共同利用研究報告書

2022 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 2022 – 2023

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

2023/6, No.27

はじめに

本報告書は、2022年4月から2023年3月に行われた、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103件で、共同利用に携わ った研究者数は395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 算にも関わらず、優れた成果をあげて下さった共同利用研究者の皆様に心より御礼申し上げます。

当研究所の前身である工業材料研究所、応用セラミックス研究所は、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、大学内外の研究者と共同して強力に研究を推進してきました。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、令和4年度は第4期中期目標・中期計画の初年度に当たります。皆様のお力添えを賜り、これからの6年間も拠点として活動して参りますので、よろしくお願いいたします。

基盤的研究経費が削減され、我が国の研究開発能力の低下が懸念される昨今、こうした共同利用 研究の仕組みはますます重要性を増しております。この拠点の運営体制は、少しでも良いものになる よう、毎年皆様の御意見を反映して改善を重ねております。今後も忌憚のないご意見を頂けますよう、 よろしくお願い申し上げます。

共同研究委員会 委員長 東 正樹



はじめに

研究成果要約集

共同利用研究報告

種目	研究題目	代表者	所属	対応教員	
特	定共同研究				
	建築物における地震時の機能維持技術の確立	吉敷 祥一	東京工業大学 フロンティア材料研究所		1
	元素戦略にもとづく機能材料の開発	平松 秀典	東京工業大学 フロンティア材料研究所		4
	極限ナノ材料造形と機能化	真島 豊	東京工業大学 フロンティア材料研究所		7
E	際共同研究A				
	Quantum Dynamics of Charge and Spin Orders in Highly Correlated Electron Systems	Popović Dragana	National High Magnetic Field Laboratory Florida State University	笹川 崇男	9
	High electric performance non-degenerated $\rm Zn_3N_2$ thin films	Qun Zhang	Fudan University	井手 啓介	11
国	際共同研究B				
	International database on bi-directional tests on RC core walls	Beyer Katrin	Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL)	河野 進	14
	Enhancing seismic behavior of timber structures	CASUTA ANDREEA	Technical University of Civil Engineering Bucharest	吉敷 祥一	17
	Emerging Physical Properties and Crystal Structures in New Bi-based Perovskites via High Pressure Synthesis	Chen Jun	University of Science and Technology Beijing	東 正樹	20
	Rapid Assessment of Seismic Resilience of Steel Buildings Using Machine Learning	CUI Yao	State Key Laboratory of Coastal and Offshore Engineering, School of Civil Engineering, Dalian University of Technology	吉敷 祥一	22
	Seismic damage assessment of RC buildings via Operational Modal Analysis	Di Ludovico Marco	University of Naples Federico II	河野 進	25
	Identification and Retrofit Prioritization of Seismic, Shear-Critical Columns	Eberhard Olivier Marc	Univeristy of Washington	河野 進	28
	高強度レーザー相互作用の時空間制御	畑中 耕治	中央研究院(台湾) 應用科學研究中心	中村 一隆	30
	Development of Self-Centering Reinforced Concrete Bridge Piers with Low Bond High Strength Reinforcement	Hetti Arachchige Don Samith Buddika	Faculty of Engineering, University of Peradeniya	河野 進	33
	Coherent Control of Atomic Oscillations in Kagome Metal $\rm CsV_3Sb_5$ with Attosecond Precision	HU Jianbo	Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics	中村 一隆	34
	Catalytic conversion of methane and nitrogen to cyanides	Lin, Yu- Chuan	National Cheng Kung University	鎌田 慶吾	35
	Lateral resistance of vertical structural elements in relation to confinement characteristics	MARINA L. MORETTI	National Technical University of Athens	河野 進	40

頁

Structural condition assessment and retrofitting of Nepal buildings	Motra Bahadur Gokarna	Tribhuvan University, Nepal	河野 進	43
Fiber-Based Analysis of Reinforced Concrete Walls with End Region Confinement: Sensitivity to Modeling Choices	Mukai Jiro David	University of Wyoming	河野 進	45
Development of ultra-high performance and effective utilization technology of fiber reinforced cementitious composites	NAM JEONGSOO	Chungnam National University, Korea	河野 進	47
InGaN/GaN量子井戸の超高速光応答	大川 和宏	King Abdullah University of Science and Technology	中村 一隆	50
Exploration of Novel Quantum Materials	Phil D.C. King	University of St Andrews	笹川 崇男	51
Revised Building Code NBC 105: 2020 Seismic Design of Buildings in Nepal	Prem Nath Maskey	Institute of Engineering, Tribhuvan University	河野 進	53
Effect of cumulative heat on hysteretic behavior of structural steel in energy dissipating devices	Qu Zhe	Institute of Engineering Mechanics, China Earthquake Administration	吉敷 祥一	55
Automatic structural damage detection using AI vision technology	Yang, Tony T.Y.	The University of British Columbia	河野 進	59
High-pressure synthesis, crystal structure, and negative thermal expansion of ${\rm Pb}_2{\rm CoMoO}_6$ double perovskite	Youwen Long	Institute of Physics, CAS	東 正樹	62
Energy behavior of reinforced concrete shear walls	Zeynep Tuna Deger	Istanbul Technical University	河野 進	68
 般共同研究B				
Development of simple design method for active base- isolated structures	CHEN Yinli	東京理科大学 工学部 建築学科	佐藤 大樹	70
異種アニオン置換・挿入による層状ペロブスカイト化合物の結 晶・電子構造チューニング	赤松 寛文	九州大学	大場 史康	73
軸力と曲げを受ける鋼構造梁端接合部の耐震性能評価	浅田 勇人	芝浦工業大学	吉敷 祥一	75
非結合軌道を有する新規発光半導体の探索と物性	飯村 壮史	物質・材料研究機構	平松 秀典	78
免震装置における熱・力学連成挙動への対策	石井 建	北海道大学 大学院工学研究院	吉敷 祥一	79
電磁場が媒介する遠隔系間量子もつれ生成ダイナミクス理論	石田 邦夫	宇都宮大学 工学部	中村 一隆	81
GdをドープしたFerrite磁気ナノ微粒子の磁気特性	一柳 優子	横浜国立大学 工学研究院	川路 均	84
革新的レーザー技術を活用した半導体薄膜の高精度熱伝導計測の 実証	上原 日和	自然科学研究機構 核融合科学研究所	片瀬 貴義	86
PbTi03をベースとした新規負熱膨張材料の研究	岡 研吾	近畿大学 理工学部応用化学科	東 正樹	88
立方晶系に特有の新奇電子相・相転移を実現する新物質の開拓	岡本 佳比古	東京大学 物性研究所	笹川 崇男	90
シリカ系材料の構造・欠陥と物性	梶原 浩一	東京都立大学 大学院都市環境科学研究科 環境応用化学域	平松 秀典	92
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	93
量体化転移近傍で現れる動的短距離秩序構造の探索	片山 尚幸	名古屋大学 大学院工学研究科	笹川 崇男	96
傾斜組成構造を導入したリチウムイオン二次電池エピタキシャル 薄膜の性能評価	神永 健一	東北大学 工学研究科	安井 伸太郎	98

衝撃荷重下における超高ひずみ速度変形機構の解明	川合 伸明	防衛大学校 応用科学群 応用物理学科	中村 一隆	99
ワイル磁性体候補物質である逆ペロブスカイト型マンガン窒化物 における輸送特性の調査	川口 昂彦	静岡大学	片瀬 貴義	101
振動エネルギーにより駆動する圧電薄膜触媒の高性能化	吉川 聡一	東京都立大学 大学院理学研究科	山本 隆文	103
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 先端理工学部 電子情報通信課程	神谷 利夫	104
ゲルマニウムスズ薄膜のフォノンドラッグ熱電能に関する研究	黒澤 昌志	名古屋大学 大学院工学研究科 物質科学専攻	片瀬 貴義	107
レーザ指向性エネルギー堆積法によるハイエントロピー合金基WC 粒子分散型複合材料の積層造形	國峯 崇裕	金沢大学 理工研究域 機械工学系	安井 伸太郎	108
新規ナノコンポジット磁石の探索研究	小林 斉也	株式会社Future Materialz	東 正樹	111
透明低光弾性酸化物ガラスの電気伝導に関する研究	斎藤 全	愛媛大学 大学院理工学研究科	平松 秀典	113
鋼板で背面補強された山形鋼ボルト接合部の補強効果に関する研 究	薩川 恵一	愛知工業大学	吉敷 祥一	115
脂肪族ジオールのジアミン化	佐藤 浩司	D I C株式会社	喜多 祐介	117
結晶構造中の溶質原子・伝導イオンの局所環境	設樂 一希	ファインセラミックスセンター	高橋 亮	118
実測データを用いた各種建築物の減衰モデルに関する研究	白山 敦子	徳島大学 大学院 社会産業理工学研究部	佐藤 大樹	120
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	123
準安定固溶体(Fe ₂ 0 ₃) _{0.67} (Al ₂ 0 ₃) _{0.33} 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	125
凍害劣化したコンクリート構造部材に対する補修・補強効果の解 明	髙瀬 裕也	室蘭工業大学	西村 康志郎	126
リチウムイオン二次電池用正極材料における鉄元素の性質と電池 性能への影響評価	髙橋 勝國	岡山大学 自然科学研究科	安井 伸太郎	129
床スラブを有する鉄骨小梁の接合部詳細が部材の変形性状に与え る影響	巽 信彦	愛知工業大学	吉敷 祥一	131
極短ナノギャップ触媒電極を有する水素誘起相変化遷移金属酸化 物薄膜デバイスの作製	田中 秀和	大阪大学 産業科学研究所	真島 豊	134
チタン石型化合物における新規反強誘電体の開発	谷口 博基	名古屋大学 大学院理学研究科	安井 伸太郎	136
実構造部材を想定した2面同時暴露による鉄筋コンクリート部材 の劣化挙動の把握	塚越 雅幸	福岡大学 工学部 建築学科	吉敷 祥一	137
半導体ナノ粒子を用いた室温共鳴トンネルトランジスタの創製	寺西 利治	京都大学	真島 豊	140
多元系化合物半導体材料の熱電特性	永岡 章	宮崎大学 工学部 環境・エネルギー工学研究セン ター	安井 伸太郎	142
コーン状破壊により損傷した露出柱脚の被災後補修	仲田 章太郎	》 豊橋技術科学大学	吉敷 祥一	145
強固な相互作用を有する表面修飾剤を用いた単電子トランジスタ の室温安定動作	中村 貴宏	株式会社GCEインスティ チュート	真島 豊	146

実験データベースを用いた鉄筋コンクリート部材の構造性能評価	中村 孝也	新潟大学	西村 康志郎	149
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	152
デラフォサイト型金属の表面分極を利用した機能開拓	原田 尚之	物質・材料研究機構	平松 秀典	155
BaTiO ₃ 系強誘電体におけるドメイン構造の解明	符 徳勝	静岡大学 工学部 電子物質科学科	安井 伸太郎	156
2元系アモルファス酸化物における非線形伝導現象発生時のイオ ン移動解析	福地 厚	北海道大学 情報科学研究院	片瀬 貴義	158
合金触媒の活性-電子状態相関に関する研究:CO ₂ を利用したプ ロパン酸化脱水素の例	古川 森也	北海道大学 触媒科学研究所	鎌田 慶吾	161
室温マルチフェロイック薄膜における電場印可磁化反転機構の解 明に関する研究	北條 元	九州大学 大学院総合理工学研究院	東 正樹	163
酸素貯蔵材料を指向したクロム系酸化物の高圧合成	細川 三郎	京都工芸繊維大学	山本 隆文	165
鉄筋コンクリート造建物の地震応答モニタリングと構造安全性・ 健全性評価	前田 匡樹	東北大学 大学院工学研究科	吉敷 祥一	166
合成梁のシアコネクタと床スラブの合成効果に関する研究	松井 良太	北海道大学 大学院工学研究院	西村 康志郎	168
高層木質制振建物を対象としたCLTロッキング壁構造の開発	松田 和浩	名城大学 理工学部 建築学科	佐藤 大樹	171
高効率有機分子変換に有効な金属リン酸塩担持金触媒の開発	三浦 大樹	東京都立大学 都市環境科学研究科	鎌田 慶吾	174
有機−無機ハイブリッドペロブスカイト薄膜の微視的構造と光電 子物性	三浦 智明	新潟大学 理学部	山本 隆文	175
トポロジカル絶縁体の量子ホール状態の普遍性研究	三澤 哲郎	国立研究開発法人 産業技術総合研究所	笹川 崇男	178
半導体からの、金属間化合物電子化物合成へのアプローチ	溝口 拓	物質材料研究機構 MANA	平松 秀典	180
アパタイト型結晶構造の格子間サイトに固溶した陽イオンの局所 環境解析	村田 秀信	大阪公立大学	高橋 亮	182
触媒性能の向上に資する担体表面と固定化金属錯体との相互作用 解析	本倉 健	横浜国立大学	鎌田 慶吾	184
強弾性体、強誘電体におけるトポロジカル欠陥の構造解析と新規 機能性	森 茂生	大阪公立大学	東 正樹	185
酸水素化物の半導体物性	柳 博	山梨大学 大学院総合研究部	半沢 幸太	188
磁性層状化合物における新奇電子物性の開拓と超伝導近接効果	矢野 力三	名古屋大学 工学研究科	笹川 崇男	190
イオンビーム誘起欠陥を有する物質表面のレーザー分光計測	八巻 徹也	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	193
長時間・長周期特性を有する模擬地震動を対象とした免震部材の 繰り返し特性変化に関する研究	山下 忠道	DYNAMIC CONTROL DESIGN OFFICE 山下一級建築士事務所	佐藤 大樹	195
先端機能材料の材料特性データベース構築に向けた電気磁気特性 の評価に関する研究	山本 明保	東京農工大学 大学院工学研究院	半沢 幸太	198
イルメナイト型遷移金属酸化物の構造と物性	山本 孟	東北大学 多元物質科学研究所	東 正樹	199

一般共同研究C

Investigation of ferroelectric hafnia based multiferroic heterostructures for novel memory storage applications	Rao Aroor Badari Narayana	Center for Frontier Sciences, Chiba University	安井 伸太郎	201
希土類サレン錯体のXPS測定	秋津 貴城	東京理科大学	原 亨和	204
小振幅繰り返し荷重を受けるコンクリート充填鋼管柱の耐震性能 評価	石田 孝徳	横浜国立大学	吉敷 祥一	205
低温化学溶液還元による銅酸化物高温超伝導体中の電子ドープ量 の制御	井上 亮太郎	日本大学 医学部	気谷 卓	208
ナフタレン結晶のフォノン状態密度分布の比熱からの決定	上田 康平	国立阿南工業高等専門学校 創造技術工学科 化学コース	川路 均	211
高速通信機器搭載に向けた圧電体薄膜の強誘電体ドメイン構造の 設計	江原 祥隆	防衛大学校 通信工学科	安井 伸太郎	213
安価な粉末ケイ素から作製したケイ素セラミックスを土台にした 3層構造をもつ自己発熱型C0 ₂ 吸収シートのC0 ₂ 吸収能の向上の試み	大石 克嘉	中央大学 理工学研究科	真島 豊	214
加圧焼結による欠陥収縮過程の放射光X線CT観察	大熊 学	物質・材料研究機構	東 正樹	217
水平二方向載荷下における長孔を有する鉄骨造屋根定着部の力学 的性状	島田 侑子	千葉大学 大学院工学研究院 建築学コース	吉敷 祥一	220
ウルツ鉱型強誘電体の局所分極反転挙動	清水 荘雄	物質・材料研究機構	安井 伸太郎	222
地震後火災を経験する各種鋼材の高温時性能評価	焦 瑜	東京都市大学	吉敷 祥一	223
室温で動作するマルチフェロイック酸フッ化物薄膜の開発	近松 彰	お茶の水女子大学	重松 圭	226
バイオマス変換用担持金属酸化物触媒の開発と構造解析	中島 清隆	北海道大学 触媒科学研究所	鎌田 慶吾	229
六方晶系二次元物質と正方晶系規則合金異種結晶界面における電 子密度の簡便な評価方法の確立	永沼 博	東北大学	安井 伸太郎	232
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	安井 伸太郎	233
深紫外光プロセスによる遷移金属基酸化物半導体の薄膜相制御と 構造解析	松田 晃史	東京工業大学 物質理工学院	重松 圭	234
鋼構造制振建物における梁継手の影響に関する解析研究	松田 頼征	工学院大学	佐藤 大樹	237
高エントロピー合金型カルコゲナイドの輸送特性評価	水口 佳一	東京都立大学	片瀬 貴義	240
国際ワークショップ				
The Japan-Korea-Taiwan Joint Seminar on Earthquake Engineering for Building Structures (SEEBUS)	佐藤 篤司	名古屋工業大学	河野 進	243
ワークショップ				
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	245
 共同利用研究に関わる既発表論文				247

______ 共同利用研究に関わる特許

261

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.206

特定研究(2022年度) 「建築物における地震時の機能維持技術の確立」 研究代表者:吉敷祥ー(東京工業大学 フロンティア材料研究所) 法同研究対応教員:吉敷祥ー • 研究目的 – 社会活動の中枢としての役割を果たす建築構造物において、地震後も継続して使い続けられる機能維持技術の確立が求められている。また、構造骨組だけでなく、室内空間を構成する非構造部材、室内環境を整える設備機器についても耐震性能を把握し、より高い耐震性能を付与する必要がある。本年度は、吊りボルトの破断による 空調用設備機器の落下や損傷が建物の機能喪失に直結する重要な被害であることに着目し、設備機器を支持 する吊りボルト、斜材、および、それらを緊結する金物で構成されるユニット(吊り支持部材)の繰返し載荷実験を たい、吊り支持部材の低サイクル疲労性能を把握する。 1 研究成果・効果 – (1)空調用設備機器を模した試験体 (1)実験結果、疲労曲線の構築



特定共同研究(P4)



発表論文: K. Hanzawa, J. Matsumoto, S. limura, Y. Kohama, H. Hiramatsu, and H. Hosono, Phys. Rev. Mater., 6, L111801 (2022). T. Yamasaki, R. Takaoka, S. limura, J. Kim, H. Hiramatsu, and H. Hosono, ACS Appl. Mater. Interfaces, 14, 19766 – 19773 (2022).

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No. 29



Quantum Dynamics of Charge and Spin Orders in Highly Correlated Electron Systems

Project Coordinator Name: Dragana Popović (Nat. High Mag.Field Lab.) MSL Faculties: Takao Sasagawa

- Aims of Research -

In order to study the quantum dynamics of charge/spin-orders in highly correlated electron systems, we developed a technique in which electrical pulses were applied to drive the charge/spin-orders out of equilibrium and their response was studied using electrical transport measurements.

- Results -

Using the experimental setup as shown in Figs. (a) and (b), we studied a high temperature superconductor La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO₄, in which charge-order is in the form of stripes. Fig. (c) shows a representative effect of a single current pulse on the *c*-axis resistance R_c . The pulse induces switching to a stable, lower resistance state, with ΔR_c defined as the drop in R_c after the pulse. Similar measurements were performed with different amplitude I_p and duration τ of current pulses at various temperature, with each measurement carried out after either a warm-up or a cool-down protocol. ΔR_c had a maximum at temperature near the charge-order onset [Fig. (d)], demonstrating that, for small enough perturbation, pulsed current injection allows access to nonthermally induced resistive metastable states.



Z. Shi, P.G. Baity, J. Terzic, B.K. Pokharel, T. Sasagawa, and D. Popović, Nature Commun. 12, 3724 (2021).
 B.K. Pokharel, Y. Wang, J. Jaroszynski, T. Sasagawa, and D. Popović, Appl. Phys. Lett. 118, 244104 (2021).

国際共同研究A(P11)



国際共同研究B(P14)

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

International CRP 2022-Category B International database on bi-directional tests on RC core walls **Project Coordinator Name**: Prof. Katrin Beyer, EPFL, Switzerland MSL Faculties: Prof. Susumu (Sam) Kono

- Aims of Research -

The aim of the research is to establish a catalogue of laboratory tests on bi-directional tests on RC walls. While such databases exist for uni-directional tests, it has yet to be established for bi-directional tests. All relevant data (cross sections, boundary conditions, force-displacement hysteresis) will be made publically available where possible.

- Results -

Our understanding of the seismic response of RC walls is largely based on findings from quasi-static cyclic tests, which allow to study the damage evolution in a systematic way. However, the large majority of these tests have been conducted as uni-directional tests and it is therefore important to understand in which aspects results from uni-directional tests differ from those of bi-directional tests. Tests on planar and non-planar walls showed that the stiffness is not significantly affected by bi-directional loading. For planar walls the strength is also rather independent of the load path while for non-planar walls the load path has an effect on the strength that is attained in the two principal directions.



国際共同研究B(P17)

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

International CRP 2022-Category B (Enhancing seismic behavior of timber structures) Project Coordinator Name : Andreea Casuta MSL Faculties: 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. Two doctoral students will join the Romanian university to help with the experimental program on walls to be tested both in-plane and out-of-plane.

- Results -

Within the work done during this last year, both Romanian and Japanese professors collaborated successfully, and published a paper at the European Conference on Earthquake Engineering in 2022, held in Bucharest. The co-authors of the paper included both prof. Kishiki and Prof. Dutu. The upper figure shows prof. Dutu presenting the paper.

The experiments to be conducted in Romania will have the help of excellent doctoral students from Tokyo Tech, and thus the quality of the results will increase greatly.

The book to be published can be used for both Japanese and Romanian professors to introduce the engineering students into the topic of traditional timber frames with infills.



国際共同研究B(P20)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.1

International CRP 2022—Category B Emerging Physical Properties and Crystal Structures in New Bi-based Perovskites via High Pressure Synthesis

Project Coordinator Name Jun Chen (University of Science and Technology Beijing) MSL Faculties: Masaki AZUMA

- Aims of Research -

Preparation of a series of new Bi*MeO*₃-based compounds that could exhibit advanced functions.
 Investigation of crystal structure and electron structure of these materials by using diffraction and absorption spectrum based on the large synchrotron radiation facility (SPring-8).

- Results -

(1) A series of Bi*Me*O₃-based compounds, such as Bi_xBa_{1-1.5x}TiO₃, $x(Bi_{0.5}Li_{0.5})TiO_3-(1-x)BaTiO_3$, and BiFeO₃-BaTiO₃-PbTiO₃ have been synthesized. By introducing 6s² lone pair stereochemical active Bi, high energy-storage density (10.1 J/cm³) and high efficiency (90%) are obtained simultaneously in Bi_{0.12}Ba_{0.82}TiO₃ bulk ceramics with a very simple composition. A record-high electrostrictive coefficient of along with hysteresis-free strain as well as excellent frequency and thermal stabilities are achieved in 0.15(Bi_{0.5}Li_{0.5})TiO₃-0.85BaTiO₃. Excellent comprehensive piezoelectric properties with a large d_{33} of 380 pC/N and a high T_c of 483 °C are obtained in a tetragonal composition close to the triple point of BiFeO₃-BaTiO₃-PbTiO₃ system.

(2) High-resolution synchrotron X-ray diffraction data of a series of perovskite-type ferroelectrics, such as, NaNbO₃-CaZrO₃, Nb-doped Pb(Zr,Sn,Ti)O₃, (Bi_{0.5}Li_{0.5})TiO₃-BaTiO₃, La-doped Pb(Zr,Sn,Ti)O₃ solid solutions have been collected at the state-of-the-art the large synchrotron radiation facility SPring-8. Part of these results have been published in *Acta Mater.*, *J. Mater. Chem. A etc.*

International CRP 2022-Category B Rapid Assessment of Seismic Resilience of Steel Buildings Using Machine Learning Project Coordinator Name: CUI Yao (Dalian University of Technology) MSL Faculties: KISHIKI Shoichi

- Aims of Research -

The project aims to develop a direct resilience-informed design approach that utilizes a machine learning-based surrogate model to bridge the gap between preliminary design variables and resilience metrics of interest. The surrogate model aids the design practitioners in selecting satisfying design combinations of stiffness and strength in the preliminary seismic design by offering real-time feedback on the resulting resilience, and thus drastically reduces the time and effort involved in iterative design revisions.

- Results -

To demonstrate the effectiveness of the proposed approach, a data set of 10,000 steel moment-resisting frames (SMRFs) with wide-ranging design combinations is created; meanwhile, six regression algorithms, including linear regression, support vector regression, multi-layer perceptron, k-nearest neighbors, decision tree, and extreme gradient boosting (XGBoost), are used to establish the surrogate model. The XGBoost among the six algorithms performed best in terms of the lowest RMSE (0.031) and the highest R2 (0.97) for the test set. Identified by the SHapley Additive exPlanations (SHAP) approach, the seismic-hazard-related design basic acceleration and the stiffness-related building period coefficient impact most significantly on the prediction of XGBoost, which enables a physical and quantitative understanding of the surrogate estimates.

Web page: http://faculty.dlut.edu.cn/cuiyao/zh_CN/index.htm



- variables and resilience metrics Approximate the NRHA-based
- assessment results
- target the desired resilience before NRHA-based assessment

 Reduce the number of iterations. after NRHA-based assessment

国際共同研究B(P25)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.211 International CRP 2022-Category B Seismic damage assessment of RC buildings via OMA Project Coordinator Name : Marco Di Ludovico MSL Faculties: University of Naples Federico II, Italy - Aims of Research -This project investigates the use of Operational Modal Analysis (OMA) for assessing and quantifying the damage level of reinforced concrete (RC) structures after an earthquake. In detail, experimental and numerical data in terms dynamic properties (e.g., natural frequencies, mode shapes) are correlated with defined damage states and reparability conditions. - Results -Pseudo-dynamic tests have been performed on two full-scale RC frames with 70 masonry infill walls and the FE modelling ■F2_4S_M 60 has been developed in OpenSees. The ■F2 3S M 50 validated FE model is used to assess the [%] 40 JV 30 variation of fundamental frequencies due to 20 structural and non-structural damage in 10 tested specimens for increasing ground 0.223 0.335 0.446 0.558 0.669 shaking intensity. The figure reports the PGA [g] natural frequency variation as a function of DL1 the ground motion intensity and related DL2 damage level experienced during the tests DL3 by the two frames.

International CRP 2022-Category B

Identification and Retrofit Prioritization of Seismic, Shear-Critical Columns Marc Eberhard, University of Washington : Susomo Kono, TIT:

- Aims of Research -

Develop reliable assessments of shear- and flexure-shear critical failure modes for reinforced concrete columns.

- Results -

As shown in figure, nearly 70 percent of the sampled bridges (398, 68.4 percent) were built between 1960 and 1975. Only 37 (6.4 %) of these bridges were built before 1960, 83 (14.3 %) were built between 1976 and 2000, and 64 (11 %) bridges were built after 2000. Bridges built before 1975 (76%) tend to have little transverse reinforcement, so they would likely be susceptible to shear failure (particularly, if they are short).



Shear Failure of bridge columns

国際共同研究B(P30)



差表文献: Hsin-hui Huang, et al., "Spatio-temporal control of THz emission", Commun. Phys. 5, 134 (2022). Hsin-hui Huang, et al., "Shockwave-based THz emission in air", Opt. Exp. 31, 5650 (2023). Hsin-hui Huang, et al., "Spatio-Temporal Control of Intense Laser-Induced Terahertz/X-Ray Emission from Water", in "Terahertz Liquid Photonics" edited by Xi-Cheng Zhang, Yiwen E, Liangliang Zhang, and Anton Tcypkin, World Scientific (2023), in press.

国際共同研究B(P33)



国際共同研究B(P34)



国際共同研究B(P35)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.30

International CRP 2022-Category B Catalytic conversion of methane and nitrogen to cyanides Project Coordinator Name: Yu-Chuan Lin (National Cheng Kung University) MSL Faculties: Keigo Kamata

- Aims of Research -

This project aims to clarify the role of N of the supported wurtzite GaN in the conversion of methane to acetonitrile. Selected supports, including amorphous SiO_2 , silicalite-1, HZSM-5 were selected to investigate the support effect.

- Results -

The reduction of supported GaN was investigated and tested for methane conversion to acetonitrile (ACN). The highest ammonia and ACN productivities (433.8 and 383.2 µmol/g, respectively) were obtained by using 5 wt% GaN on HZ (5GaN/HZ). The N-Ga interaction of 5GaN/HZ was discovered to be weakened due to the presence of a neighboring Brønsted acid. The oxidation state of gallium was reduced during methane conversion, implying the loss of nitrogen of GaN. The decreased activity could be rejuvenated by a re-nitridation step. The (001) side surface of GaN was likely to be the origin of mobile nitrogen, which is important in the conversion of methane to ACN.



Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.212

国際共同研究B(P40)

International CRP 2022-Category B

Lateral resistance of vertical structural elements in relation to confinement characteristics Project Coordinator Name: Marina L. Moretti (National Technical University of Athens) MSL Faculties: Susumu Kono

- Aims of Research -

This project aimed to study the effect of the layout of transverse reinforcement, both in-height and in-plan of the cross-section to the axial resistance of reinforced concrete (RC) columns. In order to study the importance of both factors, 1/3 scaled short RC columns with round and square cross sections, and two different ratios of stirrup spacing (s) -to-rebar diameter (d): specimens M- s/d=7.6, typical of modern code principles, and specimens O- s/d=11.7, typical of older structures. RC columns were subjected to axial compression until failure.

- Results -

In this experimental study a single stirrup was used in the cross-section perimeter. The tests verified the reduced confining capacity of transverse reinforcement in case of rectangular section, as compared to round sections. Lateral resistance of vertical RC elements with inappropriate transverse reinforcement reduces because of the occurrence of buckling of the longitudinal rebars. For the parameters of this experimental study, it was observed that RC columns with spacing of stirrups s/d~8 as compared to s/d~12, show only slight increase of ultimate axial strength of about 5-10%, but considerable increase in strains at failure, amounting to 50-100%. The increase in axial strength is more evident in square sections, while the increase in strains is more evident in round sections. The presence of one layer of CFRP jacket for the columns with sparsely spaced stirrups resulted up to 85% increase in axial strength and more than 500% increase in the corresponding ultimate strains, and hence ductility.





Moretti M.L 2023. Rapid retrofit of substandard RC columns with buckled longitudinal bars using CFRP jacketing. Earthquakes and Structures, Vol. 24, Issue 2, 97-109.

International CRP 2022-Category B

Structural condition assessment and retrofitting of Nepal buildings Project Coordinator Name: Gokarna Bahadur Motra (Tribhuvan University, Nepal) MSL Faculties: Prof. Susumo Kono

- Aims of Research -

Characterize the palace in its pre-earthquake condition, assess seismic vulnerability, analyze possible strengthening measures, and select suitable retrofitting options to mitigate the future seismic risk of the palace.

- Results -

The building with 90cm thick brick walls in mud-mortar on the ground floor is over 100 years having archeological importance. During the 2015 Gorkha earthquake building suffered moderate damage. Based on the damage evaluation, the north block and second floor of the east block fall under grade-3 (DG-3), and the remaining part is categorized under grade-2 (DG-2) as per the EMS-98 classification. The Palace appears vulnerable due to the heavy mass of the structure, poor earthquake-resistant properties/features of the structural system (URM), aging-related deterioration of the structural systems, multiple changes in occupancy, and lack of periodic maintenance.

Material properties were evaluated from different in-situ and lab tests. Based on the evaluated demands as per the NBC, elementwise deficiencies were identified. Qualitative and quantitative vulnerability evaluation conducted showed that the building is structurally deficient in shear, tension, and bending. Hence, different intervention options were investigated with their implications on functionality, aesthetics, and archeological/cultural aspects.

The best-suited option of intervention using steel plates and CFRP bands at different locations was chosen and a detailed design was carried out for the same. The building's performance after the intervention was evaluated through a separate model of a wing. The building's strength in shear increased slightly, however, story drift reduced significantly after the adoption of the proposed interventions. The flexible diaphragm's in-plane rigidity was enhanced to semi-rigid through steel bracings supported on the angle sections. Thus, the present work explains field investigation, numerical analysis, and retrofit design procedure, which would be important to preserve such historical monuments in Nepal.

国際共同研究B(P45)

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

International CRP 2022-Category B **Fiber-Based Models for RC Walls: Sensitivity Analysis Project Coordinator Name : David Mukai (University of Wyoming)** MSL Faculties : Susumu Kono and PhD student Emine Kose

- Aims of Research -

This work aims to determine the best constitutive relationships and plastic hinge lengths for modeling concrete walls with various end confinements.

- Results -

The effects of a) unconfined concrete model, b) confined concrete model, and c) plastic hinge length are shown in Figure 2. When using the combination of the Mander confined concrete model, Kent-Park unconfined concrete model, and plastic hinge length (Iph) according to Paulay & Priestley, the model replicates the experimental results from testing on three walls reasonably well. The combination of the Mander confined concrete model, Kent-Park unconfined concrete model, and plastic hinge length (Iph) according to Paulay & Priestley yielded good agreement with the experimental results.



International CRP 2022-Category B

Development of ultra-high performance and effective utilization technology of fiber reinforced cementitious composites

- Aims of Research -

In this study, a recycled porous lightweight material (waste glass bead (WGB)), produced by reprocessing waste glass from waste resources, was applied in large quantities to evaluate whether it is effective for the long-term curing of moisturesaturated high-density cementitious construction materials. Two grain shapes for WGB were considered, and macroscopic characteristics and improvement and development states of the internal microstructure according to the grain shapes were examined. In addition, the characteristics of the paste-interfacial transition zone (ITZ)-WGB domains were compared.

- Results -

As the WGB content proportion increased, the strength of the HSC decreased; however, this change in strength differed for each specimen depending on the grain shape of the WGB. When crushed WGB (CB) was added, the efficiency of the matrix strength was higher due to the irregular grain shape and small particle size. Adding WGB decreases the flowability due to the increased surface friction caused by the voids on the surface of the WGB. Owing to the hydration products found in the ITZ, elements related to the generated hydrates were found in the surface voids of the WGB regardless of the grain shape. In addition, the thickness of the ITZ in the paste-ITZ-WGB section for the B test group was more than double that for the CB test group. The thickness of the ITZ increases as the trapped moisture in the WGB is released or as the moisture content increases. The geometry of the specimens in the CB test group yielded a small ITZ thickness because the hydration products of the paste could easily infiltrate the crushed WGB.



Web page: https://concrete.cnu.ac.kr/

国際共同研究B(P50)



Project Coordinator Name: Jeongsoo Nam (Chungnam National University) MSL Faculties: Susumu Kono

国際共同研究B(P51)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No. 44

International CRP 2022-Category B

Exploration of Novel Quantum Materials

Project Coordinator Name: Phil D.C. King (University of St Andrews) MSL Faculties: Takao Sasagawa

- Aims of Research -

As a promising topological superconductor candidate, the low-energy surface electronic structure of the transition-metal dichalcogenide superconductor $PdTe_2$ was studied by spin- and angle-resolved photoemission, scanning tunneling microscopy, and density functional theory-based supercell calculations.

- Results -

Figures show the Fermi surfaces formed by the topological states which intersect the Fermi level in PdTe₂. Our spin-ARPES measurements and DFT calculations reveal that the surface states host a strong spin polarization (experimentally, >70% from fits to ARPES energy distribution curves).

Our findings highlight the importance of k_z dependent band inversions within a single orbital manifold for generating topological surface states with rich and complex surface Fermi surfaces. Moreover, they demonstrate how these can be effectively tuned by varying interlayer hopping strengths, paving the way to the design of new topological materials.



Web page: https://www.st-andrews.ac.uk/physics/condmat/arpes/index.html
[1] O.J. Clark, K. Okawa, T. Sasagawa, P.D.C. King *et al.*, Phys. Rev. Lett. **120**, 156401 (2018).
[2] M.S. Bahramy, K. Okawa, M. Asakawa, T. Sasagawa, P.D.C. King *et al.*, Nature Materials **17**, 21 (2018).

国際共同研究B(P53)

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

International CRP 2022-Category B Revised Building Code NBC 105: 2020 Seismic Design of Buildings in Nepal Project Coordinator Name: Prem Nath Maskey MSL Faculties: Susumu Kono

- Aims of Research -

The Project aimed at achieving the enhancement of the seismic code for building design in Nepal by learning the chronological development of Japanese ways of designing and regulating in the seismic codes and standard laws. The safety of people and mitigation of large damages during large earthquakes have been the key words of Japanese regulations.

- Results -

The study had facilitated in identification of the principles and strong base for formulating the seismic/structural design approach conducive to the typology of buildings and environment of Nepal. The interaction in Japan was supposed to facilitate in developing the updated form of the seismic code at par with any other international code. This study and interaction have highlighted on the strengths and weaknesses of the present Nepalese Code and the rational ways to enhance it.



NEPAL NATIONAL BUILDING CODE



IN NEPAL

Ministry of Physical Planning and Works Department of Urban Development and Building Construction Networks (Ministry), Statements, 19741, Second and A. 2005

International CRP 2022-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 -

We aimed to design all-steel assembled BRBs that can be visually inspected and directly measure the core plate temperature. To gather dependable test data for estimating the fatigue life of BRBs, we performed quasi-static loading and dynamic loading tests on geometrically identical specimens.

- Results -

An existing empirical model for estimating the CPS of BRBs is found to be nonconservative, which is revised by considering the effect of yield strain and by providing a better estimation of the skeleton ratio. The improved model yields superior estimates of the low-cycle fatigue life of BRBs.



国際共同研究B(P59)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.215

International CRP 2022-Category B

Automatic structural damage detection using AI vision technology Project coordinator name: Tony T.Y. Yang (The University of British Columbia) MSL Faculty: KONO Susumu

- Aims of Research -

The aim of the research is to develop state-of-the-art real-time AI algorithm to detect structural damage. Specifically, real-time structural bolt rotation monitoring algorithm is developed to quantify bolt loosening. Upon successful implementation, this research will allow structural bolts to be monitored using AI algorithms.

- Results -

Fig. 1 shows the YOLOv3-tiny algorithm used to autonomously detect of the steel bolts. Fig. 2 shows the Hough transformation used to detect the bolt edges. Fig. 3 shows the real time tracking of the bolt rotation.



Figure 1: Autonomous structural bolt detection using YOLOv3-tiny algorithm



Figure 2: Autonomous bolt edge detection



Figure 3: Real-time monitoring of bolt rotation

International CRP 2022-Category B

High-pressure synthesis, crystal structure, and negative thermal expansion of Pb₂CoMoO₆ double perovskite

Project Coordinator Name: Youwen Long (Institute of physics, CAS) MSL Faculties: Masaki Azuma

- Aims of Research -

The research aims to prepare high-quality Pb_2CoMoO_6 samples using high-pressure and high-temperature methods, and investigate the crystal structure and related physical properties, including structural phase transition, magnetic, ferroelectric, and negative thermal expansion properties.

- Results -

High-quality single-crystal and polycrystalline Pb_2CoMoO_6 samples were prepared at high pressure and temperature. At room temperature, Pb_2CoMoO_6 crystallizes into an antiferroelectric *Pnma* orthorhombic double perovskite structure owing to the opposite displacements dominated by Pb^{2+} ions. A rare ZTE within a wide temperature range that included room temperature was observed in the as-prepared Pb_2CoMoO_6 . Upon heating to 400 K, a first-order structural phase transition from orthorhombic *Pnma* antiferroelectric phase to a cubic *Fm*-3*m* paraelectric phase occurred, accompanied by a significant volume contraction of 0.41%, suggesting the presence of negative thermal expansion. Moreover, Pb_2CoMoO_6 undergoes ferromagnetic-like and antiferromagnetic transitions at low temperatures.

国際共同研究B(P68)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.216

International CRP 2022–Category B Energy behavior of reinforced concrete shear walls Project Coordinator Name : Zeynep Tuna Deger (Istanbul Technical University) MSL Faculties:: Prof. Susumu Kono

- Aims of Research -

This study aims to investigate the influence of wall design parameters (e.g. geometry, reinforcement) and to develop a data-driven model to predict energy dissipation capacity of reinforced concrete shear walls using meta-modeling approaches.

- Results -

- HDMR-based feature selection reveals that the most influential wall design parameters (features) are geometric properties (i.e., length, thickness, boundary width (b₀), aspect ratio), concrete compressive strength, axial load ratio, and longitudinal boundary and web reinforcement ratio.
- The proposed HDMR-based predictive model stands out with its accuracy (mean estimated/actual ratio = 1.01), low standard deviation, high coefficient of determination (R² = 0.93), and transparency (versus black-box) simultaneously.



フロンティア材料研究所 共同利用研究 No. 222.1 -般研究B(2022年度) 「アクティブ免震のための簡易設計方法の開発」 研究代表者:CHEN YINLI(東京理科大学) 共同研究対応教員:佐藤大樹 - 研究目的 — アクティブ免震はパッシブ免震よりさらに良い制御性能を実現することが可能である。しかし、現状では、アクティ ブ免震の適応件数は僅かである。その原因の一つはアクティブ免震の設計は試行錯誤と数値シミュレーションが 必要で、設計が難しくなると考える。この問題を解決するために、本研究は目標の制御性能を満たすアクティブ免 震の設計パラメータを決定するための簡易な設計方法を提案する。 研究成果·効果 数値シミュレーションを行わずに、制御系の最大制御力 試行錯誤と数値シミュレーションを必 x(t)を予測するための制御力スペクトルを提案した。 要としない簡易設計方法を開発した。 $\zeta_{eq} = 0.5$ $\zeta_{ m eq}=0.1$ · = 0.3 - -Start Step 1. Set mass of the structure and desirn conditions Bearing 100 F model via re Ŀ \otimes Step 2. Select equivalent Step 3. Select k_{bs} , c_{s} and α_{bg} <u>⊀</u>______ *▼_____* S 10-------Step 4. Calculate k_{h,eff} and c_{h,eff} via Eqs. (11) and (17)

アクティブ非線形制御系 Step 5. Calculate K_{P,D} and K_{P,V} via Eq. (10) 10 $\hat{x}(t)$ Step 6. Calculate $\dot{\alpha}_{n,max}$ and $\dot{\alpha}_{max}$ via Eqs. (20) and (21) アクティブ非線 El Centro 1940 NS T_{eq} [s] 形制御系の等 Step 7. da mas \$ au lim 価パッシブ線形 Eq Eq モデルを構築し、 G Yes S² 10. and the second second second 最大応答の予 ф-| Step 8. Gammas \$ 00,100 測を可能にした。 10 Yes パッシブ等価線形モデル Code wave (Hachinohe) 発表論文·関連論文:Yinli Chen, Daiki Sato, Kou Miyamoto, Jinhua She: Spectrum-based design method for active base-isolated buildings with viscous dampers and

Visite and the state of the

一般共同研究B(P73)



フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.204.1 一般研究B(2022年度) 「軸力と曲げを受ける鋼構造梁端接合部の耐震性能評価」 研究代表者:浅田 勇人(芝浦工業大学) 共同研究対応教員:吉敷 祥-- 研究目的 — 制振架構や剛床仮定が成立しない構造物を対象とし、曲げと同時に軸方向力を作用させた梁端接合部の載荷 実験および数値解析(FEA)を通じて、その現実的な性能を実証し、軸方向力の影響を陽に考慮した設計法を構 築することを目的とする。 研究成果·効果 600 M_b(kNm 160 400 25 $-\Box - t_c = 19 \text{mm}$ 120 200 20 ▲正載荷 0 15 80 10 P_v 負載荷 -200 40 -400 $n_{b}(\%)$ $n_{h}(\%)$ 0 0 θ_b (rad) -600 10 15 H 0 20 5 10 15 20 -0.03 -0.015 0.015 0.03 0 (b) 終局時(破断時) $l_{b} = 1650$ 1-2020 (a) き裂発生 1=820 林座屈補剛 累積塑性変形倍率η 波米 セットアップ 梁端接合部の耐力が鋼管壁の面外曲げ耐 力(tc=12)で決定する場合, 軸力によって塑 性変形能力が大幅に低下

一般共同研究B(P78)



[1] Tomoyuki Yamasaki, Ryosei Takaoka, Soshi limura*, Junghwan Kim, Hidenori Hiramatsu, and Hideo Hosono* ACS Appl. Mater. Interfaces 2022, 14, 17, 19766–1977

一般共同研究B(P79)



一般共同研究B(P81)





一般共同研究B(P86)



進めている。貴所の片瀬貴義准教授は、世界に先駆けた機能性半導体材料を多く開発した実績を有しており、 最近、赤外波長の光検出器や発光デバイスに応用可能な新規半導体材料の開発に着手した。本研究では、代 表者の有する光技術と、片瀬氏の材料開発研究とを融合することで、従来にない機能性を有する新規半導体材 料の開発を目指す。

研究成果・効果

今年度共同研究において、テルビウム添加YLF結晶を用いた波長544 nmの狭線 幅な可視光レーザーを開発し、スペクトル線幅0.1 nm程度で数100 ns程度のパルス 幅のQスイッチパルスレーザー光源を再現性高く構築するに至った。今後、研究を 継続し、当該光源を用いた周期加熱サーモリフレクタンス法による熱伝導計測実証 を目指す。

なお、本研究の目的を、熱物性評価手法の確立に限定せず、半導体材料開発を 促進する様々な計測を共同利用によって相補的に提供することに拡充することとし た。活動の一環として、紫外励起の低温発光スペクトル測定システム(右図)を核融 合研にて構築し、カルコゲン化物の新規機能性半導体材料の物性評価をおこなっ た。現在は、新たに低温下での拡散反射スペクトルが計測可能なシステムを構築し、 計測を進めているところであり、これらを革新的半導体材料開発につなげる。



一般研究B(2022年度)

「PbTiO₃をベースとした新規負熱膨張材料の研究」 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 —

本研究では、新しい負熱膨張材料として、PbTiO₃のTiサイトとOサイトへ同時に元素置換した材料の検討を行った。カチオンとアニオンの比を保ったPbTi_{1-x}Fe_xO_{3-x}F_x, PbTi_{1-x}Mn_xO_{3-x}F_xの合成を行った。PbTiO₃をベースとして元素置換を行い、強誘電相から常誘電相へと構造相転移する際に発現する負熱膨張を、より室温に近い領域で起こすことを目的として研究を行った。

·研究成果·効果 一

PbTi_{1-x}Fe_xO_{3-x}F_x, PbTi_{1-x}Mn_xO_{3-x}F_xの合成を 行った。両置換系ともに、正方晶ペロブスカイト 相の化合物を得ることができた。また、強誘電 相への転移温度も、PbTiO₃の760 Kから、FeとF の置換系では300 K、MnとFの置換系では150 K 近く下げることができた。また、構造相転移に伴 う負熱膨張挙動も確認できた。しかしながら、試 料合成中およびその後の加熱処理によるフッ 化物イオンの脱離による組成ずれと思わしき挙 動が観測されたため、負熱膨張挙動の再現性 を得るために、合成条件をより詳細に検討する 必要性が示された。



63.0 62.8 62.6 62.4 62.0 61.8 63.0 62.6 62.0 61.8 63.0 62.0 61.8 63.0 60.0 700 Temperature / K 図 2 PbTi_{0.2}Mn_{0.8}O_{2.2}F_{0.8}の格子体積の 温度変化。

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.47

一般共同研究B(P90)

一般研究B(2022年度)

「立方晶系に特有の新奇電子相・相転移を実現する新物質の開拓」 研究代表者: 岡本 佳比古(東京大学物性研究所) 共同研究対応教員: 笹川 崇男

- 研究目的 -

複雑な結晶構造をもつ立方晶物質では、立方晶に特有の複雑な対称要素に起因して様々な電子状態の縮退が 生じるため、他の物質系にない多彩でユニークな電子物性が現れうる。本課題では、既存の多くの無機結晶固 体物質を見渡し、「複雑な結晶構造をもつ立方晶系物質」に焦点を当てた物質開拓を行うことで、新奇物性の発 現を目指す。

- 研究成果·効果

本年度は、Aサイト欠損・陰イオン秩 序型のスピネル構造を有するReSTe に着目した。本物質系の、物性測定 可能な純良多結晶試料を初めて合 成し、熱輸送特性を測定した。その 結果、本物質の焼結体が、室温にお いて20 m Ω cmと比較的小さい電気 抵抗率にもかかわらず、250 μ V K⁻¹ に達する大きなSeebeck係数を示す ことを見出した。本物質系が、熱電 変換材料として有望であることを示 唆する。



図. ReSTeの結晶構造(左)と、焼結体の電気抵抗率、Seebeck係数の温度依存性(右).

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.18

-般研究B(2022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(東京都立大学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 - 研究目的 — 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。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。 研究成果·効果 ゾルーゲル法によるシリカガラス合成では乾燥時のゲル の亀裂発生が合成時間の短縮を阻んでいた。当研究 室では、ケイ素源(ケイ素アルコキシド)と水、微量の酸 塩基触媒のみから乾燥の容易な多孔質ゲルが得られ る無共溶媒ゾルーゲル法を開発し、既存の手法に比べ 230 240 250 260 270 230 240 250 260 270 230 240 250 260 270 てゲルの乾燥時間を大幅に短縮できることを示してい TMU TMU TMU たが、この際の合成条件では最短2日間であった乾燥 TML NU 時間を乾燥条件の制御によって30時間まで短縮した。 TMU MU TMU TML 1U また、本手法によるシリカガラスの収率は~99%とほぼ定 量的であることを示した。 240 250 260 1 240 250 260 240 250 260 発表論文·関連論文:K. Kajihara, M. Goto, "Cosolvent-free synthesis of macroporous silica gels and monolithic silica glasses from tetraalkoxysilane-water binary systems: comparison between tetramethoxysilane and tetraethoxysilane," J. Sol-Gel Sci. Technol. 104, 497-502 (2022). 一般共同研究B(P93) フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.14 一般研究B (2022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 研究目的 概要 一 前年度未調達部分を新規に調達し、マルチカラー同軸変位計を完成した。これを用いて試料表面の損耗厚さを測定したが、 超音波測定法に固有のレーザー損耗厚さは十分薄く、本測定法による被測定材料の表面損耗量が許容範囲内であることを 示した。代表的な核融合用構造材料等の高密度エネルギー入射損耗解析が、本超音波法により問題なくできることを示し た。さらに同変位計により、透明サンプル厚さの測定ができることと、白色干渉計搭載レーザー顕微鏡(デモ機)により、 多層透明サンプルの複雑変位状態を詳細に測定した。これらの結果、ウィルス蔓延終了後の次年度の成果が期待できる。 - 研究成果·効果 マルチカラー同軸変位計の第 -段階調達を済ませ、デモ機 【3次元部状計測システム Ems98-3D レポート】----- 出力目 なしの稼働に成功した(図1) 計測結果ファイル名: C-VProgram FilesVMAP-3DVidata これを用いて、レーザー誘 起超音波法による諸材料厚さ 測定法の有効性を再確認した。 また、透明材料の厚さ測定に も同上変位計が有用であるこ とを、サファイア薄板の結果 (図2)で示した。更に同薄 板表層部のレーザ加工後の表 面変化測定を白色干渉計搭載 ザー顕微鏡(デモ機)で 実施し、 3次元状態変化の詳 細を明らかにした(図3)。 図1 稼働中の変位計計測システム近影 図2 サファイア薄板の厚さ測定結果 図3 同左材料の顕微鏡計測結果 発表論文:K.Kasuya, O.Kotyaev, Y.Izawa, K.Tokunaga, H.Kawaji, T.Taira:Various laser applications to material thickness measurements, 23rd Symposium on High power laser sources and applications, Prague, Czech, June 20-23, 2022./ ibid. Alexander von Humboldt Virtual Colloquim, Science Gallery, Poster, Nov. 16-17, 2022./ 謝辞:東工大・フロンティア材料研究所, 九大・応力研, 分子科学研, レーザー総研, 応用ながれ研, キーエンス社, コムス社, Orbray社.

19



-

一般研究B(2022年度)

「量体化転移近傍で現れる動的短距離秩序構造の探索」

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 —

量体化分子形成の新たな候補物質としてCuRh2S4とCuRh2Se4の二物質に着目している。これらは常圧下では量体化転移を示 さず、全温度領域で金属(低温で超伝導転移を示す)となるが、圧力下で超伝導--絶縁体転移を示すことが報告されている。 この高圧相が量体化絶縁体相ではないかという予想のもと、本研究では高圧下放射光X線回折実験により構造研究を進める ために必要となる、純良試料の育成を本共同研究の課題と定めた。圧力下における結晶構造を解き明かし、高圧下におけ る量体化相の実現と、その近傍で現れる短距離秩序の発達を回折実験から解き明かすことを最終目標としている。

研究成果·効果

笹川研究室の電気炉を利用した合成により、CuRh2Se4の純良 粉末試料を得ることに成功した。これを用いて、あいちSR BL5S2において回折実験、SPring-8 BL10XUにおいて高圧X線 回折実験を行い、常圧と圧力下における構造研究を行った結 にした。残念ながら、圧力下で試料の結晶性が落ち、回折パ ターンがプロードになることから圧力下での結晶構造は明ら かにできてはいないが、monoclinic以下の対称性へ落ちてい ることについては、Le Bail解析から突き止めている。高圧 相は温度に対して切り立ったドーム状の電子相を形成してい るが、面白いことに、ドーム状の電子相の近くでは、電気抵 抗率に異常が現れないにもかかわらず、回折ピークに明確な 割れが現れることが明らかになった。量体化に向かう短距離 秩序が発達して長距離化した様子が観測されていると考えて おり、今後圧力下PDF解析などを通じて、その詳細を明らか にしていきたい。

_



図 10 GPa程度に切り立った量体化絶縁体相が存在すると 予想される。それよりも低圧低温領域に低対称化相の 存在が示唆されており、量体化の前駆現象と考えている。

発表論文 K. Kojima et al., Phys. Rev B 107, L020101 (2023) 関連論文 N. Katayama et al., npj Quantum Mater. 6 (2022) 16.

一般共同研究B(P98)





一般共同研究B(P101)



一般共同研究B(P103)



一般共同研究B(P104)



Y. Yamamoto, M. Kimura, GTO Thin Film Thermoelectric Conversion Device annealed in Vacuum and in Air, AM-FPD '22, 112, 2022

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.36

一般研究B(2022年度)

「ゲルマニウムスズ薄膜のフォノンドラッグ熱電能に関する研究」 研究代表者:黒澤 昌志(名古屋大学 大学院工学研究科 物質科学専攻) 共同研究対応教員:片瀬貴義

- 研究目的 —

IoT社会実現には、メンテナンスフリーなセンサモジュール(即ち、省エネ+創エネ)が必須である。本共同利用研究では、創エネ方法として「熱発電」にフォーカスし、低温物性の理解が進んでいない新しいIV族熱電材料(ゲルマニウムスズ:Ge_{1-x}Sn_x)の基礎物性を実験的に明らかにすることを目的とした。低温物性評価@フロンティア研で明らかとなる知見を結晶成長@名古屋大にフィードバッグし、フォノンドラッグ熱電能の出現可能性を探求した。

研究成果·効果





Sn組成が低いゲルマニウムスズ薄膜において、 フォノンドラッグ起因と思われるピークが15K付近に 出現。今後、出現温度の高温シフトを目指す。

発表論文·関連論文:

今井志明, 中田壮哉, 木村公俊, 片瀬貴義, 神谷利夫, 柴山茂久, 坂下満男, 中塚理, 黒澤昌志: "半絶縁性基板上Ge_{1x}Sn_x薄膜の低温熱電物性," 第70回応用物理 学会春季学術講演会, ハイブリッド(上智大+オンライン), 16p-D511-2, 2023/03/15-18.

一般共同研究B(P108)



摩擦摩耗試験結果は良好であり, 今後は高温における耐摩擦摩耗 特性を調査し,WC-Co超硬合金の それらの特性と比較していく予定で ある.

レーザDEDで積層造形した(a)HEA, (b)HEA-25vol.%WC, (c)HEA-50vol.%WCの摩擦摩耗試験結果.

-
 -般研究B(2022年度)
 「新規ナノコンポジット磁石の探索研究」
 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 —

従来のプレス成形圧力域を超えた超高圧領域において新規なナノコンポジット磁石の探索研究を行った。具体的には、「保磁力の大きな強磁性材料」と「保磁力が小さく磁化が高い強磁性材料」とのナノコンポジット磁石化が どのような組合せで起きるのかを確認した。

- 研究成果•効果 –

「保磁力の大きな強磁性材料」として、平均粒子径が数百 µ mと大きな磁性粉末ながら、磁石材料として異なる2種類(A, B)の磁石材料を用意した。これらと「保磁力が小さく磁化が高い強磁性材料」との4, 7GPaでの超高 圧処理を行い、その磁気特性評価より、ナノコンポジット磁石化の挙動確認を行った。

Aの磁石材料との超高圧処理試料の磁気特性は圧力依存性もなく一体挙動 を示し、ナノコンポジット磁石化としての機能を得られる結果となった。一方、B の磁石材料との試料では、いわゆるスワン型と呼ばれる磁気曲セインを示し た(図)。

これらの結果より、磁石材料の種類(組合せ)というものが非常に強い影響を もたらすことが明らかとなった。



関連論文: K. Oka, T. Ogawa, H. Yamamoto, C. Sakaguchi, R. Gallage, N. Kobayashi, M. Azuma: Scripta Materialia **229** (2023) 115390. "Compaction of ထ"-Fe₁₆N₂ particles by high-pressure treatment at several gigapascals".

一般共同研究B(P113)





一般共同研究B(P117)


一般研究B(2022年度)

「結晶構造中の溶質原子・伝導イオンの局所環境」 研究代表者:設樂一希(ファインセラミックスセンター) 共同研究対応教員:高橋亮

- 研究目的 —

本研究では第一原理計算とグラフ理論を組み合わせて経路探索を行い、八面体の局所格子歪みに着目して特 徴量解析を実施することで、プロトン伝導向上に寄与する構造パラメータを抽出し、高プロトン伝導性材料設計指 針を得ることを目的とした

一研究成果•効果 —

- 第一原理計算とグラフ理論を組み合わせ、八面体の局所格子歪みに着目して特徴量解析を行い、プロトン伝導向上に寄与する構造パラメータの抽出を試みた。
- その結果、伝導経路上の結晶構造のエネルギーが主として八面体回転角により決定づけられることが示唆された。



一般共同研究B(P120)



(uA)

(¥) 10 |P 10

一般研究B(2022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、空気下帯電状態で再現性よく動作するデバイスを構築するためには、動作条件下で安定なπ 共役有機化合物の開発・利用が必要となる。本共同研究では、代表者が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および 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、今年度も引き続きケイ素架橋π共役化合物Si2x2を 中心に検討し、その両端に剛直なリンカーを介してチオール部位をもたせた分子をヘテロ 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。リンカーの対称 性について検討した結果、左右のフェニレン鎖の数が異なる非対称なリンカーを用いたデ バイスが低温下(9K)ばかりでなく、室温下においても単分子トランジスタとして安定に動 作することを見出した。また、共鳴トンネル現象の発現を示唆する結果を得ることにも成 功した。一方、同分子が電極間を架橋したデバイス н≋↓ を再現よく作製する方法については、更なる改善が 必要であることもわかり、今後はπ共役分子と電極 を繋ぐ両側のリンカーの剛直性を適切に調節した分 `/Pr 子を新たに設計し、その合成およびデバイス作製と tBu 機能評価を行う予定である。 iP Si2x2

一般共同研究B(P125)

 $V_{g=4V}^{g=1V}$ $V_{g=3V}^{g=4V}$



一般共同研究B(P129)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.223



フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.66 一般研究B(2022年度) 「リチウムイオンニ次電池用正極材料における鉄元素の性質と 電池性能への影響評価」 研究代表者: 高橋 勝國(岡山大学 自然科学研究科) 共同研究対応教員:安井 伸太郎 研究目的 -安価かつ環境負荷の低い鉄元素を含有した正極材料において鉄のレドックスメカニズムや鉄元素の導入によ る構造的な影響を明らかにする。そして、これらの要因と電池性能との相関性から、正極材料における鉄元素の 性質と電池性能への寄与メカニズムを解明する。 研究成果·効果 Li(Ni_{1-2x}Fe_xMn_x)O₂のレート特性およびサイクル特性評価結果 NFMのレート特性およびサイクル特性評価結果か 240 ら、Feの組成比が増加するのに伴って、電池性能が x = 0.10 200 0.1 C 0.1 0.2 ²⁰⁰ م ້ອ - 160 0.5 低下することが明らかになった。また、分析結果から 44 m / 120 それぞれの特性低下要因が明らかになった。 44 Here 460 122222222 2.0 120 レート特性低下の原因 Capacity / Capacity 80 Feが層状岩塩型構造のLi層に混入し、Li⁺の移動を 80 - NCM811 阻害することによる拡散抵抗の増加 x = 0.10 x = 0.15 40 40 <u>サイクル特性の低下要因</u> x = 0.200 L 0 ٥L Feが充放電反応過程で不可逆的に相分離し、材料 15 20 25 30 35 40 45 5 10 20 40 60 80 100 の構造安定性が低下 Cycle number Cycle number 本研究では、層状岩塩構造の正極中におけるFeが電池性能を低下させる原因を解明した。この結果から、NFM <u>まとめ</u> の高性能化に向けた材料設計指針が得られた。今後の研究では、この設計指針を基に材料開発を行っていく。



一般共同研究B(P134)





一般共同研究B(P137)



一般研究B(2022年度)

「半導体ナノ粒子を用いた室温共鳴トンネルトランジスタの創製」 研究代表者:寺西利治(京都大学) 共同研究対応教員:真島豊

- 研究目的 —

本研究では、単電子トンネル素子の電圧印加による室温共鳴トンネルトランジスタ動作を目指し、寺西研究室に おいて種々の粒径(バンドギャップ)の半導体ナノ粒子を合成する。次に、半導体ナノ粒子を真島研究室で作製し た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、トンネル遷移により少数のエネルギーレベルを通じ て電子がソースからドレインへと共鳴輸送される室温共鳴トンネルトランジスタを創製する。

研究成果·効果

(a)



粒径2.4±0.3 nmの単分散CdSナノ粒子に 成功し(a)、紫外可視近赤外吸収スペクトル および発光スペクトル(励起波長350 nm) から、CdSナノ粒子は欠陥発光が支配的で あり、ナノ粒子表面に多数の欠陥があるこ とが分かった(b)。このCdSナノ粒子を架橋 性有機配位子でナノギャップ電極に選択集 積させたデバイスにおいてゲート電圧で変 調された明瞭なクーロン階段が観察され、 異なる粒径・配位子長・欠陥量のCdSナノ 粒子を用いることで、室温共鳴トンネルトラ ンジスタ動作が期待される。

一般共同研究B(P142)







一般共同研究B(P146)



学会発表:中村貴宏, "レーザー誘起核生成法による新規ナノ粒子合成"日本金属学会2023年春季 (第172回)講演大会, (東京) 令和5年3月9日【基調講演】

2.0

-般研究B(2022年度) 「実験データベースを用いた鉄筋コンクリート部材の構造性能評価」 研究代表者:中村孝也(新潟大学) 共同研究対応教員:西村康志郎 - 研究目的 — せん断破壊型鉄筋コンクリート(RC)柱を対象として、実験データベース¹⁾における過去に実施された多数の実験 結果を用いて変形性能を調べる。最大耐力時水平変形および限界変形(水平力が最大耐力の80%まで低下し たときの水平変形)を対象として、主筋量や軸力比およびせん断補強指標²に着目して変形性能に関わる条件を 検討した。

35 40 0.05 0.1 0.15

研究成果·効果

力計算規準·同解説, 2021.2

主筋軸力比 η sと最大耐力時水平変形,限界変形には相関が あり、η。が大きいほどそれらの変形が小さい。



1.0 1.5

3.5 主筋軸力比 主筋髓力比 主筋軸力比と限界変形の関係 主筋軸力比と最大耐力時水平変形の関係

4.0

2.5 3.0 0.0

せん断補強指標が大きくなるほど限 界変形が大きくなる(相関係数0.64)。 ただし、ばらつきも認められる。

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.225



せん新補偽指標

一般共同研究B(P152)

Pg≥4.0

■Pg<2.0(%)

0.3

4.0(%)>Pr22.0(%)

0.35 0.4



発表論文・関連論文:1) T. Kuwano, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 221 (2021), 110891. 2) Y. Kumagai et al., *Phys. Rev. B* 90, 125202 (2014). 3) S. Nakatsuka et al., *Phys. Stat. Sol. C* 12, 520 (2015). 4) I. Sumiyoshi and Y. Nose, *submitted.*

一般研究B(2022年度)

「デラフォサイト型金属の表面分極を利用した機能開拓」 研究代表者:原田 尚之 (物質・材料研究機構) 共同研究対応教員:平松秀典

・研究目的 ―

金属性デラフォサイト型酸化物 PdCoO₂は、Pd⁺層と[CoO₂]⁻層が交互に積層された結晶構造を持つ(下図)。Pd⁺ 層の持つ高い電気伝導性に加え、極性表面を持つことが特徴である。本研究ではPdCoO₂表面の分極に由来す る物性や機能を探索する。

研究成果·効果



金属性デラフォサイト型酸化物の物性や応用展望 について、総説論文を出版した[1,2]。 また、産業に広く用いられており大面積化に有利な スパッタリング法を用いてPdCoO2の薄膜作製を試 みた。左図に示す2インチのスパッタターゲットを企 業と共同開発した。このターゲットを用いてRFス パッタリング法により、c軸配向したPdCoO2薄膜を 作製することができた。この成果は金属性デラフォ サイトの極性表面を半導体デバイスなどに応用す る上で重要と考えている。[3]

発表論文・関連論文:[1] T. Harada and Y. Okada"Metallic delafossite thin films for unique device applications" APL Materials 10, 070902 (2022). [2] 原田尚之「擬 2 次元金属酸化物の表面・界面を利用した電子・磁気機能の開拓」応用物理 91(7), 406 (2022) [3] T. Harada, T. Nagai, M. Oishi, Y. Masahiro"Sputter-grown c-axis-oriented PdCoO₂ thin films" Journal of Applied Physics 133, 085302 (2023)

一般共同研究B(P156)



一般研究B(2022年度)

「2元系アモルファス酸化物における非線形伝導現象発生時のイオン移動解析」 研究代表者:福地厚(北海道大学情報科学研究院) 共同研究対応教員:片瀬貴義

- 研究目的

アモルファス酸化物半導体においては近年、材料に対して単純に電場を印加することで、顕著かつ多様な非線形伝導現象が発現 する事が実験的に報告されており、このことから従来の半導体としての応用用途を超えた、人工知能デバイス等への新たな応用可 能性が指摘され始めている。本課題では a-TaO_x、a-NbO_x等のアモルファス酸化物半導体において、原子レベルの平坦性を持つ超 平坦薄膜を作製し、その原子スケールでの精細なプローブ顕微鏡観察を行うことによって、各種の非線形伝導現象の起源となるイ オン移動の物理的な機構を明確化させ、アモルファス酸化物を用いた人工知能素子の設計・開発指針を確立する事を目的とする。

研究成果·効果

原子平坦表面を有するa-TaO、薄膜を作製し、その表面において導電性原子間力顕微鏡(C-AFM)法による、直流および時間分解パルス電圧を用いた電流-電圧計測を行った。その結果、人エシナプス素子応用における主要な基礎原理として知られる非線形伝導現象の一種である、アナログ型抵抗変化現象をC-AFM法でのプローブ顕微鏡計測によって極めて直接的に計測し、またその際のa-TaO、内のイオン移動を10⁻¹⁰ mのスケールで観察することに成功した。

観察された形状像および伝導度マッピング像からは、a-TaO、におけるアナログ抵抗変化現象は、a-TaO、が2.0 < x < 2.5の酸素組成範囲において示す可逆的かつ連続的な酸



化還元反応に起因する現象であることが示唆され、さらにその抵抗変化動作の確率性には、a-TaO。内における準安定相a-TaO2の 析出が強く影響を及ぼしていることが示唆された。今後のアモルファス酸化物半導体を用いた人エシナプス素子の研究開発に向け て、基礎となる材料設計指針を与える、重要な観察結果を得ることが出来たと考えている。

発表論文:

Atsushi Tsurumaki-Fukuchi, Takayoshi Katase, Hiromichi Ohta, Masashi Arita, and Yasuo Takahashi, "Direct Imaging of Ion Migration in Amorphous Oxide Electronic Synapses with Intrinsic Analog Switching Characteristics", ACS Appl. Mater. Interfaces (2023), in press

一般共同研究B(P161)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.31

一般研究B(2022年度)

「合金触媒の活性-電子状態相関に関する研究:CO₂を利用したプロパン酸化脱水素の例」 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 -

CO₂を利用したプロパン酸化脱水素は高効率なプロピレン製造とCO₂の有効利用を同時に達成可能な反応とし て近年注目されているが、実用レベルで有効な触媒が開発されていないため未だ基礎研究の範囲を出ていな かった。そこで本研究では、多元素合金触媒を基盤とした新規触媒設計により、CO₂とプロパンの活性化や副反 応の抑制に有効な金属を原子レベルで近接させることで、本反応に有効な触媒の開発を目指した。

- 研究成果•効果

 C_3H_8 の活性化、 CO_2 の活性化、副反応の抑制にそれぞれPt、Co/Ni、In/Sn/Gaが有効であることを見出し、 これら有する6元系合金ナノ粒子を調製した(ハイエントロピー金属間化合物)。また担体にはコークの燃焼 除去や CO_2 の吸着促進のため CeO_2 を用いた。(PtCoNi)(InSnGa)/CeO₂触媒は本反応に極めて高い性能を 示す革新的触媒として機能し、<u>活性・選択性・耐久性・ CO_2 利用効率の全てにおいて世界最高性能を発揮す</u> ることが判明した。

本触媒はCO₂を削減しながらプロピレンを高効率か つ長時間安定的に製造することが可能になる。本研 究結果を発展させることで、従来型のプロパン脱水素 工業プロセスに代わってカーボンニュートラルの実現 に貢献可能な新たなプロピレン製造システムを構築 できると期待される。



論文:F. Xing, J. Ma, K. Shimizu, S. Furukawa, *Nature Communications*, **2022**, *13*, 5065. 特許 : 特願2022-082775 「酸化脱水素用触媒」 報道 : 北大英文プレスリリース 2022年9月26日 "Carbon-neutralizing propylene production catalyzes change in petrochemical engineering"

一般研究B(2022年度)

「室温マルチフェロイック薄膜における電場印可磁化反転機構の解明に関す る研究」

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 -

複数の強的秩序が共存したマルチフェロイック物質は、次世代の超低消費電力のメモリ実現のための鍵となる物質である。室温で強誘電性と反強磁性が共存したBiFeO3は、電場による磁化制御が可能な物質として注目を集めている。本研究ではBiFeO3薄膜について、電気分極の反転前後におけるFe-O6八面体の酸素カラムの位置を原子分解能の走査透過電子顕微鏡を用いて直接観察することで、電気分極反転に伴うFe-O6八面体回転パターンの変化の有無を調べ、電場印加磁化反転機構を解明することを目的とした。

- 研究成果・効果

- PFMを用いて位置選択的に 電気分極の向きを反転させ ることに成功



PFMを用いて書き込みを行った領域の(a)AFM像、PFMの(b)位相像、(c)振幅像

一般共同研究B(P165)





一般共同研究B(P168)



-般研究B(2022年度) 「高層木質制振建物を対象としたCLTロッキング壁構造の開発」 研究代表者:松田和浩(名城大学理工学部建築学科) 共同研究対応教員:佐藤大樹

- 研究目的 —

本研究の1,2年目でCLT脚部に生じる大きい支圧力や、定着板の曲げ変形が伴うめり込みに着目した要素試験を実施することによりその特性を把握し、提案した評価法へと適用することで、評価法の精度を向上させた。 一方、まだ初期剛性に改善の余地があるため、一般部(ミドルゾーン)における圧縮特性に着目した要素実験を 実施し、評価法の精度を向上させることを目的とする。

- 研究成果·効果



一般共同研究B(P174)





一般共同研究B(P178)



39

一般研究B(2022年度)

「半導体からの、金属間化合物電子化物合成へのアプローチ」 研究代表者 : 溝口拓(物質材料研究機構MANA) _{共同研究対応教員 : 平松秀典}

- 研究目的 —

これまでのエレクトライドは、C12A7:eやCa₂Nなど明らかな電子過剰型のバルクのイオン性結晶を母体とするものであるが、本研究 では、この範疇を超えた新規なエレクトライド物質を計算と実験を組み合わせて探索した。DFT電子構造計算と実験を組み合わせ、 効率的に材料探索を進める。我々のこれまでの経験に基づき、その化学的安定性からマイルドなエレクトライドとして材料応用の可 能性を持つケイ化物や、遷移金属陰イオンを含むユニークな電子構造を持つ金属間化合物などを中心に調査を行った。

研究成果·効果

計算によるスクリーニングの結果、ハーフホイスラー型のSi、Ge化物の 金属間化合物が、ユニークな電子構造を持つことを発見した。例えば、 LiAISiは、欠陥bcc型の結晶構造を取る。見方を変えると、AISiの閃亜鉛 鉱型フレームワークを持ち、それに付随する結晶学的すき間の半分を、 Liイオンが占有している。LiAISiはハンドギャッフEg~O.1eVの間接ギャップ 半導体であり、そのEgは極端に小さい。伝導帯の底は、実空間では、 LiAISi中の空隙に位置し、この半導体は電子化物によく似た電子構造 を持つことを発見した。DFT計算により、圧力依存性を調査したところ、 LiAISiのEgは圧力とともに減少する。約8GPaの圧力で、パンド交差によ りEgを閉じ、価電子帯の電子は伝導帯に移動し、半金属的電子化物が 出現することがわかった。



図1. LiAlGeのフェルミエネルギー近傍の 電子構造の圧力変化

発表論文·関連論文: Mizoguchi et al. Inorg. Chem. 61 (2022) 10359-10364.

一般共同研究B(P182)



-般研究B(2022年度) 「触媒性能の向上に資する担体表面と固定化金属錯体との相互作用解析」 研究代表者:本倉 健(横浜国立大学) 共同研究対応教員:鎌田 慶吾

研究目的一

固体表面に固定されたPd錯体触媒を還元しPdナノ粒子を調製することで、電子供与性の配位子とPdナノ粒子が近接位置に存在する触媒構造を構築し、触媒反応の促進を目指した。調製した触媒の構造に関して 種々の分光学的測定(TEM, Pd K-edge XAFS, XPS)を用いる解析を実施した。

研究成果·効果



た触媒を調製した。還元前の触媒や、diamine配位子を持たないPdナノ粒子と比較して、この触媒はアルコールの酸化的脱水素反応に高い活性を示した。

一般共同研究B(P185)





一般共同研究B(P190)



関連論文:Tsuyoshi Tanda, Rikizo Yano, Hishiro T. Hirose, Takao Sasagawa, and Satoshi Kashiwaya, JPS Conf. Proc. :accepted (2022).

一般研究B(2022年度) 「イオンビーム誘起欠陥を有する物質表面のレーザー分光計測 | 研究代表者: 八卷 徹也 (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 - 研究目的 — 本研究は、イオンビーム誘起欠陥を有する炭素担体を利用した高活性白金ナノ微粒子触媒の創製に資するため、 レーザー分光計測によって物質表面へのイオンビーム照射効果の解明を目指すものである。特に、フェムト秒時 間分解分光計測により、フォノン・電子ダイナミクスにおけるイオンビーム誘起欠陥の影響を調べる。 研究成果·効果 イオンビーム照射(380 keV Ar⁺)した高配向性熱分解グラファイト(HOPG)に対してフェムト秒時間分解過渡反射 率計測を行った。グラファイト面間C-C振動モード(1.35 THz)のコヒーレントフォノン振動を計測することができた。 また、グラッシーカーボンのコヒーレントフォノン振動も計測することができた。 (c) 1×10^{14} [ions/cm²] (a) Non-irradiated (b) 5 × 10¹³ [ions/cm²] **Glassy** carbon 10.0 -10.0 AR/R (x10^{*} Mmm 0.0 0.0 // .R/R -0.4 Delay (ps) Delay (ns) Delay (ps) Pump - Probe Delay (ps) (a) 未照射HOPG、(b) 照射HOPG(5×10¹³ ions/cm²)、(c) 照射HOPG グラッシーカーボンに対 (1×10¹⁴ ions/cm²)に対するグラファイト面間C-C振動モード(1.35 THz) する過渡反射率変化

発表論文・関連論文:加藤太一、高木一旗、今野佑磨、木全哲也、山本春也、八巻徹也、中村一隆、「グラファイトのコヒーレント光学フォノンにおけるイオン照 射効果」第83回応用物理学会秋季学術講演会(2022年9月23日)、I. Takagi, Y. Konno, T. Kimata, K.G. Nakamura, "Coherent optical phonons in glassy carbon" Carbon 204, 191 (2023).

一般共同研究B(P195)

フロンティア材料研究所 共同利用研究 No.220

一般研究B(2022年度)

Ⅰ長時間・長周期特性を有する模擬地震動を対象とした免震部材の繰り返し特性変化に関する研究」 研究代表者:氏名山下忠道(DYNAMIC CONTROL DESIGN OFFICE) 共同研究対応教員:氏名佐藤大樹

- 研究目的 -

本研究では、鉛プラグ入り積層ゴム支承を設けた免震建物を対象に、地震調査研究推進本部で作成された 1946年の昭和南海地震の模擬地震動を用いて、免震建物の繰り返し特性変化の検討を行うとともに、免震部材 の特性変化がどのような長時間・長周期地震動の性質により生じるか、変位応答スペクトルを用いて考察を行い、 長時間・長周期地震動に対する設計検討の要否材料として評価可能か判断する。

- 研究成果・効果

これらの図から、免震層の歪が100~250%の周期範囲(レベ ル2地震動における主たる可動領域)において、東大阪市役 所NS、徳島空港NSでは周期が長いほど変位応答スペクトル の値は大きくなる傾向が見られるが、大阪府庁NS、徳島県庁 NSでは、減衰定数が10%以上となるようなケースでは、変位 応答スペクトルの値は一定となる傾向になる。この応答特性 を分析すれば、仮に入力地震動の繰り返しにより免震部材へ の特性変化が生じて長周期化したとしても、変位応答は増大 しないことになる。すなわち、免震部材の繰り返し特性を検討 する上で、このような周期特性を有する地震動に関わる設計 検討は、免震部材の繰り返し特性変化を考慮した煩雑な地 震応答解析を行う必要がないことがわかる。





発表論文:S. Tokuta, Y. Hasegawa, Y. Shimada, A. Yamamoto, iScience vol. 25, no. 103992 1-11 (2022).

一般共同研究B(P199)



発表論文・関連論文:[1] 上山、山本ほか Inorganic Chemistry 61, 7841 (2022). [2] 山本ほか Applied Physics Letters 120, 201901 (2022). [3] 上山、山本ほか Crystal Growth & Design, In Press (2023) [4] 山本 固体物理 58巻2号45-53 (2023年2月号)

Laboratory for Materials and Structures, Collaborative Research Projects No.73

General CRP 2022-Category C

Investigation of ferroelectric hafnia based multiferroic heterostructures for novel memory storage applications.

Project Coordinator Name: Badari Narayana Aroor Rao MSL Faculties:Shintaro Yasui

- Aims of Research -

- To investigate how the deposition conditions (such as temperature & pressure) affect the ferroelectric behavior of hafnia film on La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ (LSMO).
- To fabricate a multiferroic tunnel junction device with a thin ferroelectric hafnia layer between two
 magnetic films that can operate at room temperature.

- Results -

- Ferroelectric phase of La-doped hafnia films depend on deposition temperature and oxygen pressure during both hafnia and LSMO deposition.
- The optimal deposition conditions for stabilizing the orthorhombic phase are 700 °C and 50 mTorr oxygen pressure.
- Oxygen vacancies in hafnia create lattice distortions and polarization that favor the orthorhombic phase.
- LSMO layer exhibits Curie temperature above room temperature, enabling possibility of multiferroic tunnel junction operational at room temperature.





一般共同研究C(P204)





一般共同研究C(P208)



一般研究C(2022年度)

「ナフタレン結晶のフォノン状態密度分布の比熱からの決定」 研究代表者:上田康平(阿南工業高等専門学校創造技術工学科化学コース) 共同研究対応教員:川路均

- 研究目的 —

熱エネルギーの効率的な利用を促進するために、材料開発のレベルで熱物性制御の必要がある。比熱測定からのフォノン状態密度分布(g(ω),ωは周波数)を知ることができれば、材料開発に新たな指針を与えることになる。 本研究では、極低温比熱測定によってナフタレンの音響フォノンを実験的に決定することを目的とし、その後、この結果を利用して、比熱や計算化学等の結果を同時に満足するg(ω)を導出する手法を開発する。

研究成果·効果



1.85 Kまでのナフタレンの比熱を測定し、比熱 データからデバイ温度を86.5 Kと決定することが 出来た。計算科学で求められたg(ω)から比熱の 実験値を再現するためには、g(ω)をωに対してス ケーリングしなければならなかったが、スケーリン グ後の音響フォノンはデバイ温度86 Kに相当する 分散であった。この値は、本課題で決定した値と 非常によく一致している。このことは、比熱測定と 計算科学のアウトプットを融合させてg(ω)を決定 しようという試みの必要性と妥当性を良く表してい る。

一般共同研究C(P213)





一般共同研究C(P217)



G. Okuma, M. Endo, H. Minagawa, R. Inoue, H. Kakisawa, T. Kohata, T. Osada, T. Yamamoto, M. Azuma, A. Takeuchi, M. Uesugi, O. Guillon, F. Wakai, 3D Visualization of Morphological Evolution of Large Defects during Spark Plasma Sintering of Alumina Granules, Adv. Eng. Mater. 2201534 (2023). DOI: 10.1002/adem.202201534

一般研究C(2022年度)

「水平二方向載荷下における長孔を有する鉄骨造屋根定着部の力学的性状」 研究代表者:島田 侑子(千葉大学大学院工学研究院 建築学コース) 共同研究対応教員:吉敷 祥-

- 研究目的 —

ベースプレートに長孔を有してローラー支承とした鉄骨屋根接合部(以下,長孔定着部)は長孔の可動域を超え た鉄骨屋根の応答変位により、アンカーボルトの破断、ベースプレートやモルタル等の損傷が生じるが、水平二 方向からの地震入力を受けて、長孔側面にアンカーボルトが衝突した場合の破壊は明らかではない.長孔定着 部および補強を施した長孔定着部を対象に水平二方向載荷を受けた場合の力学的性状を検討する.

- 研究成果•効果

前年度の検討をふまえ、変位制御 と荷重制御を同時に実施する定着 部の水平二方向載荷実験を一般 的な反カフレームとジャッキ、載荷 治具を組み合わせて、汎用性のあ る実験システムを検討する。簡易 モデルの検討や応答解析により、 定着部の水平二方向を可能とする 水平二方向載荷治具を設計し,地 震動を受けた定着部の水平二方 向載荷を受けた場合においても十 分載荷可能であることを確認した.



一般共同研究C(P222)





一般共同研究C(P226)





HMFアセタール体の酸化的エステル化反応において、目的生成物であるFDCAのジメチルエステル体(フランジカルボン酸ジメチル)の高い生産率と保護材である1,3-プロパンジオールの回収率を両立し、かつ塩基添加を大幅に抑制した環境調和型触媒反応プロセスの構築に取り組んだ。

研究成果·効果



HMFアセタールのメタノール溶液(10 wt%)にAu/CeO₂, Na₂CO₃(10 mol%)を加え, 耐圧容器内にて酸素加圧下(0.9 MPa), 100 °Cで加熱攪拌をしたところ, ホルミルフランカルボン酸メチルのアセタール体 (PDMFFC)を98.8%の収率(転化率 >99%)で得られた. メタノール溶液内での簡便なPDMFFCの加水分 解プロセスの設計, さらには塩基添加量を抑制した2段階目の酸化的エステル化(脱保護体であるホルミル フランカルボン酸メチル(MFFC)の酸化的エステル化)をデザインできれば, 環境負荷のより少ない合成プロセスが構築できる.

一般共同研究C(P232)





一般共同研究C(P234)



一般研究C(2022年度)

「鋼構造制振建物における梁継手の影響に関する解析研究」 研究代表者:松田頼征(工学院大学) 共同研究対応教員:佐藤大樹

- 研究目的 —

本研究は、制振建物の梁継手とガセットが取付く架構と複曲率曲げを受ける合成梁の弾塑性挙動を載荷実験と 数値解析から明らかにし、これらに基づいて解析モデルの構築法を示し、合理的な評価法を確立するためのも のである。本年度は、昨年度実施した載荷実験を精度良く再現できる解析モデルを作成し、梁継手部が及ぼす 影響について検討する。



一般共同研究C(P240)



発表論文·関連論文:Y. Mizuguchi et al., Mater. Today Phys. 32, 101019 (2023).

「The Japan-Korea-Taiwan Joint Seminar on Earthquake Engineering for Building Structures」 開催日時:2022年12月10日,11日(10日は現場見学を開催) 場所:国立大学法人 名古屋工業大学 4号館ホール 研究代表者:佐藤篤司(名古屋工業大学) 共同研究対応教員:河野 進

- 研究目的 一

国際ワークショップ(2022年度)

建物の耐震安全性を確保することは、地震被害による損出を小さくする上でも重要である。「人命の確保」は万国 共通の命題といえるが、その目標を達成するための手段は国の文化や取り巻く技術環境に影響されているとい える。近隣諸国の最新の研究を通して、最前線の研究成果について議論を行う。また、若手研究者が海外研究 者との交流の機会を設け、今後の国際的人材の育成の場とする。

- 研究成果・効果 -

国際シンポジウムでの研究成果発表:台湾12編、韓国9編,日本11編(全32編)

参加者:台湾13名、韓国24名,日本20名(全57名)

(1)台湾・韓国・日本の耐震技術に関する最新の研究成果を 発表し、活発な議論を行った。それぞれの国において、最新の 研究内容は同じ構造形式であっても異なっており、ホットなト ピックについて知る機会となった。

(2)発表は主に若手研究者であり、教授陣との積極的なディス カッションが実施、貴重な経験の場を提供することができた。

URL: https://sites.google.com/view/seebus-2022/home



ワークショップ (P245)

フークショップ(2022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:2023年3月19日 場所:東京工業大学 大岡山キャンパス南7号館2階201講義室 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 准教授

- 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。

- 研究成果·効果 -

(1)[2022年度ナノ材料研究会] 講演3件、参加者:11名、参加機関:9機関

(2)昨年度「ナノ材料研究会」に改名してから初となる、対面 開催による研究会を実施した。年度末の多忙な時期にも関 わらず、11名の参加があった。今回は新規参加の若手研究 者2名を含めて、合計3名によるご講演をいただいた。本 ワークショップとしては3年ぶりの対面開催ということもあり、 非常に熱のこもった議論がなされた。興味深い研究につい て深く議論したことで、研究の幅が広がった・新しい知見を 得られた、などの意見が寄せられ、非常に有意義な研究会 となった。



図1 2022年度ナノ材料研究会における集合写真

建築物における地震時の機能維持技術の確立

東京工業大学 吉敷祥一

1 はじめに

我が国は過去の震災の経験を基に人命の保 護を第一優先として、耐震研究を発展させて きたが、東日本大震災以降、壁や天井・設備 機器の損傷が数多く確認されている.たとえ ば、建築設備機器の地震被害は、構造躯体へ の取付部や設備機器同士の連結部に集中して おり、特に、吊りボルトの破断による空調用 設備機器の落下や損傷¹⁾は、建物の機能喪失 に直結する重大な被害である.

空調用設備機器等を吊りボルトなどで耐震 支持する際,斜材の取付角度,および斜材端

表1 天吊り機器類の落下防止対処を図る耐震支持4)



図1 空調設備機器の一般的な施工法

部からの突出長さが,耐震性能を決定づける重要な要素である.現行の建築設備耐震設計指針²⁾では, 重量 1kN 以下の軽微な設備機器の耐震支持について,「設備機器の製造者の指定する方法で確実に行 えば良いものとする」としている.空調設備機器の一般的の施工法を図1に示す.また,文献³⁻⁴⁾では, 重量 1kN 以下の軽微な設備機器の耐震支持について,表1に示す仕様が提案されている.しかしなが ら,設備機器の製造者の多くは軽微な設備機器の耐震支持方法を示していないことが実状であり,ま た設備機器の取付部に関する耐震設計^{2,3)}では,構造実験や数値解析による裏付けがなく,構造計算の 考え方をまとめているに過ぎない.

以上に示した現状から,地震後の建物の継続使用性を実現するにあたって,"設備機器の機能維持" に向けた耐震設計法の確立は,重要な研究課題であると言える.

2 研究目的

本研究では、設備機器を支持する際に用いる吊り ボルト、斜材、およびそれらを緊結する取付金物で 構成されるユニット(以下、吊り支持部材)の繰返 し載荷実験を行い、吊り支持部材の剛性、耐力、低 サイクル疲労性能について総合的に検討し、地震後 の建物の継続使用性を高めることを目的とする.

3 研究成果

まず,試験体の概要を図2に示す.試験体は4本の自重支持用吊りボルトとこれらを補強する斜材に



よって構成される吊り支持部材である.実験パラメータは斜材の取付角度 θ ,斜材端部からの上突出長 さ L_a または下突出長さ L_b ,吊りボルトの呼び径 φ ,試験体に与える振幅 δ (以後,載荷振幅)である. 実験は正負交番の一定変位振幅繰返し載荷を正弦波として与えて行う.載荷は吊りボルトの破断が確 認されるか,吊りボルト以外の部分で著しい損傷が確認されるまで行った.

実験により得られた吊り支持部材の荷重変形関係を初期サイクルのみを取り出し,取付角度と突出 長さの違いを比較して図3に示す.図の縦軸は吊り支持部材の負担する水平荷重Q,横軸は吊り支持 部材の変形角 $R(=\delta/L)$ である.小振幅下では塑性化に伴う明確な剛性低下は見られず,弾性的な挙動 を示している.載荷振幅が大きくなると,降伏(図3中の•)が見られ,紡錘型の履歴を呈している.

取付角度の違いによる影響を突出長さ $L_b=250$ mm で比較して述べる.取付角度が $\theta=15^\circ\sim45^\circ$ では, ほぼ同じ耐力を示している.しかしながら、 $\theta=60^\circ$ では斜材の弾性座屈が確認され、吊り支持部材の耐力が頭打ちとなっている.

吊り支持部材の弾性剛性について,計算値と実験値を比較して図4に示す.吊り支持部材において は,突出長さの最も長い550mmでは実験値を良好に評価できているが,突出長さが短いほど,実験値 を過大評価している.したがって,表1の仕様に準じて突出長さを250mm以下にする場合,提案する 計算結果では吊り支持部材の弾性剛性を過大評価することになる.

吊り支持部材の耐力について、計算値と実験値を比較して図 5 に示す. 突出長さの違いによる影響 を比較すると、力学モデルによる計算値は、突出長さが 250mm 以上では実験値を概ね良好に評価でき ているが、突出長さが最も短い 100mm (*θ*=45°)では、吊り支持部材の耐力を過大評価している. 突出 長さが最も短い 100mm での耐力は計算上座屈で決まっているため、座屈耐力の評価精度に起因するも のと考えられる.実験時には、吊りボルトと斜材の接合部に捩れが確認されたため、吊り支持部材が 初期不整として働き、座屈耐力が低下している可能性も考えられる. したがって、座屈耐力を短期許 容応力度として設定した本モデルにおいて、突出長さが最も短い 100mm の場合、座屈耐力を過大評価 していることが示唆される.



図 3 荷重変形関係



実験值K [kN/mm]

図5 吊り支持部材の耐力評価

4本の吊りボルトのうち1本の吊りボルトが 破断,または吊り支持部材の各サイクルの最大 耐力の低下率が42%に至るまでの小さい方を繰 返し回数 N_f (以後,破断回数 N_f)とし,破断回 数 N_f と変形角 $R_b(=\delta_b/L_b)$ の関係を図6に示す.

いずれの試験体も変形角が大きくなると、両 対数軸上で破断回数は直線的に低下している. 下突出長さ $L_b=250$ mm は、取付角度の違い(グ ラフ中の $\bigcirc \square \circ \triangle$)に依らず、長さがほぼ等しい 斜材なしの L=300mm と同等の疲労性能を示し ている.また、斜材なしの場合と同様に、吊長 さが長くなると、破断回数 N_f が多くなっている (グラフ中の \spadesuit).したがって、斜材を取り付



図6 吊り支持部材の低サイクル疲労性能

けても、突出部における変形角を用いることで、斜材なしの場合と同様に疲労性能を評価できると言える.一方、下突出長さが最も短い *L*_b=100mm の場合では、吊りボルトの破断のみならず、斜材の座 屈や取付金物の破損が見られた(グラフ中の×+).斜材の座屈が生じた場合は、耐力が急激に低下した時点で実験を終了し、その時点の繰返し回数をプロットしている.取付金物の破損は、吊りボルト が破断するよりも早期に生ずる傾向にあり、今後のデータ蓄積が必要である.

4 まとめ

本研究では,建築設備機器の吊りボルトの剛性・耐力および低サイクル疲労性能に着目した繰返し載 荷実験を行った.以下に得られた結果をまとめる.

- 本研究にて構築した力学モデルでは、突出長さが最も長い 550mm における弾性剛性を良好に評価 できた.ただし、突出長さが短いほど、取付金物等の影響により弾性剛性を過大評価する結果と なった.また、吊り支持部材の斜材部の水平剛性についても、取付金物の剛性によって決定づけ られる結果であった.取付金物の力学性状を把握することが今後の課題である.
- 構築した力学モデルでは、突出部の曲げ降伏で決まる試験体の耐力を良好に評価できた.一方、 座屈で決まる試験体の耐力については、現行の耐震支持の仕様における耐力を、若干過大評価す る結果となった.これは吊りボルトと斜材の接合部に捩れが初期不整として働き、座屈耐力が計 算値よりも低下した可能性が示唆される.
- 3. 吊り支持部材の低サイクル疲労性能は、斜材の有無に依らず、突出部における変形角にて統一的に評価できることを示した.ただし、突出長さが最も短い100mmの場合では、吊りボルトの破断に加えて、斜材の座屈や取付金物の破損が確認されたため、更なるデータの蓄積が今後の課題である.

参考文献

- 1) 東北空調衛生工事業協会:東日本大震災による設備機器被害状況報告(平成24年10月)
- 2) 日本建築センター:建築設備耐震設計・施工指針, 2014 年版,2014
- 3) 空気·調和衛生工学会:新版 建築設備耐震設計·施工指針(平成24年11月)
- 4) 震災復興支援会議「設備被害対策検討委員会」:東日本大震災による設備被害と耐震対策報告書(平成25年5月)

元素戦略にもとづく機能材料の開発

東京工業大学 フロンティア材料研究所 平松秀典

1 はじめに

資源に乏しい日本において、ありふれた元素からなる物質から有用な機能性を引き出していくことは 極めて重要であり、このような視点から社会に寄与することが求められている。本課題では、エレク トロニクスを中心とする様々な有用な機能性材料の実現を目指し、ありふれた元素をベースに物質開 発を行う。研究手法としては、バルクおよび薄膜などの試料作製に加え、試料の構造的、および電子 的観測、さらに理論的な解析も含む。

2 研究目的

地球上で最も軽く、ありふれた元素でもある「水素」に着目し、その機能発現を目的とした。そして、 水素の中でも、2 つの 1s 電子を有する水素のアニオンであるヒドリドイオン(H⁻)が、固体中において は安定化されて、とくに電気陰性度の低い金属と安定な水素化物を形成する点を参考に、水素置換型鉄 系超伝導体 1111 型 SmFeAsO エピタキシャル薄膜の上部臨界磁場計測や、希土類酸水素化物の抵抗変化 型メモリ(ReRAM)の動作実証を試みた。

3 研究成果

3-1 水素置換型 SmFeAsO エピタキシャル薄膜の上部臨界磁場の実験的立証

次世代の高磁場用電磁石や送電ケーブル等への超伝導応 用を実現するための材料には、高い臨界温度(T_c)と臨界 電流(J_c)のみならず、高い上部臨界磁場(μ_0H_{c2})とその 小さい磁気異方性($\gamma = \mu_0H_{c2}||ab / \mu_0H_{c2}||c$)も求められる。 これらを満たす材料候補として、鉄系超伝導体が着目され ている。中でも、122型 BaFe₂As₂は高 J_c 、低 γ (~2)と、 比較的高い T_c (38 K)、 μ_0H_{c2} (60-70 T)を有するため、有 望な候補である。一方、鉄系超伝導体で最も高い T_c (55 K) を有する1111型 SmFeAsO は、O²を Fや H-で部分置換す ることで超伝導を発現するが、大型単結晶やエピタキシャ ル薄膜の作製が困難であるため、応用を目指した研究は122 型ほど進んでいない。近年、我々は SmFeAsO エピタキシャ ル薄膜への CaH₂を用いた高濃度 H-置換に成功し、高 T_c [1] と高 J_c [2]を見いだしたが、 μ_0H_{c2} が非常に高いため、その絶 対値や γ を実験的に決定できていなかった。そこで、最大



Fig. 1. Impedance (Γ^{-1}) measurement under high magnetic fields of up to 130 T. The inset shows Γ^{-1} in the full field region. The black dashed and solid lines are the least-squares fits of the normal -state resistance in the up (red) and down (blue) field sweeps.

130 T のパルス強磁場下で SmFeAs(O,H)エピタキシャル薄膜($T_c = 45 \text{ K}$)の電子輸送特性を調べた。 一巻きコイル法を用いて *ab* 面に沿って 130 T まで磁場を印加した結果(図 1)、2.2 K において $\mu_0 H_{c2}$ が 120 T に達することを実測した。これは 1111 型 SmFeAsO では 初めての極低温における $\mu_0H_{c2}(0)$ の実験的な決定である。また、*c* 軸に沿った場合では、two band モデルを用いた解析から $\mu_0H_{c2}(0)$ は~80 T と見積もられ、y 値は 2.1 と 122 型 BaFe₂As₂ や MgB₂ に匹 敵する低い値であることを明らかにした。見積もったコヒレンス 長(ξ) が、*ab* 面内では F 置換型と差がなかったのに対し、*c* 軸方 向では H-置換型の方が約 3 倍長くなったことから、層状構造にも かかわらず、H-置換によって実現された 3 次元的な電子構造が低 y の起源と結論づけた(図 2)。以上から、SmFeAs(O,H)は、高い μ_0H_{c2} 、*T*_c、*J*_c と低い y を併せ持つ有望な次世代超伝導材料候補で ある、と実験的に実証した。



Fig. 2. Schematic image of carrier conduction in F- (left) and H-substituted (right) SmFeAsO along the c axis.

3-2 希土類酸水素化物 ReRAM の動作実証

水素の陰イオンであるヒドリドイオン(H⁻)と酸化物イオンを含む酸水素化物は、酸素/水素比や水素欠 損量の変調に応じて電子伝導度とH⁻イオン伝導度の両方を大幅に制御できる特異な性質を持つ[3, 4]。 最近では希土類酸水素化物 $REH_xO_{(3-x)/2}$ (RE = 希土類元素)においてプロトン固体電解質と同等の高い 室温イオン伝導度が見出されている[5]。これら固体中のイオンの伝導や欠損によって誘起される大き な抵抗変化は、ReRAM や脳型コンピュータ実現に向けたシナプス素子への応用が期待できる。そこで、 $REH_xO_{(3-x)/2}$ (RE = La or Y) への H⁻脱挿入に伴う電気伝導度の変化と、それを利用した ReRAM 特性を 調べた。

図 3(a)に REH_xO_{(3-x)/2}の H⁻伝導度の x 依存性を示す。水素量 x が 1 から 3 に増加するに従い H⁻伝導度 はほぼ 10 桁増大する。図 3(b)に反応性スパッタリングにより作製した YH_xO_{(3-x)/2} 薄膜 (x = 1.1, 1.5)の *I-V* カーブを示す。Pd 上部電極を通じた水素の出し入れにより、明瞭な抵抗変化が観測され、応答速 度や抵抗変化比は組成、すなわちイオン伝導度に大きく依存した。また抵抗変化が起こる電圧は水素 量の増加に従い減少しており、第一原理計算から見積もった水素欠損の生成エネルギー(図 3(c))の x 依存性と合致した。この結果から酸水素化物の抵抗変化特性は、水素欠陥の生成と消滅に起因すると 考えた。図 3(d)に YH_{1.3}O_{0.85} 薄膜と Ti 上部電極, Mo 下部電極を用いて作成した ReRAM デバイスの *I-V* 特性を示す。上部電極に水素の吸蔵性をもつ Ti を採用することで、1000 回以上スイッチング動作する H⁻駆動型バイポーラ ReRAM の作製に成功した。



Fig. 3. (a) H⁻ conductivity of $REH_xO_{(3-x)/2}$ at room temperature. (b) I-V curves for $YH_xO_{(3-x)/2}$ thin films. (c) Formation energy of $V_{H^{\times}}$ in $REH_xO_{(3-x)/2}$. (d) I-V sweep curves for ReRAM using $YH_{1.3}O_{0.85}$.
4 ま と め

地球上で最も軽く、ありふれた元素でもある「水素」のアニオンであるヒドリドイオン(H-)が、固体中においては安定化されて、とくに電気陰性度の低い金属と安定な水素化物を形成する点に着目し、 水素置換型鉄系超伝導体 1111型 SmFeAsO エピタキシャル薄膜の上部臨界磁場が 120 T に達すること を実験的に初めて実測し[6]、希土類酸水素化物のH⁻駆動型バイポーラ ReRAM の作製に成功した [7]。

参考文献

- [1] J. Matsumoto et al., Phys. Rev. Mater. 3, 103401 (2019).
- [2] H. Hiramatsu et al., Appl. Phys. Express 13, 073002 (2020).
- [3] K. Fukui et al., Nat. Commun. 10, 2578 (2019).
- [4] J. N. Huiberts et al., Nature 380, 231–234 (1996).
- [5] K. Fukui et al., J. Am. Chem. Soc. 144, 1523–1527 (2022).
- [6] K. Hanzawa et al., Phys. Rev. Mater. 6, L111801 (2022).
- [7] T. Yamasaki et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 14, 19766 19773 (2022).

極限ナノ材料造形と機能化

東京工業大学 真島 豊

1 はじめに

強磁性ナノワイヤは、トンネル磁気抵抗(TMR)素子、磁気メモリ(MRAM)、磁気センサなどさまざ まな用途で利用されている。*L*1₀ 規則相を持つ強磁性合金薄膜は、正方晶規則格子により 10⁷erg/cm³ を超える高い一軸結晶磁気異方性エネルギー(Ku)と 10 kOe を超える大きな保磁力(Hc)を有すること から、スピンデバイス材料として精力的に研究されている。*L*1₀規則化構造を持つ強磁性ナノワイヤを 作製するには、結晶性基板上でアニール処理をすることにより強磁性合金薄膜を形成してから、エッ チングによってナノワイヤ化する手法が従来用いられてきた。しかしシリコン基板などの非晶質基板 上に先にナノワイヤを作製し、アニール処理のみで *L*1₀規則相とする手法はこれまでなかった。

2 研究目的

本研究では、シリコン基板上にナノワイヤを直接形成し、アニール処理のみで強磁性ナノワイヤを 作製する「ナノ構造誘起法」を新たに開発することを目的とした。

3 研究成果

ナノ構造規則化法で作製した強磁性ナノワイヤの SEM 像(線幅 30 nm(左図左))を示す。コバル

トとプラチナの交互積層ナノワイ ヤをアニール処理するだけで、ど んぐり型の断面形状、双晶を含む *L*1₀規則化単結晶グレイン、10 kOe 以上の高保磁力(図左から2つめ) を有する強磁性ナノワイヤ作製す ることができた。



2次元微小角入射X線回折(GI-XRD@KEK PF-8B)パターン(下図左)と、ナノビーム電子回折(NED) パターン(下図中央)から、「ナノ構造誘起法」で作製した強磁性ナノワイヤが L1₀規則相を形成して

いることが確認で きる。ナノワイヤ の断面形状は、基 板上に形成したナ ノワイヤの表面エ ネルギーが最小と なるよう、どんぐ



り型となっている(前ページ下図中央左上)。さらに、高角度環状暗視野走査透過電子顕微鏡 (HAADF-STEM)像で断面を拡大し、ナノワイヤが双晶を含む単結晶になっていることを確認した (前ページ下図右)。

ナノワイヤ内部には、表面張力(γ)を曲率半径で割った内部応力($\Delta P = \gamma / r$)が加わる。断面 TEM 像よりナノワイヤの曲率半径(r)は約5 nm であるため、100 MPa を超える大きな内部応力が 加わっていることになる。この大きな内部応力と、どんぐり状に断面形状が変化する際のコバルト原 子とプラチナ原子の表面自己拡散により単結晶化したと考えられる。

4 ま と め

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

5 発表論文

Nanostructure-induced L10-ordering of twinned single-crystals in CoPt ferromagnetic nanowires, R. Toyama, S. Kawachi, J. Yamaura, T. Fujita, Y. Murakami, H. Hosono, Y. Majima, *Nanoscale Adv.*, **4**, 5270 (2022).

Quantum Dynamics of Charge and Spin Orders in Highly Correlated Electron Systems

Dragana Popović National High Magnetic Field Laboratory Florida State University

1. Team Members

<u>Tokyo Institute of Technology:</u> T. Sasagawa <u>National High Magnetic Field Laboratory:</u> J. Terzic, Y. EWang, B.K. Pokharel,

Z. Shi, P.G. Baity,

2. Introduction & Aims of Research

Charge and spin density modulations/orders are observed in all families of carrier-doped highly correlated electron systems, but their relevance for the unconventional properties such as high- T_c superconductivity, pseudo-pap behavior of metallic states, and so on, is still an open question. Although detecting charge/spin-ordering fluctuations has been a challenge because of the remarkable stability of them and their short-range nature, both believed to be due to the pinning by disorder, they have been reported recently in several systems over a wide range of doping. However, relatively little is known about their quantum dynamics.

In this study, we developed a technique to study the quantum dynamics of charge/spin-orders in highly correlated electron systems, in which we applied electrical pulses to drive the charge/spin-orders out of equilibrium and then studied their response using electrical transport measurements.

3. Results

Using the experimental setup as shown in Figs. 1(a) and (b), we studied a high- T_c superconductor La_{1.48}Nd_{0.4}Sr_{0.12}CuO₄, in which charge-order is in the form of stripes. Fig. 1(c) shows a representative effect of a single current pulse on the *c*-axis resistance R_c . The pulse induces switching to a stable, lower resistance state, with ΔR_c defined as the drop in R_c after the pulse. Similar measurements were performed with different amplitude I_p and duration τ of current pulses at various temperature, with each measurement carried out after either a warm-up or a cool-down protocol. ΔR_c had a maximum at temperature near the charge-order onset [Fig. 1(d)].

The results demonstrate that, for small enough perturbation, pulsed current injection allows access to nonthermally induced resistive metastable states. They are consistent with the strong pinning of the fluctuating charge-order by disorder. Our findings pave the way for similar studies in various stripe-ordered materials, such as other cuprates and nickelates.



Figure 1 (a) The two heaters (surface-mount metal-film resistors), a Cernox thermometer, and the sample are mounted on the same sapphire platform on top of a 16-pin DIP plug, with a Si diode mounted underneath it (not shown). The heaters, connected in parallel, are placed on the opposite sides of the sample to try to avoid any thermal gradients across the sample. (b) The SR7265 lock-in amplifier 1 along with a 100 k Ω resistor provides a small ac current I = 10 μ A, which is measured by the SR7265 lock-in 2 via Ithaco 1211 current preamplifier. SR7265 lock-in 1 measures the ac voltage, and Keithley 6221 or LDP-3811 current sources generate dc current pulses. (c) The resistance drop ΔR_c after applying a 20 μ s, 90 mA pulse at 71.65 K. The vertical, thin dotted blue line shows the moment when the pulse is applied. (d) ΔR_c obtained after applying current pulses of various I_p and τ at different *T*. Solid (open) symbols: ΔR_c after a warm-up (cool-down) protocol. No resistance drops are observed after cooling. Black curve: δR_c , the difference between the warming and cooling branches of the resistance hysteresis loop.

- [1] Z. Shi, P.G. Baity, J. Terzic, B.K. Pokharel, T. Sasagawa, and D. Popović, Nature Commun. 12, 3724 (2021).
- [2] B.K. Pokharel, Y. Wang, J. Jaroszynski, T. Sasagawa, and D. Popović, Appl. Phys. Lett. 118, 244104 (2021).
- [3] Z. Shi, P.G. Baity, J. Terzic, T. Sasagawa, and D. Popović, Nature Commun. 11, 3323 (2020).
- [4] Z. Shi, P.G. Baity, T. Sasagawa, and D. Popović, Science Advances 6, eaay8946 (2020).

High electric performance non-degenerated Zn_3N_2 thin films

Fudan University Qun Zhang

1 はじめに

In recent years, there has been a significant amount of interest in nitride semiconductors due to their potential in various applications such as light-emitting diodes, power devices, and photovoltaic devices. While previous research mainly focused on group III nitrides, recent studies have expanded their attention to group II nitrides, specifically Zn3N2. This material is available in a polycrystalline form through a room temperature process. Additionally, it is composed of elements that are both abundant and nontoxic, making it a suitable candidate for use in flexible IoT devices such as sensors, solar cells, and thin-film transistors (TFTs).

Zn3N2 is categorized as an n-type semiconductor and has a high electron mobility in polycrystalline films (>100 cm² V⁻¹ s⁻¹) and the highest electron mobility of 395 cm² V⁻¹ s⁻¹ in epitaxial films. This high mobility can be attributed to its low electron effective mass ($m_e^* = 0.20m_0$, where m_0 is the rest mass of electrons) at the conduction band minimum, which consists of Zn 4s and N 2s states. These properties make it a promising material for the active layer of thin-film transistors (TFTs). However, research on Zn3N2 TFTs is limited. The field-effect mobilities reported so far are significantly lower than the Hall mobility and the studies utilized a ZnO capping layer on top of the Zn3N2 channel layers. The reason for using the top ZnO layer is unclear.

Zn3N2 faces significant challenges in its use for device applications, primarily due to its high residual free electron density and natural degenerate conduction, which is typically in the range of 10^{18} – 10^{20} cm⁻³, as reported in many studies. First-principles calculations have revealed that the Fermi level is pinned at a high level due to donor impurities like O_N and H_i, leading to unintentional natural doping. To address this issue, Wang et al. used ultrahigh-vacuum (UHV) magnetron sputtering with a base pressure of approximately 10^{-7} Pa to prevent unintentional doping and fabricated Zn3N2 films with low electron density (1.6×10^{17} cm⁻³) and a room-temperature Hall mobility of about 60 cm² V⁻¹ s⁻¹, demonstrating the high potential of Zn3N2 as an active layer in thin-film transistors (TFTs). However, most studies have only focused on degenerate Zn3N2 films that are suitable for TFT applications.

2 研究目的

In this study, we investigated the optical and electronic properties of nondegenerate polycrystalline Zn3N2 films deposited by UHV sputtering, including electron transport and the scattering mechanism. The carrier density was systematically reduced from 3.4×10^{19} to 4.4×10^{17} cm⁻³ by changing the sputtering deposition and postdeposition annealing conditions. Low-temperature Hall

effect measurements revealed that grain boundary scattering dominates electron mobility in nondegenerate Zn3N2, in contrast with previous reports on degenerate Zn3N2. In addition, we fabricated an ionic liquid (IL) gated electric-double-layer transistor (EDLT) with high saturation mobility and thereby demonstrated the potential of the present nondegenerate polycrystalline Zn3N2 thin films as transistor active layers.

3 研究成果

We investigated the impact of sputtering gas and annealing temperature (T_{ann}) on the electron density (N_e) of the Zn3N2 films. In Figure 1a, we observed that the electron density decreased rapidly with a decrease in temperature, indicating successful fabrication of nondegenerate Zn3N2 film when the film was deposited in pure N_2 gas ($R_{N2} = 100\%$). As R_{N2} decreased from 100% to 50% in the Ar + N2 mixed gas, the RT electron density gradually increased, and the slope of the log N_e -1000/T curve decreased, resulting in almost degenerate behavior at $R_{N2} = 50\%$. Figure 1b shows the effects of T_{ann} on log N_e -1000/T curves for Zn3N2 films deposited in pure N_2 . As T_{ann} increased, N_e also increased, and $T_{ann} = 200$ ° C resulted in almost degenerate behavior. From the Arrhenius plots, we found that the unannealed Zn3N2 films deposited at $R_{N2} = 67\%$ -100% had nondegenerate Fermi levels and Hall mobilities (μ_{Hall}) > 100 cm² V⁻¹ s⁻¹, which exceeded those reported for nondegenerate Zn3N2 previously.

Figures 1c and 1d show that the μ_{Hall} of Zn3N2 films gradually loses its temperature dependence with an increase in N_e, and the highly doped Zn3N2 samples with N_e > 10¹⁹ cm⁻³ show lower μ Hall at RT than other samples in the same series. Based on the grain boundary scattering model reported by Seto, we plotted ln(μ T^{1/2}) against 1000/T to elucidate the origin of the different μ_{Hall} -T relationships of our samples with different N_e. All the ln(μ T^{1/2})–1000/T curves showed good linearity, indicating that grain boundary scattering dominates the electron transport in the nondegenerate Zn3N2 samples. By extrapolating, we calcurated the in-grain mobility $\mu_{\text{in-grain}}$. We found that the $\mu_{\text{in-grain}}$ increased as N_e decreased and reached a maximum value of 340 cm² V⁻¹ s⁻¹ for the Zn3N2 film deposited at R_{N2} = 100% (sample D). We note that even though this film was deposited at RT, the $\mu_{\text{in-grain}}$ value was similar to the highest μ_{Hall} = 395 cm² V⁻¹ s⁻¹ of epitaxial Zn3N2 films. Please refer to Figure 2 to compare these results with previous reports.

4 ま と め

We used UHV sputtering to deposit nondegenerate Zn3N2 films on glass substrates at room temperature and found that a higher R_{N2} condition is the best way to reproduce nondegenerate Zn3N2. We conducted low-temperature Hall effect measurements and analyzed the μ_{Hall} -T relations using the Seto model. Unlike degenerate Zn3N2, where ionized impurity scattering limits electron mobility, our results indicate that grain boundary scattering plays a major role in limiting the mobility of nondegenerate Zn3N2. By controlling the carrier density, we achieved a high $\mu_{in-grain}$ (340 cm² V⁻¹ s⁻¹), close to the optimal μ_{Hall} (395 cm² V⁻¹ s⁻¹) previously reported in epitaxial films. Additionally, we analyzed the Burstein-Moss effect using a wide range of Ne samples and obtained

the most reliable values of electron effective mass $m_e^* = 0.29m_0$ and fundamental bandgap $E_{g,0} = 0.97$ eV. In addition, we fabricated Zn3N2 transistor at room temperature, and the transfer curve showed a promising high μ_{sat} (46.6 cm² V⁻¹ s⁻¹) as shown in Figure 3. These studies are the first to examine the trap density of Zn3N2 semiconductors from transport analysis and device operation and will help facilitate practical device fabrication using Zn3N2 films.



Figure 1. Electron transport properties of as-deposited and annealed Zn3N2 films.



Figure 2. Electron mobility as a function of electron density: comparison of the data of this study with those of previous reports.



Figure 3. Device performance of the Zn3N2 EDLT: (a) typical output at VG = 0-3 V, (b) transfer curves at VDS = 0.1 and 2 V tested at 230 K, and (c) transfer curve at VDS = 2 V tested at 210 K.

International database on bi-directional tests on RC core walls

Project Coordinator Name: Prof. Katrin Beyer Affiliation: EPFL, Switzerland

1 Introduction

In the laboratory, most component tests are carried out under uni-directional horizontal loading to simulate earthquake effects rather than bi-directional loading while earthquakes impose horizontal displacements in both directions. Bi-directional loading is expected to be particularly relevant for core walls, which are designed to carry shear forces in the two horizontal directions. Biaxial loading tests of reinforced concrete (RC) walls constitute less than 0.5% of all quasi-static cyclic tests that have been conducted. Bi-directional tests require larger and more complex test setups than uni-directional tests. Most of the bi-directional tests on RC walls that have been carried out world-wide have been carried out in Japan. The objective of this project is to continue the work on a database for bi-directional tests on RC walls and include in particular also the precious data from tests in Japan.

2 Aims of Research

The aim of the research is to establish a catalogue of laboratory tests on bi-directional tests on RC walls. While such databases exist for uni-directional tests, it has yet to be established for bi-directional tests. For this purpose, the cross sections of walls, and the static and kinematic boundary conditions applied during the tests should be collected. In addition, the force-displacement hysteresis should be digitized and made publically available where possible.

3 Results

For all planar wall tests, lateral stiffness and peak lateral strength was not significantly affected by the bi-directional loading when compared to uni-directional loading (see Fig. 1). The wall widths were small compared to the wall length; therefore, the out-of-plane displacement caused only small additional strain demands. These additional strain demands were, however, sufficient to trigger failure at a lower displacement. Results show that, for the five pairs that enable direct comparisons, bi-directional loading reduced the in-plane drift capacity by 16-25%; with an average reduction of 20%. This very limited data set seems to suggest that deformation capacities derived from uni-directional tests may need to be reduced to account for bi-directional loading. The data set seems, however, too limited and inconsistent to draw any conclusions that go much beyond such a qualitative statement.



Fig. 1 - Comparison of force-displacement envelopes of uni- and bi-directional tests on rectangular or nearly rectangular wall sections of tests from the University of Tokyo.

The Ispra-tests are some of the few where identical core walls were subjected to three different loading histories. These core walls had a U-shaped cross section and were subjected to loading in the Y-direction (Wall 1), in the X-direction (Wall 2) and loading in the X and Y direction (Wall 3) (Fig. 2). In all three walls, longitudinal bar buckling and rupture were observed; however, for Wall 3, more severe concrete spalling and crushing in compression was observed for the bi-directional test relative to the uni-directional tests. Shear compression failure of the compression flange was observed under diagonal loading during the 2% drift cycle for Wall 3, whereas the two walls subjected to uni-directional loading failed during cycles with 3% amplitude (Fig 2). If one considers the displacement capacity in the principal directions, the displacement capacity for bi-directional loading was only 67% of that for uni-directional loading (2%/3%=0.67); however, if displacement capacity along the diagonal direction, the reduction in drift capacity is only 6% (2.82%/3.0%=0.94). The comparison of results highlights the importance of the properly (or reasonably) assessing the displacement (or deformation) demands of non-planar walls.



Fig. 2 - Ispra tests on U-shaped walls: Comparison of force-displacement hysteresis for uni-directional loading against force-displacement hysteresis from bi-directional loading (clover leaf pattern): a) Parallel to flanges, b) Parallel to web.

4 Conclusion / Summary

Our understanding of the seismic response of RC walls is largely based on findings from quasi-static cyclic tests, which allow to study the damage evolution in a systematic way. However, the large majority of these tests have been conducted as uni-directional tests and it is therefore important to understand in which aspects results from uni-directional tests differ from those of bi-directional tests. Tests on planar and non-planar walls showed that the stiffness is not significantly affected by bi-directional loading. For planar walls the strength is also rather independent of the load path while for non-planar walls the load path has an effect on the strength that is attained in the two principal directions. The in-plane deformation capacity of planar walls subjected to bi-directional loading is approximately 20% smaller than that of walls subjected to uni-directional loading. For non-planar walls similar reductions were observed. However, the displacement capacity in the diagonal direction under uni-directional loading is similar than the displacement capacity in the principal direction under uni-directional loading. These results are based on observations from five pairs of planar walls and two pairs of non-planar walls. The tests differed largely in terms of geometry, axial load ratios, setups, failure modes and bi-directional load paths. It is therefore difficult to derive general rules from this reduced data set and further experimental as well as numerical research on the effect of bi-directional loading on RC wall response is needed.

(Enhancing seismic behavior of timber structures)

Project Coordinator Name: Andreea CASUTA Affiliation: 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. The project theme focuses on timber frame structures, as Romania and Japan have many houses within this typology. This year's focus was on traditional houses with timber frame and different types of infills.

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.

Continuing the collaboration, a doctoral students exchange was initiated, thus two students from Kishiki Lab will join the Romanian research project called "Appropriate strengthening methods for traditional *paiantă* houses" for three months. Within this project, experimental tests will be conducted on walls, connections and materials for houses with timber frame structure and different types of infills: burned mud brick masonry, wattle and daub, earth and straw, AAC bricks, timber logs.

A series of 15 walls will be tested in-plane in a static cyclic regime, and 2 in out of plane direction. The specimens' layout is shown in Fig. 1.



Fig. 1 – Wall specimens to be tested

Besides this, prof. Dutu signed a contract with Taylor and Francis publishing house to write a book with the title "Seismic Resistance of Vernacular Timber Frames with Infills: Case Studies from Romania and Japan". For this objective, the MSL funding and Tokyo Institute of Technology was very helpful supporting the books purchase for the literature review on the topic.

3 Results

Within the work done during this last year, both Romanian and Japanese professors collaborated successfully, and published a paper at the European Conference on Earthquake Engineering in 2022, held in Bucharest. The co-authors of the paper included both prof. Kishiki and Prof. Dutu. Fig 2 shows prof. Dutu presenting the paper.



Fig. 2 – Paper presentation at 3ECEE in Bucharest

The experiments to be conducted in Romania will have the help of excellent doctoral students from Tokyo Tech, and thus the quality of the results will increase greatly.

The book to be published can be used for both Japanese and Romanian professors to introduce the engineering students into the topic of traditional timber frames with infills.

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.

Emerging Physical Properties and Crystal Structures in New Bi-based Perovskites via High Pressure Synthesis

Project Coordinator Name: Chen Jun Affiliation: University of Science and Technology Beijing

1 Introduction

Perovskite-type compounds are known to host many advanced functions, such as ferroelectricity, piezoelectricity, electrostrictive effect, electrostatic energy storage and negative thermal expansion. The flexibility of the perovskite structure to accommodate many different cations and anions provides an excellent playground to design materials with enhanced properties. Bi-based perovskite oxides ($BiMeO_3$) that possess stereochemical Bi $6s^2$ lone pairs combined with *B* site ion with different electron configurations. Using different doping/substitution strategies many materials with promising properties can be designed, such as high-temperature piezoelectric materials of $BiScO_3$ -PbTiO₃, high-temperature dielectric materials $BiMeO_3$ -BaTiO₃ ect. In this project, a series of solid solutions we will be synthesized. Subsequently, the crystal structure and electron structure will be studied as function of temperature and chemical composition based on the large synchrotron radiation facility of SPring-8. The advanced functions will be studied associated with the polarization displacements and the hybridization of Bi-O and *Me*-O.

2 Aims of Research

 $BiMeO_3$ perovskite oxides possess many fascinating physical properties, including negative thermal expansion (NTE), ferroelectricity, magnetism, electron transport etc., due to the coupling between stereochemical $6s^2$ lone pairs, magnetism, and charge. Most these compounds cannot be synthesized by conventional method, but can be prepared by high-temperature and high-pressure method. Based on the previous cooperation with Prof. Azuma group on these materials, the goals of the project include:

(1) Preparation of a series of new BiMeO₃-based compounds that could exhibit advanced functions.

(2) Investigation of crystal structure and electron structure of these materials by using diffraction and absorption spectrum based on the large synchrotron radiation facility (SPring-8).

3 Results

A series of Bi*Me*O₃-based compounds, such as Bi_xBa_{1-1.5x}TiO₃, $x(Bi_{0.5}Li_{0.5})TiO_3-(1-x)BaTiO_3$, and BiFeO₃-BaTiO₃-PbTiO₃ have been synthesized. By introducing 6s² lone pair stereochemical active Bi, high energy-storage density (10.1 J/cm³) and high efficiency (90%) are obtained simultaneously in Bi_{0.12}Ba_{0.82}TiO₃ bulk ceramics with a very simple composition. A record-high electrostrictive coefficient of along with hysteresis-free strain as well as excellent frequency and thermal stabilities are achieved in

 $0.15(Bi_{0.5}Li_{0.5})TiO_3$ - $0.85BaTiO_3$. Excellent comprehensive piezoelectric properties with a large d_{33} of 380 pC/N and a high T_C of 483 °C are obtained in a tetragonal composition close to the triple point of BiFeO_3-BaTiO_3-PbTiO_3 system.

(2) High-resolution synchrotron X-ray diffraction data of a series of perovskite-type ferroelectrics, such as, NaNbO₃-CaZrO₃, Nb-doped Pb(Zr,Sn,Ti)O₃, (Bi_{0.5}Li_{0.5})TiO₃-BaTiO₃, La-doped Pb(Zr,Sn,Ti)O₃ solid solutions have been collected at the state-of-the-art the large synchrotron radiation facility SPring-8.



Fig. 1. Rietveld refinement on the full profiles of the high resolution synchrotron XRD patterns of the $NaNbO_3$ -0.05CaZrO₃ and the Nb-doped Pb(Zr,Sn,Ti)O₃.

4 Conclusion / Summary

A series of Bi*Me*O₃-based compounds with excellent electrical properties, such as Bi_xBa_{1-1.5x}TiO₃, $x(Bi_{0.5}Li_{0.5})TiO_3-(1-x)BaTiO_3$, and BiFeO₃-BaTiO₃-PbTiO₃ have been synthesized. High-resolution synchrotron X-ray diffraction data of perovskite-type ferroelectrics, such as, NaNbO₃-CaZrO₃, Nb-doped Pb(Zr,Sn,Ti)O₃, (Bi_{0.5}Li_{0.5})TiO₃-BaTiO₃, La-doped Pb(Zr,Sn,Ti)O₃ solid solutions have been collected at the state-of-the-art the large synchrotron radiation facility SPring-8. The excellent electrical properties of Bi*Me*O₃-based compounds are found to close related to the 6s² lone pair stereochemical active Bi. These results are published in *Acta Mater.*, *J. Mater. Chem. A etc.*

Rapid Assessment of Seismic Resilience of Steel Buildings Using Machine Learning

Project Coordinator Name: CUI Yao

Affiliation: Associate Professor, State Key Laboratory of Coastal and Offshore Engineering, School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian, China, 116024

1 Introduction

Early decisions made during the preliminary seismic design, in particular the stiffness and strength for the selected lateral force-resisting system, impact greatly on the seismic resilience. However, the effects of these crucial decisions on resilience are not explicitly assessed until the end of routine code-based design. The indirect design manner can bring about substantial design iterations that involve computationally expensive resilience assessment. For the support of direct resilience-informed design, this paper utilizes machine learning techniques to develop a surrogate model that maps site and building features to resilience indices. The surrogate model aids the design practitioners in selecting satisfying design combinations of stiffness and strength in the preliminary seismic design by offering real-time feedback on the resulting resilience, and thus drastically reduces the time and effort involved in iterative design revisions.

Compared with traditional approaches, machine learning offers advantages to handle complex problems, provide computational efficiency, and facilitate decision-making¹. Previous studies have evaluated the effectiveness of machine learning in seismic damage assessment. Zhang et al.² linked the response and damage patterns to the post-earthquake safety state of buildings based on a binary classification of residual collapse capacity. Mangalathu et al.³ classify earthquake damage in terms of ATC-20 placards based on predictor variables reflecting ground motion and building characteristics. Morfidis and Kostinakis⁴ suggested an artificial neural network (ANN) model for damage index predictions, i.e., the maximum interstory drift ratio (MIDR), of reinforced concrete (RC) building. These successful applications persuade us exploring surrogate resilience modeling using machine learning in support of the computer-aided resilience-informed preliminary seismic design.

2 Aims of Research

This research aims to develop a direct resilience-informed design approach that utilizes a machine learning-based surrogate model to bridge the gap between preliminary design variables and resilience metrics of interest. With the support of previous CRP projects, we have conducted a pilot study⁵ that verified the accuracy and reliability of machine learning approach for fast seismic risk assessment of SMRFs. However, the relatively extensive inputs, vague risk indices, and complex "black-box" model pose an impediment to its adoption in the context of practice. To better support the selection of preliminary design variables, the inputs

were revised to relate closely to the resilience, comply with building code, and be easily accessed; the widely accepted resilience index R developed by Cimellaro et al.⁶ was adopted as the output, which comprehensively addressed the effect of both structural and nonstructural damage on economic loss and recovery time. To bolster trust in the surrogate resilience model, the feature importance and contributions were inspected by the SHAP approach⁷.

3 Results

To demonstrate the effectiveness of the proposed approach, a data set of 10,000 steel moment-resisting frames (SMRFs) with wide-ranging design combinations is created; meanwhile, six regression algorithms, including linear regression, support vector regression, multi-layer perceptron, k-nearest neighbors, decision tree, and extreme gradient boosting (XGBoost), are used to establish the surrogate model. Among the six algorithms, the XGBoost performed best in terms of the lowest RMSE (0.031) and the highest R^2 (0.97) for the test set.

To interpret the "black-box" XGBoost model, the SHapley Additive exPlanations (SHAP) approach proposed by Lundberg and Lee⁷ was adopted to enable a physical understanding of the reasons for the predictions, i.e., surrogate resilience estimates, for given inputs. For example, SHAP can identify the feature importance and influence trends. If the results confirm to domain knowledge and reasonable expectations, such as the findings draw from numerical analysis of SMRFs when preparing the data set and statistical analysis of the data, it can help to bolster practitioners' trust and confidence in the surrogate model.



Fig. 1. SHAP feature importance and effects.

Fig.1(a) shows that the seismic-hazard-related design basic acceleration and the stiffness-related building period coefficient impact most significantly on the prediction of XGBoost. As shown in Fig.1(b), all the six features exhibit a negative effect on the resilience index R. Particularly, increase in feature values (dot color from blue to red) decreases the SHAP values on the x-axis. The negative effect agrees with the negative correlation identified by Pearson's r between the inputs and the resilience index R. The surrogate

model is, to some extent, reasonable since the logic of prediction complies with the inherent patterns and trends in the data.

4 Conclusion / Summary

(1) Among the employed algorithms, XGBoost performed best in terms of the lowest RMSE (0.031) and the highest R^2 (0.97) on the test set, and is suggested for the surrogate resilience modeling. The machine learning-based surrogate model was able to predict the complex multivariable nonlinear relationship between the input features and the resilience index *R*.

(2) The SHAP approach found that the feature importance was in the same order of absolute Pearson's r, except the 1st mode seismic response coefficient α_1 . The negative feature effects were also consistent with the negative correlations indicated by Pearson's r. The predictive logics of the XGBoost model complied with the trends and patterns in the data discovered by the statistical method, which encouraged the confidence in the surrogate model.

(3) The SHAP approach highlighted the importance of the design basic acceleration a in site features and the stiffness-related building period coefficient C_t in building features. The stiffness played a major role in the resilient design of SMRF while the strength had a minor impact. Indicated by the SHAP approach, under practical constraints like the construction cost budget, the strategy of increasing stiffness properly while avoiding excessively conservative strength beyond demands is more likely to enhance the resilience index R, especially in high seismic hazard zones.

References

- 1. Xie Y, Ebad Sichani M, Padgett JE, DesRoches R. The promise of implementing machine learning in earthquake engineering: A state-of-the-art review. *Earthq Spectra*, 2020; 36(4):1769–1801.
- 2. Zhang Y, Burton HV, Sun H, Shokrabadi M. A machine learning framework for assessing post-earthquake structural safety. *Struct Saf*, 2018; 72:1–16.
- 3. Mangalathu S, Sun H, Nweke CC, Yi Z, Burton HV. Classifying earthquake damage to buildings using machine learning. *Earthq Spectra*, 2020; 36(1):183-208.
- 4. Morfidis K, Kostinakis K. Approaches to the rapid seismic damage prediction of r/c buildings using artificial neural networks. *Eng Struct*, 2018; 165:120–141.
- 5. Tang Q, Dang J, Cui Y, Wang X, Jia JQ. Machine learning-based fast seismic risk assessment of building structures. *J Earthq Eng*, 2022, 22(15): 8041-8062.
- 6. Cimellaro GP, Reinhorn AM, Bruneau M. Framework for analytical quantification of disaster resilience. *Eng Struct*, 2010; 32(11):3639-3649.
- Lundberg SM, Lee S-I. A unified approach to interpreting model predictions. In: 31st Conference on Neural Information Processing Systems (NIPS 2017), Long Beach, CA. 2017.

Seismic damage assessment of RC buildings via Operational Modal Analysis (OMA)

Project Coordinator Name: Marco Di Ludovico Affiliation: University of Naples Federico II

1 Introduction

One of the most controversial problems in the aftermath of damaging earthquakes is the lack of agreed and transparent policies for assessing the safety levels and reparability of structures and infrastructure. Indeed, the technical difficulties for assessing the safety level of damaged buildings prevent the development of sound and agreed re-occupancy criteria in the aftermath of an earthquake. As a matter of fact, apart from the Japanese Guidelines for post-earthquake damage evaluation, in most of the building tagging procedures which are applied after relevant seismic events the post-earthquake safety level is only evaluated by visual inspections, with expert judgements of damage level, extension and related building usability. With the technical advances in sensor, computation, and communication systems as well as developments in sophisticated signal processing and system identification algorithms, structural health monitoring (SHM) has emerged as a promising technology-driven solution for the rapid damage assessment of civil infrastructure. Output-only modal identification, also known as Operational Modal Analysis (OMA), has attracted attention among researchers as a valid approach for measuring modal parameters for updating finite element (FE) models and digital twins, providing acceptable accuracy in structural analysis results.

2 Aims of Research

A quantitative damage assessment of buildings is essential for the reparability of existing structures after a seismic event. This project investigates the use of Operational Modal Analysis (OMA) for assessing and quantifying the damage level of reinforced concrete (RC) structures after an earthquake. In detail, experimental data in terms dynamic properties (e.g., natural frequencies, mode shapes) are correlated with defined damage states and reparability conditions. The project has been conducted in two main phases. During the first phase, experimental data are collected on a full-scale two-storey 2D RC frame with masonry infill walls tested under pseudo-dynamic load protocols at University of Naples Federico II. The output-only modal identification is adopted for estimating the dynamic properties before and after seismic damage. In the second phase, a refined FE model is developed to simulate the performance of tested frames and to assess the correlation between frequency variation and seismic damage level for increasing ground motion intensity.

3 Results

Pseudo-dynamic tests have been performed on two full-scale RC frames with masonry infill walls and the FE modelling has been developed in OpenSees. In Figure 1, the two frames are showed along with the comparison between experimental and numerical capacity curves.

Figure 1. Test specimens and capacity curves (experimental and numerical)



The validated FE model is used to assess the variation of fundamental frequencies due to structural and non-structural damage in tested specimens for increasing ground shaking intensity. Indeed, output-only modal identification tests records only provide in-formation for the damaged configuration at the end of all the pseudo-dynamic sequences. Figure 2 reports the natural frequency variation as a function of the ground motion intensity and related damage level experienced during the tests.



Figure 2. Comparison between F2_3S_M and F2_4S_M in terms of variation in in-plane natural frequency vs. PGA

4 Conclusion / Summary

Combined laboratory pseudodynamic and out-put-only modal identification tests were performed on full-scale two-storey RC frames to perform a quantitative analysis of the influence of seismic damage on dynamic properties of RC frames. The test frame was tested adopting masonry infill walls with three-side and four-side boundary conditions. Test results were used to validate a refined FE model able to capture the influence of structural and non-structural damage on fundamental frequencies of RC frames at different earthquake intensities. The FE model has shown to predict with a good accuracy the experimental static and dynamic performance of tested specimens before and after damage, slightly underestimating the experimental fundamental frequencies ranging between 2% and 10%. The numerical nonlinear analyses allowed to independently assess the contribution of structural and non-structural damage to the overall frequency variations. The analysis results confirmed that the different boundary condition of infill walls affected the frequency variation in RC frames subjected to the same ground shaking. In detail, greater frequency variations are associated to the three-side boundary condition with respect to the four-side one.

Identification and Retrofit Prioritization of Seismic, Shear-Critical Columns

Project Coordinator Name: Marc Eberhard Affiliation: University of Washington

1 Introduction

earthquakes.

For bridges in which the possibility of span unseating has been eliminated, the most likely cause of loss of bridge span is shear failure or flexure-shear failure in reinforced concrete columns. Figs, 1 and 2 show shear failures that were observed during the 1994 Northridge and 2001 Nisqually

The 25-year-old procedures for assessing these failures modes do not reflect:

- more recent test data,
- the effects of repeated cycling (e.g., during M9 long-duration earthquakes as opposed to M7 Seattle fault earthquakes), and
- the need for owners to focus retrofit resources on only the most vulnerable and important bridges.



Fig. 1. Shear Failure I10 at Venice/La Cienega Ave. during 1994 Northridge earthquake



Fig 2 Shear Failure of Holgate Overpass, Seattle, WA during 2001 Nisqually Earthquake

2 Aims of Research

The objective of the proposed research is to develop reliable assessments of shear- and flexure-shear critical failure modes for reinforced concrete columns.

3 Results

Because of delays in the funding from the Washington State Department of Transportation, the planned tests were not conducted. Also, COVID travel restriction earlier in the year made it difficult to travel to Japan. Instead, we collected extensive information on the properties of numerous bridges in Washington State.

As shown in Figure 1, nearly 70 percent of the sampled bridges (398, 68.4 percent) were built between 1960 and 1975. Only 37 (6.4 percent) of these bridges were built before 1960, 83 (14.3 percent) were built

between 1976 and 2000, and 64 (11 percent) bridges were built after 2000. Bridges built before 1975 (76%) tend to have little transverse reinforcement, so they would likely be susceptible to shear failure (particularly, if they are short).



Figure 1: Year of construction

4 Conclusion / Summary

The large proportion of bridges built before 1975 suggests that the possibility of shear failure in these columns needs to be investigated further.

高強度レーザー相互作用の時空間制御

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 年になって水を含む各種液体から波長軸の対極にあるテラヘルツ波(meV程度)の発生[4-6]も報告さ れるようになったものの、水を対象としたテラヘルツ発生に関する研究例は世界的に見ても緒に就い たばかりで未だ不明な部分が多く残されている。我々のグループはX線との同時発生・同時検出も報 告しており[7]、新たな超広帯域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い現象と捉 えている。極最近では、時空間オフセットを付与したプレパルスを伴う高強度ダブルパルス励起条件 で、シングルパルス励起時と比較してテラヘルツ強度が蒸留水を対象にした時1,500倍を超えて増強 され円偏光テラヘルツが発生することを見出している[8-11]。これはプレパルス照射に伴うアブレー ション現象に伴う水の不均一分布に起因した特異な現象と考えられるが、その詳細は依然不明である。

2 研究目的

本年度の国際共同研究では、上記水を用いた特異なテラヘルツ発生を念頭に、よりシンプルな系で ある空気を対象に、2次元液晶変調アレイを用いて独立した時空間オフセットを付与したプレパルス (35fs、800nm、500Hz、縦直線偏光)を2つ用意し実験を行った(図 1)。非軸放物面鏡(f~5cm) により集光したプレパルス焦点(横方向 8µm 程度、奥行き方向 125µm 程度)における空気のブレイ クダウンに起因する衝撃波発生を誘起し(図 2)、伝搬する衝撃波面を続くメインパルス(35fs、800nm、 500Hz、横直線偏光)を照射することで発生するテラヘルツの観測を時間領域分光法で試みた。空気を 対象にしたテラヘルツ発生研究の例は数多いものの空気の不均一密度分布に着目した例は皆無であり、 関与する現象であるレーザープラズマやアブレーションに関連してその時空間制御という観点は実験 的、理論的研究例が見当たらない。



図1 2つのプレパルスを用いたテラヘルツ発生実験の概念図

- 30 -



図2 プレパルス集光照射に伴うブレイクダウンと伝搬する衝撃波面 [12]

3 研究成果

 $\Delta t = 9.7 ns$ 、 $\Delta y = +33 \mu m$ あるいは-33 μm と設定し1つのプレパルス(シングルプレパルス)を用い それぞれテラヘルツ発生を試みたところ、発生するテラヘルツは衝撃波面に垂直な直線偏光となり、 その電場強度と波形はほぼ同じとなるもののその位相が反転する結果を得た(図3(a))[12]。これは 空気の密度分布が衝撃波面を中心に伝搬方向に対して非対称であり、オフセットを上下反転させるこ とにより位相反転したと考えられる。この条件で2つのプレパルス(デュアルプレパルス)を y 軸方 向上下同時に照射したところ、テラヘルツ信号は有意に観測されなかった(図3(b))[13]。これは密 度分布が非対称な2つの衝撃波が同時にテラヘルツ発生に寄与したと理解される。



図3 (a) シングルプレパルスの場合 (b) デュアルプレパルスの場合

続いて第2のプレパルスにレーザー照射軸方向である z 軸方向に対してオフセット Δz を付与し同様 の実験を行ったところ、偏光状態が円偏光へと変化していることが明瞭に観測された(図4)[13]。 これは、メインパルスの焦点付近に第1のプレパルス集光照射に依る y 軸 (-) 方向に伝搬する衝撃波 面に加え、第2のプレパルス集光照射に依り発生する衝撃波面がメインパルスの照射軸である z 軸に 対して斜めに伝搬する成分(図2参照)として寄与していることに起因すると考えられる。これらの 実験結果に対して今後、固体材料内での衝撃波伝搬に関する知見[14]を元に、衝撃波面における空気



図4 (a) z 軸方向のオフセット Δz を付与したデュアルプレパルス照射の概念図と (b) 実験結果(テラヘルツ電場信号の x-y 平面投影図)[13]

の非対称な密度分布を考慮した計算を行いテラヘルツの偏光状態を再現する試みを行うとともに、水 を試料としたダブルパルス励起(シングルプレパルス)時に得られる円偏光テラヘルツ発生の機構に 関する考察を進める計画である。

4 ま と め

本件研究では、プラズマ生成やアブレーションが不可避でありその状態制御が比較的困難と考えられ る高強度レーザー励起条件においても、本手法により電子の緩和ダイナミクスを積極的に制御できる ことを示した。テラヘルツ発生に留まらず、より一般的な手法へと展開されることと期待している。

参考文献

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, and references therein.

3. Masim, F. C. P.; Porta, M.; Hsu, W. H.; Nguyen, M. T.; Yonezawa, T.; Balc^{*}ytis, 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**, *10*, 2031.

9. Huang, H. H.; Juodkazis, S.; Gamaly, E. G.; Nagashima, T.; Yonezawa, T.; Hatanaka, K., "Spatio-temporal control of THz emission", *Communications Physics* **2022**, *5*, 134.

10. 黄 心慧, ヨードカシス サウリウス, 長島 健, 畑中耕治, "水薄膜からの THz 発生とその時空間制 御"、フォトニクスニュース 2022. 8, 98.

11. Huang, H. –H.; Juodkazis, S.; Nagashima, T.; Hatanaka, K., "Spatio-Temporal Control of Intense Laser-Induced Terahertz/X-Ray Emission from Water", in "Terahertz Liquid Photonics" edited by Xi-Cheng Zhang, Yiwen E, Liangliang Zhang, and Anton Tcypkin, World Scientific (2023), *in press*, ISBN: 978-981-126-563-1 (hardcover), [DOI:10.1142/13122].

12. Huang, H. H.; Nagashima, T.; Hatanaka, K., "Shockwave-based THz emission in air", *Optics Express* **2023**, *31*, 5650.

13. Huang, H. H.; Nagashima, T.; Juodkazis, S.; Hatanaka, K., in preparation.

14. Hironaka, Y.; Yazaki, A.; Saito, F.; Nakamura, K. G.; Kondo, K.; Takenaka, H.; Yoshida, M., "Evolving shock-wave profiles measured in a silicon crystal by picosecond time-resolved x-ray diffraction", *Applied Physics Letters* **2000**, *77*, 1967.

Development of Self-Centering Reinforced Concrete Bridge Piers with Low Bond High Strength Reinforcement

Project Coordinator Name: Dr H. A. D. Samith Buddika Affiliation: Senior Lecturer, Faculty of Engineering, University of Peradeniya

1 Introduction

The research aims to develop self-centering (SC) bridge structures with low bond high strength reinforcement (LBHSR) as an alternative to traditional post-tensioning (PT) technology. Numerical models were developed to compare a bridge column using LBHSR with one using high bond normal strength reinforcement (HBNSR) in terms of post-earthquake reparability and residual deformations. The study was based on the Getambe Bridge in Peradeniya, Sri Lanka.

2 Aims of Research

The aims of this research are to develop and validate a 2D macro model for simulating bond slip deformations, investigate the self-centering nature of bridge piers with LBHSR, model bridge piers using LBHSR and HBNSR, and assess the benefits and drawbacks of LBHSR bridge piers.

3 Results

The bond model successfully simulates the bond softening and stiffness degradation of experimental results, as shown in Figure 1. The most accurate model is selected for the bridge pier modeling. The static cyclic analysis of LBHSR shows a flag shape curve, indicating self-centering behavior, as shown in Figure

2. Figure 3 shows the probability of collapse of two models with LBHSR and HBNSR.









4 Conclusion / Summary

BARSLIP can simulate steel bond slip for low bond high strength steel. A comparison of LBHSR and HBNSR showed that LBHSR improves the post-earthquake reparability of bridge piers. Seismic fragility based on IDA shows that LBHSR has a lower collapse probability than HBNSR.

Coherent Control of Atomic Oscillations in Kagome Metal CsV₃Sb₅ with Attosecond Precision

Project Coordinator Name: Jianbo HU Affiliation: Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics

1 Introduction

Kagome metals are a rich frontier for the stabilization of novel nontrivial electronic states due to the coexistence of Dirac cones and flat bands. Recently, a new family of kagome metals AV_3Sb_5 (A = K, Rb, or Cs) was discovered and has already shown a glimpse of unusual electronic behavior in a topologically nontrivial setting, such as a rare intertwinement between superconductivity and charge ordering. Although some experimental results have demonstrated that the charge density wave (CDW) order has a strong influence on superconductivity and nontrivial topological bands, the driving mechanism and the non-equilibrium dynamics of the CDW order remain unclear.

2 Aims of Research

Considering that the formation of CDW states is always accompanied by a modification of the pristine lattice structure, coherent control techniques with a train of multiple laser pulses, are eminently suitable to investigate the origin and non-equilibrium physics of CDW states in AV_3Sb_5 . In this project, taking CsV_3Sb_5 as a model system, we are planning to utilize ultrafast coherent control techniques to investigate the underlying formation mechanism of charge ordering in AV_3Sb_5 and seek the possible photoexcitation control of CDW states by an all-optical route.

3 Results

Transient reflectivity measurements were performed on CsV_3Sb_5 crystal at a temperature range between 10 K and room temperatures using a pump-probe technique with femtosecond pulses (pulse width of around 60 fs and center wavelength of 800 nm). For the detection of the probe pulse, we examined the isotropic and electro-optic sampling techniques. In the isotropic measurements, we observed coherent oscillations with beating in the CDW phase at 10 K. Fourier transformed (FT) spectrum showed five peaks at frequencies of 1.3, 3, 3.1, 3.8, and 4 THz. At higher temperatures the intensity of 1.3 THz decreases. We found the phase transition at around 90 K.

4 Conclusion / Summary

We performed femtosecond transient reflectivity measurements on CsV₃Sb₅ crystal and found coherent phonons in the CDW phase at 10 K.

Catalytic conversion of methane and nitrogen to cyanides

Project Coordinator Name: Yu-Chuan Lin Affiliation: National Cheng Kung University

1 Introduction

GaN was recently discovered to be active in light alkanes conversion, such as oxidative dehydrogenation of butane and propane, non-oxidative aromatization of methane, and non-oxidative methane coupling to ethylene. GaN exhibits a better performance than its oxide form does.

GaN can be synthesized by ammonia nitridation of Ga₂O₃ (see eq. 1): [24]

 $Ga_2O_3 + 2NH_3 \rightarrow 2GaN + 3H_2O \tag{1}$

Accordingly, dispersing the precursors on the support could possibly reduce the crystallites size and enhance the dispersion of GaN.

Reduction of a metal oxide using gaseous hydrogen yields a metallic species and water (see eq. 2):

$$MO + H_2 \rightarrow M + H_2O \tag{2}$$

Thus, the reduction of metal nitride with hydrogen could, in principle, reduce metal nitride and release gaseous ammonia (see eq. 3):

$$M_x N_y + \frac{3\delta}{2} H_2 \rightarrow M_x N_{y-\delta} + \delta N H_3$$
(3)

To prepare ACN by converting methane through GaN, we could learn from the Mars-van Krevelen redox cycle (eq. 4). In the first half-cycle of the redox mechanism, the mobile oxygen of oxide catalyst can be delivered to react with hydrocarbons, and to yield oxygenates, e.g., methane to formaldehyde (see eq. 4) and water, leaving the catalyst at its reduced state.

$$2MO + \delta CH_4 \rightarrow 2MO_{1-\delta} + \delta CH_2O + \delta H_2O$$
(4)

Analogously, to prepare ACN from methane by using GaN, mobile nitrogen should play a similar role as that of mobile oxygen in the redox cycle (see eq. 5). Moreover, earlier study reported that GaN is active for non-oxidative coupling of methane to ethylene. That is, GaN is active for C-H activation and C-C coupling. Therefore, it is possible to synthesize ACN from methane with the assist of GaN containing mobile

nitrogen species.

$$GaN + 2CH_4 \rightarrow Ga + CH_3CN + \frac{5}{2}H_2$$
(5)

2 Aims of Research

In this study, ACN produced from methane conversion through mobile nitrogen containing GaN was firstly reported. The supported GaN catalysts were made by ammonia-nitridation. The effects of supporting materials (including amorphous SiO₂, silicalite-1 (S1), and HZSM-5 (HZ)) and GaN loading were investigated. Among the tested samples, 5 wt% GaN-loaded on HZ exhibited the highest NH₃ and ACN productivities. The recyclability was tested, and the structure-activity correlation was established.

3 Results

The morphology and structure of tested samples were shown in **Figure 1**. The XRD patterns (**Figure 1a**) of all supported GaN catalysts were similar to their unsupported counterparts. This indicated that the thermal treatment has a little impact on the crystallinity. The diffractions of GaN were absent, implying the presence of undetectable crystallites and/or amorphous phases due to a low Ga loading (5 wt%). **Figure 1b** showed the XANES spectra at Ga *K*-edge of supported GaN, β -Ga₂O₃ and com-GaN. The characteristic peak of GaN at 10382.5 eV was identified, evidencing the presence of GaN crystals. **Figure 1c** showed the radial distribution functions (RDFs) obtained from the Fourier transformation of the *k*³-weighted extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). The RDF profile showed its 1st Ga-N shell at 1.5 Å and the 2nd Ga-Ga shell at 2.8 Å [24]. The coordination number (CN) of the 1st shell was at the same level to that of com-GaN (4.0). The CN of the 2nd shell of 5GaN/HZ was close to 12.0, confirming the presence of the wurtzite GaN. However, 5GaN/SiO₂ and 5GaN/S1 had low CN values of the 2nd coordination (7.5 and 9.0, respectively), likely caused by the incomplete nitridation of gallium oxide to gallium nitride.

Surface chemistry of supported GaN samples was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), shown in **Figure 2**. The Ga 3d spectra (**Figure 2a**) of all GaN catalysts showed a peak at approximately 19.5 eV. The spectrum of SiO₂ supported GaN could be deconvoluted into three species, including Ga-O (20.5 eV), Ga-N (19.3 eV), and N 1s core-level (17.9 eV), respectively. The other samples could be divided into the responses of Ga-N and N 1s.



Figure 1. (a) XRD patterns of GaN supported on SiO₂, S1, and HZ and their unsupported counterparts, (b) XANES spectra at Ga *K*-edge of supported GaN samples, β -Ga₂O₃ and commercial GaN (com-GaN), and (c) Fourier transform of the k^3 -weighted EXAFS spectra at Ga *K*-edge.



Figure 2. The XPS spectra of supported GaN catalysts at (a) Ga 3d and (b) N 1s.

Methane conversion to ACN was applied to evidence the role of reducible-N. The CH₄-TPSR profile of 5GaN/HZ showed that the outset of methane (m/z = 16) was at approximately 650 °C, together with the formation of H₂ (m/z = 2). Light hydrocarbons, including ethylene and ethane (C₂, m/z = 28), were initiated at approximately 700 °C, and benzene was observed at the onset around 780 °C. Cyanides (HCN (m/z = 27) and ACN (m/z = 41)) were also identified at the outset of approximately 700 and 675 °C, respectively. This underlined that 5GaN/HZ can produce ACN from methane.



Figure 3. (a) The ACN formation¹ from CH₄-TPSR of tested samples and (b) the Ga *K*-edge XANES profiles of CH₄-TPSR of 5GaN/HZ. Numbers in the bracket showed the overall ACN productivity (μ mol/g_{cat}). Reaction conditions: temperature = 300-800 °C (10 °C/min), 3 h isothermal at 800 °C (20 min for XANES experiment); GHSV = 3000 **mL_{CH4}**/g_{cat}/h.

Figure 3a shows the ACN formation profiles of tested catalysts. With the same Ga loading (5 wt%), the onset temperature and ACN productivity varied by different support as; $5GaN/SiO_2$ ($T_{onset} = 797 \,^{\circ}C$ and $Y_{ACN} = 86 \,\mu mol/g_{cat}$) < 5GaN/S1 ($T_{onset} = 734 \,^{\circ}C$ and $181 \,\mu mol/g_{cat}$) < 5GaN/HZ ($T_{onset} = 700 \,^{\circ}C$ and $383 \,\mu mol/g_{cat}$). This indicated the different reactivity of reducible-N, and agreed with the aforementioned results of N-Ga bond interaction observed by XPS. This underlined that the weaker the N-Ga bond, the higher the N-abstraction rate could be.

Synthesis of ACN from methane using GaN-based samples should lead to a loss of N sites. Since N can only be derived from GaN, we proposed that ACN should be formed through N-insertion of intermediates in the ACN production reaction (see eq. 6).

$$2\delta CH_4 + GaN \rightarrow \delta CH_3 CN + \frac{5\delta}{2}H_2 + GaN_{1-\delta}$$
(6)

This hypothesis can be validated by monitoring the oxidation state of Ga in the reaction, since N extraction should reduce Ga^{3+} cations. **Figure 3b** shows the Ga *K*-edge XANES profiles of CH₄-TPSR of 5GaN/HZ. At 300 ° C, the spectrum showed the edge of GaN at 10365.5 eV. When the temperature increased, a gradual downward shift of the edge together with a decrease of white line intensity was observed. This emphasized that the Ga state was reduced progressively.

4 Conclusion / Summary

Supported GaN samples contained mobile nitrogen species. Mobile nitrogen could be applied in the conversion of methane to ACN. MFI structure could enhance GaN dispersion, and the presence of Brønsted acid weakened the interaction between nitrogen and gallium, resulting in the lower reduction temperature of GaN. The more the reducible-N species of GaN is, the higher the amount of ammonia and ACN productivities could be. Both ammonia and ACN production required mobile nitrogen, leading to the loss of surface nitrogen of GaN. This resulted in the reduction of gallium and the deactivation of ACN productivity in the on-stream test. The ACN productivity could be regained by re-nitridation.

Lateral resistance of vertical structural elements in relation to confinement characteristics

Project Coordinator Name: Marina L. Moretti Affiliation: National Technical University of Athens

1 Introduction

One of the major reasons why reinforced concrete (RC) structures designed according to older code principles are particularly vulnerable in case of an earthquake is the lack of adequate transverse reinforcement. Contrary to modern design principles, which aim also at providing a minimum level of ductility, according to older codes in vertical structural elements usually only one stirrup was present in the perimeter on the section and stirrups were sparsely spaced along the height. Consequently, in older structures stirrups provided low confinement to concrete, but also did not protect the longitudinal reinforcement bars from buckling. The effect of the stirrup layout on lateral resistance depends also on the type of cross-section. A reliable assessment of the seismic behavior of vertical structural elements in existing substandard RC structures is very essential in order to design retrofit and strengthening schemes.

2 Aims of Research

This project aimed to study the effect of the layout of transverse reinforcement, both in-height and in-plan of the cross-section to the axial resistance of reinforced concrete (RC) columns. In order to study the importance of both factors, 1/3 scaled short RC columns with round and square cross sections, with longitudinal rebar diameter d=6 mm. Two different ratios of stirrup spacing (s) -to-rebar diameter (d): specimens M- s/d=7.6 (stirrups \emptyset 3/45.5mm) typical of modern code principles, and specimens O- s/d=12 (stirrups \emptyset 3/70 mm), typical of older structures. RC columns were loaded under axial compression until failure. The longitudinal reinforcement ratio was 1%. Specimens O- jacketed by one layer of CFRP jacket with volumetric FRP ratio equal to 0.34% were also tested, so as to compare the confining effect of the CFRP jacket with the effect of closer spaced stirrups present in specimens M-.

3 Results

In RC columns, without CFRP jacket, the effect of closer spaced stirrups resulted in considerable increase in strains at failure, but only marginal increase in ultimate axial strength. More specifically, the increase in ultimate axial strength in square sections was $f_{cc}(M-S150)/f_{cc}(O-S150) = 1.08$, while for round sections: $f_{cc}(M-R150)/f_{cc}(O-R150) = 1.06$. The presence of one layer of CFRP jacket in specimens with more sparsely spaced stirrups (O-) resulted in much more significant increase of both axial strength and ductility. Fig. 1 shows the respective stress-strain curves for columns with round section, with the strains measured by LVDTs. Another interesting observation is that RC columns with square section (-S) showed higher compressive strength, as compared to those with round section (-R), while the opposite occurred for similar columns jacketed with one CFRP layer. More specifically, the ratio of the compressive strength of RC columns with circular section to that of columns with square section was f_{cc} (M-R150) / f_{cc} (M-S150) \approx 0.90. However, for the same specimens jacketed by one layer of CFRP –(C)-, the columns with round section had comparatively 30% higher compressive strength: f_{cc} M-R150(C) / f_{cc} M-S150(C) \approx 1.30. This depends on the increased influence of the cross-section shape to confinement for the CFRP jacket, as compared to the contribution of stirrups. Regarding the extent of buckling of the longitudinal rebars, the bars showed more extensive buckling in the columns with round section (Fig. 2a) as compared to columns with square section (Fig. 2b), because the latter failed due to stress concentration at the corners. It is noted that although the columns were subjected to axial compression, the test results are applicable also to columns subjected to lateral loading because of the similar type of deformation, because in short RC columns the major mechanism of load transfer is the strut mechanism and diagonal explosive failure occurs (Fig. 2c).



Fig. 1 Stress-strain curves for RC columns with round section. (s/d=11.8 and 7.8 for O-R, and M-R specimens; specimen O-R150(C) with1 CFRP layer).



Fig. 2 (a), (b) Failure mode for columns with round and square cross-section. (c) Load transfer mechanism in short elements subjected to axial and lateral loading.
4 Conclusion / Summary

Within the parameters of this experimental study, it was observed that RC columns with spacing of stirrups $s/d\approx 8$ as compared to $s/d\approx 12$ show only slight increase of ultimate axial strength of about 5-10%, but considerable increase in strains at failure, amounting to 50-100%. The increase in axial strength is more evident in square sections, while the increase in strains is more evident in round sections. The presence of one layer of CFRP jacket for the columns with sparsely spaced stirrups resulted in up to 85% increase in axial strength and more than 500% increase in the corresponding ultimate strains, and hence ductility. As a conclusion, lateral resistance of vertical RC elements with inappropriate transverse reinforcement reduces because of buckling of the longitudinal bars, the effect being more evident for more sparsely spaced stirrups. However, in the presence of FRP the influence of stirrups spacing appears insignificant.

Structural condition assessment and retrofitting of Nepal buildings

Project Coordinator Name: Gokarna Bahadur Motra Affiliation: Tribhuvan University, Nepal

1 Introduction

The URM buildings were vulnerable mainly due to the insufficient capacity of brick piers to cope with the effect of heavy vertical and horizontal loadings, lack of integrity between connecting elements (beams and piers), lack of horizontal and vertical bands affecting the in-plane and out-of-plane behavior of walls (lacked box action), and low ductility of masonry piers. During the 2015 Gorkha earthquake, bricks under some piers at the ground story crushed severely (Fig. 1) making the building vulnerable with increasing risk to carrying out teaching/learning activities. The vulnerability posed by these building structures needed to be addressed quickly in a rational way and the risk posed by them needed to be lowered to an acceptable level so that daily teaching/learning activities could be resumed in these buildings. At that time, there was a strong sentiment to demolish these buildings and construct modern multistoried buildings in their place. However, to demolish and reconstruct these facilities with the same space, Campus needed more than eight hundred million rupees. Moreover, the campus was not able to manage such huge economic resources. Hence, low-cost restoration/strengthening techniques for damaged buildings remained as the best alternative.



Figure 1: a) Brick cracking in compression and shear in the pier b) View of precast beams which are directly resting over brick piers and precast slab panels resting on beams.

2 Aims of Research

The main objective of this study is to select the efficient and cost-effective method of strengthening masonry structures. The specific objectives of this study are to: i) assess the seismic performance of unreinforced brick masonry buildings via capacity evaluation using nonlinear static analysis, ii) determine the seismic performance of viable retrofitting options and determine technically efficient and

cost-effective retrofitting measures. The major challenge here was the safe transfer of large point loads, coming directly on the brick piers from the beams, to the foundation. To fulfill the set objectives, a structural condition assessment was performed with the identification of major deficiencies in the existing building. Finally, the selection of the strengthening option was assessed based on the nonlinear seismic analysis of the studied options.

3 Results

Hence, strengthening of damaged classroom buildings via efficient, low cost and less time-consuming techniques was developed and implemented. In these buildings, 7.45 m long prefabricated RC beams rest directly on one-and-a-half brick thick piers spaced at 3.7 m, over which prefabricated slab panels rest and on its top 5 cm thick RC overlay to provide monolithic action. During the 2015 Gorkha Earthquake, bricks under these beam piers were crushed severely posing serious problems with retrofitting. To arrive at the best technique, four possible options for strengthening were identified, simulated, and obtained results were analyzed. RC jacketing was found the most effective method of retrofit for masonry structures; however, the facade's appearance cannot be preserved. RC columns combined with brick piers via shear keys is the new option developed in this study, performed satisfactorily. This option, only at the ground story, improves performance slightly, however, it can be implemented incrementally phase-wise when resources permit. Static pushover analyses were performed to evaluate the capacities of the restored and four adopted options of retrofitting. The increase in the performance of masonry after the application of different retrofitting options was evaluated. After a comprehensive analysis of the obtained results, keeping resource constraints in mind, retrofitting by using RC columns combined with brick piers at the ground story only was selected for final execution.

4 Conclusion / Summary

Before the selection of an appropriate retrofitting option, compatible with the type of existing structure, a detailed structural condition assessment should be performed to assess the local as well as global behavior and performance of the structure. It is understood that the masonry wall restoration is not complex; however, it should be accompanied by the creation of box-action among the adjoining walls/elements so that the structure's global capacity is enhanced. Heavy point loads on the masonry piers are vulnerable and should be avoided. Incremental retrofitting is possible and should be practiced; however, appropriate policy should be in place. Although RC jacketing is the most efficient method of strengthening masonry buildings past post-earthquake observations showed that RC jacketing might delaminate due to corrosion issues with cracking and detachment of concrete cover as mentioned in other papers. During the introduction of the strengthening method of RC jacketing combined with a masonry pier, the sufficient concrete cover was provided to avoid corrosion.

Fiber-Based Analysis of Reinforced Concrete Walls with End Region Confinement: Sensitivity to Modeling Choices

Project Coordinator Name: David Mukai Affiliation: University of Wyoming MSL Faculties: Susumu Kono and Phd student Emine Kose

Fiber-based models are used for concrete walls with end regions. This work aims to determine the best constitutive relationships and plastic hinge lengths for these models. Various constitutive models and plastic hinge lengths are used to model three reinforced concrete walls with various end confinements to determine the best combination of constitutive models and hinge lengths. The aim of this research is to determine the best combination of constitutive models and hinge lengths.

			Confined end region			Wall panel		
							Vertical	
Specimen	h _w /l _w	Sher span	Ac	Long.	Shear	Thickness	and	Axial load
			(mm^2)	rebar	rebar	(mm)	Horizontal	
							rebars	
МС			120×250	10-D10	4-D4@80			
			(84×214)	(2.56%)	(1.36%)			600 kN
SC	0.97	1.37	120×150	6-D10	2-D4@40	120	2-D4@50	(0.1)
	(1700/1750)	(2400 mm)	(84×114)	(2.70%)	(1.46%)	120	(0.47%)	
HN			120×450	10-D10	4-D4@40			1200 kN
			(84×414)	(1.38%)	(2.61%)			(0.2)

Table 1: Properties of wall specimens (Taleb et al.)

 h_w/l_w : aspect ratio, A_{ch} : the area of confined end region (values in parentheses are the confined region dimensions measured between stirrups centerlines), percentages correspond reinforcement area ratios.



Fig. 1: Reinforcement details of the specimens (Taleb et al.)

The study addresses the issues on RC shear walls by comparing the load-deformation response obtained by using different combinations of concrete stress-strain relationships and lph. The simulated responses are compared with the experimental results of three RC walls with different end confinement tested in our research group in Table 1 and Figure 1. The best combination of the stress-strain relationship and l_{ph} for the selected walls is identified. The results presented will help to make appropriate modeling choices for the design and analysis of RC walls.

The effects of a) unconfined concrete model, b) confined concrete model, and c) plastic hinge length are shown in Figure 2. When using the combination of the Mander confined concrete model, Kent-Park unconfined concrete model, and plastic hinge length (lph) according to Paulay & Priestley, the model replicates the experimental results from testing on three walls reasonably well.

Using the optimum combination of key modeling variables, the numerical models produced the results in Figure 3, where black lines are experimental results and green lines are from the model.



a) Effect of Unconfined Concrete

b) Effect of Confined Concrete c)Effect of Plastic Hinge Length Figure 2: Effect of model variables on hysteresis curves



a) Specimen MC

b) Specimen SC

c) Specimen HN

Figure 3: Results of computation using the optimum values for three variables

4 Conclusions

For the three walls modeled in this work, the combination of the Mander confined concrete model, Kent-Park unconfined concrete model, and plastic hinge length (lph) according to Paulay & Priestley yielded good agreement with the experimental results.

Taleb, R., Kono, S., Tani, M., & Sakashita, M. (2014). Effects of end regions confinement on seismic 1. performance of RC cantilever walls. In Proceedings of the 10th US National Conference on Earthquake Engineering, Anchorage, pp. 21-25

Development of ultra-high performance and effective utilization technology of fiber reinforced cementitious composites

(Microstructure and void formation in mortar according to the granularity of waste glass foamed aggregate) Project Coordinator Name: Jeongsoo Nam Affiliation: Chungnam National University, Korea

1 Introduction

Curing is required to properly develop the hydration reaction between water and cement, which impacts the performance of concrete used in the construction industry. Proper curing is important for developing mechanical and durability properties of concrete; an essential requirement is to maintain appropriate moisture content and temperature during concrete pouring to obtain the desired levels of certain properties. Concrete with high-level durability properties include high-strength concrete (HSC), high-performance concrete (HPC), and ultra-high-performance concrete (UHPC). However, high-durability concrete, including HSC, often involves volume changes due to the hydration of the cement and its subsequent drying during curing caused by using ultra-fine cementitious materials and a low water-to-cement (W/C) ratio. The hydration process involves the consumption of the moisture contained in the concrete pores, a reduction in internal humidity, and the occurrence of microcracks caused by capillary tension and the autogenous shrinkage of the concrete; all these factors degrade the durability of HSC. External curing methods that maintain a wet concrete surface are mainly used to reduce shrinkage. However, internal curing is difficult for HSC with a low W/C ratio, permeability, and porosity because moisture only acts on the surface layer of the concrete and is not transferred inside. Other curing methods, such as steam and high-temperature curing, have been proposed, but their applications are limited because they consume considerable amounts of energy and curing large quantities of concrete is difficult.

2 Aims of Research

In this study, a recycled porous lightweight material (waste glass bead (WGB)), produced by reprocessing waste glass from waste resources, was applied in large quantities to evaluate whether it is effective for the long-term curing of moisture-saturated high-density cementitious construction materials. Two grain shapes for WGB were considered, and macroscopic characteristics and improvement and development states of the internal microstructure according to the grain shapes were examined. In addition, the characteristics of the paste-interfacial transition zone (ITZ)-WGB domains were compared.

3 Results

Fig. 1 shows the compressive strength of HSC for each WGB type and the fracture patterns of each specimen. The strength development of the specimens differed for the different types of WGB. In the B test group, the failure of the LWA occurred earlier than that of the matrix due to its low strength. This

tendency became clearer as the proportion of the WGB content increased, indicating that the efficiency of the matrix strength decreases as the volume of the LWA increases. The CB test group exhibited a lower strength reduction rate than that of the B test group, possibly because the efficiency of the matrix strength was higher due to the irregular grain shape and small particle size of the aggregate. The compressive strengths of both test groups increased by approximately 40% between 28 and 180 days, possibly because internal curing continued as the moisture contained in the WGB was released. In general, the strength development varied as the proportions of the matrix materials in the specimens varied. As the proportion of the WGB content increases, that of the matrix decreases; however, internal curing may occur as the moisture trapped in the WGB is released to the matrix, and thus, the hydration potential and strength development rate may also increase. Therefore, as the proportion of the WGB content increases, using the crushed WGB (CB) type is more favorable for strength improvement.



Fig. 1 Compressive strength

Fig. 2 shows the areas where the thickness of the ITZ of the specimens were measured and the screen of the ITZ measurement software; the measurement range is presented in the photographs. A 25*25 mm section was determined from the 50*50 mm cross-section of each specimen; the thickness of the ITZ in that section was measured and the average ITZ thickness was calculated. The ITZ may cause differences in the mechanical properties of the aggregate used in the concrete and the components of the cement matrix. The ITZ is considered weak in terms of failure behavior, which affects its compressive strength. According to previous studies, the overall tensile and compressive strength increases as the thickness of the ITZ decreases, and the strength of the ITZ affects the structural performance of fiber-reinforced concrete (FRC). In general, the combination of paste and aggregate varies depending on the external geometry and characteristics of the LWA. The ITZ can be seen as a light color in Fig. 2, located on the surface of the WGB; a clear section can be identified due to the difference in color from its surroundings. The thickness differed depending on the geometry of the WGB. In the ITZ, hydration occurs as cement particles stay in the voids on the surface of the WGB and CH is deposited. The formation of this C-S-H phase increases the

moisture content in the ITZ, thereby causing cement particles to be deposited in the pores on the surface of the WGB. The formation of CH and C-S-H in the ITZ indicates that cement hydration products formed on the surface of the WGB and penetrated the pores and combined the paste and lightweight materials, such as the WGB. The slight wall effect that contributes to the microstructure formation of the ITZ and the "growth-sided" effect that affects the formation of the ITZ were also observed, thus explaining the generation of hydration products in the paste rather than the aggregate and their unidirectional growth close to the aggregate. These hydration products were mostly CH and further expanded in a porous ITZ.



(c)





Fig. 2 Measurement area of the thickness of the ITZ for each specimen: (a) B10, (b) CB10, (c) B30, (d) CB30, (e) B50, and (f) CB50.

4 Summary

As the WGB content proportion increased, the strength of the HSC decreased; however, this change in strength differed for each specimen depending on the grain shape of the WGB. When crushed WGB (CB) was added, the efficiency of the matrix strength was higher due to the irregular grain shape and small particle size. Adding WGB decreases the flowability due to the increased surface friction caused by the voids on the surface of the WGB. Owing to the hydration products found in the ITZ, elements related to the generated hydrates were found in the surface voids of the WGB regardless of the grain shape. In addition, the thickness of the ITZ in the paste-ITZ-WGB section for the B test group was more than double that for the CB test group. The thickness of the ITZ increases as the trapped moisture in the WGB is released or as the moisture content increases. The geometry of the specimens in the CB test group yielded a small ITZ thickness because the hydration products of the paste could easily infiltrate the crushed WGB.

InGaN/GaN 量子井戸の超高速光応答

King Abdullah University of Science and Technology 大川和宏

1 はじめに

InGaN をベースとしたマイクロ LED は、In ドープ量を制御することで可視光領域の広い範囲で高効率 な発光をすることから、次世代のディスプレイのコアデバイスとしての応用が期待されている。赤色 領域では In 含有量を増やす必要があるために、欠陥、表面効果や格子不整合のために効率が落ちるこ とが問題となっている。

2 研究目的

本研究では、フェムト秒光パルスを用いたInGaN/GaN量子井戸の超高速光応答計測を用いて、キャリアフォノン散乱やフォノン欠陥散乱のダイナミクスを調べることを研究目的とする。InGaN/GaN量子井戸 構造およびGaNを試料として用い、レーザーパルス励起による光応答過程をポンプ・プローブ型の過渡 反射率・透過率計測を用いて調べる。レーザー光源には、パルス幅60fsおよび10fsのフェムト秒レーザ ーオシレータを用いる。光源からの中心波長800nmの近赤外パルスを用いて、瞬間的誘導ラマン散乱過 程によるInGaNおよびGaNのコヒーレント光学フォノンの計測を行い、光学フォノンの寿命の計測を試 みる。

3 研究成果

2022 年度には,近赤外(中心波長 800nm)サブ 10fs レーザ ーを用いて、InGaN/GaN 量子井戸構造サンプルへのポンプ光 照射を行ったところ6回対称の散乱スポットが観測された。 ポンプ・プローブ計測では,光励起によるスパイク応答含め, コヒーレント振動シグナルは検出できなかった。この理由と して, InGaN/GaN 層が薄い可能性があるため,GaN 単結晶試 料(厚さ 350 µm で Si-ドープ,(0001)面)を用いたポンプ・



図1 GaN 単結晶のポンプ・プローブ型過渡反射率計測

プローブ測定を行った。図1に示すように遅延時間ゼロで非線形応答による鋭いピーク応答が得られ、 それに続いて4.3 THz と16.8 THz のコヒーレント振動が観測された。これはE₂モードのコヒーレント フォノンに帰属できた。また5.5 ps 付近にピークが見られるが、これは結晶裏面で反射した励起光が 表面に到達したさいにおこる非線形応答と考えられる。コヒーレント光応答が表面で起こっているこ とを示している。

4 ま と め

近赤外 10fs レーザを用いた過渡反射率計測で、InGaN/GaN 量子井戸構造では非線形応答が観測できな かったが、GaN 単結晶試料におけるコヒーレントフォノンを計測することができた。

Exploration of Novel Quantum Materials

Phil D.C. King University of St Andrews

1. Team Members

<u>Tokyo Institute of Technology:</u> K. Okawa, T. Sasagawa <u>University of St. Andrew:</u> O.J. Clark, M.J. Neat, L. Bawden, I. Markovic, F. Mazzola, J. Feng, V. Sunko, J.M. Riley, D. Biswas, P. Wahl <u>University of Manchester:</u> M.S. Bahramy <u>Suranaree University of Technology</u>: W. Meevasana <u>Diamond Light Sourc:</u> T. K. Kim, M. Hoesch <u>Istituto Officina dei Materiali (IOM)-CNR:</u> I. Vobornik

2. Introduction & Aims of Research

There has long been interest in systems where spin-polarized electronic states coexist with superconductivity. This is thought as a promising route to generating a spin-triplet component of the superconducting order parameter, and to realize topological superconductors which host Majorana zero modes at their boundaries or in vortex cores. Such conditions are proposed to be realized if superconductivity can be induced in the spin-momentum locked surface states of materials hosting nontrivial bulk band topology.

In this study, as a promising topological superconductor candidate, the low-energy surface electronic structure of the transition-metal dichalcogenide superconductor $PdTe_2$ ($T_c = 1.7$ K) was examined by spin- and angle-resolved photoemission (ARPES), scanning tunneling microscopy, and density functional theory-based supercell calculations.

3. Results

Figure 1 shows the Fermi surfaces formed by the topological states which intersect the Fermi level in PdTe₂. The "upper" (labeled α) branch of the topological state band forms a small nearly circular electron pocket, located approximately midway along Γ -M. This electron pocket rapidly shrinks and then vanishes in constant energy slices taken below the Fermi level [Fig. 1(b)], reflecting the narrow-occupied bandwidth of this band along Γ -M. However, this is only a local minimum of the surface state dispersion located within a narrow projected bulk band gap along this direction [see Figs. 1(e), 1(f)]. Our spin-ARPES measurements reveal that the surface states host a strong spin polarization (>70% from fits to energy distribution curves).

Our results clearly demonstrate that the presence of topologically nontrivial states at the Fermi level is not a sufficient criterion to realize topological superconductivity. Beyond this, our findings highlight the importance of k_z -dependent band inversions within a single orbital manifold for generating topological surface states with rich and complex surface Fermi surfaces. Moreover, they demonstrate how these can be effectively tuned by varying interlayer hopping strengths, paving the way to the design of new topological materials.



Figure 1 (a) Three-component spin-resolved ARPES Fermi surface measured (hv = 24 eV) over the range shown in (b). Here $\langle S_x \rangle$ and $\langle S_y \rangle$ are perpendicular to and along the Γ - M direction, respectively. $\langle S_z \rangle$ is the out-of-plane spin component. (b) Near- E_F constant energy contours measured from spin-integrated ARPES (hv = 24 eV) over the portion of the surface Brillouin zone where the topological states reside. (c) Schematic representation of the global Fermi surface spin texture throughout the surface Brillouin zone that is deduced from our measurements. (d) The in-plane spin texture (arrows) determined directly from the spin-resolved measurements and shown atop the measured spin-integrated Fermi surface segment. (e) ARPES-measured dispersion (hv = 24 eV) and (f) corresponding supercell calculation, cutting through the topological surface states (TSS) Fermi surfaces along the dashed line indicated in (b). k_z -dependent bulk band calculations are overlaid in (e) and visible as diffuse spectral weight in (f), demonstrating how small projected band gaps control the dispersion of the TSS.

- [1] 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, Electron. Struct. 1, 014002 (2019).
- [2] O.J. Clark, M.J. Neat, K. Okawa, L. Bawden, I. Marković, 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, Phys. Rev. Lett. **120**, 156401 (2018).
- [3] 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, Nature Materials 17, 21 (2018).

Revised Building Code NBC 105: 2020 Seismic Design of Buildings in Nepal

Project Coordinator Name: Prem Nath Maskey Affiliation: Institute of Engineering, Tribhuvan University

1 Introduction

A Building Code is a set of rules that specify the minimum acceptable level of safety for constructed objects including buildings. The building code with seismic provisions is essential for countries lying in seismically vulnerable regions. The Seismic code for design of buildings in Nepal, first developed and published in 1994, had not been reviewed and updated until the present time. In view of the development in research and technology and new knowledge learnt from the past large earthquakes in the region and the world in last 26 years, the updating of the document was essential. It was envisaged that the lessons learnt from the Japanese structural and seismic design code could greatly enhance the updating process of the National Nepal Building Code: 1994 Seismic Design of Buildings in Nepal.

2 Aims of Research

The proposed research was aimed at enhancement of the updating of the existing earthquake code of Nepal. The principal objectives were to:

- 1. Determine the level of the seismicity and related spectral acceleration values.
- 2. Identify the formulation of empirical formulae for natural time-period of buildings.
- 3. Adoption of the Probabilistic format in the code.
- 4. Identify the recent methods of seismic analysis and design.
- 5. Load combination cases and load factors for earthquake loads.
- 6. Determine the provisions for ductility, redundancy and over strength.

3 Results

The study had facilitated in identifying principles and strong base for formulating the seismic/structural design approach conducive to the typology of buildings and environment of Nepal. The interaction in Japan had facilitated in developing the updated form of the seismic code at par with any other international code. This study and interaction have highlighted on the strengths and weaknesses of the present Nepalese Code and the rational ways to enhance it.

4 Conclusion / Summary

The study and the interaction with Prof. S. Kono and other personalities participating in the collaborative research along with the participants from the Laboratory for Materials and Structures have become very much helpful vide discussions on the methods and possible damages during earthquake, and incorporation of them in the revised Nepalese code as a collaborative research. The seismic provisions stipulated in the Japanese codes and standard laws appear stringent and conservative, however it has exhibited the minimum damages of buildings in the big earthquakes in the past. This is a strong lesson to other parts of the world in terms of earthquake safety, particularly the two levels of earthquake design. However, the recent development of research and technology is needed to incorporate in the stipulation during the revision.

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

Project Coordinator Name: Zhe Qu Affiliation: Institute of Engineering Mechanics, China Earthquake Administration

1 Introduction

Buckling-restrained braces (BRBs), one of the elastoplastic dampers, are designed to absorb most of the seismic energy while maintaining the elasticity of the main structure. The cumulative plastic deformation (CPD) capacity of BRBs, prior to the fatigue fracture which is defined as the point that the strength degradation over 25% to the maximum strength, is a crucial parameter for their performance. To investigate the effects of strain rate and unbonding medium thickness on the fatigue life of BRBs, seventeen geometrically identical all-steel assembled BRBs with three different unbonding medium thicknesses were subjected to various levels of constant-amplitude uniaxial sinusoidal loadings with different strain rates until the core plates fractured.

2 Aims of Research

The project aims at investigating the effects of strain rate, cumulative heat, and unbonding medium thickness on hysteretic behavior of BRBs. We aimed to design all-steel assembled BRBs that can be visually inspected and directly measure the core plate temperature. To gather dependable test data for estimating the fatigue life of BRBs, we performed quasi-static loading and dynamic loading tests on geometrically identical specimens.

3 Results

To estimate the cumulative plastic strain (CPS), denoted as $\sum \varepsilon_p$ (Eq. 1), of BRBs, seventeen geometrically identical BRBs with three different unbonding medium thicknesses (2mm, 3mm, 4mm) were subjected to various levels of constant-amplitude uniaxial sinusoidal loadings until the core plates fractured. Three strain amplitudes of 1%, 2%, and 3% were selected. Both quasi-static and dynamic-loading experiments were performed for each amplitude, with frequencies set at 0.2Hz, 0.5Hz, and 1.0Hz in the latter case. As illustrated in Figure 1, neither the strain rate nor the unbonding medium thickness has an obvious effect on the CPS, but the strain amplitude does.

$$\sum s_{\varphi} = 2 \sum \left(s_{emax} + |s_{emax}| - 2s_{\varphi} \right) \tag{1}$$



Figure 1. Cumulative plastic strain results of different experiments.

Assuming that the hysteretic loop is expressed as a bilinear model (Figure 2a) and the loop is repeated N_f times prior to the fatigue fracture, the Coffin-Manson (Coffin 1962; Manson 1966) fatigue model can be employed to express the CPS of BRBs as Eq. 2:



Figure 2. (a) Hysteretic curve and bilinear model; (b) Comparison between true value and bilinear model predicted value of the skeleton part.

$$\sum s_p = 4\Delta s_{ph} N_f = 4\Delta s_{ph} \left(\frac{\Delta s_{ph} + s_y}{\mathcal{C}}\right)^{\frac{1}{m}}$$
(2)

To estimate the CPS of BRBs subjected to various loading paths, an idea, proposed by Akiyama et al. (1995), that the hysteretic curve can be decomposed into the skeleton part and the Bauschinger part is adopted (Figure 3). The skeleton part is defined as a part in which the specific level of stress occurs for the first time, and the Bauschinger part is others except the elastic unloading part. By assuming that fatigue fracture occurs only due to the skeleton part without the Bauschinger part, Takeuchi et al. (2008) introduced skeleton ratio α_s , defined as the ratio of skeleton part to CPS, to derive Eq. 3 as follows:

$$\sum s_p = \frac{1}{\frac{\alpha_s}{\sum s_{ps0}} + \frac{(1 - \alpha_s)}{4} \left(\frac{\Delta s_{ph}^{1+m}}{C}\right)^{-\frac{1}{m}}}$$
(3)



Figure 3. Decomposition of a hysteretic curve. (Adapted from Akiyama et al. 1995)

The skeleton part can be estimated to be three times the plastic strain amplitude $\Delta \varepsilon_{ph}$ by assuming that the hysteretic curve is expressed as a bilinear model (Takeuchi et al. 2008). However, the yield strain ε_y is not considered in the derivation of Eq. 3 and the bilinear model underestimates the skeleton part compared with the actual value (Figure 2b), which leads to be nonconservative due to overestimating the CPS of BRBs. Figure 4a shows that the ratios of the skeleton part to plastic strain amplitude for all tests exceed three, with an average of 7.4. Equation 3 has been revised to enhance its accuracy by accounting for the effect of yield strain and by proposing that the skeleton part is 7.4 times the plastic strain amplitude $\Delta \varepsilon_{ph}$ (Figure 4b). The improved model (Eq. 4) yields superior estimates of the low-cycle fatigue life of BRBs, with significantly reduced relative errors compared with the actual CPS (Figure 5).



Figure 4. (a) Ratios of skeleton part to the plastic strain amplitude of different experiments; (b) Comparison between experimental and estimated α_{s} .

$$\sum s_{p} = \frac{1}{\frac{\alpha_{p}}{\sum s_{pSO}} + \frac{(1 - \alpha_{p})}{4\Delta c_{ph}} \left(\frac{\Delta s_{ph} + s_{p}}{C}\right)^{-\frac{1}{m}}}$$
(4)



Figure 5. (a) Comparison of different equations for estimating $\sum \varepsilon_p$; (b) Relative error.

4 Conclusion / Summary

The experimental results show that neither the strain rate nor the unbonding medium thickness has an obvious effect on the CPD capacity, but the strain amplitude does. The skeleton ratio, defined as the ratio of skeleton part to CPS, is obtained by decomposing the hysteretic curves of the specimens. An existing empirical model for estimating the CPS of BRBs is found to be nonconservative due to overestimating the CPD capacity, which is revised by considering the effect of yield strain and by providing a better estimation of the skeleton ratio. The improved model yields superior estimates of the low-cycle fatigue life of BRBs.

Automatic structural damage detection using AI vision technology

Project Coordinator Name: Tony T.Y. Yang Affiliation: The University of British Columbia

1 Introduction

With the fast growing and optimization of the AI (such as deep learning) algorithms, the increasing size of training data, as well as enhanced computational power, convolutional neural network (CNN, or Conv-Net), which is a class of deep neural networks (or deep learning), has been advancing rapidly. In recent years, CNNs have dominated the fields of computer vision, speech recognition, and natural language processing. Meanwhile, the effectiveness of CNNs have been successfully demonstrated in a variety of civil engineering applications. In this research, the state-of-the-art CNN architecture will be developed and optimized to automatically assess the condition of the structures more accurately and efficiently. This will provide fast, reliable and cost economical structural safety assessment, hence enhancing the safety of the structure.

2 Aims of Research

In this study, an integrated real-time detect-track method, namely RTDT-Bolt, is proposed to monitor the bolt rotation angle. First, a real-time convolutional-neural-networks-based object detector, named YOLOv3-tiny, is established and trained to localize structural bolts. Then, the target-free object tracking algorithm based on optical flow is implemented, to continuously monitor and quantify the rotation of structural bolts. In order to enhance the tracking performance against background noise and potential illumination changes during tracking, the YOLOv3-tiny is integrated with the optical flow tracking algorithm to re-detect the bolts when the tracking gets lost.

3 Results

Fig. 1 shows the YOLOv3-tiny algorithm used to autonomously detect of the steel bolts. Fig. 2 shows the Hough transformation used to detect the bolt edges. Fig. 3 shows the real time tracking of the bolt rotation.



Figure 1 Autonomous structural bolt detection using YOLOv3-tiny algorithm.



Figure 2 Hough transformation for bolt edge detection.



Figure 3 Real-time monitoring of bolt rotation.

4 Conclusion / Summary

Structural bolts are the essential parts to connect structural components, such as beam-column connections, column-base plates, and directly determine the seismic behavior of friction damping devices used for passive control of structural motions. This research proposed an integrated vision-based method, named RTDT-Bolt, to interactively detect and track the rotation of bolts. The efficient YOLOv3-tiny detector has been established and trained to precisely localize the bolts in real time. Then, the YOLOv3-tiny is integrated with the KLT tracking algorithm to improve the tracking performance. The effectiveness of the proposed method, in dealing with tracking loss problems due to light changes, has been demonstrated over the traditional optical-flow-based tracking algorithms. Further, extensive parameter studies have been conducted to examine the capability and potential limitations of the proposed method. The results indicate the proposed RTDT-Bolt method can reliably quantify the bolt rotation with over 90% accuracy using the recommended range for the parameters.

High-pressure synthesis, crystal structure, and negative thermal expansion of Pb₂CoMoO₆ double perovskite

Project Coordinator Name: Youwen Long (Insititute of physics, CAS) Affiliation: Masaki Azuma

1 Introduction

The B-site ordered double perovskite oxides $A_2BB'O_6$ exhibit special structures and various intriguing physical properties, which are widely studied in recent years. Compared with simple perovskites, the B-site ordered structure of $A_2BB'O_6$ can be formed by two magnetic ions or one magnetic and one non-magnetic ions, which stimulates different magnetic and electrical properties. The A-site of A₂BB'O₆ is generally occupied by alkali metals, alkaline earth metals and/or rare earth ions. However, there are few A2BB'O6 compounds in which Pb^{2+} ion occupies the A-site. The special $6s^2$ lone pair electron configuration of Pb^{2+} ion could induce ferroelectric polarization. Therefore, unexpected physical properties can be expected in Pb-based double perovskites. Herein, we investigated a Pb-based double perovskite of Pb₂CoMoO₆. Although Pb_2CoMoO_6 was discovered early, there is still a lack of detailed research in terms of physical properties and structure-property relationship. In this project, we for the first time prepared high-quality single-crystal and polycrystalline Pb_2CoMoO_6 samples under high pressure and temperature conditions. Then it was determined that the structure of Pb_2CoMoO_6 at room temperature is an antiferroelectric *Pnma* orthorhombic double perovskite structure owing to the opposite displacements dominated by Pb²⁺ ions. Figure 1 shows the schematic atomic displacements for the dominant Pb^{2+} ions in the *ac* plane. As shown in figure 2, the susceptibility increased significantly at 12.0 K and then decreased at approximately 8.7 K with decreasing temperature, indicating complex magnetic interactions despite the inclusion of only one type of magnetic ion, Co^{2+} , in Pb₂CoMoO₆. Fortunately, two specific heat anomalies also occur at the corresponding temperatures. Tetrahedral geometrical frustration of Co²⁺ ions may contribute to the complex magnetism. Moreover, an endothermic peak was observed at 410 K on heating and exothermic peak was observed at 399 K on cooling with an 11 K thermal hysteresis in differential scanning calorimetry curve of Pb₂CoMoO₆, which indicates a first-order structural phase transition (Figure 3).

Based on our previous discoveries, in the current research, we focused on temperature effects on the crystal structure of Pb₂CoMoO₆. Since double perovskites often exhibit sensitive structural evolution when the temperature changes, as example by Sr₂MnMoO₆ ($P2_1/n \rightarrow I4/m \rightarrow Fm-3m$). Therefore, the temperature-induced structural phase transition is expected to be observed in as-prepared Pb₂CoMoO₆. Fortunately, a first-order structural phase transition was observed at 400 K via differential scanning calorimetry curve. However, we only determined that Pb₂CoMoO₆ undergoes a first-order structural phase transition at 400K, and the detailed process and driving force of the phase transition are still unclear. In

addition, the first-order structural phase transition is often accompanied by a volume discontinuity. So, it is worth paying attention to the volume change in Pb_2CoMoO_6 . As we all known, synchrotron-based X-ray diffraction could clarify crystal structural transitions at various temperatures. Therefore, it is very interesting to investigate temperature effects on the systematic evolutions of the crystal structure in Pb_2CoMoO_6 .

Our research group (group leader: Prof. Youwen Long) in the Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences specializes in high-pressure synthesis and physical property study of the perovskites. Prof. Masaki Azuma, who is the host of this cooperation research at MSL, can provide synchrotron-based spectroscopy studies. Both groups have a long-time collaboration in high-pressure science and technology as well as spectroscopy measurements. We have completed a CRP-A project in 2020 on the charge state and physical properties studies of PbCoO₃ and a CRP-A project in 2021 on high-pressure effects on lattice, charge, and spin degrees of freedom of PbFeO₃. Novel results are found in these compounds, resulting in some high-impact scientific journals such as *Nature Communications* and *Journal of the American Chemical Society*. Similar to our success on PbCoO₃ and PbFeO₃, based on these collaborations, a series of interesting original results have been obtained by the present collaborative research project (Category A) on Pb₂CoMoO₆. Moreover, the obtained results will accelerate the further search for other functional materials.

2 Aims of Research

The B-site ordered double perovskite oxides $A_2BB'O_6$ have attracted much attention in recent years, owing to their flexible structure and various physical properties, such as half metallicity, magnetoelectric multiferroicity, colossal magnetoresistance and negative thermal expansion. However, there are few A₂BB'O₆ compounds in which Pb²⁺ ion occupies the A-site. The special $6s^2$ lone pair electron configuration of Pb²⁺ ion could induce ferroelectric polarization. Therefore, unexpected physical properties can be expected in the Pb-based double perovskites. Although Pb-based double perovskite Pb₂CoMoO₆ was discovered early, there is still a lack of detailed research in terms of physical properties and structure-property relationship. At present, we firstly obtained high-quality single-crystal and polycrystalline Pb₂CoMoO₆ samples under high pressure and temperature conditions. And then the crystal structure of Pb₂CoMoO₆ at room temperature was determined to be an antiferroelectric Pnma orthorhombic structure owing to the opposite displacements dominated by Pb2+ ions. Sequential ferromagnetic-like and antiferromagnetic transitions were observed at low temperatures. Moreover, a first-order structural phase transition was observed at 400 K via differential scanning calorimetry curve. As well known, the first-order structural phase transition is often accompanied by a volume discontinuity. So, the main aim of this project is to investigate the effect of temperature on the crystal structure of Pb_2CoMoO_6 , and to determine the systematic evolution process of the crystal structure and thermal expansion properties.

3 Results

Firstly, we tried to use high pressure and high temperature method to synthesize polycrystalline Pb_2CoMoO_6 samples. High-purity (>99.9%) starting materials of PbO, CoO and MoO₃ powders were thoroughly mixed and ground at a molar ratio of 2:1:1 in a glovebox filled with argon. The mixed powders were sealed into a gold capsule with a 3.0 mm diameter and a 5.0 mm height. Then, the capsule was treated at 6.0 GPa and 1273 K for 30 min using a cubic anvil-type high-pressure apparatus. Once the heating finished, the sample was quenched to room temperature, and then, the pressure was gradually released to ambient pressure within 3.0 hours. In addition, we also prepared Pb_2CoMoO_6 single crystals with the size of about 200 µm by raising the synthesis temperature to 1373 K for 2.0 hour at 6.0 GPa.

Secondly, temperature-dependent Synchrotron X-ray diffraction was performed using a large Debye-Scherrer camera installed at beamlines BL02B2 ($\lambda = 0.41987$ Å) of SPring-8 in a wide window from 30 to 600 K. As shown in figure 4, there is no significant variations for diffraction peaks including the profiles and angle position from 30 to 390 K, suggesting the stability of crystal structure with negligible thermal expansion effect. Above 390 K, however, the XRD patterns change sharply. Specially, the initially separated orthorhombic reflections merge into single reflections. For example, the well separated 201 and 020, 402 and 040, 223 and 042 peaks change into single 200, 400, and 422 peaks, respectively. These features reveal the occurrence of a structural phase transition toward a higher symmetry. And the further Rietveld analysis based on the SXRD pattern collected at 600 K demonstrates that Pb₂CoMoO₆ possesses a cubic perovskite structure with space group *Fm-3m* (No.225).

Thirdly, the structure refinements were performed by the Rietveld method using the GSAS program to examine the temperature effects for the unit cell volumes of Pb₂CoMoO₆. As shown in figure 5, the value of α_V was calculated as $-1.92 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at 30–360 K for orthorhombic Pb₂CoMoO₆, which indicating that the as-prepared Pb₂CoMoO₆ is a zero thermal expansion material. It is worth noting that this temperature range includes room temperature. Moreover, the unit cell volume of Pb₂CoMoO₆ exhibited an abrupt change of -0.41% at 390–420 K during the antiferroelectric-to-paraelectric phase transition. This is very unusual because antiferroelectric-to-paraelectric phase transitions are usually accompanied by positive thermal expansion, which will accelerate the further search for new negative thermal expansion materials.



Figure 1. Schematic atomic displacements for the dominant Pb^{2+} ions in the *ac* plane for Pb_2CoMoO_6 . Pb, Co and Mo atoms are represented by green, red balls and blue balls respectively. Arrows indicate the direction of Pb displacements. Solid and dashed lines indicate the orthorhombic and cubic unit cells, respectively.



Figure 2. (a) Temperature dependence of magnetic susceptibility of Pb_2CoMoO_6 single crystals. (b) Temperature dependence of the specific heat measured on the polycrystalline sample at various magnetic fields.



Figure 3. Temperature dependence of heat flow obtained via differential scanning calorimetry curve for Pb₂CoMoO₆.



Figure 4. Representative SXRD patterns obtained between 30 and 600 K



Figure 5. Temperature dependence of unit cell volumes of Pb₂CoMoO₆ as determined using SXRD data.

4 Conclusion / Summary

High-quality single-crystal and polycrystalline Pb₂CoMoO₆ samples were prepared at high pressure and temperature. At room temperature, Pb₂CoMoO₆ crystallizes into an antiferroelectric *Pnma* orthorhombic double perovskite structure owing to the opposite displacements dominated by Pb²⁺ ions. A rare ZTE within a wide temperature range that included room temperature was observed in as-prepared Pb₂CoMoO₆. The value of α_V was calculated as $-1.92 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ at 30–360 K. Upon heating to 400 K, a first-order structural phase transition from orthorhombic *Pnma* antiferroelectric phase to a cubic *Fm*-3*m* paraelectric phase occurred, accompanied by a significant volume contraction of 0.41%. Moreover, Pb₂CoMoO₆ also undergoes ferromagnetic and antiferromagnetic transitions at low temperature.

Energy behavior of reinforced concrete shear walls

Project Coordinator Name: Zeynep Tuna Deger Affiliation: Istanbul Technical University

1 Introduction

Recently, an alternative approach on earthquake-resistant structural design approach known as the energy-based design method has gained popularity. This method considers the impact of repeated loads on seismic performance and offers an alternative index to response quantities. The philosophy of this approach is to meet a building's energy demands by ensuring sufficient energy capacity in its structural members, based on their mechanical properties. The ultimate goal is to enhance the building design by either reducing the seismic demands or improving the building's dynamic characteristics. Therefore, it is important to understand the energy dissipation behavior of structural members, particularly their energy dissipation capacity. This study focuses on the energy dissipation capacity of reinforced concrete shear walls, which are frequently used to provide strength and stiffness against lateral forces in regions with high seismic activity.

2 Aims of Research

The primary objective of this study is to examine the energy dissipation capacity of reinforced concrete shear walls. Review of the existing literature has shown that the influence of important design parameters on energy dissipation capacity has been studied in some instances, but not comprehensively. Moreover, current seismic codes do not provide guidance on how to estimate energy dissipation characteristics. This research endeavors to address this knowledge gap.

3 Results

A metamodeling method, namely: The High Dimensional Model Representation (HDMR) is utilized in this study to examine the key wall design parameters (e.g., material properties, reinforcement details) that impact the energy dissipation capacity of shear walls. The method allows to develop explicit analytical functions to represent complex relationships. The study also aimed to construct predictive models that estimate energy dissipation capacity based on these design parameters. To achieve this, a comprehensive database of 300 shear walls tested under cyclic loading is compiled. Eighteen design parameters were identified as having an effect on dissipated energy, and the most critical ones are identified using feature selection techniques. In addition to feature selection, a predictive model is created to estimate cumulative dissipated energy. The predictive model is validated using unused data, and it demonstrated robustness and high accuracy, with a prediction accuracy close to 1.00 and a high coefficient of determination.

4 Conclusion / Summary

This research is expected to shed light on certain unclear aspects of energy-based design. Specifically, knowing the amount of input energy required will enable the calculation of the energy dissipation capacity of shear walls. The findings of this research will be useful as they allow for comparison of different detailing options in shear wall design based on their ability to dissipate energy. Also, the proposed models can be useful in the assessment of structural damage in existing buildings by providing insight into energy-based damage.

Development of simple design method for active base-isolated structures

Project Coordinator Name: Yinli Chen

Affiliation: Tokyo University of Science (Department of Architecture, Faculty of Engineering)

1 Introduction

Active control has been applied to base-isolated buildings to achieve high control performance. A baseisolated building with active control has many design parameters, such as parameters of the superstructure, isolator, viscous dampers, and hysteretic dampers. The conventional control-system design uses trial-and-error approaches to select these design parameters and numerical simulations to estimate the responses of the system, causing a limited design outlook. In this study, we presented a spectrum-based design method for active baseisolated buildings with both viscous and hysteretic dampers for selecting the parameters of the isolator, viscous damper, steel hysteretic damper, and controller. The presented method estimates the maximum responses and maximum control force of the control system only using response spectra of the design earthquake wave, thus eliminating trial-and-error approaches and numerical simulations. Numerical design examples were also used to show the details of the design procedure and the validity of the presented method.

2 Aims of Research

Devise a simple design method for active base-isolation that satisfies the desired control performance without trial-and-error approaches and numerical simulations:

- 1. Propose a method to construct the passive equivalent linear model of an active nonlinear system that theoretically expresses the dynamics of the active control system.
- 2. Extend the responses spectra to active base-isolation to estimate the maximum responses of a control system.
- 3. Present a new spectrum, control-force spectrum, for active base-isolation to estimate the maximum control force of a control system without the need of numerical simulations.
- 4. Develop a simple design method for active base-isolation for determining the design parameters of the whole system that satisfies all design limitations without trial-and-error approaches and numerical simulations.

- 3 Results
- 1. This study proposed a method to construct the passive equivalent linear model of an active nonlinear system that theoretically expresses the dynamics of the active control system:



For a single degree-of-freedom system, its dynamics are given below (contains nonlinear component and active control force, see Fig. 1 (a)):

$$m\ddot{x}(t) + c\dot{x}(t) + kx(t) + F_{\rm h}(t) = -m\ddot{x}_{\rm g}(t) - u(t)$$
(1)

This study constructed an equivalent model to express the dynamics of a nonlinear active control system by the following linear passive model:

$$m\ddot{x}(t) + c_{\rm eq}\dot{x}(t) + k_{\rm eq}x(t) = -m\ddot{x}_{\rm g}(t)$$
⁽²⁾

2. Extend the responses spectra to active base-isolation to estimate the maximum responses of a control system.

Using Eq. (2), the conventional response spectra can be used to estimate the maximum responses of the active base-isolation (Fig. 2). The numerical verifications have shown the validity of the method.

3. This study presented a new spectrum, control-force spectrum, for active base-isolation to estimate the maximum control force of a control system without the need of numerical simulations.

Fig. 2 shows control-force spectra for Taft, El Centro, JMA Kobe, and Code Hachinohe waves. \tilde{S}_C represents the maximum control force divided by the weight of the structural.



4. This study developed a simple design method for active base-isolation for determining the design parameters of the whole system that satisfies all design limitations without trial-and-error approaches and numerical simulations. The proposed design method simplifies the conventional black-box testing design procedure.

4 Conclusion / Summary

In this study, we presented a method for constructing an equivalent linear model for an active nonlinear model. We also devised a method for determining the feedback gain for an active nonlinear model that achieves the desired dynamics. The presented method neither requires an iterative operation to construct the equivalent linear model nor trial-and-error approaches to determine the feedback gain, which is essential for conventional design. Moreover, this paper proposes a design method for nonlinear active base-isolation.

The presented design method only considered the equivalent linearization of the nonlinear hysteretic dampers. However, theoretically, it can also be applied to the control system which contains other kind of nonlinear dampers such as nonlinear viscous fluid dampers, by using the equivalent linearization. The problems of how to extend this method to such control systems are meaningful and will be performed in future works.

異種アニオン置換・挿入による層状ペロブスカイト化合物の 結晶・電子構造チューニング

九州大学 赤松 寛文

1 はじめに

結晶構造は物性と深く関連しているため、構造歪みの制御は物性の創出や制御のために不可欠であ る。最近、Sr₃Sn₂O₇や CsNdNb₂O₇といった層状ペロブスカイト酸化物において強誘電性が確認された。 これらの物質の強誘電構造歪みは酸素配位八面体の回転によって誘起されることが明らかにされてい る。ペロブスカイト関連化合物においてよく見られる配位八面体の回転は、許容因子に基づいて、カ チオンの置換により制御されることが多い。一方で、アニオンの置換や挿入による制御はほとんど報 告されていない。最近、層状ペロブスカイト酸化物の層間サイトへのフッ化物イオンの挿入により、 八面体の回転パターンが変化することが第一原理計算により予測された[1]。本研究では構成アニオン の置換に焦点を当てる。イオンサイズ効果、すなわち許容因子チューニングにとどまらず、異原子価 アニオンドープあるいは格子間隙アニオンの導入を通じた原子・電子構造の修飾による誘電特性制御 の可能性ついても検討する。

2 研究目的

本研究では、Ruddlesden-Popper相 ARTiO₄ (A = -価のカチオン、R = 希土類イオン)に注目する。 これまでに著者らはこの一連の化合物群において、酸素配位八面体の回転による中心対称性の破れ、 水素結合に由来するペロブスカイト層の滑り、および二軸性の負の熱膨張など多彩な性質を見出して きた。NaLaTiO₄では配位八面体は回転していないが、La を Sm などの小さな希土類で置換すると、配 位八面体が回転した結晶構造が安定となることが報告されている[2]。そこで、異種アニオン導入によ る配位八面体回転制御の可能性を検討するため、フッ素含有ポリマーを用いた低温トポケミカル反応 により、NaLaTiO₄へフッ素を導入し、その試料の詳細な結晶構造解析を行った。

3 研究成果

NaLaTiO₄はNa₂CO₃, La₂O₃, TiO₂を出発原料として固相反応法により合成した。焼成中のNaの揮発 を考慮し、Na₂CO₃を量論より 30 mol%過剰に仕込んだ。NaLaTiO₄に対してF原子数が2.4 mol 当量に なるように Polytetrafluoroethylene (PTFE)を混合し、空気を流しながら400 ℃で12 h 焼成を行い、フ ッ素導入体を得た。SPring-8 の BL02B2 において粉末 XRD パターンを測定し、Rietveld 解析による構 造精密化を行った。

フッ素導入前後で試料は白色のままで、色の変化はなかった。 Fig. 1 にフッ素導入前後の試料の XRD パターンを示す。フッ素 導入体の回折ピークは、フッ素導入前の結晶構造と同じ空間群 (P4/nmm)で概ね指数付けできた。しかし、半整数の指数をもつ超 格子反射に由来するピークが観察され、単位胞のサイズが√2 × √2×1 倍に拡大していることが推定された(Fig. 1 内挿図)。全て の回折ピークは、NaSmTiO4などの配位八面体が回転している結 晶構造の空間群(P-421m)で指数付けできた。配位八面体回転を含 む P-42₁m モデルで Rietveld 解析を行ったところ、フッ素導入前 と比べて格子定数が面内方向に 2.1%、面外方向に 3.6% 増加し たことが分かった。格子定数の大きな伸びとフィッティング残差 の原因を解明するために差フーリエ合成を行ったところ、フッ素 導入前の結晶においては原子の存在しない位置であるLaO層の 間隙サイトに電子密度が確認された。面外方向の格子定数の大 きな伸びは、LaO 層にフッ化物イオンがインターカレーション されたためであることが明らかになった(Fig. 2)。層間フッ素を 導入したモデルで Rietveld 解析を行ったところ、良好なフィッ ティング結果が得られた。また、結合原子価を解析したところ、 LaO 層側のアピカル位置の酸素がフッ素に置換されていること が推定された(Fig. 2)。以上の結果から、層状ペロブスカイト NaLaTiO4 ヘフッ素を導入することにより、配位八面体回転を示 す NaLaTiO₃F₂が生成したことが確認できた。



Fig. 1. SXRD patterns of pristine and fluorinated samples. The inset shows a magnified view of superlattice reflection peaks.



Fig. 2. Crystal structure of fluorinated phase NaLaTiO₃ F_2 , visualized by the VESTA code.

4 ま と め

本研究では、Ruddlesden-Popper 相 NaLaTiO₄に対して、フッ素含有ポリマーPTFE を混合し焼成するこ とによりフッ素化を行った。フッ化物イオンはアピカル位置の酸化物イオンを置き換えるとともに、 岩塩層内にインターカレートすることが明らかになった。それにより、アニオン配位八面体の回転が 生じ、中心対称性のない構造に変化することが明らかになった。本研究結果は、カチオンの置換だけ でなくアニオンの修飾もアニオン配位八面体回転の制御に有効であることを強く支持している。今後、 このような設計指針に基づき、層状ペロブスカイト圧電体および強誘電体が創製させることが期待さ れる。

【参考文献】

- [1] Y. Zhang, J. Wang, P. Ghosez, Phys. Rev. Lett. 125, 157601 (2020).
- [2] H. Akamatsu et al., Phys. Rev. Lett. 112, 187602 (2014).

軸力と曲げを受ける鋼構造梁端接合部の耐震性能評価

芝浦工業大学 浅田 勇人

1 はじめに

鋼構造建築物の梁端接合部は,地震エネルギーを吸収することを期待できるように設計される.す なわち,梁端接合部には,極大地震でおいて梁が十分に塑性化するまで,接合部が破断しないように, 十分な耐力と塑性変形能力が備わっている必要がある.この梁端接合部は,モーメント抵抗を期待し ないピン接合でない限り,この梁端接合部の主たる応力は曲げモーメントであることに言うまでもな いが,現実的には,曲げモーメントやせん断力だけでなく,軸方向力も作用する.実際の構造物を取り あげてみれば,ブレース付骨組では,ブレース力の水平成分が梁の軸方向力として作用し,モーメント 抵抗骨組であっても,柱と梁が垂直に取り付かなければ,軸方向力が作用する.さらに剛床が成立しな い構造物は,梁の軸伸縮が生じるということになるので,必ず軸方向力が生じる.このように,梁端接 合部は架構形式に応じて少なからず軸方向力が作用することになる.実際のところ制振架構の設計資 料に基づく調査では,梁の軸方向力が降伏軸方向耐力 *N*,の 30% 程度に達するケースもあることが指 摘されており¹⁾,軸方向力が梁部材および梁端接合部の性能にどの程度の影響を与えるかを定量的に しておく必要性が示唆されている².

2 研究目的

以上の背景を踏まえて、本研究は、曲げと同時に軸方向力を作用させた載荷実験および数値解析を通じて、軸力が梁端接合部の耐力および塑性変形能力に与える影響を検討し、軸力の取り扱いを明らかに した設計法を構築することを目的とする.

3 研究成果

軸力の影響を把握するために行った載荷実験の概要を示す. 試験体の形状を図1に示す. 試験体は H 形断面梁(SN400B)と角形鋼管柱(BCR295)を通しダイアフラム形式で接合した T 字形部分架構である. 接合部詳細は複合円型スカラップ形式である. 試験体一覧を表1に示す. 試験体は計5体であり,実 験変数は柱の鋼管厚 t_c (=12mm, 19mm), 梁軸力の有無および軸力の大きさ n_b (=0, 7.5%, 15%)である. 文献3)による梁端接合部の全塑性耐力に関する N-M 相関曲線を図2に示す. 図中には鋼管壁の面外曲 げ耐力によって決定される崩壊荷重 $_jM_p^{ob*}$ と,スカラップによる断面欠損を考慮した梁の全塑性モーメ ント $_bM_{pe}^*$ の両方を示している. t_c =12mm の試験体の全塑性耐力 $_jM_p^*$ は,軸力の大小にかかわらず, $_jM_p^{ob*}$ で決定され, t_c =19mm の試験体では $_bM_{pe}^*$ で決定される. 破壊起点近傍となる梁フランジフィレッ ト部の試験温度 0°Cでのシャルピー吸収エネルギー $_vE_0$ は、221J であり,使用鋼材の規格下限値(\geq 27J) を大きく上回っていた.

載荷は、図1に示すように試験体の柱の上下端を固定して、梁右端に取り付けたジャッキによって 行った.軸力を導入した試験体では、まず水平ジャッキによって所定の引張軸力*N*_bを与えた後、鉛直 ジャッキによって、正負交番繰返し載荷を行った.載荷履歴は、梁の全塑性モーメント_b M_p に対応する 梁の弾性回転角の計算値 $_{b\theta_p}$ を基準とし、 $0.5_{b\theta_p}$ を1サイクル、 $2.0_{b\theta_p}$ を2サイクル行った後、荷重が最 大荷重の 90%以下に低下するまで $4.0_{b\theta_p}$ の一定振幅繰返し載荷を行った.



図1 試験体形状とセットアップ

破壊性状および荷重変形関係の例を図 3 に示す.なお、本研究では終局状態を、荷重が最大荷重の 90%以下となったときとする.全試験体で共通して、 $4_b\theta_p$ の載荷振幅で梁フランジスカラップ底に延性 き裂を生じ、12-0を除き、最終的にき裂が梁フランジ板厚方向に貫通し、実験が終了した.試験体 12-0 は、他の試験体同様にスカラップ底にき裂を生じたが、最終的に梁フランジ溶接止端部で破断した.



図3 破壊性状および荷重変形関係の例

軸力が耐力に与える影響を検討するために,骨格曲線を図4に示す.同一軸力比 (*n_b*=15%)にて比較すると,鋼管厚 *t_c*=19mmの試験体では耐力の低下は僅かであったが,*t_c*=12mmの試験体では,*M_y^e*(図中○ 印)が 10%, *M_e^e*(図中□印)が 7%程度の低下が見られ,鋼管厚が薄い方が軸力による耐力低下が大きくな

四可至正及即肥力

っている.最大耐力 $_bM_{max}$ についても、同様の傾向がみられるが、 M_y^e 、 M_p^e に比べると、軸力の有無による耐力の差は小さい.

スカラップ底にき裂が発生した時点と,終局時に着目して,軸力が塑性変形能力に与える影響を検討する.累積塑性変形倍率 η と軸力比 n_bの関係を図 5 に示す.

 $t_c=19$ mm では、軸力の増大に伴う塑性変形能力の低下は僅かであった. 一方、 $t_c=12$ mm では、軸力の増大に伴って塑性変形能力が大きく低下しており、終局時の累積塑性変形倍率 η_u は軸力比 $n_b=15$ %のとき、 $t_c=12$ mm の試験体は $n_b=0$ とした試験体の 40%以下となっている.

θ_b=4.0_bθ_p の 2 サイクル目負載荷ピーク時の梁端近傍のウェブおよびフランジの歪分布を図 6 に示 す.図 6(a)より, t_c=12mmの場合では,軸力の有無によらず,ウェブ中央付近の歪が小さくなっており, 梁フランジ近傍に大きな歪が生じている.一方で, t_c=19mmの場合,軸力が作用することで,ウェブ 中央に大きな歪が生じている.図 6(b)より, t_c=12mmの場合では,破壊起点のスカラップ直上のフラン ジ中央において歪が大きくなっており, t_c=19mmの場合でも同様に大きな歪が生じているが,フラン ジ幅方向に均等に分布している.すなわち,鋼管壁が薄くなると,先述のウェブ接合部による軸力伝達 効率の低下が生じ,その分だけ,フランジの応力負担が大きくなり,破壊起点の歪集中がされ,塑性変 形能力が低下したものと考えられる.



図6梁端近傍の歪分布(4.0, θ_p (-2))

4 ま と め

本研究では,一定引張軸力下で繰り返し曲げを受ける角形鋼管柱梁接合部の載荷実験を行い,以下の 結果を得た.

鋼管壁が薄く,梁端接合部の耐力が鋼管壁の面外曲げ耐力で耐力が決定する場合の方が,鋼管厚が厚 く梁の断面耐力で梁端接合部の耐力が決定する場合に比べて,軸力による耐力低下が大きくなる.ま た,鋼管壁が薄く梁ウェブ接合部の軸力伝達能力が低下すると,結果的にフランジの応力負担が大き くなり,塑性変形能力の低下が著しい.

2023 年度は,柱を角形鋼管とした日本の典型的な柱梁接合部について検討を行ったが,今後は,柱を H 形断面とした場合の検討および,軸力による塑性変形能力低下を防止する効果的な補強方法について 検討する予定である.

参考文献

- 1) 高橋 聡史ら:座屈拘束ブレースに関する実験研究および実物件調査,日本建築学会関東支部研究報告書, pp.233-236, 2007.3
- 2) 木村祥裕ら: 交番繰り返し軸力を受ける H 形鋼梁の繰り返し履歴挙動と保有性能, 日本建築学会構造系論文 集, 第 78 巻, 第 689 号, pp.1307-1316, 2013.7
- 3) 浅田 勇人,田中 剛,吉見 信之:角形鋼管柱に接合される梁端接合部が曲げと軸力を受ける場合の耐力評 価,日本建築学会構造系論文集,第83巻,第753号,pp1701-1711,2018.11
非結合軌道を有する新規発光半導体の探索と物性

物質•材料研究機構 飯村壮史

1 はじめに

ダイヤモンド型構造を有する半導体を用いた発光ダイオード(LED)は、緑色波長域において発光量子 効率が低下する"グリーンギャップ問題"や赤外域のバンドギャップを得るために毒性元素の利用が 必須等の問題を抱えている。そのため、新しい材料設計指針に基づき、ダイヤモンド型の半導体とは 異なる半導体群を見出す必要が有る。

代表者は固体内に周期的に並ぶ電子軌道間の化学結合に着目して新しい電子・光機能半導体の探索を 行ってきた。特に固体中の特定の波数空間において生ずる電子軌道間の非結合性を利用し、前周期遷 移金属 d 軌道からエネルギー準位の深い伝導体を作り、前周期遷移金属半導体への電子ドーピングや バンド端発光などの機能を開拓してきた。

2 研究目的

本年度は、「点において非結合のd軌道配列を持つ前周期遷移金属基の蛍石型構造に着目し、それら の合成と電子、光機能物性を調べた。

3 研究成果

探索を行った中で、RF スパッタリングを用いて室温で製膜することができる蛍石型の酸水素化イッ トリウム YH_{3-2x}O_xという化合物を見出し、アニオン組成を変えることでバンドギャップが 5.5eV の絶縁 体からから 2.3eV の半導体まで連続的に変化できることが分かった。特にナローギャップの水素リッ チ組成の試料は、室温で 10⁻⁵Scm⁻¹ のヒドリドイオン伝導度を示し、初めての薄膜のヒドリドイオン伝 導体であることが分かった。第一原理計算から八面体隙間を占める過剰のヒドリドイオンが欠損しや すいことが分かり、金属電極で 100nm の薄膜を挟み 1 V 以上の電圧を印加することで n 型半導体化する ことも分かった。そこで本薄膜を水素を透過しないモリブデン電極と水素を吸蔵するチタン電極で挟 み、抵抗変化メモリとしての動作を評価した。作成したセルは 1 桁以上の電気伝導度変化を 1000 回以 上維持することが分かった。本セルは、室温で高いイオン伝導度を示すヒドリドイオンの高速な伝導を利 用し、メモリスタ等への応用も考えられる。

4 ま と め

本研究では蛍石型構造を有する前周期遷移金属化合物に着目して半導体材料探索を行い、結果、酸水 素化イットリウム YH_{3-2x}0_xという薄膜材料を見出した。本材料は室温で 10⁻⁵Scm⁻¹のヒドリドイオン伝導 度を示し、初めての薄膜のヒドリドイオン伝導体であることが分かった。最後に本材料を抵抗変化メ モリに応用し、1 桁以上の電気伝導度変化を 1000 回以上維持することを確認した。今後はヒドリドイ オンの高速な伝導を利用したメモリスタ等への応用が考えられる。

免震装置における熱・力学連成挙動への対策

北海道大学大学院工学研究院 石井建

1 はじめに

近年、耐震設計で想定する規模を大きく超える地震動が観測・予測されており、従来よりも高い水準 での地震時安全性が要求されるようになりつつある。免震構造は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が、そこに用いられる主要な免震装置は地震時のエネルギー吸収に応 じて装置温度が上昇し減衰性能が低下するという熱・力学連成挙動を生じることが指摘されている。特 に、履歴減衰による応答低減を期待するプラグ挿入型積層ゴム・高減衰ゴム系積層ゴム・弾性すべり支 承などの免震装置について、加力実験による熱・力学連成挙動の把握および数値解析のためのモデル化 が行われている。

2 研究目的

上記の背景に対して、本研究は、免震装置の熱・力学連成挙動の発生機構を詳しく分析し、地震時の 性能低下を防止するための対策手法を検討することを目的とする。具体的に、下記の項目について取り 組み、大地震に対しても性能を確保できる免震装置の設計に向けた指針を得たい。

(1)理論モデルや既往の実験結果を参照し、免震装置に発生する熱・力学連成挙動のメカニズムを詳細 に分析する。支配方程式やパラメータを整理し、オープンソースの有限要素解析フレームワークである OpenSees[1]にて熱・力学連成挙動の数値解析システムを実装する。

(2)開発したシステムを用いてシミュレーション解析を実施し、地震時の性能低下をもたらすボトルネ ックとなる箇所を特定する。この結果に基づき、効果的な対策方法を提案する。

(3)対策方法に応じた効果の度合いを定量化する。さらに、免震建物全体の数値計算モデルを作成し、 免震建物の地震時安全性を検証する。

3 研究成果

本年度は、大地震時には顕著な熱・力学連成挙動を生じることが予想されている鉛プラグ挿入型積層 ゴム(以下 LRB とする)を対象に、特に角型マルチプラグ LRB のクリープ挙動[2]に対するモデル化を 行った。LRB は鉛プラグの塑性変形に伴うエネルギー吸収によって地震時の応答を低減させる一方で、 鉛プラグ自体の発熱により降伏応力度すなわちエネルギー吸収性能が低下する。マルチプラグ LRB は、 細径の鉛プラグを複数本配置する仕様により、エネルギー吸収性能を比較的高く保つことが可能となる。 これは、熱伝導解析の理論モデルの分析によると、発熱部が分散することで各箇所のラプラシアンの絶 対値が大きくなりやすく、シングルプラグ LRB よりも熱エネルギーの移動が促進された状態になること によるものである。

LRB の荷重-変形関係は概してバイリニア型となるが、経験最大変位に応じてバイリニア特性値に変 化が見られることから、復元力モデルとして修正バイリニアモデルがよく用いられる。この修正バイリ ニアモデルについて、熱・力学連成挙動解析での使用を見込んで、発熱の影響を受けない弾性成分と影響を受ける履歴成分との和で表す方法を新たに構築した。復元力を分離して評価した例を表1に示す。 これらの諸元は、切片荷重が0の修正バイリニアモデルと二次剛性が0の修正バイリニアモデルの和と して、LRB全体の荷重-変形関係が表現されるよう工夫したものである。

諸元	ゴム	ゴム	ゴムせん	プラグ	プラグ降	プラグ見	降伏前
	面積	厚さ	断弹性率	面積	伏応力度	かけ剛性	剛性比
LRB 全体	Ar	Hr	Gr	Ар	tp	α	β
弾性成分	Ar	Hr	Gr	0	0	0	0
履歴成分	0	Hr	0	Ар	Тр	α	※下記

表1 修正バイリニアモデル復元力の分離評価

 $[\]Re \beta + (\beta - 1) (Gr * Ar) / (\alpha * Ap)$



図2 粘弾性モデル



LRB の特徴的な粘弾性的な挙動として、風荷重のような片側繰り返し載荷に対して変形が漸増するク リープ挙動を示すことが知られている。表1のように得られた弾性成分と履歴成分を別々のばねに適用 し、さらに図1のようにダッシュポット要素と組み合わせることで、クリープ挙動を模擬するモデルを 構成できる。図2にシミュレーション解析例を示す。開発した粘弾性モデルは、LRB に従来用いられて いる設計モデルと異なり、地震荷重および風荷重の両方を作用させることができるという利点を有する。

4 まとめ

LRB を対象として、履歴特性を表現する復元力モデルを、発熱の影響を受けない弾性成分と影響を受ける履歴成分とに分離する手法を得た。このように分離した復元カモデルは、熱・力学連成挙動解析の ほか風荷重に対するクリープ挙動を模擬するモデルに適用可能である。さらに、粘弾性モデルを構成す ることで、耐震設計および耐風設計の両方に使用可能なモデルが得られた。

参考文献

[1] Open System for Earthquake Engineering Simulation - Home page, https://opensees.ber keley.edu/ (accessed March 30, 2023).

[2] 和氣ほか、角型鉛プラグ入り積層ゴムの風荷重加振実験(その1~2)、日本建築学会大会学術講演 梗概集(北海道)、構造 II, pp. 607-610, 2022.9.

電磁場が媒介する遠隔系間量子もつれ生成ダイナミクス理論

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量子論による理解が必要である。

われわれは、光によって強結合電子・格子系に生成される量子状態の詳細な理解を目指し、量子相関・ 量子もつれの動的過程について量子情報論的手法を用いた理解を進めている。今年度は電子間相互作用 と電子・格子相互作用の協奏による多様な基底状態の発現に着目し、特異値分解を用いた量子もつれダ イナミクスの解析を行なった。

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。

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^{3} \Omega_{i} c_{i}^{\dagger} c_{i} + \sum_{j=1}^{2} \left[\omega a_{j}^{\dagger} a_{j} + \left\{ \mu \left(a_{j}^{\dagger} + a_{j} \right) + \varepsilon \right\} \frac{\sigma_{z}^{j} + 1}{2} + \left\{ \sum_{i=1}^{3} \nu_{i} \left(c_{i}^{\dagger} + c_{i} \right) + \lambda \right\} \sigma_{x}^{j} \right] + J \vec{\sigma}_{1} \cdot \vec{\sigma}_{2}$$

ただし $a_j^{\dagger}, c_i^{\dagger}$ は格子振動・電磁場の生成演算子を示しており、 σ_j^k は二準位系で与えられる電子状態(物 質系1と2)の操作を表わすパウリ行列である。今回は電磁場として3モードの光を考えると同時に、 電子状態間の反強磁性的交換相互作用Jを導入し、電子間相互作用Jと電子・格子相互作用 ν の競合・協奏 によって起きる現象について議論を進めた。なお、 $\hbar = 1$ としている。入力光の量子性の詳細は量子もつ れの発現に大きくかかわることであるが、その詳細な議論は本研究の目的とはややずれているため、光 の量子状態はいずれもコヒーレント状態(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古典光を当てた場合を想定した計 算となっている。

本研究では、ダイナミクスの議論をする前に相互作用パラメータの値による基底状態波動関数の変化 について調べ、特に電子と格子振動が強く量子もつれを起こした基底状態のダイナミクスを調べた。

3 研究成果

初期状態を物質系の基底状態と上記コヒーレント状態にある光子の直積とする点はこれまでと同様 であるが、交換相互作用の導入によって基底状態の性質が変わることが分かった。具体的には、J, vの



図1 電子間交換相互作用と電子・格子相互作用による基底状態の特徴を示す相図。電子・格子振動間の量子相互情報量*I*Mによって、2つの領域に分けられる。

値に電子・格子振動間の量子相互情報量 に変化が見られ、図1に示すように基底 状態の特による2つの領域にパラメータ 空間が分けられる。

J, νが小さい領域(図1の左下)においては、電子・格子間の量子もつれがない。

ー方、図1右上の領域では、電子・格子 間に強い量子もつれが見られる。このと き、動的ヤーンテラー状態に相当するこ とが分かった。

本報告では前者の状態について光照射 ダイナミクスを調べた結果について述べ る。

まず、時間依存シュレーディンガー方 程式

$$i\frac{d}{dt}|\Phi(t)\rangle = \mathcal{H}|\Phi(t)\rangle$$

を数値的に解き、各時刻における電子・格子・光子波動関数|Φ(t))を求めた。次に|Φ(t))を電子・格子部 分と光子部分に Schmidt 分解し、

$$|\Phi(t)
angle = \sum_{n} \sqrt{\lambda_n(t)} |\eta_n(t)
angle | heta_n(t)
angle$$

の形を得る。ただし、 $|\eta_n(t)\rangle$ が電子・格子波動関数、 $|\theta_n(t)\rangle$ が光子波動関数である。さらに $|\theta_n(t)\rangle$ を電子部分と格子部分に Schmidt 分解すると、

$$|\eta_n(t)\rangle = \sum_m \sqrt{\alpha_n^m(t)} |\psi_n^m(t)\rangle |\kappa_n^m(t)\rangle,$$

が得られる。ここで、 $|\psi_n^m(t)\rangle$, $|\kappa_n^m(t)\rangle$ はそれぞれ電子系・格子系の波動関数である。こうして全系の波動関数 $|\phi(t)\rangle$ を電子・格子・光子それぞれの部分に分け、対応する特異値の時間依存性と波動関数の性質からダイナミクスを支配する要素について議論した。

図 2 に、ポンプ光周波数J = v = 1.5の場合について、ポンプ光周波数 $\Omega_{pump} = 13.5, 16$ としたときの 特異値 $\alpha_0^m(t)$ の時間依存性を示す。ただし、 $\alpha_0^0(t) > \alpha_0^1(t) > \alpha_0^2(t)$ …とする。それぞれの特異ベクトル $|\psi_n^m(t)\rangle$ は図に示すとおりであるが、これらは合成スピンの固有状態となっているため、電子状態の解 析にとって見通しの良い方法となっていることがわかる。すなわち、特異値の変化は光励起による電 子励起率の変化にほぼ対応しており、対応する格子振動側特異ベクトルの時間変化が両サイト間の量 子もつれに大きく関わっていることがわかった。

このことは、図3に示す両サイトの電子間および格子振動間量子相互情報量にも現れており、特異 値分解を駆使することによる量子もつれ生成ダイナミクスの理解が可能であることがわかった。



量子相互情報量の時間変化。

4 まとめ

電子・格子・光子結合系のモデルによる数値計算を用いて、量子もつれ生成ダイナミクスの議論を行 なった。2段階特異値分解の方法により光子・電子・格子振動それぞれの特異ベクトルを順に抽出する ことにより、量子もつれ生成に関わる量子状態の詳細が議論できることがわかった。こうした知見は量 子もつれ生成や固体の量子状態制御に関する重要な情報を与えると考えられる。

Gd をドープした Ferrite 磁気ナノ微粒子の磁気特性

横浜国立大学

一柳優子

1 はじめに

昨今、ナノメートルオーダーを持つ磁気ナノ微粒子が、医療分野での幅広い応用に向けた研究が盛ん に行われている。例えば、磁気的性質をもつ微粒子をトレーサーや MRI 造影剤として利用することで 患部の場所の特定や、外部から磁気微粒子に磁場を印加した時の発熱を利用した磁気温熱療法 (Magnetic Hyperthermia)、磁気粒子イメージング (Magnetic Particle Imaging, MPI) などが挙げられる。 本報告では Gd をドープした MnFe₂O₄ ナノ微粒子を作製し、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、Gd をドープした MnFe₂O₄ ナノ微粒子の磁気特性の評価を行った。研究分担者 2~3 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へリウム購入代金の一部を補 った。

2 研究目的

当研究室ではこれまでに、様々な 3d 遷移金属を用いて磁気ナノ微粒子を作製し、その磁気特性について評価してきた。そのなかで MnFe₂O₄ナノ微粒子は保磁力が小さく超常磁性的振る舞いをすることがわかっている。本報告では、磁気温熱療法や MPI に適した磁気特性の向上を目指し4f 希土類金属である Gd を用いた MnGd_xFe_{2-x}O₄磁気ナノ微粒子を作製した。希土類元素である Gd は f 軌道に 7 つの不対電子を有し、軌道角運動量がない。そのため、磁気異方性が小さく、保磁力の減少、初透磁率の増大が望める。作製した磁気ナノ微粒子について磁気特性の測定を行い、MPI 応用の可能性を探るため高調波応答の測定を行った。

3 研究成果

まず、作製した MnGd_xFe_{2-x}O₄ (x = 0, 0.05, 0.06, 0.065, 0.07, 0.1)ナノ微粒子について粉末 X 線解析、蛍 光 X 線分析を行った結果、全てのサンプルが単相のスピネル型結晶構造であり、また概ね秤量通りの 組成比であることを確認した。その後、各組成の粒子について高調波応答強度の比較を行った結果、x = 0.065のサンプルが最大の応答を示した。高調波応答が最大であったこのサンプルについて、10~21 nm の範囲で粒径を制御して 4 つのサンプルを作製した。これらのサンプルについて SQUID 磁束計に よる磁化測定を行い、それぞれの磁気特性を比較したところ、粒径 14.0 nm のサンプルの初透磁率 μ_i が最大であり、かつ保磁力 H_c が最小であった。さらに、4 つのサンプルについて高調波応答強度の比較を行った結果、粒径 14.0 nm のサンプルが最大の応答を示した。このサンプルは磁気異方性が小さく、 外部磁場の変化に追従しやすいため、最大の応答を示したと考えられる。磁化測定の結果のグラフと、 各パラメーターをまとめた表を Fig.1, 2, Table 1 に示す。





Fig.1 $T = 300$	K	における $MnGd_xFe_{2-x}O_4$ (x = 0.065)
-	ナ	ノ微粒子の粒径別磁化曲線

Fig2. MnGd_xFe_{2-x}O₄ (x = 0.065)ナノ微粒子の 粒径別磁化曲線の拡大図

	粘汉 d/mm	10 kOe における最大磁化	初透磁率	保磁力 Hc / Oe					
\mathbb{Z}		$M_{\rm s}$ / emu g ⁻¹	μ_i / 10 ⁻² emu g ⁻¹ Oe ⁻¹						
	10.6	33.2	5.13	0.88					
	14.0	34.3	7.36	0.52					
	17.0	38.2	7.16	5.3					
	21.2	26.1	3.03	68.1					

Table 1 MnGd_{0.065}Fe_{1.935}O₄ナノ微粒子の粒径別最大磁化,M_s、初透磁率,µ_i、保磁力,Hc

4 まとめ

今回の研究では、Gd をドープした MnFe₂O₄ ナノ微粒子について粒径別、Gd ドープ量別に粒子を作製 し、高調波応答の測定と磁化測定を行った。測定の結果から、MnGd_xFe_{2-x}O₄ ナノ微粒子について、x = 0.065、粒径 14.0 nm のサンプルが初透磁率、保磁力ともに優位性があり、高調波測定の結果において も最大の応答を示した。MPI 応用に最適なパラメーターを決定することができた。

革新的レーザー技術を活用した半導体薄膜の高精度熱伝導計測 の実証

自然科学研究機構 核融合科学研究所 上原日和

1 はじめに

本研究では当初、ナノ・マイクロメートル半導体薄膜の熱物性評価法である「周期加熱サーモリフ レクタンス法」(FDTR 法)に着目し、代表者らの独自開発した全く新しい可視光固体レーザー光源技 術を FDTR 計測に導入することで、低コスト・コンパクトかつ高精度で実用性に優れた熱物性評価手法 を確立することを目指していた。その後の研究期間を通して、本研究の目的を、半導体材料開発を促 進する様々な計測を共同利用によって相補的に提供することに拡充することとした。

2 研究目的

代表者は、赤外波長領域における光源開発や光計測の研究で世界をリードしており、独自開発した 中赤外固体レーザーなどの用途探索を進めている。貴所の片瀬貴義准教授は、世界に先駆けた機能性 半導体材料を多く開発した実績を有しており、最近、赤外波長の光検出器や発光デバイスに応用可能 な新規半導体材料の開発に着手した。本研究では、代表者の有する赤外光源技術や赤外分光技術と、 片瀬氏の材料開発研究とを融合することで、従来にない赤外光応答性能を有する新規半導体材料の開 発を目指す。

3 研究成果

代表者と貴所の片瀬氏は、図1 に示す計測 手法を考案し、今年度中の構築を目指して研 究をおこなった。従来、2台の高価な光源を必 要としていたが、本システムの実現によって、 高精度な計測が1 台の可視光固体レーザーで 可能になり、画期的である。現在、テルビウ ム添加 YLF 結晶を用いた波長 544 nm の狭線幅 な可視光レーザーの開発を進めており、スペ クトル線幅 0.1 nm 程度で数 100 ns 程度のパ ルス幅のQ スイッチパルスレーザー光源を再



サーモリフレクタンス計測法

現性高く構築することができるに至った。今後、研究を継続し、令和5年度中の熱伝導計測実証を目指 す。

また、本研究の目的・方向性を、FDTR 法の開発に限定せず、新規半導体材料の開発を加速する様々な 分光計測設備を貴所と共同で開発し、それを実際に用いた材料開発への展開を進めることとした。その 一例として、図2の左に示した紫外励起の低温発光スペクトル測定システムを核融合研にて構築し、カ ルコゲン化物の新規機能性半導体材料の物性評価をおこなった(図2右)。現在は、新たに低温下での 拡散反射スペクトルが計測可能なシステムを構築し、計測を進めているところである。



図2(左)貴所で構築した紫外パルスレーザー励起低温発光スペクトル計測システム (右)上記システムで測定した新規半導体材料の発光スペクトルの温度依存性

4 ま と め

令和5年度は、近赤外波長の半導体レーザーを励起光源とした中赤外発光スペクトルの測定システムを貴所と共同で構築し、半導体材料のフォトルミネッセンス特性を評価する。また、低温下での発 光スペクトル、ならびに拡散反射スペクトルの測定光学系を構築し、片瀬氏の半導体材料開発に活用 する。

さらに、上原氏が独自開発した、波長3 μmおよび4 μmの高出力固体レーザーを光源とした光応答 性能の評価システムの構築を検討する。これらの光計測システムを弊所と貴学において構築し、革新 的な赤外デバイス用半導体材料を創出する。

PbTiO3をベースとした新規負熱膨張材料の研究

近畿大学理工学部 岡 研吾

1 はじめに

温めると縮む負熱膨張材料は、通常の正の熱膨張を抑制することで、熱膨張による熱応力などの問題 を解決する手段として大きな注目を集めている。近年、サイト間電荷移動や強誘電転移などに伴う巨大 な体積収縮を応用した材料が、その負熱膨張の度合いの大きさから大きな注目を集めている。このよう な第2世代とも呼べる新しい負熱膨張材料の大きな特徴の一つが、組成制御により負熱膨張の温度範囲 や大きさをコントロールできることである。そのような材料の一つに、強誘電材料をベースとした負熱 膨張がある。体積変化の大きな強誘電一常誘電転移を応用することにより、非常に大きな負熱膨張を実 現することが可能であることが報告されている。本研究では、代表的な強誘電材料である PbTiO₃に着目 し、カチオンサイトとアニオンサイトの置換を同時に行い、新しい負熱材料を得ることを目的とし実験 を行った。

2 研究目的

本研究では、新しい負熱膨張材料として、PbTiO₃の Ti サイトと 0 サイトへ同時に元素置換した材料 の検討を行った。Ti⁴⁺を Fe³⁺もしくは Mn³⁺で置換し、電荷を補償する形で 0²⁻を F⁻で置換することにより、 カチオンとアニオンの比を保った PbTi_{1-x}Fe_xO_{3-x}F_x, PbTi_{1-x}Mn_xO_{3-x}F_xの合成を行った。純粋な PbTiO₃は 760 K 付近で、強誘電相から常誘電相への構造相転移をし、それに伴って体積収縮が観測される。本研究で は、PbTiO₃をベースとして元素置換を行い、構造相転移する温度を室温に近い領域まで下げることを目 的として研究を行った。

3 研究成果

固相反応法を用いて、PbTi_{1-x}Fe_xO_{3-x}F_x, PbTi_{1-x}Mn_xO_{3-x}F_xの合成を行った。その結果、PbTi_{1-x}Fe_xO_{3-x}F_xで は x = 0.5までの組成で正方晶ペロブスカイト相が得られた。また、粉末 X 線回折パターンの温度変 化から、高温での構造相転移挙動を調べたところ、x = 0.3の試料では、400 K 以上の温度で構造相転 移が起こり始め、440 K で相転移が完了することを見いだした。そして、構造相転移に伴い、約 0.3% の体積収縮が起こっていることがわかった。400-440 K の間における線熱膨張係数は $\alpha_{\rm L} = -7.4$ ppm/K であり、値としてはこれまでに報告されている負熱膨張材料よりも小さなものであった。

PbTi_{1-x}Mn_xO_{3-x}F_xについては、Ti 量の多い領域ではパイロクロア構造をとり、Mnの量が増えるにつれて、 ペロブスカイト相へと変化することがわかった。また、パイロクロア相とペロブスカイト相の相境界 は、x = 0.8付近であった。PbTi_{0.2}Mn_{0.8}O_{2.2}F_{0.8}の粉末 XRD パターンの温度変化を図1に示す。PbTiO₃ と 同様に、温度が上がるにつれ二次的に強誘電正方晶相から、常誘電立法晶相へと、二次的に転移して いることがわかる。正方晶相単相へは 600 K でほぼ転移が完了しており、Mn と F で置換したことによ り、転移温度が 150 K 近く下がったことがわかった。また、図2に示す格子体積の温度変化から、も っとも大きく体積が変化した 550 から 600 K の温度領域における熱膨張係数を見積もったところ、線 熱膨張係数は α_L = -26.6 ppm/K であった。Fe で置換した系よりも、負熱膨張の度合いは大きいことが わかった。しかしながら、加熱後の試料の粉末 XRD パターンを確認すると、加熱前と比較して、格子 定数が大きくなっており、フッ化物イオンが脱離する分解も起こっていたことが示唆された。



図1PbTi_{0.2}Mn_{0.8}O_{2.2}F_{0.8}の粉末 XRD パターンの温 度変化。加熱するにつれて、二次的に構造相転 移が起こっており、600 K以上の温度で、正方 晶相から立方晶相への構造相転移が完了して いる。



図 2 PbTi_{0.2}Mn_{0.8}O_{2.2}F_{0.8}の格子体積の温度 変化。二次的な相転移により、550 K まで はほぼ熱膨張が抑制されており、立方晶単 相へと変化する 550 から 600 K の間で大き な体積収縮が見られる。

4 ま と め

強誘電体である正方晶ペロブスカイト PbTi_{1-x}Fe_xO_{3-x}F_x, PbTi_{1-x}Mn_xO_{3-x}F_xの合成を行った。両置換系と もに、正方晶ペロブスカイト相の化合物を得ることができた。また、強誘電相への転移温度も、PbTiO₃ の760 K から、Fe と F の置換系では 300 K、Mn と F の置換系では 150 K 近く下げることができた。また、 構造相転移に伴う負熱膨張挙動も確認できた。しかしながら、試料合成中およびその後の加熱処理によ るフッ化物イオンの脱離による組成ずれと思わしき挙動が観測されたため、負熱膨張挙動の再現性を得 るために、合成条件をより詳細に検討する必要性が示された。

立方晶系に特有の新奇電子相・相転移を実現する新物質の開拓

東京大学物性研究所 岡本 佳比古

1 はじめに

立方晶は7つの晶系のうち最も高い対称性をもつ。立体的に組み合わさった三回回転軸など、他の 晶系にない複雑な対称性を有する。立方晶系に属する物質は数多く知られているが、単純立方構造や 体心立方構造などの単純な結晶構造をもつ物質では、際立った電子物性は容易には現れない。それに 対して、単位胞に多くの原子を含む複雑な結晶構造をもつ立方晶物質では、立方晶に特有の複雑な対 称要素に起因して様々な電子状態の縮退が生じるため、他の物質系にない多彩でユニークな電子物性 が現れうる。例えば、報告者が見出した、パイロクロア酸化物 CsW2O6における正三角形の三量体の形 成や、ブリージングパイロクロア LilnCr4O8におけるスピンの四量体一重項状態は典型例といえる。そ こで、既存の多くの無機結晶固体物質を見渡し、「複雑な結晶構造をもつ立方晶系物質」に焦点を当 てた物質開拓を行うことで、新奇物性の発現を目指す。

2 研究目的

本課題では、複雑な結晶構造をもつ立方晶系物質に焦点を当てた物質開拓を行うことで、新奇物性の発現を目指す。そのうち、本年度は ReSTe に焦点を当てた。結晶構造を図1に示したが、ReSTe は

スピネルAB₂X₄において四面体位置を占有するA原子が完全に 欠損したスピネル構造をもつ。X サイトはSとTe原子によっ て秩序して占有され、陰イオン秩序型のスピネル構造ともいえ る。Re原子はS₃Te₃八面体に配位され、お互いに辺共有して三 次元的に繋がる。ReS₂とReTe₂がともにこの結晶構造をとらな いにもかかわらず、SとTeの固溶体といえるReSTeにおいて のみこの結晶構造が現れる点は興味深い。この結晶構造におい て、Re原子を取り出すと、大小の正四面体が交互に繋がったブ リージングパイロクロア構造を形成する。本結晶構造の対称性 は立方晶のF-43m であり、空間反転対称性をもたない。この ような結晶構造をもつ物質はほとんど報告されておらず、電子 物性に興味がもたれるが、先行研究において電子物性の報告は ない。そこで、本物質の多結晶試料を合成し、物性解明を行う ことを本課題の目的とした。



図 1. ReSTe の結晶構造. 青、黄、 緑色の球はそれぞれ Re、S、Te 原 子の位置を示す.

3 研究成果

ReSTe の多結晶試料を、固相反応法により合成した。1:1:1のモル比でレニウム、硫黄、テルルの 各粉末を秤量し、これを粉砕、混合し、石英ガラス管に真空封入した。この石英ガラス管を1000℃に おいて 24 h 保持し炉冷した。得られた試料を再度混合、圧粉し、石英ガラス管に真空封入したものを 再び 1000 ℃ において 24 h 反応させることで ReSTe 焼結体試料を得た。得られた焼結体試料の粉末 X 線回折測定を行ったところ、ほとんど単相の ReSTe 多結晶試料が得られたことが明らかになった。得 られた試料を用いて、電気抵抗率、Seebeck 係数および熱伝導率測定を行った。



図 2. ReSTe 焼結体試料の電気抵抗率(左)と Seebeck 係数(右)の温度依存性.

図2にReSTeの電気抵抗率とSeebeck係数の温度依存性を示す。温度減少に伴い増大する半導体的な温度依存性を示した。図2の左図に示した通り、室温における電気抵抗率は $\rho = 20 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ であった。 図2の右図に示した通り、Seebeck係数は全温度領域で正の値を示し、温度減少とともに減少したが、 室温付近では $S = 250 \mu V \text{ K}^{-1}$ に達するかなり大きな値を示した。本物質系が、熱電変換材料として有望であることを示唆する。熱伝導率は室温付近では $\kappa \sim 25 \text{ m}W \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$ 程度であり、結晶性物質としては比較的小さな値を示した。ReやTeといった重元素から構成されることに起因している可能性があるが、焼結性がよくないことを反映している可能性もある。結果として、熱電変換の無次元性能指数ZT は室温付近で0.03程度となった。この値はBi₂Te₃などの実用材料の水準と比べると二桁小さいが、ある物質系を測定して得られた最初のデータとしては十分に大きな値である。今後、元素置換等により各輸送特性を制御することで、高い熱電変換性能を実現しうる舞台であることが示唆される。

4 ま と め

新奇電子物性の発現が期待される、複雑な結晶構造を有する立方晶物質の新しい舞台として、A サイト欠損・陰イオン秩序型のスピネル構造を有する ReSTe に着目した。本物質系の、物性測定可能な純良多結晶試料を初めて合成し、熱輸送特性を測定した。その結果、本物質の焼結体が、室温において $\rho = 20 \text{ m}\Omega \text{ cm}$ と比較的小さい電気抵抗率にもかかわらず、 $S = 250 \mu \text{V} \text{ K}^{-1}$ に達する大きな Seebeck 係数を示すことを見出した。本物質系が、熱電変換材料として有望であることを示唆する。

シリカ系材料の構造・欠陥と物性

東京都立大学 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-0 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、SiO₂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、水とケイ素源(ケイ素アルコキシド)、少 量の酸触媒のみから溶媒を使わずに有機-無機ハイブリッドが合成できる無共溶媒法による低屈折率深 紫外透明樹脂の開発と、含塩素酸素過剰シリカガラスにおける塩素種に関する研究を行った。

3 研究成果

ゾルーゲル法によるシリカガラス合成では乾燥時のゲルの亀裂発生が合成時間の短縮を阻んでいた。 当研究室では、ケイ素源(ケイ素アルコキシド)と水、微量の酸塩基触媒のみから乾燥の容易な多孔質 ゲルが得られる無共溶媒ゾルーゲル法を開発し、既存の手法に比べゲルの乾燥時間を大幅に短縮できる ことを示していたが、この際の合成条件では最短2日間であった乾燥時間を乾燥条件の制御によって 半分強の30時間まで短縮した。また、本手法によるシリカガラスの収率は[~]99%とほぼ定量的であるこ とを示した。

4 ま と め

環境負荷の低いシリカガラス前駆体用シリカゲルの合成方法である無共溶媒ゾル-ゲル法の乾燥条 件の制御と最適化によって乾燥時間がより短縮できることを示した。また、この手法はシリカガラス の収率がほぼ定量的([~]99%)であり、無駄のない手法であることが示された。 種々の先進材料の高密度エネルギー計測分野への応用

糟谷紘一^{A,B}, コチャエフ・オレグ^B, 井澤靖和^B, 徳永和俊^c, 川路 均^D, 平等拓範^{E,F}
 ^A応用ながれ研究所, ^Bレーザー技術総合研究所, ^C九州大学応用力学研究所,
 ^B東京工業大学フロンティア材料研究所, ^E分子科学研究所, ^F理化学研究所

<u>1.</u> 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、その概要を述べる。

<u>2.</u> 研究目的 九州大学応用力学研究所の材料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とが、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・提案をした。

3. 研究成果

3-1 変位計測システムの整備 マルチカラー同軸変位計1式のうち、昨年度までの共同研究費 で調達未了であったコントローラを購入した。但し、九大予算で不足分を、応用ながれ研究所か ら九大へ寄付金として納入後にやっと発注できた。これらの手続きのために、当初予定の年度初 めの納品が11月初旬まで遅延した。同時に、USB接続で変位計信号をパソコンに取り込むため の増設ユニットやシステム電源等経費も応用ながれ研究所などが負担した。変位データを迅速に 可視化するための被測定材料位置駆動のための電動 X-Y ステージやパソコン2台は、現有の物を 一部改造して利用できるようにした。これらの整備により、昨年度のメーカー借用デモ機なしで、 とりあえず変位測定が、曲がりなりにもできるようになった。これらシステム全体写真と稼働状 況写真を、前年度共同研究報告書の図1と図2に示した。

<u>3-2</u>整備後システムを用いたレーザー超音波厚さ測定法の有効性の再確認 年度替わり期間中 にメーカーデモ機(マルチカラー同軸変位計)で予備テストしていた厚さ測定サンプルの表面損 耗状態を、上記の変位計測システムを用いて再確認測定した。その結果、レーザー超音波厚さ測 定のために、サンプル表面を叩いても、サンプル表面の損耗は十分浅く(小さく)、測定法に固 有のダメージがサンプルに与える悪影響はほとんど無視できるほど小さいことが判った。

3-3 透明薄板の厚さ測定 当研究に使用可能な耐熱材料薄板市販品の調査を行った。元々は音響レコードプレイヤーの針支持ヘッド部に挟み使用する音質向上用カートリッジスパーサー(単結晶サファイア透明基板)を見つけて、メーカーに、これらの製品デモを依頼した。寸法は縦16 mm、横16 mm、厚さ0.4 mm、質量0.4g、耐荷重5 kgであった(図1)。基板表面上には ORSONIC の英文字がレーザー刻印してあり、メーカー工場のレーザー顕微鏡でその平均深さを測定した結果は約3 μ m、深い場所では10 μ m程度であった。顕微鏡測定の結果写真等を図2に示す。レーザー刻印の部分は粗く、数 μ mの凸凹があった。一方、薄板自体の厚さを今年度取り揃えた変位計システムで測定すると495 μ mであった。これは、カートリッジを音響部品に固定するためのU字形切り込みエッジ部分を横断する表面深さ測定により得られた結果である(図3)。

<u>3-4 アップコンバージョン用新材料開発研究の最近の進展調査</u>以前から本研究に関連する長 波長から短波長への光のアップコンバージョンについて、本年度も最寄り研究機関が公表してい る文献調査を行った。下記は、かなり高温でも使えそうな新材料であるが、最終的に使い物にな るかどうかは、今後の研究の進展による。

1)R. Enomoto and Y. Murakami, Solvent-free temperature gradient melt formation of efficient visible-to-UV photon upconversion organic films with subsolar threshold and over 100h

photostability in air, Journal of Materials Chemistry C(IF-8.067), DOI 10.1039/D2TC04578H. 2) 榎本,村上,太陽光の可視光を紫外光に変換する固体膜,東工大ニュース,公開日 2023.01.27.

<u>4. 研究成果報告</u>最近の当共同研究結果を、本年度には、下記の論文などで公表した。 1) K. Kasuya, T. Taira, O. Kotyaev, Y. Izawa, K. Tokunaga, H. Kawaji, T. Taira, New Proposals of Fusion Chamber Wall Safeguards with Various Laser Techniques Including Laser Induced Ultra-sonic Waves and Laser Thickness Profilers, On Site Meeting, Prague Conference Center, Czech Republic, Thursday June 16, 10:15-10:30, 2022.

2) ibid., Diagnostics of Fusion Chamber Material Erosions, Alexander von Humboldt Virtual Colloquium, Science Gallery, Poster, Main Site-Germany, Nov. 16-17, 2022.

3) 糟谷紘一, コチャエフ・オレグ, 井澤靖和, 徳永和俊, 川路 均、 種々の熱入射法による 材料表面の高エネルギー密度入射損耗解析法の開発、 九州大学応用力学研究所共同利用研究成 果報告、 25, 1, 144-145、2022.

4) 糟谷紘一グループ、 種々の先進材料の高密度エネルギー計測分野への応用、 東京工業大学・技術創成研究院・フロンティア材料研究所共同利用研究報告書、 26, 1, 111-113, 2022.



図1 厚さ標準サファイア薄板



図3 新設変位計による標準基板の 厚さ測定結果(上と右)



図2 基板表面上の刻印測定結果(左上部)



5. 謝辞 本研究は、東京工業大学・フロンティア材料研究所と九州大学応用力学研究所との共同研究経費の援助を受けた。また、前者の共同研究支援職員、並びに、応用ながれ研究所スタッフの支援を受けた。また後者の糟谷直宏教授を含む共同研究支援職員とさらに、サファイア薄板 製品特性の計測について、キーエンス社、コムス社、Orbray 社にお世話になった。感謝の意を 表します。

6. 付録:核融合研究装置等への具体的応用方法

6-1 スタンドオフの重要性 物理学的諸課題が解決できて後には、工学的諸課題の解決を達成する ことが必須である。トカマク装置を大型化して、より大きなエネルギー実効利得値(Q 値)を実証で きそうであることが、機械学習(この場合は外挿法)により判明した故に、世界の多数連立小型装置 より1つの統一・世界連合ITER装置の建設に進めたことは、例えば下記の関連資料に説明がある。慣 性閉じ込め装置の場合には、このような経路を経て、1つの統一・世界連合装置に到ることは、現在 まで未完である。さらに要なことは、エネルギー注入部分(原資部分)とエネルギー発生部分(派生 利用部分)が各個に工学的に独立して存在し、所謂スタンドオフが取れていることも重要である。Q 値についてはサンディア研究所のピンチ装置がより進んでいるが、現在までの所、スタンドオフが工 学的に取れるかどうかの課題を解決する必要がある。ITERの場合のスタンドオフのキー項目は、第一 壁、ダイバータ、ブランケット等であり、次期のDEMO装置においても、課題解決の必要がある磁場閉 じ込め核融合装置のアキレス腱的役割を担う重要部分である。本共同研究は、核融合装置稼働中の第 一壁やダイバータの損耗による構造壁材料の厚さ変化を含む劣化を対象とする。劣化による装置の損 傷や重大事故を現場で防止し、装置の安全な継続稼働に資することができる。核融合装置本体の場合 と同様に、安全稼働の継続を保証する計測装置軍のスタンドオフも同時に重要である。

<u>関連資料:機械学習によるトカマク装置の性能外挿から ITER 装置の建設へ、岡野邦彦の解説記事</u> 例えば<u>核融合を可能にしたイノベーション(その1) - NPO 法人 国際環境経済研究所</u> International Environment and Economy Institute (ieei.or.jp)</u>.

<u>6-2</u> 計測装置の配置可能性 3-2 節に述べた、レーザー誘起超音波法厚さ測定に利用した計測装置 の市販品(輸入品)を調査した。その価格は概算で 800-900 万円であった。これは超音波計測装置部 分のみの概算値で、これとは別に、超音波誘起用レーザー部分の価格を追加する必要がある。とりあ えずこれらを1式用意できれば、構造部分の厚さ測定はできる。超音波励起用と厚さ計測用レーザー 光を、核融合装置本体に(同一・大気側に)配置する方法が第一順位で、目的に応じて、両レーザー を構造物の両側にそれぞれ配置することも可能である(第二順位)。総経費と配置可能場所に問題な ければ、同時に多数箇所に、これら一式を配置すればよいが、これが難しい場合は、最も弱い箇所を 代表的に選んで、或いは、より積極的に他所より弱い箇所をモニターポイントとして作成しておく。

<u>6-3</u>3-3 節に記載の透明薄板の厚さ測定法と組み合わせ使用する方法</u>最も簡易な計測調達方法と して、次の方法を考えた。超音波誘起厚さ計測に必要な装置一式を用意する。核融合装置内の2か所 以上で、同時にその場測定したい場合には、最適な材質の透明薄板サンプルを用いて、ダイバータ、 第一壁、ブランケット等のすぐ外側で、マルチカラー同軸変位計によりサンプルの厚さ変化をモニタ ーすればよい。あらかじめ、7-2と7-3の方法の相関を調べておけば、2か所以上の損耗量を、同時 にその場測定できる。この場合の測定装置単価(場所当たり)は、約100万円程度であるから、2か 所以上に7-2節装置を配置するよりも随分低価格になる。

<u>6-4</u> 金属(タングステン、アルミニウム(ベリリウム代替))等の直接厚さ測定法</u>上記の同軸変 位計は、使用レーザー光源の波長から、金属材料には使えない。同類の方法を同類の変位計に適用可 能とするためには、コンパクトで安価な X 線レーザー光源の開発が期待されるが、それ程容易ではな い。さらに考えを進めると、現レーザー波長でも、適当な融点の耐熱材料を上記母材表面に薄くコー トしておき、母材加熱時の相対変化よりも早い変化による厚さ変化を、巧妙に利用する方法も期待で きそうである。今後のさらなる工夫を加えて、本研究のさらなる進展を期待する。(2023/03/06 記)

量体化転移近傍で現れる動的短距離秩序構造の探索

名古屋大学大学院工学研究科 片山尚幸

1 はじめに

軌道に自由度を持つ遷移金属化合物の中には、低温で遷移金属が集合して量体化「分子」を形成する 物質が数多く存在する。こうした量体化分子の形成は、多電子自由度絡み合いの物理として面白いだ けではなく、金属絶縁体転移や巨大熱量・体積変化などのドラスティックな物性変化を伴って現れる ことから、応用面においても注目を集める。一般に、量体化分子形成は温度に対する一次相転移とし て観測され、高温相は歪のないレギュラーな格子が実現していると思われていたが、高温相において 相転移の前駆現象となる格子の局所的な歪が現れていることが明らかになってきている。本研究では、 こうした量体化分子形成の新たな候補物質として CuRh2S4 と CuRh2Se4 の二物質に着目している。これ らは常圧下では量体化転移を示さず、全温度領域で金属(低温で超伝導転移を示す)となるが、圧力下 で超伝導-絶縁体転移を示すことが報告されている。この高圧相が量体化絶縁体相ではないかという予 想のもと、本研究では高圧下放射光 X 線回折実験により構造研究を進めるために必要となる、純良試 料の育成を本共同研究の課題と定めた。

2 研究目的

本研究では、CuRh2S4 および CuRh2Se4 の圧力下における結晶構造を解き明かし、高圧下における量体 化相の実現と、その近傍で現れる短距離秩序の発達を回折実験から解き明かすことを目標としている。 本研究課題においては、特に現時点で得られていない CuRh2Se4 の純良結晶の育成を目的と定めた。試 料育成に成功した時点で、あいち SR BL5S2 における回折実験や、SPring-8 BL10XU における圧力下回 折実験を通じて圧力下構造の解明に挑む。

3 研究成果

笹川研究室の電気炉を利用した合成により、CuRh2Se4の純良粉末試料を得ることに成功した。これを 用いて、あいち SR BL5S2において回折実験、SPring-8 BL10XUにおいて高圧 X線回折実験を行い、常 圧と圧力下における構造研究を行った結果、高圧下において明確な構造相転移が現れることを明らか にした。残念ながら、圧力下で試料の結晶性が落ち、回折パターンがブロードになることから圧力下 での結晶構造は明らかにできてはいないが、monoclinic以下の対称性へ落ちていることについては、 Le Bail 解析から突き止めている。高圧相は温度に対して切り立ったドーム状の電子相を形成している が、面白いことに、ドーム状の電子相の近くでは、電気抵抗率に異常が現れないにもかかわらず、回 折ピークに明確な割れが現れることが明らかになった。量体化に向かう短距離秩序が発達して長距離 化した様子が観測されていると考えており、今後圧力下 PDF 解析などを通じて、その詳細を明らかに していきたい。

4 ま と め

共同利用研究を活用し、CuRh2Se4の純良粉末試料を得ることに成功した。また、この試料を利用して高 圧下で量体化絶縁体相と思われる電子相が現れること、その近傍で短距離秩序が発達して生じたと思わ れる回折ピークの割れが現れること、を突き止めた。今後は、この短距離秩序の詳細を高圧 PDF を用い て調べるとともに、超伝導との関係性を高圧 NMR などにより調べていきたい。

傾斜組成構造を導入したリチウムイオン二次電池 エピタキシャル薄膜の性能評価

東北大学工学研究科 神永健一

1 はじめに

リチウムイオン二次電池の正極材である,層状岩塩構造のLiCoO₂ (LCO)はCo³⁺の一部を重金属元素で置換することで電池特性の向上が報告されている^[1].また,近年,リチウム二次電池の分野でも材料内部から最表面まで組成を連続的に変調させた傾斜組成材料への展開でさらなる性能向上を図る動きがさかんになっている^[2].だが,双方の既報はすべて結晶粒界や多形の影響を含んだバルク多結晶体が研究対象であり,電池特性との真の相関を解明するにはエピタキシャル薄膜の方が理想的である.そこで本研究では重金属元素としてLaに着目し,均一組成,傾斜組成LaドープLCO(La:LCO)エピタキシャル薄膜に関してLa元素置換と傾斜組成構造がLCOの電池特性に及ぼす影響をそれぞれ調査した.

2 研究目的

本研究では、代表的なリチウムイオン二次電池材料である LiCoO₂(LCO)を研究対象とする.ガル バノミラー走査型パルスレーザ堆積装置を利用して、基板界面から薄膜最表面にかけて La ドーパ ントの濃度を線形に変化させた LCO 傾斜組成エピタキシャル薄膜を実際に作製し、均一組成膜と の電池性能の比較によって傾斜組成導入の効果を吟味することを目的とする.東北大は傾斜組成 エピタキシャル薄膜の作製を担当し、フロンティア研は薄膜の電池測定を担当した.

3 研究成果

均一組成膜の電池性能評価の結果から, ノンドープ(La0%)の場合と比べて La 4.7%置換 LCO は放 電容量,レート性能がともに向上した.特に, La:LCO は La の置換サイト(Li or Co)に電池性能が 大きく依存し,特に Co サイト置換の場合に大幅な電池特性の向上が確認された.DFT+U 計算の 結果を勘案すると,格子体積の膨張で放電容量が増加し,バンドギャップの狭帯化で Li イオンの 脱挿入が促進されレート性能が向上したと考えられる.

また、傾斜組成膜の電池性能評価の結果から、均一組成膜のLa0%と比較すると、最表面がLa10%のUP-gradedでは放電容量、レート性能ともに向上した一方、最表面がLa0%のDOWN-gradedではレート性能の悪化が見られた.

4 ま と め

La:LCO は置換サイトに電池性能が依存し,特に Co サイト置換の場合では性能向上に大きく寄与 する.また,エピタキシャル薄膜においても傾斜組成構造の導入で電池性能が向上できることが 示された.次年度では同じく正極材である Li(Ni,Mn,Co)O₂(NMC)を研究対象とし、Co の濃度を線 形に変化させた NMC 傾斜組成エピタキシャル薄膜を作製し,均一組成膜との電池性能の比較を 試みる.

[1] Mater. Res. Express, 5, 055044(2018). [2] Adv. Energy Mater., 6, 1601417 (2016).

衝撃荷重下における超高ひずみ速度変形機構の解明

防衛大学校 応用科学群 応用物理学科 川合 伸明

1 はじめに

一般に、材料の降伏強度や塑性変形時の流動応力といった力学特性は、ひずみ速度に依存して変化 する。特に、ひずみ速度が10⁴/s以上に達するような衝撃波の伝播を伴う衝撃荷重下においては、変形 強度が静的変形時と比較し数倍も大きくなるなど、力学挙動が大きく異なることが知られている。こ のような超高ひずみ速度変形機構を理解するためには、km/s オーダーの衝撃波速度で伝播する応力・ ひずみの時間変化過程を明らかにする必要があり、これまで、分子動力学法などを用いた数値シミュ レーションによる検討が進められてきた。近年、計測技術の発展に伴い、超高ひずみ速度変形過程を実 時間測定により評価しようとする試みもなされており、数値計算技術の進展とも相まって、現象理解 の飛躍的進展が期待されている。

2 研究目的

前述の背景から、本研究では、衝撃変形下における微視的応答と巨視的応答、それぞれの時間変化 挙動を測定・評価することにより、超高ひずみ速度変形下における変形機構を実験的に解明すること を目的としている。本稿においては、フッ化マグネシウム(MgF2)に対して実施した、マクロな衝撃 圧縮挙動を評価する衝撃波プロファイル測定と、ミクロな衝撃圧縮挙動を評価する衝撃圧縮下実時間 X線回折測定の結果を報告する。

MgF₂は、典型的なイオン結晶であることから、固体物理の分野において、高圧力下の挙動も含めた 理論的研究のテストケースに用いられている。また、常温常圧での結晶構造が、地球科学において重要 な物質であるスティショバイト(SiO₂の高圧相)と同じルチル構造であることから、スティショバイ トの構造的アナログ物質として、その高圧力下の挙動が調べられている。Hines et al. [1]による静的圧 縮実験では、圧力の増加に伴いルチル構造から CaCl₂、PdF₂、α-PbCl₂構造へと転移していくことが示さ れた。一方、Nishidate et al. [2]は、分子動力学計算により、衝撃圧縮下においてルチル構造から蛍石構 造へ相転移するという、静的圧縮とは異なる結果を示している。しかし、MgF₂の衝撃圧縮挙動に関す る実験的研究例が非常に少ないことから、衝撃圧縮下における相転移挙動の理解には至っていない。 そこで本研究では、衝撃負荷した MgF₂に対して、衝撃波プロファイル測定および、衝撃圧縮下実時間 X線回折測定を行い、MgF₂の衝撃圧縮挙動を調査した。

3 研究成果

衝撃波プロファイル測定のための衝撃圧縮実験は、熊本大学および NIMS の火薬銃および二段式軽 ガス銃を用いて行った。同測定では、衝撃応答の結晶方位依存性を調べる目的で、(100)および(111)で カットされた単結晶試料を用いた。試料中を伝播する衝撃波プロファイルは試料裏面に接着された LiF 窓材を介してレーザー速度干渉計により測定した。衝撃圧縮下実時間 X 線回折測定は、アメリカの放 射光施設 Advanced Photon Source の Dynamic Compression Sector に設置されている二段式軽ガス銃を用いて行った、同測定では多結晶試料を用いた。

Fig.1(a)に、衝撃波プロファイル測定から導出された衝撃圧縮状態を、Hines et al. [1]による理論計算 により求められた各結晶構造の MgF2 圧縮曲線と共に示す。衝撃波プロファイル測定では、(100)試料お よび(111)試料のいずれにおいても、衝撃波面に相転移に由来するキンクの形成が確認された。しかし、 その相転移圧力値は、(100)試料では 16 GPa、(111)試料では 41 GPa と大きく異なっており、非常に大 きな結晶方位依存性を有していることが明らかとなった。相転移後の圧縮状態は、理論計算から予測 された PdF2 構造の圧縮曲線と良い一致を示した。Fig.1(b)に試料へのインパクター衝突後 306 ns におい て測定された多結晶試料の X 線回折結果を示す。回折像から、約 40 GPa の衝撃圧縮下において、PdF2 構造を形成していること明らかとなった。以上の結果から、衝撃圧縮により誘起される MgF2 の構造相 転移は、蛍石構造ではなく PdF2 構造であると結論付けられる。

4 ま と め

本研究では、MgF2の衝撃圧縮挙動に関して、衝撃波プロファイル測定と衝撃圧縮下実時間 X 線回 折測定とにより、マクロ的挙動とミクロ的挙動の両面から評価を行った。その結果、衝撃荷重下におい て、MgF2がルチル構造から PdF2構造へと構造相転移することを確認すると共に、その相転移圧力は、 結晶方位に対する衝撃波伝播方向に違いにより、非常に大きく変化することを明らかにした。今後は、 分子動力学法などの数値シミュレーションと本結果とを比較することにより、ルチル構造から PdF2構 造への原子変位プロセスを検討し、本研究で確認された相転移圧の結晶方位依存性の機序を解明して いく予定である。

(a)



Fig. 1. (a) Hugoniot compression data. The PTs mean phase transition points. (b) X-ray diffraction pattern obtained before impact and at 306 ns after impact.

参考文献

[1] J. Haines, J.M. Leger, F. Gorelli, D.D. Klug, J.S. Tse, Z.Q. Li: Physical Review B, 64, 134110 (2001).

[2] K. Nishidate, M. Baba, T. Sato, K. Nishikawa: Physical Review B, 52, 3170 (1995).

ワイル磁性体候補物質である逆ペロブスカイト型マンガン窒化物 における輸送特性の調査

静岡大学 川口 昂彦

1 はじめに

近年、物性物理やスピントロニクスの分野でトポロジカル物質が注目を集めている。その中でも、 Mn₃Sn を始めとしたワイル磁性体は室温でその特異な物性を発現し、新しい磁気デバイス構築へのカギ を握っているため盛んに研究が進められている。特に異常ホール効果に注目すると、通常の強磁性体 では磁化の大きさに比例した異常ホール係数が見られるが、ワイル磁性体では非常に小さな磁化しか 持たない弱強磁性体でありながら、ベリー曲率の増大に起因した内因的要因により、通常の強磁性体 に匹敵する大きな異常ホール効果が発現することが報告されている。しかし、このようなワイル磁性 を発現する物質でこれまでに発見されているものは数種類と限られており、材料選択性の観点から更 なる物質探索が求められている。

2 研究目的

本研究では、逆ペロブスカイト型構造を有するマンガン窒化物のひとつである Mn₃AN (A=金属元素、 半導体元素)に着目した。本物質はマンガンの磁気モーメントがカゴメ格子を組むことで、磁気フラス トレーションを生じることや、理論計算においてワイル点の存在が示唆されていることから、ワイル 磁性を発現することが期待されている。実際、A=Ni, Sn において比較的大きな異常ホール効果の発現 が報告されている。本研究では、Mn₃SnN に、スピン軌道相互作用の大きな Bi を部分置換することで、 異常ホール効果の増強を試みた。これまでの研究により粉末試料では単相の合成が困難であったが、 パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いることで Mn₃ (Sn, Bi)N 単相エピタキシャル薄膜を得ることに成功し ている。そこで本研究ではそのホール効果の測定を試みた。また、A=Ge の場合、理論計算では A=Sn に比べて数倍大きな異常ホール効果が得られることが示唆されている。さらに、A=(Ge, Mn)とすること で、Tc の上昇が見込まれる。しかし、これまでに Mn₃ (Ge, Mn)N の磁気特性に関する報告は極めて少な い。そこで、本研究では Mn₃ (Sn, Bi)N に加えて、Mn₃ (Ge, Mn)N についても磁気物性調査とその薄膜作製 を試みた。

3 研究成果

Mn₃(Sn, Bi)NおよびMn₃(Ge, Mn)N薄膜はパルスレーザー堆積(PLD)法を用いて作製した。Mn₂N_{1-x}, Sn, Bi の混合粉末あるいはMn₂N_{1-x}, Ge の混合粉末を真空封入した石英管内で固相反応により合成し、単相の 多結晶粉末試料を得た。得られたMn₃(Sn, Bi)N粉末を放電プラズマ焼結法で焼結し、これをPLD法のタ ーゲットとした。レーザーにはNd:YAG 4 倍高調波(266 nm, 10 Hz)を用い、10⁻⁵ Pa 程度に排気された 高真空中でMgO (001)基板上に 30~60 nm 程度の膜厚となるように成膜を行った。磁化の測定には分子 科学研究所が所有するMPMS-XL7を用いた。ホール効果の測定にはフロンティア材料研究所所属の片瀬 准教授が所有するDC ホール効果測定装置を用いて行った。 成膜温度 500℃で作製した Mn₃(Sn, Bi)N 薄膜について、磁気転移温度以下の 100 K においてホール効 果測定を行った。その結果、通常のホール効果は観測されたものの、異常ホール効果は観測されなか った。Y. You らによって報告された Mn₃SnN 薄膜の結果では、面外格子定数の短い薄膜でのみ異常ホー ル効果を発現しており、著者らは薄膜の格子歪み(面内方向に伸張)が原因であると主張している。 本研究で得られた Mn₃(Sn, Bi)N 薄膜でも格子歪みは生じているものの、その歪みは小さいことから、こ れが異常ホール効果が発現しなかったことと関係しているかもしれない。また、他の候補としてスピ ングラス相に起因する可能性がある。理論的解析がまだ及んでいないが、ノンコリニアな磁気三角格 子だとしても、スピングラス的挙動を示す温度域では、むしろ異常ホール効果は小さくなってしまう 可能性が Mn₃Sn 合金などでは示されている。実際、本研究で得られた Mn₃(Sn, Bi)N 単相薄膜は強磁性的 な転移が見られた 270 K 以上でも M-H 測定においてヒステリシスが確認されており、むしろ室温の方 で、異常ホール効果が観測される可能性も残されている。本年度の研究では 100 K 以外のホール効果 測定をするまでには至らなかったが、今後の研究で様々な可能性を明らかにしていく予定である。

次に、Mn₃(Ge, Mn)N 薄膜の作製を試みたところ、Mn₃(Sn, Bi)N 薄膜と同様に基板温度 500℃での成膜が 単相薄膜の作製には最適であった。300℃成膜では結晶性が低下し、700℃成膜では結晶性は向上する ものの Mn 相の析出が見られた。また Mn 組成を変化させた薄膜の作製にも成功した。ただし 500℃成膜 の薄膜の中には、明確な磁気転移を観測することが出来ないものがあった。我々はこの原因が、XRD では判別できない微量の Mn 相の酸化による薄膜の劣化であると考えた。そこで in-situ にて A10x 表 面保護層を室温成膜したところ、安定して明瞭な磁気転移を確認することに成功した。本年度は異常 ホール効果測定までには至らなかったため、今後の研究にて輸送特性の調査を予定している。

なお、薄膜試料の磁気特性の参考とするために、Mn₃(Ge, Mn)N 粉末試料についても磁気特性を調査し ていたが、その中で、交換バイアスの発現を確認した。これは強磁性/反強磁性の接合あるいはスピン グラス相において M-H 曲線の原点がずれる現象であり、スピンバルブ素子として応用することができ る。さらに、値は小さくなるものの 300 K においても交換バイアスが見られた。本物質では、スピン グラス相が約 340 K まで発達していることから、スピングラスに起因した交換バイアスだと考えられ る。以上の結果は、本研究の当初の目的とは異なるものの、非常に興味深い現象である。今後は本性 質の調査と応用も意識して研究を進める予定である。

4 ま と め

本研究では、磁気的カゴメ格子を有する Mn₃(Sn, Bi)N および Mn₃(Ge, Mn)N の PLD 法による薄膜作製に 取り組み、その単相エピタキシャル薄膜を作製することに成功した。Mn₃(Sn, Bi)N の 100 K におけるホ ール効果測定では異常ホール効果が見られなかった。この原因として、格子歪みの不十分さやスピング ラス相であることが挙げられた。また、これまでに報告の無い Mn₃(Ge, Mn)N 薄膜についても単相薄膜の エピタキシャル成長に成功した。これに加えて、酸化防止用に A10_x層を表面に堆積することで、再現よ く磁気特性を示す薄膜が得られることが分かった。さらに、本研究の目的とは異なるが、Mn₃(Ge, Mn)N 粉末試料において室温以上まで交換バイアスが発現するという、興味深い現象が観測された。

振動エネルギーにより駆動する圧電薄膜触媒の高性能化

東京都立大学大学院理学研究科 吉川聡一

1 はじめに

未利用エネルギーのひとつである振動エネルギーの有効利用は、持続可能な低炭素化社会を実現する 上で必要不可欠である.我々は、振動エネルギーを駆動源とした新しい触媒反応系を実現するため、振 動エネルギーで分子を活性化できる振動触媒系を構築してきた.これまでに、柔軟な金属基板上に Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 圧電薄膜と金属粒子活性サイトをデザインし、振動エネルギーを数 V から数+ V の 電位に変換して水からの水素および過酸化水素生成反応が進行すること見出した.我々は圧電薄膜と金 属粒子活性サイトの合理的な設計による高機能化を達成したい.圧電薄膜の結晶構造,密度,平滑性, 絶縁性,活性サイトである金属粒子の大きさが触媒活性に大きく影響するため,これら構造因子と触媒 活性の相関を解明することが重要である.

2 研究目的

本研究では、ステンレス基板上に水熱合成した PZT 圧電薄膜の結晶性や厚みを調べ、それらのパラメ ータが圧電特性や振動触媒活性に及ぼす効果を解明することを目的とする.

3 研究成果

水熱合成法による PZT 薄膜の合成は,ステン レス基板上に予め形成した PZT 薄膜を前駆体水 溶液中で成長させることで行った.Auを蒸着さ せたステンレス基板にスピンコート処理(三菱 マテリアル,PZT ゾルゲル液)を塗布し,350℃,

5 min の加熱を2回繰り返し,800 ℃,1 min の

1.601х 10.50 ст. 10.10 ст. 24/2021/01/12 16:16:10 5

作製した PZT 薄膜の断面及び表面 SEM 像.

焼成を行った. Zr/Ti 比 1.8 で ZrCl₂·H₂O, TiO₂, Pb(NO₃)₂ を加えた KOH 水溶液に, 作製した素子を加え, 190 °C で 24 h 水熱熟成した. 作成した薄膜の膜厚は, Zn/Ti 比 1.8 においておよそ 8 μ m であっ た.素子の XRD パターンから, 前駆体などの残存なく正方晶系の Pb(Zr,Ti)O₃ が合成できたと考えている.また,厚み方向への薄膜 の均一性を評価するため, θ =1.8°にて薄膜法で XRD パターンを測 定した.通常の $\theta/2\theta$ 測定と同様の正方晶系の Pb(Zr,Ti)O₃ の回折線 が確認され,本水熱合成法により表面まで均質な PZT 薄膜が合成 できたと考えている.



作製した PZT 薄膜の XRD パターン.

4まとめ

水熱合成法により PZT 薄膜の作製を行い, 膜厚や結晶性を評価した. 薄膜法による素子の XRD パタ ーンから厚み方向に均一な PZT が形成していることを確認した. このような均一で高い結晶性を有す る PZT 薄膜は高い圧電特性を示し振動触媒として有望と考えられる.

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

龍谷大学先端理工学部 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、昨年度に引き続き、新規応用提案として、メモリスタ・脳型 集積回路・熱電発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-0(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-0(IGZO)に迫る初期特性と経時安定性を確認している。2021 年度は、 メモリスタのアナログ特性やミスト CVD 成膜の熱電素子の特性向上を確認した。いっぽうで、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 したニューロモーフィックシステムへの応用を試みている。2021 年度は、3 層 3D 積層のクロスバー アレイのシナプス素子を作成した。また、セルラー型のニューロモーフィックシステムでの連想記 憶の動作確認に成功し、論文を投稿した。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。また、やはり昨年度に 引き続き、熱電発電素子などの評価も行う。

- 3 研究成果
- [メモリスタ]

Ga-Sn-0 (GTO) 薄膜メモリスタを開発し、アナログ的な可塑性特性を観測することができた。ま ず、スパッタリングにより3層のGTOを積層してGTO薄膜メモリスタを作製した。次に、ある負電 圧の後に最大印加電圧を変化させて電流電圧特性を測定し、ヒステリシスを観察し、スイッチング 特性を評価したところ、アナログ可塑特性が観察された。また、積層構造と成膜プロセスについて パラメトリックスタディを行い、負電圧と正電圧の印加により酸素空孔が往復するという動作メカ ニズムを提案した。最後に、パルス印加特性では、長期増強と長期抑制を示し、GTO薄膜メモリスタ のニューロモルフィックシステムへの実用的な活用の可能性を提示することができた。



[脳型集積回路]

アモルファス金属酸化物半導体 (AOS) 薄膜を用いた多層クロスバーアレイを開発し、ニューロモ ルフィックシステムに実装した。多層構造を実現できたのは、AOS 薄膜を熱処理なしの簡単なスパッ タリング法で成膜できるため、下地構造にダメージを与えないからである。まず、電極として Au 薄 膜を蒸着し、導電性変化層としてアモルファス In-Ga-Zn-O (・-IGZO) 薄膜をスパッタリング法で蒸 着し、これらを繰り返し、3 つの導電性変化層のそれぞれが電極に挟まれた多層クロスバーアレイを 完成させる。次に、多層クロスバーアレイをニューロモーフィックシステムに実装し、制御回路な しで自律学習が可能な修正へブ学習で、さらなる高度機能の可能性を保証する連想記憶機能を確認 した。これらの成果は、将来的にニューロモルフィックシステムにおけるシナプス素子の天文学的 大規模集積化 (LSI) につながるものである。



AOS 薄膜の多層クロスバーアレイ

ニューロモーフィックシステムへの実装

[熱電発電素子]

本研究ではレアメタルフリー酸化物半導体 GTO を用いて薄膜熱電変換素子を作成した。GTO 薄膜熱 電変換素子はアモルファスサンプルが多結晶サンプルより良好な特性を示した。また、成膜後の熱 アニールは大気中で行うより、真空中で行ったサンプルが良好な特性を示した。さらに、真空中で 400℃の熱アニールを行うと最も良好な熱電特性が得られた。



GT0 薄膜熱電変換素子の熱電特性

GT0 薄膜熱電変換素子の熱電特性

まとめ 4

> AOS 薄膜の応用でメモリスタ・脳型集積回路が実現できれば、将来的に3次元集積化のニューロモ ーフィックシステムへの実装が期待でき、超コンパクト・超低消費電力・超ロバストな人工知能の 広範な利用が期待できる。これは、すべてのモノの人工知能化(AIoE:Artificial Intelligence on Everything)を可能とするものであり、また、将来的に社会的な消費エネルギ低減の要請にも応え ることが期待できる。熱電素子への応用では、発電効率は優れていなくても、超低コストのエナジ ーハーベスティングトデバイスとなるため。電源有線なしの IoT の実用化のための基盤技術となる 潜在的な可能性がある。本共同利用研究の成果は、学術論文・投稿講演・招待講演などで、積極的 に発表している。

- [1] Kazuki Morigaki, Kenta Yatida, Tetsuya Katagiri, and Mutsumi Kimura, Switchover Behavior between Long-term Potentiation and Depression in Amorphous Ga-Sn-O Thin-Film Spike-Timing-Dependent-Plasticity Device, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 61, No. 5, 058002, May 2022, DOI: 10.35848/1347-4065/ac5d80
- [2] Etsuko Iwagi, Takumi Tsuno, Takahito Imai, Yasuhiko Nakashima, and Mutsumi Kimura, Multilayer Crossbar Array of Amorphous Metal-Oxide Semiconductor Thin Films for Neuromorphic Systems, IEEE J. Electron Devices Society, Vol. 10, pp. 784-790, Aug. 2022, DOI: 10.1109/JEDS.2022.3203364
- [3] 岩城 江津子, 河西 秀典, 木村 睦, 積層 In-Ga-Zn-O 薄膜を利用したニューロモルフィックデバ イスの知的学習への応用, 電子情報通信学会論文誌 C, Vol.J106-C, No. 04, Apr. 2023, To be published
- [4] Daisuke Makioka, Shu Shiomi, and Mutsumi Kimura, Ga-Sn-O Thin-Film Memristor and Analog Plasticity Characteristic, IEEE J. Electron Devices Society, DOI: 10.1109/JEDS. 2023. 3253465, To be published
- [5] Yuhei Yamamoto, Ryo Ito, Naoki Shibata, and Mutsumi Kimura, GTO Thin Film Thermoelectric Conversion Device annealed in Vacuum and in Air, AM-FPD ' 22, pp. 112-115, July 2022

ゲルマニウムスズ薄膜のフォノンドラッグ熱電能に関する研究

名古屋大学大学院工学研究科 物質科学専攻 黒澤 昌志

1 はじめに

本研究の最終目標は、モノのインターネット(Internet of Things: IoT)を利用した「安全・安心で豊かな社会」の実現に向けた革新的多機能センサモジュールの創製である。研究代表者は、シリコン半導体を中心とするナノエレクトロニクスが様々なセンサと融合し、今後も多様なアプリケーションを生み出すものと考えている。その実現には、半導体デバイスの桁違いの省電力化に加え、エネルギーの 創出(エナジーハーベスティング)が必要不可欠である。本研究では「熱発電」にフォーカスした。

2 研究目的

本共同利用研究の目的は、新しい IV 族熱電材料(ゲルマニウムスズ: Ge_{1-x}Sn_x)薄膜の基礎的な熱 電物性を実験的に明らかにすることである。これまでの先行研究では、導電性基板上への合成しか行 われておらず、当該材料の電子物性についても必ずしも明らかになっていない。低温物性評価@東工 大フロンティア材料研究所で明らかとなる知見を結晶成長@名古屋大にフィードバッグし、フォノン ドラッグ熱電能の出現可能性を探求した。

3 研究成果

薄膜試料作製には、分子線エピタキシー法を用いた。Ge_{1-x}Sn_x 薄膜自身の熱電物性を評価するため、 下地には高抵抗基板(半絶縁性 GaAs(001)または InP(001))を用いた。これらの基板を表面清浄化後、 Ge_{1-x}Sn_x薄膜(Sn 組成: 4.3-25%,ドーパント:Ga またはSb)をエピタキシャル成長した。室温以下 に冷却して熱起電力 S を測定したところ、Sn 組成が 5%より低い試料においてフォノンドラッグ起因 と思われるピークが 15 K 付近に観測された(Fig.1)。薄膜の高品質化によりフォノンドラッグ効果を増 強できることも判明した。最終的には、巨大なパワーファクタ(単位長さに温度差 1K を印加した際の

発電量、~ $10^{3} \mu W cm^{-1} K^{-2} @ 20 K$)が Sb ドープ Ge_{1-x}Sn_x 薄膜 (n型半導体) で得られることを 見い出した。Ga ドープの薄膜試料 (p型半導 体) でも同様のフォノンドラッグ効果が観測 された。

4まとめ

今後は、低温環境での熱電利用に向けて巨 大熱電能を利用した薄膜熱電変換デバイス を目指すとともに、出現高温の高温シフトを 目指す。



Fig. 1. Thermoelectric power of various $Ge_{1-x}Sn_x$ layers grown on semi-insulating substrates as a function of measurement temperature.

レーザ指向性エネルギー堆積法によるハイエントロピー合金基 WC 粒子分散型複合材料の積層造形

金沢大学 理工研究域 機械工学系 國峯 崇裕

1 はじめに

ハイエントロピー合金 (High Entropy Alloy: HEA) は構成元素が 5 元素以上のほぼ等原子組成比を有 した多元系固溶体合金と定義されており,高温での力学特性に優れているという点で近年注目されて いる¹. 付加製造 (Additive Manufacturing: AM)の一種である指向性エネルギー堆積法 (Directed Energy Deposition: DED)^{2,3}は,部材の特定の微小領域に AM を行うため,鋳造と比較して冷却速度がはるか に速く,高温安定相から成る HEA 合金の作製において優位性が期待できる.一方,WC-Co 超硬合金 は切削工具用材料などの用途に用いられるが,切削加工時には高温下にさらされるため,高温で高硬 度・高靱性かつ高耐摩擦摩耗特性を要求され,それらの向上が図られてきた.

2 研究目的

本研究では、WC-Co 超硬合金中の Co 結合材を HEA とした WC-HEA 超硬合金を開発する. HEA 粉 末と WC-Co 造粒粉末を用いて、DED 法によって WC-HEA 超硬合金の積層造形を試み、積層造形にお ける粉末混合比、レーザ出力、レーザ掃引速度、レーザ焦点位置等の種々の積層造形条件が造形材の 微細組織や機械的性質に与える影響について調査する. 最終的には、高温での機械的性質が優れた WC-HEA 超硬合金の開発を目指す.

3 研究成果

2022 年度までに以下の実験内容を実施した.粉末供試材として HEA (CrMnFeCoNi)粉末とWC-12mass%Co 造粒粉末,基材として高速度工具鋼 (SKH51)を使用し,マルチレーザ式 DED 装置を用いて単一ビード,および 10 mm × 10 mm の面を積層造形した.造形条件は出力 100-300 W,レーザ 走査速度 2-40 mm/s で実施した.粉末の混合比については造形後の組成が HEA のみ, HEA-25vol.%WC, HEA-50vol.WC となるように混合し,粉末の供給を行った.走査型電子顕微鏡 (SEM)による造形材 の微細組織観察,SEM 付属のエネルギー分散型 X 線分光器 (EDX)による組成分析,X 線回折によ る造形部の相同定を行った.また積層造形材に対してビッカース微小硬度試験を実施した.さらに 10 mm × 10 mm の積層造形材を用いて,ボールオンディスク型の摩擦摩耗試験を実施した.このときアル ミナ製のボール状圧子を使用した.

昨年度までに報告した積層造形材の微細組織と硬度の関係を図1に示す.図1において、(a) HEA (硬度 200 HV)、(b) HEA-25vol.%WC(硬度 930 HV)、(c) HEA-50vol.%WC(硬度 1200 HV)で ある.図1に示した試料では、HEA とWC 粒子が反応して形成された W₂C 相や M₆C 相(η 相)が X 線回折から同定された.EDX 分析と X 線回折の結果から、これらの相も多元素から構成される相にな っていることが明らかにされた.WC-HEA 超硬合金の硬度を WC-Co 超硬合金のそれと比較すると、 25vol.%WC の場合で 380 HV 程度,また 50vol.%WC の場合で 300 HV 程度の顕著な硬度の上昇が得ら れており,前述の W₂C 相や M₆C 相のハイエントロピーカーバイド化の影響が推察され,引き続き詳細 な分析を実施していく予定である.またレーザ加工条件を変えることで,これらの反応相の生成は抑 制可能であることが明らかにされた.また図 2 にレーザ DED で積層造形した (a) HEA, (b) HEA-25vol.%WC, (c) HEA-50vol.%WC の摩擦摩耗試験結果を示す.摩耗幅は (a) HEA: 2.7 mm, (b) HEA-25vol.%WC: 0.3 mm, (c) HEA-50vol.%WC: 0.5 mm であり,摩耗深さは (a) HEA: 160 µm, (b) HEA-25vol.%WC: 1.3 µm, (c) HEA-50vol.%WC: 0.6 µm であった. 今後は高温における耐摩擦摩耗特 性を調査し, WC-Co 超硬合金のそれらの特性と比較していく予定である.



図 1. レーザ DED で積層造形した(a) HEA (硬度 200 HV), (b) HEA-25vol.%WC (硬度 930 HV), (c) HEA-50vol.%WC (硬度 1200 HV) の微細組織.



図 2. レーザ DED で積層造形した(a) HEA, (b) HEA-25vol.%WC, (c) HEA-50vol.%WC の摩擦摩 耗試験結果.

4 ま と め

HEA 粉末と WC-Co 造粒粉末を用いて、マルチレーザ式 DED 装置によって WC-HEA 超硬合金の積 層造形を実施した. HEA と WC 粒子が反応して形成された W_2C 相や M_6C 相 (n 相) のハイエントロ ピーカーバイド化による硬度の向上が推察されたが、さらなる詳細な分析の実施が今後も必要である. またレーザ加工条件を変えることで、これらの反応相の生成は抑制可能であることが明らかにされた. また摩擦摩耗試験結果も良好であり、今後は高温における耐摩擦摩耗特性を調査し、WC-Co 超硬合金 のそれらの特性と比較していく予定である.

参考文献

[1] B.S. Murty, J.W. Yeh and S. Ranganathan: High-Entropy Alloys, Butterworth-Heinemann, London, (2014)

191-198.

- [2] K. Asano, M. Tsukamoto, Y. Sechi, Y. Sato, S. Masuno, R. Higashino, T. Hara, M. Sengoku, M. Yoshida, Laser metal deposition of pure copper on stainless steel with blue and IR diode lasers, Opt. Laser Technol., 107 (2018) 291-296.
- [3] T. Kunimine, R. Miyazaki, Y. Yamashita, Y. Funada, Effects of laser-beam defocus on microstructural features of compositionally graded WC/Co-alloy composites additively manufactured by multi-beam laser directed energy deposition, Sci. Rep., 10 (2020) 8975, 1–11.

新規ナノコンポジット磁石の探索研究

株式会社Future Materialz 小林 斉也

1 はじめに

磁石は、モータ、電気・電子機器の高性能化、高機能化、省エネ化に直接寄与する重要な材料である。 近年、高性能磁石に用いるネオジウム、ディスプロシウムといった希土類原料の特定国偏在による元 素危機が継続的に懸念されており、国内での新規磁石材料の開発が急務の課題となっている。

2 研究目的

従来のプレス成形圧力域を超えた超高圧領域において新規なナノコンポジット磁石の探索研究を行った。具体的には、「保磁力の大きな強磁性材料」と「保磁力が小さく磁化が高い強磁性材料」との ナノコンポジット磁石化がどのような組合せで起きるのかを確認した。

3 研究成果

本研究では、「保磁力の大きな強磁性材料」として新たに2種類(A,B)用意した。これらは、平 均粒子径として数百µmと、ナノコンポジット磁石に用いる材料としてはかなり大きな部類に属する

(一般的には数µm~数+µm)粒子であり、かつ、材料とし ては全く異なるものである。これら磁石材料各々と弊社の持つ 「保磁力が小さく磁化が高い強磁性材料」とのナノコンポジッ ト磁石化を行った。その結果を図1および図2に示す。

図1は、「保磁力の大きな強磁性材料(A)」と「保磁力が 小さく磁化が高い強磁性材料」とを、4GPa 並びに7GPa にて 室温でプレスした試料の VSM 測定結果である。このA材料を 用いた場合、磁気特性は一体挙動を示し、これは従来のプレス 圧力成形では得られない挙動である。圧力依存性については大 きな差異は認められなかった。

図2は、「保磁力の大きな強磁性材料(B)」と「保磁力が小 さく磁化が高い強磁性材料」とを、上記同様に処理した試料の VSM 測定結果である。こちらはAの場合と異なり、プレス圧力 に関わらず、それぞれの磁石材料が全く別の挙動を示したため、 いわゆるスワン型と呼ばれる磁気曲線を示した。

平均粒子径としては同じ「保磁力の大きな強磁性材料」であり ながら、全く異なる挙動を示したことより、磁石材料の種類(組 合せ)というものが非常に強い影響をもたらすことが明らかと なった。



図 1 Aとの超高圧化処理試料の磁気特性。





4 ま と め

上記の結果、最も重要な点は、磁石材料の種類(組合せ)というものが非常に強い影響をもたらすこ とが明らかとなったことである。超高圧力下であれば、全ての磁石材料が容易にナノコンポジット磁 石化できるとは限らない。磁石材料の組合せについては現時点ではトライアンドエラーで行うしかな い。これまでに得られた超高圧化でのナノコンポジット磁石化の結果をもとに、新規磁石材料の設計 を今後も進め、製品に結びつけていく予定である。

透明低光弾性酸化物ガラスの電気伝導に関する研究

愛媛大学 大学院理工学研究科 斎藤 全

1 はじめに

現在商用化されている透明導電性アモルファス酸化物材料としては、大画面液晶ディスプレイに搭載されている a-IGZO (a-In₂O₃-Ga₂O₃-ZnO)[1]が唯一の例である。a-IGZO 薄膜は広範なガラス基板上に直接成膜され、液晶のバックライトを透過させる光学特性とともに、液晶自体を駆動させるためのトランジスターとしての機能を備えている。さらに、室温で動作することから極めて優れた透明酸化物半導体であると言える。この組成設計の指針はすでに30年程前から示されており[2]、必要条件として「(n-1)d¹⁰ns⁰」(n:主量子数)の電子配置を持つ p ブロックイオンを含む複数の酸化物からなること、十分条件としてアモルファス薄膜が作製できることにあった。可視光の吸収による着色を防ぐために閉殻 d 軌道(d¹⁰)を有する d ブロックイオンを選択することで、伝導帯下端が s 軌道由来の球対称な波動関数から構成される。乱れたアモルファス構造においても波動関数の重なりが維持されるために高移動度化が期待できる。a-IGZO 薄膜の成分である In³⁺、Ga³⁺、Zn²⁺はいずれも上記の設計指針に合致している[3]。

アモルファス酸化物薄膜[3,4]と同様に、短距離構造の乱れを有する酸化物ガラスを用いて、透明電子伝 導性(室温導電率:10² S/cm)を示した例[5]はあるが、毒性のCdOを含むために使用範囲が限定されている。 したがって、無毒成分からなる透明酸化物半導体を探索する意義は大きいと考えられる。

2 研究目的

可視光透明な酸化物半導体の設計指針は、結晶、非結晶を問わず、伝導帯下端(LUMO)が金属酸化物の球対称な s 軌道からなり、かつ閉殻な d¹⁰軌道を有する酸化物により構成されることである[5]。LUMO を構成する s 軌道は、短距離構造がやや乱れたガラス構造に対しても、波動関数の重なり積分への影響が少ないことを意味し、高移動度化へのキーポイントである。伝導帯が s-p 混成軌道からなる酸化物ガラスとして、Bi₂O₃-B₂O₃ガラス[6]があり、上記の酸化物ガラス半導体の必要条件を部分的に満たしている。Bi₂O₃-B₂O₃ガラス[6]があり、上記の酸化物ガラスと導電率、キャリアー密度、移動度に関する電子輸送特性を調べた。

3 研究成果

試料組成は、*x*Fe₃O₄-(55-*x*)Bi₂O₃-45B₂O₃(*x* = 0, 5, 10 mol%) である。アルミナルツボを用いて、700℃で 30 分間溶融をおこない、急冷凝固してガラス試料を得た。試料は、X 線回折より非晶質であり、光学バンドギ ャップは 2.5 eV であった。金を電極に用いた 4 端子法で、直流ならびに交流導電率を室温から 400℃の範囲 で測定した。交流周波数は 4 Hz-5 MHz の範囲とした。また、10Fe₃O₄-45Bi₂O₃-45B₂O₃ ガラスについて 100-400℃における電流-電圧特性を求めた。ホール電圧は van der Pauw 法によって、0.3 T 中で 30-400℃の 範囲で求めた。ゼーベック係数は、ヘリウムガスを流しながら、255-388℃の範囲で求めた。

Figure 1 に、*x*Fe₃O₄-(55-*x*)Bi₂O₃-45B₂O₃ガラス(*x* = 0, 5, 10 mol%)の直流導電率の温度依存性を示す。導 電率は温度上昇にともない直線的に増加し、熱活性化型の電気伝導を示した。また、Fe₃O₄ 量の増加とともに
増大し、 $Fe_3O_4 \approx Bi_2O_3$ に対して 10 mol%置換 した試料で導電率は $10^{-3.5}$ S/cm に達した。一 方、活性化エネルギー (E_a) は Fe_3O_4 量の増加 とともに減少し、典型的な不純物キャリアーに よる伝導の挙動を示した[7]。

10Fe₃O₄-45Bi₂O₃-45B₂O₃ ガラス試料にお いて、電流-電圧特性が100℃から400℃の範 囲で直線性を示すことから、試料と金電極間 ならびに試料はオーミック特性を有する。さら に、ホール係数ならびにゼーベック係数の符 号よりキャリアーは電子であることが明らかに なった。400℃におけるホール移動度は~0.13 cm²/(V·s)、388℃におけるゼーベック係数 は-600 μV/K であった。

伝導メカニズムとして、交流導電率の周波 数ならびに温度依存性より、400℃より低温側 では、Fe²⁺あるいは Fe³⁺準位間におけるホッピ ング伝導が、400℃ではホッピング伝導に加え



Fig. 1. Dc conductivities of the xFe₃O₄–(55–x)Bi₂O₃–45B₂O₃ glass sample for x = 0, 5, 10 mol% as functions of reciprocal (bottom axis) and measurement (top axis) temperatures. Insets are current–voltage characteristics for the 10Fe₃O₄–45Bi₂O₃–45B₂O₃ sample at 100–400°C, and are macroscopic appearance of the samples.

て、6s¹p¹(Bi³⁺)からなる LUMO[8]をドリフトするバンド伝導もともなう可能性がある。今後の課題は、可視光に 吸収を持たない酸化物ドーパントの選択と室温で伝導するための酸化物ガラスへの高濃度ドーピングにある。

4 ま と め

導電性酸化物ガラスの創出を目指して、伝導帯下端(LUMO)が s 軌道性の Bi₂O₃を含み、n 型ドーピング を目的として、Fe₃O₄を導入した Fe₃O₄-Bi₂O₃-B₂O₃ガラスを新たに見出した。n 型 10Fe₃O₄-45Bi₂O₃-45B₂O₃ 半導体ガラスの伝導メカニズムとして、不純物準位(Fe²⁺および Fe³⁺)間のホッピング伝導、あるいは一部に Bi³⁺ 由来のs軌道をドリフトするバンド伝導をともなうと結論付けている。無毒成分から成る酸化物ガラスに不純物ド ーピングした例はない。応用としては、中温域で動作するサーミスタへの応用が可能である。また、酸化物ガラ スの電子伝導機構を明らかにすることで学術上の進展が見込まれる。

文献

- [1] SHARP CORPORATION, HP.
- [2] Hosono et al., J. Non-Cryst. Solids, 203 (1996).
- [3] Nomura *et al.*, Nature, **432** (2004).
- [4] Yanagi et al., Appl. Phys. Lett., 106 (2015).
- [5] Narushima et al., J. Non-Cryst. Solids, 274 (2000).
- [6] Saitoh et al., J. Non-Cryst. Solids, 560 (2021).
- [7] Sze, "SEMICONDUCTOR DEVICES", 2nd ed. (2008).
- [8] Walsh et al., Phys. Rev. B, 73 (2006).

鋼板で背面補強された山形鋼ボルト接合部の補強効果に関する研究

愛知工業大学 薩川恵一

1 はじめに

桁行方向にブレース構造が適用される低層の鉄骨構造物は、災害時において避難所として利用される ことから、高い耐震性能が要求される。この種の建物において、山形鋼筋かいは多く用いられている。 旧法1)以前の山形鋼筋かいは全断面積を見込んでおり、接合部の耐力が不足していることから、これま でに山形鋼筋かいに対する補強方法が提案されている。既往の研究では、山形鋼ボルト接合部の背面側 に山形鋼を配置する補強方法の有効性が載荷実験を通して確認され、ボルト本数が5本であれば、保有

耐力接合を満たすとしている。文献では継手長さは接合部耐 力において、ボルト本数に関わらず重要な因子であることが 明らかにされている。

2 研究目的

本研究では、山形鋼ボルト接合部の背面側に鋼板を用いた 補強方法において、継手長さを変化させた場合の最大耐力お よび応力伝達機構を数値解析により検証する。

3 研究成果

図2に解析モデルを示す。解析モデルは山形鋼、ガセット プレート、ボルト、補強材、スペーサにモデル化する。 解析で使用する材料特性は、材料試験で得られる応力度-ひ ずみ度関係を真応力-対数ひずみ度関係に置換し、多直線近 似したものを使用した。表1に解析パラメータを示す。解析 パラメータは、山形鋼断面、既存ボルトピッチ、継手長さと している。継手長さは、第一連結ボルトから第二既存ボルト までの長さとする。ボルト本数は、ガセットプレート側の連 結ボルト1本、既存ボルトと連結ボルトはそれぞれ2本と固定 している。

図3に背面補強材を山形鋼と鋼板を用いた場合の荷重変形関係を 示し、図4に破断時の山形鋼の応力度分布を示す。突出脚側端部に おける応力負担はほとんどなく、最大耐力の差はあまりみられなか った。以上の結果から、鋼板を用いても山形鋼にした場合と同程度 の補強効果が得られるとわかる。

図 5 に継手長さを変化させた場合の L90×7 の荷重変形関係を示 し、右側に破断箇所を示す。継手長さが 270、470、570mm の 3 種を示しており、無補強モデルのボルト本数4本、ピッチ 90mm





とボルト本数5本、ピッチ70mmの結果を併せて示している。継手長さが長くなるにつれて、最大耐力が上昇する結果が得られた。最大耐力を無補強モデル継手長さ280mmと補強モデル継手長さ270mmのモデルを比較すると、補強モデルの方が低い結果となった。無補強モデルの耐力を満たすには、継手長さ270mmから470mmにすることによって同程度の最大耐力となるが、継手長さ570mmにすると破断箇所が連結ボルトのへりあき側の破断(以下: Mode I)から既存ボルトのへりあき側の破断(以下: Mode I)から既存ボルトのへりあき側の破断(以下: Mode I)から既存ボルトのへりあき側の破断(以下: Mode I)から

図6に継手長さを変化させた場合の引張最大耐力 および破断箇所の位置を示す。L75×6とL90×7の 標準ピッチを左側に示し、右側に最小ピッチを示 す。〇は無補強モデルのボルト5本時の引張最大 耐力を示し、●は補強モデルの引張最大耐力、▲ は補強モデルを偏心させたときの引張最大耐力 を示す。L90-p70において、継手長さ200~400mm 程度の最大耐力は上昇し続け、破壊モードは Mode I となり最大耐力が一定となる継手長さに なると破壊モードが Mode II に移行する結果とな った。継手長さ220mm では、ボルトを山形鋼の 図心位置に近づけた場合、耐力上昇し Mode I で 破断した。標準ピッチと最小ピッチの耐力を比較す ると、最小ピッチで耐力が低くなった。



図6 破断モード

4まとめ

本研究では、補強材を鋼板にした場合の補強方法において、継手長さを変化させた場合の最大耐力と 応力伝達機構を検証した。継手長さを伸ばすことで最大耐力は上昇した。無補強モデルの支圧力と補強 モデルの既存ボルトの支圧力が同程度になると、破壊モードが移行し最大耐力は一定となり、山形鋼に 加わる支圧力により決定される。

脂肪族ジオールのジアミン化

DIC株式会社 佐藤浩司

1 はじめに

CO2 排出による地球温暖化抑制の為、樹脂のバイオマス化が推進されている。種々のグリコールのバイオマス品が開発されている。

一方バイオマスニーズの高いアパレル業界で主として使用されているポリアミドのバイオマス原料 では、セバシン酸、1,5-ペンタンジアミンのような特定のものしか市場に存在しておらず、バイオ マス化が推進しているとは言えない状況である。その為、工業レベルでのバイオマスジアミンの早期事 業化が望まれている。

2 研究目的

ジアミンはポリアミドやポリウレタンの原料であり、昨今の地球温暖化抑制に対応する為、バイオマ スジアミンの早期事業化が望まれている。原研究室の触媒技術を活用し、脂肪族ジオールから工業レベ ルの収率、価格でジアミン化することができれば、消費者のバイオマスニーズに答え、かつ CO2 排出量 を大幅に削減することが可能である。該触媒による 1,6-ヘキサンジオールからヘキサメチレンジアミン への化学変換を検討した。

3 研究成果

触媒種類、担持体、反応温度、基質濃度、アンモニア圧、水素圧を検討も反応速度には効果があるものの、脂肪族ジオールである1,6-ヘキサンジオールのアミン化では環化したヘキサメチレンイミンのみが得られ、目的物であるヘキサメチレンジアミンは得られない結果となった。

1,6-ヘキサンジオールからアルデヒド経由でアミン化する2段階反応を試みるも脂肪族ジオールの 酸化が難しく、条件変更により酸化に目途が立つも工業化には超えるべきハードルが高いことが判明 した。

4 ま と め

原研究室の触媒は水酸基のアミン化に有効は確認も、脂肪族ジオールのアミン化には保護基の活用等 のアイデアが必要であることがわかった。

結晶構造中の溶質原子・伝導イオンの局所環境

ファインセラミックスセンター 設樂 一希

1 はじめに

ジルコン酸化バリウム(BaZrO₃)は、Zr サイトにY やSc などの2価カチオンの添加し、プロトンを電 荷補償として導入することで高いプロトン伝導性を示すことから、中温域動作燃料電池の固体電解質 として注目を集めている[1]. BaZrO₃はY濃度が20mol%を超えるとプロトン伝導度が低下する一方で、 Sc は 60mol%まで添加しても伝導度は低下しない[2,3].添加元素が希薄濃度の場合、結晶構造中のBO₆ (*B* = Zr, Y, Sc)八面体が局所的に構造緩和することが第一原理計算により明らかにされている[4]が、そ のドーパント濃度依存性や高濃度領域での伝導度との関連はついては不明である.

2 研究目的

本研究では第一原理計算とグラフ理論を組み合わせて経路探索を行い、八面体の局所格子歪みに着 目して特徴量解析を実施することで、プロトン伝導向上に寄与する構造パラメータを抽出し、高プロ トン伝導性材料設計指針を得ることを目的とした.

3 研究成果

BaZrO₃の 2×2×2 スーパーセルに添加元素 *M*(Y およびSc)を 1~2 原子 Zr サイトに置換固溶させた 12.5~25 mol%*M*モデルを考え,添加元素と同数の プロトンを導入した.結晶学的に独立な配置に対 してエネルギー計算を実施し,グラフ理論による 長距離拡散における伝導経路探索と会合エネルギ ーおよび伝導の活性化エネルギーの評価を行った. 全構造および伝導経路上の構造のエネルギーを結 晶構造記述子で回帰分析し,その支配因子を抽出 した.構造記述子としてカチオン配置や添加元素 とプロトンの距離,局所格子歪みである *B*O₆ 八面 体の歪みや角度を用いた.

結果の一例として,Y 添加系の伝導経路上の構造の記述子重要度を図1に示す.重要度上位2つの記述子はBO₆八面体回転角の標準偏差(θ_{std})および最大値(θ_{max})であった.一方,全構造の回帰分析では,これらの記述子よりも添加元素の配置や添加元素・プロトン間の距離の重要度が高かっ



Figure 1: Descriptor importance obtained from random forest regression analysis.

た.これらの結果は、伝導経路上の結晶構造のエネルギーが主として八面体回転角により決定づけら れることを示唆している.

回帰分析によって得られた結果の検証のため、各Y濃度について最安定プロトン配置の結晶構造中の BO_6 八面体に、回転角 $\Delta\theta$ を与えた構造(図2(a))のエネルギーを算出した.エネルギーの θ_{std} および θ_{max} 変化量依存性を図2(b,c)に示す.いずれの組成でも回転角の増大に伴いエネルギーは上昇するが、その変化は高濃度である25 mol%Yの方が大きい.Y濃度の増加に伴い BO_6 八面体回転が硬くなることでプロトン伝導の活性化エネルギーが増大し、伝導度が低下することを明らかにした.

[1] K.D. Kreuer, Annu. Rev. Mater. Res. 33 (2003) 333–359. [2] D. Han, T. Uda, J. Mater. Chem. A 6 (2018) 18571–18582. [3] J. Hyodo, *et al.*, Adv. Energy Mater. 10 (2020) 2000213. [4] Y. Yamazaki, *et al.*, Chem. Mater. 32 (2020) 7292–7300.



Figure 2: (a) Most stable structure with the octahedron rotation of $\Delta\theta$ for 25 mol% Y model. Dependence of relative energy on change in the octahedron rotation (b) $\Delta\theta_{std}$ and (c) $\Delta\theta_{max}$ for most stable structures of 12.5 and 25 mol% Y models.

4 ま と め

本研究では、第一原理計算とグラフ理論を組み合わせ、八面体の局所格子歪みに着目して特徴量解 析を行い、プロトン伝導向上に寄与する構造パラメータの抽出を試みた.その結果、伝導経路上の結 晶構造のエネルギーが主として八面体回転角により決定づけられることが示唆された.

実測データを用いた各種建築物の減衰モデルに関する研究

徳島大学大学院 社会産業理工学研究部 白山 敦子

表1 伝達特性値

水平動

回転動

4.0700 2.2007

0.3688

8.1175

13.2422 0.0003

 \overline{d}_{00}^{H}

 \overline{d}_{10}^{n}

 \overline{d}_{20}^{H}

 \overline{d}_{00}^{R}

 \overline{d}_{10}^R

 \overline{d}_{20}^R

1 はじめに

本研究では、地盤との動的相互作用を考慮した解析モデルに対し、同等の応答が得られる基礎固定系 建物の減衰モデルと減衰定数を探索・抽出する考え方として一致係数を定義し、建物の構造と層数に対 する減衰定数の傾向について検討を行っている。これまでの報告では文献¹⁾による手法を用いているも のの、地盤のせん断波速度を考慮した地盤連成系の固有周期に対する一致係数から求まる減衰定数につ いて、やや連続性に欠けた傾向となった。そこで、本検討では同じ D.G.C 理論を力・変位関係で評価し たインピーダンス関数²⁾を用いて再検討を行った。

2 研究方法

検討対象とする上部構造は、各層剛性がAi分布に基づく5層のRC、S造である。各層の階高は3.75m、 各層重量は各層同一とし、基礎重量は各層重量の3倍とした。基礎は直接基礎とし、基礎の根入れは考 慮しない。解析モデルは、上部構造が線形のSRモデルと基礎固定系モデルとした。解析に用いた地震 波は、解放工学的基盤上での神戸位相、八戸位相、乱数位相の告示波3波とした。

SR モデルの上部構造の内部粘性減衰は、各次モードに対して 1%の減衰定数とし、基礎部に地盤のせん断弾性波速度 Vs が 400, 300, 200(m/s)の時の SR バネを用いた。SR バネは、遅延時間を考慮した D.G.C を用いた。図1に水平動および回転動のインピーダンスを、表1にそれぞれの伝達特性値を示す。



図1 SR バネのインピーダンス

一方、基礎固定系モデルの上部構造の内部粘性減衰は剛性比例型、質量比例型、Rayleigh減衰とし、1 次モードの減衰定数を 1~20%まで 1%毎に変化させ、SR モデルと基礎固定系モデルの応答層せん断力 係数から一致係数を算出した。

また、一致係数は、SR モデルと基礎固定系モデルのベースシャー係数の一致度合に、両モデルの高 さ方向の応答層せん断力分布に関する相関係数を乗じたものとして定義(図 2)している。



図2 一致係数の定義

3 研究成果

図3に、5層RC造の一致係数と減衰定数の傾向を、表2に一致係数が最大となるときの減衰モデル と各次モードの減衰定数をそれぞれ示す。一致係数が最大となるときの減衰定数は、Vs=400(m/s)で3 ~4%、300(m/s)で4~6%、200(m/s)で7~9%となり、硬質な地盤から軟弱な地盤になるにつれて、減衰 定数が増大する傾向にある。減衰定数は入力地震波の位相特性により変動する傾向が見られ、1次モー ドが支配的な建物では、各減衰モデルによる一致係数の差は小さいことがわかる。また、Vs=200(m/s) では、告示神戸の一致係数が他の告示波と一致していない。これは一致係数の定義において、ベースシ ャー係数は内部粘性減衰の調整により応答が比較的一致しやすいが、高さ方向の応答せん断力係数に基 づく相関には、入力地震動の位相特性やロッキングの影響があるものと考えており、今後解明していく 予定である。



	固有周期(s)	○ 告示神戸 (減衰モデル)			△ 告	示八戸(減衰モ	デル)	□ 告示乱数(減衰モデル)			
		400(m/s)	300(m/s)	200(m/s)	400(m/s)	300(m/s)	200(m/s)	400(m/s)	300(m/s)	200(m/s)	
1次	0.375	0.030 (Ray)	0.040 (Ray)	0.070 (剛)	0.040 (剛)	0.060 (Ray)	0.090 (Ray)	0.030 (Ray)	0.060 (Ray)	0.090 (Ray)	
2次	0.151	0.030	0.040	0.174	0.100	0.060	0.090	0.030	0.060	0.090	
3次	0.096	0.039	0.052	0.273	0.156	0.078	0.117	0.039	0.078	0.117	
4次	0.071	0.049	0.066	0.369	0.211	0.099	0.148	0.049	0.099	0.148	
5次	0.056	0.060	0.081	0.466	0.266	0.121	0.181	0.060	0.121	0.181	

表 2 一致係数が最大となるときの減衰定数と減衰モデル(RC 造)

図4に、5層S造の一致係数と減衰定数の傾向を、表3に一致係数が最大となるときの減衰モデルと 各次モードの減衰定数をそれぞれ示す。一致係数が最大となるときの等価な減衰定数は、Vs=400(m/s) で1~2%、300(m/s)で1~2%、200(m/s) で2~4%となっている。これらの結果、RC·S造ともに比較的 堅硬な地盤を想定した場合、文献4)で示された評定建物(1966~1996年)の減衰定数の値と整合してお り、より高層建物を想定した場合には、地盤への逸散減衰の影響が小さくなるため、地盤の硬軟の影響 が小さくなり、文献4)で示されている減衰定数に更に近似していくと考えられる。



	固有周期(s)	○ 告示神戸 (減衰モデル)			△ 告	示八戸(減衰モ	デル)	□ 告示乱数(減衰モデル)			
		400(m/s)	300(m/s)	200(m/s)	400(m/s)	300(m/s)	200(m/s)	400(m/s)	300(m/s)	200(m/s)	
1次	0.563	0.010 (剛)	0.010 (剛)	0.020 (剛)	0.020 (Ray)	0.030 (剛)	0.040 (剛)	0.010 (剛)	0.020 (剛)	0.040 (質)	
2次	0.224	0.025	0.025	0.050	0.020	0.076	0.101	0.025	0.050	0.016	
3次	0.143	0.039	0.039	0.079	0.026	0.118	0.158	0.039	0.079	0.010	
4次	0.106	0.053	0.053	0.106	0.033	0.159	0.212	0.053	0.106	0.008	
5次	0.085	0.066	0.066	0.133	0.040	0.199	0.266	0.066	0.133	0.006	

表3 一致係数が最大となるときの減衰定数と減衰モデル(S造)

4 まとめ

本検討では、基礎固定系の一致係数を基に 5 層建物の減衰モデルと減衰定数を分析した。今後、中・ 高層建物の減衰定数については、本検討と同様の手法を用いて明らかにし、基礎形状の違い、軟弱地盤、 不整形・非成層地盤における等価粘性減衰定数および減衰モデルの検討を行う。

参考文献

- 1)日本建築学会,(2000),「建物と地盤の動的相互作用を考慮した応答解析と耐震設計」, pp. 92-95, pp. 114-123.
- 2) Kensuke Baba, (1996) "Soil-structure interaction systems on the base of the ground impedance functions formed into a chain of impulses along the time axis", 11th WCEE, No.1186.
- 3)山下忠道 他,(2004),「地盤への逸散減衰を考慮したエネルギー吸収型建物の地震応答性状」,構造 工学論文集, Vol.50B, pp. 465-472.
- 4) 日本建築学会, (2000), 「建築物の減衰」, pp. 189-213.

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、従 来のシリコンに代表される無機半導体ばかりではなく、柔軟性や軽量性、デザイン性などに優れた有 機半導体に関する研究も盛んに行われている。一般に、これらの材料は、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分野が大きく進歩するためには、単 分子デバイスの構築が非常に重要であり、単分子レベルでの導電性の発現・制御に関する研究・開発 が必須となっている。これまでに代表者は、独自の合成手法によって新しい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、得られる化合物はいずれも空気下非 常に安定で、電気化学測定において可逆な酸化還元挙動を示すことも見出している。また、構造修飾 や類縁体合成を比較的簡便に行うことができるため、物性のチューニングならびに系統的な化合物群 の創出も可能である。これらの知見に基づき、2017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 極等を用いたデバイスの作製および動作測定を行うことで、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、単分子素子としてこれまでにも様々な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、空気への曝露や電圧の印加によって容易 に分解してしまうため、空気下帯電状態で再現よく動作するデバイスの構築には、優れた安定性をも つ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 近年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たな高安定性単分子有機材料 を創出し、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単分子トランジスタとして有効に機能することを 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規π共役化合物の合成とそれ を用いたデバイスの導電性測定を通じて、母骨格およびリンカーの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の開発を目指す。

3 研究成果

これまでの共同研究によって、下記のように Si2x2 を母骨格とする π 共役化合物が有機分子素子と して有効に機能することを見出してきている。とくに昨年度は、両端に剛直なビフェニル鎖を介して チオール部位を導入した分子 **1** を合成し、これを用いたデバイスの作製およびその導電性についての 調査を中心に検討を行ったところ、ナノギャップ電極の片側に分子 1 が吸着したデバイスが単電子ト ランジスタとして機能することがわかった。しかしながら、電極間を架橋したデバイス開発について は期待通りの成果は得られていない。

そこで、今年度の研究においては主に、引き続き Si2x2 を母骨格とし、リンカー部位の対称性がデ バイス構築およびその性能に与える影響についての知見を得るために、左右のリンカー長が異なる非 対称な構造をもつ分子 2 を新たに合成し、これを用いたデバイスの作製およびその導電性について調 査を行った。その結果、ナノギャップ電極間を架橋したデバイスを効率的に構築する方法については 依然として課題が残っているものの、分子 2 を用いた単分子トランジスタが、低温下のみならず室温 下においても安定に動作することを見出した。また、分子 2 を用いることにより、共鳴トンネル現象 を示すデバイスの作製にも成功しており、左右非対称なリンカーの有効性を示唆する結果を得ること ができた。



4 ま と め

今年度の共同研究により、母骨格となる Si2x2 の両側に長さの異なる剛直なリンカー部位をもつ分 子 2 が単分子デバイスとして機能することを明らかにしたが、当初の目標であるナノギャップ電極間 を架橋したデバイスを用いた共鳴トンネル現象を再現よく観測するには分子構造のさらなる改善が必 要であることが示唆された。今後は、Si2x2 とチオール部位との間のリンカーの剛直性を適切に調節 することで架橋構造の効率的な構築の実現に向けた検討を行うとともに、得られるデバイスの特性を 調べることで構造-物性相関を理解するとともに、有用性の高い架橋型単分子電子デバイスの開発を 目指す予定である。

準安定固溶体(Fe₂O₃)_{0.67}(Al₂O₃)_{0.33}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-Fe₂O₃ と α-Al₂O₃ はいずれもコランダム型構造を示すものの,格子定数が異なるため平衡状態図では 固溶範囲は両端の組成近傍に限られる. 我々は γ -Fe₂O₃ と γ -Al₂O₃ を出発物質としてメカニカルアロイ ングにより,コランダム型構造を示す Fe₂O₃-Al₂O₃ 全率固溶体を合成できることを見出した. この固溶 体の格子定数は Vegard 則を満たし, EXAFS による Fe-Fe 間距離の動径分布では Al 置換量とともに連 続的に変化することなどから, Fe₂O₃ と Al₂O₃ がナノスケールでドメイン構造を形成しているのではな く,確かに原子レベルで固溶体を形成していることが明らかにしてきた.

 $Fe_2O_3-Al_2O_3$ 固溶体はコランダム型構造を維持しながらカチオンが全率で混合するはじめての系であるため、熱力学的な研究を行うことは有意である.本研究では液体ヘリウム温度から室温に至る領域で熱容量測定を行い、 Fe_2O_3 に Al を置換した効果を調べることにした. $(Fe_2O_3)_{1-x}(Al_2O_3)_x$ の組成式で x = 0.50 はすでに測定しているので、今回は Fe_2O_3 側の x = 0.25 の測定を行い、熱力学関数を比較することにした. 申請段階では x = 0.33 を行う予定であったが、連続的な比較を行うため、x = 0.25 とした.

2 実験方法

γ-Fe₂O₃ と γ-Al₂O₃ を窒化ケイ素製ポットに入れ,遊星型ボールミル(Fritsch PL-7)を用いて 800 rpm で 240 分ミリングを行うことにより, (Fe₂O₃)_{0.75}(Al₂O₃)_{0.25} 固溶体試料を合成した. その後ミリングによる 格子歪を取り除くため 700℃で1時間アニーリングを行った.

この粉末を 200 MPa の静水圧でプレス後,薄片状に整形し 5 mg 程度を切り出して試料とした.川路 研究室既設の緩和型熱量計(Quantum Design, PPMS)に 11 mg の試料をセットし,2K から 300 K に至る 温度領域で熱容量を測定した.

3 研究成果

Fig. 1 に固溶体の熱容量の測定結果を示す. 熱容量の 値は全体的に α -Fe₂O₃および α -Al₂O₃の間にあり, x = 0.50 よりも Fe₂O₃ 側であった. この温度領域では顕著な相転 移などによる熱異常は検出できなかった. 一方,組成依 存性の観点からは,固溶体は Fe₂O₃ と Al₂O₃ を直線で結ん だ値よりも高い値を示し,ミリングによる格子の乱れが 残っている可能性が示唆された.



Fig. 1 Measured heat capacities of Fe_2O_3 -Al_2O_3 solid solutions.

4 ま と め

今回 x = 0.25 の固溶体を測定することによって,熱力学関数の連続的な組成依存性が得られた.今後 はカチオン混合の寄与や欠陥による過剰熱容量を議論してゆく予定である.

凍害劣化したコンクリート構造部材に対する補修・補強効果の解明

室蘭工業大学 高瀬 裕也

1 はじめに

コンクリートは、凍害、塩害、中性化など、様々な外的要因により劣化する。劣化した構造物に対し ては、断面修復材で補修するか、あるいは断面を増し打ちして補強するなど、既存構造物の長寿命化を 図ることが重要であるが、劣化した構造部材に対し、これらの補修・補強効果を定量評価した研究例は 極めて少ない。したがって、コンクリート構造物の長期的な安全利用に寄与するため、1)劣化したコン クリート構造部材の耐震性の把握、2)劣化した構造部材に対する補修効果と補強効果の定量評価、3) 効率的な補修・補強工法および設計法の確立が重要となる。

2 研究目的

前述したように、コンクリートの劣化は、様々な外的要因に起因して生じるが、本研究では凍害劣化 を対象とする。また本研究の最終目標は、劣化した部材に対する補修効果、補強効果を定量評価するこ とであるが、本年度は、補強接合部に使用されるあと施工アンカーの定着性能が、コンクリートの劣化 により、どのような影響を受けるか把握することを目的とする。

3 研究成果

(1) 試験体パラメータと試験体形状

表-1 および図-1 に, 試験体パラメー タの一覧と試験体図をそれぞれ示す。本実 験では, アンカー筋の種類として, 異形鉄 筋と全ネジボルト,接着剤には有機系 Ep と 無機系 Ce の接着剤を採用し, 相対動弾性 係数 DM を劣化度合いの指標とし, 100%,



80%, 60%の3段階に設定し、これらを組み合わせて実験パラメータとした。試験本数は、各パラメ ータ 2~3本ずつである。コンクリートを凍結融解作用により劣化させるため、既往の研究で提案¹⁾し た、液体窒素を用いた劣化方法を採用した。試験体は図-1(a)に示すように、*DM* = 100%の試験体は 900 mm × 600 mm × 150 mm のコンクリートベッドとし、劣化させる試験体については、コンクリ ートが凍結しやすくなるよう、アンカー筋1本に対し284 mm 角の試験体を用いることとし、劣化後、 鉄筋とグラウトを用いて図-1(b)のように連結してから、加力実験を実施した。

(2) 加力方法

図-2 に加力装置図を示す。ラムチェアに 320kN センターホールジャッキを取り付け,これにより アンカー筋に引張力を与えた。コンクリートがコーン状破壊しないよう,ラムチェアとコンクリート 表面の間に反力版を使用した。また,アンカー筋2か所の鉛直変位を測定し,抜け出し量を計測した。

	試験体名	d_a	φ	l_e	f_b	fc,100	E_c	f_y	E_s	n	DM	
アンガー筋											実測値	平均值
	Ep-D13-24-100			$4.5d_a$	228	24.5	23.6	455	170	3	_/_/_	_
	Ep-D13-24-80	13	16							2	82.1 / 80.4	81.2
	Ep-D13-24-60									3	57.9 / 59.0 / 64.0	60.3
	Ep-D16-24-100			$4.5d_a$	228	24.5	23.6		197	2	—/—	_
	Ep-D16-24-80	16	22					556		3	79.9 / 80.9 / 83.6	81.5
	Ep-D16-24-60									3	52.4 / 57.4 / 63.8	57.9
異形	Ep-D19-24-100	19	24	$4.5d_a$	228	24.5	23.6	541	179	2	_/_	_
(SD490)	Ep-D19-24-60									3	54.8 / 57.1 / 61.6	57.8
	Ep-D16-39-100		22	$4.5d_a$	228	39.0	26.8	568	187	3	_/_/_	—
	Ep-D16-39-80	16								3	82.7 / 80.0 / 79.0	80.6
	Ep-D16-39-60									3	64.6/61.6/64.8	63.7
	Ce-D16-39-100		22	$4.5d_a$	44.0	39.0	26.8	568	187	3	_/ _ / _	_
	Ce-D16-39-80	16								3	75.0 / 84.6 / 79.7	79.8
	Ce-D16-39-60									3	60.5 / 61.4 / 60.5	60.8
A	Ep-M16-39-100									3	_/ _ / _	_
王イン	Ep-M16-39-80	16	22	$4.5d_a$	228	39.0	26.8	819	170	2	80.3 / 83.8	82.1
(SNB7)	Ep-M16-39-60									3	60.2 / 50.9 / 66.0	59.0

表-1 試験体パラメータおよび材料特性

 d_a : アンカー筋径(mm), φ : 穿孔径(mm), l_e : アンカー筋の定着長さ(mm), f_b : 接着剤の圧縮強度(N/mm²),

f_{c,100}: 凍結融解前の実験時のコンクリート圧縮強度(N/mm²), E_c: コンクリートのヤング係数(kN/mm²),

f_y:アンカー筋の降伏強度(N/mm²), E_s:アンカー筋のヤング係数(kN/mm²), DM :相対動弾性係数(%), n:試験体数(体) ※ DM 実測値(%):表層から深さ 30mm 地点での計測値

(3) 実験結果と耐力評価

図-3に相対動弾性係数と付着強度 τ_{bmax} の関係を示す。 τ_{bmax} は 最大引張荷重を,表面積で除すことで求められる。図-3縦軸の 付着強度比は, DM 以外のパラメータが同一の試験体において, DM = 100 %の τ_{bmax} に対する, DM = 80,60 %の τ_{bmax} の比率であ る。同図より,全ての条件で, DM が低下すると τ_{bmax} も低下して おり, DM = 60 %では τ_{bmax} が最大で 23%低下した。次に耐力評価



するため、本研究では、劣化したコンクリートに対する付着強度 τ_{cal}として、下式を提案²⁾している。

$$\tau_{cal} = \beta \frac{\varphi}{d_a} \sqrt{f_c} \tag{1}$$

$$\overline{f_c} = f_{c,100} - \Delta f_d \tag{2}$$

ここに f_c はコンクリートの等価圧縮強度, $f_{c,100}$ は DM = 100%の圧縮強度, Δf_d は劣化による圧縮強度 の低下量である。図-4の左側に示すように、コンクリートが表層から劣化すると、表層からの深さ y が 0 mm の位置で DM が最も小さく、内部にいくにつれ DM が大きくなり最終的には劣化の影響がな



図-3 相対動弾性係数と付着強度の関係

くなる。本研究では、圧縮強度の低下量を簡便に扱 えるよう、等価圧縮強度を用いている。式(1)の β は 実験係数であり、実験結果から Ep-D13~D19 で β = 4.0, Ce-D16 で β = 3.4, Ep-M16 で β = 4.6 とした。

図-5 に付着強度と等価圧縮強度の関係を示す。 同図の曲線は、式(1)によって計算された値である。 同図を見ると、本提案式の近傍に実験値がプロット されている。さらに、安全率(*t*_{bmax}/*t*_{cal})の平均値が 0.98、相関係数が 0.944 であることから、本提案式に より、劣化したコンクリートに対するアンカー筋の 付着強度を精度よく評価できていると判断される。

4 ま と め

本研究では、劣化したコンクリートに対するあと 施工アンカーの付着実験を行った。本実験の結果、 コンクリートが劣化すると、あと施工アンカーの付 着強度も低下し、DM = 60%では τ_{bmax} が最大で23% 低下した。また、既発表論文で提案した付着強度式 により、劣化したコンクリートの等価圧縮強度を適 用して、さらに接着剤とアンカーボルトの種類に応 じて実験係数 β を適切に設定することで、良好に実 験値を評価することができた。

今後は,劣化した RC 梁を対象に曲げ実験やせん 断実験を実施して,部材レベルにおける,劣化の影



図-5 付着強度と等価圧縮強度の関係

響や、補修効果および補強効果について検討する予定である。

参考文献

- 三好慶大,及川雄大,高瀬裕也,濱幸雄:凍害劣化を模擬したコンクリートに対する断面修復材の 付着すべり特性に関する基礎的研究コンクリート構造物の補修,補強,アップグレード論文報告集, Vol.21, pp.544-549, 2021.10
- 2) 矢野悠佑雅,末長大佑,松永健也,高瀬裕也:表層 部が凍害劣化したコンクリートに対する接着系 アンカーの付着特性,コンクリート構造物の補修,補強,アップグレード論文報告集, Vol.22, pp.463-468, 2022.10

リチウムイオン二次電池用正極材料における 鉄元素の性質と電池性能への影響評価

岡山大学 自然科学研究科 高橋 勝國

1 はじめに

高いエネルギー密度を示すリチウムイオン二次電池(LiB)は、電気自動車動力源やスマートグリッドの電力調整する役割を担っており、低炭素社会におけるキーデバイスの一つである。このLiBの課題として、コストが高いことが挙げられる。高コストとなる要因の一つが正極材料に含まれる Co である。そこで、Co の利用量削減に向けて、層状酸化物の Ni や Mn、A1 を多く含有する様々な組成のLiNi_xCo_yMn₂O₂(NCM)やLiNi_xCo_yAl₂O₂(NCA)などが開発された。しかし、これらの NCM や NCA 中には、含有量は少ないものの Co は含まれており、さらなるコスト削減の妨げになっている。そのため、NCM や NCA などと同等の性能を有し、かつ Co-free の正極材料の開発が必要とされている。

Coの代替元素として低コストで、環境負荷が小さく、資源量の多いFeが注目されている。近年では、 ナノサイズのLiNi_xFe_yMn₂O₂(NFM)やLiNi_xFe_yAl₂O₂(NFA)がNCAやNCMが報告された。しかし、初期充放電 時の高い不可逆容量を示す原因等の正極材料中のFeが電池性能に及ぼす影響についての詳細は明らか になっていない。

2 研究目的

本研究では、様々な組成の NFM と参照試料である NCM811 を合成し、レート特性およびサイクル特性 評価を行う。そして、これらの試料の電池性能比較することでマイクロサイズの NFM における Fe が電 池性能に及ぼす影響を明らかにした。そして、これらの要因と電池性能との相関性から、正極材料にお ける鉄元素の性質が電池性能へ及ぼす影響を解明する。そして、この結果を基に安価な鉄元素を含有す る正極材料の材料設計指針を構築することを目的とする。

3 研究成果

前駆体である (Ni_{1-2x}Fe_xMn_x) (OH)₂ (x=0. 2, 0. 15, 0. 1) は共沈法によって調製した。その前駆体粉末を LiOH・H₂0 と 1:1.03 のモル比で混合し、空気下 300℃で 4 時間、酸素雰囲気下 850℃で 15 時間焼成を 行うことで Li (Ni_{1-2x}Fe_xMn_x) O₂ (x=0. 2, 0. 15, 0. 1) を調製した。また、参照用試料として使用する Li (Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}) O₂ (NCM811) も同様の手法を用いて合成を行った。

合成した NFM のレート特性、およびサイクル特性評価結果から、Fe の組成比が増加するのに伴って、 電池性能が低下することが明らかになった(図 1)。このレート特性、サイクル特性の低下要因を明らか にするために、インピーダンス測定、サイクリックボルタンメトリー、STEM-EDS 観察等で合成した材 料の分析を行った。その結果、Fe の組成比の増加に伴って、電荷移動抵抗は増加、拡散係数は減少す ることが明らかになった。特に拡散係数は参照試料である NCM と比較して 10 倍ほど低い値を示し、レ ート特性低下の主要因であることが示された。XRD 測定結果から、Fe が層状岩塩構造内の Li 層に混入 し、Liイオンの移動を阻害し、拡散係数が低下していることが明らかになった。また、STEM-EDS 観察 結果から、サイクル特性の低下や NFM が NCM と比較して高い不可逆容量を示したのは、充放電過程で 鉄元素が不可逆的な相分離し、材料の構造安定性が低下したためであることが明らかになった。

4 ま と め

本研究では、組成の異なる NFM を調製し、電池性能評価および物性評価を行った。その結果、層状岩 塩構造の正極中における Fe は電池性能(レート特性、サイクル特性)を低下させることを明らかにし た。加えて、詳細な物性評価によって、レート特性やサイクル特性の低下原因を解明した。これらの結 果から、NFM の高性能化に向けた材料設計指針が得られたため、今後の研究ではこの設計指針を基に材 料開発を行っていく。



図1 Li (Ni_{1-2x}Fe_xMn_x)O₂の(a) レート特性評価試験結果および(b) サイクル特性評価試験結果

床スラブを有する鉄骨小梁の接合部詳細が 部材の変形性状に与える影響

愛知工業大学 巽 信彦

1 はじめに

鉄骨小梁の端部接合部は,H 形鋼のウェブのみを高力ボルト摩擦接合としたピンディテールとする ことが多く,構造計算上はピン接合とみなされている.しかし,実際には少なからず曲げモーメントを 負担するため,床スラブを有する小梁に負曲げが作用することで,小梁端接合部付近の床スラブにひ び割れが生じる.

既往の研究では,鉄骨小梁端高力ボルト接合部の回転剛性とすべり耐力の評価方法¹⁾をはじめ,小梁 の下フランジと大梁との隙間を埋めてメタルタッチさせ,負曲げ時の曲げ圧縮を伝達させるコンタク トプレート接合^{2,3)}や,下フランジを高力ボルト摩擦接合で大梁と接合する鉄骨小梁半剛接合⁴⁾により, 接合部の剛性を向上させ床スラブのひび割れ抑制を図る方法が提案されている.しかしながら,高力 ボルトの配置の工夫や,形鋼での代用によるコンタクトプレートの簡素化など,より簡便に小梁端接 合部の剛性の改善が可能であると考えられる.

2 研究目的

本研究では、小梁端接合部における接合部ディテールやコンタクトプレートの有無をパラメータと して、床スラブを有する大梁-小梁部分架構実験を行い、接合部の剛性および耐力に及ぼす影響を確 認する.

試験体は、スパン 5.5m、梁間隔 3m の床組みから抜き出した実大の大梁-小梁部分架構とし、大梁

H-500x200x10x16,小梁 H-300x150x6.5x9 お よび床スラブで構成される.小梁長さは,両 端固定時に負曲げを受ける領域に設定した. 試験体の概要を図1に示す.試験体はH形 鋼の大梁,小梁の上に床スラブが取り付いた 連続梁とする.大梁-小梁接合部は,小梁H 形鋼のウェブのみを高力ボルト(3-M20(F10T))によりガセットプレートと摩擦 接合したピンディテールとなっている.床ス ラブは全長を2250mmとし,幅は各種合成構 造設計指針に基づき算出される有効幅を満 たすように1200mmとして,頭付きスタッド (13-f19x90@150)により小梁と緊結してい る.床スラブ内の鉄筋は溶接金網



D6@100x100(SD295)に加え, 床スラ ブのひび割れ防止を目的として D10@100x200(SD295)を配置してい る.

試験体一覧を図2に示す.実験パ ラメータは、小梁端接合部における (a)ボル 接合部ディテールとコンタクトプ レートの有無であり、ボルトを均等に配置し た標準試験体(図2(a))、ボルトを偏心配置し た試験体(図2(b))、コンタクトプレートを設 置した試験体(図2(c))の計3体の試験体を用 意した.ボルトを均等に配置した試験体で は、ボルトピッチを60mmとした.ボルトを 偏心配置とした試験体は、接合部のボルト群 の図心位置が下フランジ近傍となるように ボルトを配置し、コンタクトプレートと同様 の効果を期待したものである.



図3 セットアップ

実験のセットアップを図3に示す. 試験体

は、小梁の両端部をピン支承とピン・ローラー支承により支持し、自己釣合型反力フレームに固定する.実験は、大梁の両端部に加力治具を接合し、加力梁を介して接続した油圧ジャッキにより試験体の 大梁に強制変形を与える.

3 研究成果

実験結果より得られた全体挙動について,たわみ角が0.01rad.までの結果を図4に示す.図の縦軸は 試験体中央の大梁の中心位置に作用する曲げモーメントであり,横軸はたわみ角である.

ボルト均等配置の試験体(図 4(a))では、初期載荷の正曲げ時には高い剛性を発揮しているが、負曲げ時には正載荷時のおよそ半分程度の剛性となっている.ボルト偏心配置の試験体(図 4(b))では、ボルト均等配置の試験体と比較して初期載荷時から剛性・耐力が正負両側において大きく、正曲げ時の剛性は約2倍、耐力は約1.2倍となった.

コンタクトプレートありの試験体(図 4(c))では、たわみ角-0.0025rad.時までの初期載荷時にはボルト 均等配置の試験体と同じ挙動を示す.これは小梁下フランジとコンタクトプレートが未接触であるた



めである.-0.005rad.に向かう途中で小梁下フランジとスチフナがコンタクトプレートを介して接触(図 中の〇)することにより、剛性・耐力が大きく上昇している.一方、正曲げについてはコンタクトプレ ートの影響がないため、ボルト均等配置の試験体と同様の挙動となっている.以上より、小梁端接合部 における負曲げ時の剛性・耐力は、ボルト均等配置、ボルト偏心配置、コンタクトプレートありの順に 大きくなった.

4 ま と め

本研究では、小梁端接合部における接合部詳細をパラメータとし、床スラブを有する大梁-小梁部 分架構の実験を行った.得られた結果を以下に示す.

- [1] ボルト偏心配置した接合部は、ボルトを均等配置した接合部と比較して、初期載荷時から接合部の剛性・耐力が上昇した.
- [2] コンタクトプレート接合の場合,小梁下フランジと大梁の補強スチフナがコンタクトプレートを 介して接触することにより,接合部の剛性・耐力は上昇した.
- [3] 床スラブの積極的な活用や小梁端接合部詳細に工夫を施すことにより, 接合部の剛性・耐力の向 上や小梁のたわみ, 床スラブのひび割れ抑制が可能であることを示した.

参考文献

- 1) 西本信哉,安田聡,成原弘之,関清豪,佐藤英佑:鉄骨小梁端高力ボルト接合部の回転剛性とす べり耐力その1,2,日本建築学会大会学術講演梗概集,構造Ⅲ,pp.703-706,2010.7
- 2) 西田裕一,有田政樹,北岡聡,鈴木一弁:合成スラブを有する連続梁の接合部構造性能 その1,
 2,日本建築学会大会学術梗概集,構造Ⅲ,pp.1493-1496,2019.7
- 3) 西田裕一,有田政樹,清水信孝,北岡聡:合成スラブを有する連続梁の接合部構造性能 その3,
 4,日本建築学会大会学術梗概集,構造Ⅲ,pp.1307-1310,2020.7
- 4) 木村正人,嶋﨑淳志,宮脇正尚,鈴井康正,浅井英克,斎藤諭:床スラブを利用した鉄骨小梁半 剛接合工法の構造性能その1,2,日本建築学会大会学術梗概集,構造Ⅲ,pp.959-962,2016.8
- 5) 日本建築学会:各種合成構造設計指針·同解説,2014.10

極短ナノギャップ触媒電極を有する水素誘起相変化遷移金属酸化 物薄膜デバイスの作製

大阪大学産業科学研究所 田中 秀和

1 はじめに

遷移金属酸化物の相転移現象の利用により、巨大スイッチング、Mooreの限界以下の微小サイズでの 動作が可能な次世代メモリ創製が期待されており、近年従来の電子の制御にとどまらず、イオンなど を利用したデバイスによって巨大変調を利用しようとの試みが新たに始まっている。この様な背景の 中、遷移金属酸化物 SmNiO₃薄膜に Pt 触媒を用いた水素ドーピングにより、室温において 8 桁に及ぶ 電気抵抗上昇が発見され注目を集めている。本研究では、ナノギャップ電極により、効率的に水素ドー ピングを行い巨大かつ動的物性制御を実現する酸化物薄膜デバイスを形成する。

2 研究目的

触媒として利用する Pt ギャップ電極を付与したペロブスカイト型希土類 Ni 酸化物 (ReNiO₃: Re=Nd, Sm, Eu) 薄膜試料に対し、室温~200°C において水素ガス (Ar 希釈) を導入することにより Pt 電極 表面において解離した H⁺を酸化物薄膜へとドーピングし、抵抗変調を計測する。本材料系では超巨大 な水素誘起抵抗変化が得られるが、水素ドーピング温度が 100~200°Cと高温であること、Pt 触媒電極 近傍の限られた領域のみにしかドーピングできない問題点を有している。これは酸化物中を水素が拡 散する際に高温を必要とすることに起因していると考えられる。電子線描画リソグラフィーを用い、 ReNiO₃酸化物材料の幅およびPt 電極間の幅を各温度でのプロトン拡散長に匹敵するほどに縮めた微 細加工試料することにより、水素化電気伝導測定において、室温においても効率的に水素ドーピング 領域の物性を計測可能となり、室温での高感度水素センシングデバイス創製につながると期待される。

3 研究成果

パルスレーザ蒸着法において、N d GaO₃(110)基板上に NdNiO₃エピタキシャル薄膜を作製し、電子線 描画リソグラフィーを用いて N d NiO₃ナノワイヤ構造を作製した。さらに N d NiO₃ナノワイヤに電 子線描画リソグラフィーPt 触媒電極と Au/Ti 電極を付与した(図 1)。

電極間距離 $L \ge 2 \sim 20 \ \mu m$ 、チャネル線幅 $W \ge 200 \ nm \sim 100 \ \mu m$, Pt 電極幅 $W_E \ge 3 \sim 300 \ \mu m$ と変 化させた Pt (アノード)-Au/Ti (カソード)非対称電極 2 端子細線構造を作製した。非対称電極構造を

用いることで、 水素ドープ が Pt 電極側のみで起こり、 その拡散方向を Au/Ti 電 極への片側へ制限できる。作 製した NNO 細線構造に室 温でプロトンドープを行い、 抵抗 (R)の時間推移を測定 することで抵抗変調挙動の構



図 1 NdNiO₃ ナノワイヤ構造の(a) 光学顕微鏡像, (b) SEM 像

図 2 (a)~(c)に抵抗変調度 ($R_H=R/R_0$)の時間依存性を示す。全てのデバイスが t = 0 sec で水素導入 を開始してから 10²~10⁶ 倍の巨大抵抗変調を示したが、構造パラメータの変化に伴い異なる抵抗変調

挙動が表れた。構造依存の変化は、Pt 電極から NNO チャネルに供給さ れるプロトン密度とチャネル全体に 対する拡散領域の占める割合が異な るため、すなわちプロトン挙動がチ ャネル構造を反映して異なるためで あるプロトン挙動モデルと W, L, WE 依存の抵抗挙動結果から、デバイ ス構造に依存したプロトン挙動とプ ロトン抵抗変調度の関係を 定量的 に表すモデル式、

$$R_H = 1 + A \left(1 + \frac{B}{W} \right) \frac{t}{L} \quad \dots (1)$$



幅, (c) Pt 触媒電極幅

を提案できる。ここでA:NdNiO3中

のプロトン割合増加速度と飽和抵抗変調度の積、B: プロトンを供給す る Pt 領域の大きさを表す定数である。またデバイス構造パラメータの 選択によって、より高速な抵抗変調が実現できることが導かれ、L=1 μ m、W=200 nm という極小サイズの NdNiO₃ナノ細線構造によって $R_{\mu} = 100$ が 40 秒で実現される高速化が実現した。

また式(1)に基づき電極間距離 L をさらに現在のマイクロメートルス ケールから、ナノメートルスケールに短縮することにより、一層の高 感度化/高速化が期待される。この為、真島グループにおいて、電子描 画リソグラフィーにより、水素化酸化物ナノ構造研究に重要な単結晶 基板である Nd GaO₃ 上への極端ナノギャップ電極構造の作製を行っ た。右図にその走査型電子顕微鏡写真を示す。L=20, 30, 50, 70, 100,140, 200, 300, 500 nm の設計を行い、L=50nm までの短縮化を確認 した。



図 3 電子線描画リソグラフィー による NdGaO₃基板上への P t 極短ナノギャップの SEM 象

4 ま と め

現在 L=1 μm、W=200 nm のサイズのデバイスまでのサブミクロンデバイスが実現された。よく制御 された電極による計測により水素拡散長などの物性設計に重要なパラメータを決定でき、材料機能設 計に有用な知見を得ることが出来る。今後、極短ナノギャップ触媒電極と極端ナノ構造強相関電子系 酸化物を融合することにより一層の性能向上の実現が見込まれる。

チタン石型化合物における新規反強誘電体の開発

名古屋大学大学院理学研究科 谷口博基

1 はじめに

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酸素四面体系酸化物、特にシリ ケート/アルミネート系酸化物に着目し、優れた誘電・圧電特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。

2 研究目的

結晶構造中に酸素四面体と酸素八面体の複合的ネットワークを有するチタン石型化合物 (A^{x+}B^{(6-x)+}M⁴⁺O₅ および A^{x+}B^{(7-x)+}M³⁺O₅) に着目し、新たな反強誘電体の設計と探索に取り組む。それに よって見出した物質系の物性を最適化することによって、優れた蓄エネルギー特性や高電圧下における 高誘電率を備えたセラミックス新材料の開発に取り組む。

3 研究成果

今年度はチタン石型化合物の中でも特に CaTi(Si1-sGe_x)O₅の組成系に着目して、系統的な高密度焼結体 セラミックス試料の合成、誘電率の温度および測定周波数依存性の測定、および高電圧印加下における 分極応答の測定を行った。これまでに我々のグループでは、本組成系における Ge 側のエンドメンバー 組成において反強誘電的二重履歴曲線の傾向を見出していた。それに対して本研究では、より高密度な 焼結体における追実験を実施することにより Ge 側のエンドメンバー組成の反強誘電性を改めて確認す るとともに、Si 側エンドメンバー組成においても新たに二重履歴曲線を実証する分極反転電流の観測に 成功し、反強誘電性の存在を明らかにした。特に Si 側エンドメンバーにおいては、電場誘起による分極 フリップが 2 次相転移的なものから 1 次相転移的なものへと変化する多重臨界点の存在を示す結果を 得た。さらに、x = 0.5 の中間組成の試料において、系が常誘電的なふるまいへと変化するとともに顕著 に誘電率が増大することを明らかにした。x = 0.5 の組成における誘電率の温度および周波数依存性の結 果が特殊な微細構造の発現を示唆していたため透過型電子顕微鏡による局所構造観察を実施したとこ ろ、相転移温度以下の温度領域において数ナノスケールの極めて高密度に反強誘電性の反位相境界が生 じ、常誘電的振る舞いや顕著な誘電率の増大の起源となっている可能性を見出すに至った。

4 ま と め

本研究によって得られた成果は、優れた誘電機能性を有する反強誘電体の設計・開発に対する新たな 基礎学術的知見を提供するものであると同時に、再生可能エネルギー開発やパワーエレクトロニクス技 術の革新に大きく貢献する新材料の創製に繋がるものである。

実構造部材を想定した2面同時暴露による 鉄筋コンクリート部材の劣化挙動の把握

福岡大学工学部建築学科 塚越 雅幸

1 はじめに

鉄筋コンクリート(RC)構造物は耐久性向上や美観性確保のために,外壁面に塗料などの塗料系の 仕上げ材料が施行される事がある.一方で,コンクリートの質感をそのまま意匠に用いる打放しコン クリートがある.打ち放しコンクリートに対しては,コンクリート材料の質感をそのまま残しつつ, 保護性能を確保することを目的にコンクリート材料の明度や色相,彩度などを変化する事なく,防水 性を付与できる含侵系の撥水剤が用いられることがある.ただし,従来の一般的な含侵系撥水剤は主 成分が有機系材料であるため,水分・熱・酸性雨・紫外線などの影響により,数年で劣化し,表面部 での撥水性を失う事が報告されている.数年で劣化することから,撥水剤を再度塗布するまでのスパ ンが短く,施行の手間と費用がかかることがある.

2 研究目的

無機系の含浸型撥水剤の開発が進んでおり、その性能についてはいくつか検討されてきているが、 無機系材料の耐久性について、すなわち撥水剤に求められる主な性能である撥水性についての検討が 不十分であると考えられる.また、無機材料の評価方法自体が既存の建築・土木系の仕上材料に関す る JIS や JASS などで明確に規定されていない.

そこで本研究では、まずは有機系材料の劣化因子でもある水分と熱に着目し、特に酸性雨や熱の劣 化を考慮した促進劣化試験を行う事で、無機系材料と有機系材料の劣化性状(耐久性)の違いについ て明らかとし、今後の無機系撥水剤の耐久性評価方法について検討を行うことを目的とする.

3 研究成果

(1) 実験概要

実験に用いた下地となるモルタルの調合を表-1 に、形状と寸法を図-1に示す.モルタルは W/C=60% とし、D13 異形鉄筋を,暴露面よりかぶり厚さ15 mm の位置に配した50×100×250 mmの角柱モルタル供 試体を作製した.なお、モルタルには鉄筋の不働態 被膜の破壊を目的に、練り混ぜ時にC1⁻イオン量で 5.0 kg/m³となるようにNaC1を練り混ぜ水に混入し た.モルタルは打設翌日に脱型し、4週間の封緘養 生を行った.その後、1週間気中乾燥した後に、各 種含侵型改質剤を塗布した.

含侵型撥水剤には、シリコーン系の有機系撥水剤 と、同じくケイ酸塩系の無機撥水剤の固化型と、反

表-1	モルタ	ルの	調	合
-----	-----	----	---	---

W/C	S/C	単位量(kg/m³)							
(%)	(%)	W^{*1}	C^{*2}	S *3	NaCl				
60	300	273	456	1367	8.2				

※1:水 ※2:普通ポルトランドセメント ※3:福岡県玄海灘産海砂,表乾密度2.59g/cm3,吸水率1.46%



応硬化形の2種類と、比較のため無塗布のものを用意した.これら含侵型撥水剤は、仕様などを参考に 2回に分けて2kg/m²を塗布した.

(2)暴露試験方法

暴露試験では次の3シリーズの実験を行った.

①水浸漬:雨水の浸透を想定し、23℃の水面(水道水)に暴露面から1 cm が漬かるように6時間浸漬 させ、その後23℃・60%RHの気中環境で18時間乾燥とさせる工程を3日繰り返した後に、4日間、同気 中環境への暴露を行った。

②熱・水分劣化:試験体全体を 60℃の恒温室の中に設置し,温水により熱と水分の作用を同時に与えた. なお,水は試験開始前よりオーブンの中に設置しており雰囲気温度で十分に加熱された状態から暴露は 行っている.水浸漬と乾燥は,水浸漬と同様のサイクルで行った.

③酸劣化:酸性雨は一般的に pH5.6 程度と言われているが、本研究では促進的に劣化を進行させること を目的に酢酸を用いて pH を 3 程度に調整した溶液を用いた. さらに、表面に付着した酸の影響がその 後の各種測定に影響を及ぼす可能性もあったため、酸劣化については酸溶液に 5 時間浸漬後、1 時間水 道水に浸漬した. その他、水浸漬と乾燥は、水浸漬と同様のサイクルで行った.

3.2 実験結果と考察

(1)供試体の重量変化の測定結果

重量変化の測定結果を図-1 に示す.水浸漬についてみると,吸水と乾燥を繰り返しに伴い供試体重量 は増減を繰り返し,無塗布供試体では,水浸漬時におよそ27.5g増加し,乾燥後は,12.5g程度まで低 下した. 有機系撥水剤では,重量の増加量は最大でも5g程度と大幅に減少しており,かつ,徐々に全 体の重量は減少傾向となったことから,撥水剤の硬化により水分の浸入が抑制され,供試体全体が乾燥 傾向にあったものと思われる.また,無機系反応硬化撥水剤についてみると,最大で20g程度の重量 増加量と無塗布と比べ7.5g程度の水分の浸入の抑制効果が見られた.

熱・水分劣化についてみると、ほぼ水浸漬と同程度の重量変化の傾向を示しており、60℃程度の環境 温度では、撥水性には大きな影響はおよぼさなかったものと思われる.

酸劣化についてみると,試験初期の3週間ほどの重量変化は,水浸漬と同程度であったが,無塗布・ 有機系撥水剤・無機系固化撥水剤については,緩やかに重量は減少傾向にあった.暴露試験期間中のモ ルタル供試体の表面部分を目視により観察した結果,徐々に表面より,酸による化学侵食が進行し,表 層部のセメントが反応・溶解し内部の骨材が露出し,ざらざらとした表情に変化していった.この傾向 は,特に無塗布,有機系撥水剤で強く,無機系固化撥水剤ではわずかに,無機系反応硬化撥水剤にはほ とんど見られなかった.これより,乾燥の他,セメントや骨材の剥落により重量が徐々に減少結果にあ ったものと考えられる.一方で,無機系反応硬化撥水剤では,ほとんど表面の劣化は見られなかったこ とから,既往研究でも報告されている通り,表層に難溶性化学種が残存することにより表層の多孔化が 抑制されその後のセメントと酸との反応を抑制する硬化が継続されたもの思われる.

(2) モルタル表面の接触角の測定結果

接触角の測定結果を図-2 に示す.全暴露試験条件ともに、当然ではあるが無塗布の場合は吸水し撥水 各は 0°を常に示した. 撥水角が最も大きかったものは有機系撥水剤であり、初期値は 130°程度と優 れた撥水性能を示した.しかし、水浸漬後1週間で 90°程度まで急激に減少し、さらに暴露試験期間中 緩やかに低下傾向を示した. 次いで無機系反応硬化撥水剤の接触角が 110°と高く、これも試験開始 1 週間で 90°程度まで低下、その後は、全て暴露試験条件下で同程度の緩やかな低下傾向を示した.無機



系固化撥水剤は,試験開始から2週間ほどは撥水性は示されなかったものの,試験開始から3週間でお よそ80°程度の接触角を示した.これは,今回実験に用いた本材料がセメント中のカルシウム成分等 と反応する際に水分が必要である材料であったため,暴露試験で吸水した水分により徐々に撥水性を発 揮したのではないかと思われる.なおその後は,ほぼ横ばいか若干の低下傾向を示した.

温水劣化では 49 日後から急激に低下しているのに対し,酸劣化では暴露期間中を通して比較的緩や かに低下している.酸劣化は,セメントの剥落が生じており,表面の凹凸によるロータス効果によるも の,または有機系撥水剤は深さ 7.9 mm 位置まで含浸していたため,セメントが剥落し徐々に深い部分 での新しい面での測定となっていた可能性も考えられる.全体的に,熱・水分劣化の値の減少量が目立 ったことから,本劣化環境では表層部付近のみが劣化している可能性が考えられる.

4まとめ

有機・無機系撥水剤の,撥水性能に及ぼす,雨や,日射による熱,酸性雨の影響を模擬した暴露試験 を行った.水のみ,また60℃の環境下での熱・水分劣化では,供試体全体としての吸水量に大きな影響 は及ぼさなかったものの,表面の接触角は徐々に小さくなっていたことから,含侵した内部の撥水性能 は健全に保っているが,表層部から徐々に撥水性能は低下していたものと思われる.

酸劣化では,有機系撥水剤の表面劣化が著しく,酸による表層部のセメントの化学浸食が進行し剥落 が生じたが,無機系の両材料では表面部の劣化に留まった

5 投稿した関連の論文

1) 安田哲也, 塚越雅幸, 岩崎陵佑, 櫨原弘貴, 本田悟 : 無機系含浸型撥水剤の劣化試験方法の検討, コ ンクリート構造物の補修·補強·アップグレード論文報告集, vol. 22, pp. 7-12, 2022.10

半導体ナノ粒子を用いた室温共鳴トンネルトランジスタの創製

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、ナノスケール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期待されている。 中でも、単電子島に半導体ナノ粒子を用いると、電子が電極間で共鳴輸送される量子力学的な系にな ることから、大きく注目されている。

2 研究目的

ナノギャップ電極の間にナノ物質を配した単電子トランジスタは、微細化に伴い MOS 素子など従来 素子の問題点が指摘される中、未知数ながら将来を嘱望されている素子構造である。ナノ物質が半導 体ナノ粒子になると、トンネル遷移により少数のエネルギーレベルを通じて電子がソースからドレイ ンへと共鳴輸送される量子力学的な系になる。真島研究室では、電極材料を Au から Pt 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、様々な粒径の量子ドット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。本研究では、単電子トンネル素子の電圧印加による室温共鳴トンネルトランジス タ動作を目指し、寺西研究室において種々の粒径(バンドギャップ)の半導体ナノ粒子を合成する。 次に、半導体ナノ粒子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、室温共鳴ト ンネルトランジスタを創製する。さらに、10 nm 程度のタイプ II 型二量体ナノ粒子の世界最小ダイオ ード特性についても検討する。

3 研究成果

昨年度までに、粒径 3.8±0.4 nm の単分散 CdS ナノ粒子を架橋性有機配位子(ジチオール)でナノギ ャップ電極に選択集積させたデバイスを作製しトランジスタ特性を測定したところ、9K で負性微分コ ンダクタンスを確認できた。そこで本年度は、バンドギャップがより大きくエネルギー準位が離散化 した約 2 nm の CdS ナノ粒子の合成、ならびに、ナノギャップ電極間への選択集積について検討した。

デカンチオール、デカン酸、デシルアミン存在下、ジ-*n*-オクチルエーテル中、260 ℃ で合成した CdS ナノ粒子の透過電子顕微鏡像を図1aに示す。粒径 2.4±0.3 nm の単分散 CdS ナノ粒子が生成している ことが分かった。また、図1bに示す紫外可視近赤外吸収スペクトルおよび発光スペクトル(励起波長 350 nm)から、CdS ナノ粒子は欠陥発光が支配的であり、ナノ粒子表面に多数の欠陥があることが明 らかとなった。次に、真島研究室にて電子線ビームリソグラフィ、および、無電解金メッキの自己停 止反応を用いて作製した、ギャップ長数 nm、ソース/ドレイン電極線幅 20 nm のナノギャップ電極間 に、架橋性有機配位子が数分子配位した CdS ナノ粒子を化学吸着させ、共鳴トンネルトランジスタを 作製した。このトランジスタ特性を測定したところ、ゲート電圧で変調された明瞭なクーロン階段が 観察された。粒径・欠陥量とトランジスタ特性との相関を明らかにし、さらに、この現象が CdS ナノ 粒子由来であることを明確にするために、引き続きデバイスの作製とトランジスタ特性の検討を行う 予定である。



図1. CdS ナノ粒子の (a) 透過電子顕微鏡像、(b) 紫外可視近赤外吸収スペクトルと発光 スペクトル (励起波長 350 nm)

次に、10 nm 程度のタイプⅡ型二量体ナノ粒子の世界最小ダイオード特性について検討するために、 9.3±0.8 nm の六方晶 CdS のアニオン交換により、六方晶 CdS と立方晶 CdTe が異方的に相分離した 13.9±1.2 nm のタイプⅡ型 CdS/CdTe 二量体ナノ粒子の合成に成功した。今後は、この二量体ナノ粒子 をナノギャップ電極間に選択集積し、ダイオード特性を明らかにする予定である。

4 ま と め

室温共鳴トンネルトランジスタ動作を目指し、より微細な粒径 2.4±0.43 nm の単分散 CdS ナノ粒子 の合成、ならびに、ナノギャップ電極への選択集積に成功した。また、作製したデバイスにおいてゲ ート電圧で変調された明瞭なクーロン階段が観察された。今後は、異なる粒径・配位子長・欠陥量の CdS ナノ粒子を用いてデバイスを作製し、室温共鳴トンネルトランジスタ動作を目指す。また、新た に合成したタイプ II 型 CdS/CdTe 二量体ナノ粒子の世界最小ダイオード特性を実証する。

多元系化合物半導体材料の熱電特性

宮崎大学工学部 環境・エネルギー工学研究センター 永岡 章

1 はじめに

熱電発電は、原子力発電や火力発電と比較して放射性物質や二酸化炭素を出すことなく発電を行う ことができる環境負荷の小さい発電方法である。また、太陽光発電や風力発電といった再生可能エネ ルギーと比較して環境依存が少なく、廃熱の存在によって安定的な発電が行えるためベース電源とし て期待されている。例えば、日常生活に無くてはならない自動車の場合、有効に活用されているエネル ギーは 30%程度であり、残りは廃熱である。エンジンの熱やブレーキの際の摩擦熱を回収し電気に変 換する事が可能ならば、エネルギー消費量を有効に減らす事が出来る。現在実用化されている熱電材 料は Bi 系や Pb 系の化合物で変換効率は 10%程度であり環境負荷が大きいため、「低コスト・安全性」 と「熱電特性の向上」が求められる。

2 研究目的

熱電素子は大きな起電力を得るために p 型半導体と n 型半導体の両方を用いたパイ型構造が一般的で ある。しかし、熱電材料はそれぞれ異なった性能指数の温度依存性、熱膨張率、融点といった特性を有 する。そのため、熱電特性や安定温度が大きく異なった p 型半導体と n 型半導体を用いた熱電素子は、 変換効率の低下や長期安定性が期待できない。したがって、デバイス化には熱電特性が類似である同材 料で p 型伝導と n 型伝導が必要となる。

本研究で注目した環境調和型熱電材料 Cu₂ZnSnS₄ (CZTS)は、Cu/Zn 不規則構造によって固有の低熱伝 導度を有しながら、組成制御とドーピングによる高い電気的特性を実現した。これによって 800 K にお いて無次元性能指数 ZT = 1.6 を達成している[1]。CZTS は Cu 空孔 (V_{Cu})、Zn サイト Cu (Cu_{Zn})アクセ プター欠陥が、ドナー欠陥の欠陥形成エネルギーよりも低く支配的であるため p 型伝導を示す。そのた め、組成変化およびドーピング技術によっての伝導型制御は難しく、n 型 CZTS は報告されていない。 Ag₂ZnSnS₄ (AZTS)では、第一計算原理より Ag サイト Zn (Zn_{Ag})欠陥が浅いドナー欠陥となることで n 型 半導体を示すとされている[2]。そこで、(Cu_{1-x}Ag_x)₂ZnSnS₄ (CAZTS)結晶の伝導型は Ag 混晶量増加に伴 い p 型から n 型に変化すると考えられる。本研究ではデバイス化に向けた n 型(Cu_{1-x}Ag_x)₂ZnSnS₄ 結晶成 長と熱電特性および電気伝導特性について調査した。

3 研究成果

成長温度 1050 °C で図 1CAZTS (x = 0.5)多結晶インゴット が得られた。Ag 組成を変化させた CAZTS の粉末 XRD 結果 を図 2 に示す。AZTS 相と CZTS 相は、ZnS 固相+液相の反応 による包晶反応によって形成されるため、ZnS 相が異相とし て残留しやすい。粉末 XRD パターンより ZnS 異相は確認で



図 1 CAZTS (x = 0.5)インゴット



図 3 ($Cu_{1-x}Ag_x$)₂ZnSnS₄結晶の(a) ゼーベック係数温度変化と(b) 電気伝導率の温度変化 (高温測定) きず、各 Ag 組成の CAZTS 相が得られた。これらのサンプルを用いて熱電特性評価を行った。

図 3(a) ゼーベック係数温度変化と図 3(b)電気伝導率温度変化(高温測定)をそれぞれ示す。Ag 組成 (x = 0.1-0.3)のサンプルでは、ゼーベック係数が正の値を示したため p 型半導体であることを確認した。 さらに Ag 組成増加とともに Zn_{Ag}ドナー欠陥が増加したため、補償効果によりキャリア濃度が減少し、 ゼーベック係数が増加したと考えられる。x > 0.4 の時にゼーベック係数(60-70 μ V/K)が負の値を示し、 ホール係数も負の値を示した事から n 型半導体であることを確認した。n 型 CAZTS (x = 0.4)サンプルで 室温において電子濃度 ~10¹⁶ cm⁻³を示した。

図4に CAZTS の電気伝導率温度変化(低温測定)を示す。測定結果から最小二乗法を用いて式 (1)を フィッテイングすることで電気伝導機構について調査した。

$$\sigma(T) = \sigma_H exp\left(-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right) + \sigma_B exp\left(-\frac{E_A}{k_b T}\right) + \frac{\sigma_{GB}}{T^{\frac{1}{2}}}exp\left(-\frac{E_{GB}}{k_b T}\right)$$
(1)

 σ_{H} 、 σ_{B} 、 σ_{GB} はプレファクター、 T_{0} はホッピング伝 導における Mott 特性温度、 $E_{A} \ge E_{GB}$ はそれぞれ バンド伝導における熱活性化エネルギーと粒界 におけるバリアエネルギー、 k_{b} はボルツマン定数 である。室温で電気伝導率は CAZTS (x = 0.1-0.2) において約 1.0 S/cm、CAZTS (x = 0.4)においては 約 10⁻² S/cm を示した。Ag 混晶量増加に伴い、全 温度域で電気伝導率の低下が確認された。Ag 混 晶量増加に伴う電気伝導率の低下は、CZTS の p 型欠陥と AZTS の n 型欠陥がキャリア補償によっ てもたらされたと考えられる。





図4 電気伝導率温度変化 (低温測定)

セプター欠陥 Cu 空孔 (V_{Cu})に一致することから V_{Cu} のアクセプター欠陥が支配的であると考えられる。 n 型が確認された CAZTS (x = 0.4)では、 $E_A = 45$ meV であり、AZTS において形成エネルギーの小さいド ナー欠陥 Zn_{Ag}のエネルギー準位と良い一致を示した。

Mott 特性温度は CAZTS (x=0.1)において約 10⁴ K を示し、CAZTS (x=0.4)において約 10⁶ K を示した。 Mott 特性温度はフェルミ準位 E_F 付近の局在半径と状態密度に反比例する。 T_0 が大きいほど E_F 付近の 状態密度が少ないことを意味する。Ag の混晶量が少ない場合は V_{Cu} が支配的であると考えられる。同 族である Ag の混晶量が増加することで V_{Cu} に Ag 置換され (Ag_{Cu})、欠陥が中性化することで E_F 付近 の状態密度が減少したと考えられる。

結晶粒サイズは CAZTS (x=0.1)において約 60 nm を示し、CAZTS (x=0.4)において約 30 nm に減少した。粒界バリア *E_{GB}*は CAZTS (x=0.1)において約 90 meV を示し、CAZTS (x=0.4)において 250 meV に増加した。つまり、Ag 混晶による結晶粒径の減少が界面の増加をもたらすことで粒界バリアの増加につながったと考えられる。Ag 混晶量に伴う CAZTS の電気伝導率の低下はキャリアの補償や状態密度の減少に限らず、結晶粒径の減少によるキャリア輸送の影響も要因の一つであると言える。

4 ま と め

本研究では熱電素子のデバイス化を目的として p型 CZTS へ Ag 混晶することで n型(Cu_{1-x}Ag_x)₂ZnSnS₄ の作製を行った。XRD 測定より主要なピークを確認し、単相 CAZTS サンプルが得られた。ホール効果 測定とゼーベック係数測定ともに CAZTS (x = 0.4)で n型を示し、伝導型の制御に成功した。電気伝導率 の温度変化から CAZTS の電気伝導機構は、欠陥中のホッピング伝導、バンド伝導、粒界バリアが支配 的であることを明らかにした。n型 CAZTS の熱電特性は p型 CZTS の ZT = 1.6 よりも低いため、ドーピ ング、組成制御、結晶品質の向上から物性の最適化を今後の課題とする。

引用文献

[1] A. Nagaoka et al., J. Mater. Chem. A 9 (2021) 15595.

[2] Z. K. Yuan et al., Adv. Funct. Mater. 25 (2015) 6733.

コーン状破壊により損傷した露出柱脚の被災後補修

豊橋技術科学大学 仲田章太郎

1 はじめに

屋内運動場は災害時の避難所として利用される重要な施設であり、その耐震性の確保は重要な課題で ある。特に、屋内運動場で多用される露出柱脚は、鋼柱に作用する軸力、せん断力、曲げモーメントを 基礎に伝達する役割があるため構造的に極めて重要な部位である。しかしながら、近年の地震において、 露出柱脚におけるアンカーボルトの残留伸びやコーン状破壊による被害が多く散見されている。これを 受け、本研究課題では、露出柱脚の被災後補修法を提案し、その補修方法について検討する。

2 研究目的

本研究課題では、立体骨組の地震応答解析を実施し、アンカーボルトの締め直しによる被災後補修法 について検討する。解析は STERA_3D を用いて、補修量(=補修した柱脚の数/柱脚の全数),余震の 大きさ、露出柱脚の復元力特性をパラメータとし、補修のバランスを検討する。本年度は、研究の第一 段階として、アンカーボルトの締め直しにおける補修量について考察した。

3 研究成果

アンカーボルト締め直しの余震に対する安全検証とし て図1を示す。図の縦軸は本震時の最大変形角に対する 余震時の最大変形角であり、変形増加率と呼ぶ。一方、 横軸は本震時の最大地動速度(以下, PGV)に対する余震 時の PGV であり、余震倍率と呼ぶ。図中のマーカーは、 補修量が 0.0~1.0 とした全ての解析結果である。

まず,梁間方向に着目する。一部の変形増加率が1を 超えているものの,そのほとんどの変形増加率が1以下 となった。したがって,余震に対して梁間方向の変形は ほとんど増加しないことがわかった。次いで,桁行方向 に着目する。余震倍率が0.5以下の解析結果をみると, 変形増加率は1以下となった。



4 ま と め

本年度は、STERA_3Dによる立体骨組の地震応答解析を実施し、アンカーボルトの締め直しにおける補修量について考察した。余震の大きさと変形抑制効果の関係について見ると、余震倍率が0.5以下の解析結果は、いずれも変形増加率は1以下となった。したがって、余震の大きさがPGVにして本震の50%以下であれば、屋内運動場は余震の影響をほとんど受けないことが明らかになった。

強固な相互作用を有する表面修飾剤を用いた単電子トランジスタの 室温安定動作

株式会社 GCE インスティチュート 中村貴宏

1 はじめに

単電子トランジスタ (SET) は、ギャップ間隔が一桁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 極から構成されたナノ電子デバイスである.これまでの研究において、真島研で確立されている金無電 解めっき被覆白金ナノギャップ電極¹と、研究代表者の独自手法であるレーザー誘起核生成法²により 作製した金-白金合金ナノ粒子を単電子島として構築した SET が、室温付近において構造安定性が改善 することが示されている.一方、ナノギャップ電極やナノ粒子はアルカンチオール修飾により安定化し ているが、温度上昇に伴い分子運動が活発化すること、ナノギャップ電極の先端やナノ粒子の曲率半径 が極めて小さいことに起因してアルカンチオール分子のアルキル基間の距離が遠く分子間相互作用が 不十分であることから、高温領域におけるデバイスの構造不安定化の要因となっている可能性がある.

2 研究目的

本共同研究では、単電子島として用いるナノ粒子のさらなる構造安定化を目的とし、温度安定性と構 造安定性に優れる白金ベースナノギャップ電極と合金ナノ粒子の単電子島、さらにそれらの金属と強固 な相互作用を有する表面修飾剤から構成される SET を作製し、同デバイスの室温安定動作を実現するこ とを目的に研究を行う.まずは、レーザー誘起核生成法により構造安定化が確認されている金ー白金合 金ナノ粒子を対象とし、いくつかの異なる分子構造を有する表面修飾剤を用いた修飾を検討した.作製 された表面修飾ナノ粒子の電子顕微鏡観察と熱物性測定により、構造と熱安定性を評価した.

3 研究成果

金ならびに白金の前駆体水溶液をそれぞれの金属のモル比が1:1となるように混合して前駆体水溶 液を作製した.作製した水溶液に対してフェムト秒パルスレーザー光を所定の時間集光・照射すること で組成が制御された全率固溶の金-白金合金ナノ粒子を得た.ナノ粒子の表面修飾のための表面修飾剤 として以下の三種類を選択した.

- 1. トルエン-3, 4-ジチオール (toluS2)
- 2. [4-(tert-ブチル)フェニル]メタンチオール (buPhS)

3. 3-メルカプトプロピル(ジメトキシ)メチルシラン (C4SiS)

1 は二価のチオールによる表面修飾, 2 は表面修飾分子間の π-π 相互作用, 3 は表面修飾分子間のア ルキル架橋による安定化を期待した.これらの表面修飾剤について,相間移動法もしくは分子置換によ るナノ粒子の表面修飾を試みた.

トルエン-3,4-ジチオール,[4-(tert-ブチル)フェニル]メタンチオールを用いた相間移動法によるナノ粒子の表面修飾ではナノ粒子分散コロイド溶液から有機溶液中へのナノ粒子の抽出が確認され,ナノ粒子の表面修飾が達成されが,抽出されたナノ粒子のTEM 観察結果ではナノ粒子同士の凝集・融合が

確認された.これは金属と表面修飾剤,表面修飾剤同士の分子間相互作用が強いことに起因して相間移動の際に一部表面修飾された粒子同士が結合したためであると考える.これに対して,これまで相間移動法によるナノ粒子の表面修飾に用いてきたドデカンチオールにより表面修飾を行ったのち,表面修飾後のナノ粒子分散液に対してトルエン-3,4-ジチオール,[4-(tert-ブチル)フェニル]メタンチオールを加えて分子間の置換作用による表面修飾を試みた.ナノ粒子の電子顕微鏡観察結果をFig.1に示す.いずれの場合においても各粒子が分散性良く存在し,ナノ粒子が修飾されていることが示唆された(Fig.1(a)および(b)).また,アルキル架橋による効果を期待した3-メルカプトプロピル(ジメトキシ)メチルシランによる表面修飾は、レーザー合成ナノ粒子分散水溶液中への添加により行った.ナノ粒子の電子顕微鏡観察結果(Fig.1(c))では互いの粒子が一定の間隔を保って存在していることが確認されナノ粒子の表面修飾が示唆された.これはシランカップリング剤によるナノ粒子の表面修飾の可能性を示唆する結果である.



Fig. 1. TEM micrographs of surface modified Au–Pt nanoparticles with (a) dodecanthiol (C12S) \rightarrow Toluene-3,4-dithiol (toluS2), (b) dodecanthiol (C12S) \rightarrow (4-tert-Butylphenyl)methanethiol (buPhS) and (c) 3-Mercaptopropyl(dimethoxy)methylsilane (C4SiS).

図2に表面修飾が示唆された各ナノ粒子における熱重量・示差熱同時測定 (TG-DTA) を用いた分析結 果を示す. ドデカンチオール修飾後に [4-(tert-ブチル)フェニル]メタンチオールを添加したナノ粒子 (C12S → buPhS, Fig. 2 (c)) は、ドデカンチオール修飾したナノ粒子 (C12S, Fig. 2 (a)) と同じ温度付近 (280 ℃) で燃焼に起因するピークが確認され、重量減少も酷似していることから、修飾剤は置換されて いないことが示された.これはドデカンチオールと[4-(tert-ブチル)フェニル]メタンチオールがいずれも 分子内の硫黄原子一点での修飾であることに加えて、[4-(tert-ブチル)フェニル]メタンチオールはかさ高 い tert-ブチル基を有していること、かつ分子鎖長がドデカンチオールに比べて短いために、先に修飾し ていたドデカンチオールとの立体障害に起因して十分な置換反応が進行しなかったものと考える.一方, ドデカンチオール修飾後にトルエン-3,4-ジチオールを添加したナノ粒子 (C12S → toluS2, Fig. 2 (b)) な らびに 3-メルカプトプロピル(ジメトキシ)メチルシラン (C4SiS, Fig. 2 (d)) で修飾したナノ粒子は, 測 定温度領域において燃焼に起因するピークが確認されておらず、重量減少もドデカンチオール修飾ナノ 粒子と比較して緩やかであることから、いずれも耐熱性が向上していることが確認された.前者 (C12S → toluS2) ではトルエン-3,4-ジチオールが2価のチオールであることから置換反応が進行し、さらに芳 香環を有しているため飽和炭化水素基のみを有するドデカンチオールよりも耐熱性が向上したものと 考える. 後者 (C4SiS) では, ナノ粒子表面に結合した 3-メルカプトプロピル(ジメトキシ)メチルシラン 間において縮合反応が進行し、シロキサン結合が生じたために耐熱性が向上したものと考える.



Fig. 2. TG-DTA profiles of surface modified Au—Pt nanoparticles with (a) dodecanthiol (C12S), (b) dodecanthiol (C12S) \rightarrow Toluene-3,4-dithiol (toluS2), (c) dodecanthiol (C12S) \rightarrow (4-tert-Butylphenyl)methanethiol (buPhS) and (d) 3-Mercaptopropyl(dimethoxy)methylsilane (C4SiS).

4 ま と め

単電子島の熱安定性を向上することを目的に、レーザー誘起核生成法により作製した金-白金合金ナノ粒子を対象とし、異なる分子構造を有する表面修飾剤を用いた修飾を行った.二価のチオールを持つトルエン-3,4-ジチオール、アルキル架橋効果が期待される 3-メルカプトプロピル(ジメトキシ)メチルシランにより修飾したナノ粒子は、従来のドデカンチオール修飾したナノ粒子に比べて熱安定が向上していることが確認された.今後は、同ナノ粒子を単電子島とした SET を形成し高温領域における動作安定性について検討を行う.

参考文献

- 1. Y. Y. Choi, Y. Majima et al., Appl. Phys. Express, 12, 125003 (2019).
- 2. 例えば T. Nakamura et al., J. Nanopart. Res., 14, 785 (2012).

実験データベースを用いた鉄筋コンクリート部材の構造性能評価

新潟大学 中村孝也

1 はじめに

せん断破壊型鉄筋コンクリート (RC) 柱は脆性的に破壊するため,設計での使用は控えられている。 用いられたとしても最大耐力以降の大変形領域には期待しないため,変形性能についてあまり調べら れていない。しかし,主筋量が多く比較的粘りのある柱では,せん断破壊型 RC 柱でも終局的な変形を 考慮した設計に使用できる可能性がある。本稿では,曲げ破壊型 RC 柱で終局的な靭性能の評価に用い ることを想定して,最大耐力時変形および限界変形(水平力が最大耐力の 80%まで低下した時の水平 変形)に着目し,せん断破壊が曲げ降伏に先行して生じる RC 柱のそれらの変形を調べる。

2 研究目的

過去に実施されたせん断破壊型 RC 柱の実験に対して,主筋量や軸力比の観点から,実験データベースにおける試験体¹⁾と筆者らが近年実験した試験体²⁾について,最大耐力時変形および限界変形に着目して変形性能に関わる条件を検討する。

3 研究成果

3.1 対象試験体

限界変形は、せん断破壊型 RC 柱の水平力-水平変形関係において、各加力サイクルのピーク時及び サイクル中に耐力が低下した点を直線補完で結び、水平力が最大耐力の 80%まで低下した時の水平変 形(部材角)とした。既往の実験データベースで検討された試験体¹⁾および筆者らが実験した過去の試験 体^{2)など}のうち、以下の条件に当てはまるものを選んで検討した。(補強された試験体及び特殊な試験体 は除外した)。主筋は異形鉄筋、せん断補強筋は異形鉄筋または丸鋼、加力形式は両端固定式で軸力一 定、載荷履歴は、単調載荷または繰り返し載荷である試験体を選択した。また、引張軸力及び軸力ゼ ロの試験体は除外した。検証に用いた試験体は全 214 体であり、パラメータ範囲を表 1 に示す。ここ で、コンクリート軸力比とはコンクリートのみを考慮した軸力比で、η=N/(b・D・σ_B)とした(N:軸力(N)、 b・D:柱断面積(mm²)、σ_B:コンクリート圧縮強度(N/mm²))。

3.2 主筋軸力比と最大耐力時水平変形,限界変形の関係

主筋軸力比と,最大耐力時水平変形,限界変形の関係をせん断補強筋比 $P_w < 0.2\%$, 0.6% > $P_w \ge 0.2\%$, $P_w \ge 0.6\%$ に分けてそれぞれ図 1 と図 2 に示す。ここで、主筋軸力比 η_s は主筋のみを考慮した軸圧縮耐 力に基づく軸力比とし、 $\eta_s = N/(A_g \cdot \sigma_y)$ とした(A_g :主筋総断面積(mm²)、 σ_y :主筋降伏強度(N/mm²))。これ は変形が大きくなると、せん断ひび割れ面付近のコンクリート破壊が進み、軸力の大部分が主筋に支 持されることから設定された指標である。本稿で検討した試験体の主筋軸力比は 0.04~3.11 であった。 図 1 より、最大耐力時水平変形は 0.11~4.3% であった(検証に用いた試験体は 193 体)。図 2 より、限 界変形は 0.31~6.8% であった(検証に用いた試験体は 140 体)。図 1 と図 2 より、 $P_w < 0.2\%$ においては
試験体が脆性的であるため主筋軸力比と各変形に相関関係は見られなかった。Pw≧0.2%では、いずれ の変形域においても主筋軸力比が大きくなるほど変形が小さくなる傾向にあるが、変形が進むほど負 の相関が強まる傾向にあった。特に、Pw≧0.6%においてその傾向が強くなった。

コンクリート圧縮強度 $\sigma_{B}(N/md)$	11~148
主筋降伏強度 σ_y (N/må)	315~1423
引張鉄筋比 P _t (%)	0.27~3.17
主筋比 P _w (%)	0.6~11.1
せん断補強筋降伏強度 (N/md)	209~1506
せん断補強筋比 P _w (%)	0~1.76
柱内法高さh₀/柱せい D	1.0~4.0
コンクリート軸力比 η	0.02~0.75

表1 検証に用いた試験体のパラメータ範囲



図1 主筋軸力比と最大耐力時水平変形の関係

図2 主筋軸力比と限界変形の関係

3.3 せん断補強指標と最大耐力時水平変形,限界変形の関係

曲げ破壊型 RC 柱の多数の実験結果を分析した結果, せん断補強指標は, 梁部材と同様に柱部材の変 形性能を評価できる指標であると判断されている³⁾。せん断破壊型 RC 柱でも同様に判断が可能である か調べるために、せん断補強指標と最大耐力時水平変形、限界変形との関係を調べた。せん断補強指 標は、靱性指針式の主な因子であるせん断補強量 Pwoweをコンクリートの圧縮有効強度 vo Fc で除した ものである (Pw: せん断補強筋比, σwe: せん断補強筋の有効強度(N/mm²) (ただし, ≦85 √F。を満足す るものとする。), v₀: コンクリートの有効強度係数 (=1.7 F_c-0.333), F_c: コンクリートの設計基準強 度(N/mm²))。σ_{we}≦85 √F_cを満足する各変形の試験体数は,最大耐力時水平変形 142 体,限界変形 102 体であった。ここで、 $\sigma_{we} \ge F_c$ には各試験体の材料試験結果を用いた。

せん断補強指標と最大耐力時水平変形,限界変形の関係を,主筋比 Pg<2%,4%>Pg≧2%,Pg≧4% に分けてそれぞれ図3と図4に示す。図3より、最大耐力時水平変形とせん断補強指標との間には相 関が見られる(相関係数 0.653)。図 4 より、限界変形とせん断補強指標との間には相関が見られるもの の、せん断補強指標が大きくなるほど変形のばらつきが多くなることが分かる(相関係数 0.642)。図 4 より,主筋比 Pgが 4%以上と大きい試験体は,せん断補強指標 0.15 の付近で変形が非常に大きくなる

場合があるが、Pgが4%未満の試験体では、せん断補強指標が大きくなるにつれて変形は直線的に増加 しており、傾向が分かれた。相関係数を比較すると、図3の最大耐力時水平変形では0.653、図2の限 界変形では 0.642 となった。このことからせん断補強指標と最大耐力時水平変形にはやや相関が認めら れ、せん断補強指標と限界変形との間には最大耐力時水平変形ほどの相関はないことがわかる。

また、文献 3)では曲げ破壊型で限界変形 2%以上を部材種別 FA と同等の変形性能を有する柱部材 と評価している。図4より、せん断破壊型において限界変形 2%以上となるのはせん断補強指標が概ね 0.15 以上となる場合である。ただし、せん断破壊型 RC 柱は FA 部材とみなせないと考えられるため、 現状では参考的な検討である。



図 4 せん断補強指標と限界変形の関係

4 まとめ

せん断破壊型 RC 柱において主筋軸力比と最大耐力時水平変形,限界変形の間にはいずれもせん断補 強筋比 P_w≥0.2%の場合に負の相関がみられ、特に P_w≥0.6%の場合にその傾向が顕著であった。

せん断補強指標と最大耐力時水平変形の間には明確な相関関係が見られた。しかし、更に損傷が進 んだ限界変形の場合、せん断補強指標が大きくなるにつれて値のばらつきが多くなった。特に、主筋 比 Pgが4%以上と大きい試験体と Pgが4%未満の試験体で傾向が分かれた。

参考文献

- 1) 向井智久,渡邊秀和,坂下雅信,田才晃,楠浩一,磯雅人,楠原文雄,西村康志郎,中村孝也,田 尻清太郎, 谷昌典: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),国立研究開発法人建築研究所建築研究資料,2020.3
- 2) 山本郁,中村孝也:主筋量の多いせん断破壊型 RC 柱の破壊実験,日本建築学会大会学術講演梗概集, 構造IV, pp229-230, 2020.9
- 3) 日本建築学会:鉄筋コンクリート構造保有水平耐力計算規準・同解説, 2021.2

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てきた.特に, ZnSnP₂ (ZTP)太陽電池に関しては先駆的な成果が得られており,現在,エネルギー変換効率は3.87% を達成している¹⁾.太陽電池の高効率化には光生成したキャリアの再結合をいかに抑制するかにかかっている.これまでは主にデバイスのヘテロ界面における再結合に着目し,理論計算の支援の下,界面設計指針を提示するとともにその実証を行ってきた.

一方で,ZTP太陽電池については,短絡電流密度に直結するバルクの少数キャリア寿命が低いことも 改善点の一つである.我々がこれまでに報告した少数キャリア寿命はサブ ns 程度であることから拡散 長が ~1µm と見積もられる.光の侵入長と膜厚を考慮すると拡散長の改善,つまり少数キャリアの長 寿命化は喫緊の課題である.

2 研究目的

SRH モデルに基づけば、少数キャリア寿命が短い要因としてバンド内に再結合中心となる準位が形成 されていることが予想される.特に、ZTP に関しては大場教授のグループの内因性欠陥に関する理論 計算によって、リン空孔 V_Pや格子間亜鉛 Zn_iがバンド内の深い位置に準位を形成することが示唆され ている²⁾.そこで本研究では、Deep Level Transient Spectroscopy (DLTS)によりキャリアトラップに関す る情報を得るとともに、定常フォトルミネッセンス (PL)、および時間分解 PL (TRPL) 測定により、キ ャリア寿命との相関を明らかにすることで、少数キャリア寿命の向上に向けた指針を得ることを目的 とした.さらに、得られた指針によって太陽電池を作製し、その実証を試みた.

3 研究成果

ZnSnP₂ バルク結晶は, Sn フラックスからの溶液成長法により作製した³⁾.まず,従来同様 Sn-ZnP₂ 擬二元系状態図上の92 mol % Sn を出発組成として結晶成長を行い,DLTS 測定を行った.その結果, 図1に示すようにいくつかのホール,および電子トラップが確認された.このDLTS スペクトルを種々 の条件で取得することにより,トラップ準位,捕獲断面積,およびトラップ密度を評価することがで きる.図1においては,電子トラップ E1 が他のトラップに比べて捕獲断面積が 10³-10⁵程度大きく, 支配的であることが示唆された.また,E1のトラップ準位は伝導帯下端から 0.20 eV 下であった.大 場教授らの計算結果を鑑みると,このトラップは Sn のアンチサイト Sn_{Zn} が起源であることが示唆され た.この場合,結晶成長時の Sn の化学ポテンシャルを下げることで欠陥形成の抑制が期待できる.そ こで,従来組成 (conventional) に加えて Zn 過剰 (Zn-rich),P 過剰 (P-rich) および,Sn,P 過剰 (Sn,P-rich)

環境でも結晶成長を行った.結晶成長の結果,全ての仕込組成において化学量論組成の ZnSnP2バルク 結晶が得られた.図2に示す各試料のTRPLスペクトルより少数キャリアの蛍光寿命を算出した結果, conventional, P-rich 試料では 0.06-0.07 ns であったのに対し, Zn-rich 試料は ~ 0.4 ns と一桁近く大きい 値を示した. Zn-rich 試料の方が他に比べて Zn の化学ポテンシャルが高いことを考慮すれば, Snzn の形 成が抑制されたことでキャリア寿命が大きくなる、と解釈できる.一方で、Sn,P-rich 試料の場合はZn 組成が他よりも低いにもかかわらず, conventional, P-rich 試料よりも大きなキャリア寿命を示した. そ こで本研究では、報告されている相互作用パラメータを用い、準正則溶体モデルに基づいて液相の各 成分の化学ポテンシャルを計算した. その結果,確かに Sn,P-rich 試料においては Zn の化学ポテンシ ャルが低いことがわかった. つまり、化学ポテンシャルの観点だけでは Snznの形成に伴うキャリア寿 命の変化を説明できない.そこで次に,温度の効果を考慮した.図3には液相面温度を (液相) 組成に 対して示している.これは準正則溶体モデルにより評価した液相のギブズエネルギーと文献から評価 した ZnSnP2のギブズエネルギーから計算した. 図から Zn 組成が高い (図の左に行く) ほど液相面温度 が低く、より低温から ZnSnP₂結晶が析出することが予想される.また、Sn,P-rich 試料においては Zn-rich 試料と同程度の析出温度である.熱力学的には点欠陥濃度は低温ほど低いため、ZnSnP2の析出温度が 低い Zn-rich, Sn,P-rich 試料において内因性欠陥の形成が抑制されたと解釈できる. Zn-rich については 上で述べたように、化学ポテンシャルの利点もあるため、両者の効果により最も高いキャリア寿命を 示したと結論付けた.最後に、これらを踏まえて太陽電池を試作した.図4には化学ポテンシャル、 析出温度両方の効果が期待できるように仕込み組成を検討した Sn,Zn-rich 試料を用いて作製した太陽 電池の J-V 特性を示している.上述の P-rich 試料を用いて作製した太陽電池に比べ、Sn.Zn-rich 試料の 太陽電池における短絡電流密度は大きく、本研究の結果により変換効率向上に向けた指針が得られた.



4 ま と め

本研究では、種々の測定手法および理論計算を駆使して、ZTP における欠陥準位と少数キャリア寿命 に関する測定を行い、キャリア寿命向上のためには結晶析出時の温度および液相の化学ポテンシャル の制御が重要であるという指針を得た.さらに、この指針に基づき、太陽電池の短絡電流密度が向上 することを実証した.特に、欠陥形成における温度の観点は重要であり、他の材料に対しても有用な 知見となると考える.

参考文献

¹⁾ T. Kuwano, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **221** (2021), 110891. ²⁾ Y. Kumagai et al., *Phys. Rev. B* **90**, 125202 (2014). ³⁾ S. Nakatsuka et al., *Phys. Stat. Sol. C* **12**, 520 (2015).

発表解説記事

野瀬嘉太郎, 勝部涼司, 桑野太郎, 応用物理, 91 (2022), 280.

Y. Nose, R. Katsube, T. Kuwano, JSAP Rev. (2022), 220411.

デラフォサイト型金属の表面分極を利用した機能開拓

物質•材料研究機構 原田 尚之

1 はじめに

金属性デラフォサイト型酸化物 ABO₂ (PdCoO₂, PdCrO₂, PdRhO₂, PtCoO₂)の表面に現れる分極を 利用したデバイスを開発する。金属性デラフォサイト型酸化物は、単体の Ag, Cu, Au に匹敵する 非常に高い電気伝導度を持つ特異な酸化物である。PdCoO₂の結晶構造では c 軸方向に Pd⁺と [CoO₂] ⁻が交互に積層されており、反転対称性が破れる表面・界面において終端面に依存した分極が現れ る。電気分極の向きは、表面近傍での+/-の配列順序で決まり、終端が+か-かで全く異なる電子 状態が発現する。本研究では、界面近傍の層配列を制御しながら、ワイドギャップ半導体など様々 な物質とヘテロ構造を作製し、金属性デラフォサイト型酸化物の分極を利用したデバイスを開発 する。

2 研究目的

本研究では PdCoO₂ 表面の電子状態を明らかにするとともに、ヘテロ構造を作製することにより、 機能として利用することを目的とする。

3 研究成果

PdCoO₂ をはじめとする金属性デラフォサイト型酸化物の物性や応用展望について総説論文を出版した[1,2]。また、スパッタリング法で c 軸配向した PdCoO₂ 薄膜を作製する方法を開発し、特許申請と論文発表を行った[3,4]。

4 ま と め

産業にも広く用いられているスパッタリング法で PdCoO₂ 薄膜を作製することができた。今後、半 導体とのヘテロ構造作製を試み、表面の電気分極に由来する大きな仕事関数をデバイスに応用で きるか検証する。

研究成果

[1] <u>T. Harada</u> and Y. Okada "Metallic delafossite thin films for unique device applications"

- APL Materials 10, 070902 (2022). Featured articleに選出
- [2] <u>原田尚之</u>「擬 2 次元金属酸化物の表面・界面を利用した電子・磁気機能の開拓」 応用物理 **91**(7), 406 (2022)

[3] <u>T. Harada</u>, T. Nagai, M. Oishi, Y. Masahiro "Sputter-grown c-axis-oriented PdCoO₂ thin films" Journal of Applied Physics **133**, 085302 (2023)

[4] 特願 2022-111428 「パラジウムコバルト酸化物薄膜、デラフォサイト型酸化物薄膜、デラフォサイト型酸化物薄膜を有するショットキー電極、パラジウムコバルト酸化物薄膜の製造方法及びデラフォサイト型酸化物薄膜の製造方法」 原田尚之、政広泰

BaTiO₃系強誘電体におけるドメイン構造の解明

静岡大学工学部電子物質科学科 符 徳勝

1 はじめに

BaTiO₃は典型的強誘電体であり、高い誘電率、優れた圧電応答等を示す。そのため、積層セラミックスコンデンサ(MLCC)や非鉛系圧電セラミックスの開発に広く利用されている。BaTiO₃のセラミックスは単結晶より高い誘電率や圧電常数を示す。その理由はまだ解明されていない。BaTiO₃の誘電率は構造に左右されるほかに、強誘電体ドメインにも顕著に影響される。MLCCなどのデバイの小型化がますます進んでいる中に、MLCCに利用されているBaTiO₃結晶粒子のサイズも100nm程度まで小さくなっている。そのため、結晶粒子サイズの変化によるドメイン構造の変化を解明することが求められている。本研究では、BaTiO₃ セラミックスおける結晶粒子サイズとドメイン構造の関係を解明することを目指す。

2 研究成果

2020 年度では、化学エッチングによる BaTiO₃ 強誘電体ドメインの観測方法を検討した。その結果、 適切な HC1 と HF の混合液で BaTiO₃をエッチングすることより強誘電体ドメインを観察することができ た。2021 度では、化学エッチングを使わない簡便なドメインの観察方法を開発することに成功した。特 に SEM を用いて Backscattering 手法で強誘電体ドメインの観察することができた。今年度では、異な る結晶粒径のセラミックス試料を作製し、粒径によりドメイン構造の変化を調べた。

Fig.1は平均粒径 530nm³4.1µm の範囲において、ドメインの構造変化を示す。平均粒径 よ34.1µm の試料でドメイン平均幅 Wは 1.2µm であったが、平均粒径 よ0.530µm の試料ではドメインの平均幅 W は 0.14µm となった。すなわち、結晶粒径の減少に伴い、ドメイン幅が小さくなった。粒径の小さい資料の測定から、粒径 100nm の結晶粒子ではドメイン構造はおそらく存在しないと推測している。

Fig.2 ドメイン幅 W 及びドメイン密度 D(=1/W) と平均結晶粒径 dの関係を示す。ドメイン幅 W が粒径の減少により指数的に減少することが明らかになった($W \propto d^n$, n=-0.51)。それに伴い、ドメイン密度 D が指数的に増加した。ドメイン密度の変化は誘電率に大きく影響を与えるため、これらの結果が MLCC の材料開発に役に立つことに期待する。

3 まとめ

本研究では粒径 0.11³4µm の BaTiO₃セラミックスを作製し、粒径変化によるドメイン構造の変化 を調査した。その結果、平均粒径 530nm³4.1µm の範囲においては、粒径の減少によりドメイン幅 W が指数的に減少し、ドメイン密度 D が指数的に増加したことが判明した。これらの結果は結晶粒径 の変化による BaTiO₃セラミックスの誘電率への影響を解明することに新たな知見を得たと考えてい る。



Fig. 1. Change of domain width w with the grain size d for BaTiO₃ ceramics.



2 元系アモルファス酸化物における 非線形伝導現象発生時のイオン移動解析

北海道大学情報科学研究院 福地 厚

1 はじめに

アモルファス酸化物半導体は過去 20 年の間、主には高性能な半導体材料としてトランジスタ素子な どの応用用途に向けて盛んに研究されてきた。一方で近年では一部の物質において、材料に対して単純 に電場を印加するだけで、顕著かつ多様な非線形伝導現象が発現しうることが実験的に報告されており、 次世代コンピューティングに向けた機能性エレクトロニクス材料としても新たな用途が開拓されつつ ある。アモルファス TaO_x(a-TaO_x)におけるアナログ抵抗変化(メモリスタ動作)現象や、アモルファス NbO_x(a-NbO_x)における負性微分抵抗現象・スナップバック現象などがその代表的な例である。これらの 物質は2元系アモルファス金属酸化物という単純な組成・構造を持ちながらも、電場・電流の印加条件 に応じてその電流-電圧(*I-V*)特性が多様に変化する事が報告されており、それらの *I-V* 特性における非 線形伝導現象を利用することで、ニューロモルフィックコンピューティングにおける人工シナプス素 子・人工ニューロン素子の有望な新規材料として応用されることが期待されている。

一方でこれらのアモルファス酸化物が示す非線形伝導現象の起源に関しては、物理的な理解が現在までに十分に進んでおらず、その物理的な描像の乏しさが、物質開発や機能開拓における重大な障害となっているのが現状である。過去の研究では主に *I-V* 測定からの類推や数値シミュレーションを基に、アモルファス酸化物内におけるイオン移動が各種の非線形伝導現象の基礎原理となっていることが指摘されてきたが、具体的なイオン移動過程に関しては理論・実験の両面で明確化に至っておらず、現在、国内外においてそのイオン移動機構の解析が盛んに試みられている状況にある。

2 研究目的

本研究では a-TaO_x、a-NbO_xをはじめとするアモルファス酸化物半導体を用いて原子レベルの平坦性を 持つ超平坦薄膜を作製し、その表面に対してプローブ顕微鏡法による原子スケールでの構造および伝導 状態の観察を行うことで、非線形伝導現象の起源となるイオン移動の物理的機構を明確化させるととも に、さらにはアモルファス酸化物を用いた人工シナプス・人工ニューロン素子の設計・開発指針を確立 する事を目的とする。アモルファス酸化物おける非線形伝導現象の起源として従来予測されてきた、材 料内の電場・熱分布に起因するイオン移動は、最小で数 nm から数 Å までの極めて微小な空間的スケー ルを持って発生する現象であると考えられている。さらには発生母体が非晶質物質であることからも、 その詳細な解析は実験的にも計算的にも困難となっており、この事が同現象の物理的理解を妨げる要因 となっている。一方でこの非線形伝導現象の起源とされる、原子スケールのイオン移動の観測法として は、プローブ顕微鏡法が潜在的に特に有望な手法であると見なすことが出来る。プローブ顕微鏡法では 高い空間分解能が簡便に得られることに加えて、観察箇所において非線形伝導現象を探針から直接電気 測定できる可能性が有り、また測定法に応じて伝導度分布やキャリア密度分布も構造と同時に観察する ことが可能となる。一方で a-TaO_xおけるアナログ抵抗変化現象 や a-NbO_xにおける負性微分抵抗現象のプローブ顕微鏡計測は 今日までに実現されておらず、観測の実現に向けては新たな実 験技術の開発・開拓が求められる。従来の報告においては、探 針/酸化物膜界面の構造的乱雑性に起因する、局所的な電界集中 が非線形伝導現象のプローブ顕微鏡計測を妨げる重要な原因で ある可能性が指摘されてきた。これらの過去報告を基に本研究 では、非線形伝導現象のプローブ顕微鏡計測ためにはアモルフ ァス酸化物薄膜の表面の高度平坦化が有効であるとの予測を立 て、パルスレーザー堆積(PLD)法による超平坦 a-TaO_x 薄膜と a-NbO_x 薄膜の作製を実施し、導電性原子間力顕微鏡(C-AFM)法 を基にその *I-V* 特性とイオン移動機構を評価した。

3 研究成果

1単位格子高さ(0.3905 nm)の周期的ステップ構造を持つNbド る C-AFM 計測の模式図。 ープ SrTiO₃(Nb:STO) (001)基板上に堆積させた、a-TaO_x(5.7 nm) 薄膜の表面 AFM 像を図 1(a)に示す。作製した a-TaO_x薄膜では、Nb:STO (001)基板上の 1 単位格子高さ ステップが a-TaO_xの表面までほぼ完全にトレースされており、Nb:STO 基板のテラス面部分では、アモ ルファス物質である a-TaO_xにおいてもその表面に原子平坦面が形成されている事が分かる。本研究では この原子レベルの表面平坦性を持つ a-TaO_x薄膜に対して、Nb:STO 基板と Rh コート探針を電極とする 面間方向での電気計測を行い(図 2(b))、その後同一の探針を用いて、測定箇所の構造と伝導度分布をプ ローブ顕微鏡法によって直接観察した。初期状態にある a-TaO_x(5.7 nm)/Nb:STO (001)薄膜に対して、外 部ソースメジャーユニットを用いて制限電流(I_c)値を与えながら測定した、直流 I-V特性が図 2(a)である。 この特性では電圧印加を行うことで a-TaO_x膜の抵抗が大きく減少する、抵抗スイッチング現象が観測さ れたとともに、 $I_c = 50$ nA から 2.0 µA の範囲においては、スイッチング後の抵抗が 5 桁以上の範囲に渡

って*I*。に依存して連続的か つ系統的に変化する様子 を見る事ができた。これは a-TaO_xを用いた抵抗変化 素子・人工シナプス素子に おいては、電流依存型のア ナログ抵抗変化現象とし て知られる重要な特性で あり、本研究では原子平坦 アモルファスの利用によ り、C-AFM での直接 *I-V* 測定によるアナログ抵抗 変化現象の観測を達成す ることができた。各*I-V*測



図 2 (a) C-AFM 法により測定した a-TaO_x(5.7 nm)/Nb:STO (001)薄膜の直流 *I-V*特性、および (b) 各 *I-V*測定後に観察した同薄膜の表面 C-AFM 像(上 段:形状像、下段:電流像)。 *I-V*測定時には外部測定機を用いて、50 nA-100 μ A および無制限の *I*c値を設定した。C-AFM 像の走査範囲は 200 × 200 nm² であり、形状像の高さスケール(*h*_s)は *I*c = 50 nA, 100 nA, 500 nA, 1.0 μ A, 2.0 μ A, 3.0 μ A, 5.0 μ A, 10 μ A, 100 μ A および無制限 *I*cに対して、それ ぞれ *h*s = 0.5, 0.5, 0.4, 0.5, 0.6, 0.6, 0.6, 0.9, 0.7 および 0.9 nm である。



図 1 (a) Nb:STO (001)ステップアンド テラス基板、および (b) その上に堆 積させた超平坦 a-TaO_x(5.7 nm)薄膜の 表面 AFM 像。(c) 本研究で実施した a-TaO_x(5.7 nm)/Nb:STO (001)薄膜によ る C-AFM 計測の模式図。

定後に観察した、a-TaO_x 膜の C-AFM 像が図 2(b)である。こ の観察結果を通じて、a-TaO_x における電流依存型のアナロ グ抵抗変化現象は、Icの範囲に 応じてイオン移動の主要因と イオンの移動方向が段階的に 変化する、多段的なイオン移動 機構に基づく現象であること が明らかとなった。この a-TaOx(5.7 nm)/Nb:STO (001)薄 膜に関しては、*I*c < 1.0 μA の範 囲では電場による面間方向で のTaイオンとOイオンのドリ フト移動、1.0 µA < I_c < 2.0 µA の範囲では熱拡散による Taイ オンの面内方向での凝集、およ



図 3 (a) $I_c = 2.0 \ \mu A$ での低抵抗化スイッチング後に、C-AFM 法によっ て測定した a-TaO_x(5.7 nm)/Nb:STO (001)薄膜の直流 *I*-V 特性、および (b) 各 *I*-V 測定後に観察した表面 C-AFM 像(上段:形状像、下段:電流 像)。 *I*-V 測定では $V_{max} = +1.0 + 5.0 \ V$ の範囲にて、0 V $\rightarrow V_{max} \rightarrow 0 \ V$ の電圧掃引を行っている。C-AFM 像の走査範囲は $V_{max} = +1.5 + 3.5 \ V$ に対して 200 × 200 nm²、 $V_{max} = +5.0 \ V$ に対して 450× 450 nm² である。

び 3.0 μA < I_cの範囲では酸素供給層である大気との間での酸化反応がそれぞれ支配的に作用し、アナロ グ抵抗変化現象とその後の材料劣化動作を与える事が観測された。

また図 2 の低抵抗化スイッチング後に a-TaO_x 膜に対してさらに正電圧を印加した際には、a-TaO_x 膜内 には印加する電圧の最大値(V_{max})に依存した、連続的な高抵抗化現象の発生が観測された(図 3(a))。これ は a-TaO_xを用いた実際のデバイスでは、電圧依存型のアナログ抵抗変化現象として知られる特性である。 従って本研究ではこの電圧依存型現象の、C-AFM による直接観測も現在までに達成されている。図 3(b) の C-AFM 像が示す通り、アナログ抵抗変化現象が観測された $V_{max} = +1.5 - +2.5$ V の電圧範囲では、a-TaO_x 膜内には連続的な体積増加が発生する。これは抵抗変化時において a-TaO_x に対して、酸素共有層である 大気から連続的な O イオンの供給、換言すると電気化学的な酸化反応が発生したことを意味する。オー ジェ電子分光による抵抗変化箇所の組成分析結果からは、この反応は 2.0 < x < 2.5 の酸素組成範囲にお いて、連続的かつ可逆的に発生することが示唆されており、この酸素組成変化に伴う急峻かつ連続的な 抵抗率変化が、a-TaO_xにおける電圧依存型アナログ抵抗変化現象の起源であると考えることが出来る。

4 ま と め

原子平坦面を持つ a-TaO_x 薄膜の作製を通じて、C-AFM 法によるアナログ抵抗変化現象の直接測定、 およびその際に発生するイオン移動の数 Å スケールでの直接観察を達成した。観測結果から a-TaO_xに おけるアナログ抵抗変化現象は、a-TaO_xが示す 2.0 < *x* < 2.5 の組成範囲での連続的な酸化還元反応と、 その際の急峻な抵抗率変化に基づく現象であることが示唆された。今後は原子平坦 a-NbO_x 薄膜の非線 形伝導現象解析へと実験を進展させるとともに、a-TaO_x膜での観察結果によって得られた知見を基にし た、アナログ抵抗変化素子応用に向けたアモルファス酸化物の物質設計にも取り組む予定である。

発表論文: Atsushi Tsurumaki-Fukuchi, *et. al.*, "Direct Imaging of Ion Migration in Amorphous Oxide Electronic Synapses with Intrinsic Analog Switching Characteristics", *ACS Appl. Mater. Interfaces* (2023), in press

合金触媒の活性-電子状態相関に関する研究: CO2を利用したプロパン酸化脱水素の例

北海道大学触媒科学研究所 古川 森也

1 はじめに

プロピレンはプラスチックや繊維、合成ゴム、香料、医薬品などの様々な化学製品の基礎原料となるため、 石油化学工業において極めて重要な基幹物質であり、その需要は世界的に増加傾向にある。プロピレンはシ ェールガス由来の安価なプロパンから脱水素反応によって直接製造することができますが、高い収率を得る には高温条件(600℃以上)が必要であり、現行の工業プロセスでは炭素析出による触媒の著しい劣化が課 題となっている。この炭素析出を防ぐ方法として、プロパン脱水素に CO2 を酸化剤として加え析出した炭素を 除去する「プロパン酸化脱水素」が古くから知られている。本反応は CO2 の有効利用手段としても魅力的であ るためカーボンニュートラルの実現に貢献可能な反応として近年再注目されてきているものの、活性や選択 性、耐久性などの面で実用的に有効な触媒が開発されていないため、学術的な基礎研究の範囲を出ないも のであった。そのため、これらの触媒性能を大幅に向上させる新触媒の開発が望まれていた。

2 研究目的

本反応では、通常のプロパン脱水素とは異なりプロパンと CO₂ を同時に活性化させる必要があるため、そ れぞれに適した元素を触媒に加える必要がある。また耐久性の向上には、副反応を抑制して炭素析出を抑え ることや、CO₂ による炭素燃焼を促進させることも必要になる。これに対し我々は、プロパンの活性化には Pt、 CO₂の活性化には Co/Ni、副反応の抑制には In/Sn/Ga が適していることをこれまでの研究で見出しており、 今回これら6種類の金属の合金が本反応において高機能な触媒になると考えた。また炭素燃焼を促進させる 材料としては、同じ目的で自動車触媒にも用いられている CeO₂(酸化セリウム)が適している。そこで我々は、 (PtCoNi)(InSnGa)合金をナノ粒子として酸化セリウム担体上に分散担持させた触媒「(PtCoNi)(InSnGa) /CeO₂」を設計・合成し、これを CO₂によるプロパン酸化脱水素に適用した。

3 研究成果

対照実験として、Pt のみ、あるいは PtSn、Pt-Co-In の2元および3元合金を CeO₂ に担持した触媒は、反応開始数時間でプロパン転化率、CO₂ 転化率ともに低下してしまい、耐久性が低いことが分かった。一方で、 (PtCoNi)(InSnGa)/CeO₂ 触媒は高い転化率、選択率を少なくとも 30 時間以上は維持することが判明し、本 反応に有効であることが実証された。また(PtCoNi)(InSnGa)ナノ粒子を Al₂O₃ や SiO₂ といったその他の担体 に担持した触媒は、反応開始 2 時間程度で急激な活性低下が見られ、耐久性が極めて低いことが判明した。 以上の結果から、各元素と CeO₂ の全ての要素がすべてそろったときにのみ高い活性、選択性、耐久性が発 現することが示された。反応メカニズムを詳細に検討した結果、継続的に炭素を除去するためには炭素の燃 焼に使われた CeO₂ の O(酸素)を補充するために CO₂を活性化し効率よく CO と O に分離することが重要 であり、Co がそれを促進していることが判明した。

今回開発した触媒は従来触媒と比較して極めて高い性能を示す点が特徴であり、活性や耐久性が世界最高を示す(下図)。また従来触媒では CO2の活性化能が不十分なため、プロパンに対し過剰量の CO2を加える必要があったが、本触媒ではプロパンと CO2を1:1の比率で反応させても両者が十分に反応するため(下図)、CO2の利用効率が極めて高い(世界最高)ことも特筆すべき成果である。また、本触媒は従来型の簡便



4まとめ

従来触媒をはるかに凌ぐ優れた触媒性能により、プロピレンの高効率製造と CO₂ の有効利用を兼ね備え た新しいプロパン脱水素工業プロセスの開発が期待される。本反応は炭素資源の有効活用とCO₂削減という 2つの側面を併せ持つため、カーボンニュートラルの実現に向けた技術革新に大きく貢献可能な技術であると いえる。さらに本技術は既に国内特許出願済みであり(特願 2022-082775)、実用化に向けた展開を視野に 今後も研究を継続する予定である。

また、本研究により確立された多元素合金と CeO₂ 担体の協働効果に基づく触媒設計はプロパンだけでな くエタンやイソブタンなど、その他の低級アルカンの酸化脱水素やメタンの有効利用などにも応用できる可能 性が高いと考えられる。加えてその他の合金系や反応系への展開も期待される。そのため、石油化学工業の 発展や脱炭素社会の推進に大きく寄与するとともに、触媒・材料開発の面でも幅広い波及効果を及ぼすこと が期待される。

論文情報

High-entropy intermetallics on ceria as efficient catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane using CO₂, F. Xing, J. Ma, K. Shimizu, S. Furukawa, *Nature Communications*, **2022**, *13*, 5065.

報道

北大英文プレスリリース 2022 年 9 月 26 日

"Carbon-neutralizing propylene production catalyzes change in petrochemical engineering"

特許

特願 2022-082775 「酸化脱水素用触媒」

室温マルチフェロイック薄膜における 電場印可磁化反転機構の解明に関する研究

九州大学大学院総合理工学研究院 北條 元

1 はじめに

マルチフェロイック物質とは複数の強的秩序が共存する物質であり、特に強誘電性と(反)強磁性 が共存する物質の研究が盛んに行われている。マルチフェロイック物質において強磁性と強誘電性の 相関が十分に強く、電気分極の反転により磁化を反転することができれば、電場書き込み・磁気読み 出しのメモリを実現できる。このメモリ動作では書き込み時に電流による電力消費を伴わないため、 超低消費電力メモリとしての可能性が期待される。

BiFeO₃ は菱面体晶系のペロブスカイト型酸化物で、室温で強誘電性と反強磁性が共存するマルチフ ェロイック物質である。これまでに Fe サイトを一部 Co で置換した BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ において弱強磁性が 発現すること、そしてその磁化の向きが電気分極の方向により制御できることが確認できている[1]。 しかしながら、その磁化反転機構の詳細は不明である。

BiFe_{0.9}Co_{0.1}O₃ は BiFeO₃ と同じ菱面体晶構造をもち、電気分極の方向は擬立方表記で<111>を向いて いる。Fe(Co)-O₆ 八面体は電気分極の方向に交互に逆位相で回転しており、その結果としてジャロシン スキー・守谷相互作用により電気分極の垂直方向に弱強磁性の磁化が発現する。すなわち、電気分極 の反転に伴って磁化の向きを反転させるためには、Fe(Co)-O₆ 八面体の回転パターンも変化する必要が ある。一方、母物質である BiFeO₃ において、電場を印加した際の電気分極の反転は 180°の 1 段階では なく、71° +109°の 2 段階で起こることが理論計算により提案されている[2]。しかしながら、このこと が実験的に証明されたことはない。

2 研究目的

本研究では母物質である BiFeO₃に着目し、電気分極の反転前後における Fe-O₆ 八面体の酸素カラムの 位置を原子分解能の走査透過電子顕微鏡(STEM)を用いて直接観察することで、電気分極反転に伴う Fe-O₆ 八面体回転パターンの変化の有無を調べ、電場印加磁化反転機構を解明することを目的とした。

3 研究成果

本研究は昨年度からの継続課題として実施した。昨年度は SrTiO₃(111)基板上に作製した BiFeO₃ 薄膜 について圧電応答顕微鏡(PFM)を用いて短冊状に電気分極の反転を試み、その領域を含むように集束イ オンビーム(FIB)を用いて断面 TEM 試料を作製し、原子分解能の STEM 観察を行った。その結果、環 状明視野(ABF)像から電気分極の向き、および八面体の回転パターンを直接観察することに成功した。 しかしながら電気分極の反転した領域を見つけることができなかった。これは BiFeO₃ 薄膜の平坦性が 低いことに起因して、実際には PFM を用いて電気分極反転のための書き込みができていないことが原 因と考えられたことから、今年度は成膜条件を最適化し、平坦性の高い BiFeO₃ 薄膜の作製を試みた。 パルスレーザー堆積(PLD)法により、(111)面 SrTiO₃ 基板上に下部電極として厚さ 20 nm の SrRuO₃ 薄 膜を作製したのちに、100 nm の BiFeO₃ 薄膜を作製した。KrF エキシマレーザー(λ = 248 nm)のレーザー エネルギー密度は 1.0 J/cm²、BiFeO₃薄膜作製時の基板温度は 608 °C、酸素分圧は 15 Pa とした。20/ ω XRD 測定により、(111)配向の単相の BiFeO₃薄膜が得られていることを確認した。ピーク位置から求めた面 外格子定数 d_{111} は 2.31 Åであり、BiFeO₃焼結体について報告されている値 2.31 Åと一致したことから、 基板からの拘束が十分に緩和した化学量論組成の BiFeO₃のエピタキシャル薄膜が得られていると考え られる。

BiFeO₃薄膜の原子間力顕微鏡(AFM)像を図 1(a)に示す。薄膜は三次元の島状成長しているものの、こ の視野における表面粗さの RSM 値は 0.67 nm であり、非常に平坦な薄膜が得られていることがわかる。 続いて、PFM を用いて短冊状に電気分極の反転を試みた。この際、4 μ m×500 nm の短冊状の領域を PFM のプローブのバイアスをオンにした状態で走査することで分極の反転を行い、このような領域を 500 nm の間隔を開けて 4 つ並べた。短冊の長辺方向を薄膜の面内方位<1-12>とした。図 1(b)、(c)がそれ ぞれ書き込み後の PFM シグナルの位相像、振幅像に対応する。書き込みを行った領域と行っていない 領域で、位相像は明確なコントラストの違いを示していること、また振幅像は各領域の境界でのみ弱 いシグナルを与えていることから、確実に分極反転が起こっていることが確認できた。続いて、分極 反転の書き込みを行った領域を含むように FIB を用いて断面 TEM 試料を作製し、<1-12>方向から STEM 観察を行ったが、残念ながらこの試料についても分極が反転した領域を見つけることはできな かった。PFM による書き込みで分極反転は確実に起こっていると仮定すると、FIB を用いた試料加工 時に電子線や Ga イオンなどの荷電粒子を書き込み領域に照射するために、分極の向きが戻ってしまっ ていることが考えられる。今後の方針としては、FIB による加工や Ar イオンミリングによる仕上げを 行うことなく TEM 試料が作製できるくさび研磨法を用いて TEM 試料加工を行う。

4 ま と め

PLD 法により、(111)面 SrTiO₃ 単結晶基板上に下部電極として SrRuO₃ 薄膜を作製した後に平坦な BiFeO₃ 薄膜を作製した。PFM を用いて電気分極の反転が確実に起こっていることを確認した。その領 域を含むように FIB 方を用いて断面 TEM 試料を作製し、<1-12>方向から STEM 観察を行ったが、この 試料についても分極が反転した領域を見つけることはできなかった。

参考文献

[1] K. Shimizu, H. Hojo et al.: Nano Lett., 19 (2019), 1767-1773.

[2] J.T. Heron et al.: Nature., 516 (2014), 370-373.



図1 PFM を用いて書き込みを行った領域の(a) AFM 像、PFM の(b)位相像、(c)振幅像

酸素貯蔵材料を指向したクロム系酸化物の高圧合成

京都工芸繊維大学 細川 三郎

1 はじめに

酸素貯蔵材料とは、酸素を可逆的に吸収・放出する材料のことを指す。このような性質は、気体中の 酸素分圧制御に用いられ、酸素分離膜や、自動車の排気ガス浄化触媒の担体に適している。 本研究では、酸素貯蔵材料の観点からペロブスカイト型酸化物 SrCrO₃に注目した。高圧合成によって 得られる SrCrO₃は、水素中で還元することにより、ペロブスカイトの(111)。面に酸素欠損が入った SrCrO_{3-δ} (δ = 0.2, 0.25) が得られる (Arévalo-López et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 10791-10794 (2012).)。この欠損様式においては、高い酸化物イオン伝導が報告されており (Yashima, Masatomo et al., *Nat Commun*, **12.1**, 556 (2021).)、高速な反応が期待できる。さらに、SrCrO_{2.8}を 薄膜化した研究においては、低温で酸化還元反応を可逆的に起こすことが報告されている (Zhang, K., Sushko, P., Colby, R. et al., *Nat Commun*, **5**, 4669 (2014).)。一方でバルク試料における酸素貯 蔵能に関してはこれまで詳しく調べられていなかった。

2 研究目的

本研究では酸素貯蔵材料として有望な SrCrO₃ の粉末試料を合成し、その酸素貯蔵能の評価を行う。 SrCrO₃ の合成には高温高圧下における合成が必要であることから、フロンティア研の東・山本研が所 有する 700t プレス高圧合成装置を用いて合成を行った。

3 研究成果

高圧合成装置を用いて、6GPa, 1000 °C で一時間保持した後、 減圧する前に急冷することで単相の目的物質 SrCrO3 の粉末 を得た。本物質の還元条件下での振る舞いを調べるために、 H2-TPR 測定を行ったところ、600°Cにおいて還元反応が進行 することがわかった(Fig. 1)。しかし、この 600°Cという高 い還元温度は、酸素貯蔵材料への応用には適さない。 そこで、SrCrO3 に対して 1wt%の金属 Pd の含浸担持を行い、 表面における水素の解離反応の活性化障壁を低下させるこ とで、還元温度の低温化を図った。Pd/SrCrO3-8 に対しても

H₂-TPR 測定を同様に行ったところ、還元温度が 150℃と大幅 に低温化することが明らかとなった(Fig. 1)。



Fig. 1 H_2 -TPR measurement results in SrCrO₃(right) and Pd/SrCrO₃ (left).

4まとめ

高温高圧合成によって得られた SrCrO₃に対して、Pd を担持することにより還元温度を低温化することに成功した。今後、Pd/SrCrO₃₋₃に対して、より実用に近い条件での酸素貯蔵量評価を行う予定である。

鉄筋コンクリート造建物の地震応答モニタリングと 構造安全性・健全性評価

東北大学大学院工学研究科 前田匡樹

1 はじめに

地震災害が発生した際に、速やかに社会活動を復旧し再開させるためには、発災後できるだけ早く建築物の被害程度を判定し、使用の可否や補修の要否を判断することが重要である。近年では、都市や建築の用途・機能が高度化し、特に人口が多い大都市ほど、災害に対する脆弱性が問題となりうる。すなわち、大都市を構成する高層ビル、大規模建築物など多くの人が利用する建築ほど、都市のレジリンスに対して重要である一方で、被害状況を把握するのに多くの人員や時間を要するという課題を抱えている。

2 研究目的

本研究では、鉄筋コンクリート造建築物が地震を受けたときに、余震や将来の地震に対して安全であ るか、また、継続的に使用可能であるかを判断するために、加速度計などのセンサーを用いて、建物の 損傷状況を把握して被災度を判定する構造ヘルスモニタリングシステムを構築することを目的とした。 対象は、高層集合住宅などの鉄筋コンクリート造建築物とし、必要最小限の加速度センサーを設置して、 地震応答を観測し、観測データと建物の解析モデルを組み合わせて、適宜、性能曲線を修正しながら、 建物の被害の程度や位置を推定する、また、将来の地震に対する安全性を評価する手法について検討し た。

3 研究成果

一般に構造設計で用いる建物の解析モデルによる復元力特性(以下、復元力特性を性能曲線と呼ぶ) は、材料強度や設計式の余裕度、経年変化や地震被害による性能低下などから、実際の性能曲線に対し て誤差を有している。そこで、まず①建物の復元力特性を評価し性能曲線の補正をする。次に、②地震 動による応答の推定、さらに、③応答変形に基づいて被災度の推定をする。これら3つの方法の提案を 行い、提案した方法を既往の RC 造4 層架構縮小試験体の振動台実験の結果に適用することで、妥当性 の検討を行った。

その結果、以下の成果を得ることができた。

- 1) 平均補正法と特性点フィッティング法を使用することで、観測記録が弾性範囲のみの場合から性能 曲線の補正を比較的精度よく補正を行うことができた。
- 2) 観測記録を用いて減衰を補正することで応答推定の精度を向上させることができ、特に観測記録を 使用した次の加振 Run の応答については精度よく予測することができた。
- 3)特性点により性能曲線を区分することで、将来の地震による被災度の予測を概ね正しくできること が確認できた。

4) 一連の方法は1つの実験のみを対象とした検証に限られており、今後、他の実験結果や解析的検討 を行うことで、一般的な建築物への適用性の確認を行うことが必要である。

4 ま と め

従来、建築物の地震被害の判定は、技術者による目視調査に基づいて行われているが、超高層集合住 宅や原子力発電所建屋など、大規模建物では目視調査では速やかな調査が行うことができないという問 題を抱えている。本研究の成果は、地震観測記録・データに基づいて、発生直後に速やかに構造安全性・ 健全性を評価することが可能となり、建物の継続使用や避難計画、BCPの立案などに貢献することが期 待できる。

合成梁のシアコネクタと床スラブの合成効果に関する研究

北海道大学大学院工学研究院 松井良太

1 はじめに

シアコネクタを介し鉄筋コンクリートのスラブ床と鋼梁を一体化させた合成梁は鋼構造物で多用さ れている。文献調査¹⁾から、合成梁は純鋼梁として設計される事例が多い。合成梁を合理的にモデル化 できれば、合成効果により純鋼梁より高い耐力と剛性が期待できるため、経済的な設計が可能になる。 合成効果を決定づける因子は多く、構造性能の定量的な評価に課題が残されている。髙橋ら²⁾の実験よ り、デッキプレートとシアコネクタの仕様により、弾性剛性、最大耐力や試験体の損傷状況が異なるこ とを示した。本報では、繰返し載荷実験結果²⁾と数値解析の比較により、シアコネクタと床スラブの合 成効果について検証した例を報告する。

2 研究目的

本研究では、汎用構造解析ソフトウェア OpenSees³で、シアコネクタと床スラブの仕様が異なるデッ キプレート付合成梁の繰返し載荷性能を比較検証できる数値解析モデルを提示することを目指した。 先述の通り、既報²における繰返し載荷実験で対象とした3種の合成梁を対象とし、提示した数値解析 モデルの妥当性を検証することを目的とした。

3 研究成果

図1(a)に、対象とした実験で採用した試験体の仕様を示す。図1(b)および(d)に示すように、シアコ ネクタには、軸径16mm、高さ80mmの頭付きスタッドが用いられ、300mmピッチで打設された。平 行タイプでは梁上でコンクリートが充填されるようデッキプレートは断続的に、直交タイプではデッ キプレートを梁上で連続的に配置され、スタッドが2列配置で完全合成梁の試験体と、1列配置で不完



⁽d) 数値解析モデル B-B' 断面

全合成梁の試験体が選定された。多田ら⁴、Krawinkler ら⁵、田川ら⁶の手法を参照し、エラー!参照 元が見つかりません。1(c)に示すモデルで合成梁の試験体を模擬した。解析では幾何学的非線形を考慮 した。弾性係数は、鋼で205,000 N/mm²、コンクリートで25,900 N/mm²とした。鋼梁に適用したファイ バー要素では、Gauss-Lobbatto 則に基づき積分点を両端2点に配し、H形断面をせいの方向にフランジ を4分割、ウェブを16分割し、フィレット部を無視した。ファイバー要素の降伏強度は、JIS 1A 号の 引張試験から得た結果を適用し、ひずみ硬化後の応力-ひずみ関係は、同一鋼材種の繰返し載荷材料 試験結果⁷からパラメータを同定した Menegotto-Pinto モデルを適用した。

図2に示す手法により、試験体のH形鋼梁に貼付されたひずみゲージで測定した曲げひずみの分布 からスラブの有効幅 B。を推定した。ウェブの中央付近2点の弾性範囲に収まるひずみで、曲率と鋼 梁の図心を原点に取った塑性中立軸位置を決定し、溝部を控除したスラブの中央位置におけるひずみ を線形補間により決定した。スラブは Modified-Kent-and-Scott モデル、鋼梁は Menegotto-Pinto モデル により曲げ応力を算定した。コンクリートの材料特性には Modified-Kent-and-Scott モデルを採用し、パ ラメータには Kent ら⁹の設定で用いた。節点間に配置したせん断ばねの弾塑性荷重-変形関係は完全 弾塑性型とし、AISC¹⁰の規準式で、せん断剛性 ks とせん断耐力 Qu を評価した。鋼梁の曲げ応力は5つ のゲージ貼付位置と塑性中立軸位置の各区間において平均的に分布するとみなし、スラブの曲げ応力 は溝部を控除した範囲で一様とみなした。貼付位置において平面保持が成立し、鋼梁が断面全体で負 担する引張力と等しい大きさの圧縮力をスラブが負担したと仮定し、有効幅を推定した。図 2 に完全 合成梁であった試験体の有効幅の推移を、正曲げのピーク時から抽出して示す。ひずみゲージの貼付 位置は柱面から 400 mm の位置であり、図 1(a)中の断面 1 に対応する。いずれのタイプも、変形が増大 するにつれて有効幅が短縮し、弾性域と比べ圧壊直前のサイクルでは半分程度となった。図中に指針^{®)} で定められた有効圧縮耐力算定用の有効幅を示す。いずれのタイプも、弾性域であっても指針の値を 下回り、平行タイプで8割、直交タイプで 5.5 割であった。この検討より、スラブの検討幅を平行タイ プで 360 mm、直交タイプで 260 mm とした。図 3 に、実験で下フランジの局部座屈が確認された載荷 振幅 0.03 rad までの梁端モーメントー層変形角関係を、解析結果と実験結果を併せて示す。図中の ₆M⁺ は合成梁の全塑性モーメント 8)を表す。平行タイプの解析結果は、コンクリートスラブが圧壊した時 点で実験値に近い正曲げ側の最大耐力を示し、実験で観察した破壊モードと整合した。直交タイプの 解析結果は、完全合成梁の正曲げ側の最大耐力を概ね評価したものの、実験よりも早期にスラブの圧 壊を示した。不完全合成梁では、スラブの圧壊に先行してスタッドが降伏し、振幅 0.03 rad でも圧壊が 生じず、実験で観察した破壊モードと整合した。振幅 0.00375 rad の正曲げ 2 サイクル目でピーク時と 原点を結ぶ線の勾配で初期剛性を評価した。いずれのタイプの解析結果も正曲げの最大耐力と初期剛 性は10%以内の誤差に収まった。



図2 載荷中の有効幅の推移

4 ま と め

合成梁の合成効果を検証する解析モデルを構築し、実験結果との比較からモデルの妥当性を確認した。解析モデルは、デッキプレートとシアコネクタの仕様で決定する合成梁の初期剛性および最大耐力を10%以内の精度で捉えた。床スラブのコンクリートが圧壊する変形量を早期または同程度と判定した。正曲げで観察された破壊モードは実験結果と整合した。



図3 梁端モーメントー層変形角関係:(a)平行;(b)直交・完全;(c)直交・不完全

参考文献

- 佐藤ら:北海道内の鋼構造建築物の実態調査,日本建築学会大会学術講演梗概集,pp.1009-1010, 2022
- 2) 髙橋ら: デッキプレート付合成梁の繰返し載荷実験 その1 実験計画と実験結果,日本建築学会大 会学術講演梗概集,pp.753-754,2021
- McKenna, F.: Object oriented finite element programming frameworks for analysis, algorithms and parallel computing. Ph. D. dissertation, Univ. of California, Barkeley, CA., 1997
- 4) 多田ら: インターネットで異種プログラムを統合した構造解析システムの基本考察,日本建築学 会構造系論文集,第 580 号, pp.113-120, 2004
- Krainkler H. et al.: Seismic Demands for Performance Evaluation of Steel Moment Resisting Fram Structures, Technical Report 132, The Jhon A. Blume Eartuquake Engineering Research Center, Department of Civil Engineering, Stanford University, Stanford, CA., 1999
- 6) 田川ら: 頭付きスタッドのずれ変形が合成梁の弾性剛性に及ぼす影響, 日本建築学会大会学術講 演梗概集, pp.853-854, 2012
- 7) 中川ら: ひずみ時効を受けた鋼材 その3 繰返し載荷履歴の影響, 日本建築学会大会学術講演梗概 集, pp.673-674, 2021
- 8) 日本建築学会: 各種合成構造設計指針·同解説, 2010
- Scott BD. Et al.: Stress Strain Behavior of Concrete Confined by Overlapping Hoops at Low and High Strain Rates, J Am Concr Inst. 79, pp.13-27, 1982
- 10) AISC: Specification for Structural Steel Buildings, 360, pp.86-112, 2016

高層木質制振建物を対象とした CLT ロッキング壁構造の開発

名城大学 松田和浩

1 はじめに

大規模木質建物の需要が高まり、直交集成板(Cross Laminated Timber、以下 CLT)が普及し始めてい る。それに伴い、剛性が高い CLT を建築物に適用するために、従来よりも高い耐力と剛性を保有した接 合部が求められる。そのため、国交省や林野庁の事業では、接合部の剛性が非常に高い CLT パネル工法 ^{1), 2)}が提案されている。しかしその工法は、スリップ性状を示すため、地震経験後の性能維持が困難と 考えられる。一方で、高いエネルギー吸収性能を保有する CLT ロッキング架構の水平加力実験と、その 架構の柱脚支持部を取り出して、要素単体の挙動を把握する実験が行われている³⁾。また、柱脚支持部 の曲げモーメントと回転角の関係を骨格曲線で評価する手法が提案されているが、一部の試験体で初期 剛性と降伏耐力に実験値との誤差が生じていた⁴⁾。

2 研究目的

本研究の1,2年目でCLT 脚部に生じる大きい支圧力や、定着板の曲げ変形が伴うめり込みに着目した要素試験を実施することによりその特性を把握し、提案した評価法へと適用することで、評価法の精度を向上させた。一方、まだ初期剛性に改善の余地があるため、一般部(ミドルゾーン)における圧縮特性に着目した要素実験を実施し、評価法の精度を向上させることを目的とする。

3 研究成果

3.1 CLT 一般部の部分圧縮実験の概要

図1に試験体形状、図2にセットアップを示す。試験体形状は壁柱単体実験⁴⁾を参考に決定した。加 力点は、壁柱柱頭の300×150×40[mm]の加力板を500kN ジャッキにより水平加力する。柱脚は150×150



×16[mm]の支持板で支持する。加力点と支持点を同一直線状にするため、試験体を傾けている。また、 反力で加力治具が面外方向に変形するのを防ぐためにL字アングルをフレームにつけ PL-80 を動かない ようにしてある。

加力方法は、ジャッキにとりついているロードセルで管理し、荷重制御による一方向単調載荷を行う。 画像計測のために、100kN までは 10kN おきに、500kN までは 20kN おきに載荷を停止し、試験体を撮影 する。また、画像計測が正しく行えているかの確認のために 100kN 時でカメラを取り外し、画像解析を 実施している。図 3 に圧縮変形計測方法、図 4 にひずみゲージ貼付箇所を示す。圧縮変形は、加力方向 の端圧縮変形と、試験体中央の中央圧縮変形を計測する。



図3 圧縮変形計測

図4 ひずみゲージ貼付箇所

3.2 CLT 一般部の部分圧縮実験の結果

図5に荷重-圧縮変形関係を示す。圧縮変形においては、中央の圧縮変形は最大変形時で1.56mm、端の圧縮変形は4.18mmとなった。粗面の影響を受けていないように見えるが、計測前に50kNかけた時点で照明を取り付けたため、再度0kNから載荷したため粗面の影響がでていない。図15に試験体と各ひずみ位置を示したひずみ分布を示す。五段目以外は1番目から4番目にかけてひずみが大きくなる傾向を示しており、柱の中央部においては左側にひずみが生じていないことが確認されるため、柱の中央でも全面圧縮状態とはなっていないことがわかる。



3.3 提案する骨格曲線評価法への適用

図 7 に曲げモーメント-柱脚回転角関係を示す。黒の実線を実験値、赤の実線を評価法、青の実線を 旧評価法とした。いずれの試験体においても、旧評価法では剛性を過小評価していたが、評価法では剛 性があがり実験値に近くなっている。評価法の初期剛性が非常に高くなっているが、これは、定着状態 を初期時と限界定着時を直線で繋いで評価しているため、実際の剛性よりも高く評価している。



図7 評価法と実験値の比較(M-θ関係)

4 ま と め

CLT 壁柱の一般部圧縮実験を行い、ミドルゾーンの挙動を把握した。これまでの実験を踏まえて、評価法を変更したことにより、M-θ関係では初期剛性をやや高く評価する傾向にあるが、いずれも概形をとらえていることがわかった。

参考文献

- 1) 日本住宅・木材技術センター,日本 CLT 協会: 2016 年公布・施行 CLT 関連告示等解説書,2016.6
- 2) http://www.nittem.co.jp/blank-2 2020/11/23
- 3) 松田和浩,角田裕介,坂田弘安,山崎義弘,伊東洋路,森本和宏,: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)実験および実験結果,日本建築学会大会学術講演, C-1 分冊 pp.401-402,中国 2017 年 8 月
- 4) 犬塚千聖,増田顕,松田和浩:プレストレスを導入した CLT ロッキング壁柱の柱脚支持部の力学的挙動 その 1
 ~2,実験概要及び実験結果,日本建築学会東海支部研究報告集,2021年2月

高効率有機分子変換に有効な金属リン酸塩担持金触媒の開発

東京都立大学都市環境科学研究科 三浦大樹

1 はじめに

粒子径が数 nm 以下に制御された金ナノ粒子は他の金属ナノ粒子にはないユニークな触媒特性を示すこ とが知られている。筆者らは担持金ナノ粒子触媒が、金ナノ粒子のルイス酸性や酸化還元能と担体の表 面に存在する酸塩基点が協働することで、種々の有機分子変換反応が効率的に進行することを明らかに している。

2 研究目的

金属酸化物と比較して金属リン酸塩の担体とする研究は少なく、その触媒作用も未解明な部分が多い。 本研究では鎌田らが開発した高比表面積を有する金属リン酸塩¹⁾を担体とし、そこに Au 粒子を高分散に 担持した触媒を調製し、アルキンのヒドロアミノ化に対する触媒機能を検討した。

3 研究成果

HAuCl₄を前駆体、アンモニアを沈殿剤とする析出沈殿法 ²⁾を用いて Au ナノ粒子を金属リン酸塩に対して担持した。本調製法は、ZrP₂O₇、AlPO₄、YPO₄、CePO₄、GaPO₄、ヒドロキシアパタイト(HAP)など、様々な金属リン酸塩に対して Au ナノ粒子を高分散に担持することが可能であった。

末端アルキンのヒドロアミノ化に対してAu/ZrP₂O₇はAu/ZrO₂よりも高い触媒活性を示した(Table 1)。 検討した金属リン酸塩担持Au 触媒の中ではAu/GaPO₄が最も高い活性を示した。これらの触媒の物性

を比較検討したところ、金属酸化物担持 Au 触媒に比べて、金属リン酸塩担持 Au 触媒の 塩基量は極めて少なかったことから、触媒 反応を抑制する塩基点が少ないことが、金 属リン酸塩担持触媒を用いた際に反応が効 率的に進行する要因であることがわかった。



4 ま と め

本研究では、種々の金属リン酸塩に金ナノ粒子を担持した触媒の有機分子変換反応に対する機能を検討 した。触媒はアルキンのヒドロアミノ化に対して金属酸化物に担持した触媒よりも高い活性を示すこと を明らかにした。

参考文献

1) S. Kanai, I. Nagahara, Y. Kita, K. Kamata and M. Hara, Chem. Sci. 2017, 8, 3146–3153.

2) H. Nishio, H. Miura, K. Kamata, T. Shishido, Catal. Sci. Technol. 2021, 11, 7141–7150.

有機-無機ハイブリッドペロブスカイト薄膜の微視的構造 と光電子物性

新潟大学理学部 三浦 智明

1 はじめに

低炭素社会の実現に向けて、太陽光エネルギーの有効活用が重要となる。現在用いられているシリコ ン太陽電池は最大 25%の高い太陽光変換効率を示すが、作製時のコストと環境負荷が高いため、これを 代替する次世代太陽電池開発が喫緊の課題となっている。有機無機ハイブリッドペロブスカイト薄膜を 活性層として用いたペロブスカイト太陽電池は、安価な材料を用いて溶液塗布法により簡便に作成でき るという大きな利点があり、太陽光変換効率も 20%を超える値が報告されている。^[1]しかし、変換効率 のさらなる向上の他、大気中での安定性、歩留の悪さといった解決すべき課題が残されている。これら の課題解決に向けて、新規有機-無機ハイブリッドペロブスカイト材料の開発のみならず、その微視的構 造と光電子物性の制御機構を明らかにする基礎研究が重要となる。

2 研究目的

次世代太陽電池の材料として注目を集めている有機-無機ハイブリッドペロブスカイト薄膜を始めと した光電変換材料について、微結晶の微視的構造を明らかにする。これと光電変換に関わる光電子物性 との関係を明らかにすることにより、光電変換効率の向上、歩留まりの改善、耐久性の向上といった、 素子性能向上に関する指針を得る。

3 研究成果[2]

二次元層状有機-無機ハイブリッドペロブスカイト材料である(MA)₂PbI₂(SCN)₂ (MA = CH₃NH)に関し て、微結晶内部構造と薄膜の光電子物性の評価、および制御に関する共同研究を行った。粉末状態で の温度可変シンクロトロン X 線回折測定において、室温から昇温する過程で層間距離の顕著な伸長が 観測され、315 K において相転位挙動が見られた。この相転位は、ペロブスカイト層間に挿入された有 機イオン MA⁺および SCN⁻の熱運動による無秩序化が原因と考えられる。X 線回折の温度依存性は降温 過程においても同様の傾向を示し、層間距離は可逆的に変化していることが分かった。

一方、示差走査熱量測定により相転位に伴う熱流を調べたところ、昇温過程では相転位に伴う熱流 ピークが観測されたが、降温過程では観測されなかった。熱測定にのみ観測されたヒステリシスは、 高温において熱運動している MA⁺および SCN⁻イオンが急速に冷却されることにより、ランダムな配向 を保ったまま凍結したことによるものと考えられる。

X 線回折および熱測定から得られた層状ペロブスカイトの構造相転位が光電子物性に与える影響を 調べるために、薄膜状態での過渡光電流測定を行った。櫛型金電極基板上に溶液法を用いて (MA)₂PbI₂(SCN)₂薄膜を成膜した(図 1 a)。532 nm のナノ秒パルスレーザーによる光励起に伴う定電圧印 可下での光電流を、10 ナノ秒程度の時間分解能で観測した。薄膜の X 線回折測定から二次元シートの 積層方向である a 軸が基板面に垂直に配向していることが明らかになった(図 1 a)。電場は基板面内に 印可しているため二次元シート内電流の寄与が大きく なると考えられる。

光電流は室温において 10 ナノ秒程度の高速減衰と 150 ns 程度の遅い減衰を示した(図1b)。時間分解マイ クロ波伝導および時間分解発光を用いた先行研究にお いても同様の2成分減衰が観測されている。^{[3],[4]}これら との比較から、高速減衰成分は結晶相に生じた自由電 子および正孔の再結合による失活、遅い減衰は長寿命 なトラップキャリアまたは励起子が関与した減衰と帰 属した。

温度可変光電流測定を行ったところ、昇温過程では、 相転位温度付近で高速減衰成分の強度が大幅に減少し たが、150 nsの減衰成分は強度、寿命ともにほとんど温 度に依存しなかった(図1b, c)。また、降温過程におい て高速減衰を示す電流成分は減少したまま回復しなか ったが、室温に戻した後1時間放置したところ若干の 回復が見られた。これらの結果は熱測定によって得ら れた相転位のヒステリシス現象とよく一致している。 昇温過程では層間の有機イオンの熱運動により、結晶 相の秩序が乱れて電流が流れづらくなったため、高速 減衰を示す電流成分が減少したと考えられる。降温過 程において、有機イオン相は無秩序化したまま凍結し ているため結晶相の電流は回復しないが、しばらく放 置することにより有機イオンがゆっくりと再配向し、 結晶相の電流の若干の回復が見られたものと考えられ る。一方、トラップおよび励起子が関与した遅い減衰 成分は結晶性の低いドメインに起因しており、結晶相 転位の影響を受けづらかったものと考えられる。

4 まとめ

二次元層状有機-無機ハイブリッドペロブスカイト材 料において、層間有機イオンのダイナミクスおよび配 向秩序が結晶相における光電流に大きな影響を与える ことが明らかとなった。今回は基板面内電流を観測し



図 1. (a)くし形電極素子の写真と薄膜状 態における X 線回折パターン。(b) 各 温度における過渡光電流。(c) 光電流の ピーク値(○)および 150 ns 程度の減衰 成分の電流値(△)の温度依存性。

たが、サンドイッチ型の太陽電池素子では基板面外電流となるため、層間有機イオンの寄与がより大 きくなる可能性がある。今後の研究に興味がもたれる。

東工大グループによる物質創生よび構造評価と新潟大グループによる光物性評価各々において得ら れた知見を統合することにより、微視的構造制御により光機能を制御する詳細な機構を明らかにする ことができた。今後は非晶性の結晶粒界のような、より巨視的スケールでの構造を評価するとともに、 光電変換機能との関連を明らかにする共同研究を行う予定である。有機半導体薄膜において、X 線構 造解析では評価できないような長距離秩序の違いが光電流に大きな影響を与える例を見出しており、 ペロブスカイト材料の高機能化においてもこのような研究が重要となると考えられる。

【発表論文・関連論文】

[1] Q. Wali et al., J. Mater. Chem. C 2022, 10, 12908.

- [2] T. Ohmi, <u>T. Miura</u>. K. Shigematsu, A. A. Koegel, B. S. Newell, J. R. Neilson, T. Ikoma, M. Azuma, T. Yamamoto, *Cryst. Eng. Comm.* 2022, 24, 5428.
- [3] J. G. Labram, et al., J. Mater. Chem. C 2017, 5, 5930.
- [4] R. Younts, et al., Adv. Mater. 2017, 29, 1604278.

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 三澤哲郎

1 はじめに

トポロジカル絶縁体は、バルクにおいてはバンドギャップが開いており絶縁体的となっているが、 表面には金属的電子状態が存在する。トポロジカル絶縁体の表面電子状態は、単層グラフェンと類似 した線形分散を持っているが、強いスピン軌道相互作用のためにスピン縮退が完全に解けているとい う特徴がある。トポロジカル絶縁体はスピントロニクスデバイスや、超伝導体との接合作製による新 奇準粒子実現など様々な応用展開が期待されており、特異な表面電子状態の性質を明らかにすること が求められている。

2 研究目的

トポロジカル絶縁体表面の電子輸送現象において、量 子干渉効果が大きな役割を果たしていることが知られて いる。トポロジカル絶縁体表面においては弱反局在効果 のため低温においても局在を免れ高い移動度を持つ。ト ポロジカル絶縁体表面電子状態の輸送特性を理解するう えで、弱反局在現象の解明が重要である。そこで本研究 では弱反局在効果の定量的解析を目指した。特に Hikami—Larkin—Nagaoka (HLN)による理論を適用する ことにより、位相緩和長の評価を目指した。位相緩和長 は電子が位相の情報を保ったまま伝播できる特徴的な距 離を表しており、トポロジカル絶縁体を使用した微細デ バイスの設計において考慮すべき重要なパラメータであ る。

3 研究成果

本研究においては表面状態の輸送特性評価を行うため、 バルク絶縁性が高いトポロジカル絶縁体 Sn_{0.02}Bi_{1.08}Sb_{0.9}Te₂S (Sn-BSTS)を試料として使用した。Sn-BSTS の単結晶を改良ブリッジマン法によって作製し、



図 1 低温 (2 K) におけるトポロジカル絶 縁体の電気伝導率変化の磁場依存性。赤い 点線は Hikami-Larkin-Nagaoka の式によ るフィッティング。



図 2 Sn-BSTS 表面電子の位相緩和長の温度 依存性。

スコッチテープ法で薄片化しシリコン基板上に転写した。さらに電子線リソグラフィ法により電極形成し測定素子とした。Sn-BSTS は低温においてバルク抵抗率が増大し、表面支配伝導が実現することがこれまでの研究により明らかになっている。本研究では表面支配伝導が実現している低温において c 軸方向に磁場を印加し電気伝導率を測定した。電気伝導率は磁場印加に伴い減少する傾向が見られ

た (図 1)。これは磁場の存在により量子干渉条件が変化し、弱反局在が弱まるためであると理解される。得られた電気伝導率の磁場依存性は HLN の式によってよくフィッティングされた。フィッティングパラメータより 2 K における位相緩和長は 3.2×10^2 nm であると求められた。さらに異なる温度においても測定を行い位相緩和長の温度依存性を得た(図 2)。位相緩和長の温度依存性 $l_{\phi} \propto T^{0.47}$ であった。

4 ま と め

高バルク絶縁性トポロジカル絶縁体 Sn-BSTS の薄片試料を作製し、トポロジカル絶縁体表面におけ る電子輸送の評価を行った。低温において磁場の印加に伴い電気伝導率の現象が見られた。この効果 は弱反局在効果によって説明できると考えられ、Hikami—Larkin—Nagaoka の式によって再現された。 Hikami—Larkin—Nagaoka の式を用いて測定データをフィッティングすることにより位相緩和長を得 た。位相緩和長は電子が位相を保ちうる特徴的な長さであり、トポロジカル絶縁体デバイスの設計に おいて重要な量である。今後さらに詳細な測定を行うことにより、トポロジカル絶縁体の表面におけ る電子散乱機構に関するより深い理解を目指していきたい。

半導体からの、金属間化合物電子化物合成へのアプローチ

物質材料研究機構 MANA 電子活性材料チーム NIMS 特別研究員 溝口拓

1 はじめに

最近、低炭素社会の実現に向けて、水素利用に適した材料の開発が期待されている。例えば、そのキ ャリアとして、液体水素だけでなく、アンモニアも注目を集めている。中でも、水素との親和性の高い 金属性物質は、固体ゆえに扱いやすく、興味深い。無機固体物質中での空隙は、物性に大きな影響を及 ぼし、これまでもそれを生かした用途開発(例えば、分子ふるい、Li 電池の正極)が行われてきた。空 隙が電子物性を支配する物質はまれであるが、近年、エレクトライド(電子化物)が注目を集めている。 電子があたかもアニオンとして働くエレクトライドは、アニオン電子が特定の原子軌道に属さず結晶構 造内の空隙に存在することに起因して、低仕事関数やユニークなバンド構造を発現する。しかも、この 空隙内に位置する電子は水素と交換することも多い。

2 研究目的

これまでのエレクトライドは、C12A7:eや Ca₂N など明らかな電子過剰型のバルクのイオン性結晶を母体とするものであるが、本研究では、この範疇を超えた新規なエレクトライド物質を計算と実験を組み 合わせて探索した。DFT 電子構造計算と実験を組み合わせ、効率的に材料探索を進める。我々のこれまでの経験に基づき、その化学的安定性からマイルドなエレクトライドとして材料応用の可能性を持つケ イ化物や、遷移金属陰イオンを含むユニークな電子構造を持つ金属間化合物などを中心に調査を行った。

3 研究成果

計算によるスクリーニング の結果、ハーフホイスラー型 の Si、Ge 化物の金属間化合 物が、ユニークな電子構造を 持つことを発見した。例えば、 LiAlSi は、欠陥 bcc 型の結晶 構造を取る。見方を変えると、 AlSi の閃亜鉛鉱型フレーム



ワークを持ち、それに付随する結晶学的すき間の半分を、Li イオンが占有している。図1に示すよう に、ダイヤモンド型(Si)、関亜鉛鉱型(SiC)の結晶構造と密接な関係がある。しかるに、LiAlSi はバンドギャップEg[~]0.1eVの間接ギャップ半導体であり、そのEg は極端に小さい。伝導帯の底は、実空 間では、LiAlSi 中の空隙に位置し、この半導体は電子化物によく似た電子構造を持つことを発見した。 そこで、Wang グループ(西安工科大学、中国)の助けを借り、DFT 計算により、圧力による電子構造の 変化を調査した。図2に示すように、約8GPa で、バンド交差を生じて Eg は潰れ、半金属的電子化物 になることを確認した。この転移圧力付近では、構造相転移が生じないことも、USPEX により確認した。



図2. LiAlGeのフェルミ近傍の電子構造の圧力変化。

4 ま と め

DFT 計算を用いて、ハーフホイスラ型結晶構造を持つ LiAlSi がユニークな電子構造を持つ半導体であ ることを見つけた。その伝導帯は、実空間ではすき間に位置し、あたかも電子化物のようである。DFT 計算により、約8GPaで、半導体-半金属転移を起こすことを確認した。出現する半金属相は、空隙に電 子を保持する電子化物であった。これらの特徴は、閃亜鉛鉱型フレームワークを取る副格子に由来する。

アパタイト型結晶構造の格子間サイトに固溶した 陽イオンの局所環境解析

大阪公立大学 村田 秀信

1 はじめに

ハイドロキシアパタイト(Ca10(PO4)6(OH)2)に代表さ れるアパタイト型結晶構造を持つ物質は、生体材料や イオン伝導体として研究が行われている。アパタイト 型結晶構造は Fig.1(a)に示すように配位環境の異なる 二つの陽イオンサイト(M1,M2)、四面体陰イオンサイ ト(AO4)、単原子陰イオンサイト(X)をを有しており、 様々な異種イオンを固溶させることができることか ら、様々な特性を改善するために異種イオンの添加が 研究されてきた。一部のアパタイト型結晶構造を持つ



Fig. 1 (a) Apatite structure and ion sites. (b) interstitial cation site.

物質において、陽イオンサイトに置換固溶するのではなく、Fig.1(b)に示す格子間サイト(M_i)に固溶す ることが報告された。[1-7]しかしながら、この格子間サイトに固溶可能な陽イオンの特徴については 明らかになっていない。

2 研究目的

本研究では、アパタイト型結晶構造の格子間サイトへの陽イオンの固溶に関して、固溶可能な陽イオンの特徴を明らかにすることを目的とした。系統的な第一原理計算により、固溶エネルギーを算出するとともに、イオン半径や電気陰性度といった基礎的な物理量で整理することで、格子間サイトに固溶可能な陽イオンの特徴について検討した。また、固相反応法により試料を合成することで検証も行った。

3 研究成果

ー例としてハイドロキシアパタイトについて検討を行った結果を記述する。ハイドロキシアパタイトの格子間サイトの固溶エネルギーの計算には、2価の単純酸化物との化学平衡を考えた。すなわち、

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + MO \rightarrow Ca_{10}M_x(PO_4)_6(OH)_{2-x} + xH_2O$

とした。ここで H₂O については、ハイドロキシアパタイトからオキシアパタイト(Ca₁₀(PO₄)₆O)への脱水 反応が生じる際の化学ポテンシャルを採用した。

Figure 2(a)にイオン半径と固溶エネルギーの関係を示す。イオン半径が小さいイオンが小さい固溶エネルギーを持つという傾向が得られたが、Mg²⁺は例外的に大きな固溶エネルギーを示した。ハイドロキシアパタイトの M1, M2 サイトへの置換固溶に関しては、イオン半径に対して固溶エネルギーが二次関数的な傾向を持つことが報告[8]されているが、格子間サイトでは異なる挙動を示した。



Fig. 2 Relationships of substitution energy to (a)ionic radii and (b)electronegativity. Closed circles and open triangles means substitution energy of the interstitial site and substitution sites.

格子間サイトに固溶した陽イオンと最近接酸素との結合長に着目すると、イオン半径が近い Mg²⁺と Zn²⁺の差が 0.08 Å もあるなど、アルカリ土類金属元素と他の元素では異なる振る舞いをしていた。この ことはイオン半径以外の要素が関係していることを示唆している。そこで Figure 2(b)に示すように電気 陰性度に関して整理したところ、固溶エネルギーとの間に良い相間が見られ、電気陰性度が高いイオン 程固溶エネルギーが小さいという傾向が得られた。

検証実験では、ハイドロキシアパタイト粉末(HAP-100,太平科学産業株式会社)に5wt%のMn,Fe,Co, Cu,Znの単純酸化物を混合して1200℃で3h焼成した。混合した単純酸化物に帰属されるピーク強度 はいずれの試料においても大幅に減少しており、反応によって生じる他の化合物は検出されなかった。 この結果は異種元素が陽イオンサイトに置換固溶しているのではなく、格子間サイトへ固溶している ことを示唆している。

4 ま と め

アパタイト構造の格子間サイトへの陽イオンの固溶について検討を行った。第一原理計算によって固 溶エネルギーを算出することにより、格子間サイトへは電気陰性度の高い元素が固溶しやすく、共有 結合性が強いサイトであることを明らかにした。また、検証実験によって、様々な異種金属元素が格子 間サイトに固溶することが示された。この結果はアパタイト構造への異種元素添加の新たな指針とな る。

[1] W. Carrillo-Cabrera et al., Z. Anorg. Allg. Chem. 625, 183-185(1999).

[2] A. S. Karpov et al., Solid State Sci. 5, 1277-1283(2003).

- [3] P. E. Kazin et al., Solid State Sci. 9, 82-87 (2007).
- [4] S. Chen et al., J. Solid State Chem. 183, 658-661 (2010).
- [5] S. Gomes et al., Chem. Mater. 23, 3072-3085 (2011).
- [6] G. V. Bazuev et al., Eur. J. Inorg. Chem. 2016, 5340-5346 (2016).
- [7] S. Kato et al., J. Solid State Chem. 265, 411-416 (2018).
- [8] K. Matsunaga et al., Phys. Rev. B 78, 094101 (2008).

触媒性能の向上に資する担体表面と固定化金属錯体との 相互作用解析

横浜国立大学 本倉 健

1 はじめに

金属錯体や金属ナノ粒子の触媒作用と、固体表面に存在する官能基・固定化された有機分子の機能を 組み合わせた協奏的触媒作用の発現が注目されている[1]。例えば、固体表面に存在する Pd 錯体と有機 塩基触媒を用いると、Tsuji-Trost 型のアリル化反応に高活性を示す不均一系触媒を開発することができ る[2]。本研究では固体表面に固定された Pd 錯体触媒を還元し Pd ナノ粒子を調製することで、電子供与 性の配位子と Pd ナノ粒子が近接位置に存在する触媒構造を構築し、触媒反応の促進を目指した。この 触媒に関して種々の分光学的手法を用いるキャラクタリゼーションを計画した。

2 研究目的

ジアミンを配位子にもつPd 錯体をシリカ担体表面に固定し、還元剤を添加することでPd ナノ粒子を 担体表面に形成させた。これによって、Pd ナノ粒子とジアミンが固体表面で近接した位置に存在し、ジ アミンは塩基性を有する有機分子であるため、例えばアルコールの脱水素反応においてPd ナノ粒子が ヒドリドをジアミンがプロトンを引き抜くような、協奏的な触媒作用の発現を期待した。また、調製し た触媒の構造に関してTEM, Pd K-edge XAFS, XPS を用いる解析を実施した。

3 研究成果

調製した触媒の TEM 観察の結果、 $1.6 \pm 0.4 \text{ nm}$ の Pd ナノ粒子が担体表面に形成されていることを確認した。Pd 錯体ではなく、含侵担持した Pd 塩から同様の手法で調製した Pd ナノ粒子のサイズは $3.6 \pm 0.9 \text{ nm}$ となり、本調製方法はサイズの小さなナノ粒子の調製に適している。Pd K-edge XAFS および XPS 測定の結果から、2 価の Pd 錯体の残存が確認され、Pd ナノ粒子と錯体の混合状態であると思われる。

続いて、調製した触媒を用いて 1-phenylethanol の酸化的脱水素反応を行ったところ、収率 82%で acetophenone が得られた。Pd 錯体を前駆体としない手法で調製した触媒では収率はわずか5%であった。 以上の結果から、表面 Pd 錯体の還元によって調製した触媒は、通常の手法と比較してより微細な Pd ナノ粒子を調製可能であることが明らかになった。加えて、近接位置に存在するアミノ基の効果による反応促進も期待される。本研究成果に関して日本化学会第 103 春季年会にて口頭発表を行った[3]。

4 ま と め

表面錯体の還元によって高活性なジアミン-Pd ナノ粒子触媒の開発に成功した。今後さらなる触媒の 精密構造解析と、活性の向上へ研究を展開する。

(参考文献)

[1] K. Motokura, S. Ding, K. Usui, Y. Kong, ACS Catal. 2021, 11, 11985-12018.

[2] H. Noda, K. Motokura, A. Miyaji, T. Baba, Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 8017-8020.

[3] 小林,丁,長谷川,本倉,日本化学会第103春季年会,野田,2023.03.22-25.

強弾性体、強誘電体におけるトポロジカル欠陥の

構造解析と新規機能性

大阪公立大学 森 茂生

1 はじめに

「トポロジー」に基づいた新たな物質観によって導かれる新規物質群の創出とその基礎学理の構築及びトポロジカル材料を応用した革新的デバイス創成の基礎技術の開拓に向けた研究が、現在盛んに行われている。本研究では、結晶固体中に存在する結晶対称性に由来する構造的(誘電的)トポロジー構造(トポロジカル欠陥、ボルテックス分域、ドメイン壁等)に着目し、ナノからマクロスケールで構造的トポロジー構造を観察・評価・解析を行うことができるマルチスケール構造評価法の開発を行う。また、構造的トポロジー構造に対して原子分解能HAADF-STEM法を併用することにより、トポロジカル欠陥、ボルテックス分域、ドメイン壁内での原子変位の直接可視化を試みる。さらに、強弾性体や強誘電体を研究対象物質として、トポロジカル欠陥として特徴づけられるボルテックス分域、誘電ドメイン構造や電荷ドメイン壁において発現する新規物性の探索を行う。

2 研究目的

本研究では、Ruddlesden-Popper型構造(RP構造)を有する(Ca,Sr)₃Ti₂O₇及び関連物質系に着目 する。本物質系は、TiO₆八面体の回転モードと傾斜モードが結合することにより強誘電性が誘起され る間接型強誘電体である。最近の研究により、分極方向がhead-to-headまたはtail-to-tailの関係を有 する電荷ドメイン構造が見出されるとともに、電荷ドメイン壁において電気伝導性が生じることが見出 された。そこで、本研究では走査透過型電子顕微鏡法を用いて、電荷ドメイン壁の特異な結晶構造 について明らかにすることを目的とする。

3 研究成果

本研究では、層状ペロブスカイト強誘電体 Cas._xSr_xTi₂O₇の帯電ドメイン壁の構造と安定化の機構 を調べるために、原子分解能で電子顕微鏡観察および元素分析を行った。図1は層状ペロブスカイ ト強誘電体 Cas._xSr_xTi₂O₇ (*x* = 0.54)の帯電ドメイン壁の構造を高角度散乱暗視野法(HAADF-STEM) 法で調べた結果である。この領域では、左側のドメインは左向きの電気分極、右側のドメインは右向 きの電気分極を持っており、帯電ドメイン境界を形成している。特徴的なこととして、左ドメインの結晶 構造と右のドメインの結晶構造が境界でずれているということである。実験において、原子列は、図1 では 2 列分ずれており、別の境界では、1 列ずれたものも観察された。これらの帯電ドメイン境界の 構造を詳細に調べるために、原子分解元素分析(Energy dispersive X-ray spectroscopy: EDS)を行っ た。図2は、帯電ドメイン境界近傍の EDS マッピングである。母相の領域は、Sr, Ca, Ti 原子が規則正 しく配列していることがわかる。一方、帯電ドメイン境界では、Sr の列と Ca の列が向かい合っているこ とが見いだされた。さらにその境界では、丸で示すように Sr が偏析していることが確認された。このよ うな、Sr 原子の偏析が、帯電ドメイン境界に多く見られることから、Sr 原子が、帯電ドメイン境界の安 定化に寄与していると考えられる。また、実験で観察されたような原子配列のずれを模式的に表す


図1. 帯電ドメイン壁における原子配列(HAADF-STEM像)。矢印は、電気分極の方向を示す。



図2. 帯電ドメイン境界終端での電子顕微鏡像と元素分析マッピング。

と図 3 になる。このような構造では、境界を挟んだ原子の変位が一部の列で同じ方向を向くため、電場の発散を抑えることができるため、帯電ドメイン境界をより安定にすると理解できる。さらに、同じ結晶内で観察された帯電ドメイン境界では、図4のように、SrとTiで形成されたペロブスカイト構造が挟まっていることが見いだされた。第一原理計算を用いて、元素別の置換サイトの安定化エネルギーを計算したところ、このような領域は、Ca元素では不安定で、Sr元素では安定であると予測され実験結果と一致した。



結晶構造模式図

図3.帯電ドメイン境界における結晶構造の模式図



図 4. 帯電ドメイン境界における Sr の偏析の観察。(左) HAADF-STEM 像。(右)元素分析マッピング。

4まとめ

本研究では、TEM暗視野法および高分解能HAADF-STEM法の併用により、従来エネルギー的 に不安定であると考えられていた帯電ドメイン構造をについて調査した。その結果、帯電ドメイン構 造が、物質内で安定に存在するメカニズムとして、out-of-phase boundaryの形成および偏析したスト ロンチウム原子の存在が明らかとなった.このような原子分解観察と第一原理計算を組み合わせた 微細構造の解析は、多くの機能性材料の物性解明にも大いに期待できる。

酸水素化物の半導体物性

山梨大学 大学院総合研究部 柳 博

1 はじめに

水素原子は最も小さな原子であるが、その陰イオンであるヒドリドイオン(H⁻)は 1s 軌道に収容 された2つの電子間の大きなクーロン反発により、酸化物イオン(O²⁻)と同程度のイオン半径(約1.2 Å)を持つ.そのため、酸化物のO²⁻をH⁻で置換、また反対に水素化物のH⁻をO²⁻で置換することで、 種々の酸水素化物を得ることができる.この置換により電気伝導性やイオン伝導性、超伝導、フォト クロミズムなど、もとになった酸化物や水素化物にはない物性を示すことが知られている.

価数の異なるイオンによる置換であることから,H⁻とO²⁻の置換では電気的中性状態が変化し,電 子・ホールやイオン数の変化が起こる.前者は半導体としての性質に大きく影響することから,酸水 素化物は新規半導体材料としても有望であるといえる.しかし,酸水素化物のキャリア濃度,移動度, 仕事関数といった半導体物性に関する報告は未だ数少ないため,応用にあたりさらなる物性調査が必 要である.

2 研究目的

本研究は酸水素化物の半導体物性を評価し、半導体材料としての知見を得るとともにデバイス応用 の可能性を検討することを目的とする.

3 研究成果

酸水素化物として置換可能な組成範囲が広い酸水素化ランタン(LaH_{3-x}O_x)を選択した.これまで LaH_{3-x}O_xの合成には高圧合成法が用いられてきたが、組成の制御および試料数の確保が困難であるため、常圧下で合成するための設備の構築および合成条件の最適化を行った.図1(a)-(c)は常圧にて固 相反応法により合成した試料(x = 0 (LaH₃), 0.2, 0.5)の粉末である.酸素量(x)の増加にともな ってバンドギャップが拡大し、試料色が黒(x = 0),橙(x = 0.2)、淡黄(x = 0.5)に変化した.

LaH_{3-x}O_xは他の多くの水素化物や酸水素化物と同様に大気中の酸素や水分で劣化するため,直接大気に触れることなく測定を行う必要がある.そこで前処理の必要がなく簡便に実施できるゼーベック係数測定について,グローブボックス中で電極を取り付けたのち流動パラフィンで試料を覆うことで 測定を試みた(図 2).

(a) x = 0 (LaH₃)

```
(b) x = 0.2
```

(c) x = 0.5



図1 合成された LaH_{3-x}O_x試料粉末.



図2 ゼーベック係数測定.

図3にゼーベック係数測定結果を示す. いずれの試料もゼーベック係数は負の値 であったことから n型半導体であること がわかる.またゼーベック係数の絶対値は 酸素量の増加に伴い微増したが,大きな変 化は観察されなかった.ゼーベック係数は キャリア濃度に依存することから,異なる 酸素量の試料においてもキャリア濃度は 同程度であることが予想される.

以上のことから, LaH_{3-x}O_x において酸 素量が異なるとバンドギャップは大きく 変化する一方,水素欠陥に由来するドナー 濃度およびドナー準位の変化は小さいと 考えられる.



図 3 温度差(ΔT) に対する熱起電力の差(ΔV). 表はグラフの傾きから求めたゼーベック係数.

4 ま と め

酸水素化物の半導体物性測定の一例として $LaH_{3-x}O_x$ のゼーベック係数測定を行った.大気に対して 不安定な $LaH_{3-x}O_x$ を流動パラフィンで覆うことにより測定が可能であることが確認された.今回の測 定では酸素量に依らずゼーベック係数は負 (n型) で同程度の値となったが、ドナーが水素欠陥に由来 すると考えられるため測定雰囲気によっては異なる結果となることが予想される.このことに関する 検証およびその他の半導体物性を調査するため、今後さらなる測定環境の整備や測定方法の検討を行 う予定である.

磁性層状化合物における新奇電子物性の開拓と超伝導近接効果

名古屋大学 工学研究科 矢野力三

1 はじめに

本研究では磁性化合物における磁気相互作用や仮想磁場と呼ばれるスピン軌道相互作用に着目した物 性開拓及とそれらの超伝導近接効果による新奇現象の観測を目的として行っている。通常の従来型超 伝導はスピンがお互いに逆向きの電子2つが空間的に等方的(s波)にペアを形成して超伝導状態を担っ ている。非従来型超伝導状態では、電子対の形成の仕方が通常とは異なり、同じスピン同士でペアを 組んだり(スピントリプレット超伝導)、ペアを組むタイミングがずれたり(奇周波数超伝導)、非 等方的(p 波など)にペアを形成しているものなどを指す。そのような非従来型超伝導では、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(アクシオンなど)や準粒子 (マヨラナ準粒子など)の出現が指摘されていることから、近年急速に注目がされている。ところが、物 質単体で上述のような素粒子や純粒子を発現する可能性のある非従来型超伝導がほとんどないという 課題がある。そのかわりの方策として、通常の従来型(s波)超伝導体と特別な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]。どのような物質と組み 合わせるのかによって出現する超伝導状態が大きく変化するが、本研究では特に磁性層状化合物に着 目して研究を行っている。磁性体層状化合物はその物質単体でも、外磁場に応じて抵抗率が変化する 磁気抵抗などが大きく、今日のメモリデバイスなどへの応用もされている。さらに、超伝導体と組み 合わせると、磁性体のスピン状態に応じて超伝導をになう電子対のペアの組み方が空間的にも変化す ることが期待される。本研究では物質単体でも興味深い現象を発現し、さらに超伝導体と組み合わせ るのに適した磁性体の探索的研究を行っている。以下の例では、その中でも磁性元素ドープしたトポ ロジカル絶縁体の輸送特性を評価した例を紹介する。

2 研究目的

トポロジカル絶縁体は、物質内部は通常の半導体であるが、表面にはディラック電子という質量がゼロのスピン偏極した電子が存在する。この表面電子の特性を活かした応用研究も多くされている。このトポロジカル絶縁体に磁性ドープされると、ディラック電子が質量を獲得し、ゼロ磁場でも量子化されたホール効果が発現する異常量子ホール効果などさらに特異な物理現象が発現することが知られている[2]。磁性ドープトポロジカル絶縁体を初めて報告したのは本共同利用研究の対応教員である笹川崇男准教授であり[3]、その後、特殊な表面状態の観察がしやすいように物質内部のバルク絶縁性の改善がされた結晶を共同で改善し報告してきた[4]。その中で最もバルク絶縁性も高く、表面状態の観察に理想的に近い位置にフェルミ準位 *E*_Fが制御された Fe-BiSbTe₂Se (Fe-BSTS)に着目し、輸送特性と表面状態を系統的に調査した。通常のトポロジカル絶縁体は逆向きのスピンをもつ電子が逆方向に動くというヘリカルエッジ電流が存在する。一方で磁性トポロジカル絶縁体の表面にはこのヘリカルエッジ電流の代わりに

どちらか一方のスピンをもつカイラル電流が流れると期待されている。今回の目的はこれらの出表面状 態に起因した輸送特性を観測することが目的である。

3 研究成果

Fe-BSTS の物質内部(バルク)は半導体であるため、結晶を薄くしていくとバルクの寄与分が 減少し、表面状態の観察がしやすくなる。そこで、結晶をへき開し微小結晶にたいして微細 加工した素子を作製し、表面状態を詳細に調査した。図 1(a)内挿図のように縦抵抗とホール 抵抗が同時に測定できるように電極を作製し、この物質のフェルミ準位を制御するために、 結晶の裏にはバックゲートによる固体ゲートと、結晶の上からはイオン液体を垂らすことで 結晶の上面に対してゲート制御できるようにした。抵抗の温度依存性は約70Kまでは半導体 的な温度依存性を示し、それより低温では金属的な温度依存性になった。これはトポロジカ ル絶縁体で広くみられるような温度依存性であり、二流体モデルからは表面の寄与率が 50K 以下では 99%以上にまでなることを確認した。図 1(a)は低温での磁気抵抗を示しており、高 磁場で振動成分の存在が確認できる。このような抵抗の振動は Shubnikov- de Haas 振動という フェルミ面を反映して 1/B に周期的な振動として観測されることが多い。その場合は、ゲー ト制御によってフェルミ準位の位置を変化させることにより系統的に振動周期も変化するこ とが期待される。ところが、今回の振動成分はイオン液体ゲート電圧 (図 1(b))とバックゲー ト電圧(図1(c))に対しても共に鈍感である。さらに、この振動成分は1/BではなくBに周期的 な振動と見た方が整合することを見出した(図 1(c))。このような抵抗の振動はコンダクタンス の普遍的ゆらぎ(Universal conductance fluctuation; UCF)の特徴と一致している。UCF は接合電 極間に存在する微小な伝導パスが磁場によって量子干渉した結果生じるため、一度作製した 接合の伝導パスが変化しない範囲では再現良く出現することが知られている。UCF は複数の 量子量子干渉の経路が存在するときに見られるが、単一の量子干渉経路のみが明示的に存在 する場合は Aharanov-Bohm 効果(AB 効果)が知られており、その量子干渉する振動 B から干渉 パスを見積もることができる。これと同様の解析を今回の結果に対して行うと、平均的に 9.1×10⁻¹⁶ m²の断面積、すなわち約 17 nm の円系の干渉経路が存在するものと考えられる。こ れは今回の電極間間隔は1 µm であるためそれと比べると極めて小さい値であるが、結晶中に 存在する欠陥を通じてそのような干渉パスが形成されている可能性があげられる。このよう



な量子干渉の物理はその伝導パスの間は電子の位相がコヒーレントにそろっているときに観 測されるものであり、今回のような1µmの電極間隔においてもその振動が観測されたことは、 トポロジカル絶縁体の表面状態を反映して長い位相コヒーレンス長が実現しているものと考 えられる。実際、通常のトポロジカル絶縁体において類似のUCFの観測の報告例は数件存在 する[5]。一方で、磁性体のような散乱体が存在する際にはそのような位相コヒーレンス長は 一般的に急激に短くなってしまい量子干渉効果は観測されづらい。 このことを踏まえると、 Fe-BSTS 中ではドープした Fe 原子のスピンが消失するような状態が起きている可能性があり、 その起源に関して興味がもたれる。今後はこの知見をもとに、超伝導を組み合わせた非従来 型超伝導の創出への足掛かりにしていく。

4 ま と め

超伝導接合を作製するのを念頭に、磁性層状化合物の開発調査に取り組んできた。特に磁性トポロジ カル絶縁体 Fe-BSTS に着目して詳細にその表面状態を調査してきた。その結果トポロジカル絶縁体表 面のトポロジカルに保護された電子状態を反映するかのような量子干渉効果と思われる現象を観測し た。その起源については今後の磁性トポロジカル絶縁体を使用した超伝導接合にたいしてとても重要 な知見となりうるため、今後その起源を理論とともに探っていく。また、そのたの磁性化合物につい ても現在開発中であり、様々な磁気抵抗効果を示す物質の開発に成功している。

参考文献

- [1] Jason Alicea, Rep. Prog. Phys. 75, 076501 (2012).
- [2] Cui-Zu Chang et al., Science 340, 167 (2013).
- [3] Y. L. Chen et al., Science 329, 659 (2010).
- [4] R. Yano et al., Journal of Physical Chemistry Letters 12, 4180 (2021).
- [5] Bin Xia et al., Phys. Rev. B 87, 08542 (2013).

イオンビーム誘起欠陥を有する物質表面のレーザー分光計測

量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所 八巻 徹也

1 はじめに

研究代表者らはこれまでに、Ar⁺ビーム照射グラッシーカーボン(GC) 基板上に作製した Pt ナノ微 粒子に対して、①GC 担体との界面相互作用の増大と②酸素還元反応(ORR) 触媒活性の向上を見いだ している[1]。①、②の実験事実は相互に関係していると考えられるが、その詳細を理解するに至って いない。そこで、レーザー分光計測に基づく超高速キャリア・フォノンダイナミクスの視点で炭素担 体へのイオンビーム照射・欠陥導入効果について調べることにより、欠陥構造を含む炭素担体と Pt ナ ノ微粒子との界面における構造・相互作用がどのようなメカニズムで ORR 触媒活性向上に至るのかを 明らかにする。

2 研究目的

本研究は、イオンビーム誘起欠陥を有する炭素担体を利用した高活性 Pt ナノ微粒子触媒の創製に資 するため、レーザー分光計測によって物質表面へのイオンビーム照射効果の解明を目指すものである。

3 研究成果

フォノンダイナミクスを調べるため、フェムト秒レーザー (パルス幅 10 fs 以下で中心波長が 800 nm 近傍)を用いたポンプ・プローブ型過渡反射率計測[2]を行った。結晶性の高い高配向性熱分解グラフ アイト (Highly oriented pyrolytic graphite: HOPG)の基板に対して 380 keV Ar⁺を照射 (フルエンス:5 ×10¹³ ions/cm²及び 1×10¹⁴ ions/cm²)し、計測するための試料とした。イオンビーム照射には、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た。

図1に示す通り、照射の有無によらず、振動周期が約750 fsの振動(振動数1.35 THz)が観測された[3]。これはグラファイトの面間 C-C 振動モード(E_{2g1})のフォノンに対応する。面間 C-C 振動モードの周波数及び寿命を評価したところ、5×10¹³ ions/cm² 照射試料では未照射試料と周波数及び寿命に大きな変化は見られなかったが、1×10¹⁴ ions/cm² 照射試料では周波数、寿命ともに減少することが分かった。



におけるグラファイト面間 C-C 振動モードの過渡反射率変化

また、GC 基板に対しても測定を行い、光学フォノンのダイナミクス計測に成功した[4]。過渡反射率 変化を図2に示す。結晶構造に由来するGモードと欠陥散乱で活性化するDモードの両方の時間変化 を観測し、その寿命が約170 fs であることが分かった。



図2 GC 基板に対する過渡反射率変化

4 ま と め

380 keV Ar⁺照射した HOPG (フルエンス: 5×10¹³ ions/cm² 及び 1×10¹⁴ ions/cm²) のフェムト秒時間 分解過渡反射率計測を行い、グラファイト面間 C-C 振動モード (1.35 THz) のコヒーレントフォノン 振動を計測することができた。1×10¹⁴ ions/cm² のフルエンスにおいて、周波数、寿命ともに減少する ことが分かった。380 keV Ar⁺照射によって形成されるグラファイト面間の歪みが影響を及ぼしたと考 えられる。また、結晶性の低い炭素材料である GC でもコヒーレントフォノン振動を測定することが できた。

参考文献

[1] 例えば、T. Kimata *et al.*, "Activity enhancement of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using ion-beam induced defects", Phys. Rev. Mater. 6, 035801 (2022)、T. Kimata, K. Nakamura, and T. Yamaki, "Electrocatalysts developed from ion-implanted carbon materials" in "*High energy chemistry and processing in liquid*", eds. T. Yatsuhashi *et al.*, pp. 311-330 (Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2022).

[2] K. G. Nakamura *et al.*, "Spectrally resolved detection in transient-reflectivity measurements of coherent phonons in diamond", Phys. Rev. B 94, 024303 (2016).

[3] 加藤太一、高木一旗、今野佑磨、木全哲也、山本春也、八巻徹也、中村一隆、「グラファイトのコ ヒーレント光学フォノンにおけるイオン照射効果」第83回応用物理学会秋季学術講演会(2022年9 月23日)

[4] I. Takagi et al., "Coherent optical phonons in glassy carbon" Carbon 204, 191 (2023).

長時間・長周期特性を有する模擬地震動を対象とした免震部材の 繰り返し特性変化に関する研究

DYNAMIC CONTROL DESIGN OFFICE

山下一級建築士事務所 山下 忠道

1 はじめに

南海トラフ沿いの巨大地震による長時間・長周期地震動では史上最大級の地震被害を想定して、免 震建物には免震部材の繰り返し特性変化を考慮に入れた設計法が用いられている。しかしながら、表1 に示した南海トラフ沿いで発生するやや頻度の高い100~150年周期の地震については、免震部材の繰 り返し特性変化の程度について把握されていないのが実状である。

	発生年月日	規模 (M)		
昭和南海地震	1946/12/21	8.0		
昭和東南海地震	1944/12/7	7.9		
安政南海地震	1854/12/24	8.4		
安政東海地震	1854/12/23	8.4		
宝永地震	1707/10/28	8.6		
慶長地震	1605/2/3	7.9		
明応地震	1498/9/20	8.2~8.4		
正平(康安)南海地震	1361/8/3	81/4~8.5		
正平(康安)東海地震	1361/8/?	不明		

表1 南海トラフ沿いの大地震

2 研究目的

本研究では、鉛プラグ入り積層ゴム支承を設けた免震建物を対象に、地震調査研究推進本部で作成 された 1946年の昭和南海地震の模擬地震動を用いて、免震建物の繰り返し特性変化の検討を行うとと もに、免震部材の特性変化がどのような長時間・長周期地震動の性質により生じるか、変位応答スペ クトルを用いて考察を行い、長時間・長周期地震動に対する設計検討の要否材料として評価可能か判 断する。

3 研究成果

解析は図1および表2に示す諸元のモデルを使用する。内部粘性減衰は1次モードの減衰定数を0.01 とした剛性比例型減衰を採用する。免震層は鉛プラグ入り積層ゴム支承(LRB)と弾性すべり支承(ST) で構成し、配置と諸元を図2と表3に示す。表4に免震層の歪に対応した等価減衰定数を示す。入力 地震動は昭和南海地震の14波(7地点・2方向)を採用する。

図3に免震層の累積吸収エネルギーとLRBの繰り返し特性変化を示す。これらの結果から東大阪市 役所の吸収エネルギーと特性変化が最も大きく、大阪舞洲、徳島空港がそれに続いて大きい。その他 の地点での地震動は吸収エネルギーが小さく特性変化もほとんどないことがわかる。

57-	ES-
<i>i</i> 2-]	ΓX I
so-]	EX.
52-	EX-
s-]	[쏘.
	<u>ج</u>

図

1

解析モデル

表 2 上部構造諸元						
階	重量(kN)	初期剛性 (kN/cm)				
5	116519.4	10430.8				
4	116519.4	18775.5				
3	116519.4	25034				
2	116519.4	29206.4				
1	116519.4	31292.5				
免震層	174779.1	—				

P	U	U	U	U	U	U	\cup
O	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	0
O	Ø	۲	۲	۲	۲	Ø	\bigcirc
O	Ø	۲	۲	۲	۲	Ø	O
O	Ø	۲	۲	۲	۲	Ø	0
O	Ø	۲	۲	۲	۲	Ø	\bigcirc
O	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	Ø	\bigcirc
0	\bigcirc	O	\bigcirc	\bigcirc	\bigcirc	0	Ο
	1 0	#	æ.	<u> ነ</u> አ	+	. # -1	罒

図2免震部材の配置

表3免震部材の概要

휘문	ゴム厚	外径, [鉛径]	新·知
高C 万 (mm	(mm)	(mm)	个里 刀寸
0		1000, [220]	LRB
O	250	1100, [240]	せん断弾性率
Ø		1200, [260]	0.385MPa
	40	1000	ST(摩擦係数:0.007)



図 5(a)~(d)に、図 4 で示した地震動に関する変位応答スペクトル(減衰定数 0.05, 0.10, 0.15, 0.20)の値をそれぞれ示す。また、免震層の歪が 10%, 100%, 200%, 250%の等価固有周期を示すとともに、免震部材の特性変化を考慮していな い場合における最大応答変位時の等価固有周期の値に、○印をプロットしている。

具体的には、図 5(a)の東大阪市役所 NS では、特性変化を考慮しない場合の免 震層の最大応答変位は 40cm(歪 200%)程度で固有周期は 5.26(s)程度となってお り、等価減衰定数は表 4 によれば 0.219 程度となる。ただし、表 4 に示した等価 減衰定数については補正を行っていないので、やや大きめの値となる傾向となる

表 4 免疫層の 主母の 等価減衰定数					
(特性変化考慮無し)					
좊	等価 減衰定数				
10%	0.340				
100%	0.297				
200%	0.219				
250%	0.194				



図5 変位応答スペクトル

が概ね10%以上の値になっているものとして考察を進めてく。

これらの図から、免震層の歪が 100~250%の周期範囲(レベル 2 地震動における主たる可動領域)にお いて、東大阪市役所 NS、徳島空港 NS では周期が長いほど変位応答スペクトルの値は大きくなる傾向が 見られるが、大阪府庁 NS、徳島県庁 NS では、減衰定数が 10%以上となるようなケースでは、変位応答 スペクトルの値は一定となる傾向になる。この応答特性を簡単にではあるが分析すれば、仮に入力地震 動の繰り返しにより免震部材への特性変化が生じて長周期化したとしても、変位応答は増大しないこと になる。すなわち、免震部材の繰り返し特性を検討する上で、このような周期特性を有する地震動に関 わる設計検討は、免震部材の繰り返し特性変化を考慮した煩雑な地震応答解析を行う必要がないことが わかる。

4まとめ

1946年の昭和南海地震の模擬地震動を用いて、免震建物の繰り返し特性変化の検討を行った。また、 変位応答スペクトルにより、免震建物の繰り返し特性変化の考慮による応答への影響が見られる地震 動の特性を検討した。

検討の結果、昭和南海地震の模擬地震動においても建設地によっては免震部材の特性変化による応 答への影響があることが分かった。また、変位応答スペクトルを確認することで免震建物の特性変化 の影響の要否を判断できる可能性があるため、今後、更に検討を進めていく予定である。

参考文献

1) 中島 陽, 白山敦子, 竹内貞光, 伊藤 真二, 山下 忠道:基礎免震建物の長周期地震動に対する簡 易応答評価法の精度検証(その1~3), 日本建築学会大会(北陸), 2019.9.

先端機能材料の材料特性データベース構築に向けた 電気磁気特性の評価に関する研究

東京農工大学 大学院工学研究院 山本 明保

1 はじめに

データサイエンス的手法を導入した新しい材料開発手法が大きな注目を集めている。新材料をデータ 駆動により探索(MI:マテリアルズインフォマティクス)、合成(PI:プロセスインフォマティクス) する際には、信頼性の高いデータベース基盤へのアクセスが重要となる。我々は、セラミクス先端機能 材料の一つとして、鉄系高温超伝導体の母物質 BaFe₂As₂(Ba122)を取り上げ、PI への展開に向けた電気 磁気特性データベース構築を進めている。Ba122 は元素置換(キャリアドープ)により超伝導が発現す る。臨界温度 *T*。と上部臨界磁場 *H*₂が銅酸化物系に次いで高く、臨界傾角が大きいため、多結晶形態で の強力磁石応用が期待されている。本研究では、スパークプラズマプロセス条件を変化させて試料を合 成し、それらの電気磁気特性データを取得した。

2 研究目的

先端機能材料のハイスループット創出に向けた課題の一つであるインフォマティクス応用に供する、 良質な材料特性データベース構築のためのデータ取得を行うことを目的とする。

3 研究成果

Ba (Fe_{0.92}Co_{0.08}) ₂As₂ の化学組成となるように秤量した単体金属粉末を、Ar 雰囲気下で高エネルギーボー ルミル混合し、メカニカルアロイングにより Ba122 前駆体を合成した。得られた前駆体粉末をスパーク プラズマ型に充填し、一軸圧力下において+50°C/min の速度で昇温し、スパークプラズマ焼結温度を 550-900°C、保持時間を 0-30 min と変化させ、直径 10 mm、厚み約 1.3 mm の多結晶バルク試料を作製し た。臨界電流密度 J_c は、SQUID VSM により測定した磁化ヒステリシスから評価した。四端子法により電 気抵抗率 ρ の温度依存性を測定し、超伝導転移の 90%となる温度を T_c と定義した。電気抵抗率の温度 依存性のデータより、全ての試料が超伝導転移し、ゼロ抵抗を示した。 T_c は 600°C 以下で焼結した試料 では 24 K 程度であるのに対し、650°C 以上で焼結した試料では 26 K 以上であり、単結晶の T_c (約 25 K) を上回った。 J_c の外部磁場依存性のデータからは、600°C と 700°C で焼結した試料の J_c は 2.0×10⁴ A/cm² 以上であり、H I P法により高圧合成した試料を超える値が得られたことが分かった。

4 ま と め

本研究では、プロセス条件を変化させて Ba122 試料を合成し、電気磁気特性データを取得した。独自の高エネルギーボールミル混合法と、スパークプラズマ焼結法を組み合わせることで、単結晶を超える高い臨界温度と、従来報告されていた値を上回る高い臨界電流特性が得られた。

イルメナイト型遷移金属酸化物の構造と物性

東北大学多元物質科学研究所 山本孟

1 はじめに

採択者のグループでは、10万気圧以上の圧力を発生する超高圧 合成法と放射光 X 線や中性子を用いた量子ビーム実験を駆使して、 革新的な機能性物質を創出してきた。本年度は、イルメナイト型 構造(図1)を持つバナジウム酸化物におけるカチオン二量体化 現象[1]を利用した磁気状態制御や負熱膨張特性の発現、高圧下で の単結晶育成を進めた。

2 研究目的

イルメナイト型バナジウム酸化物やニオブ酸化物に注目し、磁 気抵抗効果や金属絶縁体転移、負熱膨張などの物性を探索する。 本共同研究では、SQUID 磁力計および物理特性測定システム PPMS を用いて、イルメナイト型バナジウム酸化物の電子状態・ 物性・機能を調べることを目的とした。



図1 イルメナイト型構造

3 研究成果

・カチオン二量体化を利用した磁性制御

第一に、イルメナイト型構造を持つ CoVO₃において、磁性イオン(Coサイト)の低対称化により磁 気モーメントの大きさが変化する可能性を見出した(図 2)。CoVO₃では MgVO₃と同様に、約 550 K 以 下で V-V 二量体化が起こる。これに伴って結晶対称性は、菱面体晶相から三斜晶相へ変化する。磁化率

測定や X 線吸収分光から、この物質中では Co イオンは 2 価であり、S = 3/2の状態を持つことを発見した。菱面体 構造をもつイルメナイト型酸化物 CoTiO₃においては、 Co²⁺は $J_{eff}=1/2$ の状態を持つことが知られており、CoVO₃ と CoTiO₃の磁気基底状態は大きくことなることが分かっ た。CoVO₃の結晶構造解析から、その原因が、V-V 二量体 化に伴い、Co サイトの対称性が低下し結晶場分裂が大きく なるためであると結論付けた。本成果は Inorganic Chemistry に掲載された[2]。さらに最近では、元素置換や 電子ドープにより V-V 二量体を壊すことでの Co²⁺の磁気 モーメントの制御を試みている。



図 2 CoVO₃における V-V 二量体 と Co イオンの磁気状態

第二に、イルメナイト型構造を持つ MnVO3において、V-V 二量体化によって結晶対称性が変わるこ

とで、弱強磁性が発現することを発見した。MnVO₃ も MgVO₃ や CoVO₃ と同様に、約 500 K 以下で V-V 二量体を伴う構造相転移が起こる。MnVO₃の磁性は不明であったが、採択者の行った中性子回折 や物性測定で、本質的に弱強磁性を示すことが明らかになってきた。二量体の無い菱面体晶構造では反 強磁性を示すが、二量体相である三斜晶構造ではジャロシンスキー・守谷相互作用によるスピン傾角成 分が現れ、弱強磁性を示したと考えられる。現在この成果は論文の執筆を進めている。また最近では MnVO3 単結晶の高圧高温条件での育成にも成功し、Crystal Growth & Design 誌に掲載された[3]。

・カチオン二量体化を利用した負熱膨張特性

V-V 二量体の形成に伴う結晶構造の異方的な変形を利用して、MgVO₃ 焼結体において大きな負熱膨 張現象がおこることを発見した(図 3)。MgVO₃では、V-V 二量体の形成により結晶格子が一方向に大き く変形する。近年の研究で、異方的な結晶構造の変形を示す物質の焼結体では、高次構造の効果によっ て、加熱で大きな体積収縮が起こることが知られている。そこで MgVO₃の焼結体を作製し、熱機械分

析装置を用いて線熱膨張を測定した。結果を図に示 す。およそ 450 K から 630 K の広い温度範囲で、体 積変化で約-0.7 %の大きな負熱膨張が起こること を発見した。電子顕微鏡観察から焼結体内部には多 くの空隙が存在することが分かり、異方的な結晶構 造の変形によりこの空隙が埋まることで負熱膨張 が起こったと考察した。イルメナイト型バナジウム 酸化物は、安価で軽い元素のみを含むため、新しい 負熱膨張材料としての応用が期待される。本成果は Applied Physics Letters に掲載された[4]。



図3MgVO3焼結体が示す負熱膨張特性

4 ま と め

本研究課題では、イルメナイト型構造を持つバナジウム酸化物 MVO₃において、カチオン二量体化現 象を利用することで、新しい物性や機能の創出につなげることができた。

<参考文献>

- [1] Hajime Yamamoto, Sachiko Kamiyama, Ikuya Yamada and Hiroyuki Kimura, Journal of the American Chemical Society 144, 3, 1082-1086 (2022).
- [2] Sachiko Kamiyama, Ikuya Yamada, Masayuki Fukuda, Yuichi Okazaki, Takashi Nakamura, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, Hiroyuki Kimura, and Hajime Yamamoto, Inorganic Chemistry 61, 20, 7841–7846 (2022).
- [3] Hajime Yamamoto, Sachiko Kamiyama, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, Ikuya Yamada and Hiroyuki Kimura, Applied Physics Letters 120, 201901 (2022).
- [4] Sachiko Kamiyama, Terutoshi Sakakura, Hiroyuki Kimura, Hajime Sagayama, Shunji Kishimoto, Ikuya Yamada, and Hajime Yamamoto, Crystal Growth & Design, In Press (2023).

Investigation of ferroelectric hafnia based multiferroic heterostructures for novel memory storage applications

Project Coordinator Name: Badari Narayana Aroor Rao Affiliation: Center for Frontier Sciences, Chiba University

1 Introduction

The discovery of ferroelectricity in hafnia-based thin films has generated considerable interest because of their compatibility with CMOS technology, which facilitates their integration into existing devices. Moreover, these films exhibit remarkable ferroelectricity even at ultra-low thicknesses (1-2 nm), which is rare among ferroelectric materials. This property makes hafnia suitable for developing memory storage devices based on tunnel junctions, where the ferroelectric film needs to be very thin (< 3 nm) to allow electron tunneling through the device. However, stabilizing the orthorhombic phase in hafnia that is responsible for the ferroelectric behavior is very challenging, and depends on several factors during fabrication such as thin-film deposition temperature, oxygen pressure, buffer layer type, deposition rate, annealing condition, etc.

In this research work, we have attempted to develop a multiferroic tunnel junction device by fabricating thin ferroelectric hafnia films (La-doped HfO₂) sandwiched between two magnetic electrodes. The films were deposited using pulsed laser deposition (PLD) technique, but the stabilization of the ferroelectric phase of hafnia was challenging and required optimization of the deposition conditions of the hafnia layer on magnetic La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ (LSMO) film. We found that the orthorhombic phase of the hafnia film was highly sensitive to the deposition temperature and oxygen pressure during deposition. Furthermore, the ferroelectric phase stability also relied on the oxygen vacancy concentration and ferroelectric phase stability, which is the highlight of the work done so far.

2 Aims of Research

The main objective of the project is to fabricate a multiferroic tunnel junction that can exhibit both tunnel electroresistance and tunnel magnetoresistance. These are desirable properties for memory storage devices, as they allow storage of four memory states in a single cell, and are excellent at energy efficiency. This device consists of a thin ferroelectric hafnia layer sandwiched between two magnetic films, which enables electron tunneling through the device. However, before achieving this goal, it was necessary to understand the factors that affect the ferroelectric phase stability of the hafnia film. Hence, the primary objective was to investigate the dependence of deposition conditions on the ferroelectric behavior of hafnia film, and in turn determine its relationship with oxygen vacancy concentration.

3 Results

All the La-doped hafnia films in this work were deposited on $La_{2/3}Sr_{1/3}MnO_3$ buffered (100) oriented SrTiO₃ single crystal substrates. For measurement of ferroelectric properties of the films, Pt top

electrodes of 100- μ m diameter were deposited on top. Figure 1 shows the out-of-plane x-ray diffraction pattern of La-doped hafnia films, showing the dependence of the ferroelectric phase on the deposition temperature. In the figure, 'o' indicates orthorhombic phase of hafnia film, and 'c' indicates cubic phase of SrTiO₃ and LSMO. It can be seen that films deposited at 700 °C show higher intensity of the orthorhombic phase at around 30°, which is responsible for its ferroelectricity. This suggests that 700 °C is an optimal temperature for stabilizing the orthorhombic

phase in La-doped hafnia films. Subsequently, all the films were deposited at 700 °C, while the oxygen pressure was varied. The x-ray

units) Orthorhombic STO SMO Hafnia phase 800°C Log Intensity (arb. STOLS STOLEN STOLES LSMO 700°C c(001) 600°C 20 30 40 50 20 (degrees)

Figure 1. Temperature dependence of X-ray diffraction of hafnia films.

diffraction patterns in figure 2a shows that the ferroelectric orthorhombic phase has highest intensity at 50 mTorr of oxygen pressure. In the figure, 'o' indicates the orthorhombic phase and 'm' indicates monoclinic phase of the hafnia film. While lower oxygen pressure decreased the peak intensity of both orthorhombic and monoclinic peaks of hafnia, high oxygen pressure led to increase in monoclinic phase in hafnia. These results

indicate that oxygen vacancies play a crucial role in the formation of the orthorhombic phase, as they create lattice distortions and polarization in hafnia. In addition, it was also noted that the orthorhombic phase is also dependent on deposition condition of LSMO. Figure 2b shows the x-ray diffraction pattern of hafnia films deposited on LSMO at three different oxygen pressure during LSMO deposition. It can be seen that higher oxygen pressure during LSMO deposition increases the orthorhombic phase fraction and decreases the monoclinic phase. The



Figure 2. X-ray diffraction of hafnia film, showing dependence of oxygen pressure during a) Hafnia deposition, b) LSMO deposition, with other conditions kept constant.

dependence of oxygen pressure during LSMO deposition indicates a likely situation of oxygen transfer between hafnia and LSMO layers during deposition, that assists in ferroelectric phase stabilization. Also, the increase in monoclinic phase with higher oxygen pressure during hafnia deposition indicates that some concentration of oxygen vacancies is necessary to stabilize the orthorhombic phase.

Figure 3 shows the ferroelectric properties of the hafnia films deposited at different temperatures. In corroboration with the x-ray diffraction results, the film deposited at 700 °C showed better saturation of polarization along with high remnant polarization. This confirms that 700 °C is an optimal temperature for achieving high ferroelectric performance in La-doped hafnia films. While the film deposited at 800 °C was very leaky, the film deposited at 600 °C showed high polarization, albeit with larger paraelectric component,

indicating lower ferroelectric stability. This could be attributed to the lower fraction of orthorhombic phase and higher fraction of monoclinic phase in these films, as revealed by x-ray diffraction. Similarly, the ferroelectric properties of hafnia films deposited at different oxygen pressures showed that films deposited at 50 mTorr oxygen pressure during hafnia deposition, and 200 mTorr oxygen pressure during LSMO deposition had better ferroelectric properties (figure not shown due to small differences). Since x-ray diffraction results showed highest orthorhombic phase fraction for the same film, the two results correlate appropriately. This demonstrates that oxygen pressure is a critical parameter for controlling the phase formation and ferroelectric behavior of La-doped hafnia films.

In addition, the magnetic properties of the LSMO layer were also investigated, and it was found that the Curie temperature was above room temperature ($T_C = 360$ K). This indicates that the proposed heterostructure device can potentially exhibit multiferroic tunnel junction (MFTJ) properties at room temperature. The high Curie temperature



Figure 3. Ferroelectric measurement of hafnia films grown at different substrate temperatures.

of the LSMO layer ensures that the device can maintain its ferromagnetic order and tunnel magnetoresistance under ambient conditions. The combination of ferroelectricity and ferromagnetism in the same device opens up new possibilities for manipulating the spin and charge transport across the interface by electric fields.

4 Conclusion / Summary

In this report, we have investigated the effect of deposition temperature and oxygen pressure on the ferroelectric phase formation of La-doped hafnia films on LSMO electrodes. We have found that the optimal conditions for stabilizing the ferroelectric orthorhombic phase with high polarization are 700 °C of deposition temperature and 50 mTorr of oxygen pressure. We have also shown that the LSMO layer exhibits high Curie temperature and ferromagnetic order, which makes it a suitable electrode material for multiferroic tunnel junction applications. Our findings demonstrate that oxygen vacancies play a crucial role in creating lattice distortions and polarization in hafnia, and that their concentration can be tuned by varying the deposition parameters. These results have important implications for designing multiferroic tunnel junctions based on La-doped hafnia films, which can offer novel functionalities for non-volatile memory devices and electric field controlled spintronics. However, our study has some limitations, such as the lack of direct measurement of polarization and tunneling properties of the films. Therefore, future research should focus on characterizing these properties and exploring the effect of other factors, such as film thickness, doping concentration, and electrode materials, on the ferroelectric phase stability of La-doped hafnia films.

希土類サレン錯体の XPS 測定

東京理科大学 秋津貴城

1 はじめに

これまでに当研究室ではバイオ燃料電池カソード材料への応用を念頭に、カソードと酸素を水まで還 元する銅酵素(ラッカーゼ)との間の電子移動をスムーズにするための金属錯体メディエータを探索 する研究を続けてきた。配位子と結合した金属イオンの酸化還元特性がこの目的のために適している ことや、配位子の分子形状や相互作用サイトがラッカーゼ表面の電子受容銅サイト近傍の疎水性残基 部位に適合することが、分子設計上の指針となりうる。今回は金属錯体として、希土類サレン錯体を 候補として取り上げる。希土類イオンは化学的性状が似通っているために、合成上の問題を確認する ために、元素選択的な分析が可能な XPS 測定の活用を試みる。

2 研究目的

当研究室から近年合成並びに結晶構造解析を報告した、サマリウム(III)錯体に含まれる(アゾベン ゼンを含まない)サレン型配位子ならびに、アゾベンゼンを含む希土類(III)サレン型配位子の2種類 を研究対象とした。希土類(III)イオンは、4f 電子が奇数個になるものを中心に選んだ。

当初計画では、希土類サレン錯体の XPS 測定からは、固体での錯体金属元素の定性的情報を得られ、 条件が良く窒素や酸素のスペクトルが良好に得られれば、化学結合に関する情報を得ることができる と考えられた。XPS の元素選択的ならびに化学状態を、錯体中心金属および配位原子について理想的に は明確な価数変化)に関する情報まで、確認されるものと期待される。

3 研究成果

希土類イオンは化学的性状が似通っているために同様の方法でサマリウム(III) 錯体以外も系統的に 得られると考えられたが、実際に系統的な錯体合成を行ったところ、配位子に対して配位しやすいも の(Nd, Tm, Yb)としないもの(La, Ce, Gd, Er, Lu)があった。また、メタノール溶媒中で同様の条件 で錯体合成を行ったところ、相対的に極性溶媒に溶けやすいアゾベンゼンを含まない配位子だけには 配位できる希土類金属(Pr, Sm, Dy, Ho)があった。希土類イオンに特有な f-f 遷移を手掛かりに、IR スペクトル、UV-vis スペクトル、蛍光スペクトルなどで確認を試みた。さらに、信頼性の高い XPS 測 定の元素選択的な情報をも加えることで、合成の可否を評価した。

4 ま と め

研究目的を達成する過程で、通常の実験条件では合成しにくい(あるいは、できない)例や条件を探索することとなった。溶媒抽出系で知られる、希土類(III)イオンによる同一配位子との錯形成能の違いは既知であり、今回はアゾベンゼン基の疎水性による差が生じたものと考えられる。XPS 測定の特色が活かしたデータによって、評価の信頼性が増す。

小振幅繰り返し荷重を受けるコンクリート充填鋼管柱の 耐震性能評価

横浜国立大学 石田孝徳

1 はじめに

コンクリート充填鋼管(以下、CFT)は、鋼管がコンクリートを拘束する一方で、コンクリートが鋼管の 局部座屈を抑制し、高い耐力と靱性を期待できる構造形式である。これらの性能を活かし、多くの高層 建物に CFT 柱が用いられている。最近の地震動研究では、南海トラフを震源域とする長周期地震動の発 生が危惧されており、高層建物では小振幅の多数回繰り返しに対する部材の安全性検証が求められてい る。一方、柱は常時大きな軸力を支持していることに加え、地震荷重下では、水平1方向だけでなく、 水平2方向の変形を強いられることとなる。本研究では、角形断面の CFT 柱を対象として、水平2方向 変形下での履歴曲線、耐力劣化挙動を把握するため、一定軸力下での小振幅繰り返し載荷実験を行う。

2 実験計画

2.1 試験体の概要

試験体は材長 1800mm の CFT 柱であり、両端部にエンドプレートが完全溶込溶接されている。鋼管 (BCR295)の幅 *B* は 200mm であり、板厚 *t* は 9mm とした。一方、充填コンクリートは、設計基準強度を 50N/mm² とした高強度コンクリートを用いている。試験体一覧および試験体に用いた鋼材とコンクリートの材料試験結果を表 1 に示す。

					1	H-47												
断面寸法	σ_y^{*a} [N/mm ²]	σ_u^{*b} [N/mm ²]	$\sigma_c^{\ \ *_c}$ [N/mm ²]	材齢 ^{*d} [日]	B/t	<i>P/P</i> _y	水平面内の載荷履歴	変位振幅	楕円率	終局状態								
								Monotonic	0	局部座屈								
							水亚1古向	一定振幅 $1.5 \theta_{pc}$	0	局部座屈								
□-200×9 (BCR295) 367 420 76 197 22.			小平1万国	一定振幅 $2\theta_{pc}$	0	局部座屈												
							一定振幅 2.5 <i>θ_{pc}</i>	0	局部座屈									
	367	420	76	107 22	22.2	2 0.3			0.25	局部座屈								
	420	70	197	22.2	0.5		一定振幅 $1.5 \theta_{pc}$	0.5	局部座屈									
							水平2方向 (楕円)	1	1	局部座屈								
									0.25	局部座屈								
																		一定振幅 $2\theta_{pc}$
											1	局部座屈						

表1 試験体一覧

*a:鋼管の降伏応力度、*b:鋼管の引張強さ、*c:コンクリートの圧縮強度、*d:試験開始時期のコンクリート材齢

2.2 セットアップと計測計画

セットアップを図1に示す。実験装置は、上部のハットジグに反力梁、鉛直ジャッキを接続し、また 載荷テーブルにはスライダーおよび水平ジャッキを接続して、それぞれ反力フレームに固定されている。 試験体は載荷テーブルとハットジグの間に固定する。実験は、鉛直ジャッキにより軸力比 *P*/*P*_v = 0.3 に 対応する一定圧縮軸力を与え、ハットジグを水平に保ちながら、水平ジャッキによって載荷テーブルを 移動させて強制変形を与えることで行う。

次に、計測計画について述べる。試験体に作用する応力として、水平ジャッキおよび鉛直ジャッキの ロードセルの計測値をせん断力とし、反曲点位置を試験体の中央と仮定するとともに、鉛直荷重による 偏心モーメントを考慮して、x 方向、y 方向それぞれの試験体端部の曲げモーメント _xM、_yM を算出す る。試験体の変形は、載荷テーブルとハットジグの間の x 方向、y 方向の相対水平変位からベースプレ ートの水平変位および回転成分を差し引き、試験体の鉛直変位を考慮した部材長で除すことにより、x、 y 方向それぞれの部材角 _xO、_yOを得る。また、図 2 に示すように、試験体上下端について局部座屈が発 生する領域におけるフランジの軸変形&を計測した。



2.3 実験パラメーター

本実験では、水平面内の載荷履歴と変位振幅をパラメーターとした。試験体一覧を表1に示す。水平 面内の載荷履歴は図3に示すように、水平1方向および楕円形による水平2方向載荷とした。変位振幅 は一定とし、*θ*(*θ*_pとして1.5、2.0、2.5の3種類とした。なお、水平1方向載荷については、単調載荷も 実施している。ここで、*θ*_{pc}は軸力を考慮した1軸曲げを受ける CFT 柱の全塑性曲げ耐力 *M*_{pc}に対応す る弾性部材角の計算値である。*M*_{pc}の算出方法については、図5に示すように、CFT 柱に軸力 P と曲げ モーメント *M* が作用した際の全塑性状態を仮定して、軸力比に応じた全塑性曲げ耐力を求めた。図5に 軸力と曲げの相関曲線を併せて示す。また、楕円載荷における上記の振幅は、楕円の長径で制御した。 さらに、楕円の長径に対する短径の比(楕円率)をパラメーターとし、0.25、0.5、1.0 の3種類とした。



3 実験結果

3.1 荷重-変形関係

初期2サイクルにおける荷重-変形関係を、振幅を1.5 θ_{pc} とした試験体を例に図4に示す。図の縦軸 は試験体下端の曲げモーメント*M*であり、横軸は部材角 θ である。図は、水平1方向載荷を含め、楕円 率による違いを比較している。なお、図中の黒実線、赤実線は、それぞれ y(長径)方向の $_{y}M_{-y}\theta$ 関係、 x(短径)方向の $_{x}M_{-x}\theta$ 関係を表している。また、灰色破線は全塑性耐力 M_{pc} と弾性剛性 K_{e} の計算値を示 す。いずれの試験体も、計算値と概ね対応した弾性剛性を発揮し、y 方向の曲げモーメントは概ね全塑 性耐力に到達している。また、繰り返しに対して安定した履歴曲線を描いている。水平1方向載荷から 楕円率が大きくなると、短径方向の曲げモーメントは増大するが、長径方向の曲げモーメントには大き な違いは見られないことがわかる。

3.2 耐力劣化举動

図5に示すように、いずれの試験体も局部座屈が発生し、耐力劣化が生じた。振幅を1.5qpcとした 試験体を例に、各サイクルの長径方向におけるピーク荷重とサイクル数Nとの関係を図6に示す。ま た、これらの試験体について、長径方向と直交する平板部中央における&(縮みを正とする)とNとの 関係を図7に示す。ここで、図の縦軸では長径方向の荷重が各サイクルにおいて最大となる時点の、 曲げ圧縮側の&をプロットしている。楕円率が大きな試験体ほど、ピーク荷重の低下が早く、&が大き く進行していることがわかる。さらに、文献1)において中空の角形鋼管に対して定義された安定限界 到達後の挙動を赤破線で図6、7中に併せて示す。文献1)では、繰り返し変形を受ける中空の角形鋼管 の&が、単調載荷において最大耐力に至った時点のフランジ軸縮み量&crに到達すると、耐力が急激に 劣化し、軸縮みが急増することが報告されている。図6より、安定限界到達後に耐力が急激に劣化す る傾向は見られず、その度合いは安定限界到達以前と同様である。一方、&については、図7より安定 限界に到達すると急激に大きくなる傾向があることがわかった。



4 まとめ

水平面内の載荷履歴を楕円形とした小振幅下での CFT 柱の水平 2 方向載荷実験を行い、楕円率が長 径方向における耐力劣化挙動と、局部座屈が発生する領域における平板部中央の軸変形の進展に及ぼ す影響を調査した。

参考文献

 Takanori Ishida, Yang Dong, Shoichi Kishiki, Satoshi Yamada, Takashi Hasegawa: Cyclic behaviors of SHS columns subjected to small amplitude loading, Engineering Structures, 252, 113611, 2022.2 doi:10.1016/j.engstruct.2021.113611

低温化学溶液還元による 銅酸化物高温超伝導体中の電子ドープ量の制御

日本大学医学部 井上亮太郎

1 はじめに

銅酸化物高温超伝導体の多くは結晶構造中に CuO₂ 平面を持ち、電子相関の強い CuO₂ 平面にキャリアを 導入することで超伝導が発現すると考えられている。CuO₂ 平面に導入するキャリアは正孔のものがよ く知られているが、R_{2-x}Ce_xCuO_{4-y} (R = Nd, Pr etc.)のように電子を導入するものも存在する。電子ドープ 系銅酸化物高温超伝導体の電子相図を調べ、正孔ドープ系の電子相図と比較することは、高温超伝導の 発現機構解明のために重要である。

しかしながら $R_{2,x}Ce_xCuO_{4,y}$ (R = Nd, Pr etc.)において CuO_2 平面に導入される電子の制御機構は十分に解 明されていないというのが現状である。まず 3 価の R = Nd, Pr etc.を 4 価の Ce で置換することによって 電荷中性条件から結晶中に電子が導入される (x = 0.15 程度が適当)。その上で、酸素分圧制御雰囲気中 でのアニールクエンチ処理によって少量の酸素欠陥を導入しないと超伝導は発現しないことが知られ ている。電荷中性条件から酸素欠陥と共に電子がさらに結晶中に導入されることは実験的に確認できて いるが、このアニールクエンチ処理を Ce 置換量の微増で補うことはできない。即ち酸素欠陥の導入に は、電子ドープ以外の効果があることが分かっており、例えば CuO₂ 平面内における反強磁性的電子相 関の部分的な抑制などがその候補に挙がっている。

我々は、200℃以下という低温でヒドリド還元剤を用いて酸化物を還元する手法である低温化学溶液還 元を開発してきた。これまでは主に酸化物中の遷移金属不純物元素の価数制御を行ってきたが、より直 接的な物性制御の実現を目指して電子ドープ系銅酸化物高温超伝導体の超伝導転移温度制御に取り組 むことにした。

2 研究目的

ヒドリド還元剤を用いた低温化学溶液還元によって、電子ドープ系銅酸化物高温超伝導体の Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4.2}に酸素欠陥を導入し超伝導を発現させる。

初年度であった 2021 年度には、Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO_{4-y}セラミック粉末試料を焼成し、ヒドリド還元剤の種類・ 濃度・反応温度などの条件を変えて低温化学溶液還元を施した。SQUID(超伝導量子干渉計)による磁化 率の温度依存性を測定したが超伝導転移を確認できなかった。ヒドリド還元剤 LiBH₄を用いて還元温度 101℃で還元した場合には、母物質の反強磁性的電子相関を十分に抑制できていないことが原因と思わ れたので、今年度はより高温での低温化学溶液還元を試みた。

3 研究成果

常圧における化学溶液還元は、還流溶媒の沸点を利用して還元温度の制御を行った。表1にこれまで使 用した還流溶媒をまとめる。 低温比熱を測定して超伝導転移の有無を調べたが今回準備・測定した全ての試料で超伝導転移は確認で きなかった。

1,2-ジメトキシエタン	H ₃ CO(CH ₂) ₂ OCH ₃	85°C
1,4-ジオキサン	$(CH_2)_4O_2$	101°C
1,2-ジエトキシエタン	$H_5C_2O(CH_2)_2OC_2H_5$	121°C
ジブチルエーテル	$(C_4H_9)_2O$	142°C
ジエチレングリコールジメチルエーテル	H ₃ CO(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	162°C
ジイソペンチルエーテル	[(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂] ₂ O	173°C
ジエチレングリコールジエチルエーテル	H ₅ C ₂ O(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OC ₂ H ₅	188°C

表1 常圧低温化学溶液還元で使用した還流溶媒と沸点

図1にセラミック粉末試料(未還元試料と188℃で還元した試料)の定圧モル比熱の温度依存性を示す。 10 K 以下の温度領域において温度の低下と共に比熱が上昇する振舞いが認められるが、これは Nd³⁺の 反強磁性的磁気秩序に由来するものと考えられる。例えば[1]では0.5 K まで測定して T_M = 1.2 K 程度に ピークを持つことを報告している。今回は1.8 K までしか測定していないが、未還元試料と188℃で還 元した試料を比較すると、10 K での温度極小値を境に定圧モル比熱の大小関係が逆転しており、ピーク 温度 T_Mの減少もしくはピーク強度の減少が示唆されている。

測定した温度領域における定圧モル比熱には次のような寄与があると考えられる。

$$C_p(T) = C_{\rm Nd}(T) + \gamma T + \beta T^3 + C_{\rm E}(T) \tag{1}$$

右辺第一項は上で述べた Nd³⁺の反強磁性的磁気秩序に由来する比熱であるが低温領域以外はほとんど 無視してよい。右辺第二項および第三項はそれぞれ電子比熱と Debye モデルで記述される音響フォノン 分枝の格子比熱に由来している。 $C_p(T)/T$ を T^2 に対してプロットするいわゆる Sommerfeld プロットで は、これらはそれぞれ定数 γ と T^2 に比例する項 $\beta \cdot T^2$ を与えるので線形フィットによって係数を決定で きる。



図 1 (a) 定圧モル比熱の温度依存性 (b) Sommerfeld プロット。 (b)の実線は Einstein 項を考慮した 14 K 以上のデータのフィッティング結果。

より高温領域では光学フォノン分枝に由来する格子比熱の寄与が無視できなくなる。式(1)の右辺第四項 はこの寄与を意味しており Einstein モデルによれば近似的に次のように書ける。

$$C_{\rm E}(T) = N_E R \cdot \frac{(\Theta_E/T)^2 \, e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}$$
(2)

ここで Θ_E は Einstein 温度、Rは気体定数、 N_E は自由度の数である。

図 1(b)に図 1(a)と同じデータの Sommerfeld プロットを示す。*T* > 14 K (*T*² > 200 K²)の領域でデータは 直線からずれているが、式(2)のように光学フォノン分枝に由来の格子比熱の寄与を考慮することによっ て、そのずれを説明できる。フィッティングで決定した未還元試料のパラメータを表 2 にまとめた。

電子比熱係数	γ	$63.3 \text{ mJ/mol}\cdot\text{K}^2$
Debye 格子比熱係数	β	$0.823 \ \mu J/mol \cdot K^4$
Einstein 温度	Θ_E	149 K
Einstein項の自由度の数	N_E	5.62

表2 未還元試料の比熱データのフィッティング結果

電荷中性条件を考えると、低温化学溶液還元によって酸素空孔と共に電子が試料中に導入されている。 酸素空孔がバルク試料の格子比熱に与える影響は僅かであり、式(1)の右辺第三項 βT³ と第四項 C_E(T) は還元処理によって影響を受けないと考えられる。



図2(a) 定圧モル比熱の差分ΔC_p(T)の温度依存性(b) 電子比熱係数の還元温度依存性

還元試料と未還元試料の定圧モル比熱の差分△C_p(T)をとりその温度依存性を図 2(a)に示す。電子比熱係 数 γ の違いに由来して測定温度に比例した成分が見てとれるが、加えて低温領域での Nd³⁺の反強磁性 的磁気秩序にも違いがあることが分かる。図 2(b)に電子比熱係数 γ の還元温度依存性も示す。還元温度 と共に増大する傾向が現れている。還元温度 173℃の結果だけが小さくなっているのは、還流溶媒の疎 水性のために還元剤の溶媒への溶解度が不十分であったためと考えている。

4 まとめ

電子ドープ系銅酸化物高温超伝導体である Nd_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄, セラミック粉末試料を焼成し、ヒドリド還 元剤 LiBH₄ を用いた低温化学溶液還元を施して超伝導発現を試みた。188℃までの還元温度では還元が 不十分と考えられるので今後はもう少し強い還元剤の使用を検討する。

[1] Physica C160(1989)217. Ghamaty *et al.* Low Temperature Specific Heat of Ln_2CuO_4 (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) and $Nd_{1.85}M_{0.15}CuO_{4-y}$ (M = Ce and Th)

ナフタレン結晶のフォノン状態密度分布の比熱からの決定

阿南高等工業専門学校 上田康平

1 はじめに

熱エネルギーの効率的な利用を促進するために、材料開発のレベルでの熱物性制御が求められている。 熱物性の主たる原因はフォノンと電子であり、フォノン状態密度分布($g(\omega)$ 、 ω は周波数)を知ること が重要である。しかし、 $g(\omega)$ を実験的に決定するには中性子実験等の大規模施設の利用が必要であっ たこともあり、 $g(\omega)$ の決定が材料設計に活かされた例はほとんどない。中性子実験に比べれば、簡易 な実験手法である比熱測定から $g(\omega)$ を導出できれば、材料開発に新たな指針を得ることにつながる。

2 研究目的

比熱は、フォノン状態密度分布を含むすべての自由度の寄与を反映するが、比熱から $g(\omega)$ を求める ことは、一般に困難であり、実在物質の $g(\omega)$ を比熱から解析することに成功した例はほとんどなかっ た。研究代表者は、遺伝的アルゴリズムを用いて、比熱から $g(\omega)$ を求める手法を開発している。しか し、得られた $g(\omega)$ は不確かさ内で比熱を再現するが、しかし、それが物理的に意味のある解になって いるかの保証はない。そこで、アルゴリズムの評価関数を改良することで、比熱と他の実験手法の結果 を同時に満たす $g(\omega)$ を導出する手法の開発を行っている。ナフタレンは、中性子実験[1]、計算科学[2] 等の手法で $g(\omega)$ が報告されており、考案した手法の有効性をためす良い対象である。ナフタレンの比 熱は、断熱方熱量計によって測られた正確な比熱が報告されているが、測定に使われた温度計に由来す る制限から極低温の正確な比熱は未知である[3]。極低温までの比熱データがあれば、デバイ温度を決 めることで音響フォノン密度分布を実験的に決定できるため、 $g(\omega)$ の決定精度が飛躍的に向上するは ずである。そこで、本研究では、1.85Kまで比熱を測り、デバイ温度を実験的決定することを目的とし た。

3 研究成果

PPMS で比熱を測定するには原理的に高真空下に試料を設置する必要がある。そのため、ナフタレンの ように昇華する物質の比熱を測定するためには、グリースに埋め込み昇華から保護するなどの工夫が必 要である。しかし、グリースに埋め込むと試料とバックグラウンドの比熱の比率が悪化し、試料の比熱 を精密に決定することが難しくなる。また、グリースのガラス転移、融解などの熱異常が試料の比熱と 同時に観測されることも、測定精度を悪化させる原因となる。そこで本研究では、ナフタレン結晶を金 箔で包むことで昇華を抑制した状態で、比熱を測定した。保護するのに用いた金箔の比熱は試料の比熱 の1 %程度であった。グリースで包む場合はグリースの比熱が試料の数倍にもなることを考えると、測 定技法を相当に改善することが出来た。分子性物質の多くは昇華性を示す。今回用いた方法を活用すれ ば、PPMS での比熱測定の対象を大きく広げることが期待できる。図1(a)に、本研究で求めたナフタレ ンの比熱を示す。得られた比熱は、14K以上で断熱型熱量計によって測定された比熱とよく一致してい た。また、低温極限においては、デバイ模型が格子比熱の良い近似となり、比熱は温度の3乗に比例することが知られている。図1(b)に C_P/T³の温度依存性を示す。3.5K以下で、C_P/T³は温度変化を示さなかった。ナフタレンの結晶は単位格子に2分子が含まれることから、音響フォノンの自由度を分子あたり1.5として、C_P/T³から、デバイ温度を86.5Kと求めることが出来た。



4 ま と め

PPMS を用いて、1.85 K までのナフタレンの比熱を測定し、比熱データからデバイ温度を 86.5 K と決 定することが出来た。現在、得られたデバイ温度を実験パラメータとして固定することで、ナフタレン の比熱と中性子実験、計算科学他の結果を同時に満たす $g(\omega)$ を導出する手法の開発を行っているとこ ろにある。なお、計算科学で求められた $g(\omega)$ から比熱を算出しても、定圧・定積比熱の差を無視でき る温度域であっても比熱の実験値を再現せず、計算科学だけから $g(\omega)$ を決めることの難しさを表して いる。実験値を再現するためには、 $g(\omega)$ を ω に対してスケーリングすることが必要である。スケーリ ング後の音響フォノンはデバイ温度 86 K 相当の分散であった。この値は、本課題で決定した値と非常 によく一致している。このことは、比熱測定と計算科学のアウトプットを融合させて $g(\omega)$ を決定しよ うという試みの必要性と妥当性を良く表している。

- [1] Natkaniec, I. et al, J. Phys. C: Solid State Phys. 1980, 13, 4265-4283
- [2] Kamencek, T. et al, J. Chem. Theory Comput 2020, 16, 2716-2735
- [3] Southard, J. C. and Brickwedde, F. G. J. Am. Chem. Soc. 1933, 55, 4378-4384

高速通信機器搭載に向けた圧電体薄膜の強誘電体ドメイン構造の 設計

防衛大学校通信工学科 江原 祥隆

1 はじめに

ペロブスカイト型構造強誘電体はその結晶構造に起因する強誘電性、焦電性、圧電性、高誘電率等の 特性を有するマルチ材料であり、特に圧電体薄膜は不揮発性メモリ、センサー、MEMS 等の多岐に渡 るデバイスへ応用されている。近年、無線通信技術の発展に伴いミリ波帯やマイクロ波帯の電磁波を 使用した通信デバイスの研究が盛んに行われており、高速通信機器への実装を目指し、高周波領域に 対応し得る圧電体材料の研究開発を行っている。高周波領域においては低い誘電損失が必要であるこ とからチタン酸バリウム系の固溶体である Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃(BZT)に着目した。Zr が固溶する事で BaTiO₃ よりも低誘電損失、高い絶縁性、広い温度範囲安定した誘電特性等の利点があり、高周波応用に期待 できる。そして焼結体 BZT は x = 0.2 付近で分極ドメインサイズがナノオーダを有し、誘電率に周波数 分散が生じるためリラクサー強誘電体として電圧印加に対して大きな誘電率のチューナビリティ性が 生じる。しかしながら、薄膜形状では基板の効果により、BZT の特異なドメイン構造に影響を与えチ ューナビィリティ性を失う事が予想されため、薄膜形状においても最適な組成を調査する必要がある。

2 研究目的

本研究では高速通信機器搭載に向けた圧電体薄膜の候補として BZT 膜に着目し、MgO 単結晶基板上 にエピタキシャル成長した全固溶領域 Ba(Zr_xTi_{1-x})O₃ ($x = 0 \sim 1.0$)膜の作製及び基礎物性の評価を研究目 的とした。

3 研究成果

パルスレーザー堆積法を用いて 500nm の BZT (x=0~1.0)膜を MgO 基板上に作製した。全固溶領域に おいて単配向エピタキシャル膜であることを XRD 測定により確認した。また Zr 含有量増加に伴い、分 極-電界カーブの残留分極値と抗電界が減少した。誘電率のチューナビリティはx=0~0.5 の領域におい て 50%付近と高い値を示した。正方晶性、残留分極値、誘電率の組成依存性より、室温における相境界 が x=0.2~0.3 の間に強誘電体から常誘電体への相転移を示唆しており、これは BZT セラミックスと同 様の傾向であることを確認した。また共同利用装置の圧電応答顕微鏡(PFM)をもちいて分極ドメイン観 察をしたところ、微細な分極ドメイン構造を持つことが確認できた。本研究結果より、高いチューナビ リティを有し、低損失である領域 x=0~0.5 の BZT 膜が高周波応用に使用可能であることを確認した。

4 まとめ

共同研究を利用し、MgO単結晶基板上に高品質な BZT 膜の作製及び評価に成功した。今後はデバイ スへの応用を目指し、高周波領域(数 GHz 帯)における誘電特性について評価する。共同研究の成果は 3 件の学会発表を行った。

安価な粉末ケイ素から作製したケイ素セラミックスを土台にした3層構造 をもつ自己発熱型 CO2 吸収シートの CO2 吸収能の向上の試み

中央大学理工学研究科 大石克嘉

1 はじめに

我々はこれまで、銅線もしくは単結晶ケイ素板の表面上に CO₂吸収物質である Li₄SiO₄ ¹⁾もしくは、 Li₂CuO₂ ²⁾を形成させ、これまでに無い通電による自己発熱型線状 CO₂吸収材の作製に成功した ^{3,4)}。 図 1 は CO₂吸収層に Li₄SiO₄を、また通電による発熱部分に Si 板を使用した自己発熱型 CO₂吸収コ ンポジットのイメージ図である。これまでは、高価な半導体用の Si ウェファーを板状に切り出して、 Si ベース部分に使用していた。この場合、きれいなコンポジットを作製出来るものの、大きな面積を 持つ Si ベースを作製する事が出来なかったため、コンポジットの CO₂吸収量はかなり低い値に留まっ ていた。このため、コンポジットの CO₂吸収量を大きくするためには、面積に制限がある Si ウェファ ーの使用を止めて、Si ベース部分の面積を大きくする必要性があった。即ちこれまで、本 CO₂吸収コ



図1Si板をベース部分にした自己発熱型CO2吸収コンポジットと半導体用Siウェファーから短冊状に 切り出したベース部分に使用されるSi板のイメージ図

ンポジットのケイ素で構成されているベース部分の作製とその大面積化について研究を行って来た。 しかし今回の研究では、物質の改良という点に注目し、この CO₂吸収コンポジットの CO₂吸収層に存 在する Li₄SiO₄そのものの CO₂吸収能の向上を目指事を目的としている。具体的には、CO₂中で Li₄SiO₄ が CO₂を吸収した場合、反応生成物(Li₂SiO₃ と Li₂CO₃)が Li₄SiO₄表面を覆うため、さらなる CO₂の 吸収が阻害されるという問題点がある。この問題に対して先行の文献では、アルカリ炭酸塩である Na₂CO₃を添加する事により Na₂CO₃ と Li₂CO₃の共晶効果を使い、Li₄SiO₄粒子の表面に存在する反 応生成物の1つである Li₂CO₃の融点を下げてより低温で融解させて Li₄SiO₄粒子の表面を改質させる 事により、低 CO₂分圧中においても CO₂吸収量の低下を抑える事に成功している^{5,6}。

本研究では、先行の文献を参考にしつつも独自の結果を得るために、アルカリ金属炭酸塩の1つで ある炭酸カリウム(K₂CO₃)を任意の量で添加した Li₄SiO₄を作製し、その CO₂吸収特性を測定・調査し、 さらに K₂CO₃を含む Li₄SiO₄をコンポジット用 Si ベース(板)上に形成させた試料を作製し、その表面 を X 線回折装置及び電子顕微鏡(HITACHI, Regulus8230)を用いて表面を観察すると共に、その元素 3 研究成果

固相反応法により作製した Li₄SiO₄に K₂CO₃を 1, 3, 5, 10, 15, 20wt%添加して 30 分間混合して K₂CO₃添加 Li₄SiO₄ 試料を作製した。その後, 熱重量分析装置(中央大学所有)によりそれら試料の CO₂ 吸収特性を評価した。実験条件は、K₂CO₃を添加した Li₄SiO₄ 試料を脱炭酸操作(Ar 中、昇温速度 50℃ /min で 500℃まで昇温させ 30 分間キープ)後、100%CO₂中、昇温速度 10℃/min で 1000℃まで昇温 させる条件であった。この実験条件で熱分析装置を稼働させて各試料の CO₂吸収実験を行い,得られ た結果を図 2 にまとめた。最初に同図の見方について説明する。図 2 の横軸は温度(℃)に,縦軸は試料 が吸収した CO₂吸収率のデータに対応している。縦軸のデータが上に大きくなる場合が試料の CO₂吸 収に対応している。この点を理解した上で,第一に図 2 中の黒色線で示されているデータ(K₂CO₃を添 加していない試料)を見てみると,温度が 600℃を超えたところで縦軸のデータが大きくなりはじめて おり,試料が CO₂を吸収しはじめる事がわかる。この結果に対して,K₂CO₃を添加した試料(色の付い たデータ)では,温度が 450℃程になった時に縦軸のデータが大きくなりはじめている(試料が CO₂を吸収しはじめる温 度が 150℃程低下する事が確認された。



図 2 K₂CO₃添加量が 1~20wt%の Li₄SiO₄の CO₂吸収実験の結果

これら結果をもとに、K₂CO₃添加量が 3wt%と 10wt%添加した Li₄SiO₄をケイ素(Si)板上に配置した 試料を作製し、その試料の表面を X 線装置(中央大学所有)で調べた所、主相は Li₄SiO₄相であり、同時 に少量の K₂CO₃相も確認された。これら試料の表面状態とその元素分析を、東京工業大学フロンティ ア材料研究所の真島研に設置されている走査型電子顕微鏡(HITACHI, Regulus8230)を使用して行っ た。ここでは、K₂CO₃を 3wt%添加した試料の結果を図 3(a)、(b)、(c)に示す。図 3(a)は、試料表面の 電子顕微鏡観察結果である。図 3(a)より、試料表面は数+µmの粒子から形成されていて、表面には 凹凸が存在する事がわかる。X 線結果からの粒子内の主相が Li₄SiO₄相である事を考慮して、図 3(b) 及び(c)を見てみると、(b)の結果:Li₄SiO₄に含まれるケイ素 Si(緑色)の分布を見ていると、ケイ素は試 料表面上で均等に分布している事がわかる。この結果は、表面上の主相が Li₄SiO₄相である X 線の結 果と一致するものである。この結果に対して、カリウム K(黄色)の分布を見てみると、試料粒子の表面 上の色合いは暗い部分が多く黄色の部分は少ない事がわかる。





この結果は、カリウム元素が試料表面上ではなく試料の底面に存在している事を示していると予想され、またLi4SiO4にK2CO3を添加して熱処理した後、Li4SiO4から発生するLi2CO3と添加したK2CO3が供に融解して底面に堆積するという予想と対応していると思われる。この結果は、試料表面上でのK2CO3の不均一分布を示唆する様にも思えるが、より低い温度でCO2を吸収させるためには、これら共晶効果(供に融解する現象)が必要であるので、今回の結果はある意味仕方が無い結果と言える。しかしながら、吸収するべきCO2が気体であるためK2CO3が表面にあろうが底面にあろうが、高さの違いが数十 µmの違いであるため、CO2吸収挙動には全く問題が無いと予想される事、同時にCO2吸収時には毎回試料表面を部分的に融解させる必要がある事を考慮すると、CO2吸収毎に毎回試料表面の改質が行われると考えれば、今回観察・測定されたカリウムKの存在状態は余り問題がない状況かもしれないとも考えられるが、今後更なる研究が必要である。

4 ま と め

自己発熱型 CO₂吸収コンポジットの CO₂吸収能の向上と低温化を念頭に,ケイ素板上に形成させた Li₄SiO₄層に K₂CO₃を 3wt%及び 10wt%添加した試料を作製し,得られた試料の表面の観察と元素分 析を行った。その結果,添加した K₂CO₃は CO₂吸収能の向上と低温化に有効に働くが,試料表面上で カリウム(K)元素は表面構成する粒子の表面のトップにはあまり多くは存在せず,その多くは試料表面 の底面に存在する事が確認された。 ただし,この状態はこの試料の CO₂吸収能にはあまり影響しない 可能性も示唆される。

参考文献

1) M. Kato and K. Nakagawa, J. Ceram. Soc. Japan, 109, (2001) 911-914.

2) Y. Matsukura, T. Okumura, R. Kobayashi, K. Oh-ishi, Chem. Lett., 39, (2010) 966-967.

3) K. Oh-ishi, R. Kobayashi, Chem. Eng. 57 (2012) 25.

- 4)渡邉晃平・古藤大輝・岡研吾・大石克嘉・小林亮太・真島豊, セラミックス協会第 29 回秋季シンポ ジウム予稿集, 3N03, 2016.
- 5) Ohashi, T; Nakagawa, K. Materials Research Society Symposium 1998, 547, 249-254.
- 6) FactSageTM, 2007. FACT salt database.(http://www.factsage.cn/fact/documentation).
- 7)大貫圭将・石嵜友己・渡邉美寿貴・大石克嘉・岡研吾・小林亮太・真島豊, セラミックス協会第 33 回秋季シンポジウム予稿集, 2S21, 2020.

加圧焼結による欠陥収縮過程の放射光 X 線 CT 観察

物質•材料研究機構 大熊 学

1 はじめに

2010年代以降, 我国の SPring-8, ヨーロッパの ESRF, 米国の APS など世界各国のシンクロトロン放射 光施設で結像型の放射光マイクロトモグラフィー装置が稼働し, 放射光 X 線ナノ CT(ナノトモグラフ ィー)と呼ばれている. これは3次元 X 線顕微鏡として機能する. 性能は次第に向上し, 現時点での画 素(ボクセル) 寸法は 50 nm, 分解能で 100nm に達する. これは既存の産業用 X 線マイクロトモグラ フィー装置の性能限界を遥かに凌駕し, これまで不可能であった3次元微細構造の可視化を可能とし た. SPring-8 のマルチスケール CT は広視野で低分解能のマイクロ CT と狭視野で高分解能なナノ CT から構成され, 広視野で探索した特定の対象領域をナノ CT で高分解能観察できる^[1]. この技術はセラ ミックス製造プロセスにおける内部欠陥の形状, 寸法, 分布の観察(図 1)に応用され, 粉体成形プロセ スで導入された粗大欠陥を常圧焼結で除去することは困難であることを明らかにした^[2]. 一方で, ホッ トプレス(HP)や放電プラズマ焼結(SPS)等の加圧焼結では, 比較的低温で緻密な微細組織を有する高強 度・高信頼性セラミック部材が製造でき, また, 内部欠陥の除去により透明セラミックスの製造も可能 となる. ただし, 加圧焼結では高圧力が必要で, 比較的小型の単純形状部材しか製造できないという問 題がある.

このため、加圧焼結では大型部材製造のために、より低い圧力でも欠陥除去ができるような 3 次元マル チスケールでの欠陥消失過程の解明が求められている.

2 研究目的

加圧焼結 SPS 中にどのように気孔と欠陥の形状が変化していくかを3次元的に明らかにする.

3 研究成果^[3]

アルミナ顆粒(大明化学 DS31)を 30MPa, 50MPa 一軸加圧で成形した後, それぞれ 30MPa と 50MPa の負 荷加圧下において 1300℃で 10 分間 SPS を行った. (昇温速度は 50K/min, Ar 雰囲気下で実施した.) 直径 15mm のペレットから直径 0.85mm の円柱状にレーザー加工でくり抜き, SPring-8 の放射光 X 線 CT で 観察を行った.またペレットの断面の組織観察を FE-SEM を用いて行った.図1に FE-SEM 観察結果を 示す. SEM 観察から測定される相対密度の値は、アルキメデス法から測定した値と良い一致を示し、常 圧焼結では 1300℃で 1 時間かけて焼結して相対密度が 97.5%に達したのに対して、SPS30MPa では 1300℃でわずか 10 分の保持時間で同様の相対密度に到達した.また、SPS50MPa では負荷加圧の増加と ともに緻密化が進み相対密度は 99.5%まで向上した. SEM 像から粒径を測定したところ、常圧焼結の場 合では 0.48µm であったのに対して、SPS30MPa, 50MPa の試料では 0.24µm であった.このように SPS による短時間の焼結において粒成長を抑制することができた.

SPS後の顆粒充填構造の模式図を図2に示す.常圧焼結後に見られたような亀裂状の欠陥は,SPSにより 完全に消滅した.ただし,成形段階においては顆粒間の隙間に branched rod-like 欠陥や,原料粉末中に 含まれる凝集体または顆粒の 4 充填にある多孔領域に複雑な形状の欠陥が見られる. 楕円体の多孔質 領域に見られる欠陥は圧縮された顆粒の窪みから形成される. また複雑な気孔が相互に繋がっている。 Branched rod-like 欠陥は SPS50MPa の負荷加圧によって, pinch-off して消失するが、楕円状欠陥や複雑 な形状の気孔は SPS50MPa も残留した. ただし,これらの残留欠陥・気孔の寸法は数 µm 程度と小さ いためセラミックスの破壊に寄与する欠陥とは考えづらい. 一方で, SPS50MPa 後もごくわずかなレア な欠陥ではあるが,初期の顆粒充填時の隙間に由来する 200µm を超える大きな欠陥が見つかっており, これらの欠陥はセラミックスの破壊強度を支配する欠陥である. 確かに,低中加圧では隙間が一軸加 圧により平たい大きな欠陥として残ってしまうことが報告されている^[4]. こうした欠陥を完全に除去 するためには,100MPa 以上の負荷加圧が必要である^[5].



図 1. 焼結後の微細構造の FE-SEM 像. (a)常圧焼結, (b) SPS30MPa, (c) SPS50MPa.



図 2. SPS 後に見られる欠陥の構造と模式図.

4 ま と め

放射光 X線 CT を用いてどのように顆粒充填時の大きな欠陥が SPS 中の負荷加圧によって除去されるか を調査した. SPS50MPa 後も破壊に寄与する 200µm 以上の欠陥は見つかった. ただし,常圧焼結後にみ られるような亀裂状の欠陥は除去することができた. SPS30MPa 後に見られる rod 状の欠陥は,顆粒充 填時の隙間に由来するが,50MPa の負荷加圧によって pinch-off して消滅した. 一方,小さな複雑な形 状の欠陥や楕円体の欠陥は SPS50MPa でも除去することができなかった. 連続体力学に基づく理論的な 解析では,平たい亀裂状の欠陥は SPS によって除去することができるが,球状の空隙は相対密度が 95%付近においても平たい欠陥として残留する. 本研究における X線 CT 観察結果はシミュレーション による予測とも一致した.本研究成果は, Advanced Engineering Materials に論文掲載された^[3].

参考文献

[1] A. Takeuchi, K. Uesugi, M. Uesugi, F. Yoshinaka, and T. Nakamura, Microsc. Microanal. 24 106–107 (2018).

[2] <u>G. Okuma</u>, S. Watanabe, K. Shinobe, N. Nishiyama, A. Takeuchi, K. Uesugi, S. Tanaka, F. Wakai, Sci. Rep. 9, 11595 (2019).

[3] G. Okuma, M. Endo, H. Minagawa, R. Inoue, H. Kakisawa, T. Kohata, T. Osada, T. Yamamoto, M. Azuma,

A. Takeuchi, M. Uesugi, O. Guillon, F. Wakai, Adv. Eng. Mater. 2201534 (2023).

[4] S. Cottrino, Y. Jorand, E. Maire, J. Adrien, Mater. Charact. 81, 111 (2013).

[5] M. Suárez, A. Fernández, J. L. Menéndez, M. Nygren, R. Torrecillas, Z. Zhao, Ceram. Int. 39, 6669 (2013).

水平二方向載荷下における長孔を有する

鉄骨造屋根定着部の力学的性状

千葉大学大学院工学研究院 建築学コース 島田 侑子

1 はじめに

RC 構造物上に鉄骨トラス屋根を設置する際,ローラー支承となるようにベースプレートに長孔を有 する接合部(以下,長孔定着部)が用いられている.この長孔定着部は安価で簡便であるものの,過 去の地震において,長孔の可動域を超えた鉄骨屋根の応答変位が生じて,アンカーボルトが長孔に衝 突し,アンカーボルトの破断,ベースプレートやベースモルタル等の損傷が報告されている.地震下 での長孔定着部の破壊までの履歴特性については,一方向載荷実験が過去に行われており,軸力の影 響や,ベースプレートと水平力作用位置との距離によるモーメントの影響などが示されている.しか し,水平二方向からの地震入力を受けると,長孔側面にアンカーボルトが衝突することで大きなせん 断力がかかり,早期に長孔定着部が破壊することが考えられるが,このような点に着目した既往研究 が少なく,詳細は明らかになっていない.

2 研究目的

本研究は,長孔定着部を対象として水平二方向載荷を受けた場合に孔方向以外での長孔定着部の挙動, 長孔側面とアンカーボルトの衝突による耐力上昇や破壊モードの変化を検討する.より一般的な実験施 設で水平二方向載荷を実施可能とするため,水平二方向載荷治具とその適用範囲について検討した. 3 研究成果

2021年度は水平二方向載荷実験に際して,載荷履歴を再検討するために屋内運動場を模した骨組モデ ルを用いた解析により,変形のみの載荷履歴ではなく,長孔方向に加えた荷重と同程度の荷重を加える 変位制御と荷重制御の混在した載荷履歴が適当であることを確認した.この載荷履歴で実験を実施する にあたり,水平二方向から荷重を加えられる装置を一般的な反力フレームとジャッキを組み合わせて作 成できると実験の汎用性が向上すると考えられる.そこで 2022年度は,千葉大学の建築実験棟におい て水平二方向載荷を可能とする実験システムの構築を目指し,水平二方向載荷治具を設計した.

まず前提条件として,既往の定着部の実験および前年度までの検討から,定着部試験体と載荷治具の 周辺には載荷主方向(変位制御する方向)には最低限 150mm,載荷副方向(荷重制御する方向)には最 低限 100mm 確保する必要があると考えられる.その上で,載荷時に定着部上部に接続した載荷治具から の付加モーメントが定着部 RC 部,およびベースモルタルにかかることを避けるため,ベースモルタル 上面と載荷用ジャッキの芯位置を合わせる必要がある.また,二方向から載荷を受けても水平を保持で きるよう,安定したスライド機能が必要である.またセットアップの安定性から考えると,平行する載 荷フレーム(間隔 2000mm)の間に定着部試験体を固定し,載荷治具は載荷フレームの間に収まるサイズ で検討することとした.これらの条件を満たす載荷治具として,図1に示すような鉄骨フレームを3ス パン組み合わせた簡易モデルを作成し,載荷主方向(図1中Y方向)に300kN,載荷副方向(図1中X 方向)は200kN(1フレームに100kN×2フレーム)加えた場合の変位や回転角から,必要な部材断面を 検討した.載荷主方向は既存の静的アクチュエーター(最大容量 300kN)を図1のAG 間の部分に接続し, 載荷副方向は新規の圧縮油圧ジャッキ(最大容量100kN)を図1のIC,KG,JD,LF間の部分に接続する 想定で設定した.この副方向のジャッキに関しては,地震波の再現から考えた副方向の挙動は図1のX 方向の正側と負側を同時に載荷することにはならないこと,既存の載荷フレームの中に挿入することを 考慮し,引張圧縮ジャッキではなく,圧縮一方向だけジャッキを用いることとし,載荷の際には加圧と

減圧を同時に実行することで載荷副方向の載荷を 実施できると考えた.検討の結果,適宜スチフナ等 で補強を行った上であれば,柱・梁部分共に RH-300×300×10×15 (SN490B 想定)を用いても十 分な剛性が確保できることを確認した.

また,設定したサイズの部材を用いた載荷治具骨 組に応答解析を実施し,柱脚部分に二方向スライド が機能した場合であれば,主要な地震動(El Centro, JR 鷹取, Taft)を入力した場合であっても載荷治具



図1 載荷治具簡易モデル

の変形は載荷に支障が出るレベルではないことを確認した. 柱脚部分の十分滑らかな二方向スライドと して、ボールキャスタを選定し,載荷治具の自重を受けた段階で載荷を最大容量まで受けた場合でも十 分スライドすることを確認した.

4 まとめ

一般的な載荷フレームと静的アクチュエーターおよび油圧ジャッキで定着部の水平二方向を可能と する水平二方向載荷治具を設計し、地震動を受けた定着部の水平二方向載荷を受けた場合においても十 分載荷可能であることを確認した.


ウルツ鉱型強誘電体の局所分極反転挙動

物質•材料研究機構 清水 荘雄

1 はじめに

ウルツ鉱型の化合物半導体は、青色発光ダイオードやパワー半導体に用いられているが、結晶構造中 に極性を有していることから、圧電材料としての応用も拡大している。このウルツ鉱型材料の極性は、 これまで外場による反転(強誘電性)は起きないと考えられてきたが、2019 年に Al_{1-x}Sc_xN において強誘 電性が確認され、大きな注目を集めている。一方で、この物質の強誘電特性、特に分極反転に関する 挙動は、新規に発見された物質であるがゆえ、ほとんど明らかになっていない。特にウルツ鉱型の強 誘電体材料においては、通常の強誘電体材料よりも分極反転に必要な電界(抗電界)が従来の強誘電 体よりも大きいことが知られており、これを低減することが強く求められている。

2 研究目的

従来の強誘電体材料においては、抗電界は原子レベルの結晶構造のみから決定されるものではなく、 メゾスコピックスケールの微構造と密接な関係があることが知られている。特に、結晶構造の周期構 造の連続性が乱れる境界であるドメイン壁やバリアント境界は、分極反転の核形成の場となりうるた め、これらと強誘電特性の関係を調査することが重要である。そこで本研究では、Al_{L-x}Sc_xN エピタキ シャル薄膜において、バリアント構造と分極反転挙動の関係を明らかにすることを目的として研究を 行った。

3 研究成果

(111)0.5%Nbドープ SrTiO₃(Nb:STO)基板上に成膜した種々の Sc 濃度を持つ Al_{1-x}Sc_xN 薄膜について、 バリアント構造を調査するために XRD- ϕ スキャン測定を行った。 ϕ スキャン測定は、Al_{1-x}Sc_xN 薄膜の 101 反射と Nb:STO の 200 反射について行った。Sc が添加されていない AlN においては、60°ごとに ピークが観測されたのに対して、 $x \ge 0.37$ の組成においては 30°ごとにピークが観測された。これらの ことから、x = 0では (Al,Sc)N[100]//Nb:STO[110]と(Al,Sc)N[100]//Nb:STO[112]の 2 つのバリアントが 存在するのに対して、xの増加に伴い後者のバリアントが増加し、 $x \ge 0.37$ では、 (Al,Sc)N[100]//Nb:STO[112]のシングルバリアントとなっていることが分かった。

4 ま と め

今年度はウルツ鉱型強誘電体である Al_{1-x}Sc_xN エピタキシャル薄膜について、面内バリアント構造と分極反転挙動の関係について解明するため、種々の Sc 濃度を持つ Al_{1-x}Sc_xN エピタキシャル薄膜の作製を 行った。結果として、Sc 濃度によってバリアント構造を変化させることが可能であることが明らかと なった。今後は、成膜条件によるバリアント構造の変化を試み、分極反転挙動との相関について調査 を行う。

地震後火災を経験する各種鋼材の高温時性能評価

東京都市大学 焦瑜

1 はじめに

地震の多い日本では、大地震発生後に地震被害を受けた建物が火災に見舞われる例が多く報告されて いる。例えば阪神・淡路大震災では、地震発生後の3日間で約7500棟の建物が火災被害を受けた¹⁾。東 日本大震災でも約3200棟の建物が地震後火災被害を受けたと報告されている²⁾。それらの建物の中には、 地震動である程度損傷を受けた建物が多く存在すると考えられる。現在の耐火設計は「鋼構造耐火設計 指針」³⁾に基づき、火災室の架構が温度上昇により崩壊形に至る基本崩壊温度を鋼材の高温時力学性能 を用いて算出し、火災室の予想最高温度を基本崩壊温度が上回ることを確認する。一方、日本以外では、 Eurocode3⁴⁾では室温における無損傷の鋼材強度に温度で決まる低減率を乗算したものを高温時性能と して耐火設計を行う。指針の高温時性能モデルに比べ、実験値に近いモデルになるが、前述したように 損傷による鋼材の高温時力学性能の変化は考慮されていない。しかし、地震後ある程度損傷を受けた場 合、損傷が鋼材の高温時力学特性へ与える影響が不明であり、無損傷鋼材の高温時性能を用いた基本崩 壊温度の算出及び耐火性能の検討の妥当性を検証する必要がある。

2 研究目的

2021 年度では、一般建築構造用鋼材 SS400 と建築構造用高性能鋼材 SA440 を対象として、大地震を 経験し、損傷を受けた建築構造用鋼材の高温時力学性能を実験による調べた。その結果、震災後火災が 発生した場合、無損傷 SS400 材の高温時性能を用いた震災後火災時の耐火性能を評価することは安全側 になるが、SA440 材は危険側になることが分かった。そこで 2022 年度では、前年度の実験結果を用い て、損傷有り及び無損傷の SA440 鋼材の高温時応力-歪構成式を提案することを目的とする。

3 研究成果

3.1 応力-歪関係構成式の作成方法

本研究では鋼構造耐火設計指針で示されている高温時の鋼材の応力-歪関係構成式と同じ方法で古村 原式⁵に従って、構成式の提案を行う。古村原式は Ramberg-Osgood 式をもとに Ralph M. Richard によっ て提案された応力-歪構成式 ⁶に温度パラメータを加えたものである。すなわち、鋼構造耐火設計指針 で示されている高温時の鋼材の応力-歪関係構成式は Ralph M. Richard 式に従って各温度段階の試験結果 をモデル化することで定義されている。そこで、本研究でも各温度段階の試験結果を Ralph M. Richard 式でモデル化することで、高温時の鋼材の応力-歪関係構成式を提案する。それぞれの文献では同一の パラメータを異なる表記で表している部分があるが、本研究では鋼構造耐火設計指針で示されている表 記に従って表記している。鋼構造耐火設計指針では、作成したモデルが歪 1%の点で、安全率を考慮し た有効降伏強度(歪 1%時応力)を通過するようにパラメータが設定されている。本研究においても同 様の方法でモデル化を行う。また、原式となる Ralph M. Richard 式ではモデル化できる歪範囲が小さい ため、新たにパラメータを増やすことで、モデルの歪範囲を拡張し、引張強さまでの構成式を提案する。

3.2 SA440 鋼材の高温時応力-歪構成式の提案

本節では高温引張試験結果より無損傷と損傷ありの SA440 鋼材の高温時モデルを提案する。SA440 鋼材の高温時応力-歪構成式の提案は指針³⁾で示されている古村原式と同様に Ramberg-Osgood 式から Ralph らによって提案された応力-歪構成式⁶⁾式(1)に基づいて行った。

$$\sigma = \frac{E_1 \varepsilon}{\left(1 + \left|\frac{E_1 \varepsilon}{\sigma_0}\right|^n\right)^{1/n}} + E_p \varepsilon \tag{1}$$

ここで、 E_p は塑性係数、 $E_i=E-E_p$ 、nは形状係数、そして σ_o は塑性時参照応力となる。

文献 ^のの原式では試験結果から塑性範囲内の二点(ε_a,σ_a), (ε_b,σ_b)を 2ε_{a=εb}の条件で決定し、パラメータ の算出を行うが本研究では、新たに(ε_c,σ_c)を加え、3 点とすることでモデルで通過する高温時有効降伏 強度(歪 1%時応力)が高温時有効降伏強度の値と等しくなるようにモデル化を行った。以上の方法で SA440 鋼材の高温時応力-歪構成式は式(2)~(6)で表せる。

$$\sigma(\varepsilon) = max\{\sigma_1(\varepsilon), \sigma_2(\varepsilon)\}$$
⁽²⁾

$$\sigma_1(\varepsilon) = \min\{E\varepsilon, \sigma_{\gamma T}\}$$
(3)

$$\sigma_2(\varepsilon) = f_1(\varepsilon) + f_2(\varepsilon) \tag{4}$$

$$f_1(\varepsilon) = \frac{E_0 \varepsilon}{\left\{1 + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^n\right\}^{\frac{1}{n}}}$$
(5)

$$f_2(\varepsilon) = \frac{E_t \varepsilon}{\sqrt{1 + \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_2}\right)^2}}$$
(6)

E : 初期弾性係数 [N/mm²]

- Et:応力-歪関係の硬化の大きさを決定する係数 [N/mm²]
- σ_{yt}:降伏棚応力度 [N/mm²]
- σ₀: 引張強度の大きさを決定する応力度 [N/mm²]

n : 応力-歪曲線の形状を表す無次元の指数 [-]

図1と図2に提案した式(2)~(6)の高温時応力-歪構成式から算出できる無損傷及び損傷後のSA440鋼の高温時応力-歪モデルを示す。





図1 損傷を受けた SA440 の高温時応力-歪モデル

4 まとめ

本研究では、健全及びある程度損傷を受けた SS400, SA440 鋼材の高温時素材試験を行い、地震によ る損傷を受けた建築構造用鋼材の高温時力学特性を調べ、地震による損傷が架構の基本崩壊温度に及ぼ す影響を検討した結果、損傷を受けた SA440 鋼材の高温時有効降伏強度が全温度段階で低下した。地震 後火災時建物の耐火性能を評価する時、無損傷の高温時力学性能を用いた検討は、損傷による高温時力 学性能の低下を考慮しない危険側になることが分かった。更に、鋼構造の耐火設計に必要となる、無損 傷及び地震時損傷を受けた SA440 鋼材の高温時応力-歪構成式を提案した。今後、実験データを増やし、 鋼材のばらつきの影響を考慮できる応力-歪構成式の検討が必要となる。

【参考文献】

- 1)日本建築学会,阪神·淡路大震災調査報告「鉄骨造建築物」編,1997、「火災」1998
- 2) 日本建築学会, 東日本大震災合同調査報告、2016年
- 3) 日本建築学会、鋼構造耐火設計指針、2017年
- 4) European Committee for Standardization. EN1993-1-2, Eurocode3, 2005
- 5) 古村福次郎ほか:火災温度域を考慮した鋼材の応力~歪関係式とその鋼構造骨組熱変形解析への適

用,日本建築学会構造系論文報告集,第363号1986.5

6) Ralph M. Richard, Versatile Elastic-Plastic Stress-Strain Formula, Journal of the Engineering Mechanics Division, 1975, 101(4): 511-515

室温で動作するマルチフェロイック酸フッ化物薄膜の開発

お茶の水女子大学 近松 彰

1 はじめに

同一の相で複数のフェロイック秩序(強誘電性、強磁性、強弾性等)を示すマルチフェロイック物 質は、一方のフェロイック特性を他方の共役場で操作できる特徴を持つ[1]。今日、マルチフェロイッ ク物質の中でも誘電性と磁気的挙動を組み合わせた電気磁気物質が特に注目され、電場によって物質 の磁気状態を制御する不揮発性磁気メモリや磁気センサーなど、電気磁気効果に基づくデバイス応用 が期待されている。しかしながら、これまで報告されているマルチフェロイック物質は鉄酸ビスマス 等ごく一部を除き低温でしかその特性を示さない。そのため、実用化に向けて室温で安定して動作す る物質の開発が切望されている。

最近、極性構造を持つ PbFeO₂F [2]や Bi_{1-x}Ba_xFeO_{3-x}F_x [3] の多結晶体が初めて合成され、酸素の一部 をフッ素に置換した酸フッ化物でもマルチフェロイック特性を示す可能性が示唆された。酸フッ化物 は、酸素とフッ素 2 種類の陰イオンが陽イオンに配位するため、酸化物単体と比べて局所的な対称性 が低下する。すなわち、強誘電性に必要な極性構造を取りやすくなる。また、フッ化により酸化物イ オンを介した遷移金属間の磁気的相互作用も変化し、電気伝導性や磁気特性の転移温度も変化すると 推測される。このように、酸フッ化物は室温マルチフェロイック特性のポテンシャルを秘めているが、 実証には至っていない。これは、誘電特性の測定に耐えうるリークのない酸フッ化物の単結晶あるい は単結晶薄膜が得られていないからである。

2 研究目的

本研究では、極性構造を持つ鉄酸フッ化ビスマスに注目し、これまで我々が確立した複合アニオン 酸化物エピタキシー法により鉄酸フッ化ビスマスの単結晶薄膜を創製し、それらの電子状態および誘 電特性を調べることを目的とした。

3 研究成果

実験方法

はじめにパルスレーザー堆積法により、SrTiO₃(100)(STO)基板上に基板温度 500 ℃、酸素分圧 1× 10⁻² Torr 、266 nm Nd:YAG レーザーのレーザー強度 2 J cm⁻²,レーザー周波数 5 Hz の条件で、 Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_{2.9}エピタキシャル前駆体薄膜を原子レベルで平坦に作製した。その後、トポケミカル合成 法を用いて前駆体薄膜をポリフッ化ビニリデン (PVDF)とともにアルゴン雰囲気下で 100~400 ℃、 12~36 時間加熱することで鉄酸フッ化ビスマス単結晶薄膜を作製した。薄膜の結晶構造は、X 線回折 (XRD)、電子状態は X 線光電子分光 (XPS)、強誘電特性は強誘電体テスターを用いて調べた。な お、強誘電特性の測定には、上部電極として直径 100 µm のプラチナ電極を使用し、下部電極として導

電性をもつ Nd 0.5% ドープ SrTiO₃ (100) 基板を利用した。

薄膜の結晶構造

図 1 に STO 基板上に作製した Bi0.8Ba0.2FeO2.9 前駆体薄 膜および 100~400 ℃、12 時間加熱してフッ化した面直方 向の θ-2θ XRD パターンを示す。150 ℃までは薄膜のピー ク位置が変化しなかったことから、150 ℃以下では PVDF と反応しなかったことが見て取れる。200~300 ℃の反応で は、反応温度の上昇に伴い薄膜のピーク位置が低角側にシ フトした。c 軸長の格子定数は、前駆体薄膜の 4.127 Å か ら 300 ℃のフッ化で 4.228 Å まで伸長した。これは、ペロ ブスカイト型構造を保ったまま徐々に格子定数が大きく なっていることを示しており、酸素とフッ素が置換してい ることを示唆している。一方、350 ℃では薄膜のピークが 低角側に大きくシフトし、c 軸長の格子定数は 5.528 Å と 大きく伸長した。この結果は、ペロブスカイト型構造から 蛍石型構造に変化したことを示している[4]。400 ℃では BaF2と FeF3のピークが現れ、薄膜が複数のフッ化物に分 解することが分かった。

002 BaF₂ 111 ■ FeF₃ 222 ò SrTiO₃ (SrTio 400 °C-Log inetensity (arb. units) <u>اال</u> <u>110</u> 350 °C-틇 55 300 °C-250 °C-200 °C-150 °C 100 °C Pre. 20 30 10 40 50 60 2θ (dea.)

図 1. STO 基板上に作製した Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_{2.9}前駆体薄膜と 100~ 400 °Cでフッ化反応させた薄膜の θ – 2θ XRD パターン。

以上の結果から、薄膜のトポケ ミカルフッ化反応における結晶構 造変化は図2のように表せる。200 ~300 ℃でフッ化反応させたとき、 図2左下に示すように、ペロブス カイト構造を保ったまま酸素の一 部がフッ素に置換する。また、薄 膜の格子定数は[001]方向に伸長す る。一方、350 ℃でフッ化反応させ たとき、フッ素あるいは脱離した 酸素が[001]方向のBi/Baサイトと Feサイトの間に入る。これにより、 薄膜は図2右下に示すような蛍石 型構造になり、c軸長が大きく伸び



図 2. Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_{2.9}薄膜のトポケミカルフッ化反応における結 晶構造変化の模式図。

た構造になる。このように、Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_{2.9}薄膜のトポケミカルフッ化反応で、反応温度の違いにより ドープされるフッ素量や結晶構造が変化することが明らかになった。

フッ化前後の電子状態変化

図 3 に前駆体薄膜と 280 °C、350 °Cでフッ化した薄膜の Fe 2p XPS スペクトルを示す。Fe 2p XPS ス ペクトルは、Fe 2p_{1/2} と Fe 2p_{3/2}のピークとそれらの間に位置するサテライトピークからなる。前駆体薄 膜と 280 °Cでフッ化した薄膜の Fe 2p スペクトルのサテライトピークは 718 eV 付近に位置したが、 350 °Cでフッ化した薄膜では 715~718 eV にピークが広がっている様子が観測された。Fe 2p サテライ トの位置は Fe の酸化状態によって異なることが知 られている[5]。したがって、これらの結果から、前 駆体薄膜と 280 ℃でフッ化した薄膜の Fe イオンの 価数は 3 価であり、350 ℃でフッ化した薄膜では 3 価と 2 価との混合価数状態であることが明らかにな った。

フッ化後の薄膜の誘電特性

図4に、200 °Cでフッ化した薄膜の周波数20 kHz、 300 K で測定した分極-電場曲線および電流-電場 曲線を示す。分極-電場曲線では、飽和分極が21 μ C/cm²、抗電界が136 kV/cmであるヒステリシスル ープを明瞭に示したことから、作製した酸フッ化物 薄膜が強誘電性を持つことが証明された。さらに、 残留分極量は18 μ C/cm²であり、強誘電体メモリー として実際に使用されている SrBi₂Ta₂O₉の残留分極 量11.51 μ C/cm² [6]に匹敵することが明らかになっ た。また、電流-電場曲線から、リーク電流に起因 するピークがないことが確認された。

4 ま と め

本研究では、極性構造を持つ鉄酸フッ化ビスマス に注目し、これまで我々が確立した複合アニオン酸 化物エピタキシー法により鉄酸フッ化ビスマスの 単結晶薄膜を創製し、それらの電子状態および誘電 特性を調べた。その結果、鉄酸フッ化ビスマスであ る Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_xF_y単結晶薄膜の創製に成功し、トポ ケミカルフッ化反応の反応温度を変えることでフ



図 3. Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_{2.9}薄膜と 280 °C、350 °Cで フッ化した薄膜の Fe 2p XPS スペクトル。



Electric field (kV/cm)

図 4. 200 ℃でフッ化した薄膜の周波数 20 kHz、300 K で測定した分極-電場曲線および 電流-電場曲線。

ッ素量および結晶構造(ペロブスカイト構造と蛍石構造)を制御できることを明らかにした。さらに、 作製した鉄酸フッ化ビスマス単結晶薄膜の電子状態を実験的に明らかにし、鉄酸フッ化ビスマスが室 温で強誘電特性を示すことを見出した。今後の取り組みとして、作製した薄膜の磁気特性を調べ、室 温マルチフェロイック特性を持っているかどうかを明らかにする。また、Biと Baの組成比が異なる鉄 酸フッ化ビスマスや、理論計算でマルチフェロイック特性が予測されている鉄酸フッ化イットリウム、 マンガン酸フッ化イットリウムに、室温マルチフェロイック物質の探索範囲を広げていく。

N. A. Spaldin and R. Ramesh, Nat. Mater. 18, 203 (2019). [2] Y. Inaguma *et al.*, Chem. Mater. 17, 1386 (2005). [3] O. Clemens *et al.*, Inorg. Chem. 53, 12572 (2014). [4] A. Chikamatsu *et al.*, ACS Omega 3, 13141 (2018). [5] T. Yamashita and P. Hayes, Appl. Surf. Sci. 254, 2441 (2008). [6] I. Kim and C. W. Ahn., Appl. Phys. Lett. 80, 4006 (2002).

バイオマス変換用担持金属酸化物触媒の開発と構造解析

北海道大学触媒科学研究所 中島 清隆

1. はじめに

木質バイオマスの主成分であるセルロースから誘導される HMF は、基幹化学品を製造するための重 要な中間体である.例えば、酸化反応によって誘導されるフランジカルボン酸(FDCA)は、テレフタ ル酸・イソフタル酸の代替として注目されている.エチレングリコールと FDCA の縮重合によって得ら れるポリエステルは、ポリエチレンテレフタラート(PET)の代替候補であり、高いガスバリア性とい う特徴を生かした応用が検討されている.PET に代表される既存のフタル酸樹脂すべてを FDCA 由来の ポリエステルで代替することができれば、生産規模が大きなバイオマス化学品の普及・汎用化の大きな 第一歩となる.FDCA は潜在的な利用価値が極めて高いが、その大規模生産は実現していない.

既報の論文を参照すると, FDCA 収率が 95%を超える優れた報告が数多く存在する.しかし,そのす べての共通点が「希薄な HMF 水溶液を利用していること」である.高濃度水溶液内で HMF が引き起こ す多様かつ複雑な副反応を抑制する手段がなく,効率の良い FDCA 合成は希薄溶液のみで達成されてい た.これは HMF を原料とした触媒変換プロセスのすべてに対して共通の課題であり,単純な反応条件 の最適化では解消できない.副反応を引き起こす HMF の官能基を特定し,能動的な副反応制御技術を 導入して,生産性の高い触媒反応プロセスを構築することが求められている.



Scheme 1. 保護剤の高い回収率と FDCA の高い生産性を併せ持つ逐次的 FDCA 合成プロセス

我々は、アセタール保護を活用した FDCA 合成に着目した. HMF および幾つかの HMF アセタールの 200℃における熱分解挙動を観察したところ、1,3-プロパンジオールを利用した 6 員環アセタール体(以 下, HMF アセタールと記述)では大幅な分解抑制が見られた. この結果はホルミル基の安定化が副反応 抑制に寄与することを示唆している. さらに検討を進めた結果, HMF アセタールの高濃度溶液を利用し て様々な酸化還元反応系を構築することができた. HMF アセタールの酸化反応および酸化的エステル化 反応により FDCA とそのメチルエステル体を高濃度プロセスによって高効率に合成できるようになった が, 他方, 脱離した 1,3-プロパンジオールの酸化分解が起こるためその回収率は 80%となった. 高い FDCA 収率と保護材の回収率を両立すべくこれまでに3段階の逐次反応をデザインし(Scheme 1), FDCA 収率を維持したまま 1,3-プロパンジオールを定量的にリサイクルできるようになった.しかしこのプロ セスでは根本的に不溶性の中間体 (FFCA) および生成物 (FDCA) を取り扱ううえで過剰量の塩基の使 用が必須となり,それが環境負荷低減の足枷となっている.

2. 研究目的

HMF-アセタールに対してトータルで4等量のNa₂CO₃が必要となる酸化反応ではなく、本研究では酸化的エステル化反応により塩基添加量の低減を目指した.例えばメタノールを溶媒とした酸化的エステル化反応では中間体および最終生成物の溶解性は高く、FDCA合成で必要となった塩基の転化は理論的に必要ない.そこで、高いFDCAのジメチルエステル生産率と保護材である1,3-プロパンジオールの回収率を両立し、かつ塩基添加を大幅に抑制した触媒反応プロセスの構築に取り組んだ.

3. 研究成果



Table 1. HMFの6員環アセタール体を利用した酸化的エステル化反応

				Product yield (%)				
Entry	Base (Type / mol%)	Time / h	Conv. (%)	Correction of the second secon	တြင်္လာ PDMFFC	مرکم کی۔ MFDC	Others	C.B. (%)
1	None	2	98.0	6.6	55.0	0.3	15.0	77.6
2	NaOMe / 10	2	98.6	1.8	69.3	0.4	11.1	83.3
3	NaOH / 10	2	97.6	0.7	92.4	0.3	1.5	97.4
4	Na ₂ CO ₃ / 5	2	98.6	0.4	92.9	0.3	1.2	96.3
5	Na ₂ CO ₃ / 2.5	2	94.5	2.0	89.3	0.2	2.1	99.1
6	No. 00, / 10	2	97.4	0.5	95.6	0.2	1.5	100
7	$Na_2 CO_3 / 10$	18	>99.9	1.0	98.8	1.0	0.0	99.8

Reaction conditions: 100 mg PDHMF in 1 g MeOH (10 wt%), 10 mg Au/CeO₂ (S/C=10 w/w), 0.9 MPa O₂, 100 °C
 Others indicates the sum of five detectable intermediates as shown below.

Table 1には、6員環アセタールとセリア担持Au触媒を利用して、温和な条件下かつ塩基添加量が少な い条件下にて反応を実施した結果を示す.塩基が未添加(entry 1)では副反応により炭素収支が低い結 果となった.これに対して、3種類の塩基(NaOMe, NaOH, Na₂CO₃)を2.5 mol%~10 mol%添加した反 応系では(entries 2-7), Na₂CO₃が10 mol%,反応時間が2時間のときにモノメチルエステル体(PDMFFC) が95%以上の収率で得られ、かつ炭素収支は99%以上となった.反応時間を延長するとその収率は98% 以上となるため、本反応条件下でモノメチルエステル体は安定に存在できる.よって、従来の酸化反 応では1.5~2当量(150 mol%~200 mol%)のNa₂CO₃を添加する必要があったが、酸化的エステル化とす ることでその添加量を大幅に削減できることが判った. PDMFFCは逐次的FDCA合成における FFCA-acetalに対応しており(Scheme 1), 1,3-プロパンジオールの分解を抑制するためには後段に2つ の反応系(PDMFFCからの保護材の回収, 脱保護したMFFCの酸化的エステル化)が必要となり, その プロセス設計が今後の課題である.

4. まとめ

アセタール保護した HMF と担持 Au 触媒を活用した酸化的エステル化反応により,塩基の添加量を大幅に抑制しつつ中間生成物であるホルミルフランカルボン酸メチルのアセタール体 (PDMFFC) を高収率で合成できることを見出した.理想的にはメタノール溶液内での簡便なアセタールの加水分解プロセスの設計,さらには塩基添加量を抑制した2段階目の酸化的エステル化(脱保護体であるホルミルフランカルボン酸メチル (MFFC)の酸化的エステル化) をデザインできれば,FDCA の逐次合成プロセス (Figure 1) よりも環境負荷の少ない合成プロセスが構築できる.

六方晶系二次元物質と正方晶系規則合金異種結晶界面における 電子密度の簡便な評価方法の確立

東北大学 永沼 博

1 はじめに

グラフェンなどの二次元物質と金属の界面にはChemisorption-typeとPhysisorption-typeのファン デルワールス力による化学結合が形成されることが知られている。Chemisorption-typeの結合のとき、 二次元物質と金属の層間距離が Physisorption-type に比べて短くなることが徐々に明らかになってき た。層間距離が短くなると電子密度が高くなることが考えられるが、これまで Chemisorption-type の ファンデルワールス力による結合と電子密度の関係を簡便に評価する方法がなかった。X 線反射率は 界面粗さ、膜厚、密度をフィッティングパラメーターとする評価方法であり、ラボレベルで多く利用 されている。すずかけキャンパスには薄膜用の X 線装置があり、高精度な X 線反射率測定が可能であ る。

2 研究目的

本研究では、X線反射率測定により Chemisorption-type のファンデルワールス力と電子密度の関係 について明らかにすることを目的とする。膜厚、表面粗さ等のパラメーターについては透過型電子顕 微鏡観察および原子間力顕微鏡により評価して、マルチプローブ的な手法により理解する。

3 研究成果

Chemisorption-typeの強い混成軌道を起源として界面の電子密度が高くなることがX線反射率測定 により明らかとなった。詳細な解析の結果、界面電子密度は Robust であることがわかった。そこで、 第一原理計算により界面電子状態について調べたところ、Fe 終端のときに界面での電子密度が高くな らないことがわかった。走査電子顕微鏡観察により界面の原子を調べたところ、界面の Fe の原子像コ ントラストが弱くなっていることがわかった。従って、界面付近の FePd は Fe だけでなく Pd も混在 していることが示唆された。Fe に比べて Pd の方が電子密度が高く、反射率 X 線回折の界面高電子密 度の結果を反映したことが推察される。現在、界面のみに FePd3 が形成していることを想定した第一 原理計算を行っており、界面電子密度の増大があらわれるか検討している。このように、マルチプロ ーブ、理論解析を組み合わせることにより、高精度に界面の構造・物性を理解することができた。そ のなかでも、反射率 X 線回折は簡便な手法であるため測定試料の数か所で評価して平均的な描像を得 ることができたため、本研究で重要な役割を担った。

4 ま と め

反射率 X 線回折は二次元物質との界面電子構造に有用であることが改めて明らかとなった。上述した 第一原理計算と共に、高エネルギー加速器研究機構のフォトンファクトリーにて、X 線反射率の温度依 存性の評価を行うことを計画しており、界面電子状態のさらなる理解に本研究助成が強く寄与した。

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。BaTiO₃やPb(Zr,Ti)O₃で知られるペロブスカイト型強 誘電体は、d⁰元素を使用する。一方、磁性の発現には dⁿ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 κ-Al₂O₃型構造の鉄単純酸化物に着目し、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 κ -Al₂0₃型構造を有する ϵ -Fe₂0₃は、粒形サイズを制御することで安定化する結晶相である。そこで、 ϵ -Fe₂0₃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。本研究では、鉄をインジウム(In)に置換した ϵ -Fe_{2-x}In_x0₃ 薄膜の作製を試み、エピタキシャル薄膜の作製に成功した。

磁気特性評価より室温でヒステリシスループを確認し、室温以上でフェリ磁性を示すことが確か められた。磁化の温度依存性測定より、205 K において磁化の急激な減少が見られた。これは、フェ リーインコメンシュレイト相転移に相当し、バルクの相転移温度 206 K とほぼ一致した。

強誘電性を評価するため、下部電極に導電性単結晶基板を使用した。室温で分極-電場ループ測 定を試みたところ、室温で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。残留分極値 は、 $\sim 1.8 \mu \text{ C/cm}^2$ と計算値($\sim 20 \mu \text{ C/cm}^2$)に比べて小さな値であった。これは、面内に存在するド メインが、分極反転を阻害したためと考えられる。

4 ま と め

準安定相であるマルチフェロイック ε -Fe_{2-x}In_xO₃ 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。強誘電性および磁性の詳細について調査した。

深紫外光プロセスによる遷移金属基酸化物半導体の 薄膜相制御と構造解析

東京工業大学物質理工学院 松田 晃史.

1 はじめに

ニッケルやコバルトなど遷移金属基の酸化物半導体、あるいは ZnO や Ga₂O₃ などの酸化物半導体は ワイドバンドギャップ酸化物は、カチオンとアニオンの化学状態や電子・配位構造、異原子価ドーピン グなどの組成、結晶やその欠陥など長距離秩序構造に関連して、導電性・磁性・誘電性・触媒能など多 様かつ有用な電子機能性を示す。そのことから、これらの酸化物は、オプトエレクトロニクス、スピン トロニクス、パワーエレクトロニクスにおける重要性は衰えず増している。これら酸化物半導体の物 性制御においては、カチオンの複合化や異原子価置換が一般的に行われており、今日では複合アニオ ン化の研究も盛んである。

こうした酸化物半導体の構造異方性に基づく物性をデバイス等において活用するためには、薄膜ナノ 材料において多形、酸化状態など結晶相、結晶性や配向性など構造の制御が鍵となる。単結晶基板上の エピタキシャル薄膜に加え、たとえばガラスやポリマーなどアモルファス基板上における高配向薄膜 合成は、さらにフレキシビリティや大面積化など新たな展開をもたらすと期待できる。一方で、一般に 酸化物半導体は高い融点をもち、高結晶配向性薄膜の合成や構造制御にも高温を要しており、拡散反 応や基板への熱影響、分相析出、成分再蒸発などを抑制し、界面急峻性や組成再現性、微細形状制御を 得る低温プロセスも意義を増している。

一方で、高い基板温度を用いない構造制御、異原子価ドーピングに依らない物性制御を得るため、光 とくに深紫外光を用いた低温、特に室温近傍におけるプロセシングが見出されている。

深紫外光では、波長が 200~300 nm 程度と短く、4.1~6.2 eV に相当する高いフォトンエネルギーを もつ。この深紫外光の照射による酸化物半導体の結晶性・導電性などの変化について実験的データを 得ることは、応用に向けた構造・物性制御に対して重要な知見を与えることができる。

2 研究目的

深紫外光はワイドギャップ酸化物においても高効率に吸収されるため、薄膜ナノ材料に照射した場合 に、その成長と秩序構造制御の為のエネルギーを分離することが可能と考えられる。さらに、そうした 光照射は、雰囲気ガスの光吸収による活性化学種を利用した表面の化学状態変化、化学修飾を介して 物性制御にも寄与する。

本研究では、遷移金属酸化物ならびにワイドギャップ酸化物の半導体薄膜に対する深紫外レーザーお よびランプの照射による結晶相、結晶性など構造の変化について、フロンティア材料研究所が所有す る高輝度試料水平多目的 X 線回折装置(SmartLab)を用いて追跡し、導電性など物性変化との相関を見 出すことを目的とした。

3 研究成果

3.1 NiO エピタキシャル薄膜の構造・導電性

まず、NiO エピタキシャル薄膜を用いた光プロ セスによる構造・物性変化について研究を行っ た。薄膜は KrF エキシマレーザー(λ=248 nm)を用 いたパルスレーザー堆積(PLD)により室温で成長 した。得られた NiO 薄膜に対して Xe₂*エキシマ ランプ(λ=172 nm、 E~65 mW/cm²)を光源とした光 照射を距離0.5mm、大気中、室温において行った。 Fig.1は SrTiO₃ (100) 基板上における、PLD 直後お よび紫外光照射後の薄膜 XRD 測定、RHEED 観察 結果である。照射前後ともに NiO 200 回折のみが 確認され、RHEED 観察でもストリーク像の面内異 方性がみられたことから、エピタキシャル構造が 維持された。一方で、光照射により 200 回折ピー クの僅かな高角シフトやストリークパターンの変 化が見られ、ごく表面における構造変化が示唆さ れた。Fig. 2 に示した NiO (100)エピタキシャル薄 膜への光照射による抵抗率変化では、初期の数分



Fig. 1 XRD $(2\theta/\omega)$ results and RHEED patterns of NiO (100) epitaxial thin films as-grown by PLD and VUV-light irradiated (120min).



films as a function of VUV-light irradiation time.

間で 1/100 程度に減少した後、120 分間の照射では 4 桁程度の顕著な抵抗率の低減が得られた。面方位 比較では、NiO (100) // SrTiO₃ (100)エピタキシャル薄膜おいて最も大きな抵抗率変化がみられた。

3.2 ポリマー基板上 ZnO 薄膜配向成長

次に、シクロオレフィンポリマー(COP; $T_g=163^{\circ}$ C)シー トを基板としたワイドギャップ半導体薄膜合成におけ る構造制御について研究した。COP 表面を Xe₂*エキシ マランプにより大気中で表面修飾した後、単結晶 β-Ga₂O₃(100)を粘着テープによりへき開・剥離した薄片を シード層として接合した。続いて、ZnO 薄膜および NiO 薄膜($t\sim$ 50 nm)を KrF エキシマレーザーを用いた PLD に より、室温で成長させた。XRD 20/0 測定では、COP 基 板上への β-Ga₂O₃(100) シード層の圧着形成と、それぞ れ ZnO 000L および NiO H00 回折のみが確認でき、シ ード層導入による COP 基板上での配向結晶成長が示さ れた。Fig. 3 の φ スキャンにおいて(a) ZnO 10Ī1 回折の 6 回対称性と(b) NiO 220 回折の 4 回対称性がみられ、 ZnO 薄膜および NiO 薄膜がエピタキシャル成長し、2 軸 配向な機能性酸化物薄膜が得られたことも示された。



Fig. 3 XRD φ -scan profiles of PLD-grown (a) ZnO (0001) and (b) NiO (100) thin films and β -Ga₂O₃ (100) seed layers attached on COP substrate.

3.3 ポリマー基板上 Ga2O3 薄膜の配向結晶化

さらに、バンドギャップが~4.9 eV と大きい β -Ga₂O₃薄膜の COP シートを基板上における低温プロセ ス合成についても研究した。 $Xe_2*xキシマランプにより大気中で表面修飾・平坦化した COP 基板上に、$ $KrF エキシマレーザーを用いた PLD により非晶質 a-Al₂O₃, <math>t \sim 1 \mu m$)、結晶 ZnO ($t \sim 50 nm$)、非晶質 a-Ga₂O₃ ($t \sim 100 nm$)を、順に室温で成長した。続いて得られた薄膜に対して、秩序構造制御のために KrF エキシ マレーザーを表面から非集光照射($E \sim 150 mJ/cm^2$)するエキシマレーザーアニーリング(ELA)を行った。

Fig.4 は、a-Ga₂O₃/ZnO/a-Al₂O₃//COP 積層膜におけ る PLD 後および ELA 後の XRD 20/0 測定結果であ る。PLD 直後は ZnO 000L 回折のみがみられた一 方、30 パルスの ELA 後では β -Ga₂O₃{ $\overline{2}$ 01}回折も観 察され、薄膜の一軸配向結晶化が示された。また非 晶質 a-Al₂O₃ 層および結晶 ZnO の効果について検 証を行った結果、十分な厚さをもつ a-Al₂O₃層はエ キシマレーザー照射による COP 基板の損傷劣化を 抑制し、結晶 ZnO 層は Ga₂O₃薄膜の固相結晶化に 際して結晶シード層として、および配向制御に寄 与していることも明らかになった。



Fig. 4 XRD $2\theta/\theta$ profiles of a-Ga₂O₃/ZnO/a-Al₂O₃//COP thin film (a) before and (b) after ELA (30 pulses), and scheme of ELA for PLD-grown thin film.

4 ま と め. 10 行くらい

低温での深紫外光照射プロセスにより、酸化物半導体薄膜の構造・物性制御、ならびに結晶成長およ び固相結晶化に伴う配向性制御を研究した。エピタキシャル薄膜に対するエキシマランプ照射では、 最表面近傍の構造再構成に伴う10⁴程度に至る導電率向上を見出した。また、ポリマー基板へのランプ 照射による表面修飾と平坦化およびシード層等の導入、また PLD による薄膜成長やエキシマレーザー 照射との融合により、ワイドギャップ半導体薄膜の秩序構造を誘起し、結晶性・配向性が制御可能であ ることを見出した。今後は、電子機能性セラミックス薄膜の構造・物性制御における要素技術として創 出するため、更なる光照射プロセスの条件探索を進め、構造と物性との相関を系統的に追究する。

文献情報

- [1] Tomoaki Oga, Ryoya Kai, Naho Kaneko, Hisashi Miyazaki, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda and Mamoru Yoshimoto, "Crystallinity improvement of room-temperature PLD-deposited ZnO thin films on cyclo-olefin polymer substrates subject to surface-pretreatment with vacuum-UV-light irradiation", *Journal of Crystal Growth*, **603**, 127012 (2023).
- [2] Ryoya Kai andTomoaki Oga, Kazuki Watanabe, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda and Mamoru Yoshimoto, "Fabrication of highly-oriented β-Ga₂O₃ thin film on ZnO/AlO_x-buffered cyclo-olefin polymer substrate by excimer laser annealing at room temperature", *Japanese Journal of Applied Physics*, **62**(4), 048003 (2023).
- [3] Tomoaki Oga, Satoru Kaneko, Yutaka Majima, Hisashi Miyazaki, Akifumi Matsuda and Mamoru Yoshimoto, "Room-temperature fabrication of epitaxial ZnO thin films on polymer substrates coated with a seed layer of exfoliated β-Ga₂O₃ single-crystal thin sheets by pulsed laser deposition", *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **131**(5), 130–134 (2023).

鋼構造制振建物における梁継手の影響に関する解析研究

工学院大学 松田頼征

1 はじめに

制振建物は、人命を守るだけでなく建築機能の保持にも優れていると考えられ、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。制振建物の設計法や評価法は、一般的に部材・接合部 を弾性と仮定するが、実際には弾性時においても複曲率曲げを受ける合成梁が正・負曲げを受ける区間 で異なる剛性を示すこと、ならびにガセットプレートやパネルに代表される接合部の剛性寄与の評価 が難しいことなど、精度面で未解明の問題が多い。さらに、大地震時には合成梁の正・負曲げを受ける 各区間で生じる非線形挙動や、接合部の破壊などが起こり得る。これらの挙動自体と相互作用には未 解明な部分が多く、現在の設計法では構造部材が安全限界内に保たれるか否かを表現しきれていない。

2 研究目的

本研究は、制振建物の梁継手とガセットが取付く架構と複曲率曲げを受ける合成梁の弾塑性挙動を 載荷実験と数値解析から明らかにし、これらに基づいて解析モデルの構築法を示し、合理的な評価法 を確立するためのものである。本年度は、昨年度実施した載荷実験を精度良く再現できる解析モデル を作成し、梁継手部が及ぼす影響について検討する。

3 研究成果

3.1 実験概要

図1に実験セットアップを示す。試験体は 1/2倍に縮小した柱を含む1スパンの部分架 構である。試験体の下部ではピン治具を介し て試験体を反力床に緊結している。上部では 1000kN ジャッキと載荷梁を水平に反力壁へ と取付け、それらと試験体とをピン治具を介 して緊結している。ジャッキで荷重 F を与 え、設定した層間変形角 θを架構に与えた。

試験体は梁継手の有無にパラメータを設 けた2体であり、それぞれにスラブを打設し ていない状態で弾性変形のみを与えた後、ス



ラブを打設した。鉄骨部分は、H-200×100×6×9の鋼梁、□175×175×9の鋼管柱、厚さ 9mm のガセット プレートと様々なスチフナで構成される。梁継手は梁の 2 か所に設け、ウェブとフランジにそれぞれ 12 本ずつ配置した M12 (F10T)の高力ボルトと、それぞれ 6,9mm のスプライスプレートで構成され る (図 2)。スラブは山高 25mm、板厚 0.8mm のデッキプレートに 50mm の等厚コンクリートと、餅網 配筋された D10 の異形鉄筋で構成される。 スラブ幅は設計指針 ¹⁾で定められる有効幅 の 2 倍 (1200mm) である。頭付きスタッド

(軸径 10mm、呼び長さ 50mm)は、鉄骨梁 のウェブ直上に 75mm 間隔に 1 本ずつ配置 され、梁継手とガセットプレートがある右 側梁端には配置されない。スタッド本数は、 完全合成梁として必要な本数に対して継手 なし試験体で 1.6 倍、継ぎ手あり試験体で 1.0 倍配置されている。詳細は文献 2 を参照されたい。

3.2 解析モデル概要

柱、載荷梁は曲げ変形、せん断変形、軸変形を 考慮した梁要素でモデル化し、鉄骨梁は弾塑性挙 動を詳細に再現するため、図3に示すようにガセ ットプレート端部から梁せい 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 MS 要素と長さのあるせん断梁要素を繋いで モデル化した。MS 要素は上下フランジ各1つ、 ウェブを8つのバネで表している。この区間以外 の鉄骨梁は曲げ変形、せん断変形、軸変形を考慮 した梁要素でモデル化した。継手部分のMS 要素 では、スプライスプレートの断面積を考慮した。

スタッドと梁継手部による合成梁のシアコネ クトは曲げ変形を考慮した梁要素でモデル化し、鉄骨梁と剛体で繋 いだ。スラブとガセットはトラス要素でモデル化している。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 離間を再現した。接合部パネルは平行四辺形の変形を仮定し、パネ ル中央に回転バネ要素を設けた。

線材モデルの鋼材、コンクリートの各構成則は、材料試験に基づ くバイリニアとした。スラブは等厚部のみ有効とし、スラブ幅は計 測したスラブ内鉄筋歪の分布から算出した値とした。スタッドのせ ん断力とずれの関係は、図4のように梁継手が取付かない部分では スタッドの押抜き実験、梁継手が取付く部分では F(kN) 300

梁継手部の押抜き実験に基づいてバイリニアでモ デル化した。

3.3解析結果の精度確認

図 5 に荷重 *F* と層間変形角 θ の関係、表 1 に *F*θ 関係の θ=±1/200 までの最小二乗法から求めた初 期剛性及び θ=±1/50 での耐力の解析値およびそれ





図3 解析モデル概要



slip (mm) 図4 スタッドと梁継手部

のせん断カ*q₅*ーずれslip関係 (実験:実験、破線:解析)



らの実験値に対する解析値との比率を示す。解 析は、実験の初期剛性を精度良く再現してい る。実験で確認された *θ*=0.016 以降のスラブ圧 壊に伴うと考えられる耐力低下を再現できて いないが、最大耐力についても概ね精度よく再 現できている。

表1 解析における初期剛性と最大耐力

	梁継手なし					梁継手あり			
	初期剛性		θ=0.02	時耐力	初期剛性		θ=0.02時耐力		
	正載荷	負載荷	正載荷	負載荷	正載荷	負載荷	正載荷	負載荷	
スラブなし	11.1 (0.99)		_		12.7 (1.05)		-		
スラブあり	14.5 (0.98)	13.7 (0.94)	259 (1.05)	-234 (0.93)	15.8 (0.97)	14.8 (0.97)	267 (1.08)	-234 (0.97)	

3. 4 解析結果に基づくスタッド及び梁継手部の影響

前節の表2に、表1に示した解析結果に加えて、 スタッドを剛にした解析と梁継手部を模擬したス タッド要素を除去した解析の初期剛性について梁 継手を有する試験体を対象に示す。

表2からスタッドの変形および梁継手部の剛性 が初期剛性に及ぼす影響は僅かである。図4から 梁継手部はスタッドよりも高い剛性を有していた が、部分的にそれを除去しても全体の挙動にはほ

※括弧内の値は実験値に対する解析値の比率である。

表2 スタッドおよび梁継手部の剛性が初期剛 性に及ぼす影響(スラブあり梁継手あり)

	押抜き実験	スタッド	梁継手部					
	に基づく ¹⁾	を剛	を除去					
正載荷	15.8	16.0	15.9					
	(0.97)	(0.98)	(0.97)					
負載荷	14.8	14.9	14.7					
	(0.97)	(0.98)	(0.96)					
1)表1の結果 ※括弧内の値は実験値に対する解析値の								

※括弧内の値は美験値に対する脾析値の 比率である。

ぼ影響しない。これは、スタッドを剛にした解析から、スタッドの剛性が十分に高いことで、鋼梁とス ラブが平面をほぼ保持している状態に近いことも関係しているか考えられる。スタッド剛性と梁継手 部の剛性の相関関係は今後の課題としたい。

4 ま と め

スラブが取付く鋼構造制振の骨組に対し、解析検討を実施した。鉄骨部分をマルチスプリング要素 と線材要素、スラブをトラス要素、スタッドと梁継手部による合成梁のシアコネクトを梁要素でモデ ル化した解析モデルは、実験を概ね再現している。さらに、梁継手部を模擬したスタッド要素を除去し た解析を実施し、当該要素の有無で解析結果に差異はなかったことから、梁継手部でのシアコネクト が全体挙動に及ぼす影響はほぼないことが確認された。今後は、スタッド剛性と梁継手部の剛性の相 関関係も検討する。

参考文献

1) 日本建築学会:各種合成構造設計指針·同解説,2010

 2) 松田頼征、横山航汰:鋼構造制振建物の合成梁に梁継手が及ぼす影響に関する研究 その1 実験概要、日本建築学会学術講演梗概集、 2022.9

高エントロピー合金型カルコゲナイドの輸送特性評価

東京都立大学 水口佳一

1 はじめに

高エントロピー合金型カルコゲナイドは超伝導体および熱電材料として近年研究がおこなわれてお り、単純な乱れた化合物という認識の範疇を超えた興味深い性質が観測されている.例えば、金属テ ルライド MTe (M = Ag, In, Sn, Pb, Bi)は、CsC1型構造をとる高圧相において、超伝導転移温度(*T*c) の圧力依存性がほとんど生じない、*Tc*-robust 現象を示す.また、熱電材料においても、MCh (Ch: S, Se, Te)を高エントロピー化した場合にキャリア量を増加させてもゼーベック係数の絶対値が減少しない、 熱電材料にとって好ましい物性が観測される.これらの興味深い性質の起源を理解し、さらなる新奇 物性の開拓および機能性向上を達成するためには、様々なプローブによる物性解明研究を推進する必 要がある.

2 研究目的

本研究では、新たな MTe 超伝導体の開発と、MTe 超伝導体における *T*_c-robust 現象の起源の解明を目 的とした.新超伝導体開発に関しては、(Ag, Pb, Bi) Te を出発組成とし、M サイトに In をドープするこ とで伝導キャリアを生じさせ、超伝導発現を目指した.*T*_c-robust 現象の理解のために、MTe 試料にお いて実際にどのような局所乱れが生じているかを放射光 XRD で評価し、バンド計算および原子振動シ ミュレーションを用いた理論解析を行うことで、高エントロピー状態が電子系および格子系にどのよ うな影響の理解を目指した.

3 研究成果

本研究で用いた試料は、固相反応法で前駆体多結晶を合成した後に、高圧合成装置による高圧下アニールを行い、単相試料を得た.新超伝導体開発を目指し、AgPbBiTe₃(M = AgPbBi)の M サイトを In で 10%、20%、30%、40%置換した試料を合成した.40%置換までは単相が得られ、40%においては *T_c* ~ 3 K のバルク超伝導発現を観測した.ゼーベック係数やホール測定の結果から、これらの超伝導体は電子キャリアが支配的であることがわかり、In が+3 価の状態を多く含んでいる可能性を示唆した.このことは、光電子分光測定からも支持された.本成果は 2023 年度前期中の論文投稿を目指しており、成果の一部は M2S 国際会議にて発表を行った.

MTe の高圧超伝導相における T_c -robust 現象の理解のために,放射光 XRD およびリートベルト解析に よる局所構造乱れ評価を行った.図1に示す通り原子変位パラメータ(U_{iso})の温度依存性を評価し, Mサイトエントロピーの増大によってT=0Kに外挿した U_{iso} が有限となる振る舞いが見られ,静的な 乱れが導入されていることを確認した.また,どの温度域においてもMサイトの高エントロピー化は U_{iso}の増大を生じさせていることがわかった.電子バンドを Akai-KKR 法で計算したところ,特に M サ イトに起因する電子バンドがぼやけることが確認され,電子状態にも局所乱れの影響が及んでいるこ とがわかった.さらに,MD シミュレーションにより評価した原子振動特性(VDOS)は,図2に示すよ うな明確な変化を示し、3元素以上を M サイトに固溶させた場合には DOS のピーク構造が完全に消失す ることがわかった.このことは,特徴的なフォノンモードの消失(マイナー化)が高エントロピー化 で生じていることを示しており,電子格子総合作用を仮定した場合に,超伝導状態に影響を及ぼすこ とが想定される.ガラス的なフォノンが,本系における特異な電子格子相互作用の起源であり, *T*_c-robust 現象の起源である可能性を示唆した.本成果は,Mizuguchi et al., Materials Today Physics 2023 にて発表した.今後は,圧力を変えたシミュレーションや単結晶の育成と電子・フォノン状態の 実験的評価を進めていきたい.

4 ま と め

新超伝導体(Ag, In, Pb, Bi) Te を合成し、そのバルク超伝導性を確認した.また、In が+3 価を多く含み、 本系が電子ドープ系であることを見出した. MTe が高圧下で示す *T*_c-robust 現象の起源が、局所構造乱 れによって生じたぼやけた電子バンドとガラス的な原子振動特性に起因している可能性を示した.



図1. (a-d) MTe (異なる M サイト混合エントロピーを持つ MTe) の原子変位パラメータ(U_{iso})の温度依存性. (e,f) T = 100, 300 K における U_{iso}.



図2. MD シミュレーションにより評価した MTe の振動状態密度 (VDOS).

The Japan-Korea-Taiwan Joint Seminar on Earthquake Engineering for Building Structures (**SEEBUS**)

Workshop Coordinator Name: Atsushi SATO Affiliation: Nagoya Institute of Technology (NITech)

1 Introduction

Once an earthquake happens in the area where humans live, it will cause some losses when the buildings are not well designed to resist it. It is crucial to have a well-organized seismic design procedure that can be used in practices to minimize the losses due to seismic events. It is a common understanding to have a safe building, but the way to achieve this objective depends on countries. The culture and the background of the construction might be influenced in compiling the regulations. Understanding the latest research and encouraging each other to build more safe buildings is worthwhile. Moreover, providing a chance for young researchers to talk to each other is precious.

2 Purpose of Workshop

As mentioned above, this workshop aims to exchange the latest knowledge on the seismic design of building structures. Moreover, providing a chance for the younger researchers to know each other; by talking with well-known professors.

3 What Achieved

The workshop was done on December 10th and 11th, 2022 at Nagoya Institute of Technology. Photo 1 shows the group photo at the workshop. Before the workshop, on December 9th, a construction site tour was conducted (see Photo 2).

From Taiwan, 13, Korea, 24, and Japan, 20 participants participated. In total, 57 researchers had a fruitful discussion.

4 Summary

The workshop was done in a great atmosphere and achieved the objective. During the workshop, many fruitful discussions were done, and young researchers could have a lot of chances to talk with professors from different countries.



Photo 1 Group photo during the conference



Photo 2 Group photo at the construction site tour



Photo 3 Prepared website for the workshop (example)

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

本年度は令和5年3月19日に東京工業大学・大岡山キャンパスの講義室を使って、1回の研究会を 開催した。本ワークショップとしては実に3年ぶり、昨年度「ナノ材料研究会」と名称を改めてから は初の対面での研究会開催となった。年度末の多忙な時期にも関わらず、参加者は11名におよんだ。 今回は、久保田先生(東京工業大学・助教)と谷口先生(産総研・PD)のお二人の若手研究者に新規 参加していただき、川口先生(静岡大学・助教)を含めて合計3名の先生にご講演をいただいた。3 年ぶりの対面開催ということもあり、非常に活発な議論がなされ、4時間の研究会は非常に充実した ものとなった。その講演日時を以下に記載する。(図1は研究会終了時に撮影した集合写真)

■2022 年度ナノ材料研究会

(東京工業大学フロンティア材料研究所 共同利用ワークショップ)

・日時:2023年3月19日(日) 13:30~17:30

・場所:東京工業大学 大岡山キャンパス 南7号館2階201 講義室

・講演者(敬称略)・講演題目

1. 久保田 雄太 (東京工業大学)

「異相界面における核生成を利用した機能性酸化物の液中成膜とナノシート合成プロセスの開拓」 2. 谷口 有沙子(産業技術総合研究所・学術振興会特別研究員)

「交互反応法による遷移金属酸化物及び水酸化物ナノ薄膜の作製と酸素生成触媒への応用」

3. 川口 昂彦(静岡大学)



図1 2022 年度ナノ材料研究会における集合写真

4 ま と め

昨年度「ナノ材料研究会」に改名してから初となる、対面開催による研究会を実施した。年度末の多忙 な時期にも関わらず、11名の参加があった。今回は新規参加の若手研究者2名を含めて、合計3名に よるご講演をいただいた。本ワークショップとしては3年ぶりの対面開催ということもあり、非常に熱 のこもった議論がなされた。興味深い研究について深く議論したことで、研究の幅が広がった・新しい 知見を得られた、などの意見が寄せられ、非常に有意義な研究会となった。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、2021・2022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。(2023年4月調査)

◆ Popović Dragana Florida State University

Magnetic Field Reveals Vanishing Hall Response in the Normal State of Stripe-ordered Cuprates: Z. Shi, P.G. Baity, J. Terzic, B.K. Pokharel, T. Sasagawa, and D. Popovic; Nature Communuications, 12, 3724 (2021).

Charge Order Dynamics in Underdoped La1.6-xNd0.4SrxCuO4 Revealed by Electric Pulses: B.K. Pokharel, Y. Wang, J. Jaroszynski, T. Sasagawa, and D. Popovic; Applied Physocs Letters. 118, 244104 (2021).nese Journal of Applied Physics

◆ CHEN YINLI 東京理科大学

Spectrum-based design method for active base-isolated buildings with viscous dampers and hysteretic dampers: Yinli Chen, Daiki Sato, Kou Miyamoto, Jinhua She; Mechanical Systems and Signal Processing

Control-Force Spectrum Considering Both Natural Period and Damping ratio for Active Base-Isolated Building: Yinli Chen, Daiki Sato, Kou Miyamoto, Jinhua She; Actuators

応答と制御力を考慮した超高層アクティブ免震のためのガストファクター方法(その1:予測方法と数値例):佐藤大樹,陳引力,宮本皓,佘錦華;日本建築学会大会学術講演梗概集

応答と制御力を考慮した超高層アクティブ免震のためのガストファクター方法(その2:予測方法の適応範囲とLQR 重みマトリックスの設定の提案):佐藤大樹,陳引力,宮本皓,佘錦華;日本建築学会大会学術講演梗概集

◆ 九州大学 赤松 寛文

Topochemical Synthesis of LiCoF3 with a High-Temperature LiNbO3-Type Structure: Yumi Matsuo, Yuko Matsukawa, Masahiro Kitakado, George Hasegawa, Suguru Yoshida, Ryoto Kubonaka, Yuya Yoshida, Tatsushi Kawasaki, Eiichi Kobayashi, Chikako Moriyoshi, Saneyuki Ohno, Koji Fujita, Katsuro Hayashi, and Hirofumi Akamatsu*; Inorg. Chem. 2022, 61, 30, 11746–11756

◆ 物質・材料研究機構 飯村 壮史

Characteristic Resistive Switching of Rare-Earth Oxyhydrides by Hydride Ion Insertion and Extraction: Tomoyuki Yamasaki, Ryosei Takaoka, Soshi Iimura*, Junghwan Kim, Hidenori Hiramatsu, and Hideo Hosono*; ACS Applied Materials & Interfaces

◆ 北海道大学 石井 建

角型鉛プラグ入り積層ゴムの風荷重加振実験(その3)粘弾性モデルを用いたシミュレーション解析:石井建、菊地優、和氣知貴、長弘健太;日本建築学会大会学術講演梗概集

鉛プラグ入り積層ゴムのクリープ・熱力学特性を考慮した高層免震建築物の風応答解析:荻野伸行、石井建、菊地優、和氣知貴;日本建築学会大会学術講演梗概集

Loading tests for combined evaluation of velocity and temperature dependencies of elastic sliding bearings: Ken Ishii, Masaru Kikuchi, Yuta Irisawa, Tomotaka Wake; 12th National Conference on Earthquake Engineering, proceedings

Thermal mechanical coupled analysis implemented in OpenSees: Ken Ishii; 2nd Eurasian Conference on OpenSees, proceedings

◆ 宇都宮大学 石田 邦夫

Quantum Entanglement Control on Electron-phonon Systems by Light Irradiation,: Kunio Ishida, Hiroaki Matsueda, and Akira Kamada; Faraday Discussion

◆ 横浜国立大学 一柳 優子

Development of biocompatible Ni-ferrite nanoparticles with PEG-coated for magnetic hyperthermia: K.Ohara, T.Moriwaki, K.Nakazawa, T.Sakamoto, K.Nii, Masayuki Abe and Y.Ichiyanagi; AIP Advances

Nanoarchitectonics of PEG-Coated Ni-Zn Ferrite Nanoparticles and Mechanical Analysis of Heat Generation by Magnetic Relaxation: Keita Kodama•Sota Hamada•Kentarou Nashimoto•Kota Aoki•Kentaro Ohara•Kenta Nakazawa•Yuko Ichiynagi; Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials

AC magnetic susceptibility and heat dissipation of Zn-doped Mg-ferrite nanoparticles: Sota Hamada, Kota Aoki, Keita Kodama, Kentaro Nashimoto, Yuko Ichiyanagi; Jounal of Magnetism and Magnetic Materials

Magnetically Induced Brownian Motion of Iron Oxide Nanocages in Alternating Magnetic Fields and Their Application for Efficient siRNA Delivery: Min A Kang, Justin Fang, Aloka Paragodaarachchi, Keita Kodama, Daniela Yakobashvili, Yuko Ichiyanagi, and Hiroshi Matsui*; Nano Letters

◆ 神奈川大学 上田 渉

Preparation of zeolitic bismuth vanadomolybdate using a ball-shaped giant polyoxometalate for olefin epoxidation: Z. Zhang, D. Li, QQ. Zhu, M. Hara, YS. Li, W. Ueda; New J. Chemistry

◆ 防衛大学校 江原 祥隆

In-situ observation of reversible 90°-domain switching in Pb(Zr, Ti)O3 films for microcantilever structure: Yoshitaka Ehara , Hitoshi Morioka, Takeshi Kobayashi, Shintaro Yasui, Ken Nishida, Hiroshi Funakubo; Japanese Journal of Applied Physics"

Film thickness dependence of in-plane ferroelastic domain structure in constrained tetragonal PbTiO3 films induced by isotropic tensile strain: Yoshitaka Ehara, Takaaki Nakashima, Daichi Ichinose, Takao Shimizu, Takahisa Shiraishi, Osami Sakata, Tomoaki Yamada, Shintaro Yasui, Ken Nishida, Hiroshi Funakubo; Applied Physics Letters"

◆ 物質・材料研究機構 大熊 学

3D visualization of morphological evolution of large defects during spark plasma sintering of alumina granules :Gaku Okuma, Masaya Endo, Haruki Minagawa, Ryo Inoue, Hideki Kakisawa, Takuma Kohata, Toshio Osada, Takafumi Yamamoto, Masaki Azuma, Akihisa Takeuchi, Masayuki Uesugi, Olivier Guillon, Fumihiro Wakai; Advanced Engineering Materials

Heterogeneities and defects in powder compacts and sintered alumina bodies visualized by using the synchrotron Xray CT : Gaku Okuma, Toshio Osada, Haruki Minagawa, Yutaro Arai, Ryo Inoue, Hideki Kakisawa, Kazuya Shimoda, Akihisa Takeuchi, Masayuki Uesugi, Satoshi Tanaka, Fumihiro Wakai; Journal of the European Ceramic Society

◆ 近畿大学 岡 研吾

Negative Thermal Expansion in Fluoroapatite Pb5(VO4)3F Enhanced by the Steric Effect of Pb2+: Kengo Oka, Miho Takasu, Wataru Nishiki, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, Naoki Noma, and Mitsunobu Iwasaki; Inorganic Chemistry

◆東京都立大学 梶原 浩一

Cosolvent-free synthesis of macroporous silica gels and monolithic silica glasses from tetraalkoxysilane-water binary systems: comparison between tetramethoxysilane and tetraethoxysilane: Koichi Kajihara, Mioko Goto; Journal of Sol-Gel Science and Technology

低屈折率深紫外透明含フッ素ポリシルセスキオキサン樹脂の無共溶媒合成:梶原浩一,土屋俊貴,福田祐子,金村聖志;第70回応用物理学会春季学術講演会講演予稿集 16a-D505-3 (2023)

◆ 名古屋大学 片山 尚幸

Short-range order and increased transition temperature in LiVO2 with weakened trimer frustration: K. Kojima, N. Katayama, Y. Matsuda, M. Shiomi, R. Ishii, and H. Sawa; Physical Review B"

Charge-ordered state satisfying the Anderson condition in LiRh2O4 arising from local dimer order: M. Shiomi, K. Kojima, N. Katayama, S. Maeda, J. A. Schneeloch, S. Yamamoto, K. Sugimoto, Y. Ohta, D. Louca, Y. Okamoto, and H. Sawa; Physical Review B"

◆ 岡山大学 狩野 旬

強誘電体の傾斜したバンド構造一絶縁体描像から極性半導体描像へ:狩野旬,押目典宏,池永英司,安井伸太郎;日本物理学会誌 77(7) 469-474 2022

強誘電体の電子構造一反電場効果により傾斜するバンド構造一:狩野 旬, 押目 典宏, 池永 英司, 安井 伸太郎, 日隈 聡士, 保井 晃; セラミックス 56(7) 463-466 2021

◆ 東京都立大学 吉川 聡一

Selective CO2 fixation reaction to styrene oxide by Ta-substitution of Lindqvist-type [(Ta,Nb)6O19]8- clusters: V. Chudatemiya, M. Tsukada, H. Nagakari, S. Kikkawa, J. Hirayama, N. Nakatani, T. Yamamoto, S. Yamazoe; Catalysts

Base Catalysis of Sodium Salts of [Ta6-xNbxO19]8- Mixed-Oxide Clusters: S. Kikkawa, M. Tsukada, K. Shibata, Y. Fujiki, K. Shibusawa, J. Hirayama, N. Nakatani, T. Yamamoto, S. Yamazoe; Symmetry

◆ 龍谷大学 木村 睦

Neuromorphic System using Memcapacitors and Autonomous Local Learning: Mutsumi Kimura, Yuma Ishisaki, Yuta Miyabe, Homare Yoshida, Isato Ogawa, Tomoharu Yokoyama, Ken-ichi Haga, Eisuke Tokumitsu, and Yasuhiko Nakashima; IEEE Trans. Neural Netw. Learn. Syst.

積層In-Ga-Zn-O 薄膜を利用したニューロモルフィックデバイスの知的学習への応用:岩城 江津子,河西 秀典,木 村 睦;電子情報通信学会論文誌 C, Vol.J106-C, No. 04, pp. 129-136

Ga-Sn-O Thin-Film Memristor and Analog Plasticity Characteristic: Daisuke Makioka, Shu Shiomi, and Mutsumi Kimura; IEEE J. Electron Devices Society, vol. 11, pp. 174-178

Multilayer Crossbar Array of Amorphous Metal-Oxide Semiconductor Thin Films for Neuromorphic Systems: Etsuko Iwagi, Takumi Tsuno, Takahito Imai, Yasuhiko Nakashima, and Mutsumi Kimura; IEEE J. Electron Devices Society, Vol. 10, pp. 784-790

Switchover Behavior between Long-term Potentiation and Depression in Amorphous Ga-Sn-O Thin-Film Spike-Timing-Dependent-Plasticity Device: Kazuki Morigaki, Kenta Yatida, Tetsuya Katagiri, and Mutsumi Kimura; Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 61, No. 5, 058002

【招待講演】酸化物半導体によるAIコンピューティングの最前線:木村 睦, 宮戸 祐治, 新谷 道広, 藤井 茉美, 曲 勇 作, 河西 秀典, 松田 時宜, 神谷 利夫; 第70回 応用物理学会春季学術講演会 シンポジウム 「ディスプレイの次の キラーアプリをねらえ! 酸化物半導体の最前線」, 17p-E302-6, 100000001-273

【招待講演】Memdevice-based Accelerator for Beyond-Neuromorphic Systems: Mutsumi Kimura; The 11th RIEC International Symposium on Brain Functions and Brain Computer, SS5-1

【招待講演】Neuromorphic System using Thin-Film Memdevice and Spiking Computing: Mutsumi Kimura, Hidenori Kawanishi, Yuji Miyato, Michihiro Shintani, Mami N. Fujii, Yusaku Magari, Chih Lung Lin, Ming-Yang Cheng, Chia-Lun Lee, Jui-Hung Chang, and Sung-Chun Chen; NSTC-JST 2022 Workshop, Nanoelectronics and System Integration for AI

【招待講演】Neuromorphic Systems using Novel Memdevices: Mutsumi Kimura; 2nd NAIST International Symposium On Data Science

【招待講演】Amorphous-Metal-Oxide-Semiconductor Thin-Film Planar-Type Spike-Timing Dependent-Plasticity Synapse Device: Yuki Ohnishi, Tetsuya Katagiri, Yuhei Yamamoto, Yasuhiko Nakashima, and Mutsumi Kimura; IEEE Electron Devices Society Kansai Chapter 第22回 関西コロキアム電子デバイスワークショップ

【招待講演】Development of Neuromorphic Systems and Emerging Devices : Revolutionize Artificial Intelligence with your Devices !!: Mutsumi Kimura; AM-FPD '22, pp. 74-77

【招待講演】Machine Learning using Thin-Film Devices for Letter Recognition: Mutsumi Kimura; IDMC 2022

Combination of Memristor and Capacitor for Synapse Device in Neuromorphic Spiking Computing: Takumi Kuwahara, Reon Oshio, Mutsumi Kimura, Renyuan Zhang, and Yasuhiko Nakashima; The 11th RIEC International Symposium on Brain Functions and Brain Computer, SS5-3

Phase-Change Memory using Cu2GeTe3 and Multiple Writing Technique for Neuromorphic Systems: Shihori Akane, Isao Horiuchi, Yasushi Hiroshima, Yasuhiko Nakashima, and Mutsumi Kimura; ICCE 2023

Analog and Digital Memristor Characteristics in Ga-Sn-O Three-layered ReRAM: Shu Shiomi, Daisuke Makioka, Hidenori Kawanishi, Tokiyohi Matsuda, and Mutsumi Kimura ; IMFEDK 2022

Metal Electrode-dependent Properties of a-IGZO ReRAM: Tetsuya Katagiri, Kazuki Morigaki, Kenta Yachida, Hidenori Kawanishi, Mutsumi Kimura, and Tokiyoshi Matsuda ; IMFEDK 2022

Optimization of Deposition Temperature for GTO Thin Film Thermoelectric Conversion Devices using Mist CVD Method: Naoki Shibata, Ryo Ito, Yuhei Yamamoto, Hidenori Kawanishi, Tokiyoshi Matsuda, and Mutumi Kimura ; IMFEDK 2022

Characterization of In-Ga-Zn-O Thin Film Synapses for Neuromorphic Device using Spike-Timing-Dependent-Plasticity: Naoki Sahara, Tetuya Katagiri, Kenta Yachida, Kazuki Morigaki, Norito Komai, Tokiyoshi Matsuda, Hidenori Kawanishi, and Mutumi Kimura ;IMFEDK 2022

Ga-Sn-O Thin-Film Device using Mist CVD Method and Spike-Timing-Dependent-Plasticity (STDP): Norito Komai, Tetsuya Katagiri, Naoki Sahara, Kazuma Uno, Hidehito Kita, Tokiyoshi Matsuda, Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura ;IMFEDK 2022

Ga-Sn-O channel FeTFT with (Bi,La)4Ti3O12 as a Single-layer Ferroelectric Gate: Ryoma Edahiro, Tomoki Fukui, Taiyo Shinoda, Hidenori Kawanishi, Tokiyoshi Matsuda, and Mutsumi Kimura ;IMFEDK 2022

Combination of Memristor and Capacitor for Synapse Device in Neuromorphic Spiking Computing: Takumi Kuwahara, Reon Oshio, Hidenori Kawanishi, Mutsumi Kimura, and Yasuhiko Nakashima ; IMFEDK 2022

シングルターゲットによるRF マグネトロンスパッタリング法を用いたHf0.5Zr0.5O2の成膜条件の最適化:福井 智貴, 枝広 龍磨, 篠田 太陽, 松田 時宜, 河西 秀典, 木村 睦;薄膜材料デバイス研究会 第19回研究集会, pp. 223-225

メモリスタとキャパシタを用いたシナプス素子の評価:谷内田 健太, 桑原 拓海, 阿部 祥也, 澤井 一輝, 松田 時宜, 河西 秀典, 木村 睦;薄膜材料デバイス研究会 第19回研究集会, pp. 203-206

薄膜酸化物半導体Ga-Sn-Oの熱電特性のプロセス依存性:山本 佑平,伊藤 良,柴田 尚樹,松田 時宜,河西 秀典,木村睦;薄膜材料デバイス研究会 第19回研究集会,pp. 199-202

強誘電体薄膜を用いたメムキャパシタのアナログ動作の評価と文字補正応用:石崎 勇真,田中 欧介,桑原 拓実,河西 秀典,松田 時宜,木村 睦;薄膜材料デバイス研究会 第19回研究集会,pp. 173-176

ミストCVD法によるアモルファスGa-Al-O薄膜デバイスのメモリスタ特性:伊藤 良,杉崎 澄生,嶽山 嵐,松田 時宜,河西 秀典,木村 睦;薄膜材料デバイス研究会 第19回研究集会, pp. 81-83

Letter Reproduction from Incomplete Image to Complete Image by Neuromorphic System using LSI Neurons and MOSFET Synapses: Mutsumi Kimura, Yoshinori Miyamae, Mitsuo Tamura, and Yasuhiko Nakashima; Euro Display 2022

Character Inference Learning for Stacked Neuromorphic Devices using IGZO Thin Films: Etsuko Iwagi and Mutsumi Kimura; AM-FPD '22, pp. 163-166

ReRAM Multi-level Characteristics for Analog Computing: Tetsuya Katagiri, Kazuki Morigaki, Kenta Yachida, Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura; AM-FPD '22, pp. 146-147

Synaptic Characteristics of Ferroelectric Capacitors for Neuromorphic Systems: Yuma Ishisaki, Osuke Tanaka, Takumi Kuwahara, and Mutsumi Kimura; AM-FPD '22, pp. 144-145

In-Ga-Zn-O TFT using Hf0.5Zn0.5O2 deposited by RF Magnetron Sputtering as the Gate Insulating Film: Tomoki Fukui, Koki Nakagawa, Ryoma Edahiro, Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura; AM-FPD '22, pp. 136-137

GTO Thin Film Thermoelectric Conversion Device annealed in Vacuum and in Air: Yuhei Yamamoto, Ryo Ito, Naoki Shibata, and Mutsumi Kimura; AM-FPD '22, pp. 112-115

Spike-Timing-Dependent-Plasticity Characterization of Ga-Sn-O Thin Film Synaptic Device: Kenta Yachida, Tetsuya Katagiri, Norito Koma, Naoki Sahara, and Mutsumi Kimura; AM-FPD '22, pp. 94-97

Dependence of Conversion Properties in GTO Thin Film thermoelectric Devices on Hydrochloric Acid Concentration in Mist CVD Method: Ryo Ito, Sumio Sugisaki, Yuhei Yamamoto, Naoki Shibata, and Mutsmi KimuraAM-FPD '22, pp. 91-93

◆ ファインセラミックスセンター 設樂 一希

First-principles design and experimental validation of β -Ti alloys with high solid-solution strengthening and low elasticities: Kazuki Shitara, Katsuya Yokota, Masato Yoshiya. Junko Umeda, Katsuyoshi Kondoh; Materials Science and Engineering: A

◆ 東京都市大学 焦 瑜

地震による損傷を受けた建築構造用鋼材の高温時力学特性:焦 瑜、前島 淳平、トッチ タイリン、山田 哲、河野 守、吉敷 祥一;鋼構造年次論文報告集″

◆ 室蘭工業大学 髙瀬 裕也

Cyclic Behavior of Interfaces for Seismically Retrofitted RC Buildings: Yamada, Taizo, Takase, Yuya and Abe, Takahide; Journal of advanced concrete technology

Shear strengths of joints with roughened concrete surfaces and post-installed dowel bars subjected to normal and shear stresses for seismically retrofitted structures: Takase Yuya, Yamada Taizo; Structures

目荒らしとあと施工アンカーを併用した耐震補強接合部の組み合わせ応力下における力学挙動:山田太蔵,高瀬 裕也,阿部隆英;コンクリート工学論文集

◆ 名古屋大学 竹中 康司

Origin and Absence of Giant Negative Thermal Expansion in Reduced and Oxidized Ca2RuO4:L. Hu, Y. C. Zhu, Y. W. Fang, M. Fukuda, T. Nishikubo, Z. Pan, Y. Sakai, S. Kawaguchi, H. Das, A. Machida, T. Watanuki, S. Mori, K. Takenaka, and M. Azuma; Chemistry of Materials

Giant negative thermal expansion of polycrystalline Ti2O3 induced by microstructural effects: Y. Kadowaki, R. Kasugai, Y. Yokoyama, N. Katayama, Y. Okamoto, and K. Takenaka; Applied Physics Letters

◆ 愛知工業大学 巽 信彦

床スラブを有する大梁-小梁部分架構の実験 その3 接合部詳細に工夫を施した実験結果:巽 信彦, 宮田悠理, 吉敷祥一;日本建築学会学術講演梗概集(構造Ⅲ)

床スラブを有する大梁-小梁部分架構の実験 その4 接合部の回転剛性が長期荷重下の変形に及ぼす影響:宮田 悠理,巽信彦,吉敷祥一;日本建築学会学術講演梗概集(構造Ⅲ)

◆ 名古屋大学 谷口 博基

Effects of environment-controlled post-annealing on dielectric properties of Nb+X (X = Al, Ga, In) co-doped and Nbdoped rutile-type TiO2 single crystals :S. Kakimoto, Y. Hashimoto, T. Kuwano, K. Kimura, K. Hayashi, M. Hagiwara, K. Deguchi, and H. Taniguchi; Journal of Materials Chemistry C 11, 1304-1310 (2023)."

◆ 岡山大学 寺西 貴志

Direct measurement of electrocaloric effect based on multi-harmonic lock-in thermography: R. Iguchi, D. Fukuda, J. Kano, T. Teranishi, K. Uchida; Applied Physics Letters

Capacity retention improvement of LiCoO2 cathodes via their laser-ablation-based nanodecoration by BaTiO3 nanoparticles: T. Teranishi, Y. Yoshikawa, J. L-Lavoie, N. Delegan, I. Ka, A. Kishimoto, M. A. El Khakani; Journal of Applied Physics

Valence control of charge and orbital frustrated system YbFe2O4 with electrochemical Li+ intercalation: S. Murase, Y. Yoshikawa, K. Fujiwara, Y. Fukada, T. Teranishi, J. Kano, T. Fujii, Y. Inada, M. Katayama, K. Yoshii, T. Tsuji, D. Matsumura, N. Ikeda; Journal of Physics and Chemistry of Solids

Ultrafast charge transfer at the electrode-electrolyte interface via an artificial dielectric layer: T. Teranishi, K. Kozai, S. Yasuhara, S. Yasui, N. Ishida, K. Ishida, M. Nakayama, A. Kishimoto; Journal of Power Sources

Linear electro-optic effect in ferroelectric HfO2-based epitaxial thin films: S. Kondo, R. Shimura, T. Teranishi, A. Kishimoto, T. Nagasaki, H. Funakubo, and T. Yamada; Japanese Journal of Applied Physics

Influence of orientation on the electro-optic effect in epitaxial Y-doped HfO2 ferroelectric thin films: S. Kondo, R. Shimura, T. Teranishi, A. Kishimoto, T. Nagasaki, H. Funakubo, and T. Yamada; Japanese Journal of Applied Physics

Ultrafast Ion Transport via Dielectric Nanocube Interface: T. Teranishi, R. Yamanaka, K. Mimura, M. Yoneda, S. Kondo, K. Kato, A. Kishimoto; Adcanced Materials Interfaces

Density Functional Theory and Machine Learning-Based Analyses for Improved Surface Stability of a BaTiO3-Coated LiCoO2 Positive Electrode Material: K. Ishida, N. Tanibata, H. Takeda, M. Nakayama, T. Teranishi, N. Watanabe; Physica Status Solidi b

Revealing intrinsic electro-optic effect in single domain Pb(Zr, Ti)O3 thin films: S. Kondo, T. Yamada, M. Yoshino, T. Teranishi, A. Kishimoto, and T. Nagasaki; Applied Physics Letters

Surface-supporting method of micropad deposition onto LiCoO2 epitaxial thin films to improve high C-rate performance: S. Yasuhara, S. Yasui, T. Teranishi, T. Hoshina, T. Tsurumi, M. Itoh; Journal of the Ceramic Society of Japan

Suppression Mechanisms of the Solid-Electrolyte Interface Formation at the Triple-Phase Interfaces in Thin-Film Li-Ion Batteries: S. Yasuhara, S. Yasui, T. Teranishi, O. Sakata, T. Hoshina, T. Tsurumi, Y. Majima, M. Itoh; ACS Applied Materials & Interfaces

A surface-supporting method for an anode material of Li4Ti5O12 via an epitaxial thin film approach: S. Yasuhara, S. Yasui, T. Teranishi, T. Hoshina, T. Tsurumi, M. Itoh; Japanese Journal of Applied Physics

◆ 豊橋技術科学大学 仲田 章太郎

露出柱脚のアンカーボルトを対象とした締め直しによる被災後補修に関する解析的検討 その1 不完全な締め直 しが行われた露出柱脚の余震に対する安全検証:仲田章太郎、斎藤大樹;日本建築学会大会学術講演梗概集″

◆ 京都大学 野瀬 嘉太郎

熱力学に基づくカルコパイライト型リン化物半導体の作製プロセスと太陽電池応用:野瀬嘉太郎,桑野太郎,勝部 涼司;応用物理"

Fabrication process and device application of chalcopyrite phosphides based on thermodynamics: Yoshitaro Nose, Ryoji Katsube, Taro Kuwano; JSAP Review"

Synthesis of alkaline-earth Zintl phosphides MZn2P2 (M = Ca, Sr, Ba) from Sn solutions : Ryoji Katsube, Yoshitaro Nose; High Temperature Materials and Processes

◆ 北海道大学 福地 厚

Dynamics of an Electrically Driven Phase Transition in Ca_2RuO_4 Thin Films: Nonequilibrium High-Speed Resistive Switching in the Absence of an Abrupt Thermal Transition : Keiji Tsubaki, Atsushi Tsurumaki-Fukuchi, Takayoshi Katase, Toshio Kamiya, Masashi Arita, Yasuo Takahashi; Advanced Electronic Materials

Direct Imaging of Ion Migration in Amorphous Oxide Electronic Synapses with Intrinsic Analog Switching Characteristics: Atsushi Tsurumaki-Fukuchi, Takayoshi Katase, Hiromichi Ohta, Masashi Arita, Yasuo Takahashi; ACS Applied Materials & Interfaces

Nanoscale Probing of Field-Driven Ion Migration in TaOx for Neuromorphic Memristor Applications: Atsushi Tsurumaki-Fukuchi, Takayoshi Katase, Hiromichi Ohta, Masashi Arita, Yasuo Takahashi; ECS Transactions

◆ 北海道大学 古川 森也

High-entropy intermetallics on ceria as efficient catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane using CO2: Feilong Xing, Jiamin Ma, Ken-ichi Shimizu, Shinya Furukawa; Nature Communications, 2022, 13, 5065. "

Ternary platinum–cobalt–indium nanoalloy on ceria as a highly efficient catalyst for the oxidative dehydrogenation of propane using CO2:Feilong Xing, Yuki Nakaya, Shunsaku Yasumura, Ken-ichi Shimizu, Shinya Furukawa; Nature Catalysis, 2022, 5, 55-65.

◆ 東北大学 前田 匡樹

OPTIMIZATION OF NUMBER AND LOCATION OF ACCELEROMETERS FOR MONITORING STRUCTURES: Zhuoran YI, Hamood ALWASHALI, Benjamin BRITO, and Masaki MAEDA, ;コンクリート工学

Optimization of sensors implemented in nuclear power plants considering the effect of stiffness degradation: Zhuoran Yi, Hamood Alwashali, Benjamin Brito, Masaki Maeda, Matsutaro Seki, ;日本建築学会大会学術講演梗概集

加速度センサによる観測記録に基づく鉄筋コンクリート建築の応答予測と被害推定 その1 性能曲線の修正方法についての検討:大野歩美,易卓然, Jonathan Monical,前田匡樹,関松太郎,;日本地震工学会・大会2022

加速度センサによる観測記録に基づく鉄筋コンクリート建築の応答予測と被害推定 その2 Response prediction and damage evaluation of a reinforced concrete structure: Zhuoran YI, Ayumi OONO, Jonathan MONICAL, Benjamin BRITO, Masaki MAEDA, Matsutaro SEKI, ;日本地震工学会・大会2022
◆ 北海道大学 松井 良太

有効幅に着目したデッキプレート付合成梁の繰返し載荷性能の数値解析的検討:外山寛太郎,松井良太,岡崎太 一郎,西村康志郎;日本建築学会北海道支部研究報告集

有効幅に着目したデッキプレート付合成梁の繰返し載荷性能の分析:外山寛太郎,松井良太,岡崎太一郎,西村 康志郎;日本建築学会北海道支部研究報告集

◆ 東京工業大学 松田 晃史

Crystallinity improvement of room-temperature PLD-deposited ZnO thin films on cyclo-olefin polymer substrates subject to surface-pretreatment with vacuum-UV-light irradiation: Tomoaki Oga, Ryoya Kai, Naho Kaneko, Hisashi Miyazaki, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto; Journal of Crystal Growth

Fabrication of highly-oriented β -Ga₂O₃ thin film on ZnO/AlO_x-buffered cyclo-olefin polymer substrate by excimer laser annealing at room temperature: Ryoya Kai and Tomoaki Oga, Kazuki Watanabe, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto; Japanese Journal of Applied Physics

Room-temperature fabrication of epitaxial ZnO thin films on polymer substrates coated with a seed layer of exfoliated β -Ga₂O₃ single-crystal thin sheets by pulsed laser deposition: Tomoaki Oga, Satoru Kaneko, Yutaka Majima, Hisashi Miyazaki, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto; Journal of the Ceramic Society of Japan

p/n半導性制御のための不純物ドープβ-Ga2O3薄膜の室温固相結晶化に向けたエキシマレーザーアニールプロ セスの検討:沼田拓実,甲斐稜也,大賀友瑛,金子智,松田晃史,吉本護;第83回 応用物理学会 秋季学術講演会 予稿集

酸化銅エピタキシャル薄膜の真空紫外光照射による構造・物性変化:喬宇馳,金子健太,庄司拓貴,金子智,吉本 護,松田晃史;第83回 応用物理学会 秋季学術講演会 予稿集

酸化銅エピタキシャル薄膜の真空紫外光照射による構造・物性変化:河村和哉,後藤裕己,金子健太,金子智,吉本護,松田晃史;第83回応用物理学会秋季学術講演会予稿集

還元型酸化タングステン薄膜のパルスレーザー堆積および導電性評価:加藤礼雄,庄司拓貴,金子健太,金子智, 吉本護,松田晃史;第83回 応用物理学会 秋季学術講演会 予稿集

新規熱電材料創製に向けた不純物添加非晶質酸化バナジウム系薄膜のUV光照射等による構造・電気特性制御: 大澤樹, 庄司拓貴, 金子健太, 金子智, 松田晃史, 吉本護; 第83回 応用物理学会 秋季学術講演会 予稿集

ポリマー基板上へのワイドギャップβ-Ga2O3配向性結晶薄膜のレーザーアニール室温合成:甲斐稜也, 沼田拓実, 大賀友瑛, 金子智, 松田晃史, 吉本護;日本セラミックス協会 2023年年会 予稿集

真空紫外光励起酸素によるエピタキシャル酸化コバルト薄膜の室温トポタキシャル相変化:金子健太,庄司拓貴,喬 宇馳,大賀友瑛,金子智,吉本護,松田 晃史;日本セラミックス協会 2023年年会 予稿集

Lowering in Resistivity and Ultra-Flattening of AZO Thin Films on Cyclo-Olefin Polymer Substrates via Substrate-Surface Modification for Flexible Optoelectronics: Tomoaki Oga, Ryoya Kai, Hisashi Miyazaki, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto; 2022 MRS Fall Meeting and Exhibits予稿集

Phase-Selective Heteroepitaxy of Tetravalent-Doped Ruddlesden-Popper Structure Lan+1NinO3n+1 Thin Films: Akifumi Matsuda, Yuki Goto, Kazuya Kawamura, Kenta Kaneko, Satoru Kaneko, Mamoru Yoshimoto; 2022 MRS Fall Meeting and Exhibits予稿集 Room-Temperature Fabrication of Highly-Oriented β-Ga2O3 Thin Film on ZnO/AlOx-Buffered Cyclo-Olefin Polymer Substrate via Excimer Laser Annealing of Amorphous Thin Film: Ryoya Kai, Tomoaki Oga, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto; 2022 MRS Fall Meeting and Exhibits予稿集

Electric Conductivity and Structural Modification of Cobalt Oxide Epitaxial Thin Film at Surface by Excimer Vacuum-Ultraviolet Light Irradiation: Kenta Kaneko, Hiroki Shoji, Tomoaki Oga, Yuchi Qiao, Satoru Kaneko, Mamoru Yoshimoto, Akifumi Matsuda; 2022 MRS Fall Meeting and Exhibits予稿集

深紫外レーザーアニーリングによるポリマー基板上の酸化ガリウム薄膜の固相配向結晶化:甲斐稜也, 沼田拓実, 金子健太, 大賀友瑛, 金子智, 吉本護, 松田晃史; 日本セラミックス協会 第42回電子材料研究討論会 予稿集

La3Ni2O7エピタキシャル薄膜のアニールによる構造制御:後藤祐己,河村和哉,金子健太,金子智,吉本護,松田晃史;日本セラミックス協会 第42回電子材料研究討論会予稿集

シクロオレフィンポリマー基板への表面修飾がAZO薄膜の電気特性に与える影響:大賀友瑛,宮崎尚,金子智,松田晃史,吉本護;第83回応用物理学会秋季学術講演会予稿集

室温でのエキシマレーザーアニーリングによる不純物ドープβ-Ga2O3薄膜の固相エピタキシャル成長と特性評価: 沼田拓実,甲斐稜也,大賀友瑛,金子智,松田晃史,吉本護;第83回応用物理学会秋季学術講演会予稿集

La3Ni2O7薄膜のエピタキシャル成長と還元アニールによる層状構造制御:後藤祐己,河村和哉,金子健太,金子智,吉本護,松田晃史;第83回応用物理学会秋季学術講演会予稿集

酸化スズ薄膜の室温PLD合成と一軸圧縮熱処理による固相結晶化:加藤礼雄, 庄司拓貴, 金子健太, 金子智, 吉本護, 松田晃史; 第83回 応用物理学会 秋季学術講演会 予稿集

PLD合成したアモルファス酸化バナジウム系薄膜の紫外光照射及び一軸圧縮熱処理による電気特性制御:大澤樹, 庄司拓貴, 金子健太, 金子智, 松田晃史, 吉本護; 第83回 応用物理学会 秋季学術講演会 予稿集

室温でのエキシマレーザーアニールにより作製した酸化物緩衝層付きポリマー基板上のβ-Ga2O3配向膜の構造 及び光学特性の評価:甲斐稜也,沼田拓実,大賀友瑛,金子智,松田晃史,吉本護;第83回応用物理学会秋季 学術講演会予稿集

ー軸圧縮熱処理によるVxOyエピタキシャル薄膜のトポケミカル還元合成:庄司拓貴,加藤礼雄,金子健太,金子智, 吉本護,松田晃史;第83回 応用物理学会 秋季学術講演会 予稿集

真空紫外光照射によるエピタキシャル酸化コバルト薄膜の結晶相変化:金子健太,庄司拓貴,喬宇馳,大賀友瑛, 金子智,吉本護,松田晃史;第83回 応用物理学会 秋季学術講演会 予稿集

エピタキシャル酸化コバルト薄膜の構造・物性に及ぼす真空紫外光照射の影響:金子健太,庄司拓貴,大賀友瑛, 喬宇馳,金子智,吉本護,松田晃史;日本セラミックス協会 第35回秋季シンポジウム予稿集

シクロオレフィンポリマー基板上ZnO薄膜の低温PLD結晶成長に与える物理・化学的な基板表面修飾の効果:大賀 友瑛,宮崎尚,金子智,松田晃史,吉本護;日本セラミックス協会第35回秋季シンポジウム予稿集

Room-temperature heteroepitaxy of functional oxide nanomaterials with the use of excimer laser processing: Akifumi Matsuda; IUMRS-ICYRAM 2022 予稿集

Electric conductivity and structure of epitaxial pure NiO thin films controlled by post-depositional irradiation of vacuum-ultraviolet light: Kenta Kaneko, Hiroki Shoji, Tomoaki Oga, Satoru Kaneko, Mamoru Yoshimoto, Akifumi Matsuda; IUMRS-ICYRAM 2022 予稿集

Rapid oriented crystallization of β-Ga2O3 thin films on flexible polymer substrates by excimer laser annealing: Ryoya Kai, Kazuki Watanabe, Kenta Kaneko, Tomoaki Oga, Satoru Kaneko, Mamoru Yoshimoto, Akifumi Matsuda; IUMRS-ICYRAM 2022 予稿集

Epitaxial growth of aliovalent-doped Ruddlesden-Popper phase layered La3Ni2O7 thin films on LaAlO3 substrates: Yuki Goto, Shohei Hisatomi, Kenta Kaneko, Tomoaki Oga, Satoru Kaneko, Mamoru Yoshimoto, Akifumi Matsuda; IUMRS-ICYRAM 2022 予稿集

◆ 名城大学 松田 和浩

ロッキング機構を付与したCLT制振架構の開発研究,1層1スパン架構の静的載荷実験による検証:松田和浩,増田 顕,角田裕介,坂田弘安;構造工学論文集

CLT ロッキング壁柱における力学的挙動と構造性能評価:大塚千聖,増田顕,松田和浩;日本地震工学会大会学術講演

◆ 工学院大学 松田 頼征

ガセットプレートを有する梁と柱の剛域による簡易解析手法:松田頼征、飯田大稀、笠井和彦;日本建築学会技術 報告集

鋼構造制振建物の合成梁に梁継手に及ぼす影響に関する研究 その1 実験概要:松田頼征、横山航汰;日本建 築学会学術講演梗概集

鋼構造制振建物の合成梁に梁継手に及ぼす影響に関する研究 その1 実験結果:横山航汰、松田頼征;日本建築学会学術講演梗概集

◆ 東北大学 丸山 伸伍

Epitaxial pillar–matrix nanocomposite thin films of Bi–Ti–Fe–O and CoFe₂O₄ grown on SrTiO₃ (110): Y. Kawahira, R. Harada, S. Maruyama, T. Koganezawa, S. Yasui, M. Itoh, and Y. Matsumoto; Journal of Applied Physics"

◆ 新潟大学 三浦 智明

Temperature-induced structural transition in an organic–inorganic hybrid layered perovskite $(MA)_2PbI_2-_xBr_x(SCN)_2$: Takuya Ohmi, Tomoaki Miura, Kei Shigematsu, Alexandra A. Koegel, Brian S. Newell, James R. Neilson, Tadaaki Ikoma, Masaki Azuma and Takafumi Yamamoto; CrystEngCom

◆ 東京都立大学 水口 佳一

Tuning of carrier concentration and superconductivity in high-entropy-alloy-type metal telluride (AgSnPbBi)(1-x)/4InxTe:Md. R. Kasem, R. Ishii, T. Katase, O. Miura, Y. Mizuguchi ; Journal of Alloys and Compounds

◆物質材料研究機構 溝口 拓

Unique Conduction Band Minimum of Semiconductors Possessing a Zincblende-Type Framework: Mizoguchi, H ; Park, SW ; Katase, T ; Yu, JH ; Wang, JJ ; Hosono, H ; Inorganic Chemistry

◆ 名古屋大学 矢野 カ三

Transport Properties of Magnetically doped Topological Insulator Fe-BiSbTe₂Se: Tsuyoshi Tanda, Rikizo Yano, Hishiro T. Hirose, Takao Sasagawa, and Satoshi Kashiwaya; JPS Conference Proceedings

Andreev Bound States and Doppler Shift in La_{1.85}Sr_{0.15}CuO₄/Au Junctions: Hironori Teshima, Kang Donguhn, Takashi Sakamori, Rikizo Yano, Yuya Hiramatsu, Shun Tamura, Keiji Yada, Yukio Tanaka, Takao Sasagawa, Satoshi Kashiwaya; JPS Conference Proceedings

Magnetic Gap of Fe-Doped BiSbTe₂Se Bulk Single Crystals Detected by Tunneling Spectroscopy and Gate-Controlled Transports: Rikizo Yano, Andrei Kudriashov, Hishiro T. Hirose, Taiki Tsuda, Hiromi Kashiwaya, Takao Sasagawa, Alexander A. Golubov, Vasily S. Stolyarov, and Satoshi Kashiwaya; The Journal of Physical Chemistry Letters

◆ 量子科学技術研究開発機構 八巻 徹也

Electrocatalysts Developed from Ion-Implanted Carbon Materials: Tetsuya Kimata (QST), Kazutaka Nakamura (Tokyo Tech), and Tetsuya Yamaki (QST); High-Energy Chemistry and Processing in Liquids

グラファイトのコヒーレント光学フォノンにおけるイオン照射効果:加藤太一(東工大),高木一旗(東工大),今野佑磨 (東工大),木全哲也(QST),山本春也(QST),八巻徹也(QST),中村一隆(東工大);第83回応用物理学会秋季学術 講演会予稿集

Coherent optical phonons in glassy carbon: Itsuki Takagi (Tokyo Tech), Yuma Konno (Tokyo Tech), Tetsuya Kimata (QST), Kazutaka G. Nakamura (Tokyo Tech); Carbon

◆ DYNAMIC CONTROL DESIGN OFFICE 山下 忠道

相模トラフ地震を想定した長周期地震動に対する基礎免震建物の応答特性 その1 南海トラフ地震を想定した長 周期地震動との比較:中島陽/伊藤真二/竹内貞光/山下忠道;日本建築学会学術講演梗概集DVD構造II pp,819-820

相模トラフ地震を想定した長周期地震動に対する基礎免震建物の応答特性 その2 表層地盤を考慮した場合:中島陽/伊藤真二/竹内貞光/山下 忠道;日本建築学会 学術講演梗概集DVD 構造II pp,821-822

◆ 東京農工大学 山本 明保

Thickness Dependence of Trapped Magnetic Fields in Bulk MgB2 Superconductors: M. Ainslie, A. Yamamoto; IEEE Transactions on Applied Superconductivity

Enhanced critical current density in K-doped Ba122 polycrystalline bulk superconductors via fast densification: S. Tokuta, Y. Hasegawa, Y. Shimada, A. Yamamoto; iScience

3D microstructure and critical current properties of ultra-fine-grain Ba(Fe,Co)2As2 bulk superconductors: Y. Shimada, S. Tokuta, A. Yamanaka, A. Yamamoto, T. J. Konno; Journal of Alloys and Compounds

A comparative study of experimental and simulational trapped magnetic field of MgB2 bulks by the Magnesium Vapor Transport process: N. Ikeda, M. Ainslie, R. Tanaka, A. Yamamoto; IEEE Transactions on Applied Superconductivity

Recent advances and challenges in MgB2 superconducting bulks: A. Yamamoto; Journal of the Cryogenic Society of Japan

K-doped Ba122 epitaxial thin film on MgO substrate by buffer engineering: D. Qin, K. Iida, Z. Guo, C. Wang, H. Saito, S. Hata, M. Naito, A. Yamamoto; Superconductor Science & Technology

◆ 東北大学 山本 孟

Large negative thermal expansion in ilmenite-type vanadate ceramic: Hajime Yamamoto*, Sachiko Kamiyama, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, Ikuya Yamada and Hiroyuki Kimura; Applies Physics Letters

V-V Dimerization and Magnetic State of Cobalt Ions in Ilmenite-type CoVO3: Sachiko Kamiyama, Ikuya Yamada, Masayuki Fukuda, Yuichi Okazaki, Takashi Nakamura, Takumi Nishikubo, Masaki Azuma, Hiroyuki Kimura, and Hajime Yamamoto*; Inorganic Chemistry

Cation Dimerization in a 3d1 Honeycomb Lattice System: Hajime Yamamoto, Sachiko Kamiyama, Ikuya Yamada and Hiroyuki Kimura ; Journal of the American Chemical Society

Quantum Spin Fluctuations and Hydrogen Bond Network in Natural Mineral Henmilite: Hajime Yamamoto, Terutoshi Sakakura, Harald O. Jeschke, Noriyuki Kabeya, Kanata Hayashi, Yuya Ishikawa, Yutaka Fujii, Shunji Kishimoto, Hajime Sagayama, Kei Shigematsu, Masaki Azuma, Akira Ochiai, Yukio Noda, and Hiroyuki Kimura; PHYSICAL REVIEW MATERIALS

◆ 東京工業大学 和田 裕之

Preparation of CeO2 nanoparticles by laser ablation in liquid method and its UV absorption properties: Mengqi Shi, Yoshitaka Kitamoto, Masahiko Hara, Hiroyuki Wada; Applied Physics A

Effect of Irradiation Time on Characteristics of Gd2O3:Er,Yb NPs by Laser Ablation in Liquid: Yuri Tei, Yoshitaka Kitamoto, Masahiko Hara, Hiroyuki Wada; Applied Physics A

Optical properties of copper naphthalocyanine nanoparticles prepared by laser ablation in liquid: Keita Omura, Yoshitaka Kitamoto, Masahiko Hara, Hiroyuki Wada; Japanese Journal of Applied Physics

「共同利用研究に関わる特許」

◆ 龍谷大学 木村 睦

【出願番号】	特願2022-558995
【研究成果 (名称)】	ニューロモーフィック装置及びニューロモーフィックシステム
【発明者】	木村 睦、中島 康彦、滝下 雄太
【出願番号】	特願2022-085622
【研究成果 (名称)】	積和回路およびその積和回路を備えたニューラルネットワーク
【発明者】	木村 睦、谷内田 健太、桑原 拓海、押尾 怜穏、中島 康彦
【出願番号】 【研究成果 (名称) 】 【発明者】	PCT/JP2022/ 40150 スパイキングニューラルネットワークを実行するための装置及び方法、 並びに、スパイキングニューロモーフィックシステム 押尾 怜穏、木村 睦、張 任遠、中島 康彦

◆ 株式会社GCEインスティチュート 中村 貴宏

【出願番号】	特願2022-75928
【研究成果(名称)】	微粒子の製造方法
【発明者】	後藤博史, 中村貴宏
【出願番号】	特願2022-75927
【研究成果(名称)】	微粒子の製造方法,及びコロイド溶液
【発明者】	後藤博史,中村貴宏
【出願番号】	特願2022-82709
【研究成果(名称)】	微粒子の製造方法,及び微粒子の評価方法
【発明者】	後藤博史,中村貴宏,稲秀樹
【出願番号】	特願2022-82710
【研究成果(名称)】	微粒子の製造方法,及び微粒子の評価方法
【発明者】	後藤博史,中村貴宏,稲秀樹
【出願番号】	特願2022-20909
【研究成果(名称)】	ナノ粒子の製造方法
【発明者】	中村貴宏, 安田拓夫, 稲秀樹

フロンティア材料研究所 2022年度共同利用研究報告書

発行日:2023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 R3-27TEL:045-924-5968FAX:045-924-5978e-mail:suishin@msl.titech.ac.jpホームページ:https://www.msl.titech.ac.jp