120～240 秒)を示す。準精算法に対して簡略法の応答は、同一位相であることが確認できるとともに、その値は大きく上回る傾向にあるが 215 秒付近からの応答は良く一致している。このような傾向は簡略法での累積吸収エネルギーの一括(全体)評価が影響していることを示唆しており、簡略法の精度を改善する上で、重要なポイントとなる。

4 ま と め

このような現象から、鉛プラグ挿入型積層ゴム支承を主体的に配置したようなケースかつ免震部材の繰り返しによる特性変化が大きくなる場合には、累積吸収エネルギーの再評価により免震層の最大応答変位を調整してや法の応答値に近づいていくものと考えられる。

イオンビーム照射炭素材料のレーザー分析

量子科学技術研究開発機構　高崎量子応用研究所　　山本春也

1　はじめに

Ar イオンビーム照射された炭素基板上に堆積された Pt 微粒子は，微粒子と担体との界面において Pt-C 相互作用が発現すること及び酸素還元反応（ORR）触媒として高い活性を示すことが見出されている．これらは相互に関連していると考えられるが，炭素基板へのイオンビーム照射がどのようなメカニズムで Pt 微粒子の高活性化をもたらしたのかを詳細に理解できたとは言えない．そのため，担体へのイオンビーム照射効果が Pt 微粒子に及ぼす影響の理解に向け，この特異な界面構造を詳細に調べる必要がある．

2　研究目的

本研究では，イオンビーム照射した高配向性熱分解グラファイト（HOPG）表面上に Pt 微粒子を堆積した試料に対して透過型電子顕微鏡（TEM）観察及びラマン分光測定を行うことで，イオンビーム照射された HOPG 表面が Pt 微粒子粒径に及ぼす影響を調べることを目的とした．

3　研究成果

量子科学技術研究開発機構高崎量子応用研究所 TIARA のイオン注入装置を利用して、HOPG 表面に 380 keV Ar^{+}をフルエンスを変えて照射し，その表面に RF マグネトロンスパッタリングで Pt 微粒子を堆積することで試料を作製した．

作製した Pt 微粒子に対して TEM 観察を行ったところ，未照射 HOPG 上に堆積した Pt 微粒子の平均粒径は約 2.85 nm であった. 一方, イオンビーム照射した HOPG 上に堆積した Pt 微粒子では，1.0×10^{12} ions/cm^2 で約 3.11 nm，5.0×10^{13} ions/cm^2 で約 6.02 nm であり，担体へのイオンビーム照射によって Pt 微粒子の粒径が増大することが明らかになった．

ラマン分光測定では, ラマン活性な E_{2g} モードに帰属される G ピーク及び Disorder 構造に起因する D 及び D’ピークが観察された．これらのピークに対してローレンツ型線形を用いて解析し，面積強度比 D/D’から HOPG 表面のグラファイト構造を評価した．D/D’値は照射フルエンスに従って増大しており，その値から，1.0×10^{12} ions/cm^2 でグラファイト構造に空孔欠陥が生成され始め，5.0×10^{13} ions/cm^2 よりも大きいフルエンスで sp^3 欠陥が生成され始めることが示された. このようなグラファイト構造が Pt の粒成長を促進したと考えられる．

4　ま　と　め

イオンビーム照射した HOPG 表面上に Pt 微粒子を堆積した試料に対する TEM 観察及びラマン分光測定により，イオンビーム照射されたグラファイト構造とその表面に堆積した Pt 微粒子の粒成長との関係を議論できた．

V, Cr, Mn などの遷移金属イオンを含む酸化物における 3d 軌道秩序とマルチフェロイック特性の研究

東北大学多元物質科学研究所　山本孟

1　はじめに

遷移金属イオンを含む化合物は、磁性や電気的特性において多様な性質を示すことから、広く研究がされている。我々の研究グループでは、放射光 X 線や中性子などの量子ビームを用いてこれらの特性の起源に関する研究を行っている。最近では特に、日本産天然鉱物や高圧合成した物質に着目している。

2　研究目的

本共同研究では、主に日本産天然鉱物逸見石の磁性と水素結合に起因した極性構造について調べた。これらの結果を踏まえて、今後の量子ビーム実験に繋げていく。

3　研究成果

今回の共同利用研究に関連して、以下の発見があった。

岡山県布賀地域に産出する天然鉱物逸見石 $Ca_2Cu(OH)_4[B_2(OH)_4]_2$ における、反極性-カイラル・極性相転移と極低温における謎の磁気秩序相の発見

逸見石 $Ca_2Cu(OH)_4[B(OH)_4]_2$ は世界でも岡山県布賀地域にのみ産出する鉱物である（図 3）[1]。孤立した $Cu(OH)_4$ 平面四角形が歪んだ二次元正方格子を作っており、量子スピン系として興味深い結晶構造を持っている[2](図 4)。今年度の研究では、逸見石が水素結合のネットワークにより、室温では反極性構造（空間群 *P*-1）を持つことを明らかにした。さらに 270 K 以下では反極性-極性相転移（空間群 *P*-1 ⇒ *P*1）が起こる。これにより逸見石が低温ではカイラルで極性構造の低次元磁性体であることが分かった。

図 1 は、単結晶放射光 X 線回折で決定した、逸見石の室温での結晶構造である。過去の研究では逸見石の水素位置は詳しく決定されていなかった。水素結合の鎖（O1-H1, O2-H2, O7-H7, O8-H8）が反極性的に並ぶことで、*a* 軸方向に単位胞が二倍になる。これを反映して a 軸方向に二倍周期の超格子反射が見られた。（図は新しく決定した指数である。*h* が奇数のものは超格子反射。）

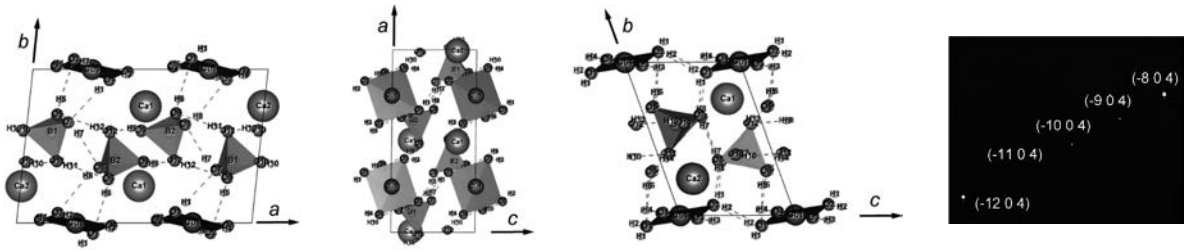


図 1　逸見石の結晶構造と超格子反射

室温から低温までの誘電率測定を行うと、270 K 付近で誘電異常が見られた。微小な焦電流も見られることから、270 K で非極性-極性相転移が起こると考えた。この温度では第二次高調波の発生も見られたことから、低温では極性構造を持つことが分かった。低温での単結晶放射光 X 線回折から結晶構造解析をしたところ、室温と類似した水素結合のネットワークが見られた。現在、極性構造の詳細について調べているところではあるが、恐らく水素結合の鎖につながる $B(OH)_4$ 四面体の回転や変形が空間反転対称性を破るのではないかと考えている。また空間群 $P1$ であることから、カイラルな構造を持つ。

以上より、逸見石は室温では反極性、低温ではカイラル・極性構造を持つことが分かった。今までの研究では逸見石が極低温で通常とは異なる振る舞いの磁気相転移が起こることも分かっており、今後磁気スピンの振る舞いと結晶構造の関係を明らかにする。

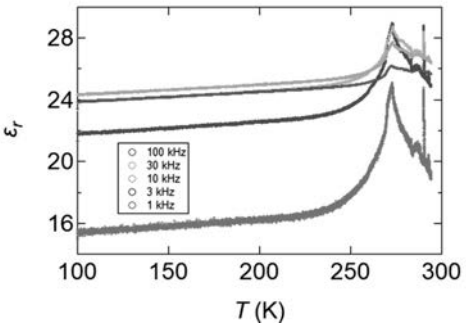


図 2 逸見石誘電率温度依存
（昇温、// b）

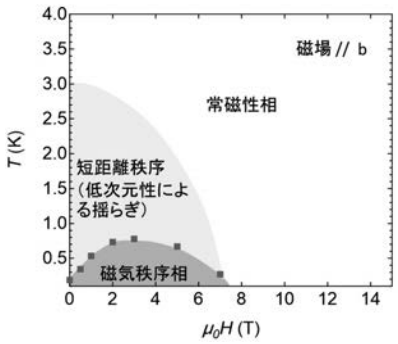


図 3 逸見石磁気相図

4 ま と め

本研究題目では 3d 軌道秩序とマルチフェロイックスとして、天然鉱物逸見石に着目した。今後は量子ビーム実験を駆使して、本共同研究の成果に関する研究を進めていきたい。

<参考文献> 1. I. Nakai et al., American Mineralogist, 71, 1234-1239 (1986).

銅酸化物高温超伝導体の超伝導状態の自己エネルギー解析

京都大学 大学院人間･環境学研究科　吉田鉄平

1　はじめに

銅酸化物高温超伝導体の発見から 30 以上年経過するが，その超伝導機構についてコンセンサスが得られていない。電子対を媒介する引力相互作用を実験的に明らかにすることが，超伝導機構の解明のために最も重要な課題である。角度分解光電子分光（ARPES）測定によって得られる電子のスペクトル関数 $A(k,\omega)$ には電子が受ける相互作用を表す自己エネルギー $\Sigma(k,\omega)$ の情報が含まれている。これまでの ARPES による研究では，自己エネルギー解析のほとんどが，超伝導ギャップが閉じているノード方向について行われてきた。しかし，電子対の生成機構に迫るには，超伝導ギャップが開いているアンチノード方向の電子状態で自己エネルギーを調べることが必要である。近年，超伝導ギャップが開いている状態の自己エネルギーの解析が行われ[1,2,3]，特徴的なモードの存在が指摘され，超伝導状態の電子構造の理解が進んでいる。さらに機械学習を用いた自己エネルギー解析[4]では，「隠れたフェルミオン」[5,6]との一致が指摘されている。引力相互作用の同定には複雑な超伝導状態のスペクトル形状について，さらに詳細な理解を進めることが必要である。

2　研究目的

本研究では超伝導転移温度が比較的高い $Bi_2Sr_2CaCu2O_{8+y}$（Bi2212）について，放射光を用いた高分解能 ARPES により，超伝導状態のスペクトル形状を精密に測定し，超伝導状態の自己エネルギーおよび超伝導ギャップ関数など，引力相互作用と深く関わる情報を得ることが目的である。これらの解析のために Bi2212 のフェルミ面上の ARPES スペクトルを T_c 上下で精密に測定する。放射光 ARPES 測定は KEK Photon Factory の BL-28A において行われた。また測定に用いた高品質な Bi2212 の単結晶試料は東工大フロンティア研の笹川研に提供していただいた。

3　研究成果

Bi2212 (T_c = 92 K)の超伝導状態(T = 20 K)のノード方向からアンチノード方向の ARPES スペクトルを解析し，正常自己エネルギー Σ_{nor} および異常自己エネルギー Σ_{ano} の抽出を行った[図 1(a)(b)]。解析ではフェルミ波数におけるエネルギー分散曲線(EDC)から全自己エネルギー Σ_{tot} をクラマース・クロニッヒ変換を使って求め，さらに，T_c 以上のスペクトル形状および下記の関係式を利用した。

$$\Sigma_{tot} = \Sigma_{nor} + \frac{\Sigma_{ano}{}^2}{\omega + \epsilon_k + \Sigma_{nor}}$$

アンチノード方向⑥ではどちらの自己エネルギーにも~30 meV に明瞭な励起構造が現れている。この構造が異常自己エネルギー Σ_{ano} を形成していることから，超伝導の起源と密接にかかわっていることが示唆される。異常自己エネルギー Σ_{ano} はアンチノード方向⑥からノード方向①に向かうにつれて $Re\Sigma_{ano}$ の $\omega = 0$ 付近の強度が減少し、*d*-波の特徴を表している。励起構造のエネルギー~30meV に明瞭な方向依

存性は確認できなかった。正常自己エネルギーにおいてもこの構造はノード方向①に近づくにつれて弱くなる。ノード付近においても~30meV の構造による寄与が有限に残っているのならば、ノード方向に観測されている低エネルギーキンク[7]と同一の起源である可能性がある。いずれの方向においても全自己エネルギーΣ_{tot}には~30 meV のエネルギースケールが現れていないため、Σ_{nor}とΣ_{ano}の構造が打ち消し合っていると考えられる。この様子は複合粒子を仮定すると良く説明され，「隠れたフェルミオン」のモデルと良く一致している[5,6]。

４　ま　と　め

本研究では，最適ドープ組成 Bi2212 の自己エネルギーについて，正常自己エネルギーと異常自己エネルギーの分離を行い，これらの方向依存性を調べた。ノード付近にも~30 meV の構造が見られ低エネルギーキンクとの関連が示唆される。この構造が全自己エネルギーには現れない点は「隠れたフェルミオン」と一致しており、組成依存性も含めてこのモデルの検証を進めることが，今後，超伝導の起源の解明に重要である。

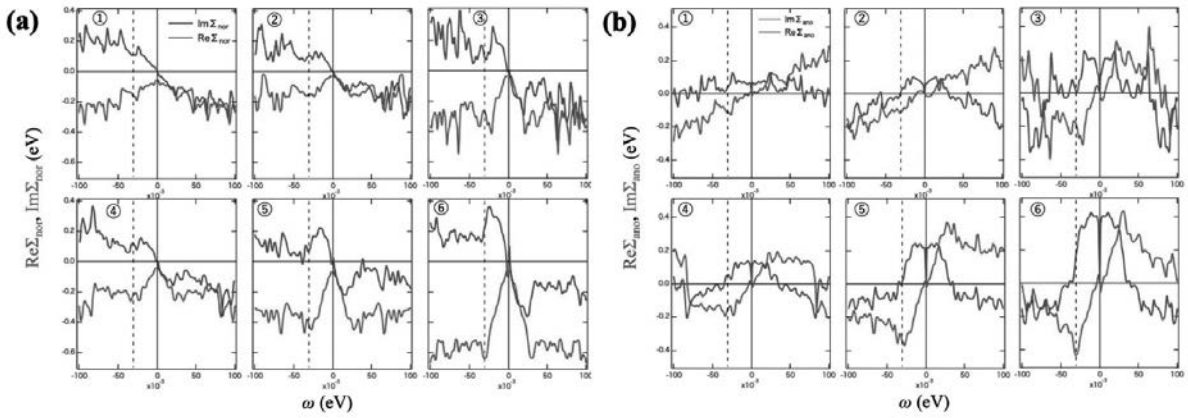


図１　最適ドープ Bi2212 の自己エネルギーの方向依存性．　(a) 正常自己エネルギー Σ_{nor}，(b) 異常自己エネルギー Σ_{ano}.

文献

[1] M. R. Norman *et al*. Phys. Rev. B **60**, 7585 (1999).

[2] J. M. Bok *et al*., Sci. Adv. **2**, e1501329 (2016).

[3] H. Li *et al*., Nat. Commun. **9**, 26 (2018).

[4] Y. Yamaji, T. Yoshida, A. Fujimori, and M. Imada, arXiv:1903.08060.

[5] S. Sakai, M. Civelli, and M. Imada, Phys. Rev. Lett. **116**, 057003 (2016).

[6] S. Sakai, M. Civelli, and M. Imada, Phys. Rev. B **94**, 115130 (2016).

[7] T. Kondo *et al*., Phys. Rev. Lett. **110**, 217006 (2013).

直流電場にアシストされたジルコニアナノ粒子の焼結

岐阜大学　吉田道之

1　はじめに

粉末成型体に電圧を印加することで緻密化を促進させる手法（Field assisted sintering technology：FAST）が国内外で盛んに研究が進められている.FAST には様々な手法があるが，この中で近年，特に注目されているのがフラッシュ焼結と呼ばれるもので，成形体に高電圧を印加しながら加熱すると，ある温度で急激に緻密化が開始し，わずか数秒のうちに焼結緻密化が完了してしまうという特異な現象である．フラッシュ焼結には，単純な装置構成による焼結プロセスの低温化・短時間化・省エネルギー化という大きな利点があり，酸化物セラミックスを中心に多くの材料で焼結挙動の調査が進められている．

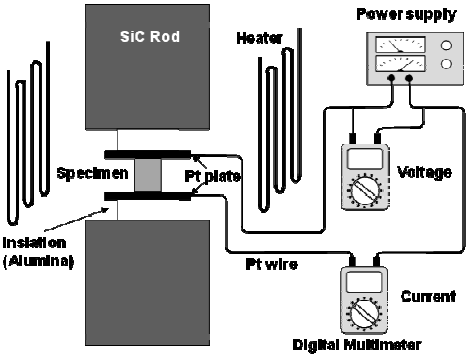


Fig. 1 Schematic illustration of the experimental set up for flash sintering.

2　研究目的

昨年度の検討において，直流電場を印加して焼結を行った際のサンプルの電気特性を４端子法により精密に測定し，フラッシュ焼結のメカニズムの枠組みをジュール加熱の熱暴走によって説明できることを明らかにした．サンプル温度が上昇することで電気抵抗が雪崩式に低下して起こる熱暴走では，電源で設定する電流密度が高いと電流の局在化を引き起こし，焼結体の組織は不均一となる．本研究では，原料粒子サイズとフラッシュ焼結の緻密化に要する電流密度の関係について検討した．

3　研究成果

Fig.1 に示すフラッシュ焼結炉を用い，正方晶ジルコニアナノ粒子が密に充填したサンプル（原料粒子サイズ 15 nm）を，リミット電流を 30 mA/mm^2 として直流電場を印加しながら焼結を行った．その結果，850 ℃で急激な収縮が観察され 86.8%まで密度が増大した．また，焼結体の粒子サイズは 40.9 nm であった[1)]．フラッシュ焼結のモデル材料として広く用いられている粒子サイズが 50nm の原料において同一の密度を得るには 60 mA/mm^2 の電流密度を必要とする．原料粒子サイズの微細化が，フラッシュ焼結における緻密化に要する電流密度の低減に大きく寄与することを明らかにした．

4　まとめ

原料粒子の微細化が，フラッシュ焼結において緻密化に要する電流密度の低減に寄与し，均一な組織を得るために鍵となる要素であることが示唆された．

1) M.Yoshida, M. Hada, Y. Shinoda, O. Sakurada and F. Wakai: Preliminary investigation of low current flash sintering in zirconia nanoparticle compact, The Malaysian Journal of Analytical Sciences 23 [4] 15-22 (2019)

酸化チタン表面上のサレン金属錯体および錯体ナノワイヤーの XPS 測定

東京理科大学　秋津貴城

1　はじめに

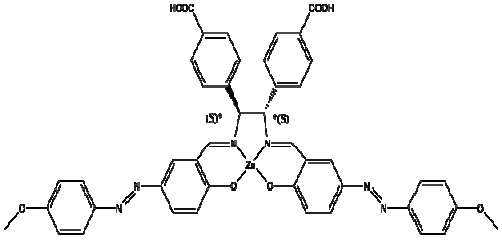
近年、色素増感太陽電池(DSSC)は従来の太陽電池よりも安価かつ容易に合成でき、環境問題を考慮した光エネルギー変換材料として期待されている。そこで昨年度から着手した、酸化チタン上にサレン金属錯体ナノワイヤーを合成して、実際にこの色素を DSSC に応用したところ、あまりデバイスとしての性能は良いものではなかった。そこで他のサレン誘導体などの金属錯体ならびに種々の基板表面をさらに探索したところ、銀ナノ粒子をセルに組み込むことで、局在表面プラズモン共鳴と呼ばれる現象によりセルの変換効率が上昇することに着目することにした。そこで、本共同利用研究では、DSSC の応用に向け、錯体と TiO_2 の複合化に起因する光機能付与を目指して合成したアゾベンゼン及びカルボキシル基を含むジフェニルサレン型キラルシッフ塩基金属錯体と酸化チタン、そして銀ナノ粒子の複合化を行い、その吸着構造を解明することを目指す。

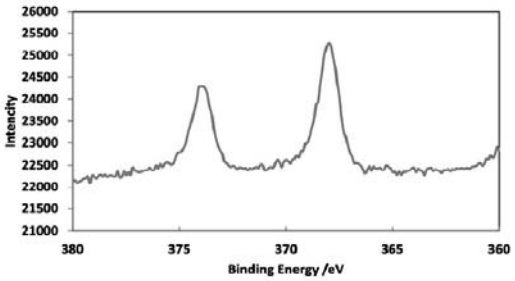
2　研究目的

上述の状況を踏まえて、さらに色素と基盤の探索を行うこととした。アゾベンゼン及びカルボキシル基を含むジフェニルサレン型キラルシッフ塩基金属錯体を合成し、酸化チタンあるいは銀ナノ粒子方面に吸着させる。XPS を用いて、吸着の確認やその電子状態を解明することを目指す。

3　研究成果

試料は、FTO ガラス基板にスクリーンプリンター法により酸化チタンを焼成し、錯体(左図)を吸着させた。特定の束縛エネルギーのピークシフトによって化学吸着における電子状態の変化を議論する。酸化チタンの Ti 2p 軌道は錯体が吸着すると高エネルギー側にシフトした（右図）。吸着基の -COOH は電子求引基であり、Ti 2p 軌道が安定化することが明らかになった。これにより、表面吸着における化学結合の形成が示唆された。





4　ま　と　め

XPS 測定により、アゾベンゼン及びカルボキシル基を含むジフェニルサレン型キラルシッフ塩基金属錯体の酸化チタン表面吸着における化学結合の形成が示唆された。

アルカン選択酸化反応に活性な斜方晶 Mo_3VOx 複合酸化物触媒の酸素種解析

神奈川大学　上田 渉

1　はじめに

斜方晶 Mo_3VOx 複合酸化物触媒（MoVO）はエタンからエチレンへの選択酸化反応に対して極めて高い触媒活性を示す。これまでに申請者は、MoVO 構造の 7 員環ミクロ細孔近傍の局所構造が、エタン選択酸化反応に対して基質の取り込み、分子酸素活性化に関与し、250℃程度の低温域においても高い触媒活性を発現することを明らかにしている。低温でエタンを活性化できるような酸素種の状態を明らかにできれば、今後の酸化触媒設計に対し基礎的な学理を提供でき、高活性な触媒の創出に貢献できると考えられる。

2　研究目的

本研究では、MoVO の活性酸素種の解明を目的とする。すでに計算化学から、本触媒構造中の 7 員環近傍で格子酸素欠損が生じ、ここに酸素分子が取り込まれ、周りの金属イオンからの電子移動によりペルオキソ種が形成すると提案されている。この結果を踏まえ、格子酸素欠損の生成挙動やその周辺の構造解析、そして低温における分子酸素吸着測定による活性酸素種形成を追跡することを目的として研究を実施した。また、斜方晶 Mo_3VOx 複合酸化物触媒と関連する細孔性結晶である ε -POM 触媒の持つ酸素分子活性化能と選択酸化触媒能も併せて検討した。

3　研究成果

MoVO はエタン酸化反応において極めて高い触媒活性を示すことが分かっている。この触媒のエタン酸化反応における特異的な触媒活性を明確にするため、メタン、エタンおよびプロパンの酸化反応を行い、これら基質の酸化速度を評価した。図 1 には各基質内の最低 C-H 開裂エネルギーに対して、各基質の酸化速度の対数をプロットした。本実験には MoVO の空気焼成体、適切な酸化還元処理を行うことで 7 員環近傍に格子酸素欠損を形成した MoVO（MoVO-def）および V_2O_5 を用いた。V_2O_5 では C-H 開裂エネルギーが増大するにつれて酸化速度が増大した。この結果は C-H 引き抜きが反応律速となっていることを考えるとよく理解できる。一方 MoVO の場合、エタンにおいて酸化速度の極大値が観測された。MoVO においても反応の律速段階は C-H 引き抜きであろうが、酸化活性の挙動は V_2O_5 のそれと大きく異なった。メタン、エタンは MoVO の 7 員環サ

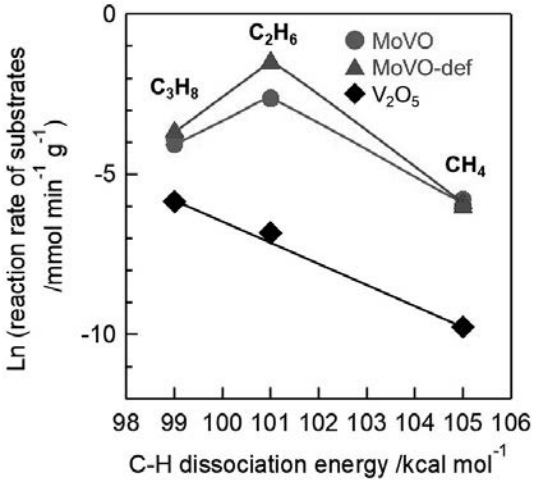


図 1. メタン、エタンおよびプロパンの C-H 開裂エネルギーに対する各基質酸化速度。

イズに侵入できるサイズであるが、プロパンは7員環サイズより大きいことが分かっている。メタンおよびエタンは7員環で反応が進行するため高い酸化速度が発現するが、プロパンは7員環内で反応できないため、酸化速度が著しく低下したと考察した。MoVO と MoVO-def を比較すると、エタン反応のみ酸化速度が大きく異なった。7員環近傍に生ずる酸素欠損サイト数に由来する活性差と考えられる。MoVO 内の酸素欠損サイトを直接観察する目的で ABF-STEM 測定を行った。図 2 は MoVO および MoVO-def の ABF-STEM 像を示す。像内の強いコントラストは金属原子に由来し、金属原子間に観測される弱いコントラストは酸素原子に由来する。MoVO および MoVO-def において、酸素に由来するコントラストはほぼ同様であった。MoVO-def では7員環近傍の特定の酸素原子が脱離しているのではなく、7員環近傍の酸素原子の占有率がランダムに減少していると考えられる。今後、7員環近傍の酸素原子の占有率について、詳細な検討を行う予定である。

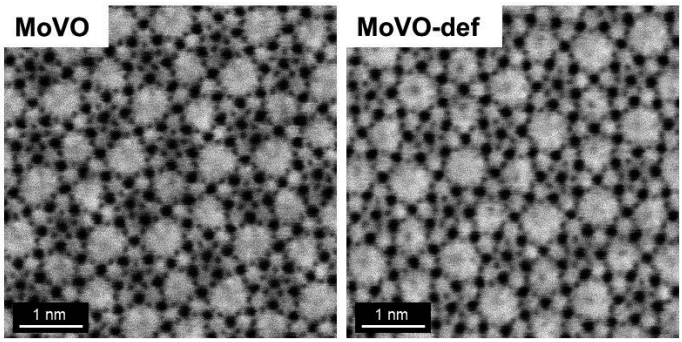


図 2. MoVO および MoVO-def の ABF-STEM 像。

ε-POM 触媒はε-POM ユニットが適切なリンカー元素と架橋し形成した Y 型ゼオライト様のミクロ細孔性材料である。最近、我々は Mo がε-POM ユニット、Fe がリンカーで構成されるε-MoFeO が室温程度で特異な酸素吸着挙動を示すことを見出した。酸素の活性化は構造中の Fe サイトで起こり、これにより構造中の Mo および Fe 双方が酸化されることが分かった。酸化還元前後におけるε-MoFeO について構造解析を行うと、ε-POM ユニット中の Mo-Mo 結合間の距離が酸化還元によりダイナミックに変化することが分かった（図 3）。酸化還元による触媒の局所構造変化を解明できた意義は大きい。この触媒を用いて乳酸エチル（EL）酸化反応を行ったところ、既存の触媒に比べて高い触媒活性を示した。O_2 で酸化したε-MoFeO に EL を導入すると、ε-POM ユニットが還元したことから、Fe 上で活性化された酸素種がε-POM 上に移動し、酸化活性が発現したと考えられる。分子酸素活性化サイトと酸化触媒活性サイトが構造で隔てられ、それぞれが独立して機能している可能性がある。今後はそれぞれ独立した作用を有する元素をε-POM 触媒構造中に適切に配置し、それぞれの機能を協奏させることで触媒作用を成立させる。これにより、原子レベルで酸化触媒設計が可能である一例を築く。

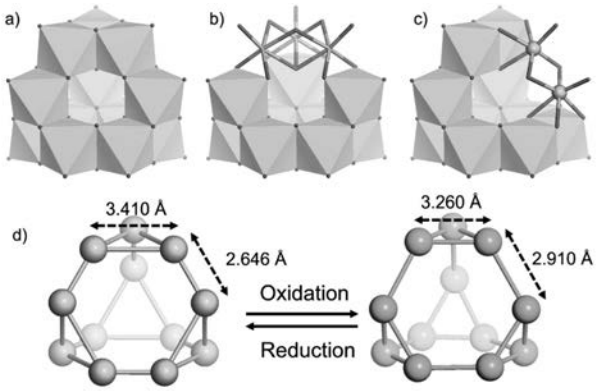


図 3.（a）ε-POM ユニットの構造図。(b), (c) ε-POM ユニット内 Mo の Mo_3O_{13} 種（b）および Mo_2O_{10} 種（c）を ball-and-stick で表示。(d) 酸化還元によるε-POM ユニット内の構造変化。

4 ま と め

当研究室で開発した斜方晶 Mo_3VOx 複合酸化物触媒と関連する細孔性結晶であるε-POM 触媒が特異な酸化触媒能および酸化活性能を示すことを見出し、これらの酸化還元における構造解析を行った。今後は活性化された酸素の状態解析を行う。

多孔性イオン結晶の多形の制御と細孔構造―触媒活性の相関

東京大学 大学院総合文化研究科 内田さやか

1　はじめに

結晶性固体のなかには、結晶多形と呼ばれる、組成式が同じだが構造が異なる結晶が存在することがよく知られている。例えば、チタニアには 3 つの結晶多形が存在し、これらは合成溶液の pH や濃度を変えることにより作り分けられ、結晶多形により光学活性が異なることがよく知られている。一方、当研究グループでは、ポリオキソメタレートアニオン（POM）をはじめとしたナノサイズの分子性イオンを構成ブロックとして、結晶性多孔体（多孔性イオン結晶）の合成を行っており、ゼオライトや MOFs とは異なる機能性を見出してきた。多孔性イオン結晶についても、等方的かつ長距離まで働くクーロン力に基づく構造柔軟性により、結晶多形が存在し、結晶多形を作り分けることで、目的とする機能により適した構造の選択が可能になると考えられる。本研究では、多孔性イオン結晶の多形の作り分けを行い、結晶構造と機能（触媒活性）の相関を検討した。

2　研究目的

当研究グループでは、メソポーラスイオン結晶（孔径 3 nm、組成式 $Cr[Cr_3O(OOCCH_2CN)_6(H_2O)_3]_3[PW_{12}O_{40}]_2 \cdot 69H_2O$）の合成と結晶構造を報告している。この結晶は、$Cr^{3+}$と結晶水に起因した弱い酸点を有し、糖などのバイオマス由来の分子の転換反応を、高選択的に触媒できることがわかっている。メソポーラスイオン結晶は、構成イオンを水中で混合すると即座に得られ、速度論的な生成物であると考えられる。一方、クーロン力は異符号のイオンが近接するほど大きいことから、熱力学的に安定なより空隙率の小さい生成物（熱力学的安定相）も存在すると考えられる。室温～加熱下の溶解再析出を繰り返すことにより、空隙率の異なる様々な結晶多形を合成し、これらを触媒として、単糖からヒドロキシメチルフルフラール（HMF）への変換反応を行った。本反応には様々な生成物が存在するだけでなく、細孔内に留まるものと細孔外へと排出されるものが存在すると考えられることから、貴研究所にて、質量分析計が附属したガスクロマトグラフや昇温脱離ガス分析装置を借用し、生成物の定性・定量と反応機構に関する検討を行うことを目的とした。

3　研究成果

反応後の触媒（未洗浄・洗浄済）の昇温脱離ガス分析を行ったところ、溶媒は細孔内にとりこまれず、反応基質のみが細孔内にとりこまれることが明らかとなった。この研究とは別に、当研究グループにて合成したカプセル状 POM のＸ線光電子分光を測定していただき、各金属種の価数を明らかにした。

4　まとめ

得られた研究成果を含む論文が学術誌に掲載され、表紙に採択された。

Structure-Function Relationships in Fructose Dehydration to 5-Hydroxymethylfurfural under Mild Conditions by Porous Ionic Crystals Constructed with Analogous Building Blocks,

T. Yamada, K. Kamata, E. Hayashi, M. Hara, S. Uchida*, *ChemCatChem*, 11, 3745-3749 (2019).

また、別件の XPS 測定を含む研究成果について、現在論文執筆中である。

高温発光特性に優れるコロイダル量子ドットの材料開発

東北大学　小俣孝久

1　はじめに

溶液法で合成されるコロイダル量子ドットは発光帯域が狭く単色性の高い光源としての応用が期待されている。既に一次光源である LED の青色光の緑色、赤色へのダウンコンバージョン用途で、液晶ディスプレイへの搭載も始まっている。今後、μ-LED 用の蛍光体、電流注入で作動する量子ドット LED の発光体、大型ディスプレイ用のレーザディスプレイ用の蛍光体など広い範囲での応用が期待されている。しかしながら、量子ドットの発光強度（発光量子効率）は室温以上で急激に低下し、前記の用途では十分な発光強度を保てないため改善が望まれている。量子ドットの表面を厚さ 10nm 以上の type-I 量子井戸を形成する半導体材料（例えば CdSe 量子ドットの場合は ZnS など）で被覆することで光イオン化を防ぎ高温での発光特性を担保する方法が知られているが、直径 2-3nm の量子ドットにそのような厚い被覆を施すことは技術的にも難しく、コスト的にも見合わない。この課題を根本から解決する技術の開発が望まれている。

2　研究目的

本研究では、100℃以上でも実用上十分な発光強度を維持できる新たな量子ドット材料を開発することを最終的な目的とする。本研究はその第一段階として、量子ドットを高温に曝すと生じる不可逆的な発光強度の劣化の原因を究明する。

3　研究成果

Fig.1 にポリシルセスキオキサン(PSQ)に分散した CdSe/ZnS コア/シェル量子ドットを室温から 271 °C まで加熱したときの蛍光発光スペクトルを、Fig2(a)および(b)に PSQ に分散した CdSe/ZnS, CdS/ZnS, InP/ZnS の各量子ドットの、加熱・冷却過程の各温度における発光強度および発光波長をそれぞれ示す。CdSe/ZnS 量子ドットでは、温度の上昇に伴い発光強度は徐々に低下し、271 °C では

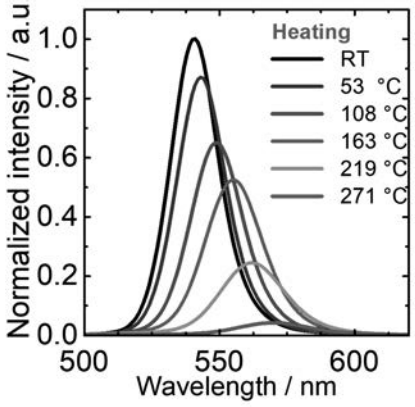


Fig. 1 Photoluminescence spectra of CdSe/ZnS QDs during the heating up to 271 ^{o}C.

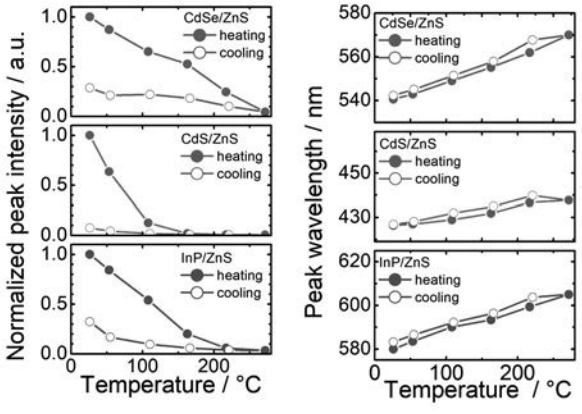


Fig. 2 (a) Normalized PL intensity and (b) peak wavelength of CdSe/ZnS, CdS/ZnS and InP/ZnS during the heating (closed circle) cooling (opened circle).

室温の約 5%まで低下した。冷却すると発光強度は増加するが、冷却後の室温での発光強度は加熱前の 30%程度に低下していた。CdS/ZnS、InP/ZnS の場合も発光強度の低下の程度や完全に消光する温度は異なったが、いずれも加熱による恒久的な発光強度の低下が生じ、冷却後の室温での発光強度は加熱前に比べて著しく低下した。一方、いずれの量子ドットでも発光波長は温度に対して可逆的に変化した。このことは、いずれの量子ドットでも発光を担うコア部分の組成や大きさは加熱によって変わっていないことを示している。

CdSe/ZnS 量子ドットにおいて発光強度の劣化が生じる温度域を特定するため、昇降温を繰り返しながら 270 °C まで昇温した（Fig.3）。室温から 100 °C の温度範囲では、降温時に昇温時より発光強度が低下しており、恒久的な発光強度の低下が生じている。また、150～270 °C の温度範囲でも同様に恒久的な発光強度の低下が観測された。これに対して 100～150 °C では、昇温時と降温時の発光強度は完全に一致しており、この温度域では恒久的な発光強度の低下は生じていない。即ち、量子ドットを高温に曝すことで生じる恒久的な発光強度の低下は、単一の機構によるものではなく、室温～100 °C と 150 °C 以上の温度域でそれぞれ生じる少なくとも 2 つの原因により生じていることが明らかとなった。

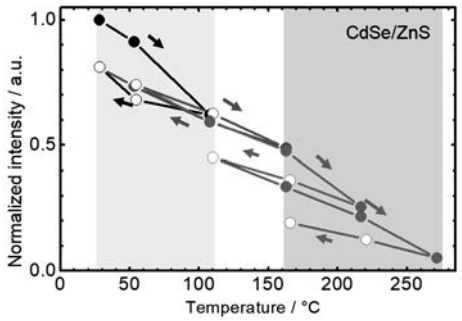


Fig. 3 Normalized PL intensity of CdSe/ZnS during repeating heating (closed circle) cooling (opened circle)

Fig.4 には CdSe/ZnS 量子ドットを 270 °C まで加熱する前後の蛍光寿命を示す。加熱後、即ち、発光強度の低下後では明らかに蛍光寿命が短くなっている。量子ドットでは非輻射再結合中心として作用する表面準位の不活性化が不十分であると、蛍光寿命が短くなることが知られている。この知見に基づくと、発光強度の低下は、高温に曝されることで生じる量子ドット表面に吸着するオレイルアミンなどの界面活性剤（キャッピング剤）の脱離、量子ドット表面の酸化、熱膨張率の差に起因する CdSe 表面を覆う ZnS との界面での割れ、剥離が原因と推察される。

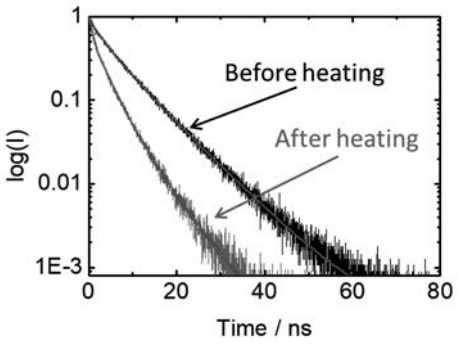


Fig. 4 Time-resolved PL emission decay trace of CdSe/ZnS QDs before and after heating up to 271 °C.

4 ま と め

CdSe/ZnS，CdS/ZnS，InP/ZnS のコア/シェル量子ドットの高温での発光強度の低下について、以下を明らかとした。

- いずれの量子ドットでも高温に曝すことで恒久的な発光強度が生じる。
- 恒久的な発光強度低下は室温～100 °C、150 °C 以上の 2 つの温度範囲で生じることから、発光強度の低下には少なくとも 2 つの機構が作用している。
- 蛍光寿命から、高温に曝されることで非輻射発光中心として働く量子ドットの表面準位が活性化したと推察され、発光強度の低下は、低温ではキャッピング剤の脱離が、高温では量子ドット表面の酸化、もしくは、コア/シェル界面での剥離もしくは転位の導入が原因と考えられる。

近藤格子系における複合電子状態に関する研究

慶應義塾大学理工学部　神原陽一

1　はじめに

近藤格子系化合物は、4f 電子による局在磁気モーメントを示す希土類イオンにより、磁気格子が形成された遍歴電子系化合物である。この磁気格子は、低温において磁気秩序を示さず常磁性状態を保つとともに、電子熱容量の異常な増大を示すいわゆる Kondo 状態となることが知られている。このような磁性相は、熱力学的には一見、異常と思えるが、Ruderman–Kittel–Kasuya–Yosida (RKKY) 相互作用と Kondo 効果の 2 つの伝導電子を介した 4f 電子による局在磁気モーメントの量子的な相互作用が競合し、Gibbs 自由エネルギーを与え、安定な相を決定すると解釈すると良く説明される。

2　研究目的

近藤格子系は、化学組成や外部圧力の制御により、近藤状態から磁気秩序相へ量子相転移を示すことが知られている。本研究課題では、金属間化合物における量子相転移を化学組成の制御することで実現し、Kondo 状態と磁気秩序相を人為的に制御する技術開発の一助とすることを目的とする。ここでは、母相となりうる、層状希土類磁性体、$EuSn_2As_2$ の多結晶合成を行った。[1,2]

3　研究成果

過去に報告された方法、すなわち多結晶を石英ガラス管中に封入したカーボンるつぼ上に原材料（Eu, Sn, As）を設置し、自己フラックス化を経由する固相反応により、多結晶 $EuSn_2As_2$ を合成した。この多結晶 $EuSn_2As_2$ は数 mm 径の *c* 軸に配向した配向結晶(これを単結晶と呼ぶ場合がある。)を含む。X 線回折による定性分析により、得られた多結晶 $EuSn_2As_2$ は、1 vol.%程度の Sn を異相として含むことがわかった。$EuSn_2As_2$ は、Eu^{2+}イオンと$[Sn_2As_2]^{2-}$イオンが積層した結晶構造を示し、六方晶に属する。$EuSn_2As_2$ の空間群は、$R\bar{3}m$ である。$EuSn_2As_2$ の単位格子は *c* 軸が *a* 軸に対して約 7 倍の大きさである。この *c* 軸方向に長い結晶構造は、Eu^{2+}イオンと$[Sn_2As_2]^{2-}$イオンで形成された$Eu^{2+}[Sn_2As_2]^{2-}$分子同士が、van Der Waals 力により弱く結合した状態で形成される。このように結晶中にイオン結合・共有結合・van Der Waals 力による結合が併存している特徴は、古くから熱電変換材料として報告されている Bi_2Te_3 と類似している。$EuSn_2As_2$ は、熱電変換材料としての可能性が期待される。

4　ま と め

新たな近藤格子系として期待される多結晶 $EuSn_2As_2$ を合成し、結晶構造に起因する機能性に関する議論を行った。

1. R. Sakagami, et al, Mater. Sci. Tech. Jpn. **55**, 72-76 (2018). in Japanese
2. M. Q. Arguilla, et al, Inorg. Chem. Front. **4**, 378-386 (2017).

5 価のビスマスを含む新しい酸化物の合成と結晶構造および電子構造解析

山梨大学大学院医学工学総合研究部
附属クリスタル科学研究センター　熊田伸弘

1　はじめに

これまでに水熱反応によって多くの新しいビスマス酸化物を合成してきた。その中には通常の固相反応では合成が困難である $AgBiO_3$、$LiBiO_3$ および Bi_2O_4 のような 5 価のビスマスを含む化合物がある。また、ダブルペロブスカイト型構造を持つ超伝導ビスマス酸化物も水熱反応よって合成することができ、5 価のビスマスを含む一部の酸化物では可視光応答の光触媒活性を有する化合物も存在していた。本研究では新たに 5 価のビスマスを含む酸化物の探索を行う。

2　研究目的

アルカリ土類金属を含むビスマス酸化物において 5 価のビスマスを含む化合物にはペロブスカイト型構造を持つ $BaBiO_3$ があり、この化合物の金属イオンを一部置換することで超伝導性を示す $Ba(Bi,Pb)O_3$[1] および $(Ba,K)BiO_3$[2] が有名である。また、申請者らのグループは水熱反応を用いることでダブルペロブスカイト型構造を持つ新しいビスマス酸化物超伝導体である $(K_{1.00})(Ba_{1.00})_3(Bi_{0.89}Na_{0.11})_4O_{12}$[3]、$(Ba_{0.82}K_{0.18})(Bi_{0.53}Pb_{0.47})O_3$[4]、$(Ba_{0.62}K_{0.38})(Bi_{0.92}Mg_{0.08})O_3$[5] および $(Ba_{0.54}K_{0.46})_4Bi_4O_{12}$[6] を見出している。この他にトリルチル型構造の $MgBi_2O_6$[7] および $PbSb_2O_6$ 型構造の $BaBi_2O_6$[8] も水熱反応で合成できることを報告した。この一連の水熱反応を用いたアルカリ土類金属を含む 5 価のビスマス酸化物の探索の過程でパイロクロア型 $Ca_2Bi_2O_7$ および $Sr_2Bi_2O_7$ を合成することができたので、その結晶構造および電子構造を明らかにすることが本研究の目的である。

3　研究成果

パイロクロア型 $Ca_2Bi_2O_7$ および $Sr_2Bi_2O_7$ は出発物質として $NaBiO_3{\cdot}nH_2O$、$Ca(OH)_2$ あるいは $Sr(OH)_2{\cdot}8H_2O$ を 1:1 のモル比で秤量し、蒸留水 50mL とともに内容積 70mL のテフロンでライニングしたオートクレーブに入れ、80℃で 48 時間水熱処理することによって合成できた。SPring-8 の放射光粉末 X 線回折データを用いて結晶構造の精密化を行ったところ、空間群は Fd-3m(#227)、格子定数は a = 10.75021 (5) Å ($Ca_2Bi_2O_7$) および a = 10.94132 (6) Å ($Sr_2Bi_2O_7$) で、R 因子は R_{wp} = 5.53%、R_p = 4.28% ($Ca_2Bi_2O_7$) および R_{wp} = 6.40%、R_p = 4.84% ($Sr_2Bi_2O_7$) であった。**図 1** にパイロクロア型 $Ca_2Bi_2O_7$ の結晶構造を示す。**図 2** にパイロクロア型 $Ca_2Bi_2O_7$ および $Sr_2Bi_2O_7$ の電子密度を示す。電子密度の計算結果では両化合物とも金属的挙動を示すと考えられた。しかし、

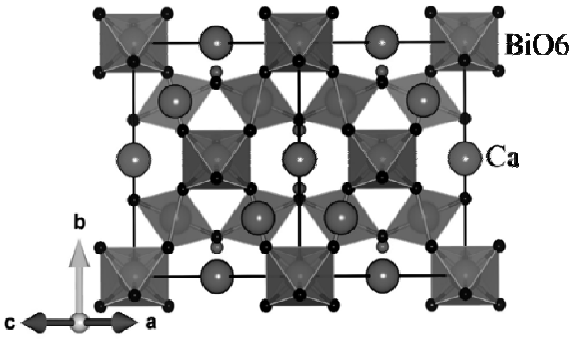


Figure 1. Crystal structure of $Ca_2Bi_2O_7$

室温で 6GPa の高圧で押し固めた試料の室温での電気抵抗率は 0.1Ω·m（$Ca_2Bi_2O_7$）および 0.03 Ω·m($Sr_2Bi_2O_7$）で、その温度依存性は半導体的であった。また、2 から 400K までの磁化率測定では、低温での不純物由来と考えられる立ち上がりが認められたが、温度に依存しない反磁性であった。パイロクロア型構造のトンネル中に存在する酸素である O2 の 2p 軌道とアルカリ土類金属イオンとの無視できるような交わりと伝導帯との弱い重なりが電子密度計算では認められ、結果としては半導体な電子構造であると考えられた。

4 まとめ

水熱反応によってパイロクロア型 $Ca_2Bi_2O_7$ および $Sr_2Bi_2O_7$ を合成することができ、その結晶構造を放射光粉末 X 線回折データを用いて精密化を行った。電子密度計算の結果、パイロクロア型構造のトンネル中に存在する酸素である O2 の 2p 軌道とアルカリ土類金属イオンとの無視できるような交わりと伝導帯との弱い重なりが電子密度計算では認められ、結果としては半導体な電子構造であると考えられた。

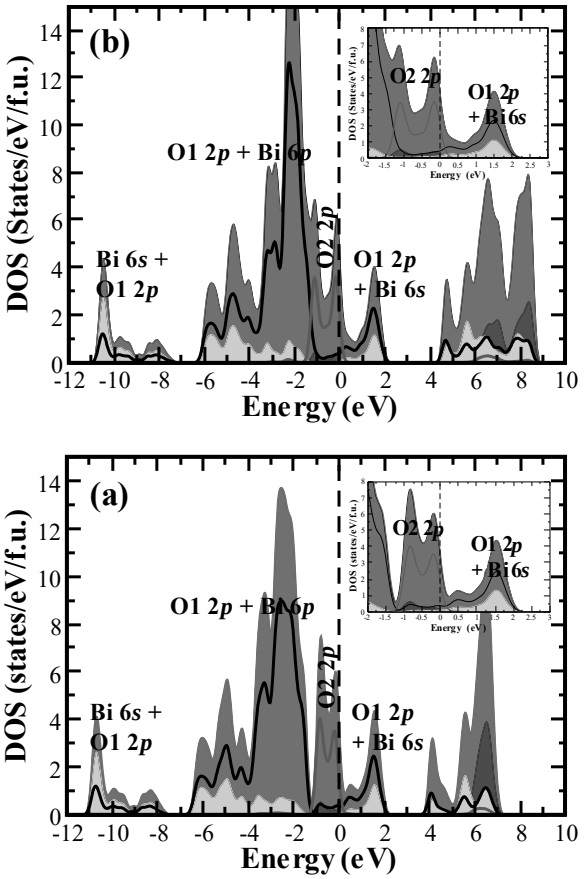


Figure 2. Calculated DOS for $Ca_2Bi_2O_7$ (a) and $Sr_2Bi_2O_7$ (b).

5 参考文献

1) A. W. Sleight, et al., *Solid State Commun.,* **17,** 27–28 (1975).
2) R. J. Cava, et al., *Nature*, **332,** 814–816 (1988)
3) M. H. K. Rubel, et al., *Chem. Mater.*, **28,** 459-465 (2016).
4) M. H. K. Rubel, et al., *J. Alloys Compd.* **634,** 208–214 (2015).
5) M. H. K. Rubel, et al., *Inorg. Chem.*, **56,** 3174–3181 (2017).
6) Md Saiduzzaman, et al., *Inorg. Chem.*, **58,** 11997–12001 (2019).
7) N. Kumada, *Mater. Res. Bull.,* **38,** 1003-1008 (1997).
8) Md Saiduzzaman, et al., *Chem. Select*, 2017, 4843–4846 (2017).

有田焼ボタン再生のための実験的分析

株式会社 SLOW　甲賀ゆうこ

１　はじめに

本研究では、50 年以上前に作製されていた「幻の磁器ボタン」の再現に注力する。有田焼の原料である天草陶石と泉山陶石は、日本で唯一添加剤なく磁器を焼成できる。それ故、有田では物資不足の戦時中に、陶磁器のボタンが製造された。その後、有田焼特有の白色度、高度な成形技術と伝統的な絵付け技術を応用し、工芸として普及したのが「有田焼ボタン」と言われている。しかし 21 世紀に入り、職人の引退に伴い有田焼ボタンの作製に必要な技術は失われ、現在では再現が難しい。本開発では、失われた陶磁器の 3 次元成形技術と絵付け技術を学術的観点から精査し、再現することで、次世代へ新技術を交えた伝統工芸として発展させることを目指している。

２　研究目的

有田焼ボタンを再生するために、現在限られて保管されている実物質についてリバースエンジニアリングを行い、組成や結晶構造を実験的に解析して定量的な情報を得る。上記より得られた結果を用いて、天然鉱石に加えて化学的に組成チューニングした原料分を作製する。これを用いて適切なボタン形成方法(乾式、半湿式、湿式成形手法)について検討する。

３　研究成果

実験には戦時中に作製されたと思われる有田焼ボタンを用いた。このボタンは戦時中の資材環境を考えると近隣の石が使用されたと考えられる。この貴重なボタンについて X 線回折(XRD)および組成分析するために粉砕した。XRD の結果より、ボタンの主成分はムライトおよび SiO_2 であることがわかった。EDX の結果より、SiO_2:77.7%、Al_2O_3:14.7%、K_2O:4.1%、Na_2O:2.1%、Fe_2O_3:0.5%、CaO:0.4%が含まれていることがわかった。この結果は XRD のデータを支持している。また、鉄分が明らかに少ないことから天草陶石もしくは泉山陶石が考えられるが、有田付近の水に多く含まれる Mg や Ca の含有量が低いことから天草陶石であると推測できる。

４　ま　と　め

技術的な課題を解決することによって、失った有田焼ボタンの技術は復活する。有田焼のみならず“半湿式“の技法を用いた陶芸品は、今では肥前窯業地区では誰一人として後継者はおらず、現在復元できる窯元や工場は全てなくなっている。強いて言えば瀬戸では数件まだ工業用セラミックではなく、陶磁器で工業用部品を製造している窯元がある。現在の職人(平均年齢は 80 前後と言われている)が引退すると、その技術すら失われてしまうという危機がある。これらの大危機に関して、技術提供を行う事で、日本が誇る陶芸における伝統工芸を守っていくことが可能となる。前述したとおり、職人の平均年齢は非常に高く、時間が非常に限られてくるため、今ここで行わなければならない最重要課題である。失った技術の復興と共に、失わずにすむ技術の手助けにも成ることは間違いない。さらに 3D プリンタなどの新技術を新しく組み合わせることで旧技術では為し得なかった分解能を求めることで陶芸のみならずセラミックス産業界への応用も期待できるかもしれない。

プロジェクト HP： http://missinglink2.mystrikingly.com/

鉄筋コンクリート造構造部材の損傷評価

一般財団法人 電力中央研究所 地球工学研究所 構造工学領域　柴山淳

1　はじめに

地震で多くの被害が報告されがちな鉄筋コンクリート造建物であるが，経済性にとみ，自由な造形性を有し，高い耐久性・耐火性を有するなど，都市構造物には欠かせない利点を有している．そこで，地震に対する鉄筋コンクリート造部材の損傷について再度検討を行い，どのような損傷が問題で，どのようにすれば損傷を低減できるかについて考察を行うことが重要である。

2　研究目的

鉄筋コンクリート造部材の実験においてこれまでに使われなかった光ファイバーセンサを用いて，損傷をこれまで以上の精度で検知する技術を開発する。

3　研究成果

鉄筋コンクリート造部材の中心に位置する鋼材に分布型光ファイバーひずみセンサを設置し、繰返し荷重を受けた際のひずみの分布を計測した。試験体と光ファイバーセンサの設置位置を**図 1** に載荷の様子を**図 2** に、4 つの荷重段階における光ファイバーセンサによるひずみの計測結果を**図 3** に示す。

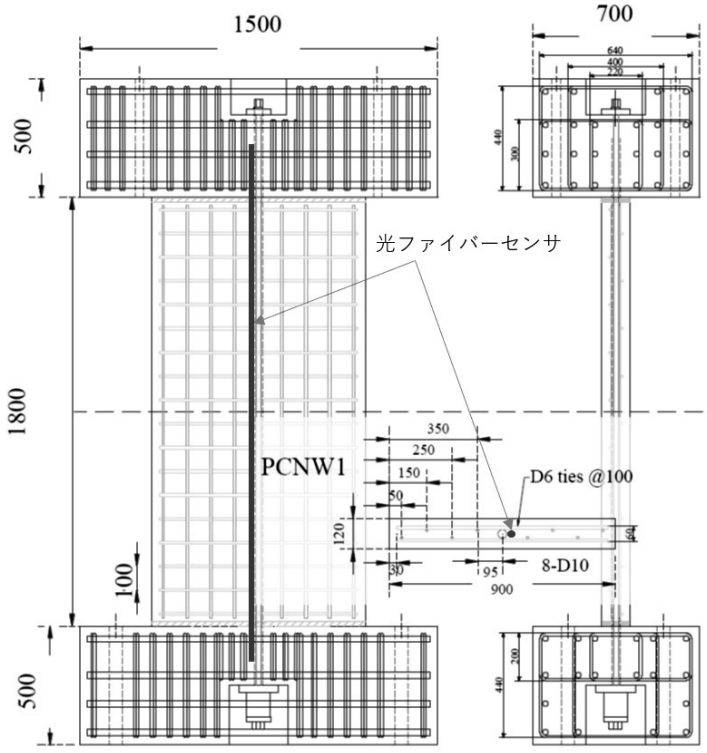


図 1 試験体配筋・光ファイバーセンサ設置位置

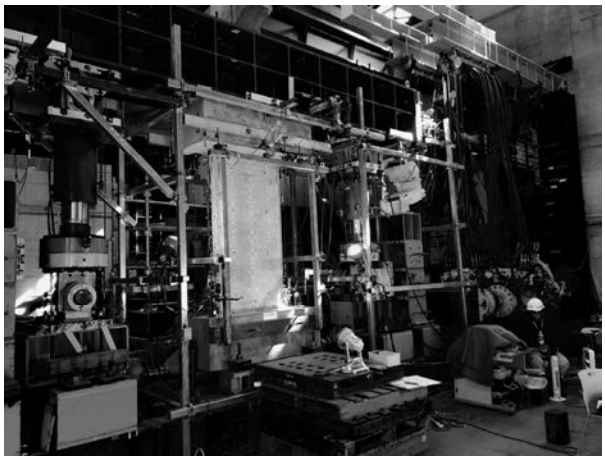


図 2 載荷の様子

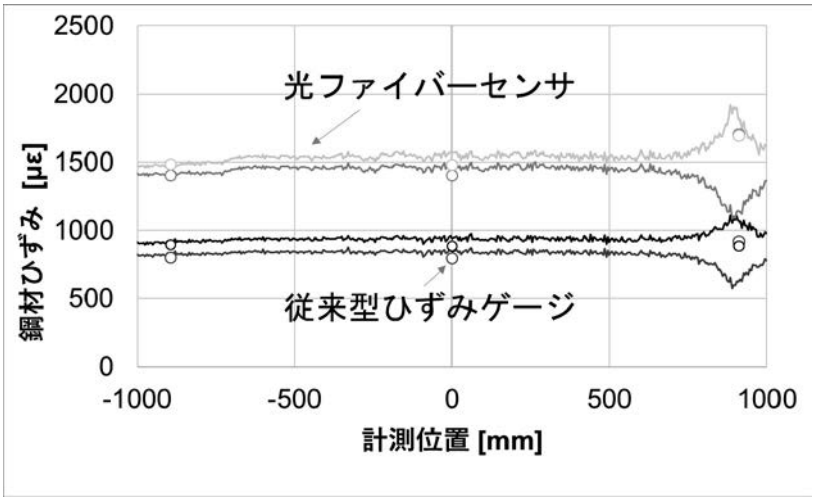


図 3 光ファイバーセンサによる鋼材ひずみの計測結果

図 3 の横軸のゼロ点は**図 1** に示す試験体の高さ方向の中心とした。ジグザグ線が光ファイバーセンサで計測した鋼材のひずみ分布であり、丸印が従来型のひずみゲージで計測した鋼材のひずみである。**図 3** に示すように、光ファイバーセンサとひずみゲージの値はおおむね対応しており、光ファイバーセンサによる計測結果は妥当である。鉄筋コンクリート造部材の鋼材のひずみをこれまでになく詳細に計測することに成功した。さらに、**図 3** からわかるように、計測位置 900㎜ 付近で局所的なひずみの変化が発生していることを光ファイバーセンサはとらえており、損傷をこれまでになく詳細に検知した。

4 ま と め

光ファイバーセンサを用いることで、これまでになく詳細に繰返し荷重を受ける鉄筋コンクリート造部材の鋼材のひずみ分布を計測することに成功し、鉄筋コンクリート構造物の損傷をこれまで以上の精度で検知する技術を開発した。このデータは、損傷を精度よく評価できるようになること，簡単なモデルで精度よく予測できるようになること，残存性能を評価できるようにつながる。本研究の成果により，建物に代表される都市の社会基盤をより安全かつ強靭にしていくことができる．

鋼構造柱梁接合部の耐震性能を評価するための実験載荷プロトコルの提案

東京都市大学　焦 瑜

1　はじめに

地震力を受ける梁降伏型鋼構造骨組では、柱梁接合部の塑性変形によってエネルギーを吸収する為、接合部の塑性変形能力を正確に把握することが骨組の耐震性能を正確に評価することに寄与する。これまで梁端接合部の破断防止や、破断によって決まる塑性変形能力に関する多くの研究が行われてきた。これらの研究のほとんどは、建築研究所と日本鉄鋼連盟により推奨された漸増繰り返し載荷履歴のもので行われてきた。しかし、近年起きた異なる特徴を持つ地震の教訓から、これまでの載荷履歴による検討だけでは不十分であることが認識された。地震時接合部が経験する可能性がある載荷履歴を受ける場合では、既往の研究で提案された評価方法の精度が急激に落ちる可能性も考えられる。骨組の耐震性能を評価するに当たって、実際起こり得る地震で梁端接合部が経験するランダムな載荷プロトコルを提案する必要がある。

2　研究目的

前年度では、歪振幅に着目し、鋼材や形状などのパラメータが異なる柱梁接合部の塑性変形能力を評価し、鋼構造柱梁接合部破断箇所の歪振幅$\Delta\varepsilon$に着目する事で破断までの繰り返し回数との間にManson-Coffin 型の相関関係が存在することを明らかにした[1)]。しかし、前年度では、歪硬化によって歪振幅が大きくなる第一サイクルの影響を無視し、改良型スカラップと従来型スカラップの違いも考慮しなかった。その結果、累積損傷値（D 値）のばらつきが大きかった。そこで本報では、以上の 2 点を考慮し、データベース内の試験体における D 値の平均が 1 になる、かつばらつきが少なくなるようにManson-Coffin 型評価式を求める。そこで本年度では、以上の2点を考慮し、提案したManson-Coffin型評価式の修正を行う。また、解析によって、実際起こり得る地震で梁端接合部が経験するランダムな載荷プロトコルを提案し、提案したランダムな載荷履歴を用いて鋼構造柱梁接合部の繰り返し載荷実験を行うことで修正したManson-Coffin 型評価式の有効性を確認する。

3　研究成果

3.1　スカラップを有する鋼構造柱梁接合部の塑性変形能力評価

評価式修正にあたり、前年度と同様な梁の面内解析を行う。本研究の試験体データベース前年度と同様であり、対象とする試験体は従来型スカラップと改良型スカラップの 2 種類が用いられている。パラメータは断面やスパン、載荷履歴、鋼種の違いである。又、全ての試験体でスカラップ底の母材に亀裂が生じ、載荷に伴い亀裂が進展し破断に至った。

解析によって得られた一定振幅繰り返し載荷をうける鋼構造柱梁接合部の破断部歪履歴から最初の10 サイクルを抜粋したものを例として NB-6 試験体を図 1 に示す。ここでは、改良型スカラップ(35R+10R)と従来型スカラップ(35R)それぞれの破断箇所をカラップ底の梁フランジ断面に定義する。破断箇所における歪履歴は最初の半サイクルは歪硬化の影響により振幅が大きくなる。そのため本研究では歪振幅を最初の半サイクル、第 2 半サイクル、第 3 半サイクル以降の 3 種類に分けて定義する。

本研究ではMiner則によって求まるD値のばらつきと誤差が少なくなるような評価式($N_f = a\times\Delta\varepsilon^b$)を逆算によって求める。まず、Manson-Coffin 式における 2 つの変数 a,b を設定し、以下の 2 つの条件のもとでそれぞれの a における最適な b の値を求める。(A) D 値の平均値が 1 になる、(B) D 値の標準

偏差が最小になる求めた a,b の組み合わせの中で標準偏差が最小になる組 み合わせを、異なる素材や接合部詳細においても統一的に用いることのできる評価式として新たに提案する。35R+10R スカラップを設けた接合部に用いることのできる式を式(1)に、R35 スカラップを設けた接合部に用いることのできる式を式(2)に示す。

$$N_f = 1.9\times10^{-4}\ \Delta\varepsilon^{3.3}\ (0.0109\leq\Delta\varepsilon\leq0.0528) \quad (1)$$

$$N_f = 1.15\times10^{-5}\ \Delta\varepsilon^{3.9}\ (0.0173\leq\Delta\varepsilon\leq0.05) \quad (2)$$

又、求めた式(1)(2)と前報で求めた式を比較したグラフを図 1 に示す。さらに Miner 則による D 値の計算結果を修正前と修正後で比較したものを図 2 に示す。図 2 より修正した Manson-Coffin 型の評価式は前年度の評価式に比べて精度が高くなっていることが確認できた。

3.2　柱梁接合部の繰り返し載荷実験のためのランダム載荷履歴の提案

本研究では、鉄骨ラーメン構造の応答解析 [2] を行い、実験で用いる連続地震動を想定した載荷履歴を作成する。解析に用いるモデルは 3.5m の階高で 3 層の無限均等ラーメン(梁スパン 4m)で各層には 400kN の重量がある(図 3)。本モデルでは、SN400B を鋼材とした RH-500×200×10×16 の梁、及び BCR295 を鋼材とした角形鋼管 400×400×12 を柱とする。連続地震動を想定したランダムな地震載荷を受ける場合を想定し、2 セットの入力地震動を用いた。一つは熊本波（2016 年熊本地震）の前震（4 月 14 日）、本震（4 月 16 日）と余震（4 月 16 日）を連続で入力し、もう一つは岩手波（2011 年東日本大震災）の本震及び 4 月 7 日の余震を連続で入力したものである。又、各地震波の間には 30 秒の自由振動をさせた。解析で得られた梁端変形の中で最も応答が大きい 1 階の梁の履歴から弾性範囲内の履歴を除外し、柱梁接合部の載荷履歴を求めた。図 4 にそれぞれの載荷履歴を示す。実験中の載荷については試験体が破断するまで同じ載荷履歴を繰り返させる。

3.3　鋼構造柱梁接合部の繰り返し載荷実験

連続地震動を想定したランダムな載荷を受ける鋼構造柱梁接合部の静的載荷実験を行い、式(1)と Miner 則によって柱梁接合部の塑性変形能力評価を行う。本研究では、対象とする試験体は RH-500×200×10×16（SN400B）の梁、と角形鋼管 400×400×12（BCR295）をスカラップ形式で接合させた柱梁試験体(全 2 体)を用いる。2 体試験体は 35R+10R 改良型スカラップを用いる。実験セットアップを図 5 に示す。試験体は梁材を鉛直に、柱材を水平に設置し、オイルジャッキによって梁自由端を加

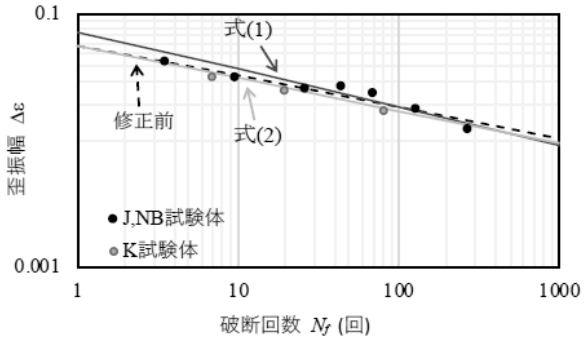


図 1　歪振幅と破断回数の関係

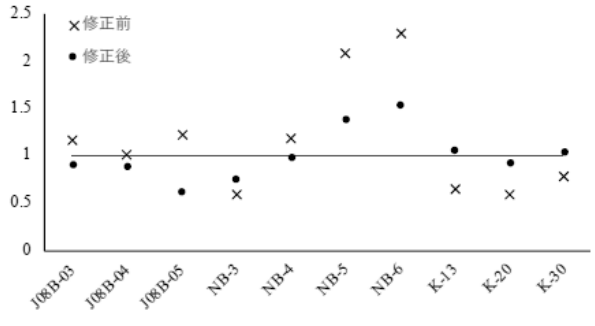


図 2　累積損傷値 D

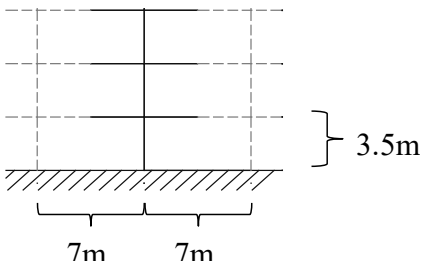


図 3 応答解析モデル

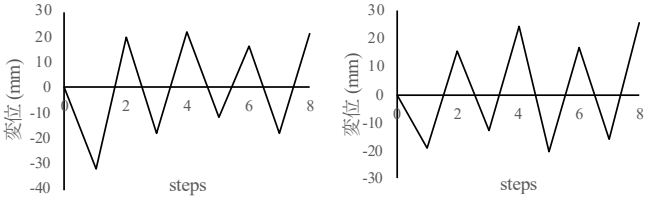


図 4　ランダム載荷履

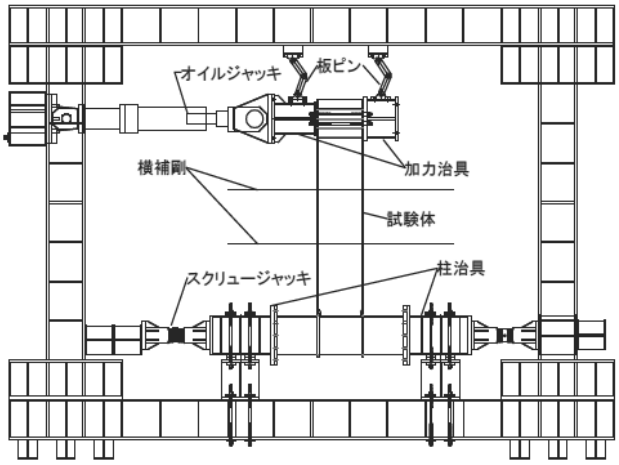
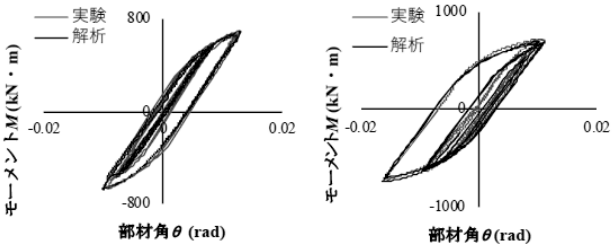


図 5 実験セットアップ



(a) 1 体目　　(b) 2 体目

図 6 荷重－変形関係の実験値と解析値

表 1　各試験体の累積損傷度 D 値

	D値
1体目	0.66
2体目	0.78

力する。柱治具とスクリュージャッキを通して反力をとる。又、加力治具上部に取り付けた板ピンと試験体中央付近に設置した横補剛によって横座屈防止を図った。

熊本波を模した載荷履歴(a)を与えた試験体は、16 セット 5 サイクル目で南フランジ溶接止端部に亀裂が確認され、27 セット 5 サイクル目で南側フランジスカラップ底において延性破断した。岩手波を模した載荷履歴(b)を与えた試験体は 10 セット 4 サイクル目で北側フランジ溶接止端部に亀裂が確認され、19 セット 2 サイクル目で北側フランジ溶接止端部からスカラップ底にかけて亀裂が進展し、延性破断した。各試験体の荷重－変形関係を図 6 に示す。更に実験を行なった試験体の面内解析を行い、両試験体破断箇所における歪振幅を求める。解析結果の歪振幅より、式(1)と Miner 則を用いて累積損傷度 D 値を求めて、柱梁接合部の塑性変形能力評価を行う。算出した 2 体試験体における D 値を表 1 に示す。以上の結果から両試験体共に D 値が 1 付近である事が分かり、本研究で改良した Manson-Coffin 型の式(1)は Miner 則を併用する事で地震のようなランダムな外乱を受ける鋼構造柱梁接合部の塑性変形能力を誤差の範囲内で評価できている事が確認できた。

4　ま　と　め

本研究では、既往研究で提案した鋼材や接合部詳細が異なる鋼構造柱梁接合部塑性変形能力の Manson-Coffin 型評価式の修正を行なった。修正した式によってデータベース内の試験体で塑性変形能力を評価し、修正前より全試験体においては、D 値の精度を向上させたことが確認できた。そして、連続地震動を入力し、骨組の応答解析を行い、柱梁接合部実験のため、ランダムな載荷履歴を提案した。提案した載荷履歴を用いて鋼構造柱梁接合部の静的繰り返し載荷を行い、ランダムな載荷を受ける柱梁接合部の挙動を把握した。提案評価式と Miner 則を用いて本実験における柱梁試験体の塑性変形能力を評価した結果、累積損傷値が概ね 1 付近で破断していることが分かった。本研究で提案した方法で地震のようなランダムな外乱を受けるスカラップを有する鋼構造柱梁接合部の塑性変形能力を統一的に評価できる事が確認できた。

【参考文献】

1）近野裕樹、焦瑜、山田哲: 歪履歴に着目した鋼構造柱梁接合部の塑性変形能力評価、鋼構造年次論文報告集、2019 年 11 月

2） Randy Tenderan, Ishida Takanori, Yu Jiao, Satoshi Yamada: Seismic Performance of Ductile Steel Moment-Resisting Frames Subjected to Multiple Strong Ground Motions, Earthquake spectra, Vol.35, pp,289-310

分子状酸素を用いたパラジウム複核錯体触媒による ケトンのα-メチレン酸化反応の開発とその反応機構解析

武蔵野大学薬学研究所　末木 俊輔

1　はじめに

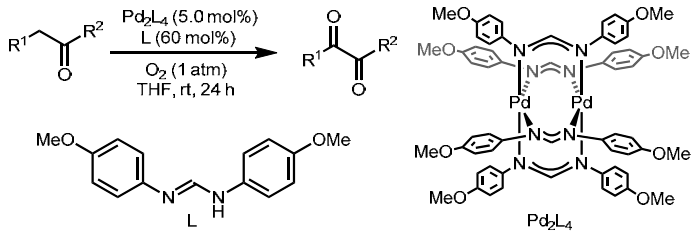
酸化反応は有機合成化学における重要な変換反応の一つであり、これまでに種々の反応剤および反応条件が報告されてきた。一般に化学量論量の酸化剤を用いる変換は生成物と反応剤由来の廃棄物との分離という操作が必要であるという問題を抱えているが、分子状酸素を用いる酸化反応は副生成物が水のみであるため、原子効率の観点からも理想的な反応である。*p*-キシレンの空気酸化によるテレフタル酸の製造プロセスなど、分子状酸素を用いる酸化反応は工業的にも重要なプロセスの一つとしてこれまでに詳細に研究されてきており、また分子状酸素を単なる酸化剤としてのみならず、有機分子への酸素官能基導入における酸素源として用いる変換反応は非常に魅力的な方法論を提供する。しかし、これまで報告されてきた分子状酸素を用いる酸化反応には化学量論量の犠牲還元剤を要するなど改善の余地を残している。

2　研究目的

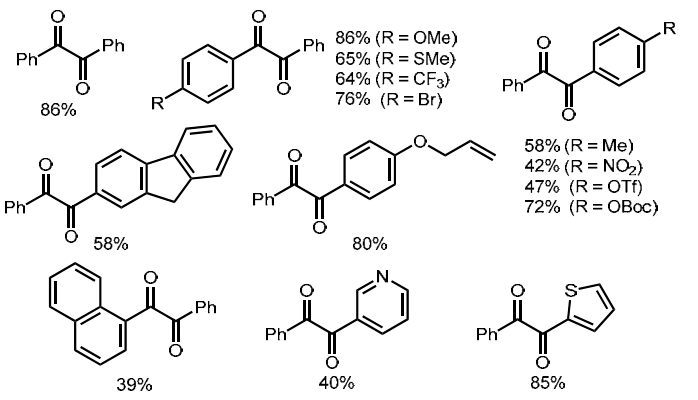
我々は犠牲還元剤を用いることなく分子状酸素を効率よく活性化し、簡便に酸素官能基導入を行うことができる触媒としてパラジウム(II)複核錯体触媒に着目した。本研究ではパラジウム(II)複核錯体を触媒として用いたケトンの α 位メチレン酸素酸化について、反応条件の最適化、基質適用範囲の検討を行うとともに、各種検証実験による反応機構解明を目的とする。

3　研究成果

Cotton、Murillo らによって報告された方法 (Berry, J. F.; Cotton, F. A.; Ibragimov, S. A.; Murillo, C. A.; Wang, X. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6129) に従い調製したホルムアミジナートを架橋配位子とする paddle-wheel 型パラジウム(II)複核錯体 Pd_2L_4 を触媒とするデオキシベンゾインの酸素酸化反応を検討した結果、0.6 当量の *N*,*N*'-ジアリールホルムアミジンを添加することにより、反応は 1 気圧の酸素雰囲気下、THF 溶媒中・室温にて円滑に進行し、対応する 1,2-ジケトンが収率良く得られること



Product (yield%[a])

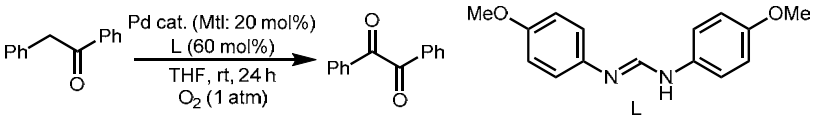


[a] Isolated yield.

を見出した。本反応は *N*,*N*'-ジアリールホルムアミジンのみでは反応が進行せず、パラジウム複核触媒が必須であることが分かった。

最適化した反応条件下にて本法の基質適用範囲について検討したところ、種々のベンジルアリールケトン類が適用可能であり、中程度から良好な収率で対応する 1,2-ジケトン類が得られることを明らかにした。通常の酸化条件下において反応しうるフルオレン部位やアリルオキシ基を持つ基質、あるいは複素芳香環を持つ基質の反応においても過剰酸化などの副反応は進行せず、α 位選択的に酸化反応が進行し、対応する 1,2-ジケトン類が得られることは特筆すべき点である。

本法においては、単核パラジウム(II)錯体である酢酸パラジウムを用いると、中程度ではあるが 1,2-ジケトンを得ることができる。酢酸パラジウム(II)は空気中長期間保存することにより徐々に金属ナノ粒子が生成することが知られている。本反応における触媒活性種が金属ナノ粒子であるか否かを判別するため金属水銀存在下に酸化反応を行ったところ、1,2-ジケトンの収率が著しく低下することが分かった。この結果は、酢酸パラジウムを用いた酸素酸化反応は経年保存により生じたパラジウムナノ粒子によるものであることを示している。一方、ホルムアミジナートを架橋配位子とする新規複核パラジウム(II)錯体 Pd_2L_4 を触媒とする酸素酸化については金属水銀存在下においても 1,2-ジケトンの収率低下は認められなかった。このことから、本触媒系では酸素雰囲気下で Pd_2L_4 から生じるパラジウムナノ粒子ではなく複核錯体構造をもつ触媒そのものが活性種として重要であることが示唆された。

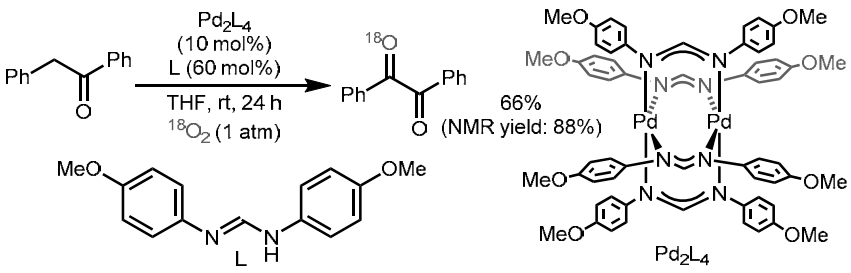


Pd cat.	additive (equiv)	Yield[a] %
$Pd(OAc)_2$	–	6
$Pd(OCOCF_3)_2$	–	13
$Pd(acac)_2$	–	15
$PdCl_2(PPh_3)_2$	–	20
$Pd(PPh_3)_4$	–	22

Pd cat.	additive (equiv)	Yield[a] %
$Pd(OAc)_2$[b]	–	32
$Pd(OAc)_2$[b]	Hg (2.6)	12
$Pd(OAc)_2$[c]	–	56
$Pd(OAc)_2$[c]	Hg (2.6)	16
Pd_2L_4	–	84
Pd_2L_4	Hg (2.6)	88

[a] NMR yields. [b] $Pd(OAc)_2$ was recrystallized from refluxing benzene. [c] "Old" $Pd(OAc)_2$.

次にパラジウム複核錯体を触媒として用い、$^{18}O_2$ 雰囲気下でデオキシベンゾインの α-メチレン酸化反応を行った。反応は円滑に進行し ^{18}O 標識された 1,2-ジケトンが収率よく得られたことから、本法で新たに導入されたカルボニル酸素原子は分子状酸素由来であることが分かった。



4　ま　と　め

ホルムアミジナート配位子で架橋されたパラジウム(II)複核錯体を触媒として用いたベンジルアリールケトン類の酸化反応は、酸素雰囲気下室温という穏和な条件下、犠牲還元剤を用いることなく進行し、種々の 1,2-ジケトン誘導体が良好な収率にて得られることを見出した。さらに、種々の検証実験により複核錯体構造が触媒活性に重要であること、導入されるカルボニル酸素は分子状酸素由来であることが示唆された。今後は本反応の反応機構解明を目指し、速度論解析を行う予定である。

$(Fe_2O_3)_{0.75}(Al_2O_3)_{0.25}$ の低温熱容量測定

京都大学大学院 エネルギー科学研究科　高井 茂臣

1　はじめに

α-Fe_2O_3 および α-Al_2O_3 はいずれも Fig. 1 に示すようなコランダム型構造を示すものの，Al_2O_3 の格子定数が Fe_2O_3 に比べて 5.8%小さいため，Fe_2O_3- Al_2O_3 系では両端成分から 10%程度しか固溶相を形成せず，ほとんどの領域で Fe_2O_3 および Al_2O_3 の構造を持つ固溶体の混合相であるとされていた．近年我々の研究グループでは，γ-Fe_2O_3 とγ- Al_2O_3 を出発物質として高速のボールミリングによるメカニカルアロイング法を用いて，Fe_2O_3- Al_2O_3 の全率でコランダム型固溶体を形成することを見いだした．この固溶体はほとんどの組成で新規物質であり，コランダム型構造のまま Fe^{3+} イオンを非磁性の Al^{3+} で連続的に置換できる系としても重要であると言える．

2016 年度の共同研究では $(Fe_2O_3)_{1-x}(Al_2O_3)_x$ の組成式で x = 0.5 の組成について低温熱容量測定を行った．Fig. 2 に示すように Fe_2O_3 と Al_2O_3 単体のモル熱容量の中間値よりも大きな熱容量を示すことがわかった．これはこれは混合のエントロピーと格子の歪みによるデバイ温度の低下が主な原因と考えられた．さらに極低温においてわずかな熱異常を示すことも明らかになった．

その後さまざまな組成の固溶体に対して室温でメスバウアー測定を行ったところ，Fe_2O_3 では弱い強磁性に特徴的な 6 重線のシグナルを示したものの，Al_2O_3 の置換とともに次第に常磁性に特徴的な 2 重線のシグナルを示すことがわかってきた．このため x = 0.5 の組成ばかりでなく，系統的に $(Fe_2O_3)_{1-x}(Al_2O_3)_x$ 固溶体の低温熱容量を測定することにより，置換による格子振動への影響および磁気的性質の両方の寄与を包括的に理解できると考えられる．本研究はいくつもの組成について低温熱容量を行うことを前提として，今年度は Fe リッチの x = 0.25 の試料の測定で申請した．しかし研究計画を検討したところ，連続的に測定した方が都合が良いため，次年度以降の Fe リーンの組成の試料とあわせて低温熱容量測定を行うことにした．今回は試料合成と，前回の x = 0.5 の組成で観測された低温熱異常を分離した結果について述べる．

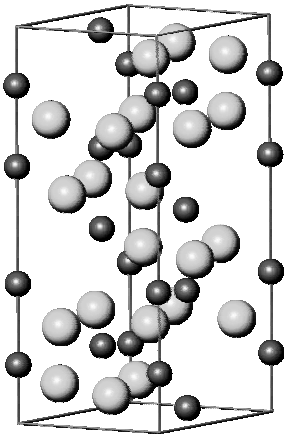


Fig. 1 コランダム型構造の模式図．
赤: Fe or Al，青: O

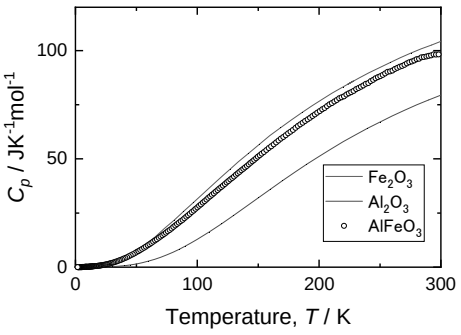


Fig. 2 $(Fe_2O_3)_{0.5}(Al_2O_3)_{0.5}$ の低温熱容量．Fe_2O_3 および Al_2O_3 はデータベース(JANAF)より．

2　試料合成

$(Fe_2O_3)_{1-x}(Al_2O_3)_x$ のコランダム型構造をもつ固溶体は，メカニカルアロイング法により合成した．γ-Fe_2O_3 とγ- Al_2O_3 の粉末を$(Fe_2O_3)_{1-x}(Al_2O_3)_x$ の組成式で x = 0, 0.25, 0.75 および 1 となるように化学量論比で混合した．これを窒化ケイ素製ボールと共に窒化ケイ素製ポットに入れ，遊星型ボールミル(Fritsch, P6-premium line)を用いて 800 rpm で 240 min のメカノケミカル処理により固溶体試料を得た．得られた固溶体は薄板状に成形し，100 MPa の静水圧プレスを行って圧粉した．その後，700℃で 1 時間熱処理して圧粉体を崩れにくくするとともに結晶性を向上させた．

3　研究成果

表題の$(Fe_2O_3)_{1-x}(Al_2O_3)_x$, x = 0.25 については低温熱容量測定が完了していないため，x = 0.5 の組成の試料で観測された低温熱異常の解析結果と，他の測定によって得られた結果について述べる．Fig. 3 のようにしてベースラインを引くと，Fig. 4 のように熱異常成分を取り出すことができ，この熱異常のエントロピーは 56 $mJK^{-1}mol^{-1}$ であった．この極低温の以上に着目した実験は，磁化率測定，メスバウアー測定および中性子回折実験を行っている．メスバウアー測定では，顕著な磁性の変化は見られなかったが，磁化率測定では比較的 Fe-リーンの領域で磁場をかけながら冷却した場合にピークが見られており，現在はこの再現性についてチェックしている．さらに中性子回折からは格子反射も磁気反射も極低温において顕著な違いは観測されなかったが，4 K と 10 K では c 軸長が 4 K のほうがやや大きいという結果が得られた．これらの情報を元に，x = 0.25 および 0.75 等で低温熱容量測定を行い，極低温の熱異常を解明してゆきたいと考えている．

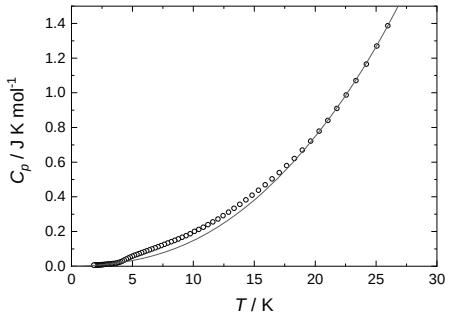


Fig. 3 $(Fe_2O_3)_{0.5}(Al_2O_3)_{0.5}$ の低温熱容量とベースライン．

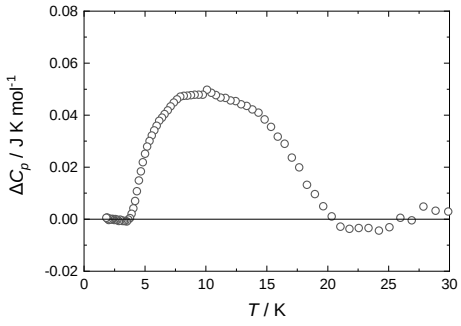


Fig. 4　$(Fe_2O_3)_{0.5}(Al_2O_3)_{0.5}$ の低温熱異常．

4　ま　と　め

$(Fe_2O_3)_{1-x}(Al_2O_3)_x$ 系において x = 0.50 については低温熱容量測定が完了している．メスバウアー測定や磁化率測定，中性子回折実験から系統的に調べる必要があることがわかった．次年度以降に系統的に低温熱容量測定を行う予定である．

計算科学を用いた酸化物半導体の安定性および電子状態評価

出光興産(株)　霍間 勇輝

1　はじめに

アモルファス酸化物半導体の材料設計において、その電気物性を予測するために計算科学を活用することが一般的になりつつある。中でも、密度汎関数理論を用いた第一原理計算手法（以下、DFT 計算）は、アモルファス InGaZnO を代表例として近年多々の計算結果が報告されており、材料安定性や電子状態を議論する上で欠かせないツールとなっている。

2　研究目的

構造既知の材料に関しては DFT 計算にて電気物性を得ることが容易であるが、構造が実験的に検証困難なアモルファス材料に対しては構造作成の段階が重要となる。現状では古典分子動力学計算（以下、CMD）を利用してアモルファス構造を作成することが多いが、CMD 実施には原子-原子間に働く２体間ポテンシャルについて既知であることが前提となっているため、新しい組み合わせの元素でのアモルファス構造作成には、CMD 適応困難な部分があった。そこで、我々は、既知ポテンシャルデータが不要であり、未知元素の組み合わせにも適用可能な DFT 計算を用いた分子動力学計算（以下、QMD）でのアモルファス構造作成について検討した。

3　研究成果

一般的な酸化物半導体である酸化インジウムの単結晶構造をもとに、QMD にて Melt-Quench 法を用いてアモルファスの酸化インジウム構造を作成した。Melt-Quench 時の QMD の設定パラメータを変化・検討することで、アモルファス構造作成時の一般的なシミュレーションパラメータを得た。

4　ま　と　め

本一般共同利用研究を通じ、単結晶酸化インジウム構造を出発点として、QMD 手法にてアモルファス構造作成が可能となり、材料設計のためのシミュレーション方針を決定できた。

鋼構造ボルト接合部の弾塑性挙動と応力伝達機構

宇都宮大学　中野達也

１　はじめに

鉄骨造３階建て住宅等では，近年，天井高の高い居住空間のニーズが高まっている．このような小規模鉄骨造建築物では，構造上主要な部材の接合に，高力ボルトではなく，普通ボルトが用いられることも多い．現行規定で高度な構造計算が必要となる軒高 9m を超える場合にも，普通ボルト接合を用いた建築物が容易に建設できることが要望されている．一般的に普通ボルト接合では大きな張力を導入しないため，クリアランスによる接合部のすべりに起因して，初期段階から変形の増大が生じ，地震時にはスリップを伴う履歴性状が生ずる．これらの影響を考慮した簡易な構造計算法が確立できれば，上記のニーズに対応しうるが，普通ボルト接合部に関する研究は少なく，その力学性状をはじめ，すべりによる梁継手の回転角や骨組の層間変形角の増大には不明な点が多い．

２　研究目的

そこで，普通ボルトを用いた梁継手を対象として，すべり現象を中心とした弾塑性挙動と応力伝達機構を明らかにすることを目的とする．本報では，普通ボルト接合部のすべり量と，梁継手の回転角および１層１スパン骨組の層間変形角の関係を定式化し，クリアランス，梁せい，継手位置が層間変形角の増大に及ぼす影響を検討する．

３　研究成果

１層１スパン骨組を対象として，普通ボルト接合部のすべりによる梁継手の回転角と骨組の層間変形角の関係式を導出した．その結果，普通ボルト接合部の支圧開始点に相当する骨組の層間変形角は，柱脚の支持条件に依存し，ピン支持の場合の層間変形角は，固定支持の場合の 1.5 倍に増大することを理論的に示した．また，支圧開始点に相当する骨組の層間変形角は，クリアランス，梁せい，梁継手位置の３因子に依存することを示した．ただし，柱が曲げ抵抗する場合，すべりによる各種の変形角には柱脚の回転剛性と柱の曲げ剛性が影響を及ぼすため，考慮する必要がある．

普通ボルト接合部の支圧開始点に相当する骨組の層間変形角と，層間変形角の制限値 1/200rad，1/120rad を比較した．これらの制限値に対して，継手位置が柱梁節点より離れた位置であればクリアランスや梁せいによらず適用できる組合せが存在することを明らかにした．一方，スパンが長くなると相対的に継手位置は柱梁節点に近付くため，クリアランスの現行規定 1.0mm，1.5mm で層間変形角の制限値を上まわるケースが存在することも明らかになった．ただし，今回の検討では柱の曲げ抵抗を無視しているため，考慮すれば適用範囲を拡大できる可能性がある．

４　まとめ

普通ボルト接合部のすべりによる梁継手の回転角と骨組の層間変形角の関係を定式化し，クリアランス，梁せい，継手位置が骨組の層間変形角の増大に及ぼす影響を把握した．

モノアニオン三座配位子を有する第一列後周期遷移金属錯体を用いたアルケンのヒドロ官能基化反応の開発

横浜国立大学大学院工学研究院機能の創生部門　橋本　徹

1　はじめに

有機ホウ素化合物は他の有機金属反応剤に比べ取扱いが容易であり、高い官能基許容性を示すことから、医薬品や液晶材料などの様々な機能性材料の合成に利用されている。このような特徴を有する有機ホウ素化合物の合成法の一つにロジウムなどの希少金属触媒を用いたアルケンのヒドロホウ素化反応が知られている。しかし 2000 年以降、元素戦略の観点から希少金属触媒の代替触媒として第一列後周期遷移金属触媒を利用した触媒反応の開発が盛んに行われている。特にアルケンのヒドロホウ素化反応では、銅触媒を用いた分子変換反応が多数開発されているのに対し、鉄やコバルト、ニッケル触媒を用いた例は非常に少なく、これらの金属元素特有の反応性を利用した分子変換反応の開発に興味がもたれる。最近、三座配位子を有する鉄やコバルト触媒が銅触媒反応とは異なった反応機構で進行することが報告されており、今後の研究の進展によっては従来法では達成困難であった分子変換反応の開発が期待できる。このような背景から、本研究課題ではあまり報告例のないニッケル触媒を用いたアルケンのヒドロホウ素化反応の検討を行った。

2　研究目的

本研究では、我々が開発したモノアニオン性三座配位子を有するニッケル錯体の特異な反応性を利用してスチレン誘導体の高位置選択的なヒドロホウ素化反応の開発を目指した。

3　研究成果

我々が開発したβ-アミノケトナト骨格を基本骨格に組み込んだモノアニオン性三座配位子を有するニッケル触媒を用いることで、スチレン誘導体の高マルコフニコフ選択的なヒドロホウ素化反応の開発に成功した。開発した反応を利用することでスチレン誘導体の高位置選択的なホウ素化が可能となり、多様な第２級アルキルホウ素化合物を合成できる。重水素化実験からロジウムや銅触媒反応でよく見られるπ–ベンジル中間体をではなく、β–ボリルアルキルニッケル中間体を経て反応が進行することが示唆された。

4　ま　と　め

我々が開発したモノアニオン性三座配位子を有するニッケル錯体がスチレン誘導体のマルコフニコフ選択的なヒドロホウ素化反応に対し高い触媒活性を示すことを明らかにした。開発した反応はβ–ボリルアルキルニッケル中間体を経由して進行することから、同中間体を利用した新しい分子変換反応の開発が期待できる。

強誘電性鉄酸化物の研究

防衛大学校　応用科学群　応用物理学科　濵嵜容丞

1　はじめに

強誘電性、強磁性を併せ持つマルチフェロイック材料は、低消費電力デバイスへの応用が期待され研究されている。しかし、多くの材料が室温以下でしか両秩序を持っておらず、室温で両秩序を示す材料は非常に少ない。そこで、高い磁気相転移温度を磁気交換相互作用の大きな鉄酸化物に着目し、マルチフェロイック材料の開発を行う。$BaTiO_3$や$Pb(Zr,Ti)O_3$で知られるペロブスカイト型強誘電体は、d^0元素を使用する。一方、磁性の発現にはd^n元素を使用する必要があり、ペロブスカイト型構造におけるマルチフェロイック物質の開発は容易ではない。そこで、従来のペロブスカイト型構造とは異なる結晶構造に着目し、マルチフェロイック材料の開発を行う。

2　研究目的

本研究ではペロブスカイト型構造と異なる$YMnO_3$型構造の鉄酸化物に着目し、マルチフロイック材料の探索と物性評価を行う。

3　研究成果

これまで$YMnO_3$型鉄酸化物は、溶液法や無容器法によって合成されてきたが、$YMnO_3$型$ScFeO_3$はこれらの方法では合成報告例はない。そこで、$YMnO_3$型$ScFeO_3$を適切な単結晶基板上にエピタキシャル成長させることで安定化させることに成功した。詳細な結晶構造は、高角散乱環状暗視野走査透過顕微鏡法(HAADF-STEM)像のScイオンの原子配列パターンより$YMnO_3$型構造であることを確かめた。磁化測定では、$YMnO_3$型鉄、マンガン酸化物で最大である195Kの磁気相転移温度を確認することができまた。また、磁化の磁場依存性の測定より弱強磁性を示すことが確かめられた。

強誘電性を評価するため、下部電極に（La,Sr）MnO_3薄膜を使用した。室温での分極－電場ループ測定を試みたが、漏れ電流の影響が重複した強誘電性ヒステリシスループが得られた。そこで、リーク電流の影響を低減するため100Kで測定したところ、残留分極～4.9$\mu C/cm^2$の明瞭な強誘電性ヒステリシスループを得ることに成功した。

これらの内容は、論文にまとめJournal of Materials Chemistry Cに投稿し、受理された。

4　ま　と　め

準安定相であるマルチフェロイック$YMnO_3$型$ScFeO_3$をエピタキシャル成長させることで安定化させ、物性評価を行った。195Kの磁気相転移温度を持つ弱強磁性および残留分極～4.9$\mu C/cm^2$の強誘電性を確かめることに成功した。

薄膜技術と超高圧技術を組み合わせた新物質創製

東京工業大学　一杉 太郎

1　はじめに

超高圧下では大気圧下では合成できない物質を合成することができ、新奇な物性を発現させることができる。例えば、二酸化チタン(TiO_2)は 12 GPa 以上においてバデライト型構造に相転移することが知られ[1]、その特異な電子状態から、高い光触媒特性を有することが理論的に予測されている[2]。しかし、バデライト型 TiO_2 は大気圧下では不安定であるため、減圧過程で相転移し、大気圧下への回収はできていない。このように、超高圧下でのみ存在でき、大気圧下に取り出せない物質は無数に存在する。

そこで、そのような物質の安定化に向けて、基板単結晶の結晶構造を反映して成長するエピタキシャル薄膜に着目した。エピタキシャル薄膜では、基板単結晶から 10 GPa 以上に及ぶ応力を加えられることが知られており[3]、この応力によってバルクでは不安定な構造を安定化することができる[図 1]。しかし、エピタキシャル薄膜成長が行われる超高真空下では、高圧相の形成が困難であり、高圧相エピタキシャル薄膜に関する研究報告は少ない。

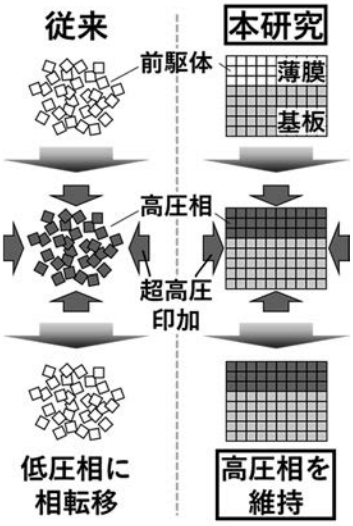


図 1 基板からの応力によって大気圧下でも不安定な高圧相物質を安定化させる。

2　研究目的

本研究では、エピタキシャル薄膜を用いた高圧相の物質研究を行うために、高圧相薄膜合成に向けた技術開発と、その技術による高圧相薄膜の作製を目的とする。従来の高圧相薄膜の合成には非平衡プロセスが用いられていた。それに対して、本研究では高圧相薄膜の作製に向けて熱力学的なプロセスを活用できるように、薄膜試料に対して直接超高圧処理を施す技術の開発を試みた。さらに本技術を用いることで、これまでに単相エピタキシャル薄膜の作製報告がなかった高圧相 α-PbO_2 型 TiO_2 の単相エピタキシャル薄膜作製を試みた。

3　研究成果

はじめに、薄膜試料への超高圧処理技術を開発した。薄膜試料は物理的な衝撃に極めて弱く、基板や薄膜を破損してしまうという懸念からこのような報告はこれまでになかった。そこで、比較的等方的な圧力印加が可能な川井型マルチアンビル装置(東工大 フロンティア研 西山研設置)に着目し、薄膜試料用のセルを開発した[図 2(a)]。薄膜試料の周囲を柔らかくて高温・高圧で安定な NaCl 粉末で覆えるセルを開発し、さらにセルサイズを最適化することで、基板も薄膜も破損することなく薄膜試料への超高圧処理(直径 5 mm の試料: 8 GPa、直径 2.5 mm の試料: 15.6 GPa)を実現できた[図 2(b)]。こ

の圧力は様々な機能性物質を合成するのに十分な圧力である。

続いて、本技術のモデルケースとして、高圧相 α-PbO_2 型 TiO_2 のエピタキシャル薄膜作製を試みた。前駆体として Al_2O_3(0001)基板上に大気圧相 Rutile 型 TiO_2 のエピタキシャル薄膜を作製し、開発した技術を用いて 8 GPa、1000°C の超高圧処理を行った。超高圧処理前後の X 線回折測定の結果から、超高圧処理後も不純物ピークが観測されておらず[図 3(a)]、ピークが高角側にシフトし[図 3(b)]、単相の高圧相 α-PbO_2 型 TiO_2 薄膜が得られていることが分かった。さらに 200 ピークのロッキングカーブ測定結果から半値幅が 0.11°の極めて結晶性の高い薄膜であることが分かった。以上のように、薄膜試料への超高圧処理により高品質な高圧相薄膜を得ることができ、本手法が高圧相薄膜の作製に有効であることが示された。

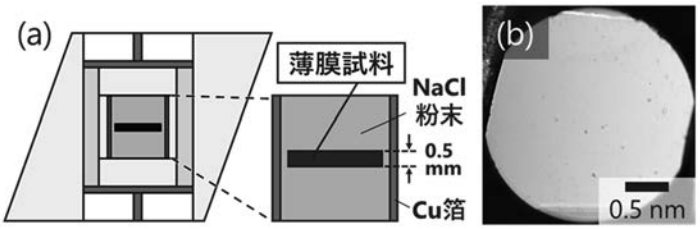


図 2 (a) 開発した薄膜試料用の加圧セル。薄膜試料の損傷を防ぐために NaCl を活用した。(b) 超高圧処理(15.6 GPa)後の薄膜試料。表面が鏡面反射しており、薄膜を傷つけずに加圧できていることがわかる。

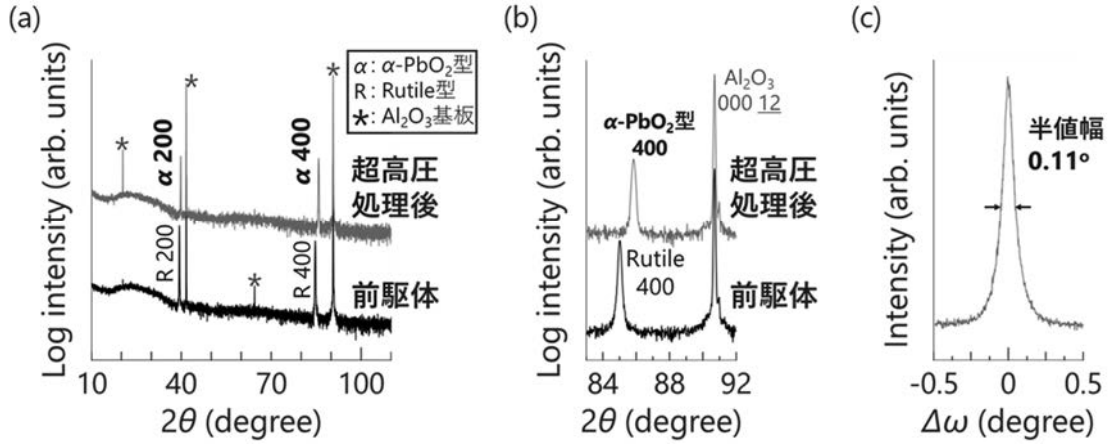


図 3 (a) 超高圧処理(8 GPa, 1000°C)前後の X 線回折 対称面測定結果。(b) (a)の α-PbO_2 型 TiO_2 400 ピーク近傍における拡大図。(c) 超高圧処理後の薄膜の 200 ピークのロッキングカーブ測定結果。

4 ま と め

本研究では、薄膜試料に対する超高圧処理の技術を開発し、その技術を用いた高品質な高圧相薄膜の作製を実証した。川井型マルチアンビル装置を用い、さらに NaCl を活用できるセルを開発することで基板や薄膜を破壊することなく超高圧処理を実現できた。続いて、本技術を用いて大気圧相の Rutile 型 TiO_2 エピタキシャル薄膜に超高圧処理することで、単相かつ高品質な高圧相 α-PbO_2 型 TiO_2 のエピタキシャル薄膜作製に初めて成功した。以上のように、薄膜試料への超高圧処理により高品質な高圧相薄膜を得ることができ、本手法が高圧相薄膜作製に有効であることが示された。今後は、大気圧下で不安定な高圧相物質の大気圧下回収に向けた研究を予定している。

【参考文献】

1. Sato *et al.*, *Science.* **251**, 786 (1991).
2. Buckeridge *et al.*, *Chem. Mater.* **27**, 3844 (2015).
3. Konishi *et al.*, *J.Phys. Soc. Jpn.* **68**, 3790 (1999)

溶液プロセスで作製した機能性材料の構造･物性研究

東京工業大学物質理工学院　松下伸広

1　はじめに

本研究報告は報告者が取り組んでいる溶液プロセスのうち、界面活性剤を溶液表面に並べてなるラングミュア膜を用いたナノシート合成法ならびにその構造評価に関するものである。

近年、材料をナノサイズ化し形態制御を行うことで、バルクとは異なる様々な物性を発現することが報告されている[1]。その中でもナノシートは厚み方向が～nmであるのに対して面方向には数百倍以上のサイズをもつ極めて形状異方性の高い構造を持つ。特に層状化合物の単層ナノシートの二次元電子閉じ込めは、他の形態と比較して魅力的な電子特性の発現を可能にし、新規な電子デバイスへの応用が期待される[2]。また、大きな横方向のサイズに対し厚み方向が極めて薄いことから、シート面となる結晶面の析出比が他の結晶面と比較して極めて高く、かつ高比表面積を持つ構造である。このため、触媒やセンサーなどの材料として極めて有用である[3]。本研究ではこのナノシートに着目し、ラングミュア膜界面を用いた酸化物ナノシートの作製とその表面構造の観察･評価を行う。

2　研究目的

本研究ではラングミュア膜界面を用いた合成法による CuO, ZnO ナノシートの作製とその表面構造の AFM により観察・評価を目的とする。界面のみナノシ

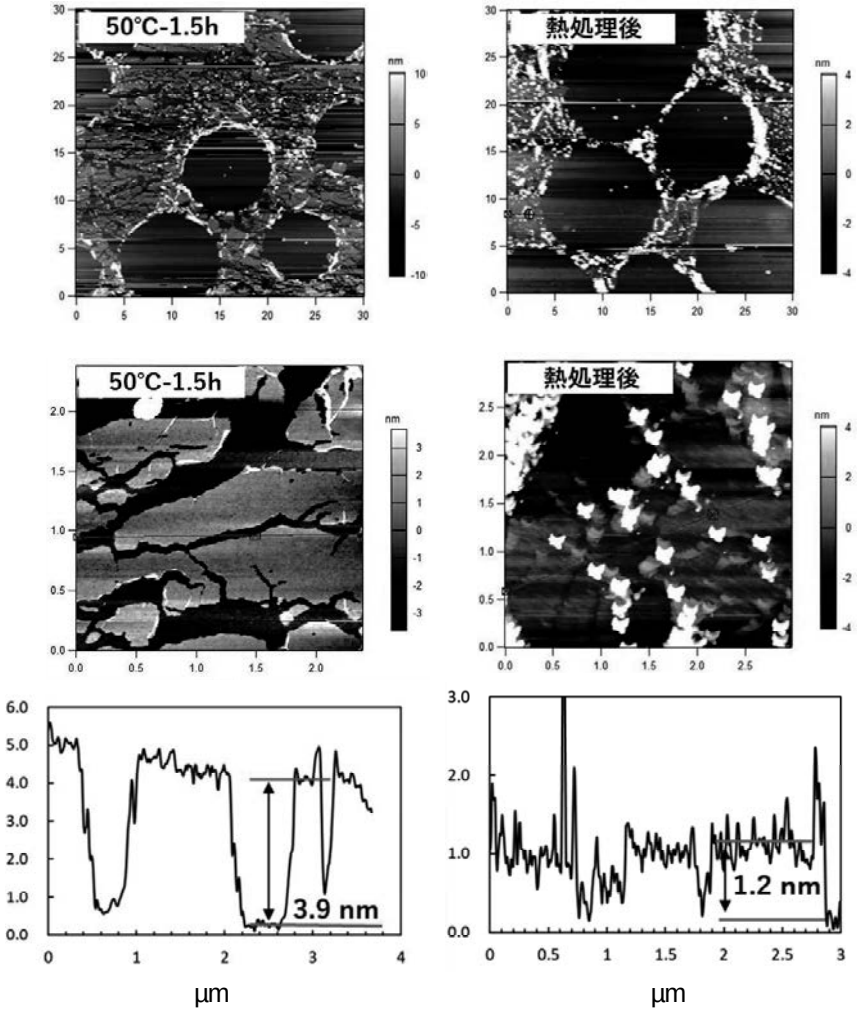


図1　加熱時間50℃-1.5hの試料(左上･左中)と400℃で熱処理後の試料(右上･右中)のAFM像およびそれぞれの高さプロファイル(左下・右下)

ートの合成反応を行うには、バルク溶液中における酸化物の析出ならびに成長が起こりにくい環境とする必要があることをふまえて、本研究では原料溶液に銅アンミン錯体, 亜鉛アンミン錯体を用いた。アンミン錯体からのナノシート合成を通して、ナノシートの形成に必要な条件の解明や反応モデルの提案など、研究過程を通じたプロセス開拓を目的とした。

3　研究成果

ステアリン酸単分子膜をテンプレートとしたCuOナノシートの作製では、厚さ4 nm、横方向に数マイクロメートルといったアスペクト比の大きい非晶質CuO, $Cu(OH)_2$-ステアリン酸複合ナノシートが得られた。400℃で1時間熱処理によりほぼCuO単相となり、ステアリン酸の除去により厚みが1.2 nmとボトムアッププロセスにおいても極めて薄いナノシートが得られた。界面でのナノシート形成メカニズムとして、アンミン錯体のアンモニアの一部がOH-と置換し、そのOH-同士の脱水重合により、濃縮領域で二次元的に成長するモデルを提案した。

ステアリン酸単分子膜をテンプレートとして作成した ZnO ナノシートは厚さ 4〜6 nm 程度、横方向に数マイクロメートルといったアスペクト比の大きい非晶質 Zn(OH)2-ステアリン酸複合ナノシートが得られ、400℃1 時間熱処理後にステアリン酸が除去され、厚み 2〜4 nm の $Zn(OH)_2$ ナノシートが得られた。界面でのナノシート形成メカニズムとして、アンミン錯体のアンモニアの一部がOH-と置換し、そのOH-を介した架橋重合により、濃縮領域で二次元的に成長するモデルを提案した。

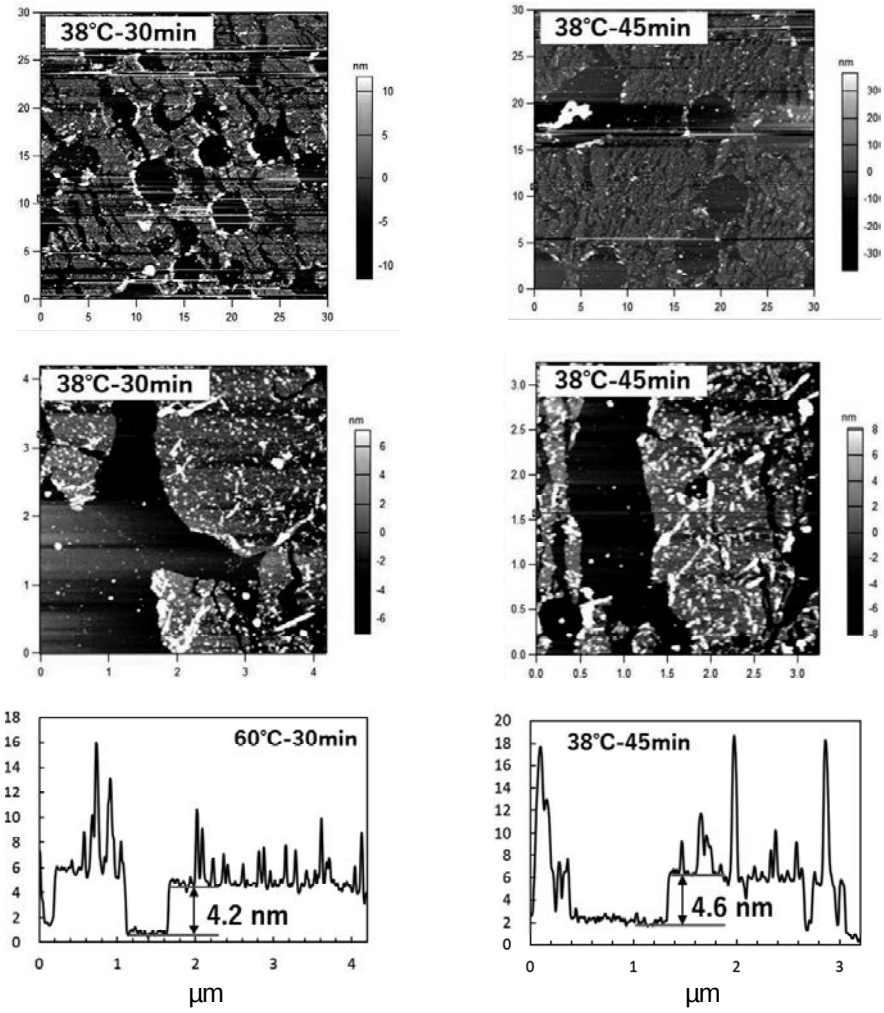


図2　加熱時間38℃-30minの試料(左上･左中), 45minの試料(右上･右中)とそれぞれ400℃で熱処理後の試料(左下・右下)のAFM像およびそれぞれの高さプロファイル

4　ま　と　め

ステアリン酸単分子膜をテンプレートとすることで、厚さ1,2 nm、横方向に数 μm とかなりアスペクト比の大きな結晶性を有するCuOナノ

シートの合成に成功した。溶液中で均一核生成を起こさないような適度な錯安定度を有する錯体を原料として用いること、合成温度に対して安定な単分子膜を用いることが重要であると考えられた。

ステアリン酸単分子膜をテンプレートとして400℃で1時間熱処理を行うことで、2〜4 nm厚で横方向に数 μm のアスペクト比の大きい$Zn(OH)_2$非晶質ナノシートを得た。今後はこれをZnOナノシートとするプロセス開拓が必要であると考えている。

参考文献

[1] Zhaohui Wu et al., Nanoscale, 2016, 8, 1237

[2] A. K. Geim and K. S. Novoselov: Nat. Mater. 6, 183 (2007)

[3] J. B. Reitz and E. I. Solomon, J. Am. Chem. Soc., 120, 11467 (1998).

制振部材を有する鋼構造骨組における合成梁の弾塑性挙動

東京理科大学　松田頼征

1　はじめに

制振部材（以下、ダンパー）を付けることで建物の損傷制御と応答低減を可能にする制振構造が広く普及しており、中でもダンパーを着実に取付けられる鋼構造建物に多く適用されている。ダンパーが取付く構面は、鉄骨梁・柱・ガセットプレート・コンクリートスラブ（以下、スラブ）で構成されことが典型であり、これらが最適な剛性と耐力を有することで、ダンパーを十分に機能させることができる。また、弾性に留まることを目標に設計されるが、想定以上の地震動などで損傷する場合には、各構成部材に固有の非線形挙動が生じ、それらの相互作用によって挙動が支配される。そのため、主架構の弾塑性挙動を精確に把握することの必要性は高い。

ダンパーが取付く構面やその構成部材の弾塑性挙動に着目した研究はスラブを除去したものが多く、スラブを含めた研究は僅少で、スラブの非線形挙動を含めた各構成部材の相互作用、ひいては制振構面の挙動に及ぼす影響に着目した研究および関連するものは、著者らが知る限り行われていない。今後、スラブの影響を包括した研究の実施が必要であると考えられる。

2　研究目的

本研究の目的は、軸力と複曲率曲げを受ける合成梁を対象に、合成梁を構成する部材の弾塑性、ひいては主架構の挙動に及ぼす影響を明らかにすることで、鋼構造制振構造における主架構の設計法の確立に資することである。本年度は、昨年度に実施した縮小部分架構試験体の載荷実験[1)]（図 1）を解析で再現し、ダンパーが取付く構面とその構成部材にスラブが及ぼす影響を明らかにする。ここに、その結果と考察を述べる。

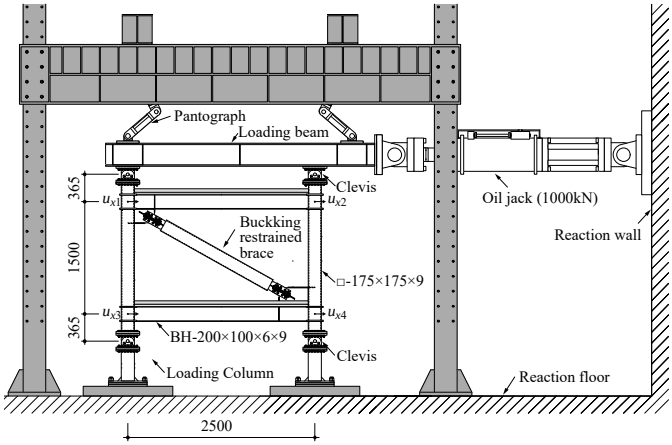


図 1　実験セットアップ（単位：mm）

3　研究成果

3．1　解析モデル概要

柱と載荷梁は曲げ変形、軸変形、せん断変形を考慮した梁要素でモデル化している。ダンパーは、鋼材ダンパーの履歴則である Menegotto-Pinto モデル[2)]を用いる。

鉄骨梁および合成梁について、図 2 にモデル化概要を示す。まず、鉄骨梁について、柱面もしくはガセットプレートの端部から梁せい H の 3 倍の長さの区間では曲げ変形と軸変形を考慮した長

さのないマルチスプリング要素（MS 要素）と長さのあるせん断梁要素を繋いでモデル化 [3]している。鉄骨梁断面はウェブを 8 個、上下の各フランジを 1 個のバネで表した。この区間以外の鉄骨梁は、ガセットプレートが取付く断面を含めて、曲げ変形、軸変形、せん断変形を考慮した梁要素でモデル化している。

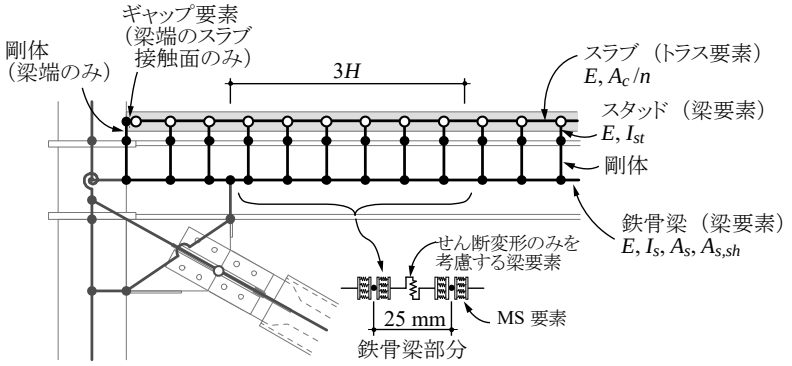


図 2 鉄骨梁及び合成梁のモデル化概要

スタッドは曲げ変形を考慮した梁要素、スラブはトラス要素でモデル化している。鉄骨梁とスラブの各要素はそれぞれの図心に配置し、スタッドと鉄骨梁図心を剛体で繋ぐ。左右梁端のスラブ接触面では、ギャップ要素を用いて柱とスラブの支圧と離間を再現する。スタッドの剛性と最大耐力は、別途実施した押抜き実験から得た値である。スラブ幅は、柱面では柱幅（175mm）、それ以外では実験から得られた各断面の有効幅の平均値（594 ㎜）である。ガセットプレートは、ダンパー軸方向とダンパー交差方向の 2 つの部材に分けてモデル化している。前者は、軸変形のみを考慮した梁要素でモデル化している。パネルは、柱梁交点における梁端を繋ぐ節点と柱端を繋ぐ節点を回転ばねで接続することでモデル化し、平行四辺形に変形する。

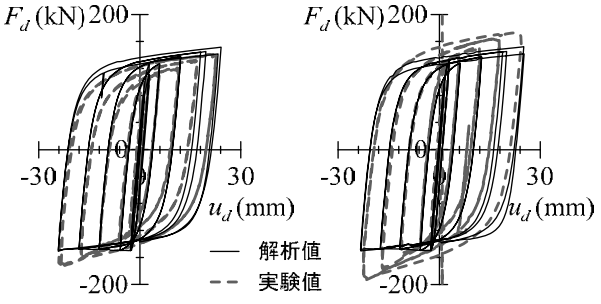
各部材のモデル化は、ダンパーを除いてバイリニア型にモデル化しており、コンクリートでは原点指向型としている。

３．２　解析結果

図 3 にダンパー軸方向力 F_d とダンパー塑性化部変形 u_d の実験値と解析値の比較を示す。F_d は次式の関係式から得られる。

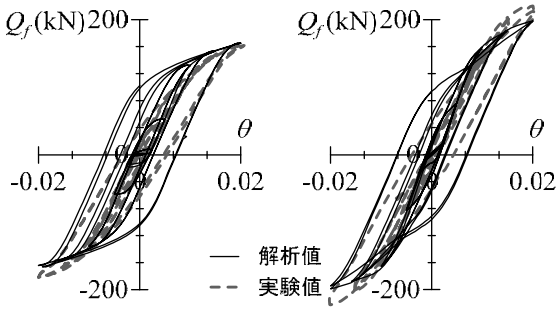
$$F = Q_f + F_d \times \cos\alpha \quad （1）$$

ここに、F はオイルジャッキ（図 1）のロードセルから得た荷重、Q_f は歪ゲージから算出した左右柱のせん断力の和、α はダンパー取付角度である。圧縮軸力が作用する際に、実験値の F_d が解析値



(a) スラブなし　(b) スラブ付き

図 3 $F_d - u_d$ 関係



(a) スラブなし　(b) スラブ付き

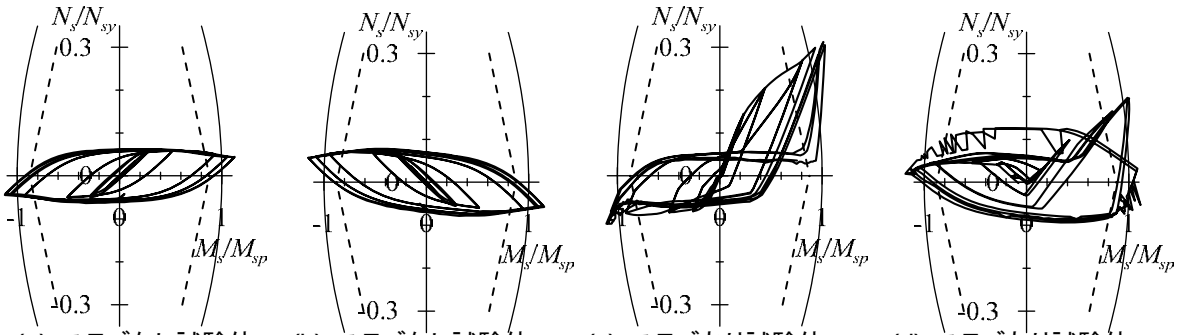
図 4 $Q_f - \theta$ 関係

表 1 実験値に対する解析値

	スラブなし	スラブ付き	
		正載荷	負載荷
初期剛性	1.10	1.11	1.02
$\|Q_f\|$の最大値	0.94	0.90	0.89

の 1.2 倍程度になるが、概ね挙動を再現している。図 4 に架構せん断力 Q_f と層間変形角 θ の比較、表 1 に θ=1/200 のサイクルの最小二乗近似から得た初期剛性と θ=1/50 での最大耐力を実験に対する解析の値で示す。解析値は θ=1/50 のサイクルにおいて履歴の膨らみが実験値よりも大きいが、初期剛性と最大耐力の比較から概ね実験結果を再現できている。

図 5 に M_s と N_s に基づく鉄骨梁の NM 相関曲線を上梁と下梁のガセット端部を対象にして示す。縦軸は鉄骨梁の降伏軸力 N_s、横軸は鉄骨梁の全塑性モーメント M_{sp} で基準化しており、破線は降伏時の相関である。スラブなし試験体について、N_s/N_{sy} の最大値は 8%ほどで、軸力が梁の耐力に及ぼす影響は大きくないことが確認される。スラブ付き試験体において、正載荷時に引張軸力と正曲げが作用する左端では N_s がスラブによって増大するため、比較的大きな軸力が生じ、N_s/N_{sy} の最大値は 31%であり、M_p は 0.86 倍に低下する。下梁と上梁共に柱面と接するスラブが圧縮破壊に達しているが、ガセット端部ではスラブは圧縮破壊に達しておらず、これによりダンパーと鉄骨梁が降伏したのちも N_s は増大し続けた。



(a) スラブなし試験体、上梁ガセット端　(b) スラブなし試験体、下梁ガセット端　(c) スラブあり試験体、上梁ガセット端　(d) スラブあり試験体、下梁ガセット端

図5 NM相関曲線

4 ま と め

本研究では、制振部材とスラブが取付く鋼構造骨組に対し、解析検討を実施した。鋼構造骨組みをマルチスプリング要素と線材要素でモデル化した解析モデルは、スラブの有無に関わらず実験を概ね再現している。NM 相関曲線による検討から、ガセット端ではスラブが圧縮破壊をしなかったため、スラブによって鉄骨梁の梁軸力比が大きく上昇していることを確認した。今後はスラブの剛性・耐力を決定づけるスラブ幅の分布についての検討を行い、解析の信頼を向上させる。

参考文献

1) 松田頼征，竹下功祐，阿部千明，前川利雄，久保賢一良，野田亜久里，衣笠秀行：鋼構造制振建物における合成梁挙動に関する実験研究，その 1　実験概要，日本建築学会大会学術講演梗概集, DVD，2019.9
2) 笠井和彦，小澤秀允，山崎久雄，金子洋文，貞末和史，小野喜信：繰返し応力を受ける鋼材の曲線履歴型モデル，その 7 解析モデルの改良，日本建築学会大会学術講演梗概集, C-1 分冊, pp.907-908，2008.9
3) 松田頼征，笠井和彦，酒井新吉，元結正次郎：複曲率曲げを受ける合成梁の挙動に関する基礎的研究，日本建築学会構造系論文集，722 号，pp.791-801，2016.4

高熱伝導コンポジット材料の熱物性に対する自己組織化材料組織の効果

東京都市大学　工学部　　宗像　文男

１　はじめに

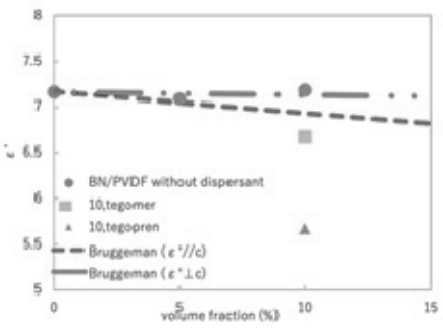
従来の複合材料においては、強度と靭性の向上を図る目的で繊維や介在粒子の導入がなされている。近年開発された繊維強化プラスチック（FRP　：Fiber-Reinforced Plastics）や金属材料では繊維状の第二成分を導入することにより強度の向上が図るといった複合材料の研究開発が行われている。一方で、構造材料としてだけでなく熱伝導などの機能性材料の開発も盛んに行われている。熱伝導は結晶学的には原子間距離が短く、軽い原子から構成されるダイヤモンドが非常に高い熱伝導率を示し、ダイヤモンド構造やこの類似の閃亜鉛鉱型を持つ化合物が高い熱伝導率を示す。これらの構造では最密面/最密方向が結晶の優先成長方向であり、熱の拡散方向でもある。ダイヤモンド構造配位を取るβ型窒化ケイ素においては、酸化物との固溶体（サイアロン）を生成する一方、窒化物結晶は、窒化ケイ素や窒化アルミニウムに代表される柱状(針状)結晶や窒化ホウ素に代表される板状結晶といった熱伝導に異方性を持った異方性結晶を母材中に導入し熱流の拡散方向を制御できれば新しいフォノニクス材料として期待できる。

２　研究目的

実用部品の熱流制御という観点から、格子欠陥を利用してフォノン伝導の伝播方向を制御した異方性熱伝導という観点から材料組織を構築するために、コンポジット材料のミクロな結晶格子欠陥でフォノン伝導の方向制御がされた高熱伝導結晶を配置したマクロな材料組織を構築する材料設計手法の開発を目指す。2019 年度は特に、高熱伝導性を示す窒化ホウ素 BN の板状結晶を母材中に分散配置させ、混合混練過程で生じる分散粒子の自己組織化を利用した高熱伝導方向制御材料を開発する。また、高熱伝導結晶と母材との界面はコンポジット材料の熱伝導や熱容量に対して大きな影響を及ぼすことから、異方性を持った窒化物微結晶と母材とのヘテロ界面を導入する事による熱物性への影響ついての知見を得る事を目標とする。

３　研究成果

2019 年度は、2018 年度の結果を基にセラミックスフィラーBN 結晶と PVDF ポリマー誘電体のコンポジット材料の混練条件を変えて自己組織化材料組織の構築が可能であるか検討を行った。その結果、　右図に示す様に誘電率ε’が減少し、粒子群の形成がコンポジット材の誘電特性に大きな影響を及ぼすことが示された。しかし、熱伝導に対しては顕著な添加効果は見られなかった。



４　ま　と　め

BN 結晶フィラーを PVDF ポリマー誘電体母材に添加したコンポジット材料成形体を作製し、誘電率と熱伝導率の測定を試み、フィラー効果は確認された。しかし、BN 板状結晶の配向性制御が課題であり、次年度以降、粒子群の異方性形態と熱物性についての相関について検討を加えていく。

コーヒーかす由来糖の高収率製造に寄与する、飼料への適用可能な糖吸着材の探索

無臭元工業株式会社
山本 啓博

1　はじめに

マンノースは、細菌の感染予防や免疫力向上などの生理活性を持つ事が知られ、家畜飼料として利用されている。しかし、高い原料価格や製造コストのため、マンノースの市場価格は非常に高く、マンノースを配合した飼料も高価となる。

マンノース含有飼料の安価製造を可能とすることにより、家畜飼料へマンノースを利用しやすくなり、家畜の細菌感染予防や免疫力向上による畜産業の収益向上に役立つことが期待できる。

2　研究目的

本研究では、高値で取引されている高付加価値糖であるマンノースを、未利用バイオマスを原料として低コストかつ高収率に製造すると共に、得られたマンノースを糖吸着能を持つ飼料原料に吸着させることで、安価なマンノース含有飼料を提供し畜産業に資することを目指し、糖吸着能を有する吸着材を探索することを目的とした。

3　研究成果

穀類、粕類、草類、無機類などからなる家畜飼料および比較として粉末活性炭(ヤシ殻水蒸気賦活)、二酸化チタン(アナターゼ型)を用いてマンノース吸着率を測定した。

マンノース吸着率は、マンノース溶液中に各種飼料を添加撹拌後、マンノース溶液濃度をHPLCで測定し、マンノース濃度減少率からマンノース吸着率を求めた。

選定した家畜飼料 25 種類のマンノース吸着率を測定し、最も吸着率が高かった飼料は乾燥バガス、飼料用炭で2%であった。比較として測定した粉末活性炭および二酸化チタンの吸着率はそれぞれ83%、12%であったことから家畜用飼料の吸着率は低いものと考える。

4　ま　と　め

選定した穀類、粕類、草類、無機類などの家畜飼料の中で、マンノース溶液のマンノース吸着率は最大2%であり、比較として用いた粉末活性炭(ヤシ殻水蒸気賦活)、二酸化チタン(アナターゼ型)の吸着率と比較すると低い結果となった。

未利用バイオマスからマンノースを製造し、家畜の細菌感染予防や免疫力向上が期待できるマンノース含有飼料として用いる為には、高い吸着率のほかにマンノース以外を含む混合液中でマンノース吸着を有する吸着能が求められる。

準安定六方晶系希土類フェライト薄膜の創製と物性評価

千葉大学大学院　理学研究院 横田 紘子

1　はじめに

2 つ以上の強的秩序をもつ物質群はマルチフェロイックスとして知られており、中でも磁気的秩序と強誘電性を併せ持つマルチフェロイックスはカップリング効果により電場によってスピンを、磁場により電気双極子モーメントを制御することができることから新規大容量メモリとして注目を集めている。一方で、このような物質は数が少ないことが問題となっている。これは、強誘電性と磁気秩序が異なる *d* 電子状態を好むためである。本研究では、この *d* 問題に作用されずに強誘電性、磁気秩序の発現が期待されている六方晶系希土類鉄酸化物に着目をした。

2　研究目的

本研究では、酸素多面体の buckling により希土類イオンが変位することで強誘電性が誘起することが知られている希土類マンガン系に着想を得た。理論計算から、マンガンを鉄イオンに置換することで相転移温度の上昇が期待されている。しかし、鉄系の場合にはバルクの状態では直方晶系が安定相であり、六方晶系は準安定相としてしか実現しないことがわかっている。これまでに共同研究代表者らは薄膜化することにより、六方晶系を安定化させることに成功し、h-$ErFeO_3$ においてはその構造評価を X 線回折, 電子線回折を用いて、また、物性評価を誘電率測定, DE ヒステリシス測定, 磁化測定, メスバウアー測定を用いて行ってきた。その結果、室温において強誘電性を示し、120K 以下において弱強磁性を示すことを明らかにしてきた。しかしながらカップリング効果や希土類イオンの磁性への影響など明らかにされていない点も多い。そこで、本研究では異なる希土類イオンを用いた薄膜作成を行い、その構造・物性評価を行うことで、希土類イオンが物性に及ぼす影響を明らかにすることを目指す。

3　研究成果

パルスレーザー堆積法(PLD 法)を用いて、$HoFeO_3$ および $TmFeO_3$ 薄膜の作成を行った。基板として YSZ(111)面を用いた。薄膜 X 線回折装置を用いて面直および面内配向を調べた結果を Fig.1, Fig.2 に示す。Fig.1 がθ-2θの結果、Fig.2 がφスキャンの結果となっている。Fig.1 より、$TmFeO_3$ 薄膜が YSZ(111)面に対して *c* 軸配向して

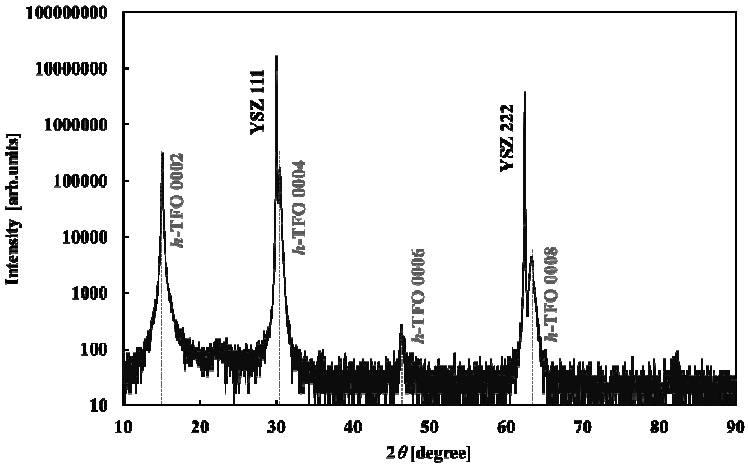


Fig. 1 $TmFeO_3$ 薄膜のθ-2θスキャン

成長していることがわかる。不純物相などが存在しない良質な薄膜が得られていることがわかる。一方、Fig.2 では、YSZ 基板は 3 回回転軸に対応するように 120 度間隔に回折ピークが現れている。これに対して、$TmFeO_3$ 薄膜の回折ピークは基板とは重なっておらず、30 度ずれた角度に 6 本存在している。このことは、薄膜が基板に対して 30 度ずれて面内配向していることを示唆しているといえる。これは、Fig.3 に示す逆格子マッピング測定の結果からもわかる。

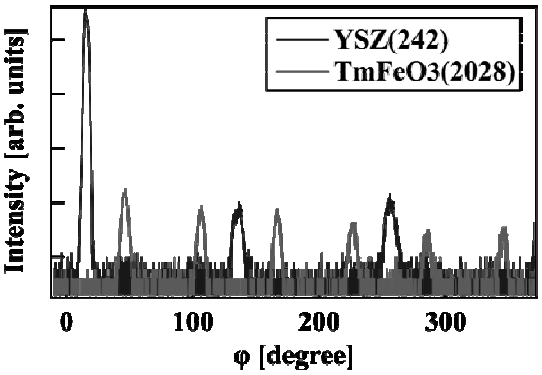


Fig. 2 $TmFeO_3$ 薄膜のφスキャン

続いて、$TmFeO_3$, $HoFeO_3$ 薄膜の強誘電性を確認するために *DE* 履歴測定を行った。その結果を Fig.4 に示す。電気伝導成分が存在しているものの、明瞭な *DE* ヒステリシス曲線が室温において描かれていることがわかる。自発分極の大きさは 3.5 μC/cm^2 と見積もることができた。この大きさは第一原理計算によって予測されている 8 μC/cm^2 と比較的よい一致をしているといえる。

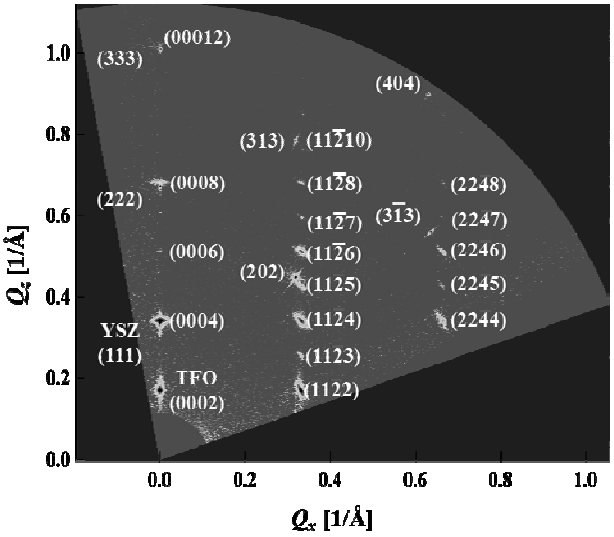


Fig. 3 $TmFeO_3$ 薄膜の逆格子マッピング

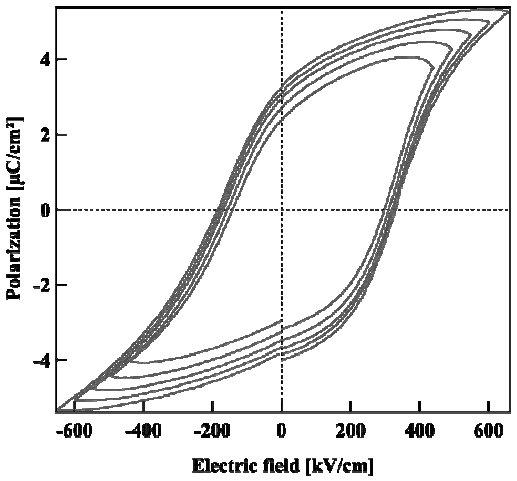


Fig. 4 $TmFeO_3$ 薄膜の *DE* 履歴曲線

4　ま　と　め

PLD 法により $HoFeO_3$, $TmFeO_3$ 薄膜の作成を行った。得られた薄膜を X 線回折装置を用いて測定した結果、不純物のない良質な *c* 軸配向膜が得られていることが分かった。また、*DE* 履歴測定を行った結果、室温で明瞭なヒステリシス曲線を描くことを確認した。このことは、室温で強誘電性を示すと結論付けることができる。得られた自発分極の値は第一原理計算から見積もられている理論値と比較的よい一致を示していることが分かった。今後は磁性についても研究を行っていく予定である。

液中レーザプロセスによるナノ粒子の作製と工学的応用

東京工業大学 物質理工学院 和田裕之

1 はじめに

分野で様々な応用が期待されている機能性ナノ粒子の作製法として、液中レーザアブレーション法と液中レーザ溶融法が注目されている。前者は液体中のターゲット材料に強いパルスレーザー光を照射し、後者は液体に分散したナノ粒子に弱いパルスレーザー光を照射するものである。

2 研究目的

本研究では、液中レーザアブレーション法により有機ナノ粒子を作製し、液中レーザ溶融法によりフッ化物の球状ナノ粒子を作製し検討する。

3 研究成果

液中レーザアブレーション法：フタロシアニン [1]

塩化アルミニウムフタロシアニンの懸濁液（超純水）にパルスレーザー光を照射し、ナノ粒子分散水溶液を得た。Fig. 1 に走査型電子顕微鏡（SEM）観察による微細化の結果（(a)原料, (b) フルエンス: 75 mJ/cm^2, (c) 150 mJ/cm^2, (d) 300 mJ/cm^2.）、Fig. 2 に動的光散乱法（DLS）による 2 次粒径のフルエンス依存性を示す。Fig. 3 にナノ粒子分散水溶液の吸収スペクトルを示す。この 2 つのピークの比より結晶構造の変化が示唆された。

液中レーザアブレーション法：ナフタロシアニン [2]

ナフタロシアニンを用いた実験においても、フタロシアニンと同様の微細化、2 次粒径の減少（Fig. 4）、および、結晶構造の変化が確認された。

液中レーザ溶融法：$NaYF_4$:Er,Yb 球状ナノ粒子 [3]

ミクロンサイズの $NaYF_4$:Er,Yb 粉末の懸濁液（超純水）に、パルスレーザー光を照射したところ、Fig. 5 の SEM 観察から球状粒子の生成を確認した。また、エネルギー分散型 X 線分析（EDX）により高温のレーザプロセスでも構成元素の脱離がなく、蛍光分光光度計によりアップコンバージョン発光が確認された、各種バイオメディカル応用が期待される。

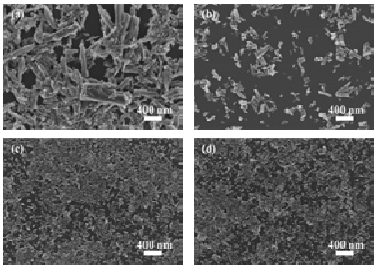


Fig. 1. SEM images of raw material and nanoparticles.

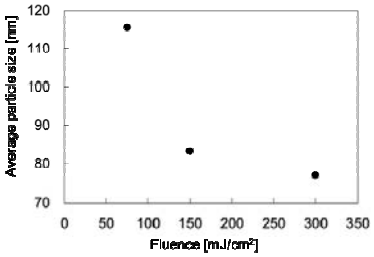


Fig. 2. The secondary particle size of nanoparticles as a function of laser fluence.

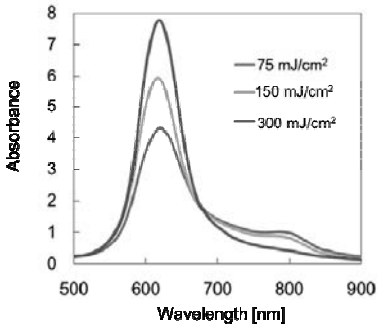


Fig. 3. Absorption spectra of nanoparticles in DI water.

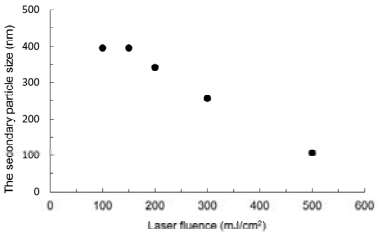


Fig. 4. The secondary particle size measured by DLS as a function of laser fluence.



Fig. 5. SEM images of nanoparticles.

参考文献

1. T. Akimori, K. Nakamura, T. Asahi, H. Wada, J. Laser Applications, in press.
2. K. Omura, R. Yanagihara, H. Wada, Jpn. J. Appl. Phys. in press.
3. K. Yagi, K. Mori, O. Odawara, H. Wada, J. Laser Applications, in press.

第11回先進セラミックスの科学と技術に関する国際会議(STAC-11)

物質・材料研究機構　大垣 武

1　はじめに

第 11 回先進セラミックスの科学と技術に関する国際会議(The 11th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, STAC-11)は、物質・材料研究機構と東京工業大学に所属する無機材料研究者の有志が実行員会（Conference Chair: 大橋 直樹）を組織し、7 月 9 日（火）から 7 月 11 日（木）の 3 日間、つくば国際会議場で開催された。過去 10 回開催された STAC は、透明酸化物に関する国際会議（TOEO-9）と同時開催された STAC-9 を除き、神奈川県、千葉県で開催されたが、今回の STAC-11 は、単独では初めて茨城県つくば市で開催された。

2　研究目的

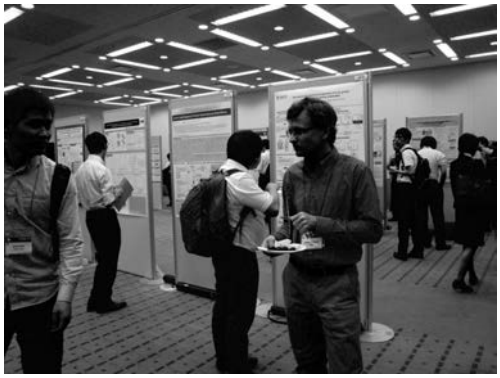
セラミックスは日本が世界をリードしている材料科学分野であるにもかかわらず、セラミックスをメインフォーカスとした国際会議は 2005 年以前にはなかった。先進セラミックスの科学と技術に関する国際会議は、新しい無機材料科学・技術を創生する国際会議として、2007 年に東工大応用セラミックス研究所が第1回(STAC-1)を主催して以降、ほぼ毎年開催され、今回は11回目の開催となる。STAC-11 では、物質・材料研究機構の研究者が中心となり、セッション、プログラムの策定を行った。物質・材料研究機構は、従来のセラミックス研究で用いられた手法にとどまらず、ナノテクノロジー、第一原理計算などの手法を駆使して無機材料に携わる研究者が多数在籍している研究機関である。そこで、物質・材料研究機構の無機材料研究者が得意とする専門分野でセッションを構成し、それぞれの専門分野の最先端の研究内容について講演、議論を実施する。さらに、分野の異なる無機材料研究者同士の情報共有、交流の場となることも目的としている。

3　研究成果

STAC-11 には、国内外から無機材料を研究対象とする研究者 194 名が参加した。プログラムは、下記の 11 セッションから構成され、口頭講演 80 件、ポスター講演 79 件、合計 159 件の講演が、それぞれのセッションに割り振られ、発表、討論が行われた。口頭講演では、海外の研究機関から 12 名、国内の研究機関から 16 名の研究者を招き、28 件の招待講演が行われた。ポスター講演は、1 日目、2 日目に行われ、厳正な審査により、金賞 2 件、銀賞 6 件の優秀ポスター賞が選ばれ、懇親会で表彰式が行われた。懇親会は、2 日目につくば国際会議場内で行われ、100 名以上の研究者が参加した。研究に関する情報交換のみならず、参加者同士の交流を深める場として有益であった。懇親会の最後に、東工大の東教授から、2020 年 7 月に横浜で STAC-12 が開催されることが報告された。

STAC-11 のセッション

・Materials Design and Characterization via Computer
・Solid State Chemistry
・Analysis and Characterization
・Engineering Ceramics
・Chemical Processes
・Opto-electronic Materials
・Transparent Semiconductors
・Optical Materials
・Biorelated Ceramic-Based Materials
・Batteries
・Growth and Physical Properties of Thin Films and Single Crystals



4　ま　と　め

STAC-11 は、つくば市で初の単独開催であったが、国内外の多くの参加者に恵まれ、これまでの STAC に劣らない規模の国際会議となった。STAC の趣旨の一つである、広範囲にわたる無機材料分野の最先端研究に関する発表、討論が行われただけではなく、普段交流の少ない、分野の異なる研究者同士の情報交換、交流の場としても、有意義な会議となった。本共同利用研究の費用は、招待講演者の旅費・謝金、会議に必要な物品費として活用させていただいた。

バルクセラミックスの信頼性に関するワークショップ

長岡技術科学大学　田中 諭

1　はじめに

近年，バルクセラミックスの製造技術に関する技術改良と経済性の追求が進んでいる．日本のセラミックス産業が優位性を保ち世界をリードするには更なる高度な製造技術と生産性の追求，および，新たな製造技術の革新が必要である．これにより今後需要が高くなる情報通信分野におけるセラミックス部品や，エネルギー・環境分野における燃料電池やイオン電池のセラミックス部品を供給できると考えられる．そのためには，現在のバルクセラミックスにおける製造技術と生産性での課題である信頼性向上に対する取り組みを継続すること，また，そのもとにある学理の探求を進めることが重要である．そこで本ワークショップでは，企業，公的研究機関，大学の研究者のプロセスや評価を対象とする研究者が一同に会して，基本となる話題について情報共有し，議論を進める．この活動を通して，製造時および稼働時の信頼性向上に資する新しい基礎科学と基盤技術を構築できると考えられる．

本ワークショップは，数年前より貴研究所の若井史博教授のご指導の下，『バルクセラミックスの信頼性に関するワークショップ』を東工大安田公一先生の世話人で開催してきた．ワークショップでは，話題提供を企業，公的研究機関，大学の研究者にお願いして，質疑では制限時間を設けずに行ってきた．今回，これまでのワークショップの運営方法を継承しながらも，より広く，機能性セラミックスやバイオセラミックスなどをも対象とした『バルクセラミックス』の信頼性に関するワークショップに発展的に展開することを目的とし，本ワークショップを行うことにした．

2　研究目的

本ワークショップでは，粉体プロセスで作られる機能性セラミックス，ガラス，バイオセラミックス，エンジニアリングセラミックスなどのバルクセラミックス各分野の研究者が一同に会して，セラミックスの高信頼性化を実現するための具体的な議論をし，その結果として，次世代バルクセラミックス開発のための基盤技術と基礎科学の構築することを目的とする．また，このような高度な議論の中に，大学院生などの若手研究者にも参加してもらって，１０年後，２０年後のセラミックス産業とその基盤科学を担う人材育成についての効用も期待している．

3　研究成果

2021 年春に開催予定の焼結国際会議 Sintering2021 の開催のためのワークショップを兼ねて，焼結に関する最近のトピックから基礎的な内容について議論することを目的として開催した．コールドシンタリング，急速加熱，通電加圧焼結，フラッシュ焼結，室温での緻密化など焼結に関する極最近の話題を中心とした内容となった．

（1）2019 年度第 1 回バルクセラミックスに関するワークショップ

主催：東京工業大学フロンティア材料研究所

協賛：日本セラミックス協会バルク先進バルク材料とそのシステムの高信頼性化研究会

開催日時：2019 年 12 月 18 日（水） 14:00- 17:00

場所：東京工業大学キャンパスイノベーションセンター2 階多目的室 3

（〒108-0023 東京都港区芝浦３－３－６）

参加者：15 名

プログラムは以下の通りである

（特別講演）「コールドシンタリング法による酸化物の低温焼結挙動とその応用」

舟橋修一（村田製作所）

「急速加熱によるアルミナ前駆体の構造変化とナノ結晶の析出挙動」　吉田道之(岐阜大)

「通電加圧焼結による亀裂状内部欠陥消失過程の放射光 X 線 CT 観察」

大熊学（東京工業大学）

「セラミックスの変形に対する通電の効果」 森田孝治（NIMS）

「フラッシュ焼結とその周辺技術」 吉田英弘（東京大）

「窒化物蛍光体粒子分散 MgO セラミックスの常温緻密化」

多々見純一（横国大・KISTEC）、高橋絵美（KISTEC）、高橋拓実（KISTEC）

「配向成形体の段階的な微構造形成過程」　田中諭、馬場翔子(長岡技科大)

4　ま　と　め

本年度は焼結について講演会を行った．セラミックスは従来高温長時間での焼結が必要とされているが，本ワークショップで紹介されたように低温焼結や電場や応力場等の外場の影響により短時間焼結が盛んに研究されている．なお本講演会の講演者らに一部らによる研究成果はセラミクス誌でも紹介される予定である．次年度の Sintering 国際会議は日本での開催であり，同分野の研究機運はますます高くなると予測される．なお 3 月にも予定をたてて実施するつもりであったが諸事情により不開催となった件を申し添える．

最後に．本ワークショップの受け入れ教員である若井史博先生には，ワークショップに積極的にご参加の上，多数の質問やコメントをして頂き，本ワークショップがとても興味深い議論の場となりました．また，共同利用推進室の森島様，金井様には，旅費の手配などでいろいろとお世話になりました．ここに，記して感謝の意を表します．



ワークショップの様子

卓越した機能発現を目指した
セラミックプロセッシングに関するワークショップ

静岡大学　脇谷尚樹

１　はじめに

近年、世界的な規模でエネルギーや環境に対する意識が高まりつつあるが、この『意識』と『実現』を橋渡しするものが高い性能を有するセラミックス材料の開発である。例えば、太陽光を高い効率で電気に変換するためには新しい高効率の太陽電池の開発が必要であるが、太陽電池はシリコン、カルコパイライト、二酸化チタンといったセラミックスから構成されている。また、最近、圧電体を並べたマットを人間が踏むことによって電気を発電する『発電床』等が開発されているが、圧電体は典型的なセラミックスである。特に圧電体については近年の環境意識の高まりを受けて毒性のない非鉛系の新しいセラミックスの開発が進められている。セラミックスはプロセッシングを制御することにより特性を大きく変化させることが可能である。例えば、圧電体や磁性体には異方性があり、特定の方位に結晶の方位を制御することにより最高の性能を実現することが可能になる。また、単に方位を制御するのみならず、応力等の外的な要因を与えることによりその性能はさらに高めることが可能になる。本ワークショップはこの分野の第１人者であるフロンティア材料研究所の片瀬貴義准教授を受け入れ教員、静岡大学大学院工学研究科の脇谷尚樹教授を代表者として申請したものである（2011 年度より継続して開催）。

２　研究目的

本ワークショップでは、薄膜、微粒子、バルク等幅広い形態の種々の機能性セラミックスについてプロセッシングを最適化することにより卓越した機能を発現させることを目指している。この目的を達成するため、本ワークショップでは多くのセラミックスの研究者によってプロセッシングが結晶構造、微構造、ナノ構造、バンド構造やその他の物性に及ぼす影響について議論・検討を行う。

３　研究成果

セラミックスプロセッシングを主眼とした研究会を２回（令和元年８月３日（土）、令和元年１２月８日（日））開催し、毎回４人の講師を招いて講演及び討論を行った。各回の講演日時・講演題目・講演者を以下に列記する。

平成 30 年度プロセス研究会　第１回講演会

（フロンティア材料研究所　共同利用研究）

開催日：令和元年８月３日（土）

講演場所：東京工業大学　田町キャンパス

キャンパスイノベーションセンター東京　（ＣＩＣ東京）７階　７０８号室

時間：１３：３０～１７：３０

１．　倉科 佑太 先生（東京工業大学）
題目：超音波振動とマイク ロハイドロゲルのメディカルデバイスやバイオセンシングへの応用
２．　荻野 拓 先生（産業技術総合研究所）
題目：機能性層状複合アニ オン化合物の設計と合成
３．　大野 智也 先生（北見工業大学）
題目：転動造粒によるホタ テ貝殻を用いた酸土矯正剤の開発
４．　塩田 忠 先生（岡山大学）
題目：耐摩耗性と生体適合 性に優れた炭化物薄膜コーティングを目指して

令和元年度プロセス研究会　第２回講演会
（フロンティア材料研究所　共同利用研究）
開催日：令和元年１２月８日（日）
講演場所：東京工業大学　田町キャンパス
キャンパスイノベーションセンター東京　（ＣＩＣ東京）　７階　７０８号室
時間：１３：３０～１８：００

１．　片瀬 貴義 先生（東京工業大学）13:30~14:20
題目：トレードオフの相関を超えた巨大熱電変換性能
２．　朝倉 裕介 先生（東北大学）14:30~15:20
題目：酸化物ナノ粒子を出発物質とした酸窒化物の形態制御
３．　増田 淳 先生（産業技術総合研究所）16:00~16:50
題目：結晶シリコン太陽電池の電圧誘起劣化に関する普遍的解釈と抑止技術
４．　川口 昂彦 先生（静岡大学）17:00~17:50
題目：ダイナミックオーロラ PLD 法を用いたペロブスカイト酸窒化物の作製

４　ま　と　め

今年度で９年目のワークショップとなったプロセス研究会であるが、これまでにも劣らず熱のこもった議論がなされた。超音波のバイオ応用、バイオ応用も視野に入れた炭化物薄膜コーティング、地元企業との共同研究によるホタテ貝殻を用いた酸土矯正剤の開発、新規機構に巨大熱電特性の発現、複合アニオンに基づく新規材料の設計と合成、光触媒応用に向けた酸窒化物ナノ粒子の形態制御、酸窒化物薄膜の新規製膜方法の開発といった、プロセス・応用両面の最先端研究に関する、これまでに無い新しい分野の情報交換がなされた。これにより、研究の幅が広がった・新しい知見を得られた、などの意見が数多く聞かれ、参加者にとって有意義な研究会となった。また参加者間の協力による新たな研究成果も得られつつある。研究会の参加者にもたいへん好評であることから、今後も継続して研究会の開催及び共同利用研究として継続させて頂きたい。

「共同研究に関わる既発表論文一覧」

この「共同研究に関わる既発表論文一覧」は、当研究所の共同利用研究の成果および動向を知るために、2018・2019 年度共同利用研究代表者に対して共同利用研究に関わる論文を学会誌等に発表した論文著書等を調査し、収録したものです。（2020 年 5 月調査）

◆ 北海道大学　石井 建

2019年度共同利用研究

Mechanical behavior of sliding bearings for seismic isolation under cyclic loading：Ken Ishii, Masaru Kikuchi；16WCSI Proceedings

◆ 横浜国立大学　一柳 優子

2019年度共同利用研究

PEGylation of Co-Zn Ferrite Nanoparticles for Theranostics：Akito Oshima, Kouhei Kanda, Koki Fujiwara, Taisei Ide, Mayumi Takano-Kasuya, Yuko Ichiyanagi；Journal of Nanoscience and Nanotechnology

◆ State University of New York at Binghamton　In-Tae Bae

2019年度共同利用研究

Short Range Biaxial Strain Relief Mechanism within Epitaxially Grown BiFeO3：In-Tae Bae, Shintaro Yasui, Tomohiro Ichinose, Mitsuru Itoh, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, and Hiroshi Naganuma；Sci. Rep.

Strategy to Utilize Transmission Electron Microscopy and X-ray Diffraction to Investigate Biaxial Strain Effect in Epitaxial BiFeO3 Films；In-Tae Bae, Tomohiro Ichinose, Shintaro Yasui, Andras Kovacs, Hong Jian Zhao, Jorge Iniguez, and Hiroshi Naganuma；Jpn. J. Appl. Phys

◆ 名古屋大学　岡本 佳比古

2018年度共同利用研究

Real Spin and Pseudospin Topologies in the Noncentrosymmetric Topological Nodal-Line Semimetal CaAgAs：Hishiro T. Hirose, Taichi Terashima, Taichi Wada, Yoshitaka Matsushita, Yoshihiko Okamoto, Koshi Takenaka, and Shinya Uji；Physical Review B

2019年度共同利用研究

Hole-Doped M4SiTe4 (M = Ta, Nb) as an Efficient p-Type Thermoelectric Material for Low-Temperature Applications：Yoshihiko Okamoto, Yuma Yoshikawa, Taichi Wada, and Koshi Takenaka；Applied Physics Letters

◆ 産業技術総合研究所　金子 晋久

2018年度共同利用研究

高絶縁性トポロジカル絶縁体Sn-BSTSにおける表面伝導のゲート制御：三澤哲郎、福山康弘、中村秀司、岡崎雄馬、名坂成昭、金子晋久、笹川崇男；第65回応用物理学会春季学術講演会 講演予稿集

デュアルゲートデバイスによるトポロジカル絶縁体表面の磁気輸送特性制御：三澤哲郎、福山康弘、中村秀司、岡崎雄馬、名坂成昭、金子晋久、笹川崇男；第79回応用物理学会秋季学術講演会 講演予稿集

トポロジカル絶縁体Sn0.02Bi1.08Sb0.9Te2Sにおける表面電子輸送特性のゲート制御：三澤哲郎、福山康弘、中村秀司、岡崎雄馬、名坂成昭、江連大貴、金子晋久、笹川崇男；日本物理学会第74回年次大会 講演概要集

2019年度共同利用研究

コルビノ型電極配置による 高絶縁性 トポロジカル絶縁体の単一表面伝導特性評価：三澤哲郎、福山康弘、中村秀司、岡崎雄馬、名坂成昭、江連大貴、金子晋久、笹川崇男；日本物理学会2019 年秋季大会 講演概要集

◆ 慶應義塾大学　神原 陽一

2018年度共同利用研究

Superconducting transition Temperatures in the Electronic and Magnetic Phase Diagrams of Sr2VFeAsO3-δ, a Superconductor：Yujiro Tojo, Taizo Shibuya, Tetsuro Nakamura, Koichiro Shoji, Hirotaka Fujioka, Masanori Matoba, Shintaro Yasui, Mitsuru Itoh, Soshi Iimura, Hidenori Hiramatsu, Hideo Hosono, Shigeto Hirai, Wendy Mao, Shinji Kitao, Makoto Seto, and Yoichi Kamihara ; J. Phys. Condens. Matter

◆ 東京大学　寒野 善博

2019年度共同利用研究

Numerical simulation of base-isolated buildings in collisions with surrounding moat walls during earthquakes: a nonsmooth mechanics approach：Shota Fukasawa, Yoshihiro Kanno；Optimization and Engineering

◆ 龍谷大学　木村 睦

2019年度共同利用研究

Analysis of Carrier Mobility in Amorphous Metal-Oxide Semiconductor Thin-Film Transistor using Hall Effect：Kota Imanishi, Tokiyoshi Matsuda, and Mutsumi Kimura；IEEE Electron Device Lett., to be published

Influence of Characteristic Variation of Oxide Semiconductor and Comparison of the Activation Function in Neuromorphic Hardware：Hiroya Ikeda, Hiroki Yamane, Yuta Takishita, Mutsumi Kimura, and Yasuhiko Nakashima；NOLTA IEICE, Vol. 11, No.2, pp. 232-252, Apr. 2020

Memristor Property of an Amorphous Sn-Ga-O Thin-Film Device deposited using Mist Chemical-Vapor-Deposition Method ：Yuta Takishita, Masaki Kobayashi, Kazuki Hattori, Tokiyoshi Matsuda, Sumio Sugisaki, Yasuhiko Nakashima, and Mutsumi Kimura；AIP Advances, Vol. 10, Issue 3, 035112, Mar. 2020

レアメタルフリー Ga-Sn-O 材料の薄膜トランジスタへの応用：松田時宜, 梅田鉄馬, 加藤雄太, 西本大貴, 杉崎澄生, 古田守, 木村睦；電子情報通信学会論文誌 C, Vol. J102-C, No.11, pp. 305-311, Nov. 2019

Memristive Characteristic of an Amorphous Ga-Sn-O Thin-Film Device with Double Layers of Different Oxygen Density：Ayata Kurasaki, Ryo Tanaka, Sumio Sugisaki, Tokiyoshi Matsuda, Daichi Koretomo, Yusaku Magari, Mamoru Furuta, and Mutsumi Kimura；Materials, Vol. 12, Issue 19, 3236, Oct. 2019

Emerging Applications using Metal-Oxide Semiconductor Thin-Film Devices：Mutsumi Kimura；Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 58, No. 9, 090503, Sep. 2019

Neuromorphic System with Crosspoint-type Amorphous Ga-Sn-O Thin-Film Devices as Self-Plastic Synapse Elements：Mutsumi Kimura, Kenta Umeda, Keisuke Ikushima, Toshimasa Hori, Ryo Tanaka, Junpei Shimura, Atsushi Kondo, Takumi Tsuno, Sumio Sugisaki, Ayata Kurasaki, Kaito Hashimoto, Tokiyoshi Matsuda, Tokiyoshi Kameda, and Yasuhiko Nakashima；ECS Trans., Vol. 90, Issue 1, pp. 157-166, May 2019

Neuro-inspired System with Crossbar Array of Amorphous Metal-Oxide-Semiconductor Thin-Film Devices as Self-Plastic Synapse Units − Letter Recognition of Five Alphabets −：Mutsumi Kimura, Kenta Umeda, Keisuke Ikushima, Toshimasa Hori, Ryo Tanaka, Tokiyoshi Matsuda, Tomoya Kameda, and Yasuhiko Nakashima；The 26th International Conference on Neural Information Processing, ICONIP 2019, Pt. II, LNCS 11954, pp. 481-491, Dec. 2019

In-Ga-Zn-O Film Thickness Dependence of Memristor Characteristic for Resistive Random Access Memory： Kaito Hashimoto, Ayata Kurasaki, Mutsumi Kimura, and Tokiyoshi Matsuda；IMFEDK 2019, Nov. 2019

Ga-Sn-O Thin Film Synapse for Neural Network：Yuki Shibayama, Daiki Yamakawa, Yuki Onishi, and Mutsumi Kimura；IMFEDK 2019, Nov. 2019

Synapse Elements in Neural Network Based on Multilayer Cross-Point Device using IGZO：Takumi Tsuno, Jumpei Shimura, Atsushi Kondo, and Mutsumi Kimura；IMFEDK 2019, Nov. 2019

Ga-Sn-O TFT Fabricated with Al2O3 Insulating Film：Kazuki Hattori, Kenta Tanino, Mutsumi Kimura, and Tokiyoshi Matsuda；IMFEDK 2019, Nov. 2019

ニューラルネットワーク用Ga-Sn-O薄膜シナプス：柴山友輝, 山川大樹, 大西祐輝, 山根弘樹, 中島康彦, 木村睦；薄膜材料デバイス研究会 第16回研究集会, pp. 129-131, 2019年11月

ミストCVD法により成膜したGa-Sn-O薄膜の組成比に対する熱電特性の変化：木村 睦；薄膜材料デバイス研究会 第16回研究集会, pp. 70-71, 2019年11月

アモルファスIn-Ga-Zn-O薄膜シナプスの可塑性：山川大樹, 柴山友輝, 大西祐輝, 池田裕哉, 中島康彦, 木村睦；薄膜材料デバイス研究会 第16回研究集会, pp. 65-67, 2019年11月

Real Neuromorphic System using LSI Chip and Thin-Film Devices：Mutsumi Kimura, Keisuke Ikushima, Daiki Yamakawa, Hiroki Yamane, and Yasuhiko Nakashima；ICONS 2019, July 2019

Ga-Sn-O Thin Film Thermoelectric Conversion Devise Fabricated by Mist CVD Method：Tatsuya Aramaki, Tokiyoshi Matsuda, Kenta Umeda, Mutsunori Uenuma, and Mutsumi Kimura；AM-FPD '19, P-26, July 2019

Development of Two-Layered ReRAM using Ga-Sn-O Thin Film：Ayata Kurasaki, Sumio Sugisaki, Ryo Tanaka, Tokiyoshi Matsuda, and Mutsumi Kimura；AM-FPD '19, P-25, July 2019

Evaluation of IGZO Synapses for Neuromorphic Systems：Daiki Yamakawa, Yuki Shibayama, Hiroki Yamane, Yasuhiko Nakashima, and Mutsumi Kimura；AM-FPD '19, P-22, July 2019

Brain-like Integrated System using Thin-Film Devices：Mutsumi Kimura；Compass for Next-Gen ICT, FY 2019 RIEC Annual Meeting on Cooperative Research Projects, Feb. 2020

Ga-Sn-O薄膜を用いた抵抗変化型メモリのメモリスタ特性の電極依存性：橋本快人, 倉崎彩太, 田中遼, 杉崎澄生, 角田涼, 木村睦；映像情報メディア学会, IDY2019-74, pp. 29-32, 2019年12月

ニューラルネットワークのための多層クロスポイント型シナプス素子：津野拓海, 近藤厚志, 新村純平, 田中遼, 山川大樹, 柴山友輝, 岩城江津子, 木村睦；映像情報メディア学会, IDY2019-72, pp. 21-24, 2019年12月

Al2O3絶縁膜上に作製したGa-Sn-O TFT：服部一輝, 谷野健太, 松田時宜, 川原村敏幸, 劉麗, 木村睦；映像情報メディア学会, IDY2019-70, pp. 9-12, 2019年12月

ミストCVD法によるGa-Sn-O薄膜を用いたメモリスタ開発小林雅樹, 杉崎澄生, 木村睦；映像情報メディア学会, IDY2019-69, pp. 5-8, 2019年12月

Neuromorphic System using an LSI Chip and ♋-IGZO Thin-Film Devices：Mutsumi Kimura, Keisuke Ikushima, Daiki Yamakawa, Hiroki Yamane, and Yasuhiko Nakashima；38th Electronic Materials Symposium, Fr2-04, pp. 267, Oct. 2019

局所学習則と薄膜デバイスを用いるリアルニューロモーフィックシステム - 文字学習の動作確認 - ：木村睦, 田中遼, 山川大樹, 柴山友輝, 池田裕哉, 滝下雄太, 中島康彦；第80回応用物理学会秋季学術講演会, 20a-F211-7, pp. 19-026, 2019年9月

◆ 京都大学　聲高 裕治

2017年度共同利用研究

水平2方向変形を受ける間柱型せん断パネルダンパーの架構実験：山本優子，吉敷祥一，小西克尚，蓑和健太郎，聲高裕治；日本建築学会関東支部研究報告集

架構内に組み込まれた間柱型せん断パネルダンパーの水平2方向挙動：山本優子，櫻田頌吾，吉敷祥一，聲高裕治，小西克尚，蓑和健太郎；日本建築学会大会学術講演梗概集

◆ 慶應義塾大学　鹿野 豊

2018年度共同利用研究

Concatenated Composite Pulses Applied to Liquid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy：Masamitsu Bando, Tsubasa Ichikawa, Yasushi Kondo, Nobuaki Nemoto, Mikio Nakahara, Yutaka Shikano；Scientific Reports

◆ 大阪大学　新谷 亮

2019年度共同利用研究

Single-Molecule Single-Electron Transistor (SM-SET) based on π-Conjugated Quinoidal-Fused Oligosilole and Heteroepitaxial Spherical Au/Pt Nanogap Electrodes：Seung Joo Lee, Jaeyeon Kim, Tomohiro Tsuda, Ryo Takano, Ryo Shintani, Kyoko Nozaki, and Yutaka Majima；Applied Physics Express

◆ 大阪大学　節原 裕一

2018年度共同利用研究

Fabrication of high-performance InGaZnOx thin film transistors based on control of oxidation using a low-temperature plasma：K. Takenaka, M. Endo, G. Uchida, Y. Setsuhara；Applied Physics Letters

Influence of deposition condition on electrical properties of a-IGZO films deposited by plasma-enhanced reactive sputtering：K. Takenaka, M. Endo, G. Uchida, Y. Setsuhara；Journal of Alloys and Compounds

2019年度共同利用研究

Effects of post-deposition plasma treatments on stability of amorphous InGaZnOx thin-film transistors prepared with plasma-assisted reactive magnetron sputtering：K. Takenaka, M. Endo, G. Uchida, Y. Setsuhara；Japanese Journal of Applied Physics

Low-temperature formation of high-mobility a-InGaZnOx films using plasma-enhanced reactive processes：Kosuke Takenaka, Masashi Endo, Hiroyuki Hirayama, Giichiro Uchida, Akinori Ebe, Yuichi Setsuhara；Japanese Journal of Applied Physics

High-rate deposition of silicon nitride thin films using plasma-assisted reactive sputter deposition：Kosuke Takenaka, Yuichi Setsuhara, Jeon Geon Han, Giichiro Uchida, Akinori Ebe；Thin Solid Films

◆ 名古屋大学　谷口 博基

2018年度共同利用研究

Structural Variations and Dielectric Properties of (Bi1-xLax)2SiO5 (0≤x≤0.1)：Polycrystallines Synthesized by Crystallization of Bi-Si-O and Bi-La-Si-O Glasses：Hiroki Taniguchi, Shingo Tatewaki, Shintaro Yasui, Yasuhiro Fujii, Jun-ichi Yamaura, and Ichiro Terasaki；Phys. Rev. Mater.

2019年度共同利用研究

Structural Phase Transitions and Possibility of the Relaxor-like State in Improper Ferroelectric Strontium-Substituted Calcium Sulfoaluminates：T. Wakamatsu, G, Kawamura, T. Abe, S. Kawaguchi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, M. Itoh, I. Terasaki, and H. Taniguchi；J. Phys. Soc. Jpn. 88, 034718 (2019)

Antiferroelectric to Antiferroelectric-Relaxor Phase Transition in Calcium Strontium Sulfoaluminate：T. Wakamatsu, G. Kawamura, T. Abe, Y. Nakahira, S. Kawaguchi, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, I. Terasaki, and H. Taniguchi；Inorg. Chem. 58, 15410-15416 (2019)

◆ 岡山大学　寺西 貴志

2018年度共同利用研究

Enhancement of Ultra-high Rate Chargeability by Interfacial Nanodot BaTiO3 Treatment on LiCoO2 Cathode Thin Film Batteries：Sou Yasuhara, Shintaro Yasui, Takashi Teranishi, Keisuke Chajima, Yumi Yoshikawa, Yutaka Majima, Tomoyasu Taniyama, and Mitsuru Itoh；Nano Lett.

2019年度共同利用研究

The effects of BaTiO3 nanodots density support on epitaxial LiCoO2 thin-film for high-speed rechargeability：Sou Yasuhara, Shintaro Yasui, Takashi Teranishi, Yumi Yoshikawa, Tomoyasu Taniyama and Mitsuru Itoh；Electrochem. Commun.

The effect of relative permittivity of surface supporting materials for high-speed rechargeable LiCoO2 cathode film：Sou Yasuhara, Shintaro Yasui, Takashi Teranishi, Yumi Yoshikawa, Tomoyasu Taniyama and Mitsuru Itoh；J. Power Sources

◆ 東北大学　永沼 博

2018年度共同利用研究

Determination of rhombohedral structure of BiFeO3 single domain like films grown on SrTiO3 and LaAlO3 substrates by X-ray diffraction using the $(2\ 1\bar{3})_{hex}$：Tomohiro Ichinose, Shintaro Yasui, In-Tae Bae, Hiroshi Naganuma；Japanese Journal of Applied Physics

Strategy to utilize transmission electron microscopy and X-ray diffractionto investigate biaxial strain effect in epitaxial BiFeO3 films：In-Tae Bae, Tomohiro Ichinose, Shintaro Yasui, András Kovács, Hong Jian Zhao, Jorge Íñiguez, and Hiroshi Naganuma； Japanese Journal of Applied Physics

Tensile stress effect on epitaxial BiFeO3 thin film grown on KTaO3：In-Tae Bae, Tomohiro Ichinose, Myung-Geun Han, Yimei Zhu, Shintaro Yasui, and Hiroshi Naganuma；Scientific Reports

2019年度共同利用研究

Lattice mismatch effect on biaxial strain exerted on epitaxially-grown BiFeO3：In-Tae Bae, Shintaro Yasui, Tomohiro Ichinose, Mitsuru Itoh, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, Hiroshi Naganuma；Scientific Reports

◆ 中央研究院（台湾）應用科學研究中心　畑中 耕治

2019年度共同利用研究

Giant Enhancement of THz Wave Emission under Double-Pulse Excitation of Thin Water Flow：Hsin-hui Huang, Takeshi Nagashima *, Tetsu Yonezawa, Yasutaka Matsuo, Soon Hock Ng, Saulius Juodkazis and Koji Hatanaka；Applied Sciences

◆ 防衛大学校　濵嵜 容丞

2018年度共同利用研究

Magnetic properties of Single Crystal GaFeO3：Koki Tachiyama, Shintaro Yasui, Badari Narayana Aroor Rao, Takuro Dazai, Takamasa Usami, Tomoyasu Taniyama, Tsukasa Katayama, Yosuke Hamasaki, Jianding Yu, Huan He, Hui Wang, and Mitsuru Itoh；MRS Adv.

2019年度共同利用研究

Switchable third ScFeO3 polar ferromagnet with YMnO3-type structure：Yosuke Hamasaki, Tsukasa Katayama, Shintaro Yasui, Takahisa Shiraishi, Akihiro Akama, Takanori Kiguchi, Tomoyasu Taniyama and Mitsuru Itoh；Journal of Materials Chemistry C

Modulating the Structure and Magnetic Properties of ε-Fe2O3 Nanoparticles via Electrochemical Li+ Insertion：Sou Yasuhara, Yosuke Hamasaki, Tsukasa Katayama, Takahiro Ao, Yoshiyuki Inaguma, Hajime Hojo, Maarit Karppinen, Anish Philip, Shintaro Yasui, Mitsuru Itoh； Inorg. Chem.

Investigation of ferrimagnetism and ferroelectricity in AlxFe2−xO3 thin films：Badari Narayana Rao, Shintaro Yasui, Tsukasa Katayama, Ayako Taguchi, Hiroki Moriwake, Yosuke Hamasaki and Mitsuru Itoh；J. Mater. Chem. C

Redox-Based Multilevel Resistive Switching in AlFeO3 Thin-Film Heterostructures：Badari Narayana Rao, Shintaro Yasui, Yefei Han, Yosuke Hamasaki, Tsukasa Katayama, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, Mitsuru Itoh；ACS Appl. Electro. Mater.

Ferroelectric and Ferrimagnetic properties of e-RhxFe2-xO3 thin films：Shintaro Yasui, Tsukasa Katayama, Takuya Osakabe, Yosuke Hamasaki, Tomoyasu Taniyama, Mitsuru Itoh；J. Ceram. Soc. Jpn.

◆ 東京工業大学　一杉 太郎

2019年度共同利用研究

Ultrahigh-pressure fabrication of single-phase α-PbO2-type TiO2 epitaxial thin films：Yuki Sasahara, Koki Kanatani, Hiroaki Asoma, Masayuki Matsuhisa, Kazunori Nishio, Ryota Shimizu, Norimasa Nishiyama, Taro Hitosugi；AIP Advances

◆ 現 名古屋大学　日比野 陽

2019年度共同利用研究

Impact of the Reinforcement Detailing on Seismic Performance of Isolated Non-structural Walls：Safi, W.A.; Hibino, Y.; Kusunoki, K.; Sanada, Y.; Mukai；Buildings

◆ 北海道大学　古川 森也

2019年度共同利用研究

Active, Selective, and Durable Catalyst for Alkane Dehydrogenation Based on Well-designed Trimetallic Alloy：Yuki Nakaya, Masayoshi Miyazaki, Seiji Yamazoe, Ken-ichi Shimizu, Shinya Furukawa；ACS Catalysis

◆ 東北大学　前田匡樹

2019年度共同利用研究

Experimental investigation of influences of several parameters on seismic capacity of masonry infilled reinforced concrete frame：Hamood Alwashali, Debasish Sen, Kiwoong Jin, Maeda Masaki；Engineering Structures

AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION ON THE CYCLIC BEHAVIOUR OF FERRO-CEMENT LAMINATED MASONRY INFILLED RC FRAME：Debasish SEN，Yuta TORIHATA，Hamood ALWASHALI，and Masaki MAEDA；コンクリート工学年次論文集

VISUAL RATING METHOD FOR SEISMIC EVALUATION OF EXISTING RC BUILDINGS WITH MASONRY INFILL：A CASE STUDY OF BANGLADESH：Md. Shafiul ISLAM，Debasish SEN，Hamood ALWASHALI，Masaki MAEDA；コンクリート工学年次論文集

STUDY ON SEISMIC CAPACITY OF EXISTING RC BUILDINGS WITH MASONRY INFILL BASED ON PAST EARTHQUAKES DAMAGE：Hamood ALWASHALI，Md. Shafiul ISLAM，Debasish SEN，and Masaki MAEDA；コンクリート工学年次論文集

A proposal of Visual Rating method to set the priority of detailed evaluation for masonry infilled RC building：Islam Md., Alwashali, H., Sen D., Maeda M；Bulletin of Earthquake Engineering

Seismic capacity of RC frame buildings with masonry infill damaged by past earthquakes：Hamood Alwashali, Md. Shafiul Islam, Debasish Sen, Jonathan Monical and Masaki Maeda；Bulletin of the New Zealand Society for Earthquake Engineering

INVESTIGATION OF THE LATERAL CAPACITY OF FERRO-CEMENT RETROFITTED INFILLED MASONRY IN RC FRAME AND SIMPLIFIED PREDICTION APPROACH：Debasish SEN，Hamood ALWASHALI，Md. Shafiul ISLAM，Masaki MAEDA；日本建築学会技術報告集

Evaluation of Seismic Capacity and Expected Damage of RC Buildings in Bangladesh Part 1: Study on characteristics of existing RC buildings in Bangladesh：Md. Shafiul Islam，Zasiah Tafheem，Debasish Sen，Hamood Alwashali，Matsutaro Seki，Masaki Maeda；日本建築学会大会学術講演梗概集

Evaluation of Seismic Capacity and Expected Damage of RC Buildings in Bangladesh Part 2: Correlation between Seismic capacity and Damage level：Zasiah Tafheem，Md. Shafiul Islam，Debasish Sen，Hamood Alwashali，Matsutaro Seki，Masaki Maeda；日本建築学会大会学術講演梗概集

Experimental investigation of Ferro-cement laminated masonry infilled in RC frame Part 1: Experimental program：Hamood Alwashali，Debasish Sen，Zasiah Tafheem，Md. Shafiul Islam，Matsutaro Seki，Masaki Maeda；日本建築学会大会学術講演梗概集

Experimental investigation of Ferro-cement laminated masonry infilled in RC frame part 2: Evaluation of Failure Mode and Seismic Capacity under Lateral Load：Debasish Sen，Zasiah Tafheem，Md. Shafiul Islam，Hamood Alwashali，Matsutaro Seki，Masaki Maeda；日本建築学会大会学術講演梗概集

◆ **名城大学　松田 和浩**

<u>2019年度共同利用研究</u>

ポストテンションによるCLTロッキング壁柱の力学的挙動に関する実験研究 (その1) 実験概要及び実験結果：後藤慶一朗, 増田顕, 松田和浩；日本建築学会東海支部研究報告集

ポストテンションによるCLTロッキング壁柱の力学的挙動に関する実験研究 (その2) 評価法の提案と特性の把握：増田顕, 後藤慶一朗, 松田和浩；日本建築学会東海支部研究報告集

◆ **現 工学院大学　松田 頼征**

<u>2019年度共同利用研究</u>

鋼構造制振建物におけるスラブ有効幅に関する解析検討：山本慎、松田頼征、衣笠秀行；日本建築学会大会学術講演梗概集

実大5層制振建物の震動台実験におけるコンクリートスラブの有効幅と合成梁のずれ剛性：阿部千明、松田頼征、笠井和彦、衣笠秀行；日本建築学会大会学術講演梗概集

制振構造における梁継手が主架構挙動に及ぼす影響に関する解析検討：松田頼征、笠井和彦；日本建築学会大会学術講演梗概集

◆ 名古屋大学　矢野 力三

2019年度共同利用研究

Unusual Superconducting Proximity Effect in Magnetically Doped Topological Josephson Junctions：Rikizo Yano, Masao Koyanagi, Hiromi Kashiwaya, Kohei Tsumura, Hishiro T. Hirose, Yasuhiro Asano, Takao Sasagawa, and Satoshi Kashiwaya；J. Phys. Soc. Jpn

◆ 高崎量子応用研究所　山本 春也

2018年度共同利用研究

Raman spectroscopy of Ar^+-irradiated graphite surface supporting platinum nanoparticles：Tetsuya Kimata, Kenta Kakitani, Shunya Yamamoto, Tetsuya Yamaki, Takayuki Terai, Kazutaka G. Nakamura；Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, 444, 6 (2019).

2019年度共同利用研究

Platinum nanoparticles on HOPG surface modified by 380 keV Ar^+ irradiation: TEM and Raman studies：Tetsuya Kimata, Kenta Kakitani, Shunya Yamamoto, Tetsuya Yamaki, Takayuki Terai, Kazutaka G. Nakamura；Radiat. Eff. Def. Solids, in press

◆ 岐阜大学　吉田 道之

2019年度共同利用研究

Preliminary investigation of low current flash sintering in zirconia nanoparticle compact：Michiyuki Yoshida, Mitsuki Hada, Yutaka Shinoda, Osamu Sakurada and Fumihiro Wakai；The Malaysian Journal of Analytical Sciences

◆ 静岡大学　脇谷 尚樹

2018年度共同利用研究

Magnetic Core/Shell Nanocomposites MgFe2O4/SiO2 for Biomedical Application: Synthesis and Properties：A. S. Kamzin, H. Das, N. Wakiya, A. A. Valiullin；Physics of Solid State

Magnetic-field-induced phase separation via spinodal decomposition in epitaxial manganese ferrite thin films：Nipa Debnath, Takahiko Kawaguchi, Harinarayan Das, Shogo Suzuki, Wataru Kumasaka, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya；Sci. Technol. Adv. Mater.

Low-temperature processing of Garnet-type ion conductive cubic Li7La3Zr2O12 powders for high performance all solid-type Li-ion batteries：Padarti, Jeevan Kumar; Jupalli, Taruna Teja; Chie Hirayama, Mamoru Senna, Takahiko Kawaguchi, Naonori Sakamoto, Naoki Wakiya, Hisao Suzuki；J. Taiwan Inst. Chem. Eng.

Mössbauer Studies of Composites Hydroxyapatite/Ferroxides：A. S. Kamzina, N. Wakiya；Phys. Solid State

Ultrasonic motor with embedded preload mechanism：Tomoya Kazumi, Yuta Kurashina, Kenjiro Takemura；Sensors & Actuators: A. Physical

Growth control of leaf lettuce with exposure to underwater ultrasound and dissolved oxygen supersaturation：Yuta Kurashina, Tatsuya Yamashita, Shuichi Kurabayashi, Kenjiro Takemura, Keita Ando；Ultrasonics Sonochemistry

Cell patterning method on a clinically ubiquitous culture dish using acoustic pressure generated from resonance vibration of a disk-shaped ultrasonic transducer：Chikahiro Imashiro, Yuta Kurashina, Taiki Kuribara, Makoto Hirano, Kiichiro Totani, Kenjiro Takemura；IEEE Trans Biomedical Engineering

Tactile estimation of molded plastic plates based on the estimated impulse responses of mechanoreceptive units：Lisako Nobuyama, Yuta Kurashina, Kei Kawauchi, Koji Matsui, Kenjiro Takemura；Sensors

A method for collecting single cell suspensions using an ultrasonic pump：Misa Nakao, Yuta Kurashina, Chikahiro Imashiro, Kenjiro Takemura；IEEE Transactions on Biomedical Engineering

Synthesis and Physical Properties of Layered Copper Oxytellurides Sr2TMCu2Te2O2 (TM = Mn, Co, Zn)： Dongjoon Song, Gabin Guélou, Takao Mori, Masayuki Ochi, Kazuhiko Kuroki, Hiroshi Fujihisa, Yoshito Gotoh, Yuki Iwasa, Hiroshi Eisaki, Hiraku Ogino；Journal of Materials Chemistry C

Effects of post-growth heat treatment on electronic phase diagrams and critical current densities of Ba(Fe1−xCox)2As2 and BaFe2(As1−xPx)2 single crystals：S. Ishida, D. Kagerbauer, D. Song, H. Ogino, A. Iyo, M. Nakajima, J. Shimoyama, M. Eisterer, and H. Eisaki；Physical Review B

新規複合アニオン化合物の創製：荻野拓；日本結晶学会誌

Superconductivity in a 122-type Fe-based compound (La,Na,K)Fe2As2：Kenji Kawashima, Shigeyuki Ishida, Hiroshi Fujihisa, Yoshito Gotoh, Yoshiyuki Yoshida, Hiroshi Eisaki, Hiraku Ogino & Akira Iyo ;Scientific Reports

Superconductivity in a New 1144-Type Family of (La,Na)AFe4As4 (A = Rb or Cs)：K. Kawashima*, S. Ishida, H. Fujihisa, Y. Gotoh, K. Kihou, Y. Yoshida, H. Eisaki, H. Ogino, A. Iyo；The Journal of Physical Chemistry Letters

Single Crystal growth of mixed anion Zr(P, Se)2 superconductor and related materials：H Kitô, K Iwakiri, T Nishio, K Kawashima, S Ishida, K Oka, H Fujihisa, Y Gotoh, A Iyo, H Ogino, H Eisaki1 and Y Yoshida；Journal of Physics: Conference Series

Direct observation of in-plane anisotropy of the superconducting critical current density in Ba(Fe1−xCox)2As2 crystals：J. Hecher, S. Ishida, D. Song, H. Ogino, A. Iyo, H. Eisaki, M. Nakajima, D. Kagerbauer, and M. Eisterer；Phys. Rev. B

Effect of Surface Modification to Photoanodes in Alkoxysilyl Dye-Sensitized Solar Cells on the Photovoltaic Performance：Minoru Mashimo, Tôru Kyômen, Jun-ichi Fujisawa, Minoru Hanaya；Key Engineering Materials

Inorganic Control of Interfacial Charge-Transfer Transitions in Catechol-Functionalized Titanium Oxides Using $SrTiO_3$, $BaTiO_3$, and TiO_2：Takumi Eda, Jun-ichi Fujisawa, Minoru Hanaya；The Journal of Physical Chemistry C

Facile synthesis of a red light-inducible overall water-splitting photocatalyst using gold as a solid-state electron mediator：K. Kamijyo, T. Takashima, M. Yoda, J. Osaki, H. Irie；Chem. Commun.

Electrochemical Reduction of Carbon Dioxide to Formate on Palladium-Copper Alloy Nanoparticulate Electrode：T. Takashima, T. Suzuki, H. Irie；Electrochem.

Formation of polar phase in Fe-doped ZrO2 epitaxial thin films：Sujin Choi, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, Takao Shimizu, Hiroshi Funakubo, and Toyohiko J. Konno；Applied Physics Letters

Ferroelectricity mediated by ferroelastic domain switching in HfO2-based epitaxial thin films：Takao Shimizu, Takanori Mimura, Takanori Kiguchi, Takahisa Shiraishi, Toyohiko Konno, Yoshio Katsuya, Osami Sakata, and Hiroshi Funakubo；Applied Physics Letters

Domain orientation relationship of orthorhombic and coexisting monoclinic phases of YO1.5-doped HfO2 epitaxial thin films：Takanori Kiguchi, Takahisa Shiraishi, Takao Shimizu, Hiroshi Funakubo, and Toyohiko J. Konno；Japanese Journal of Applied Physics

Fabrication of ferroelectric Fe doped HfO2 epitaxial thin films by ion-beam sputtering method and their characterization：Takahisa Shiraishi, Sujin Choi, Takanori Kiguchi, Takao Shimizu, Hiroshi Uchida, Hiroshi Funakubo, and Toyohiko J. Konno；Japanese Journal of Applied Physics

Evolution of long-period stacking order (LPSO) in Mg97Zn1Gd2 cast alloys viewed by HAADF-STEM multi-scale electron tomography：K. Sato, S. Tashiro, S. Matsunaga, Y. Yamaguchi, T. Kiguchi, and T.J. Konno；Philosophical Magazine A

Preparation of {001}c-oriented epitaxial (K, Na)NbO3 thick films by repeated hydrothermal deposition technique：T. Shiraishi, Y. Ito, M. Ishikawa, H. Uchida, T. Kiguchi, M. K. Kurosawa, H. Funakubo and T.J. Konno；J. Ceram. Soc. Jpn.

LPSO型マグネシウム合金の材料科学 第3章第２節 格子エネルギー解析による形成メカニズムの解明：古原忠, 木口賢紀　他；日経BPコンサルティング

酸化ハフニウム基強誘電体の基礎特性の解明：舟窪浩, 三村和仙, 清水荘雄, 木口賢紀；応用物理

非弾性散乱電子による厚いGaN結晶中の貫通転位の観察：木口賢紀,白石貴久,今野豊彦,谷川智之；まてりあ

電子セラミックスのキャラクタリゼーション：木口賢紀；工業材料

整合界面をもつ強誘電体薄膜のドメイン構造形成に及ぼす局所弾性場の影響：木口賢紀、舟窪浩、今野豊彦；まてりあ

金属素描No.2 ジルコニウム (Zirconium)：木口賢紀；まてりあ

ミスフィット転位に誘起されたPMN-PT/STO 界面変調構造：木口賢紀, 範滄宇, 白石貴久, 今野豊彦；まてりあ

湿式還元法により合成した単分散銀粒子の焼結性および電気的特性：小寺喬之，荻原隆，大下健二，青柳伸宜，小林由美惠；日本金属学会誌

水アトマイズ法により製造される銀粉末の粒度に及ぼす製造因子の影響：荻原隆，久保敏彦，原田将弘，原田昭雄；日本金属学会誌

Influence of Deposition Conditions on Self-assembled Growth of Pb(Zr,Ti)O3 Nanorods by Pulsed Laser Deposition at Elevated Oxygen Pressure：K. Okamoto, T. Yamada, J. Yasumoto, K. Nakamura, M. Yoshino, and T. Nagasaki；J. Ceram. Soc. Jpn.

Domain Switching by Applied Electric Field in (001) and (111)-epitaxial (K0.5Na0.5)NbO3 Films：M. Kawano, T. Yamada, O. Sakata, Y. Imai, S. Matsuo, M. Yoshino, and T. Nagasaki；Proc. 2018 IEEE ISAF-FMA-AMF-AMEC-PFM (IFAAP)

Strong Impact of SrTiO3/TiO2 Buffer Layer on Epitaxial Growth and Dielectric Response of Ba0.7Sr0.3TiO3 Thin Films on MgO：S. Kondo, T. Yamada, M. Yoshino, and T. Nagasaki；Jpn. J. Appl. Phys.

Domain Structure Transition from Two to Three Dimensions in Tensile Strained (100)/(001)-oriented Epitaxial Tetragonal PZT Film：D. Ichinose, T. Shimizu, O. Sakata, T. Yamada, and H. Funakubo；Appl. Phys. Lett.

Significant Effect of Mg-pressure-controlled Annealing: Non-stoichiometry and Thermoelectric Properties of Mg2-δSi1-xSbx：D. Kato, K. Iwasaki, M. Yoshino, T. Yamada, and T. Nagasaki；Phys. Chem. Chem. Phys.

Apparent zeta potential of nano-porous Al2O3 film deposited on different substrates in streaming potential method：A. Sayano, T. Shiota, A. Nishiyama, K. Yasuda, K. Shinozaki；Journal of Materials Science

2019年度共同利用研究

Influence of Particle Size on the Spin Pinning Effect in the fcc-FePt Nanoparticles：Jing Yu, Dong Han, Yao Ying, Liang Qiao, Jingwu Zheng, Wangchang Li, Juan Li, Wei Cai, Shenglei Che, Naoki Wakiya, Hisao Suzuki；Journal of Superconductivity and Novel Magnetism

Magnetoelectric effect in Free-standing Multiferroic Thin Film：Sridevi Meenachisundaram, Hironori Mori, Takahiko Kawaguchi, Parthasarathi Gangopadhyay, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Chellamuthu Muthamizhchelvan, Suruttaiyudaiyar Ponnusamy, Hisao Suzuki, and Naoki Wakiya；J. Alloy Compd

Properties of MgFe2O4 Nanoparticles Synthesized by Ultrasonic　Aerosol Pyrolysis for Biomedical Applications：A. S. Kamzin, A. A. Valiullin, V. G. Semenov, Harinarayan Das, and Naoki Wakiya；Phys. Solid State

Effect of deposition conditions and buffer layers on amorphous or polytype phase formation in Al2O3 thin films by chemical vapor deposition using tri-methyl aluminum：Chunfu Lin, Takashi Tanaka, Akio Nishiyama, Tadashi Shiota, Osamu Sakurai, Naoki Wakiya, Kazuo Shinozaki and Kouichi Yasuda；J. Ceram. Soc. Jpn.

Low temperature and fast growth of one-directionally grown AlN film by atmospheric pressure halide CVD method：Naonori Sakamoto, Takaya Suzuki, Takahiko Kawaguchi, Naoki Wakiya amd Hisao Suzuki；J. Ceram. Soc. Jpn.

Superparamagnetic magnesium ferrite/silica core-shell nanospheres: A controllable SiO2 coating process for potential magnetic hyperthermia application：Harinarayan Das, Nipa Debnath, Takashi Arai, Takahiko Kawaguchi, Naonori Sakamoto, Kazuo Shinozaki, Hisao Suzuki, Naoki Wakiya；Adv. Powder Technol.

Eye-recognizable and repeatable biochemical flexible sensors using low angle-dependent photonic colloidal crystal hydrogel microbeads：Mio Tsuchiya, Yuta Kurashina, Hiroaki Onoe；Scientific Reports

Microfiber-shaped hepatic tissues with endothelial networks for constructing macroscopic tissue assembly：Yuta Kurashina, Ryo Sato, and Hiroaki Onoe；APL bioengineering

An effective detachment system for human induced pluripotent stem cells cultured on multilayered cultivation substrates using resonance vibrations：Yusuke Terao, Yuta Kurashina, Shugo Tohyama, Yuki Fukuma, Keiichi Fukuda, Jun Fujita, Kenjiro Takemura；Scientific Reports

Enzyme-free release of adhered cells from standard culture dishes using intermittent ultrasonic traveling waves：Yuta Kurashina, Chikahiro Imashiro, Makoto Hirano, Taiki Kuribara, Kiichiro Totani, Kiyoshi Ohnuma, James Friend, and Kenjiro Takemura；Communication Biology

Inducing Mild Traumatic Brain Injury in C. elegans via Cavitation-Free Surface Acoustic Wave-Driven Ultrasonic Irradiation：Morteza Miansari, Meghna D. Mehta, Jan M. Schilling, Yuta Kurashina, Hemal H. Patel, and James Friend；Scientific Reports

Method of localized removal of cells using a bolt-clamped Langevin transducer with an ultrasonic horn：Takumi Inui, Yuta Kurashina, Chikahiro Imashiro, Kenjiro Takemura；Engineering in Life Sciences

Effect of Hydroxy Groups and Micro-Topography Generated by a Nanosecond-Pulsed Laser on Pure Ti surfaces：Yuta Kurashina, Atsushi Ezura, Ryo Murakami, Masayoshi Mizutani, Jun Komotori；Journal of Materials Science

Effective and intact cell detachment from a clinically ubiquitous culture flask by combining ultrasonic wave exposure and diluted trypsin：Hanako Tauchi, Chikahiro Imashiro, Taiki Kuribara, Genichiro Fujii, Yuta Kurashina, Kiichiro Totani, Kenjiro Takemura；Biotechnology and Bioprocess Engineering

Formation of large scaffold-free three-dimensional aggregates in a cell culture dish by ultrasound standing wave trapping：Misa Nakao, Chikahiro Imashiro, Taiki Kuribara, Yuta Kurashina, Kiichiro Totani, Kenjiro Takemura；Ultrasound in Medicine and Biology

酸素発生反応及び酸素還元反応に対する(Ca0.5,Sr0.5)RuO3二元機能触媒粒子とカーボン粒子の凝集制御による触媒活性への影響：大野智也、平井慈人、植村蓮、古中晶也、丸山尭弘、岩瀬琴乃、渡邉眞次、松田剛、鈴木久男；粉体工学会誌

Piezoelectric properties of a near strain-free lead zirconate titanate thin films deposited on a Si substrate：T. Ohno, K. Fukumitsu, T. Honda, A. Sakamoto, S. Tanaka, S. Hirai, T. Matsuda, N. Sakamoto and H. Suzuki； Mater. Lett.

硫酸銀を用いた湿式還元法による単分散銀粒子の合成および粒子特性：小寺喬之、荻原隆；日本金属学会誌

Unique defect structure and advantageous vortex pinning properties in superconducting CaKFe4As4：S. Ishida, A. Iyo, H. Ogino, H. Eisaki, N. Takeshita, K. Kawashima, K. Yanagisawa, Y. Kobayashi, K. Kimoto, H. Abe, M. Imai, J. Shimoyama, and M. Eisterer；npj Quantum Materials

Thermoelectric properties of Nb-doped $SrTiO_3/TiO_2$ eutectic solids fabricated by unidirectional solidification：Y. Yokota, S. Horii, H. Ogino, M. Yoshino, A. Yamaji, Y. Ohashi, S. Kurosawa, K. Kamada, A. Yoshikawa；J. Electron. Mater.

Synthesis, optical properties, and band structures of a series of layered mixed-anion compounds：Y. Iwasa, H. Ogino, D. Song, V. C. Agulto, K. Yamanoi, T. Shimizu, J. Ueda, K. Hongo, R. Maezono, S. Tanabe, N. Sarukura；J. Mater. Sci.: Mater. Electron.

Doping dependence of the pinning e ciency in K-doped Ba122 single crystals prior to and after fast neutron irradiation：D. Kagerbauer, S. Ishida, V. Mishev, D. Song, H. Ogino, H. Eisaki, M. Nakajima, A. Iyo and M. Eisterer；Superconductor Science and Technology

Synthesis and physical properties of the new iridium oxyfluoride Sr2Ir(O,F)6−δ using a topochemical reaction method：K. Kuramochi, T. Shimano, T. Nishio, H. Okabe, A. Koda, K. Horigane, J. Akimitsu, and H. Ogino；Phys. Rev. Materials

Flux Crystal Growth, Crystal Structure, and Optical Properties of New Germanate Garnet Ce2CaMg2Ge3O12：Jie Chen, Hong Yan, Akihide Kuwabara, Mark D. Smith, Yuki Iwasa, Hiraku Ogino, Yoshitaka Matsushita, Yoshihiro Tsujimoto, Kazunari Yamaura, Hans-Conrad zur Loye；Front. Chem.

Observation of Dipolar-glass Transition by Adiabatic Calorimetry in C5NH6(BF4)1−x(PF6)x Solid-solution System：Masaki Nomoto, Minoru Hanaya；Thermochimica Acta

Formation of Ba1−xCaxTiO3 solid solutions beyond the solubility limit by 'sputter-anneal' method：Miho Ako, Takeshi Kogure, Yumie Kobayashi, Tôru Kyômen, Jun-ichi Fujisawa, Minoru Hanaya；Thermochimica Acta

Defect Absorption in $Ge_2Sb_2Te_5$ Phase-Change Films： Tamihiro Gotoh；Phys. Status Solidi B

Defect absorption in selenium films by photothermal deflection spectroscopy：Tamihiro Gotoh；Eur. Phys. J. Appl. Phys.

Theoretical Estimation of the Linear Electro-optic Effect in Compressively Strained c-domain (Ba, Sr)TiO3 Thin Films using a Phenomenological Thermodynamic Model：S. Kondo, T. Yamada, A. Tagantsev, N. Setter, M. Yoshino, and T. Nagasaki；J. Ceram. Soc. Jpn., 127, 348-352 (2019)

Large Impact of Strain on the Electro-optic Effect in (Ba, Sr)TiO3 Thin Films: Experiment and Theoretical Comparison：S. Kondo, T. Yamada, A. K. Tagantsev, P. Ma, J. Leuthold, P. Martelli, P. Boffi, M. Martinelli, M. Yoshino, and T. Nagasaki；Appl. Phys. Lett., 115, 092901-1-5 (2019)

Time-resolved X-ray Diffraction System for Study of Pb(Zr, Ti)O3 Films under a Temporal Electric Field at BL15XU, SPring-8：O. Seo, J. Kim, C. Song, Y. Katsuya, Y. Shimada, T. Yamada, and O. Sakata；Rev. Sci. Instrum., 90, 093001-1-5 (2019)

Ferroelastic Domain Motion by Pulsed Electric Field in (111)/(11-1) Rhombohedral Epitaxial Pb(Zr0.65Ti0.35)O3 Thin Films: Fast Switching and Relaxation：Y. Ehara, T. Shimizu, S. Yasui, T. Oikawa, T. Shiraishi, H. Tanaka, N. Kanenko, R. Maran, T. Yamada, Y. Imai, O. Sakata, N. Valanoor, and H. Funakubo；Phys. Rev. B, 100, 104116-1-7 (2019)

Theoretical Analysis of Nanogenerators with Aligned Nanorods for Piezoelectric Energy Harvesting：J. Song, T. Yamada, M. Yoshino, and T. Nagasaki；Sens. Mater., 31, 3669-3679 (2019)

Selective Loading of Platinum or Silver Cocatalyst onto a Hydrogen-Evolution Photocatalyst in a Silver-Mediated All Solid-State Z-Scheme System for Enhanced Overall Water Splitting：J. Osaki, M. Yoda, T. Takashima, H. Irie；RSC Adv.

Controllable Anomalous n- and p-type Photo-Thermoelectric Effects of Platinum Oxide and Tungsten Trioxide Layers with and without Chromic Reaction：K. Shimoyama, H. Irie；Chem. Mater.

Zinc Rhodium Oxide and Its Possibility as a Constituent Photocatalyst for Carbon Dioxide Reduction using Water as an Electron Source：S. Higuchi, T. Takashima, J. Osaki, H. Irie；Catal. Today

Visible-Light-Induced Water Splitting on Hierarchically Constructed Z-Scheme Photocatalyst Composed of Zinc Rhodium Oxide and Bismuth Vanadate：T. Takashima, N. Moriyama, Y. Fujishiro, J. Osaki, S. Takeuchi, B. Ohtani, H. Irie；J. Mater. Chem. A

Effects of UV irradiation on the electrical and optical properties of solution-processed transparent ZnO films：Hwai-En Lin, Jeong-Soo Hong, Ryosuke Nitta, Yuta Kubota, Yuta Katayanagi, Hajime Wagata, Tetsuo Kishi, Tetsuji Yano, Nobuhiro Matsushita；Applied Surface Science

Enhanced photovoltaic effects in ferroelectric solid solution thin films with nanodomains： Hiroki Matsuo, Yuji Noguchi, Masaru Miyayama, Takanori Kiguchi, Toyohiko J. Konno；Appl. Phys. Lett. 116 132901-1 - 132901-4

Switchable third ScFeO3 polar ferromagnet with YMnO3-type structure：Y. Hamasaki, T. Katayama, S. Yasui, T. Shiraishi, A. Akama, T. Kiguchi, T. Taniyama, M. Itoh；Journal of Materials Chemistry C 8 4447 - 4452

Effect of Ta-substitution on the deposition of (K,Na)(Nb,Ta)O3 films by hydrothermal method： Yuta Muto, Takahisa Shiraishi, Yoshiharu Ito, Akinori Tateyama, Hiroshi Uchida, Takanori Kiguchi, Hiroshi Funakubo, Toyohiko J. Konno；Jpn. J. Appl. Phys. 58 SLLB12-1 - SLLB12-5

Interface Structure of Pb(Zr,Ti)O3/MgO(001) Epitaxial Thin Film in Early Stage of Stranski-Krastanov Growth Mode：Takanori Kiguchi, Yumiko Kodama, Takumi Shimizu, Takahisa Shiraishi, Naoki Wakiya, Toyohiko J. Konno；Jpn. J. Appl. Phys. 58 SLLA08-1 - SLLA08-10

Growths of (110)-one-axis-oriented perovskite-type oxide thin films with local epitaxy on (111)SrTiO3 single crystal substrates：Tomoya Sato, Takanori Kiguchi, Toyohiko J. Konno, Jun-ichi Kimura, Daichi Ichinose, Takanori Mimura, Hiroshi Funakubo, Kiyoshi Uchiyama；Jpn. J. Appl. Phys. 58 SLLB01-1 - SLLB01-5

Growth of epitaxial (K, Na)NbO3 films with various orientations by hydrothermal method and their properties：Yoshiharu Ito, Akinori Tateyama, Yoshiko Nakamura, Takao Shimizu, Minoru Kurosawa, Hiroshi Uchida, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, Toyohiko J. Konno, Mutsuo Ishikawa, Hiroshi Funakubo；Jpn. J. Appl. Phys. 58 SLLB14-1 - SLLB14-8

Influence of interfacial structure on propagating direction of small-angle grain boundaries during directional solidification of multicrystalline silicon：Lu-Chung Chuang, Takanori Kiguchi, Yumiko Kodama, Kensaku Maeda, Keiji Shiga, Haruhiko Morito, Kozo Fujiwara；Scripta Materialia 172 105 - 109

Deposition of orientation-controlled thick (K,Na)NbO3 films on metal substrates by repeated hydrothermal deposition technique：Yoshiharu ITO, Akinori TATEYAMA, Yoshiko NAKAMURA, Takao SHIMIZU, Minoru KUROSAWA, Hiroshi UCHIDA, Takahisa SHIRAISHI, Takanori KIGUCHI, Toyohiko J. KONNO, Mutsuo ISHIKAWA, Hiroshi. FUNAKUBO；J. Ceram. Soc. Jpn. 127 478 - 484

Low-temperature deposition of Li substituted (K,Na)NbO3 films by a hydrothermal method and their structural and ferroelectric properties：Takahisa SHIRAISHI, Yuta MUTO, Yoshiharu ITO, Akinori TATEYAMA, Hiroshi UCHIDA, Takanori KIGUCHI, Minoru K. KUROSAWA, Hiroshi FUNAKUBO, Toyohiko. J, KONNO；J. Ceram. Soc. Jpn. 127(6) 388 - 393

Formation of the orthorhombic phase in CeO2-HfO2 solid solution epitaxial thin 3 films and their ferroelectric properties：T. Shiraishi, S. Choi, T. Kiguchi, T. Shimizu, H. Funakubo, T. J. Konno；Appl. Phys. Lett. 114 232902-1 - 232902-5

Short range biaxial strain relief mechanism within epitaxially grown BiFeO3：In-Tae Bae, Shintaro Yasui, Tomohiro Ichinose, Mitsuru Itoh, Takahisa Shiraishi, Takanori Kiguchi, Hiroshi Naganuma；Science Report 9 6715-1 - 6715-10

◆ 東京工業大学　和田 裕之

2018年度共同利用研究

Properties of Ce3+ -Doped Y3Al5O12 Phosphor Nanoparticles Formed by Laser Ablation in Liquid：Hiroshi Koizumi, Junya Watabe, Shin Sugiyama, Hideaki Hirabayashi, Yoko Tokuno, Hiroyuki Wada, Tetsuya Homma；J. Solid State Sci. Technol.

2019年度共同利用研究

Preparation of silicon naphthalocyanine nanoparticles by laser ablation in liquid and optical properties：Keita Omura, Ryuga Yanagihara, Hiroyuki Wada；Jpn. J. Appl. Phys.

Preparation of spherical upconversion nanoparticles NaYF4:Yb,Er by laser ablation in liquid and optical properties：Koro Yagi, Kazuki Mori, Osamu Odawara, Hiroyuki Wada；J. Laser Appl.

Preparation of chloroaluminium phthalocyanine nanoparticles by laser ablation in liquid and their photoacoustic imaging：Teruki Akimori, Kentaro Nakamura, Tsuyoshi Asahi, Hiroyuki Wada；J. Laser Appl.

「共同利用研究に関わる特許」

◆ 静岡大学　脇谷 尚樹

【公開番号/登録番号】　韓国特許第10-1905903号
【研究成果（名称）】　耐摩耗性に優れた表面被覆切削工具の製造方法
【発明者】　高岡秀充, 長田晃, 脇谷尚樹, 鈴木久男, 篠崎和夫

【公開番号/登録番号】　中国特許第ZL201510042488.9号
【研究成果（名称）】　表面被覆切削工具およびその製造方法
【発明者】　柿沼宏彰, 大橋忠一, 長田晃, 脇谷尚樹, 鈴木久男, 篠崎和夫

【公開番号/登録番号】　特許第6364195号
【研究成果（名称）】　高速断続切削加工においてすぐれた耐チッピング性を発揮する表面被覆切削工具
【発明者】　柿沼宏彰, 大橋忠一, 長田晃, 脇谷尚樹, 鈴木久男, 篠崎和夫

【公開番号/登録番号】　特許第6423265号
【研究成果（名称）】　湿式高速断続切削加工においてすぐれた耐チッピング性を発揮する表面被覆切削工具
【発明者】　柿沼宏彰, 藤原和崇, 脇谷尚樹, 鈴木久男, 篠崎和夫

【公開番号/登録番号】　特許第6423286号
【研究成果（名称）】　硬質被覆層がすぐれた耐チッピング性、耐摩耗性を発揮する表面被覆切削工具
【発明者】　柿沼宏彰, 藤原和崇, 脇谷尚樹, 鈴木久男, 篠崎和夫

【公開番号/登録番号】　特許第6488106号
【研究成果（名称）】　高速断続切削加工においてすぐれた耐チッピング性を発揮する表面被覆切削工具
【発明者】　柿沼宏彰, 藤原和崇, 脇谷尚樹, 鈴木久男, 篠崎和夫

【出願番号】　特願2018-134280
【研究成果（名称）】　修飾銀粒子、導電性材料、修飾銀焼結構造及びそれらの製法
【発明者】　荻原隆, 青柳伸宜, 原田将弘, 原田昭雄

【出願番号】　特願2020-044943
【研究成果（名称）】　リチウムイオン伝導性固体電解質粉末の製造方法
【発明者】　鈴木久男, 坂元尚紀, 脇谷尚樹, 川口昂彦, 竹内雄基, 中川功貴, 彦坂英昭, 山本洋

「共同利用研究に関わる研究成果」

◆ 株式会社 スロウ　甲賀 ゆうこ

【共同利用研究年度】　2019年度

【研究成果の概要 】　過去に失われた有田焼製造方法の再生

【研究分野の開拓又は教育活動へ反映した例】

ロストテクノロジーの社会への情報発信 (http://missinglink2.mystrikingly.com/)

【関係研究者名】　甲賀ゆうこ、原大輔

フロンティア材料研究所　２０１９年度共同利用研究報告書

発行日：　2020 年 6 月 30 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
共同利用推進室
〒226-8503　横浜市緑区長津田町 4259　R3-27
TEL：045－924－5968
FAX：045－924－5978
e-mail：suishin@msl.titech.ac.jp
ホームページ：http://www.msl.titech.ac.jp