

共同利用研究報告書

2023 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 2023 – 2024

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

2024/6, No.28

はじめに

本報告書は、2023年4月から2024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100件で、共同利用に携わった研究者数は372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ご心より御礼申し上げます。

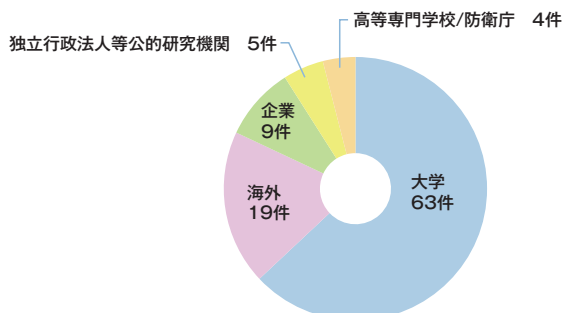
当研究所の前身である工業材料研究所、応用セラミックス研究所は、セラミックスや建築材料・構造を基盤とする研究分野で卓抜した成果をあげ、大学内外の研究者と共同して強力に研究を推進してきました。平成21年6月25日に無機材料に関する全国共同利用・共同研究拠点「先端無機材料共同研究拠点」の認定を受け、令和5年度は第4期中期目標・中期計画の2年目に当たります。皆様のお力添えを賜り、これからの5年間も拠点として活動して参りますので、よろしくお願いいたします。

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。

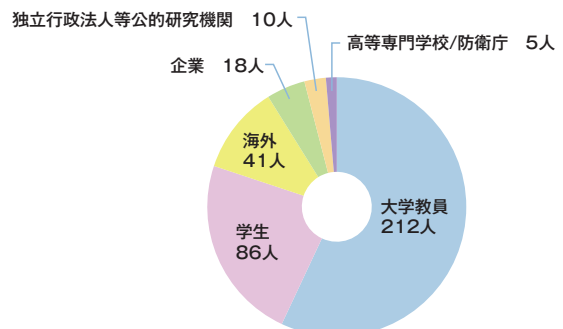
共同研究委員会 委員長 東 正樹

2023年度共同利用研究の統計

2023年度採択件数内訳
(合計100件、機動的共同利用研究6件を含む)



2023年度共同利用研究者数内訳
(合計372人)(WS人数含まず)



目 次

頁

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					
	マテリアルデジタルトランスフォーメーションによる電子機能材料・デバイスの開発	木村 睦	龍谷大学 先端理工学部	神谷 利夫	1
	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		4
	固体中での量子重ね合わせ状態のダイナミクス	中村 一隆	東京工業大学 フロンティア材料研究所		7
	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		9
国際共同研究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	12
	High-pressure growth and multiple structural phase transitions of Pb_2NiWO_6 single crystal with possible negative thermal expansion	Youwen Long	Institute of Physics , CAS	東 正樹	14
国際共同研究B					
	Enhancing seismic behavior of timber structures	CASUTA Andreea	Technical University of Civil Engineering Bucharest	吉敷 祥一	18
	Development of Seismic Resilient Technologies for Pile-supported Wharves	CUI Yao	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
	Assessment of Modeling Techniques for RC Beam-Column Joints Subjected to Cyclic Loading	H. A. D. Samith Buddika	University of Peradeniya	河野 進	27
	All-optical manipulation of charge density waves in kagome metal CsV_3Sb_5	HU Jianbo	Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics	中村 一隆	30
	Tailoring the nature of Ni/SiO_2 catalysts in the reduction of CO_2	Lin Yu-Chuan	National Cheng Kung University	鎌田 慶吾	32
	Lateral resistance of vertical structural elements in relation to confinement characteristics	Marina L. MORETTI	National Technical University of Athens	河野 進	35
	Codes and standards for the Seismic Design, Construction and Retrofitting of Historical and Monumental Structures of Nepal	Maskey Nath Prem	Institute of Engineering, Tribhuvan University	河野 進	38
	Retrofit Guideline for Nepalese Low Strength Masonry Buildings	Motra Bahadur Gokarna	Tribhuvan University, Institute of Engineering, Nepal	河野 進	40
	Development of ultra-high performance and effective utilization technology of fiber reinforced cementitious composites	NAM Jeongsoo	Chungnam National University	河野 進	42

Impact of hydrogen impurity on the TFT device operation for p-channel Tin monoxide-TFT	野村 研二	University of California, San Diego	井手 啓介	45
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	47
Key problem identified from observed damage to seismic isolators and dampers in constructed base-isolated buildings	QU Zhe	Institute of Engineering Mechanics, China Earthquake Administration	吉敷 祥一	48
Automatic structural damage detection using AI vision technology	Yang Tony T. Y.	The University of British Columbia	河野 進	51
Energy behavior of reinforced concrete shear walls	Zeynep Tuna Deger	Istanbul Technical University	河野 進	54

一般共同研究B

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	56
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	58
カルボニルの水素化反応に活性を示す金属伝導性水素化物固体の創製	飯村 壮史	物質・材料研究機構	平松 秀典	61
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	62
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	中村 一隆	64
Gdをドーブした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	66
免震建物上部構造への制振ダンパー付加による擁壁衝突時の応答制御に関する研究ーエネルギーの釣合いに基づくオイルダンパー設計法の構築ー	犬伏 徹志	近畿大学 建築学部	佐藤 大樹	68
4-アミノ-3,5-ジハロ安息香酸のプロトントンネルと相転移機構	上田 康平	阿南工業高等専門学校	川路 均	71
シリカ系材料の局所構造と物性	梶原 浩一	東京都立大学 大学院都市環境科学研究科	平松 秀典	73
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	74
層状テルライドにおける量体化形成とその前駆現象の開拓	片山 尚幸	名古屋大学 大学院工学研究科	笹川 崇男	77
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	79
電子フォノン結合系のコヒーレント励起の量子理論モデル	萱沼 洋輔	大阪公立大学 理学研究科	中村 一隆	81
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	83
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	85
スズ含有14族混晶薄膜の低温熱電物性に関する研究	黒澤 昌志	名古屋大学 大学院工学研究科	片瀬 貴義	87
少数キャリア希土類モノプニクタイトにおける新奇電子相関物性の開拓	黒田 健太	広島大学 先進理工系科学研究科	笹川 崇男	88
レーザ指向性エネルギー堆積法によるWC-HEA超硬合金の開発	國峯 崇裕	金沢大学 理工研究域 機械工学系	安井 伸太郎	90
透明電子伝導性酸化物ガラス材料の開発	斎藤 全	愛媛大学	平松 秀典	92

スティショバイト型Al, H:SiO ₂ の超イオンH ⁺ 伝導の解明に向けた単結晶薄膜の作製	笹原 悠輝	京都大学	東 正樹	94
溝形鋼ブレース接合部における高力ボルトの配置方法が最大耐力に与える影響	薩川 恵一	愛知工業大学	吉敷 祥一	95
解析データならびに実測データを用いた建物の減衰モデルの同定に関する研究	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	97
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	100
既存建物の耐震診断基準の建物形状による性能低減係数と測定値による建物の振動特性との関連性に関する研究	鈴木 有美	大阪大学 大学院工学研究科	佐藤 大樹	102
局所C-Vマッピング法と圧電応答顕微鏡の統合計測による強誘電体薄膜のナノスケールドメインダイナミクス解析	平永 良臣	東北大学	重松 圭	104
PbWO ₄ - LaNbO ₄ 系固溶体の相転移現象	高井 茂臣	京都大学 大学院エネルギー科学研究科	川路 均	106
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	高瀬 裕也	室蘭工業大学	西村 康志郎	107
リチウムイオン二次電池用LiNi _{0.8} Fe _{0.1} Mn _{0.1} O ₂ 正極材料における粒子径効果の解明	高橋 勝國	岡山大学 環境生命自然科学研究科	安井 伸太郎	110
負熱膨張材料の熱膨張抑制能力評価法の構築	竹中 康司	名古屋大学	東 正樹	112
チタン石型化合物における新規機能性誘電体材料の開発	谷口 博基	名古屋大学 大学院理学研究科	安井 伸太郎	114
風荷重を受ける非線形性アクティブ免震の最大応答と最大制御力を考慮した制御系の設計方法の開発	陳 引力	東京理科大学	佐藤 大樹	115
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	吉敷 祥一	117
界面制御による高性能酸化物系全固体電池の開発	寺西 貴志	岡山大学	安井 伸太郎	119
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	121
擬立方晶構造を用いた高効率熱電変換材料の開発とスマートビルディングへの応用	永岡 章	宮崎大学 工学部	安井 伸太郎	123
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	126
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illumius	真島 豊	127
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	130
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	133
反応焼結法により作製した誘電体セラミックスに関する研究	符 徳勝	静岡大学 工学部電子物質科学科	安井 伸太郎	136
希土類酸水素化物の半導体物性に対するヒドリドイオン伝導性の影響	福井 慧賀	山梨大学 大学院総合研究部	半沢 幸太	138
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	140
合金触媒の活性-電子状態相関に関する研究：PdAu合金による酢酸ビニルモノマー合成の例	古川 森也	大阪大学 大学院工学研究科	鎌田 慶吾	143
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	145

熱放出型ドラッグデリバリーシステム用フェライト粒子の合成と評価	牧之瀬 佑旗	島根大学 学術研究院 環境システム科学系	松下 伸広	147
RC造袖壁付き柱の降伏時変形に影響を及ぼす構造因子に関する研究	松井 智哉	豊橋技術科学大学	西村 康志郎	148
耐震性・施工性・断熱性に優れた木質制振壁の開発	松田 和浩	名城大学 理工学部	佐藤 大樹	151
ジラジカルのスピン挙動に着目した開設分子エレクトロニクス	松田 建児	京都大学 大学院工学研究科	真島 豊	154
ペロブスカイト型酸化物の合成反応メカニズムと特性調査	三浦 章	北海道大学	東 正樹	155
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	山本 隆文	156
高効率有機分子変換に有効な両性金属酸化物担持金触媒の開発	三浦 大樹	東京都立大学 都市環境科学研究科	鎌田 慶吾	158
トポロジカル量子デバイスの作製と評価	三澤 哲郎	産業技術総合研究所	笹川 崇男	159
触媒性能の向上に資する表面金属粒子と固定化有機分子との相互作用解析	本倉 健	横浜国立大学	鎌田 慶吾	161
透過型電子顕微鏡を用いた蓄電固体材料の微細構造解析	森 茂生	大阪公立大学	東 正樹	162
ペロブスカイト結晶成長制御を目指した自己成長技術のための基礎研究	森 竜雄	愛知工業大学	真島 豊	165
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	167
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	170
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	172
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	175
RC梁の主筋座屈に基づく安全限界性能の定量化に関する解析的研究	尹 ロク現	大阪大学 大学院工学研究科	PRADHAN Sujan	176
Liイオン二次電池用セパレータの保護膜形成技術の開発	吉野 賢二	宮崎大学	安井 伸太郎	178
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	181
発光磁気機能性アゾサレン希土類錯体のXPS測定	秋津 貴城	東京理科大学	原 亨和	184
磁気温熱療法への応用へ向けたCoPdナノ粒子の磁気特性評価	石島 政直	東京都立大学 都市環境科学研究科	平松 秀典	185
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	186
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パ量の制御	井上 亮太郎	日本大学 医学部	気谷 卓	189
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 2	江原 祥隆	防衛大学校 通信工学科	安井 伸太郎	192
強誘電体BaTiO ₃ 薄膜における傾斜バンドのエネルギーシフトと電気分極の相関性	狩野 旬	岡山大学 環境生命自然科学学域	安井 伸太郎	193

次世代ナノ記録材	小林 斉也	株式会社Future Materialz	東 正樹	195
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	196
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	197
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	200
層状シリケート型 Bi_2SiO_5 強誘電体多結晶薄膜の作製	永沼 博	東北大学/名古屋大学	安井 伸太郎	203
層状ペロブスカイト強誘電体の研究	濱寄 容丞	防衛大学校 応用科学群 応用物理学科	安井 伸太郎	204
数値解析による合成梁における合成効果の合理化	松井 良太	北海道大学 大学院工学研究院	西村 康志郎	205
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	208
鋼構造制振建物におけるダンパー力が合成梁の挙動に及ぼす影響に関する研究	松田 頼征	工学院大学	佐藤 大樹	211
異常格子熱膨張を示す遷移金属ジルコナイドの開発と物性評価	水口 佳一	東京都立大学 理学研究科	片瀬 貴義	214
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	216
2023年 日中韓一高層建築フォーラム	中井 政義	株式会社 竹中工務店	吉敷 祥一	217
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	220

特定研究 (2023年度)

「マテリアルデジタルトランスフォーメーションによる電子機能材料・デバイスの開発」

共同利用研究分担者：木村睦（龍谷大学 先端理工学部 電子情報通信課程）

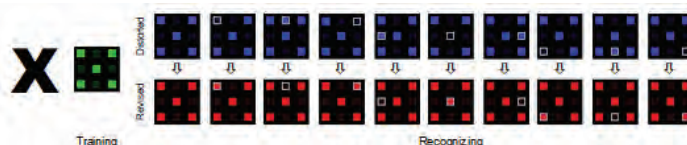
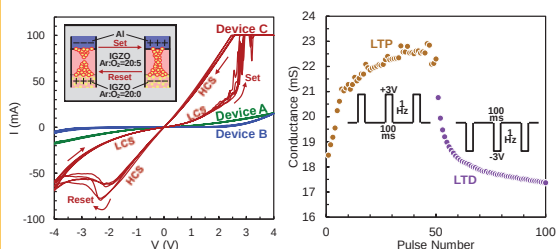
共同研究対応教員：神谷 利夫

研究目的

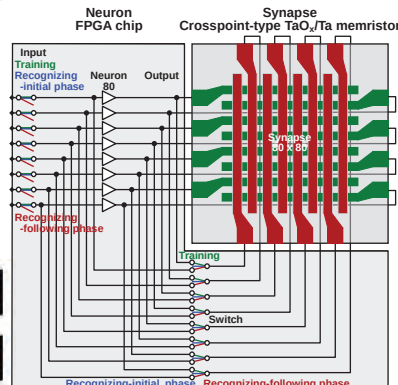
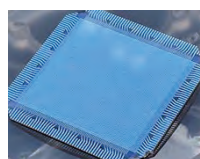
アモルファス酸化半導体(AOS)の新規応用提案：メモリスタ・脳型集積回路

研究成果・効果

異なるVO密度の2層を有するIGZOメモリスタ
ニューロモルフィック応用に向けたLTMを確認



クロスポイント型TaOx/Taメモリスタを用いた
ニューロモルフィック・システム
連想記憶用の直接デバイス・トレーニング



T. Katagiri, M. Kimura, In-Ga-Zn-O Memristor with Double Layers of Different Oxygen Vacancy Densities and Long-Term Memory towards Neuromorphic Applications, JJAP 62, 058002, 2023
M. Kimura, Neuromorphic System using Crosspoint-type TaOx/Ta Memristors and Direct Device Training for Associative Memory, IEEE Trans. Electron Devices. 70, 4635, 2023

特定研究 (2023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：吉敷祥一（東京工業大学 多元レジリエンス研究センター）

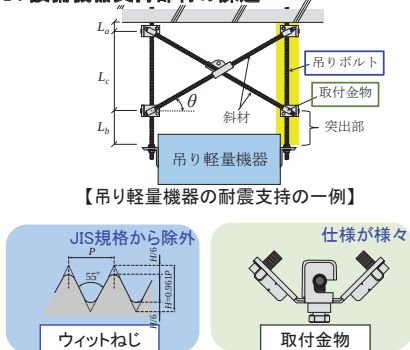
共同研究対応教員：吉敷祥一

研究目的

社会活動の中核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の材料特性と断面特性を、要素実験を通して把握した。さらに、吊りボルトと斜材繋ぐ取付金物が、設備機器とそれを支持する部材で構成されるユニット(吊り支持部材)の剛性に与える影響を評価した。

研究成果・効果

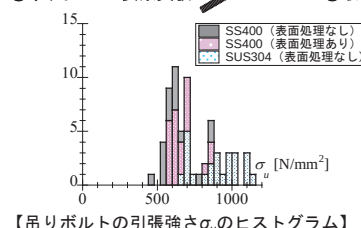
I. 設備機器支持部材の課題



いずれも力学特性などが不明

II. 研究成果

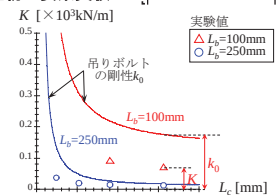
①吊りボルトの要素実験



【吊りボルトの引張強さ σ_u のヒストグラム】

- 材質による違いが顕著（表面処理の違いによる影響はほぼなし）
- ロット毎のばらつきが大きい

②取付金物の要素実験



【全体剛性Kと距離(L_b , L_c)の関係】

- L_b が短いほど k_0 とKの差が大きい（➡取付金物の形状により生ずる振りモーメントの影響と思われる）

吊りボルト(ウイトねじ)の特性と取付金物が吊り支持部材の剛性に与える影響を把握

特定研究 (2023年度)

「固体中の量子重ね合せ状態のダイナミクス」

研究代表者：中村一隆 (東京工業大学フロンティア材料研究所)

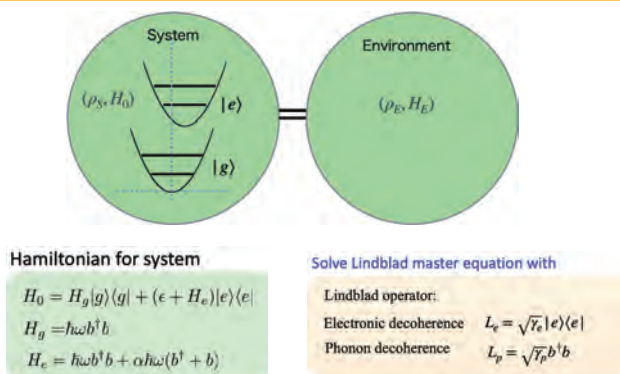
共同研究対応教員：中村一隆

— 研究目的 —

本研究課題では、フェムト秒光パルスで励起される、電子状態やフォノン状態における量子重ね合せ状態の超高速ダイナミクスを、フェムト秒時間分解領域分光実験および理論研究により明らかにすることを目的とする。

— 研究成果・効果 —

電子2準位系と調和振動子を用いた量子モデルハミルトニアンとLindblad型量子マスター方程式を用いて、コヒーレントフォノンダイナミクスの計算を行なった。共鳴条件でのGaAsにおける光学フォノン強度の励起強度依存性を計算した。構築した量子モデルは、他の結合量子系にも適用できるものである。



発表論文・関連論文：

K. G. Nakamura and I. Takagi, in Progress in Ultrafast Intense Laser Science XVII, Topics in Applied Physics 151, Springer (in press)

特定研究 (2023年度)

「元素戦略にもとづく機能材料の開発」

研究代表者：平松秀典 (東京工業大学フロンティア材料研究所)

共同研究対応教員：同上

— 研究目的 —

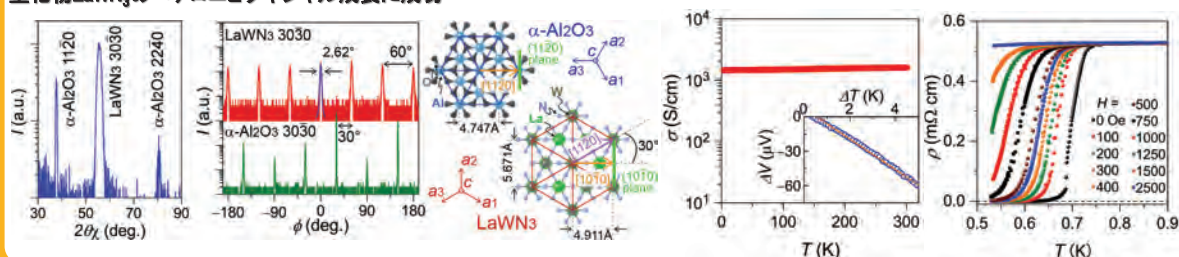
資源に乏しい日本において、ありふれた元素からなる物質から有用な機能性を引き出していくことは極めて重要であり、このような視点から社会に寄与することが求められている。本課題では、エレクトロニクスを中心とする様々な有用な機能性材料の実現を目指し、ありふれた元素をベースに物質開発を行う。研究手法としては、バルクおよび薄膜などの試料作製に加え、試料の構造的、および電子的観測、さらに理論的な解析も含む。

— 研究成果・効果 —

大気中の約80%を占める最もありふれた「窒素」に着目し、有望な窒化物の機能開拓に取り組んだ

「強誘電半導体」として有望と期待されているペロブスカイト型

・強誘電性の観察には至らなかった(今後のプロセス開拓が必須)

窒化物LaWN₃のヘテロエピタキシャル成長に成功・10²²cm⁻³台の電子濃度と、縮退伝導(左図)・超伝導転移(右図)を観察

発表論文：K. Hanzawa and H. Hiratsugu, "Heteroepitaxial Growth, Degenerate State, and Superconductivity of Perovskite-Type LaWN₃ Thin Films" *ACS Applied Electronic Materials*, vol. 5, pp. 2793 – 2798 (2023).

International CRP 2023 – Category A

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 -

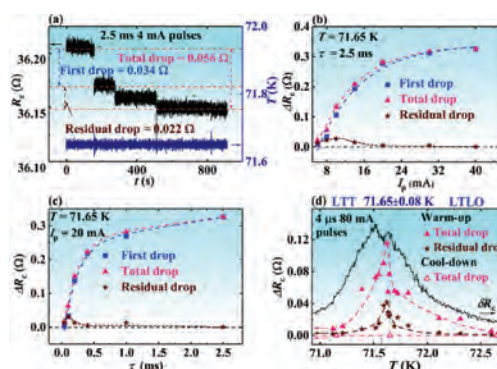
The quantum dynamics of the charge-order domains has been investigated in single crystals of $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$, a prototypical stripe-ordered cuprate high-temperature superconductor, using electrical transport measurements with pulsed current injection.

- Results -

We first identify the regime in which nonthermal effects dominate over simple Joule heating [Fig. (a)] and then demonstrate that, for small enough perturbation, pulsed current injection allows access to nonthermally induced resistive metastable states [Fig. (b)-(c)].

The nonequilibrium effects are revealed only when the transition is approached from the charge-ordered phase. The results are consistent with the pinning of the fluctuating charge order, with fluctuations being most pronounced at the charge-order onset temperature (~ 71.65 K) [Fig. (d)].

Our experiment establishes pulsed current injection as a viable and effective method for probing the charge-order dynamics in various other materials.


 Web page: <https://nationalmaglab.org/staff/?name=DraganaPopovic>

[1] Z. Shi, P.G. Baity, J. Terzic, B.K. Pokharel, T. Sasagawa, and D. Popović, Nature Commun. 12, 3724 (2021).

International CRP 2023 – Category A

High-pressure growth and multiple structural phase transitions of Pb_2NiWO_6 single crystal with possible negative thermal expansion

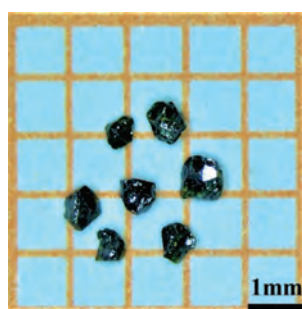
Project Coordinator Name: Youwen Long (Institute of physics, CAS)

MSL Faculties: Masaki Azuma

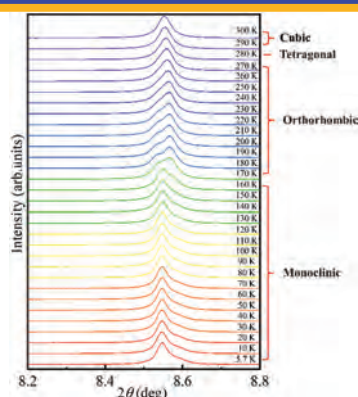
- Aims of Research -

The research aims to prepare high-quality Pb_2NiWO_6 single crystals using high-pressure and high-temperature method, and investigate the structural phase transitions and related physical properties.

- Results -



High-quality Pb_2NiWO_6 single crystals.



Temperature-dependent XRD patterns for Pb_2NiWO_6 between 5.7 and 300 K. As the temperature decreases, Pb_2NiWO_6 undergoes three structural phase transitions around 280 K, 250 K and 160 K. Below 160 K, the ferroelectric phase begins to appear. Pb_2NiWO_6 is a typical material system for studying the relationship between structure and physical properties.

International CRP 2023—Category B

(Enhancing seismic behavior of timber structures)

Project Coordinator Name: Andreea CASUTA

MSL Faculties: Prof. Shoichi KISHIKI

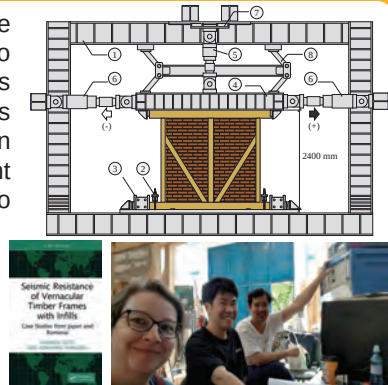
- Aims of Research -

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 joined the Romanian university to help with the experimental program on walls to be tested in-plane in a static cyclic regime.

- Results -

Within the work done during this last year, both Romanian and Japanese professors collaborated successfully, and Kishiki lab members went to Bucharest. A paper is now being written about the experimental tests that were conducted on not-strengthened walls. Another paper was accepted and will be presented at the WCEE conference in Milano in June 2024, related to the strengthening solutions tested. The lower right figure shows prof. Dutu together with Kishiki lab members (Mr. Hirano and Mr. Mey), during experiments.

A book was published by CRC-Press – Taylor and Francis Group with the title “Seismic Resistance of Vernacular Timber Frames with Infills Case Studies from Japan and Romania”, having as co-author prof. Yoshihiro YAMAZAKI and it can be used by both Japanese and Romanian students.



International CRP 2023—Category B

Development of Seismic Resilient Technologies for Pile-supported Wharves

Project Coordinator Name: CUI Yao (Dalian University of Technology)

MSL Faculties: KISHIKI Shoichi

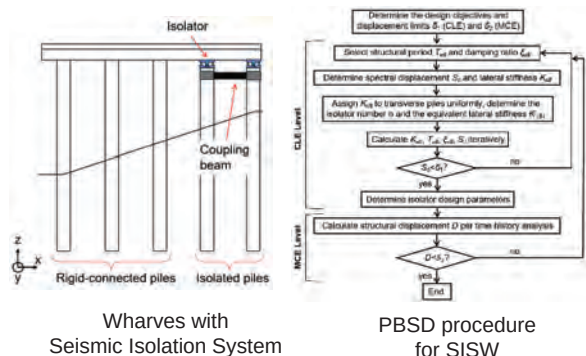
- Aims of Research -

To mitigate the inertial demands transmitted to pile foundations from the wharf deck, Wharves with the Seismic Isolation System (SISW) have been imposed. This system involves placing isolation bearings at the tops of the piles to concentrate the structural plastic deformation in the isolation layer. Subsequently, this study presents a Performance-Based Seismic Design (PBSD) method for SISW that combines multiple levels of seismic objectives. Furthermore, the PBSD method is applied to a reference facility, and its seismic performance is evaluated. The analysis results demonstrate that the proposed design method effectively fulfills the multi-level seismic objectives for SISW, significantly enhancing the seismic resilience of wharves in high-intensity seismic regions.

- Results -

(1) Performance-based seismic objectives for SISW are established, and a two-stage PBSD method for SISW is proposed. In the first stage, the design for the CLE level is based on the elastic response spectrum method. In the second stage, displacement verification is conducted for the MCE level through time history analysis.

(2) The seismic performance of a reference wharf employing the proposed PBSD method has been investigated. SISW, using piles of the same specifications, achieves a higher fortification level than non-isolated wharves (NIW), attaining "minimal damage" objectives at the CLE level and "controlled and repairable damage" objectives at the MCE level.



International CRP 2023—Category B

Seismic damage assessment of RC buildings via OMA

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

MSL Faculties: KONO Susumu

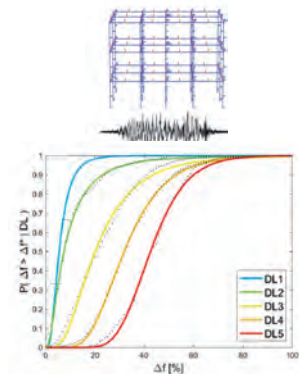
- Aims of Research -

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 -

A FE modelling has been developed in *OpenSees* and validated on pseudo-dynamic test results. The validated FE model is used to assess the variation of fundamental frequencies due to structural damage RC frames for increasing ground shaking intensity. The figure reports the natural frequency variation (Δf) as a function of the ground motion intensity and related damage level experienced by 100 bare RC frames.

	EMS 98		MIDR [%]
Damage level	Damage Description		Damage severity
DL0	No damage		<0.10%
DL 1	Slight damage	Fine cracks in plane over frame members	0.10%-0.25%
DL 2	Moderate damage	Cracks in column and beams of frames	0.25%-0.50%
DL 3	Heavy damage	Cracks in column and beam-column joints	0.50%-1.00%
DL 4	Very heavy damage	Large cracks in structural elements; collapse of a few columns	1.00%-1.50%
DL 5	Destruction	Collapse of ground floor or parts of buildings	>1.50%



International CRP 2023—Category B

Assessment of Modeling Techniques for RC Beam–Column Joints Subjected to Cyclic Loading

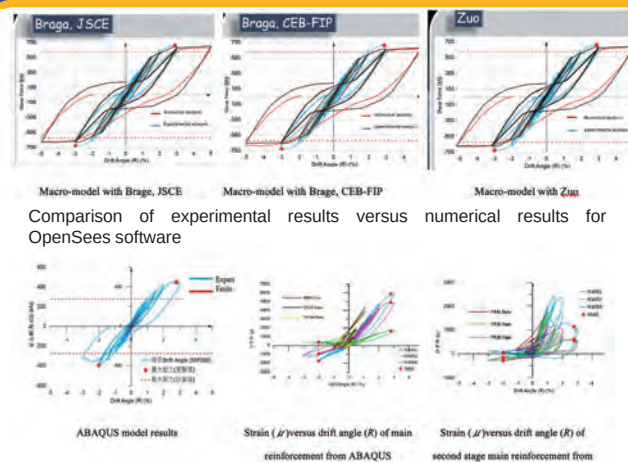
Project Coordinator Name: H. A. D. Samith Buddika

MSL Faculties: Prof. Susumu Kono

- Aims of Research -

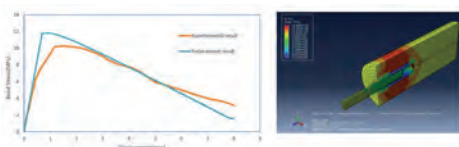
The aim of this study is to investigate macro-modeling methods and detailed finite element modeling techniques for reinforced concrete (RC) beam-column joints. It involves critically evaluating the strengths and weaknesses of each modeling technique using simulation benchmark data. Additionally, the study aims to propose recommendations for effectively modeling RC beam-column joints subjected to cyclic loading.

- Results -



Comparison of experimental results versus numerical results for ABAQUS software

ABAQUS Finite element results for Pull out test by Lettow and Elgehausen (2003)



The OpenSees macro models are found to be capable of simulating the global response of the structure under cyclic loading. OpenSees model incorporating Braga with bond strength given in (JSCE code) accurately predict the bar pullout stress under cyclic loading. In ABAQUS, Concrete Damaged Plasticity Model with given parameters is capable of modeling the bond slip behavior of reinforced concrete. Traction separation law with surface based cohesive behavior is capable to model the bond-slip in reinforced concrete structures. Recommended Concrete Damage Plasticity parameters are shown below.

Dilation angle (Ψ)	Eccentricity	f_{bo}/f_{co}	K	Viscosity Parameter
38°	0.1	1.16	0.67	0.001

International CRP 2023—Category B

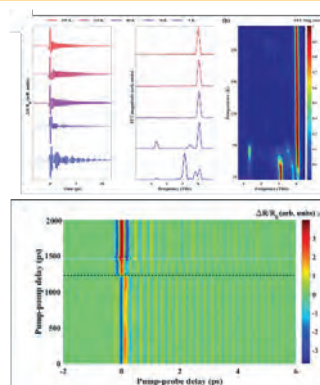
All-optical manipulation of charge density waves in kagome metal CsV_3Sb_5 **Project Coordinator Name: Jianbo HU****MSL Faculties: Kazutaka G. Nakamura****- Aims of Research -**

This project aims to utilize ultrafast coherent phonon spectroscopy to investigate the possibility of optically manipulating the charge density order in kagome metal CsV_3Sb_5 . This will open exciting prospects for all-optical engineering of the Van Hove scenario to tune correlated quantum phases in topology networks.

- Results -

Firstly, we have observed only one phonon mode at temperatures beyond 80 K and three additional oscillation modes when the temperature goes down to 70 K. From the map of FFT, the three additional coherent phonon modes are highly related to the CDW structural modulation, and photoexcitation can modulate the CDW phase in CsV_3Sb_5 .

Secondly, we have conducted a three-pulse experiment to rule out that these anomalous features originating from the trivial laser-induced heating effects. The experiment shows that the heat dissipation time for an individual laser pulse is about ~ 1.4 ns in CsV_3Sb_5 at 80 K, which is much less than the 12.5 ns time interval for the 80 MHz repetition rate.



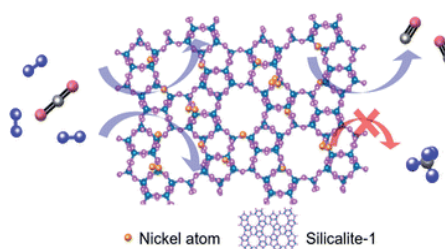
International CRP 2023—Category B

Tailoring the nature of Ni/SiO₂ catalysts in the reduction of CO₂**Project Coordinator Name: Yu-Chuan Lin (National Cheng Kung University)****MSL Faculties: Keigo Kamata****- Aims of Research -**

This project aims to investigate the nature of Ni/SiO₂ in CO₂ hydrogenation. Through the Silicalite-1 confinement effect, the nature of Ni can be tailored from methanation-oriented to reverse water-gas shift oriented.

- Results -

This study investigates the catalytic hydrogenation of CO₂ to CO through the reverse water-gas shift (RWGS) reaction using Ni/SiO₂-based catalysts. Ni/SiO₂ derived from the reduction of silicalite-1-encapsulated, ligand-protected Ni²⁺ (Ni_{0.2}@S-1-red) demonstrated exceptional performance. The catalyst exhibited a CO₂ conversion rate nearing the equilibrium conversion of RWGS, a CO selectivity exceeding 99%, and a high space-time yield of CO (9.7 mol gNi⁻¹ h⁻¹). Key factors include the highly dispersed Ni⁰ and Ni^{δ+} species, and the presence of bridging oxygen in the Ni–O–Si structure, enabling moderate CO₂ adsorption. This moderate adsorption facilitates efficient desorption of the reduced intermediate (*CO), leading to rapid gaseous CO generation and preventing deep hydrogenation to CH₄.



International CRP 2023—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

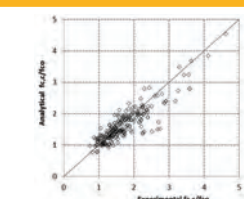
- Aims of Research -

This project aimed to study analytically the effect of the layout of confinement, both in-height and in-plan on the resistance of reinforced concrete vertical structural elements and also to propose reliable design equations, both in case of modern reinforcement detailing as well as in case of RC elements with substandard reinforcement detailing. The project profits from observations on tests performed as part of CRP2022.

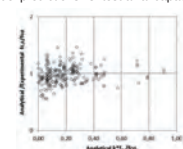
- Results -

The project focused on studying the impact of the confinement layout on the axial strength of RC columns. A database of 433 specimens, 168 with round and 265 with rectangular cross section has been assembled. The database includes reinforced concrete specimens with different amount of confinement, either with only steel transverse reinforcement, or both with steel stirrups and fiber reinforced polymer jackets. Different design models were applied to predict the axial strength of the columns. Considerable differences in the design approaches and in the predictive performance of the models considered was observed. Better model performance was observed for specimens with round section, for which lateral confinement is uniform and more effective, as compared to rectangular sections. Reduced accuracy is obtained in case of columns with sparsely spaced stirrups along the height, for which buckling of the longitudinal reinforcement bars is liable to occur. One of the major parameters determined to affect the analytical predictions is the estimation of the effective lateral confining pressure and how this contributes to axial resistance.

A new design model with comparatively better predictive capacity was proposed, applied in Fig. (a) for the rectangular columns of the database. Fig. (b) depicts the relation between the respective lateral confining pressure and the ratio of analytical to experimental axial strength. The model can be applied for the calculation of flexural resistance of RC walls with confined regions at both ends of the cross-section.



(a) Model predictions vs. test axial capacity



(b) Model efficacy vs. confining pressure

Impact of confinement on the axial capacity of circular and rectangular reinforced concrete columns, ICCS27, Bologna, Italy, 3-6 September 2024.

International CRP 2023—Category B

Codes and standards for the Seismic Design, Construction and Retrofitting of Historical and Monumental Structures of Nepal

Project Coordinator Name: Maskey Nath Prem

MSL Faculties: Prof. Susumu Kono

- Aims of Research -

The project aims to elucidate the physics behind strain-coupled ferromagnetic-ferroelectric domains in multiferroic heterostructures. In particular, the ability to drive magnetic domain walls by an electric field without assistance of a magnetic field or spin-polarized current will be demonstrated and assessed. This new driving mechanism will provide a low-power alternative for the design of spintronic devices.

- Results -

The study had facilitated in identification of the principles and strong base for formulating the seismic/structural assessment and approach conducive to the typology of the cultural buildings and structures of Nepal. The interaction in Japan was supposed to facilitate in developing the updated form of the seismic standards/code at par with any other international code. This study and interaction have highlighted on the need and ways to develop Nepalese Code/Standard and the rational ways to handle with the maintenance of the cultural heritage rationally.



International CRP 2023—Category B

Retrofit Guideline for Nepalese Low Strength Masonry Buildings

Project Coordinator Name: Gokarna Bahadur Motra

MSL Faculties: Susumu Kono

- Aims of Research -

The project aims to evaluate performance of existing and retrofitted low strength masonry buildings using different retrofit methods and to develop retrofit guideline for such buildings. Jacketing and splint and bandage type retrofitting techniques are investigated. For the particular considered buildings, splint and bandage retrofitting technique is adequate to meet the seismic demand in the existing building.

- Results -

Sampled buildings are investigated via macro modelling technique using FEM software SAP 2000 to evaluate the performance before and after retrofitting. The existing buildings are found deficient for the PGA of 0.36g. Buildings retrofitted with bandage and jacketing of wall section using welded GI wire mesh as splint reinforcement at inner and outer walls are found sufficient for PGA of 0.36g, for which the probability of exceeding the IO limit-state is 80% and 15% for LS and almost negligible for CP limit-states. Thus, the retrofitted building outperformed the existing one with sufficient safety against life safety and collapse prevention limit states. The building is expected to function better than at present state. The intervention methods proposed are not highly sophisticated and do not require heavy equipment, which can be easily implemented with the locally available building materials and trained masons.

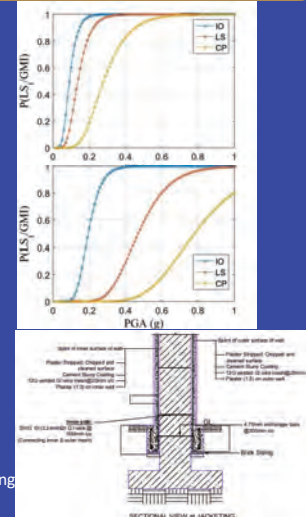


Fig. a) Fragility of existing BMM buildings, b) Fragility of retrofitted buildings, c) Retrofitted wall cross-section with jacketing

International CRP 2023—Category B

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

Project Coordinator Name: Jeongsoo Nam (Chungnam National University)

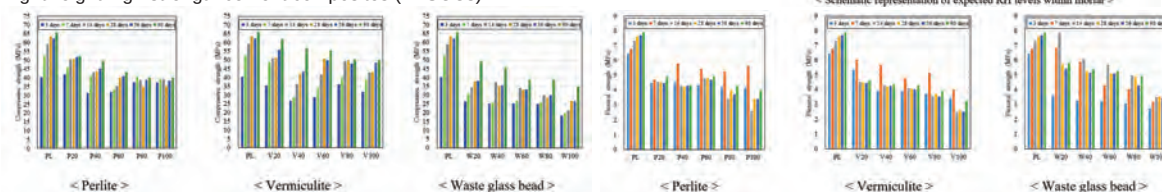
MSL Faculties: Susumu Kono

- Aims of Research -

The objective of this research is to assess the potential for improving internal curing in high-strength lightweight mortar by incorporating porous materials and to investigate the possibilities of extending the application of porous materials. The research aims to provide quantitative criteria for evaluating the internal curing effect and to assess the hydration characteristics of cementitious materials where internal curing technology is applied

- Results -

P20, V20, and W20 showed high compressive strength when incorporated with LFA, but the strength decreased with higher LFA ratio. This difference is attributed to the increase of water infiltration pores and the development of ITZ. The W test group showed strength improvement with ITZ reinforcement at long-term aging. The pozzolanic reaction of LFA increases hydration and densifies the ITZ to improve long-term strength development. In addition, excessive internal RH variation adversely affects the ITZ, which can lead to different strength expression and void effects in lightweight high strength cement composites (LHSCCs).



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

International CRP 2023—Category B

Impact of hydrogen on the TFT device operation p-SnO-TFT

Project Coordinator Name: Kenji Nomura (University of California San Diego)

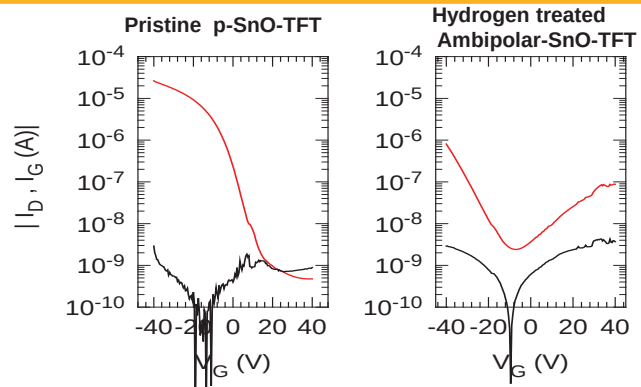
MSL Faculties: Keisuke Ide

- Aims of Research -

The project aims to investigate the impact of hydrogen impurity on TFT device characteristics of p-channel SnO-TFTs, which are considered as promising counterparts of n-channel oxide-TFTs. Specifically, the focus will be on assessing its influence on the TFT operation mode. This new approach to control the operation mode for SnO-TFT will be proposed.

- Results -

The influence of hydrogen on TFT device characteristics of p-channel SnO-TFTs was examined by using hydrogen plasma treatment. We found that the TFT operation mode was altered by the incorporation of hydrogen into the SnO channel. The pristine p-channel mode transitioned to the ambipolar mode by reducing the subgap defects by Hydrogen.



国際研究B (2023年度)

「InGaN/GaN量子井戸の超高速光応答」

研究代表者：大川和宏 (King Abdullah University of Science and Technology)

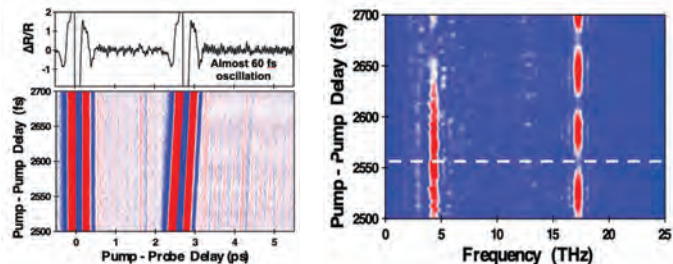
共同研究対応教員：中村一隆

— 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。

— 研究成果・効果 —

GaN結晶には4THzと17THzの周波数を持つ二つの光学フォノンが存在する。本研究では、ダブルパルスで励起することによって、コヒーレントフォノンのモード選択励起を行うことに成功した。図には、遅延時間を制御した平行偏光条件のフェムト秒パルス対照射による、過渡反射率の変化を示した。2559fs遅延のタイミングでは4THz振動のみが観測されていることを示している。



平行偏光のダブルパルス励起したn-GaNの過渡反射率: (左)横軸をポンプ・プローブ遅延時間、縦軸をダブルポンプ間隔とした反射率変化の2次元マップ、(右)左の図で第2ポンプ照射後の横軸時間をフーリエ変換して表した2次元マップ

International CRP 2023—Category B

Key problem identified from observed damage to seismic isolators and dampers in constructed base-isolated buildings

Project Coordinator Name: Zhe Qu

MSL Faculties: Shoichi Kishiki

- Aims of Research -

This project aims to enhance the understanding of the ultimate performance of seismic isolators. We aimed to determine the primary cause of damage to seismic isolators and dampers in the constructed base-isolated buildings. We aim to develop a numerical model to better simulate the response of base-isolated buildings, with a particular focus on the behavior of rubber bearings or friction pendulum bearings.

- Results -

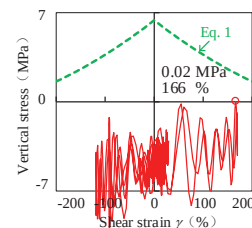
The seismic response of two base-isolated buildings during the Luding earthquake is simulated based on on-site observations, design information, and ground motion recorded by nearby seismometers. The simulation results of the superstructure and relative displacement in the isolation layer are consistent with the on-site observations. However, if the parameters of the seismic isolators and dampers in the buildings are reasonable and the construction quality is assured, they should not severely damaged. Further investigation is required to determine the reason for the observed damage.



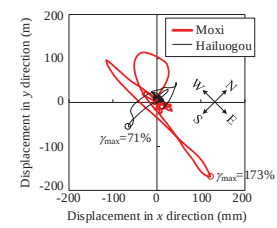
Shear failure of rubber bearing



Buckling of damper



Response of isolator



orbit of isolation layer

Web page: <http://qu-zhe.net/>

International CRP 2023—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

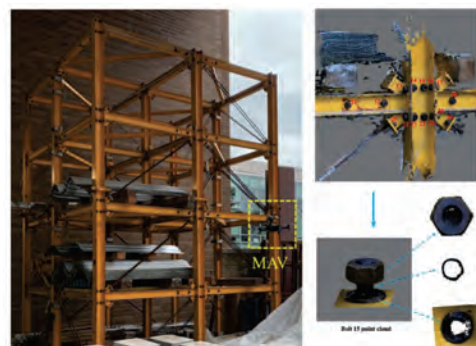
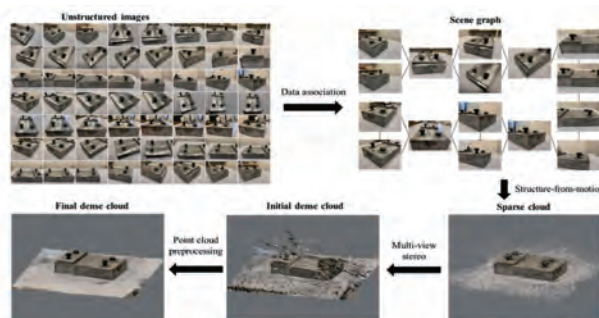
MSL Faculties:

- Aims of Research -

Develop and implement autonomous bolt loosening assessment using unman aerial vehicle and 3D vision-based technology.

- Results -

Figure 1 shows the 3D point cloud generated using the developed technology. Figure 2 shows the implementation on a real-world application.



International CRP 2023—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. A well-established, powerful machine learning-based method (Gaussian Process Regression, GPR) and a meta-modeling method (The High Dimensional Model Representation, HDMR) is utilized in this study

- Results -

GPR results: Regression-based feature selection methods reveal that nine wall design parameters (features) have a relatively stronger influence on the NCDE of the shear walls, namely: geometric properties (i.e., length, thickness, boundary width, aspect ratio), concrete compressive strength, axial load ratio, longitudinal boundary and web reinforcement ratio, and transverse boundary reinforcement spacing. The influential features are noted as consistent with the experimental results. The reliability of the predictive model is evaluated based on the following four statistical metrics: coefficient of determination, mean absolute error, root mean square error, and mean prediction accuracy (the ratio of predicted to actual NCDE values). The mean R^2 of the GPR method based on test data over a thousand different train–test data sets is 0.830, whereas the best R^2 is obtained 0.963. The mean predicted to actual NCDE ratio is very close to 1.0 indicating that high accuracy and robustness is achieved.

HDMR results: The method allows to develop explicit analytical functions to represent complex relationships. 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.

Relevant research papers: Topaloglu, B., Kaya, G. T., Sutcu, F., & Deger, Z. T. (2022, November). Machine learning-based estimation of energy dissipation capacity of RC shear walls. In Structures (Vol. 45, pp. 343-352). Elsevier.

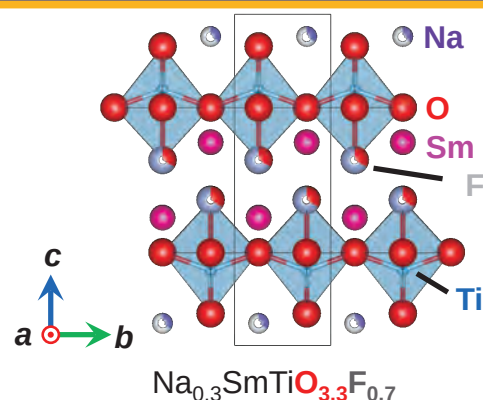
一般研究B(2023年度)

「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」**研究代表者: 赤松 寛文(九州大学)****共同研究対応教員: 大場 史康****— 研究目的 —**

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。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。本研究では、本研究では構成アニオンの置換に焦点を当てる。異原子価アニオンドーピング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を検討する。

— 研究成果・効果 —

Ruddlesden-Popper相 NaSmTiO_4 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。SmO岩塩層側のアピカル位置の酸化物イオンの一部がフッ化物イオンを置き換えるとともに、Naイオンが欠損することが明らかになった。SmO岩塩層側のアピカル位置の酸化物イオンは、NaO岩塩層側のアピカル位置の酸化物イオンと比べて Ti^{4+} イオンとの結合が弱いために、フッ化物イオンと置き換わったと考えられる。その置換と同時に Na^+ イオンが欠損することにより、電荷が補償される。今後はその他の層状ペロブスカイトへのフッ化物イオン挿入を検討する予定である。



一般研究B(2023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」

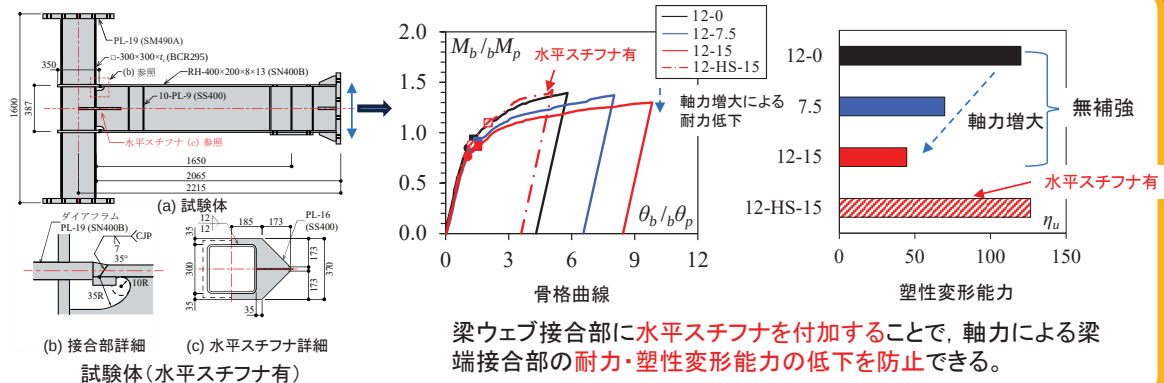
研究代表者：浅田 勇人(芝浦工業大学)

共同研究対応教員：吉敷 祥一

— 研究目的 —

曲げと軸方向力を同時に作用させた梁端接合部の載荷実験から、その現実的な性能を実証し、軸方向力の影響を考慮した設計法ならびに軸方向力による性能低下を防止できる補強工法を提案することを目的とした。

— 研究成果・効果 —



一般研究B(2023年度)

「カルボニルの水素化反応に活性を示す金属伝導性水素化物固体の創製」

研究代表者：飯村壮史(NIMS)

共同研究対応教員：氏名平松秀典

— 研究目的 —

本研究では、ルイス酸点との配位結合によって安定化されたH⁻を有する金属伝導性固体を創製し、カルボニル化合物への水素化反応活性を調べる。金属が持つ空軌道と水素との相互作用に着目し、固体材料でもヒドリド錯体並みの水素化反応活性を持ちうるのかを問う。フロンティア材料研究所とは材料の評価に関して共同し研究を行う。

— 研究成果・効果 —

令和5年度は、まず種々の前周期遷移金属基酸化物(eTM酸化物)に水素ドーピングを施し、ドーピングによって電気伝導性が発現する材料の探索を行った。次に水素取り込みが確認されたeTM酸化物を対象に、その格子中の様々なサイトに置いたH_iの欠陥生成エネルギーを第一原理計算から評価することで酸化物の電子構造と水素イオンと実際に結合する近接イオンの化学的性質から格子間水素H_iの取り込みやすさを評価した。第一原理計算ソフトにはVASPを用い、欠陥生成エネルギーの評価に必要な種々の計算や静電ポテンシャルに基づく安定H_i位置の同定などはpydefectを用いて半自動的、半網羅的に行った。

合計5つのeTM酸化物中のH_iの安定水素位置(フェルミ準位を価電子帯下端CBMとしたとき、H_i⁺の生成エネルギーが最も低かったH_i)と生成エネルギーを調べ、今回調べた化合物ではプロトンが常にヒドリドよりも安定であることがわかった。また価電子帯上端VBMの波動関数を評価し、最安定H_i⁺は、VBMを構成する酸素のローンペアと結合することが分かった。また、実験によってH_i⁺位置が同定されている4つの化合物では、計算から求めた最安定H_i⁺位置と実験結果を比較し、全て合致した。

酸素2sを基準としバンドアラインメント作成したところ、当初電子を安定化する深いCBMがH_i⁺を安定化する主たる駆動力と考えていたが、よりバンドギャップが広い酸化物中でもH_i⁺が安定化され、その際、浅いVBMを構成する酸素ローンペアがBrønsted塩基点となってH_i⁺の安定化に寄与することが分かった。

一般研究B(2023年度)

「免震装置における熱・力学連成挙動への対策」

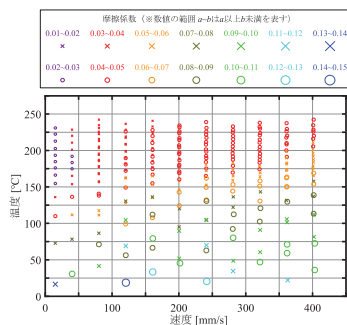
研究代表者：石井建(北海道大学大学院工学研究院)

共同研究対応教員：吉数祥一

— 研究目的 —

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。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。

— 研究成果・効果 —



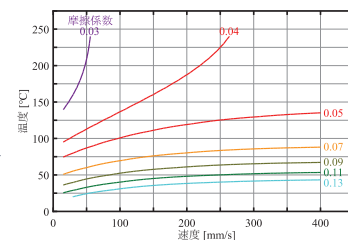
速度・温度・摩擦係数の関係(実験結果)

速度依存性と温度依存性を数値的に分離する手法の合理化

(1) 格子状の再サンプリング

(2) 二変数関数の分離

評価式の作成



摩擦係数の等高線図(評価値)

石井建, 菊地優, 入澤祐太, 和氣知貴: すべり系支承の力学特性における速度依存性と温度依存性を同時に評価するための加振実験および分析手法の提案, 日本建築学会構造系論文集, Vol. 88, No. 814, pp. 1646–1654, 2023.12.

一般研究B(2023年度)

「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」

研究代表者：石田邦夫(宇都宮大学)

共同研究対応教員：中村一隆

— 研究目的 —

光励起下の電子・格子系における過渡ダイナミクス計算において、特に光の量子化を考慮した場合には数値計算規模が指数関数的に増大する。この問題を克服するため、小規模の部分系についての波動関数を用いてより大きな規模の系を記述可能な手法を開発した。

— 研究成果・効果 —

2サイト系時間依存シュレーディンガー方程式の解 $|\Phi(t)\rangle$ について、2段階の特異値分解を行う

1. 電子・格子系と光子系の分離

$$|\Phi(t)\rangle = \sum_n \lambda_n |\eta_n(t)\rangle |\theta_n(t)\rangle$$

電子・格子系 光子系

2. 時間依存性の分離

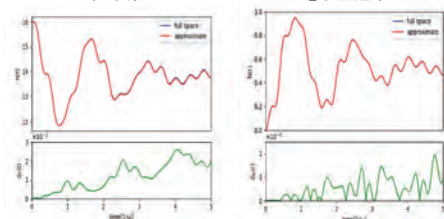
$$|\eta_n(t)\rangle = \sum_k \kappa_k^n \zeta_k^n(t) |\Gamma_k^n\rangle$$

$|\Gamma_k^n\rangle$ から4サイト系の波動関数を構築して基底とした

計算結果

光子数

電子励起率



同等の精度で計算量は約1/30000に低減

より大きな系への適用と実空間繰り込み手法の確立へ

発表論文: K. Ishida and F. Sunaga, "Dynamics of photoinduced entanglement in electron-phonon systems", to be published in Progress in Ultrafast Intense Laser Science XVII

一般研究B(2023年度)

「GdをドーブしたFerrite磁気ナノ微粒子の磁気特性」

研究代表者：一柳優子(横浜国立大学 工学研究院)

共同研究対応教員：川路均

— 研究目的 —

これまでに当研究室では、独自の湿式混合法を用いてナノサイズの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、異方性の小さい MnFe_2O_4 ナノ微粒子について、保磁力を減少・初透磁率を増大させるためにGdをドーブした MnFe_2O_4 ナノ微粒子を作製し、その磁気特性を向上させることを目的とした。また、作製した磁気ナノ微粒子について交流磁場応答の測定を行い、MPI応用・磁気温熱療法応用の可能性を探った。

— 研究成果・効果 —

$\text{MnGd}_{0.065}\text{Fe}_{1.935}\text{O}_4$ を粒径別(10.6 nm, 14.0 nm, 17.0 nm, 21.2 nm)に作製

(交流磁化率実数部)

室温(300 K)付近では17 nm以下の粒子が高い交流磁化率実数部を持つ

→交流磁場を印加することで磁化の変化を高調波として検出するMPI応用において高い応答を示すことが期待

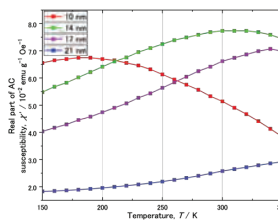
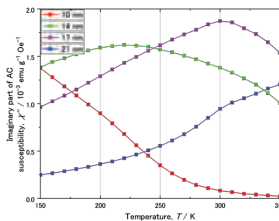
(交流磁化率虚数部)

室温(300 K)付近では14 nm以上の粒子が高い交流磁化率虚数部を持つ

→17 nmのサンプルで最も磁気緩和損失による発熱が期待
(磁気緩和損失の発熱量 $P = \mu_0 \pi \chi'' f H^2$)

一方で、虚数部の値が大きい粒子に関しては交流磁場に対する応答が阻害されるため、高調波応答が弱くなる可能性がある。

粒径別交流磁化温度依存性(交流磁化率 $\chi = \chi' - i\chi''$)

(実数部: χ')(虚数部: χ'')

粒径14.0 nmの粒子がMPI応用・磁気温熱療法応用に最適である

発表論文・関連論文：T. Sakamoto, K. Nii, Y. Fujita, T. Moriwaki, H. Amano, R. Abe and Y. Ichiyanagi

"Harmonic response of Gd-doped Mn-ferrite nanoparticles under AC magnetic field and optimization of Gd doping for MPI applications", AIP Advances, vol. 14(2024)

一般研究B(2023年度)

免震建物上部構造へのオイルダンパー付加による擁壁衝突時の応答制御に関する研究 —エネルギーの釣合いに基づくダンパー設計法の構築—

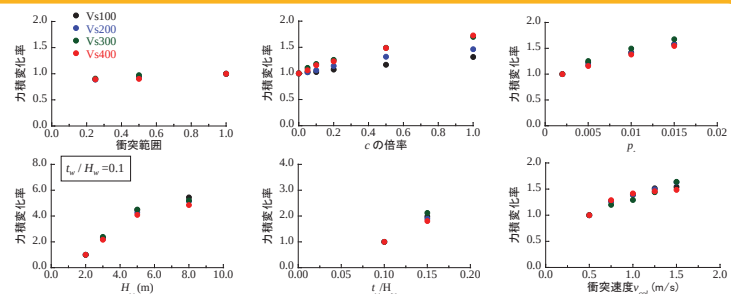
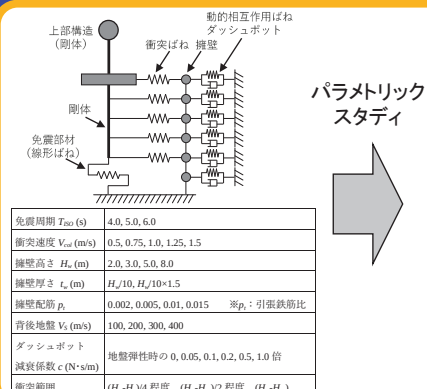
研究代表者：犬伏徹志(近畿大学)

共同研究対応教員：佐藤大樹

— 研究目的 —

免震建物のロバスト性やレジリエンス性能向上のため、擁壁衝突時における免震建物上部構造応答をオイルダンパーにより制御する。今年度は上部構造に加わる衝突エネルギー推定式の提案を行うため、上部構造の特性、衝突速度、擁壁部の特性をパラメータとした数値解析を行い、衝撃力と擁壁との接触時間から計算される力積を評価する。

— 研究成果・効果 —



各パラメータが力積におよぼす影響の分析を行った。今後はこれらの関係を一般化した力積の評価式および衝突エネルギー推定式の提案を行う。さらに、エネルギーの釣合いに基づく応答予測式を構築する。

一般研究B(2023年度)

「4-アミノ-3,5-ジハロ安息香酸のプロトントンネルと相転移機構」

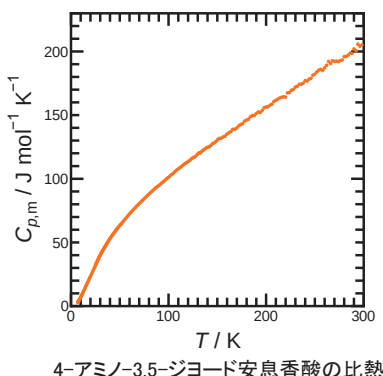
研究代表者：上田康平(阿南工業高等専門学校 創造技術工学科 化学コース)

共同研究対応教員：川路均

— 研究目的 —

4-アミノ-3,5-ジハロ安息香酸(ハロゲン=Cl, Br, I)の室温相では、水素結合中のプロトンがコヒーレントプロトントンネル状態を実現し、低温相でインコヒーレントプロトントンネル状態へ相転移する。これらの相転移は、低温相に量子的な効果が反映された熱異常を示す可能性があるが、未解明にある。そこで、PPMSで比熱を測定し、4-アミノ-3,5-ジハロ安息香酸の相転移機構を明らかにすることを目的とする。

— 研究成果・効果 —



本研究で求めた4-アミノ-3,5-ジヨード安息香酸の比熱を示す。4-アミノ-3,5-ジヨード安息香酸は、 ^1H NMRの結果から40 K前後でコヒーレント→インコヒーレントプロトントンネル相転移を起こすとされているが、比熱測定ではその相転移に対応する熱異常が観測されなかった。この結果は、138 Kで同様の相転移を示す4-アミノ-3,5-ジクロロ安息香酸の振る舞いと対照的である。4-アミノ-3,5-ジクロロ安息香酸では、 ^1H NMRや ^{35}Cl NQRで相転移が観察されたのと同じ温度に明瞭な熱異常が観察されている。4-アミノ-3,5-ジヨード安息香酸で相転移温度に明確な熱異常が無いということは、この変化が相転移前後でエントロピーに大きな差がない相転移、もしくはクロスオーバー的な現象であることを示唆している。

一般研究B(2023年度)

「シリカ系材料の局所構造と物性」

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)

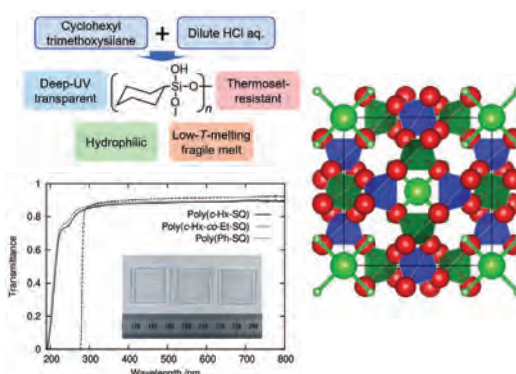
共同研究対応教員：平松秀典

— 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_2 の組成をもつ結晶や非晶質(シリカガラス)、ゼオライトなど複数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 —

- ✓ Si原子1個あたり1個の有機官能基Rを有するシルセスキオキサンで、R基が環状アルキル基であるシクロヘキシル基のとき、深紫外透明性を有し、SiOH基を多量に含むため親水性で親水性基板等に対して強く接着し、縮合熱硬化もしにくい低融点ガラスが得られることを見出した。
- ✓ 含リチウムソーダライト $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ を発見した。この化合物は初めての含ホウ素アルカリソーダライト、かつ均一融液から結晶化ガラスが得られる初めてのソーダライトであり、得られた結晶化ガラスはリチウムイオン伝導性を示し金属リチウムとの接触に対しても安定であった。



発表論文・関連論文：K. Kajihara, R. Suzuki, R. Seto, H. Itakura, M. Ishijima, "Poly(cyclohexylsilsesquioxane)-based hydrophilic thermoel-resistant deep-ultraviolet-transparent glasses with low melting temperatures," ACS Appl. Mater. Interfaces 15, 31880-31887 (2023); H. Arima, N. Tezuka, M. Ishijima, K. Kanamura, K. Kajihara, "Lithium-ion-conducting glass-ceramics of a boron-containing alkali sodalite $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$," J. Ceram. Soc. Jpn. 131, 291-297 (2023)

一般研究B (2023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 —

パソコン関連一式設備を見直し、基本情報処理用PC等を追加購入設置した。非接触レーザー超音波可視化検査装置の本研究に適したコンパクトで安価な市販品調査を行い、マイクロチップレーザー利用の装置を開発する必要があることを再確認した。被検査体に及ぼす検査用レーザー等の照射損傷の極小化ができる本計画の主目的は、核融合分野に限らず、医療診断・診療等の生体応用や広範囲新材料開発分野にも応用可能であり、近い将来のスピンオフ研究に生かすことができるから、関連の研究シンポジウムにも参加し、講演と情報収集を行った。更に、応用分野は異なるが、マイクロチップレーザー搭載の小型ロボットによる溶接分野への応用が進んでおり、本研究への展開が期待できることを示した。

— 研究成果・効果 —

レーザー誘起超音波法による諸材料厚さ測定法の有用性を再確認した。
また、同種装置の小型化・低価格化のためには、マイクロチップレーザーの活用が必須であり、今後のさらなる研究・開発が期待されることを示した。
レーザー等照射による被測定対象に及ぼす照射損傷の極小化は、より広範囲の開発・応用分野にも展開できることを示した。

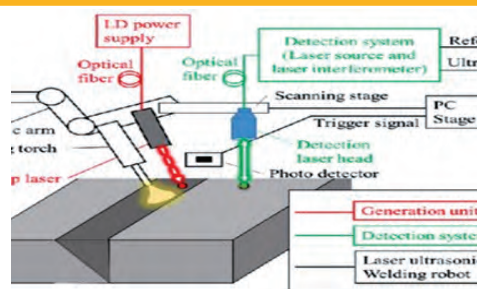


図1 阪大・野村・浅井研のチップレーザー搭載超音波計測システム

型式	MSPN3	MSPN3H	MWPN15	単位
レーザー波長	1064	1064	1064	nm
最大パルスエネルギー	3	3	15	mJ/Pulse
パルス幅	1.5	1.5	1.5	ns
繰り返し周波数	20	100	20	Hz
ピークパワー	2	2	10	MW
ビーム径	12	12	2	mm
冷却方法	空冷方式	空冷方式	空冷方式	-
質量	12	55	80	g
外形寸法 (mm)	Φ12×430	40W×430×180	40W×650×180	mm
レーザークラス	3B	3B	3B	-

表1 ユニテック社の市販チップレーザー特性

発表論文：1) 糟谷 紘一, 徳永 和俊, 川路 均, 平等 拓範, 沖野 晃俊 他, 九大応力研共同利用研究成果報告, 26, 1, 158-159, 2023. 2) ibid., 東工大・フロンティア材料研共同利用研究報告書, 27, 1, 93-95, 2023. 3) ibid., 2023年度NIFS共同研究夏の合同研究会, 筑波大, 2023年9月5日-9月6日. 4) ibid., 第1回医療フォトリソシンポジウム〜フォトリソの医療応用を加速させるには〜, 2024年3月13日 14:00〜20:00, 阪大・銀杏会館.

一般研究B (2023年度)

「層状テルライドにおける量体化形成とその前駆現象の開拓」

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

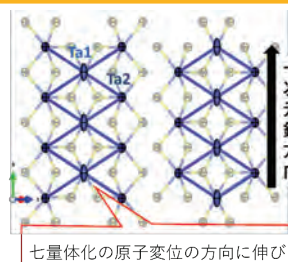
— 研究目的 —

低温で七量体転移を生じるTaTe2に対して、高温相における前駆の局所揺らぎの存在を明らかにするために、単結晶を用いた放射光X線構造研究が必要となる。本共同利用課題において、SPring-8での放射光X線構造解析に必要な大型単結晶を育成・評価することを本研究の目的とする。

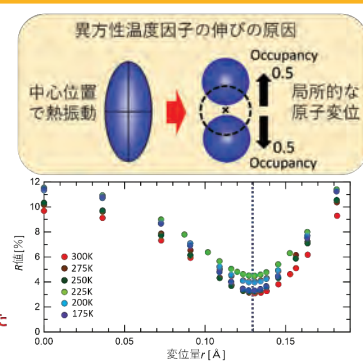
— 研究成果・効果 —

ヨウ素を輸送剤として用いた気相輸送法(CVT法)により、大型単結晶の育成に成功。その後、七量体化が生じることも電気抵抗測定により確認した。

得られた単結晶試料を用いた放射光X線構造解析により、高温相において七量体化に向かう局所的な原子変位が生じていることを突き止めた。



局所的な原子サイトのスプリットが生じていることを、共同利用で合成した単結晶試料による放射光X線回折で明らかにした。



N. Katayama, Y. Matsuda, K. Kojima, T. Hara, S. Kitou, N. Mitsuishi, H. Takahashi, S. Ishiwata, K. Ishizaka, and H. Sawa, Phys. Rev. B **107** (2023) 245113.
K. Kojima, N. Katayama, Y. Matsuda, M. Shiomi, R. Ishii, and H. Sawa, Phys. Rev. B **107** (2023) L020101.
K. Kojima, N. Katayama, K. Sugimoto, N. Hirao, Y. Ohta, and H. Sawa, Phys. Rev. B **108** (2023) 094107.
T. Kubo, K. Kojima, N. Katayama, T. Run'cevski, R. E. Dinnebier, A. S. Gibbs, M. Isobe, and H. Sawa, Phys. Rev. B, *accepted* (2024).

一般研究B(2023年度)

「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」

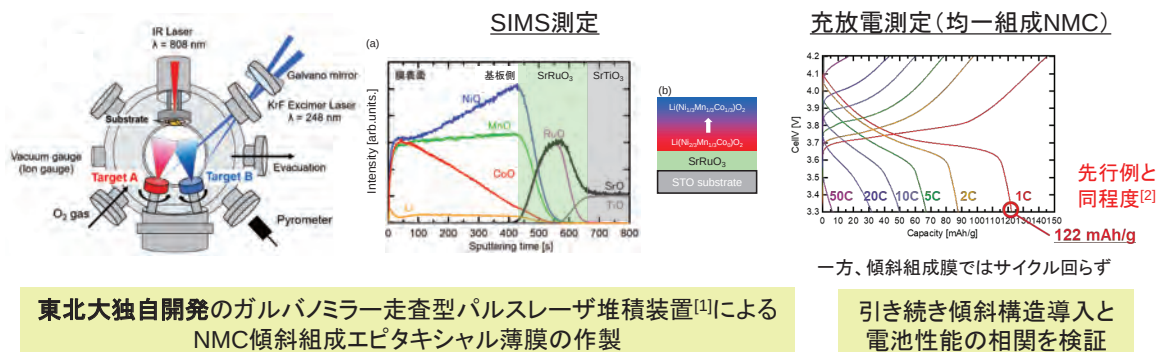
研究代表者：神永 健一(東北大学工学研究科)

共同研究対応教員：安井伸太郎

— 研究目的 —

本研究では、代表的なリチウムイオン二次電池正極材料である3元系 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC)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Ni濃度とCo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。

— 研究成果・効果 —



関連論文：[1] *Rev. Sci. Instrum.*, **90**, 093901 (2019).
[2] *RSC Adv.*, **6**, 78963-78969 (2016).

一般研究B(2023年度)

「電子フォノン結合系のコヒーレント励起の量子理論モデル」

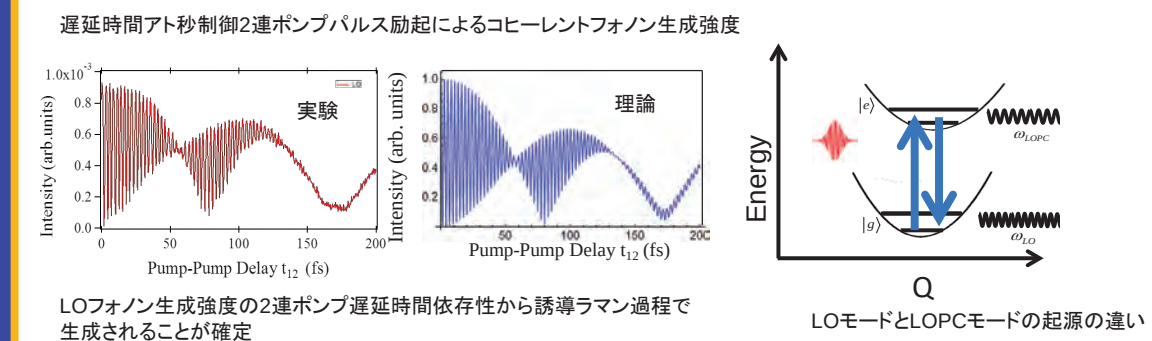
研究代表者：萱沼洋輔(大阪公立大学理学研究科)

共同研究対応教員：中村一隆

— 研究目的 —

半導体・絶縁体などの結晶におけるコヒーレントフォノンの生成・観測メカニズムの解明を理論的側面から明らかにする。固体という舞台の上で演じられるフォトン・電子・フォノンという素励起の超高速ダイナミクスを、量子経路干渉の視点から解き明かし、実験データの解析を行う。

— 研究成果・効果 —



一般研究B(2023年度)

「衝撃荷重下における超高ひずみ速度変形機構の解明」

研究代表者：川合伸明(防衛大学校 応用科学群 応用物理学科)

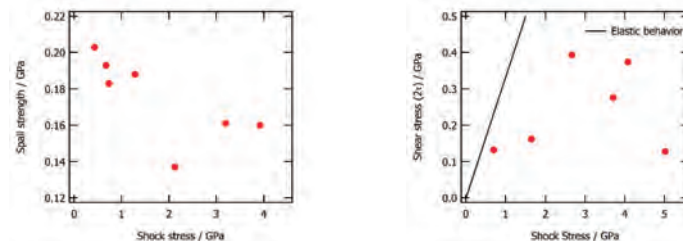
共同研究対応教員：中村一隆

— 研究目的 —

材料の変形・強度特性は、顕著なひずみ速度依存性を示し、ひずみ速度が 10^4 /s以上にも達する衝撃圧縮下においては、静的な荷重条件とは全く異なる機械的特性を示す。本研究課題は、超高ひずみ速度変形下における強度・変形特性の評価を目的としている。本年度においては、高分子材料の衝撃強度特性を評価するため、ポリカーボネートの衝撃荷重下における最大せん断応力およびスポール強度の測定・評価を行った。

— 研究成果・効果 —

- 衝突表面の自由表面速度プロファイル測定により、試験体内部に生じた引張応力に起因するプルバック速度を決定し、スポール強度を導出
- 平面衝撃圧縮により達成される一軸ひずみ圧縮状態を利用し、衝撃波伝播方向とそれに垂直な応力の差から最大せん断応力を導出



ポリカーボネートにおける衝撃応力に対するスポール強度および最大せん断応力

スポール強度測定：2 GPa以上の衝撃応力によりスポール強度が低下することが明らかとなった。

せん断強度測定：3 GPaまでの衝撃応力に対しては、負荷応力の増加に伴い内部に生じるせん断応力も増加していく一方、衝撃応力が3 GPaを超える領域においては、せん断応力は減少に転じることが明らかとなった。

一般研究B(2023年度)

「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」

研究代表者：川口昂彦(静岡大学)

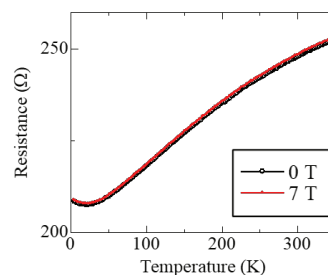
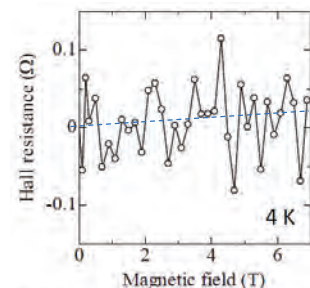
共同研究対応教員：片瀬貴義 准教授

— 研究目的 —

次世代の超高集積磁気デバイスの実現のために、漏れ磁場が小さいにも関わらず大きな異常ホール効果を示す「ワイル反強磁性体」が注目を集めている。我々は、その候補材料である $\text{Mn}_3(\text{Ge,Mn})\text{N}$ に着目した。本研究では、それらの組成について、PLD法を用いてエピタキシャル薄膜を得ること、およびその異常ホール効果を測定することを目的とした。

— 研究成果・効果 —

PLD法を用いて、 $\text{MgO}(001)$ 基板および $\text{MgO}(111)$ 基板上に、 $\text{Mn}_3(\text{Ge,Mn})\text{N}$ 薄膜を作製した。それぞれの基板上で、エピタキシャル成長していることが確認された。微量の酸化物相の混在も見られたが、抵抗測定の結果、数 $\text{m}\Omega\text{cm}$ の抵抗率を示し、低温まで金属的に抵抗が減少するという、バルク試料と近い振る舞いが観測された。一方、ホール効果測定の結果、いずれの薄膜でも異常ホール効果の発現は見られなかった。文献調査の結果、異常ホール効果の発現には十分な格子歪の導入が必要であると考えられる。

Fig. 1: Temperature dependence of resistance of $\text{Mn}_3(\text{Ge,Mn})\text{N}$ thin film grown on $\text{MgO}(001)$.Fig. 2: field dependence of Hall resistance of $\text{Mn}_3(\text{Ge,Mn})\text{N}/\text{MgO}(111)$.

一般研究B(2023年度)

「スズ含有14族混晶薄膜の低温熱電物性に関する研究」

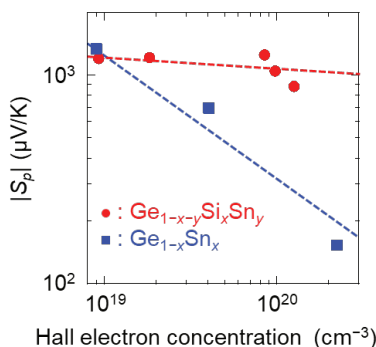
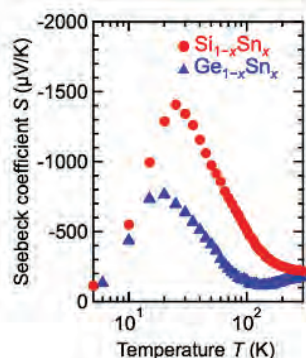
研究代表者：黒澤 昌志(国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学 大学院工学研究科)

共同研究対応教員：片瀬 貴義

— 研究目的 —

これまでの共同利用推進で、従来のモデルでは説明できない巨大なフォノンドラッグ熱電能(格子振動に電子が引きずられて発電する現象)がゲルマニウムスズ($\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$)半導体の“薄膜”で発現すること、そのパワーファクタ(単位長さに温度差1Kを印加した際の発電量)は他を凌駕することを見出した。今回の新規申請では、この特徴を活かした局所排熱デバイスの創製を新たな目標に設定し、「冷却性能の精密制御により様々な温度での局所排熱」を可能とする新しいスズ含有14族混晶薄膜の熱電材料開発に取り組んだ。

— 研究成果・効果 —



様々なスズ含有14族混晶薄膜の低温熱電物性を明らかにした。

- $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$: $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ と比較し、ゼーベック係数のピーク温度が5~10 K高温側にシフトする(左図)。
- $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_y\text{Sn}_x$: 電子濃度が増大してもフォノンドラッグ成分 $|S_p|$ が残存。結果、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ より2倍程度大きなパワーファクタ($2.3 \times 10^3 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$)が得られた(右図)。

受賞2件 [1] 大岩樹, 柴山茂久, 坂下満男, 中塚理, 片瀬貴義, 黒澤昌志: 第7回 応用物理学会フォノンエンジニアリング研究会 優秀ポスター賞 (2023/8/6)
[2] 大岩樹, 柴山茂久, 坂下満男, 中塚理, 片瀬貴義, 黒澤昌志: 第54回(2023年春季) 応用物理学会講演奨励賞 (2023/9/19)

一般研究B(2023年度)

「少数キャリア希土類モノプニクタイトにおける新奇電子相関物性の開拓」

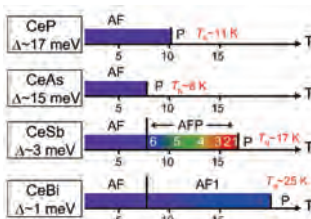
研究代表者：黒田健太(広島大学 先進理工科学研究科 物理学プログラム)

共同研究対応教員：笹川崇男

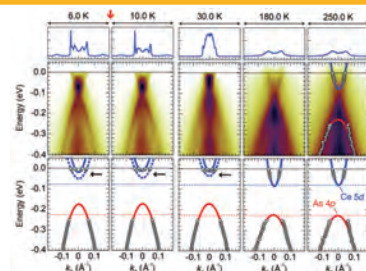
— 研究目的 —

少数キャリア希土類モノプニクタイトにおける局在・遍歴電子の電子相関や多体効果が示す異常物性の機構解明および新奇量子物性の開拓を目的として行う。希土類イオン $4f$ 結晶場の大きさ、キャリア数やフェルミ面の大きさなど物理パラメータと対応づけることで、悪魔の階段へ導く機能物性の解明を目指す。そして、セリウム系で発現していた多体効果のバランスが崩れたときにどのような電気・磁気特性が発現するのか調査する。

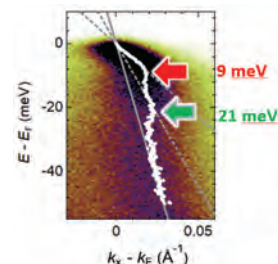
— 研究成果・効果 —



CeAs と CeBi は共に通常の反強磁性転移を示すのに対して、CeSb では複雑な転移現象である「悪魔の階段」を示す。



CeAs の光電子分光測定によって、電子・ホールバンドの温度変化を観測した



CeAs の光電子分光測定によって、電子ボゾン結合によるキंक構造を2つ観測した。

関連論文：

黒田健太, 新井陽介 他: "Devil's staircase transition of the electronic structures in CeSb" Nature Communications 11, 2888 (2021)., "Multipole polaron in the devil's staircase of CeSb" Nature Materials 21, 410 (2022).

一般研究B(2023年度)

「レーザ指向性エネルギー堆積法によるWC-HEA超硬合金の開発」

研究代表者：國峯 崇裕(金沢大学 理工研究域 機械工学系)

共同研究対応教員：安井 伸太郎

— 研究目的 —

レーザ指向性エネルギー堆積法 (Laser Directed Energy Deposition: L-DED)によって、WCとCo金属相からなる、WC-Co超硬合金中のCo金属相をハイエントロピー合金 (High-Entropy Alloy: HEA) に代替したWC-HEA超硬合金を材料開発する。主として金属相を溶融させて作製する従来型のWC-HEA超硬合金の開発に加えて、高出力のレーザ加工で金属相とセラミックス相を同時に溶融させて作製するハイエントロピーカーバイド (High Entropy Carbide: HE Carbide) 型のWC-HEA超硬合金も研究開発の対象とする。

— 研究成果・効果 —

WC-Co超硬合金の機械的性質の向上を目的として、HEAを代替バインダーとして使用した。実験ではCrMnFeCoNi HEA粉末をバインダーとして使用し、L-DEDによってWC-HEA超硬合金を造形した。WC-Co超硬合金粉末も比較のために使用した。造形試料は、主にWC、 M_6C 、 M_2C の3種類の炭化物と2相に分離したW含有量の異なるHEA相で構成されていることが明らかにされた。エネルギー分散型X線分光法 (EDS) 分析により、形成された M_2C 、 M_6C 炭化物とHEA相はW, Cr, Mn, Fe, Co, Ni の元素を含有していることが示された。WC-Co超硬合金粉末を使用した造形試料と比較して、100~250 Wのレーザ出力で加工したWC-HEA超硬合金造形試料では200 HV以上の高い硬度を示した。これらの結果は、レーザ照射後に WC-Co 超硬合金では M_6C が形成されるのに対して、WC-HEA超硬合金では M_2C が形成されることに起因する。300 Wでは、WC-Co超硬合金造形試料においても M_2C が形成されたため、WC-HEA超硬合金造形試料の硬度とほぼ同じ硬度が得られた。

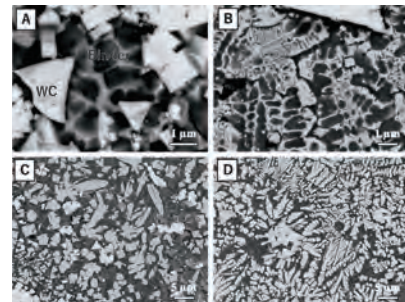


Fig. 1. SEM-BSE images showing microstructures of the L-DEDed WC-Co and WC-HEA cemented carbides. (A) WC and binder phase, (B) M_6C , (C) M_2C in the WC-Co cemented carbide. (D) M_2C in the WC-HEA cemented carbide.

一般研究B(2023年度)

「透明電子伝導性酸化物ガラス材料の開発」

研究代表者：斎藤 全(愛媛大学)

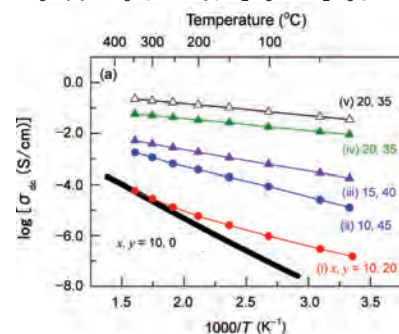
共同研究対応教員：平松秀典

— 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 d^{10} 軌道を有する酸化物により構成されることにある。伝導帯がs-p混成軌道からなる酸化物ガラスとして、 Bi_2O_3 - B_2O_3 ガラスがあり、 Fe_3O_4 とフッ素を添加したガラスに対して、導電率、キャリア密度、移動度、ゼーベック係数に関する電子輸送特性を調べた。

— 研究成果・効果 —

- 導電性酸化物ガラスの創出を目指して、伝導帯下端がs軌道性の Bi_2O_3 を含み、n型ドーピングを目的として、 Fe_3O_4 とフッ素を導入した Fe_3O_4 - BiF_3 - Bi_2O_3 - B_2O_3 ガラスを見出した。
- $10Fe_3O_4$ - $45Bi_2O_3$ - $45B_2O_3$ 半導体ガラスにフッ素を添加した試料は高伝導度を示す。電子伝導メカニズムとして、不純物準位(Fe^{2+} および Fe^{3+})間のホッピング伝導と結論付けている。

 xFe_3O_4 - $yBiF_3$ -(55-x-y) Bi_2O_3 -45 B_2O_3 glass


一般研究B(2023年度)

「スティショバイト型Al, H:SiO₂の超イオンH⁺伝導の解明に向けた単結晶薄膜の作製」

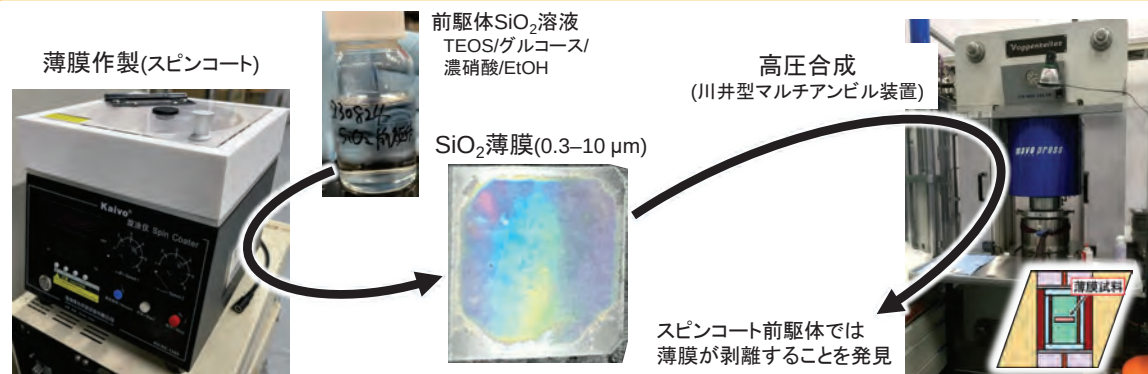
研究代表者：笹原 悠輝(京都大学)

共同研究対応教員：東 正樹 教授

— 研究目的 —

SiO₂はSiの一部がAlに置換されることで水酸化物イオンとして水素を取り込むことができるため、高圧高温環境においても唯一脱水をせずに地球マントルの最深部にまで表層の水を輸送できると考えられている鉱物である。スティショバイト型AlドープSiO₂中のH⁺は超高压超高温条件下で高速で伝導すると理論的に予測されており、地球内部の電気伝導度観測で観察されている高電気伝導度異常領域の原因であると考えられている。観測結果を説明するためにはスティショバイト型AlドープSiO₂の電気伝導度とその結晶方位依存性を調べる必要があるが、物性研究に必要な大型単結晶合成がこれまで困難であったため、これまで実験的な電気伝導度測定が行われた例はない。そこで本研究では、Al₂O₃基板上にSi_{1-x}Al_xO_{2-x/2}(OH)_xの非晶質薄膜を堆積した試料を用意し、その試料を超高压処理することでスティショバイト型Al, H:SiO₂の大型エピタキシャル薄膜の合成を行うことを目的とする。

— 研究成果・効果 —



一般研究B(2023年度)

「溝形鋼ブレース接合部における高力ボルトの配置方法が最大耐力に与える影響」

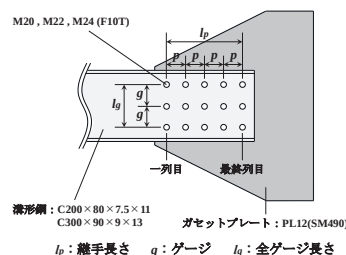
研究代表者：薩川恵一(愛知工業大学)

共同研究対応教員：吉敷祥一

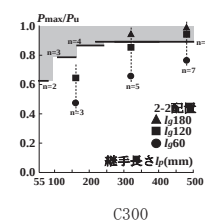
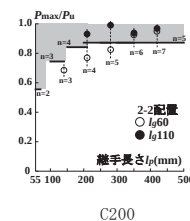
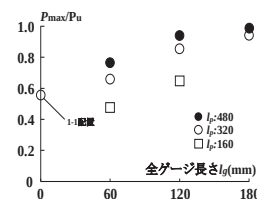
— 研究目的 —

本研究では、溝形鋼のブレース接合部におけるボルトの配置方法に着目し、その中で継手長さやゲージが最大耐力に与える影響を確認する。

— 研究成果・効果 —



溝形鋼ボルト配置



ボルトの配置方法が最大耐力に与える影響について確認した。継手長さや全ゲージ長さが最大耐力に影響があることが確認できた。

一般研究B(2023年度)

「解析データならびに実測データを用いた 建物の減衰モデルの同定に関する研究」

研究代表者：白山 敦子(徳島大学大学院 社会産業理工学研究部)

共同研究対応教員：佐藤 大樹

一 研究目的

建物の内部粘性減衰については、多くの観測記録の検討などによって、大まかな傾向などは示されつつあるが、その原因や大きさ、特性などは今も明らかになっていない。本研究では、東京工業大学すずかけ台キャンパスの建物(J1棟とS2棟)を対象として、東北地方太平洋沖地震において得られた加速度データを用いてシステム同定を行い、建物の固有周期ならびに減衰定数について検討する。

一 研究成果・効果

J1棟においては、地下1階のデータを入力、9階のデータを出力とし、S2棟は、X、Y方向のそれぞれについて、1階を入力、4階と7階を出力としたケースと1階を入力、7階を出力としたケースの2つの解析を行う。なお、解析時間は、全時間(900秒)とし、システム次数は最適なものを採用した。

これらの結果より、J1棟の固有周期は約0.66秒となった。また、S2棟のX方向は約0.38秒、Y方向は約0.78秒となり、Y方向のほうが固有周期は長い結果となった。

建物概要と観測システムならびに解析方法について説明するとともに、全時間を対象とした部分空間法による同定を行い、各建物の固有周期ならびに減衰定数を算定した。



一般研究B(2023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

一 研究目的

単分子電子デバイスは、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安定に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。

一 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 $\text{Si}2\text{x}2$ 構造をもつケイ素架橋 π 共役化合物を中心に検討し、その両端に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。昨年度の知見に基づき、リンカーとしては左右非対称のものを用いることとし、その剛直性/柔軟性についての検討とともに、デバイス作製時に光電場を照射する新たな手法の開発について取り組んだ。その結果、メチレンまたはエチレン鎖をもつ分子に対し、光電場を電極間と平行に照射することにより、分子が電極に化学吸着する効率が向上し、以前の分子および手法を用いた場合よりも高い確率で電極間を架橋したデバイスが作製できることがわかり、共鳴トンネル現象を示すデバイスの作製にも成功した。今後は π 共役骨格およびリンカー構造をさらに改良し、それを用いたデバイス作製と機能評価を行う予定である。



一般研究B(2023年度)

「既存建物の耐震診断基準の建物形状による性能低減係数と測定値による建物の振動特性との関連性に関する研究」

研究代表者：鈴木有美(大阪大学大学院工学研究科)

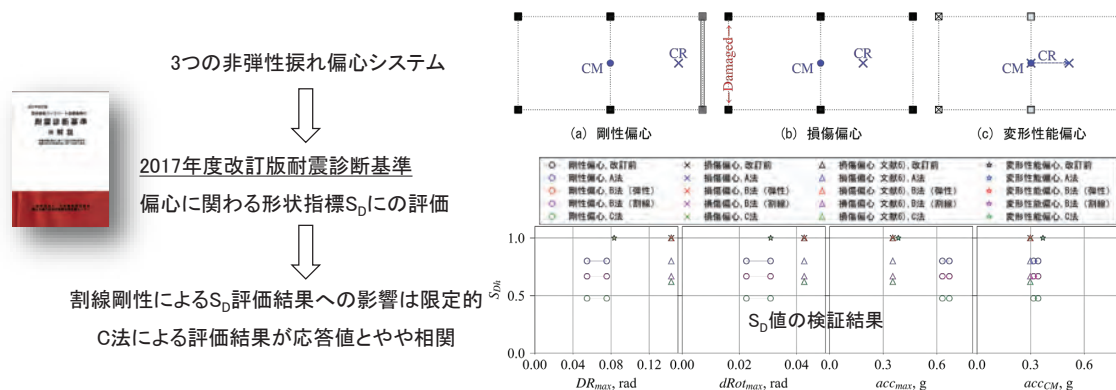
共同研究対応教員：佐藤大樹

研究目的

既存RC造建物の耐震診断基準では、建物の不整形性の影響を簡略化された形状係数 S_D により耐震性能を低減することで評価しているが、不整形な建物の応答(例えば、ねじれによる変位の増幅等)との整合性については検証が不十分である。

本研究では、2017年改訂版の耐震診断基準に示されている S_D 値のうち、水平剛性偏心に関わる項目について実地震応答の対応性を解明することを目指し、本研究ではその初期段階として、過去に実施された非弾性ねじれ応答に関する振動台実験の公開済みのデータを用い、 S_D 値の評価と応答値と比較検証することを目的とした。

研究成果・効果



一般研究B(2023年度)

「局所C-Vマッピング法と圧電応答顕微鏡の統合計測による強誘電体薄膜のナノスケールドメインダイナミクス解析」

研究代表者：平永良臣(東北大学)

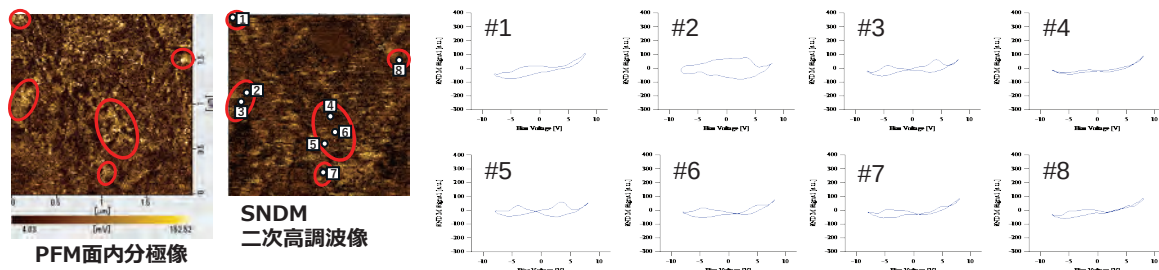
共同研究対応教員：重松圭

研究目的

強誘電体材料・デバイスの開発において、ナノスケールでのドメインダイナミクスの理解は極めて重要である。本研究では、局所C-Vマッピング法および圧電応答顕微鏡を併用した計測を通じて、強誘電体薄膜材料について、これまでの単一の手法によるアプローチでは得られなかったような新たな知見を得て、当該分野の発展に資することを目的とする。

研究成果・効果

局所C-Vマッピング法／圧電応答顕微鏡統合計測システムによるドメインダイナミクス解析の例

測定サンプル：HfO₂基多結晶強誘電体薄膜

発表論文・関連論文：

平永良臣，長 康雄：局所C-Vマッピング法を用いた強誘電体メモリ材料のナノスケールドメイン挙動分析，映像情報メディア学会技術報告，pp.9-15 (2023年6月)

一般研究B(2023年度)

「 $\text{PbWO}_4 - \text{LaNbO}_4$ 系固溶体の相転移現象」

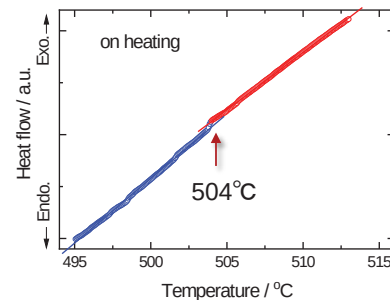
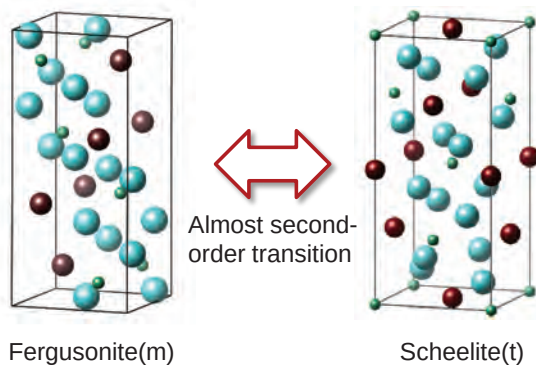
研究代表者：高井 茂臣(京大院エネ科)

共同研究対応教員：川路 均

— 研究目的 —

我々はこれまで $\text{PbWO}_4 - \text{LaNbO}_4$ 系固溶体の灰重石型構造を示す高温領域について、格子間酸化物イオンを導入し酸化物イオン伝導性の発現を見出してきた。本研究では、この系においてFergusonite型構造の低温相になる2次に近い1次相転移をDSCで検出することを目的とした。

— 研究成果・効果 —



DSCによって相転移を検出できた。
今後は表題の系の相図を完成させる。

一般研究B(2023年度)

「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」

研究代表者：高瀬 裕也(室蘭工業大学)

共同研究対応教員：西村 康志郎

— 研究目的 —

劣化した鉄筋コンクリート建物を長寿命化させるには、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および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を確立する必要がある。そこで、本研究では、鉄筋コンクリート(RC)梁を製作し、主筋の引き抜き実験(付着実験)および3点曲げ加力実験を実施し、表層コンクリートの劣化が付着強度と曲げ強度に及ぼす影響を検証する。

— 研究成果・効果 —

付着実験のパラメータ

1) 相対動弾性係数DM
100%, 80%, 60%

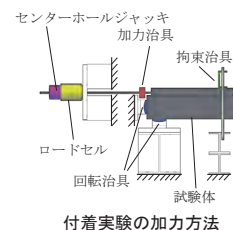
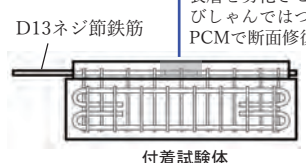
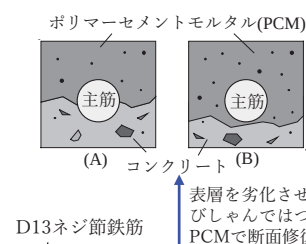
2) 未補修/補修

3) 付着長さ: 10d/7d

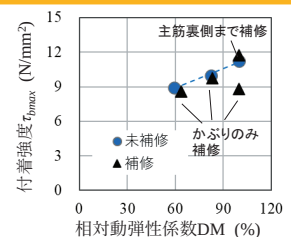
補修試験体

(A) かぶりコンクリートのみ補修

(B) 主筋の下部まで補修



3点曲げ加力実験: DM=100%と60%の2体で検証した。



付着実験の結果: 劣化により付着強度も低下した。また、(A)の補修では、完全に強度回復しなかった。

DMが60%になると、終局曲げモーメントが6%低下した。

一般研究B(2023年度)

「リチウムイオン二次電池用 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正極材料における粒子径効果の解明」

研究代表者：高橋 勝國(岡山大学 環境生命自然科学研究科)

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 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ は、従来材料の $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ と異なり粒子径によって電池性能が大幅に変化する。本研究では粒子径を制御した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を合成し、粒子径と電池性能の相関性を明らかにすることで、粒子径が電池性能に寄与するメカニズムを解明する。

— 研究成果・効果 —

NFMのサイクル特性評価結果から、(a) NFM811の粒子径が増加するに伴って、容量維持率が減少することが明らかになり、従来のNCM811とは逆の傾向を示した。この理由として、Feの相分離があると考えられる。FeはNi、Co、Mnとは異なり八面体サイトへの選択制が無く、容易に四面体配位と八面体配位の両方を有するスピネル構造へと不可逆的な相転移を起こす。この不可逆的な相転移は、鉄系正極材料ではナノ粒子化によって抑制されることが報告されている。本研究でも同様に粒子径の減少によって不可逆的な相転移反応が抑制されたため、容量保持率が増加したと考えられる

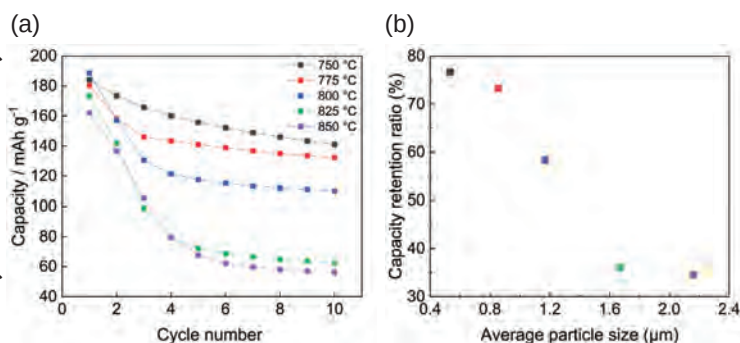


Fig. 2(a) Cycle performances from 2.5 to 4.5 V at 0.1 C for 10 cycles of NFM811s with different annealing temperature. (b) The correlation between the average particle size and capacity retention ratio of NFM811s.

一般研究B(2023年度)

「負熱膨張材料の熱膨張抑制能力評価法の構築」

研究代表者：竹中康司(名古屋大学)

共同研究対応教員：東正樹

— 研究目的 —

産業技術の高度化にともない、熱膨張制御の要求が高まっている。これに応えるものとして、「温めると縮む」負熱膨張材料が大きな関心を集めており、様々な新規材料が提案されてきた。これらの負熱膨張材料に対し、材料間の比較や、材料設計を容易にするため、熱膨張抑制能力評価手法を確立することを目的とした。本年は、異なる製造バッチのピロバナジン酸リン酸塩 $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{VPO}_7$ 微粒子についてなされた結果を検討した。

— 研究成果・効果 —

①30vol%- $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{VPO}_7$ /エポキシ樹脂複合体の合成

マトリックス：(株)ADEKA製(基剤EP-4100Eと硬化剤EH-105L)
フィラー：異なる6バッチの $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{VPO}_7$ 微粒子
体積比：負熱膨張フィラー30vol%に対しマトリックス樹脂70vol%
回転モールド法により固化[1]

②(株)共和電業製歪ゲージ(KFL)で線熱膨張評価(100-400 K)

③複合則を用いてフィラーの線膨張係数 α_f を推定[2]

α : 線膨張係数, v : 分率 c : 複合材料, f : フィラー, m : マトリックス

$$\alpha_c = v_f \alpha_f + v_m \alpha_m, \text{ただし } v_f + v_m = 1$$

ここで $\alpha_m = 63 \text{ ppm/K}$

6サンプルの α_c (実測値)と α_f (見積値)

α_c : 37.8 39.6 38.9 39.9 37.6 38.2 [ppm/K]

α_f : -20.7 -14.7 -17.0 -13.8 -21.2 -19.2 [ppm/K]

実測のばらつき(5%程度)に対して α_f の見積のばらつきは40%と大きい → 定量性に課題

※フィラーの体積比が30vol%と小さいことによる

今後の課題

同じバッチ(全く同一)のフィラーを用いた精密な評価
フィラー比率を増大(均一分散が難しくなる恐れ)
より熱膨張の小さなフィラーの活用

関連論文 [1] K. Nabetani et al., Appl. Phys. Lett. 106 (2015) 061912.

[2] V. Warne-Lang et al., Ceram. Int. 46 (2020) 27655–27659.

一般研究B(2023年度)

「チタン石型化合物における新規機能性誘電体材料の開発」

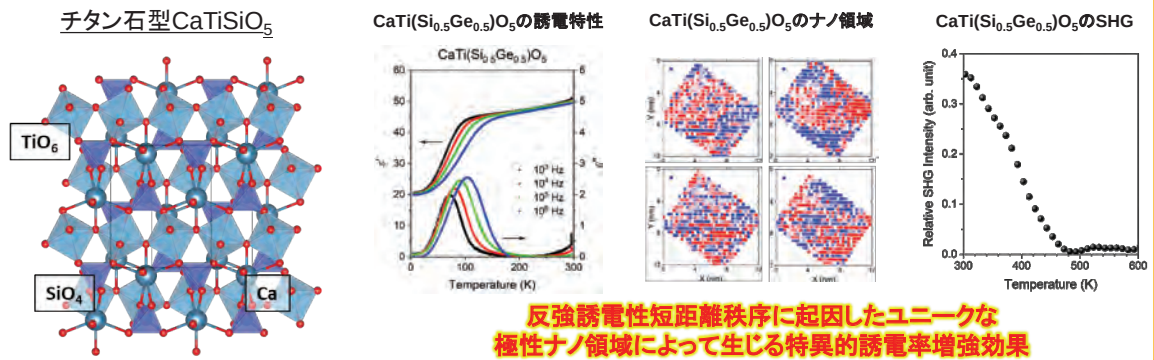
研究代表者：谷口博基(名古屋大学大学院理学研究科)

共同研究対応教員：安井伸太郎

研究目的

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。

研究成果・効果



一般研究B(2023年度)

「風荷重を受ける非線形性アクティブ免震の設計方法の開発」

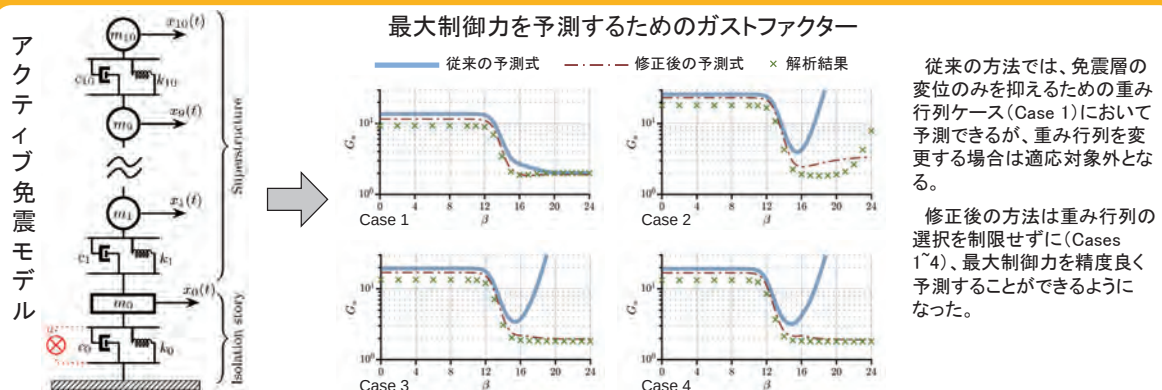
研究代表者：陳引力(東京理科大学)

共同研究対応教員：佐藤大樹

研究目的

試行錯誤的な設計に起因するアクティブ免震の応用のボトルネックを取り除き、数値シミュレーションと試行錯誤を必要としない制御系の設計パラメータを決定するための簡易的な設計方法を提案する。今までは、免震層の変位のみを抑えるための重み行列を対象にして、風方向においての簡易設計方法を提案した。今年度は重み行列を制限しない場合の設計方法を提案する。

研究成果・効果



関連論文：Yinli Chen, Daiki Sato, Kou Miyamoto, Jinhua She, Osamu Takahashi: Gust Factor Approach for Estimating Maximum Response and Control Force in High-Rise Base-Isolated Buildings with Active Structural Control, *Structural Control and Health Monitoring*, Vol. 2024, 9995641, 2024.3, doi: 10.1155/2024/9995641

一般研究B(2023年度)

「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」

研究代表者：塚越雅幸(福岡大学)

共同研究対応教員：吉数祥一

— 研究目的 —

コンクリート表層の空隙構造は、調合や施工、養生条件などの影響を受けて大きく異なることが報告されている。そこで本研究では、コンクリート表層の空隙構造をW/Cと材齢の違いで調整した供試体を用い、表面含浸材の浸透性に与える影響を検討することを目的とする。

— 研究成果・効果 —

試験期間中での供試体への含浸材の浸透や水分の吸水および乾燥による質量変化を、水分移動シミュレーション予測結果と併せて図1にまとめて示す。全体的に高W/Cの方が乾燥と吸水による質量の変化量は大きく、また材齢の進行により変化量は小さくなる傾向にあった。また、含浸材なし供試体に比べて含浸材浸漬供試体のほうが、よりマイナス側の値を推移している。これは、含浸材による水分浸透抑制効果により、吸水量が抑制され乾燥量が卓越したためであると考えられる。

水分移動シミュレーションにより含浸材浸漬後のモルタルの水分の拡散係数を推定した。高W/Cのほうに細孔構造が疎であるため含浸材の浸透量が大きくなり、見掛けの拡散係数の低減率は小さくなった。また、モルタルの材齢が進行すると細孔構造が緻密になり含浸材の浸透量が小さくなり、拡散係数の低減率は小さくなった。

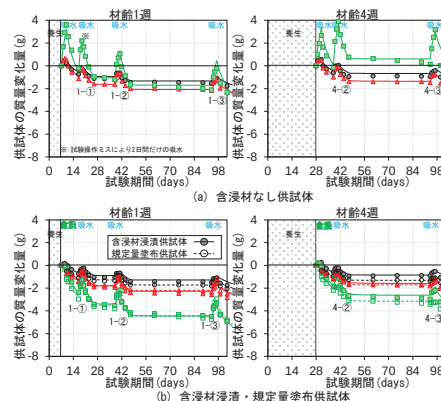


図1 曝露試験中の吸水・乾燥による試験体重量変化

関連論文：1) 浦川 奈実, 塚越 雅幸, 中山 一秀, 樋原 弘貴：ケイ酸塩系含浸材の浸透および吸水防止効果に及ぼす素地モルタルの性質の影響, 2023 年度 (第63回) 九州支部研究報告, pp. 129-132, 2024. 3

一般研究B(2023年度)

「界面制御による高性能酸化物系全固体電池の開発」

研究代表者：寺西貴志(岡山大学)

共同研究対応教員：安井伸太郎

— 研究目的 —

R4まで：主として液系リチウムイオン電池(LIB)において、誘電体界面の出力改善効果を実証した。

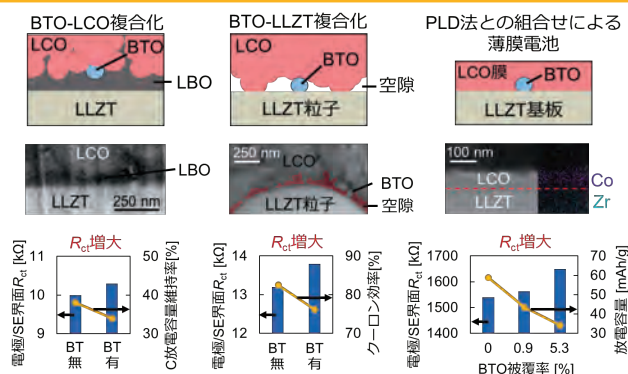


誘電体界面技術を酸化物全固体電池に適用する。酸化物全固体電池における誘電体界面の効果確定と、誘電体を介した電荷移動メカニズムについて調査することを目的とした。

— 研究成果・効果 —

今回検討した系では液系LIBのような誘電体界面による電荷移動の顕著な促進効果は確認されなかった。今後更なる条件検討が必要。

⇒全固体LIBのSE(固体電解質)内では、 Li^+ は正電荷を帯びたシングルイオンとして存在する。よって、正電荷である Li^+ は絶縁性のBTO表面よりも負電荷を帯びたLCO表面に強く引き付けられる。すなわち、LCO表面で優先的に吸着が起るため、LCO/LLZT界面の直接的なイオン拡散が支配的になると推察した。



発表論文・関連論文：* Y. Toyota, T. Teranishi et al., ACS Appl. Energy Mater. 7, [4], 1440-1447 (2024), T. Teranishi et al., J. Power Sources, 494, 229710 (2021), T. Teranishi et al., J. Appl. Phys. 131, 124105-1-10 (2022).

一般研究B(2023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」

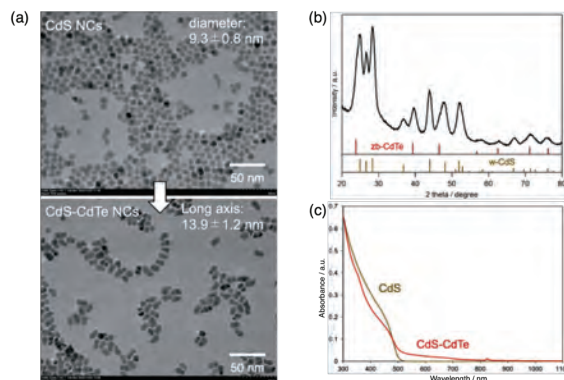
研究代表者：寺西利治(京都大学)

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 —



9.3±0.8 nm六方晶CdSナノ粒子の部分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。CdS/CdTe二量体ナノ粒子をナノギャップ電極への選択集積し、電流-電圧特性を評価したところ、9 Kにおいて単電子トランジスタとして動作することが分かった。さらに、±1.5 V程度で非対称なさらなる電流の立ち上がりが観察され、この整流性は、室温においても若干観察された。

一般研究B(2023年度)

「擬立方晶構造を用いた高効率熱電変換材料の開発とスマートビルディングへの応用」

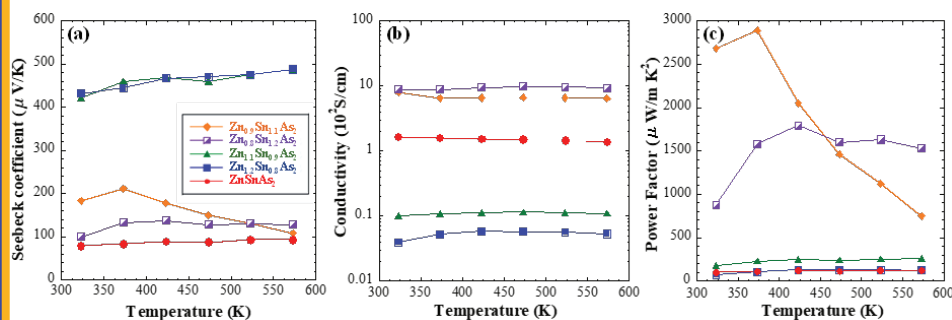
研究代表者：永岡章(宮崎大学 工学部 環境・エネルギー工学研究センター)

共同研究対応教員：安井伸太郎

— 研究目的 —

Zero Energy Building (ZEB)を代表とするスマートビルディングにおける熱利用を目標として、100 °C以下で高効率を示す熱電材料開発を開発する。本研究では、擬立方晶構造の対称性から価電子帯に縮退が生じ、高いゼーベック係数(=高いパワーファクター)が期待出来るカルコパイライト化合物ZnSnAs₂(ZTA)に注目し、Zn/Sn比が異なるサンプルの熱電特性の評価を行った。

— 研究成果・効果 —



Zn/Sn比の異なるZTAの(a) ゼーベック係数、(b) 電気伝導率、(c) パワーファクターの温度変化

・全てのZTAサンプルで、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。
・Zn/Sn比が0.81において、パワーファクターが375 KでBi₂Te₃と同等の最大2890 μW/mK²を示した。

100 °C以下の熱利用において高いポテンシャルを示す。

発表論文・関連論文：A. Nagaoka et al. Mater. Trans., 64 2535 (2023)

一般研究B(2023年度)

「コーン状破壊により損傷した露出柱脚の被災後補修」

研究代表者：仲田章太郎(豊橋技術科学大学)

共同研究対応教員：吉敷祥一

— 研究目的 —

本研究課題は、近年の地震被害において被害が散見されている露出柱脚の被災後補修法を構築することが目的である。2023年度は、増打ちコンクリート部(以下、補修部)を対象とした要素実験を行い、補修部のあと施工アンカーおよび柱主筋が被災後補修の力学性能に与える影響について検討した。

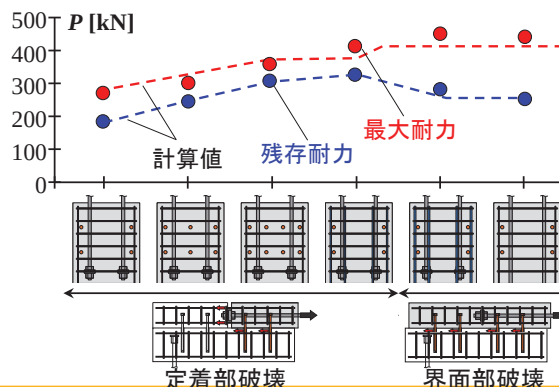
— 研究成果・効果 —

試験体ごとに露出柱脚の耐力を左図に示す。図中、●印は最大耐力、●印は残存耐力の実験値であり、破線は本研究が提案した両者の計算値である。

定着部破壊の最大耐力は指針式とダボ効果の和、界面部破壊の最大耐力は既往研究の界面のせん断応力度と界面部の総面積の積として評価する。

一方、残存耐力は、破壊後に作用するあと施工アンカーと柱主筋が全て降伏すると仮定して、それらの和として評価する。

最大耐力と残存耐力の計算値は、両者の実験値と概ね対応している。したがって、本研究課題が提案した評価式を用いて、最大耐力と残存耐力を評価できる。



- 1) 仲田章太郎, 齊藤大樹: 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, 日本建築学会大会大会学術講演, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 日本建築学会, 構造Ⅲ, pp. 869-870, 2023.9
- 2) S. Nakada, W. Ramos, T. Saito: NUMERICAL STUDY ON SEISMIC REPAIR BY RETIGHTENING ANCHOR BOLTS FOCUSING ON SAFETY VERIFICATION AGAINST AFTERSHOCKS, 18th World Conference on Earthquake Engineering, Proceedings of 18th World Conference on Earthquake Engineering,

一般研究B(2023年度)

「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」

研究代表者：中村 貴宏(株式会社illumius)

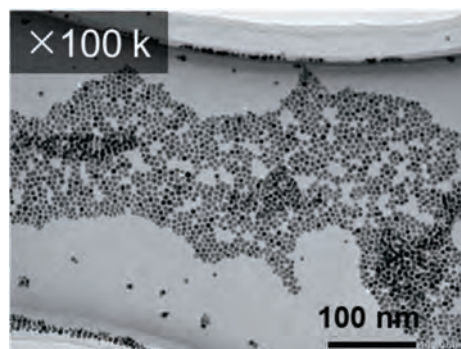
共同研究対応教員：真島 豊

— 研究目的 —

本共同研究では、単電子トランジスタの室温領域における構造安定化を目的として研究を行った。レーザー還元法により構造安定化が確認されている金-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、ナノ粒子の構造と熱安定性を評価した。

— 研究成果・効果 —

レーザー誘起還元法により作製した熱安定に優れる金-白金合金ナノ粒子に対して、ドデカンチオール修飾後に二価のチオールを持つトルエン-3, 4-ジチオールを用いた分子置換により修飾した場合、ならびに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)メチルシランの添加により修飾した場合において、従来のドデカンチオール修飾した金-白金合金ナノ粒子に比べて、熱安定性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、熱安定に効果が見られた表面修飾剤により安定化したナノギャップ電極より構成される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。



TEM image of surface modified Au-Pt nanoparticles with dodecanthiol (C12S) → toluene-3,4-dithiol.

一般研究B(2023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。崩壊変形(軸力保持能力喪失時水平変形)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する。

— 研究成果・効果 —

崩壊変形とせん断補強指標²⁾の関係を図1に示す。崩壊変形は1.28%~20.6%であった(検証に用いた試験体は44体)。相関係数は0.18であり、あまり相関は見られない。

崩壊変形においては主筋比の影響が大きい可能性が考えられるため、崩壊変形とせん断補強指標の分母を主筋軸力比 η_s に変更したものの(主筋軸力比指標)の関係を図2に示す。横軸をせん断補強指標から主筋軸力比指標に変更した図3では、相関係数が0.34と対応が良くなった。図2より主筋軸力比指標が小さいと崩壊変形は小さいものが多いことがわかる。

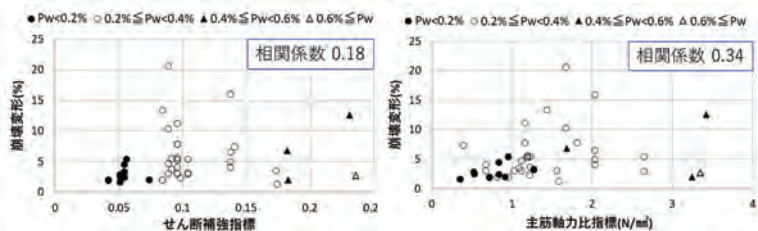


図1 崩壊変形とせん断補強指標の関係

図2 崩壊変形と主筋軸力比指標の関係

$$\eta_s = N / (A_g \cdot \sigma_y) \quad \text{ここで、} N: \text{軸力、} A_g: \text{主筋総断面積、} \sigma_y: \text{主筋降伏強度}$$

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 2) 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

一般研究B(2023年度)

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

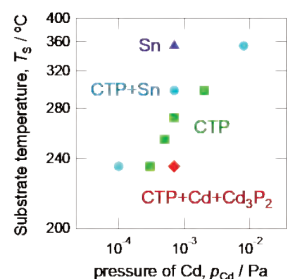
研究代表者：野瀬嘉太郎(京都大学大学院工学研究科)

共同研究対応教員：大場史康

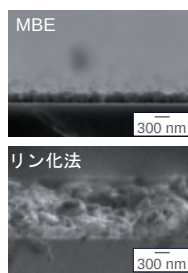
— 研究目的 —

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

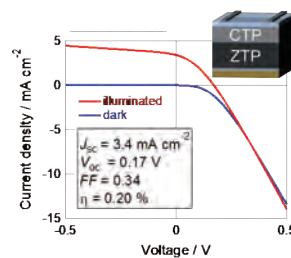
— 研究成果・効果 —



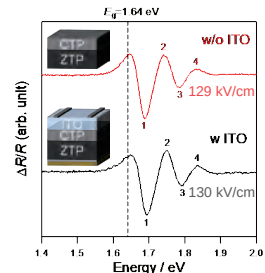
MBEによるCdSnP₂ (CTP) 製膜におけるプロセス相図(基板温度とCd分圧)



従来のリン化法よりも表面形態、電気的特性ともに良好



n-CTP/p-ZTP 接合を用いた太陽電池特性。変換効率は低いものの、光起電力を確認。



フォトフレクタンズによる界面電場評価。CTP/ZTP界面は透明導電膜がなくても十分に大きな電場を有している

発表論文・関連論文：1) I. Sumiyoshi et al., J. Appl. Phys., 133 (2023), 235702. 2) S. Nakatsuka et al., ACS Appl. Energy Mater., 1 (2018), 1635. 3) Y. Hinuma et al., J. Appl. Phys., 114 (2013), 043718. 4) S. Nakatsuka et al., Jpn. J. Appl. Phys., 58 (2019), 075508. 5) D. E. Aspnes et al., Phys. Rev. B, 7 (1973), 4605.

一般研究B(2023年度)

「反応焼結法により作製した誘電体セラミックスに関する研究」

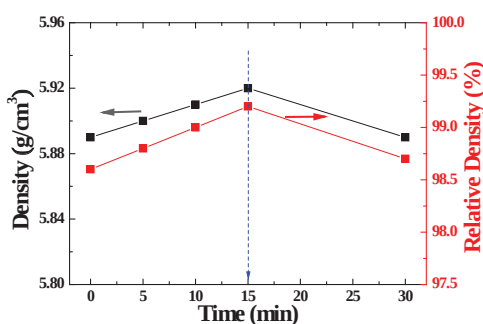
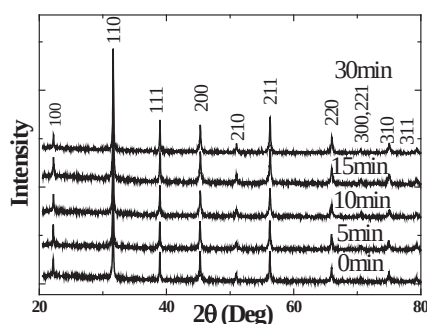
研究代表者：符徳勝（静岡大学）

共同研究対応教員：安井伸太郎

— 研究目的 —

セラミックスの緻密化や物性は作製プロセスに大きく影響を受ける。本研究では、 BaTiO_3 - SrTiO_3 固溶体を対象とし、新しい焼結手法であるSPSを用いた反応焼結法によってセラミックスを作製し、結晶相の形成や緻密化の可能性を明らかにした。

— 研究成果・効果 —



SPSを用いた反応焼結法による $(\text{Ba,Sr})\text{TiO}_3$ セラミックスの作製では、 N_2 雰囲気、印加圧力50 MPa、温速度 $100^\circ\text{C}/\text{分}$ 、焼結温度 1200°C の条件下で焼結温度に達する段階で BaTiO_3 と SrTiO_3 間の固相反応は完了し、単相のBSTOセラミックスが形成された。得られたセラミックスの相対密度が99をも超えた。

一般研究B(2023年度)

「希土類酸水素化物の半導体物性に対するヒドリドイオン伝導性の影響」

研究代表者：福井 慧賀（山梨大学 大学院総合研究部）

共同研究対応教員：半沢 幸太

— 研究目的 —

水素の陰イオンであるヒドリドイオン (H^-) を含む希土類酸水素化物は、水素欠陥の生成に由来する抵抗変化やフォトクロミズムなど半導体的な性質を有するだけでなく、 H^- についてイオン伝導性を示すことが明らかとなっている。本研究は希土類酸水素化物の H^- 伝導性が半導体物性に与える影響を調査することで、イオン伝導性を有する半導体材料についての知見を深めるとともに、新たな活用法を検討することを目的とする。

— 研究成果・効果 —

- ✓ 雰囲気制御可能なゼーベック測定装置を構築
- ✓ 酸水素化ランタン ($\text{LaH}_{2.6}\text{O}_{0.2}$) に対するアルゴン／水素雰囲気下での熱起電力測定
 - ✓ 加熱方向・電圧の極性→いずれの雰囲気でもキャリアタイプはn型
 - ✓ 水素中で傾き増加：水素欠陥減少に伴うキャリア密度の減少を示唆
- ✓ 測定方法の都合で正確な温度測定が困難→装置を改良予定

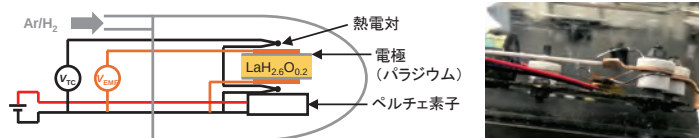


図1 雰囲気制御ゼーベック測定装置の構成。

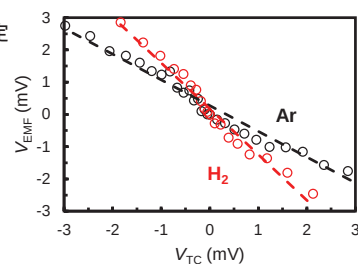


図2 熱起電力測定結果。

一般研究B(2023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

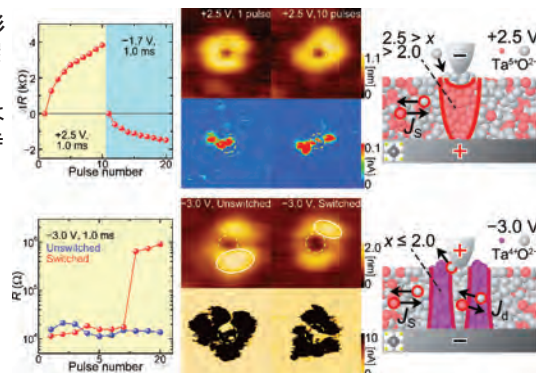
— 研究目的 —

アモルファス酸化物半導体においては近年、材料に対し外部電場を印加することでメモリスタ型動作などの様々な非線形伝導現象が発現し得る事が報告されており、その非線形を活かした新たなデバイス応用が現在開拓されつつある。本研究ではこれらの非線形伝導現象の起源となる材料内のイオン移動の詳細な機構解明を目指して、アモルファス酸化物による超平坦薄膜の作製と、プローブ顕微鏡法によるイオン移動の直接観察を実施する。

— 研究成果・効果 —

アモルファス状態でありながらその表面に原子平坦面を形成した超平坦 α -TaO_x薄膜と α -NbO_x薄膜を新たに作製し、探針/試料界面に理想的に均一な電氣的・構造的接触を形成した条件下において導電性原子間力顕微鏡(C-AFM)法による電気計測を行ったことで、応用デバイスと同様の特性を持つメモリスタ型の抵抗変化現象をプローブ顕微鏡を用いて直接的に電気計測することが可能となった(右図)。

C-AFMによる構造・伝導度分布の観察結果からは、 α -TaO_xが示す抵抗変化現象の連続性には、準安定 α -TaO₂相との間でのアモルファス相転移が重要な役割を果たす事が示唆されており、アモルファス酸化物の非線形伝導現象のデバイス応用に向けた重要な知見を得ることができた。



一般研究B(2023年度)

「合金触媒の活性—電子状態相関に関する研究：PdAu合金による酢酸ビニルモノマー合成の例」

研究代表者：古川 森也(大阪大学 大学院工学研究科)

共同研究対応教員：鎌田 慶吾

— 研究目的 —

酢酸ビニルモノマー(VAM)は石油化学工業における重要な化学中間体であり、KOAc/Pd-Au/SiO₂(Pd/Au = 4)を用いたエチレンのアセトキシル化($\text{HOAc} + \text{C}_2\text{H}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{VAM} + \text{H}_2\text{O}$)により主に製造されている。PdにAuおよびKOAcを添加することで活性・選択性が飛躍的に向上することが知られており、AuおよびKOAcの機能についてこれまで様々な議論がなされてきたが、これらを詳細に解明した報告は未だない。本研究では、様々な組成のPd-Au/SiO₂を精密に合成し、反応前後における構造解析、速度論的検討、DFT計算を詳細に行うことでAuとKOAcの役割を解明することに成功した。

— 研究成果・効果 —

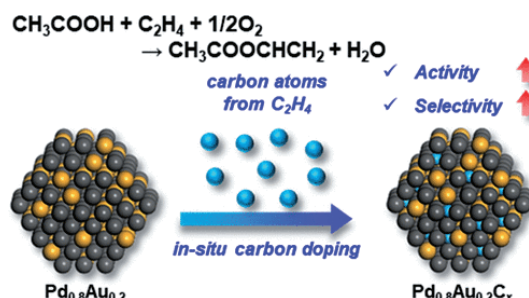
本研究では、精密に合成したPd-Au合金を活用することでエチレンのアセトキシル化に有効なKOAc/Pd-Au/SiO₂触媒が持つAuとKOAcの役割を解明することに成功した。

(1) エチレンのアセトキシル化の反応中においてPd-Au合金の粒子径や組成は変化せず、一方でC₂H₄由来の炭素原子が合金の格子間隙に取り込まれカーバイドが形成される。

(2) KOAcはPd-Au合金への炭素ドーピングを促進するとともに、ドーピングされた格子間炭素を保持する役割も果たす。

(3) Auの効果(電子的効果+幾何学効果)と格子間炭素の効果(電子的効果)の相乗により律速段階であるOAcとC₂H₄のカップリングの障壁が低下し活性が向上する。

(4) Auと格子間炭素の効果によりC₂H₄の分解が抑制され、選択性も向上する。



論文：Y. Nakaya, E. Hayashida, R. Shi, K. Shimizu, S. Furukawa*, J. Am. Chem. Soc., 2023, 145, 2985-2998.

"Interstitial Carbon Dopant in Palladium-Gold Alloy Boosting the Catalytic Performance in Vinyl Acetate Monomer Synthesis"

一般研究B(2023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)

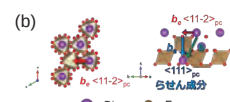
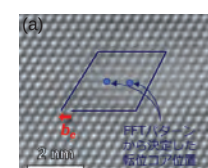
共同研究対応教員：東 正樹

— 研究目的 —

室温で強誘電性と反強磁性が共存した BiFeO_3 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。 $\text{SrTiO}_3(111)$ 基板上の BiFeO_3 薄膜は、バルクと同じ菱面体晶構造を持つにも関わらず、室温で $0.01 \mu_B/\text{Fe}$ 程度の飽和磁化をもった超常磁性的な挙動を示す。本研究では BiFeO_3 薄膜中の転位構造解析と転位周りの歪み場の解析を行い、超常磁性状態が安定化される機構を解明することを目的とした。

— 研究成果・効果 —

本研究では $\text{SrTiO}_3(111)$ 基板上の BiFeO_3 薄膜中の貫通転位の構造と転位周りの歪み場を調べ、同薄膜における超常磁性的な磁気特性の起源について検討した。直交する面内2方向からのコントラスト実験により、薄膜内の貫通転位は刃状成分 $\langle 11-2 \rangle_{\text{pc}}$ とらせん成分 $\langle 111 \rangle_{\text{pc}}$ をもった混合転位であることがわかった。ピーク対解析法を用いて転位周りの歪み場の解析を行った。その結果、磁気構造が変化するために必要な $\pm 2\%$ 程度の格子歪みが転位周り 10 nm^2 程度に存在することが確認できた。転位コアとその周辺領域が磁化に寄与すると仮定すると、それらの領域に通常の傾角コリニア構造では説明できない大きな磁化が発現している可能性が示唆された。



<111>方向からの(a)ADF像と(b)パーガーズベクトルを表す模式図

一般研究B(2023年度)

「熱放出型ドラッグデリバリーシステム用フェライト粒子の合成と評価」

研究代表者：牧之瀬 佑旗(島根大学 学術研究院 環境システム科学系 物質化学コース)

共同研究対応教員：松下 伸広

協力者：佐野 藍子, 久保田 雄太, 中川 泰宏, 生駒 俊之

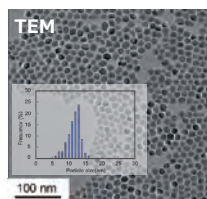
— 研究目的 —

がん治療の分野で研究されているドラッグデリバリーシステム(DDS)は、通常の服薬に比べて少量で作用し、副作用を抑えることが可能となる重要な治療法である。誘導の一つに磁力による方法が研究されており、磁性ナノ粒子が用いられる。この粒子には、薬剤を誘導するだけでなく、交流磁場において発熱するという特性がある。これを利用して粒子を発熱させ薬剤を放出させること(熱放出)が可能ならば、より効果的に薬剤を運ぶことができる。しかしながら、DDS応用の磁性粒子の発熱特性については未知の部分が多い。そこで本研究では、水熱合成したフェライトナノ粒子をシリカでコートした複合体を作製し、その発熱特性や水分散媒中での分散の様子、磁気特性を評価した。

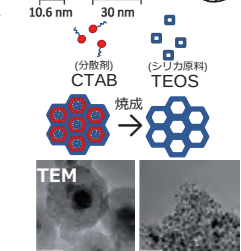
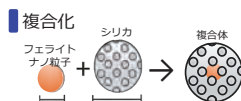
— 研究成果・効果 —

フェライト(Fe_3O_4)ナノ粒子
* オレイン酸修飾水熱合成
oleic acid

量論比の FeCl_2 , FeCl_3 ,
オレイン酸塩, アンモニア
水を原料として水熱合成

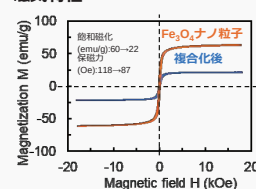


13nm程度のナノ粒子が得られた



ナノ粒子を中心に均一に被覆層を形成

磁気特性



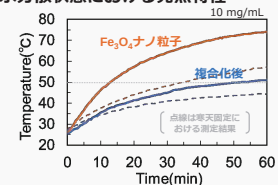
✓ 飽和磁化及び保磁力の低下
→ 軟磁性体

水分散状態の写真



✓ 水に分散性あり ✓ 磁石に追従

水分散状態における発熱特性



✓ 発熱温度が低下
✓ 複合化後も水分散で 50°C 達成
→ 中心部では 50°C より高温の可能性

✓ 複合化後も軟磁性体
✓ 磁石での輸送可能
✓ 水分散では目標温度 50°C を達成
→ 薬物送達・放出の可能性

一般研究B(2023年度)

「RC造袖壁付き柱の降伏時変形に影響を及ぼす構造因子に関する研究」

研究代表者：松井 智哉(豊橋技術科学大学)

共同研究対応教員：西村 康志郎

— 研究目的 —

建物に対して弾塑性フレーム解析によって耐震性能の評価をする際には、2次壁付き部材の断面形状が多様であることから、モデル化において多くの工学的な判断が必要となる。本研究では、壁筋比が異なる袖壁付き柱を対象に静的加力実験を実施し、耐力および変形挙動を把握するとともに、復元力特性モデルにおける降伏時変形の評価とその適用性について検討を行う。

— 研究成果・効果 —

RC造袖壁付き柱の復元力特性;降伏時の変形の評価法

●評価法1

菅野式を準用した手法

$$\alpha_y = \left(0.043 + 1.64 n p_t + 0.043 \frac{a}{D} + 0.33 \eta_0 \right) \left(\frac{d}{D} \right)^2$$

●評価法2

耐力壁のモデル化手法に準じて曲げ変形とせん断変形をそれぞれモデル化

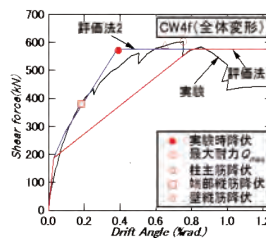
曲げ

$$\alpha_y = \frac{M_u c_n}{E_c I_e \varepsilon_y}$$

せん断

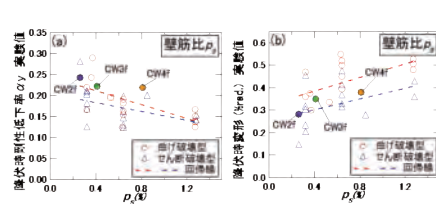
$$\beta_u = \frac{p_w \sigma_y}{F_c} + 0.14$$

実験結果との比較



評価法1: 実験結果を過大評価
評価法2: 実験結果と対応

壁筋比が及ぼす影響



今回の実験では、壁筋比が大きくなるほど、降伏時剛性低下率は小さく、降伏時変形は大きくなる傾向を示すことが確認された

発表論文・関連論文

松井智哉, 佐々木菜月, Chadraabal Enkh-od: RC造袖壁付き柱の構造実験と降伏時変形の評価に関する考察, コンクリート工学年次論文集, Vol.44, No.2, pp.337-342, 2022.7

一般研究B(2023年度)

「耐震性・施工性・断熱性に優れた木質制振壁の開発」

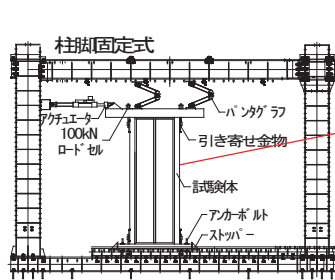
研究代表者：松田和浩(名城大学理工学部建築学科)

共同研究対応教員：佐藤大樹

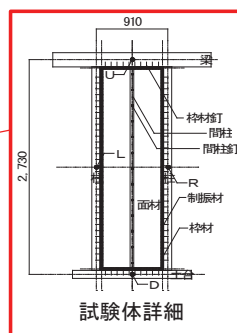
— 研究目的 —

真壁形式のパネル内に予め断熱材や制振材(ダンパー)を組み込んでおけば、現場での施工性は非常に高く、かつ、パネル内で断熱材の屋内側に制振材を組み込めば、温度依存性の影響を抑制し、ダンパー性能の安定性を高めることも可能と思われる。本研究では、釘配列の影響を上下左右の4点に縮約する手法を応用することで、提案する壁の特性を評価する手法を提案するとともに、評価結果と実験の比較を行う。

— 研究成果・効果 —



壁実験セットアップ

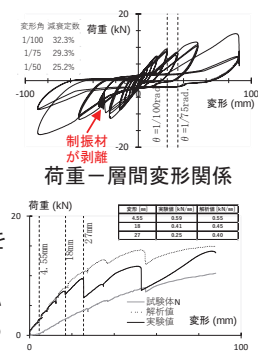


試験体詳細

提案する制振壁について、動的な強制変形実験を実施

層間変形1/75載荷で、
制振材が剥離した

剥離前までの実験結果を
解析で概ね再現できた。
今後は剥離を起こさない
よう接着方法を改善する



実験と解析の比較

一般研究B(2023年度)

「ジラジカルスピンの挙動に着目した開殻分子エレクトロニクス」

研究代表者：松田建児(京都大学 大学院工学研究科)

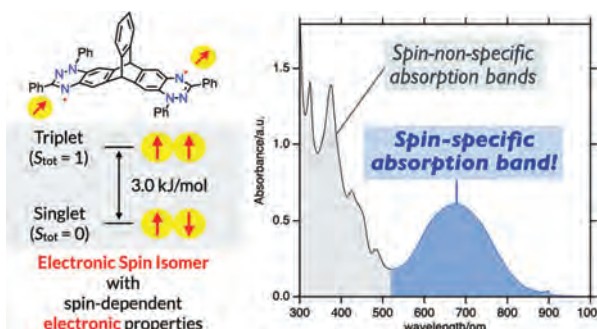
共同研究対応教員：真島豊

— 研究目的 —

2つのスピンの三重項状態と一重項状態がエネルギー的に近く、温度変化により占有数に変化するジラジカル分子を合成し、分子コンダクタンスを個別に観測することを目的とする。三重項状態と一重項状態の分子物性を、時間によってデジタルに変化する物性として計測することができると考えられる。開殻系分子が関与するユニークな電子物性を見出し、新たな分子エレクトロニクス機能を実現することを目的とする。

— 研究成果・効果 —

三重項状態と一重項状態のエネルギーが室温で共存可能なほど近く、紫外可視域の光吸収挙動が三重項状態と一重項状態で大きく異なるジラジカル分子の合成に成功した。トリプチセン骨格をもつこの分子は室温で650 nmの近赤外領域に吸収帯を持つが、温度を下げてこの吸収帯の強度が増加し、強度変化は磁化率測定によって求められた一重項状態の占有率で説明できたことから一重項状態に特有の吸収であることが示唆された。



発表論文 D. Shimizu, H. Sotome, H. Miyasaka, K. Matsuda, *ACS Cent. Sci.* **2024**, on the web. Doi: 10.1021/acscentsci.4c00284.

一般研究B(2023年度)

「ペロブスカイト型酸化物の合成反応メカニズムと特性調査」

研究代表者：三浦 章(北海道大学)

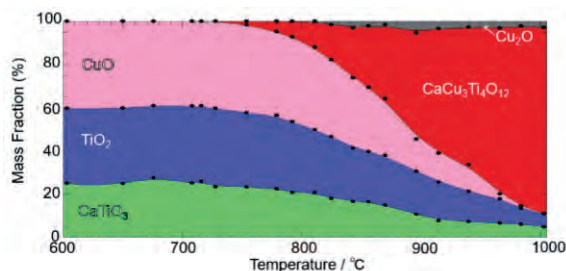
共同研究対応教員：東 正樹

— 研究目的 —

複雑な相の形成において、近年中間相や液相の形成が調査されている。たとえば、 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の合成では、熱力学的に駆動される BaO_2 と CuO との間の熱力学的反応と、それに続く Y_2O_3 と Ba-Cu-O 液体との高速反応によることが、その場XRD-TEM解析によって明らかになった。本研究では、そこで、 CaO 、 CuO 、 TiO_2 からのダブルペロブスカイト $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の生成をモデルとして、合成反応をXRDとSEMで調査した。

— 研究成果・効果 —

CaTiO_3 、 CuO および TiO_2 からの反応を、空気および真空中でその場XRDによって測定しました。温度が上昇すると、 TiO_2 と CuO の相分率はおよそ減少し始めます。700°Cで、 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ は750°C以上で出現し、その相比は増加とともに増加した。温度800°C以上では、 CuO の還元により少量の Cu_2O が現れました。その場SEM解析の結果、750°C以上で急激な形態変化が観察された。液相生成の可能性も含めて、現在調査中である。



CaTiO_3 、 CuO および TiO_2 からの反応のin-situ XRD

一般研究B(2023年度)

「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」

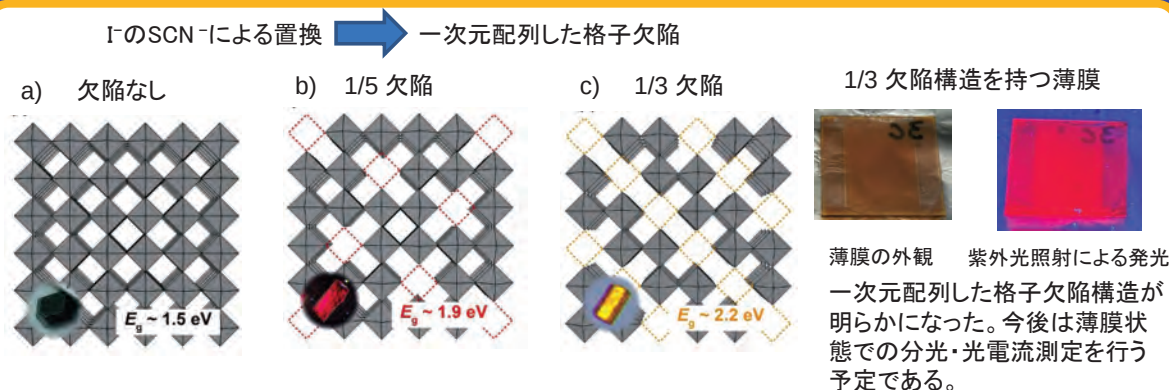
研究代表者：三浦智明(新潟大学)

共同研究対応教員：山本隆文

— 研究目的 —

次世代のペロブスカイト太陽電池材料として注目を集めているFAPbI₃(FA⁺: CH(NH₂)₂⁺)のSCN⁻アニオン置換による安定性・光電変換機能向上の機構を解明することにより、より優れた材料開発への指針が得られる。本研究では、新規SCN⁻アニオン置換ペロブスカイトの合成と構造解析を行うことにより、安定性向上に寄与する微視的構造を明らかにする。さらに、時間分解光電流、分光測定に向けた薄膜作成を行う。

— 研究成果・効果 —



関連論文：T. Ohmi, I. W. H. Oswald, J. R. Neilson, N. Roth, S. Nishioka, K. Maeda, K. Fujii, M. Yashima, M. Azuma, T. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 19759.

一般研究B(2023年度)

「高効率有機分子変換に有効な両性金属酸化物担持金触媒の開発」

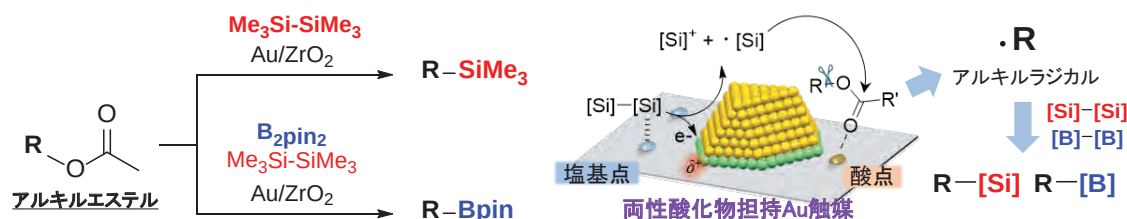
研究代表者：三浦大樹(東京都立大学都市環境科学研究科)

共同研究対応教員：鎌田慶吾

— 研究目的 —

金ナノ粒子と担体である金属酸化物の双方の触媒特性を協働させることで、効率的な有機分子変換の実現が期待できる。本研究では、ルイス酸性と塩基性の双方を有する両性金属酸化物を担体とする金ナノ粒子触媒を活用することにより、高効率な有機分子変換を実現することを目的として検討を行った。

— 研究成果・効果 —



両性酸化物であるZrO₂にAuナノ粒子を担持した触媒を用いることで、エステルに含まれる安定なC-O結合がC-Si結合¹⁾やC-B結合²⁾へと効率的に変換できることを明らかにした。Auナノ粒子の近傍にある塩基点がジシランを活性化することで、ジシランからAuナノ粒子への1電子移動が促進され、酸点がエステルを活性化することでシリルラジカルの求核付加が進行しアルキルラジカル中間体が効率的に発生することが分かった。本反応を用いることで多様な有機ケイ素化合物や有機ホウ素化合物が効率的に合成できる。

関連論文：

1) Miura, H.; Doi, M.; Yasui, Y.; Masaki, Y.; Nishio, H.; Shishido, T. *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 4613–4625.2) Doi, M.; Miura, H.; Shishido, T. *Org. Lett.* 2024, DOI:10.1021/acs.orglett.4c00225.

一般研究B(2023年度)

「トポロジカル量子デバイスの作製と評価」

研究代表者：三澤哲郎(産業技術総合研究所)

共同研究対応教員：笹川崇男

— 研究目的 —

ヘリウムイオン顕微鏡技術を用いて集束ヘリウムイオンビームを試料に照射することで、ナノメートルレベルの局所物性制御が可能である。この技術を用いて様々なトポロジカル物質にトンネル障壁層を形成することにより、ジョセフソン接合を作製しトポロジカル量子デバイスの作製および評価を行う。

— 研究成果・効果 —

高温超伝導体YBCOにおける実証

照射量に応じた系統的な物性変化の制御を観測

- ・ 超伝導臨界温度の制御
- ・ ジョセフソン臨界電流の制御
- ・ ノーマル抵抗の制御
- ・ シャピロステップの観測



実験に使用したYBCO薄膜の断面模式図(左)と作製した四端子測定バー型素子の模式図(右)

YBCOの酸素秩序状態を、集束ヘリウムイオンビームにより局所的に乱すことにより超伝導を局所的に抑制することができた。これによりトンネル障壁層を形成し、ジョセフソン接合とする技術が確立された。

今後ヘリウムイオン照射の現象理解を目指すとともに、トポロジカル物質、特に剥離したファンデルワールス層状物質に対し本技術を適用し、ジョセフソン接合の作製および新奇準粒子状態の検出、制御へ向け研究を進めていく。

一般研究B(2023年度)

「触媒性能の向上に資する表面金属粒子と固定化有機分子との相互作用解析」

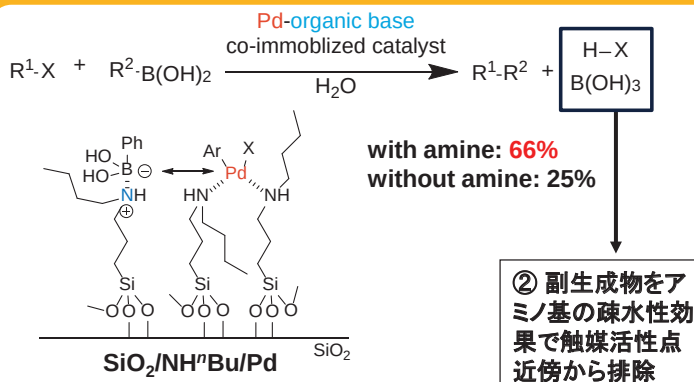
研究代表者：本倉 健(横浜国立大学)

共同研究対応教員：鎌田 慶吾

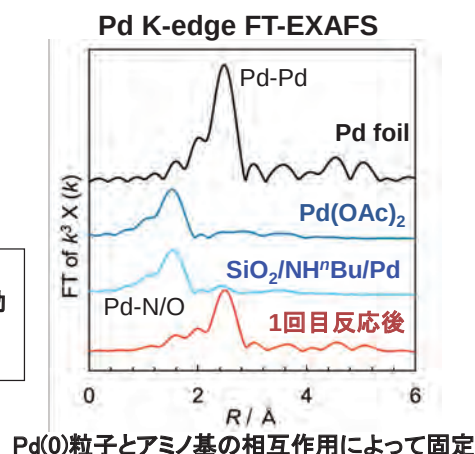
— 研究目的 —

活性なPd種とアルキル鎖をもつ有機塩基を固体表面に共存させて、鈴木-宮浦カップリング反応において触媒的に固定化塩基を機能させる。さらに、Pd種と有機塩基の構造と相互作用に関して調査する。

— 研究成果・効果 —



① 近傍に固定した有機塩基によってアリールホウ酸を活性化



一般研究B(2023年度)

「透過型電子顕微鏡を用いた蓄電固体材料の微細構造解析」

研究代表者：森 茂生(大阪公立大学)

共同研究対応教員：東 正樹

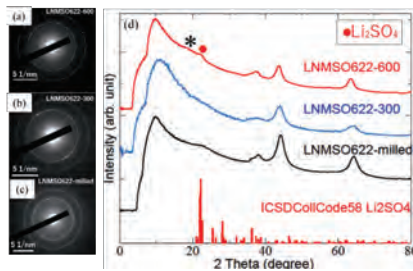
— 研究目的 —

本研究では、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてホロコーン照射による暗視野法(ホロコーン暗視野法)と電子回折を用いたPDF法を用いて、ガラスセラミックス系蓄電固体材料で構成される全固体電池のヘテロ/ホモ界面近傍でのナノスケールで生じる結晶/非晶質状態(結晶構造、結晶対称性、サイズ、形状や密度(結晶化度))および局所歪を定量的に評価・解析し、充放電サイクル特性等の電池特性を支配する物理化学因子(特に構造的因子)を明らかにすることを目的とする。

— 研究成果・効果 —

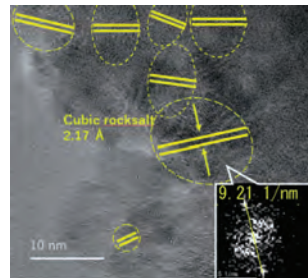
研究対象試料：60LiNiO₂-20Li₂MnO₃-20Li₂SO₄(LNMSO622)

熱処理温度：LNMSO622-milled, LNMSO622-300 (300℃熱処理), LNMSO622-600 (600℃熱処理)



電子回折パターン

(a) LNMSO622-milled,
(b) LNMSO622-300
(c) LNMSO622-60



LNMSO622-milled試料の高分解能TEM像

試料の熱処理温度が上昇するとともにナノ結晶が粗大化し、有する結晶相が立方晶岩塩型構造が優勢な状態から六方晶構造が優勢な状態へ遷移していることが分かった。粗大化した六方晶構造のナノ結晶が増加がLiイオンの拡散を困難にすることで電池性能が劣化していることが考えられる。

一般研究B(2023年度)

「ペロブスカイト結晶成長制御を目指した自己成長技術のための基礎研究」

研究代表者：森 竜雄(愛知工業大学)

共同研究対応教員：真島 豊

— 研究目的 —

ペロブスカイト太陽電池はシリコン並みの変換効率とその作製の容易さからシリコンを補完する太陽電池と期待されている。この太陽電池は多結晶構造であり、その結晶性を膜厚方向に成長させることが重要である。この結晶構造をポリマーを利用することで自発的に実現したい。

— 研究成果・効果 —

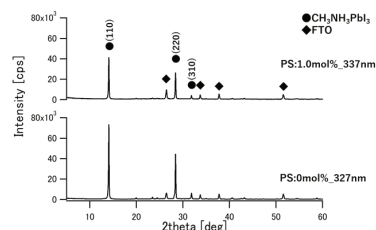


図1 XRD特性へのポリスチレン添加の影響
ポリスチレン添加により結晶が減少し、微細化

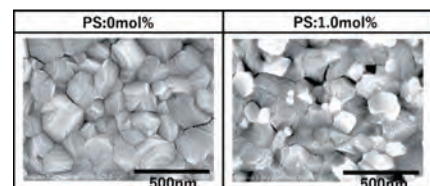


図2 ペロブスカイト膜のSEM像の比較

ポリスチレン(PS)領域がキャリア電導を阻害
⇒ 界面の改善とPSの添加方法を検討

一般研究B(2023年度)

「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」

研究代表者：矢野力三(名古屋大学 工学研究科)

共同研究対応教員：笹川崇男

— 研究目的 —

正味の磁化が小さいながらも強磁性体と同等な現象を発現する物質に注目が集まっている。そのような物質ではより高感度の磁気センサや高集積化した磁気メモリの実現が期待されている。さらに超伝導体との組み合わせ(接合)によって、通常では発現しない超伝導状態が実現できる可能性がある。本年度ではその新たな磁性化合物候補の探索を行い、候補物質の単結晶育成法の確立および物性評価を行った。

— 研究成果・効果 —

将来的な応用も考慮して大気中で安定なカルコゲン化合物に着目した。候補物質として AB_2X_4 ($A, B = 3d$ 元素)に着目し、気相輸送法によって図1左中写真のような単結晶の育成に成功した。この物質の磁化測定から、フェリ磁性的磁気曲線であり、比較的歪みの磁化が小さいことを確認した(図1左)。ホール抵抗率の測定により、温度域によって振る舞いが大きく変わるような異常ホール効果を観測した(図1右)。通常の磁場に対して線形ホール効果に加えて磁化に依存するものを異常ホール効果という。反強磁性体にもかかわらず大きな異常ホール効果を示す典型的な物質の Mn_3Sn と比べても、ホール効果の絶対値は Mn_3Sn に匹敵するが磁化の大きさは1桁大きかった。 Mn_3Sn と同様の異常ホール効果の起源をもつ可能性がある新たな候補物質といえ、歪みの磁化も組成制御によって今後さらに小さくできる可能性がある。

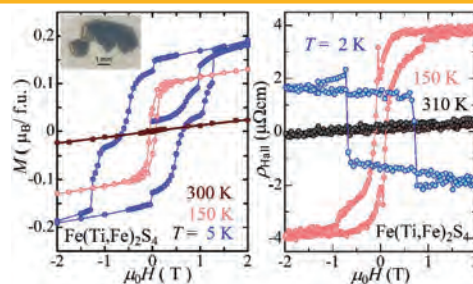


図1(左)初めて育成に成功した単結晶の磁化曲線と結晶が外景。(右)同単結晶の各温度におけるホール抵抗率の磁場依存性。

関連論文：R. Yano *et al.*, Nature Communications, **14**, 6817 (2023). 関連発表：矢野力三ら, 日本物理学会 第78回2023年次大会, 19aA404-10

一般研究B(2023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：八巻 徹也(量子科学技術研究開発機構 高崎量子応用研究所)

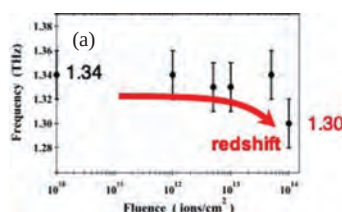
共同研究対応教員：中村一隆

— 研究目的 —

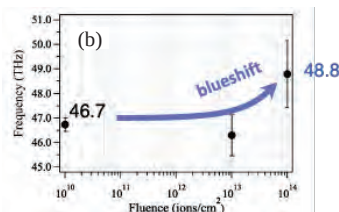
本研究は、イオンビーム誘起欠陥を有する炭素担体を利用した高活性白金ナノ微粒子触媒の創製に資するため、レーザー分光計測によって物質表面へのイオンビーム照射効果の解明を目指すものである。特に、フェムト秒時間分解分光計測により、フォノン・電子ダイナミクスにおけるイオンビーム誘起欠陥の影響を調べる。

— 研究成果・効果 —

380 keV Ar^+ を $1.0 \times 10^{12} \sim 1.0 \times 10^{14}$ ions/cm²の間で照射量を変えて高配向性熱分解グラファイトに照射し、フェムト秒時間分解過渡反射率計測を行った。グラファイト面間及び面内C-C振動モード(それぞれ1.35 及び47.4 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。 1.0×10^{14} ions/cm²では、グラファイト面間C-C振動モードの周波数は赤方遷移し、面内C-C振動モードの周波数は青方遷移することがわかった。



(a) グラファイト面間C-C振動モードの周波数変化



(b) グラファイト面内C-C振動モードの周波数変化

発表論文・関連論文：T. Kimata, T. Kato, I. Takagi, Y. Konno, H. Okazaki, S. Yamamoto, T. Yamaki, K.G. Nakamura, "Coherent optical phonons in HOPG modified by Ar-ion irradiation" 33rd International Conference on Diamond and Carbon Materials (Spain, 2023.9.12), T. Kimata, T. Kato, I. Takagi, Y. Konno, H. Okazaki, S. Yamamoto, T. Yamaki, K.G. Nakamura, "380-keV Ar⁺-irradiation effects on optical phonons in graphite studied with transient reflection measurement" J. Appl. Phys. **134**, 135306 (2023).

一般研究B(2023年度)

「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：山下 忠道(DYNAMIC CONTROL DESIGN OFFICE山下一級建築士事務所)

共同研究対応教員：佐藤 大樹

一 研究目的 一

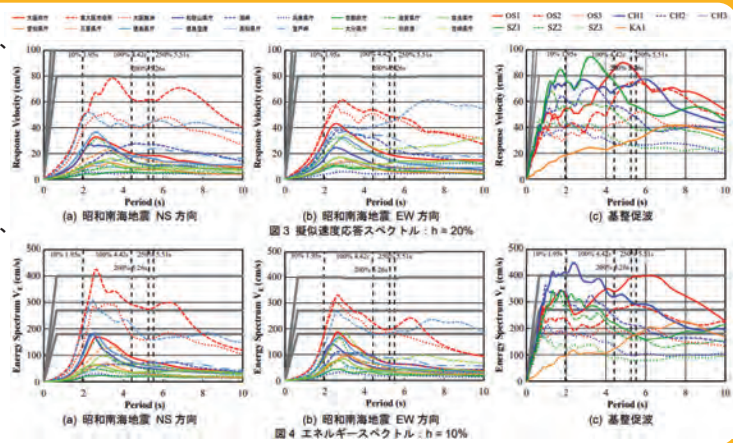
本研究では、鉛プラグ挿入型積層ゴム支承を設けた免震建物を対象に、長時間・長周期地震動により生じる特性変化を、応答解析を行わずに判断できる指標を提案することを目的として、地震調査研究推進本部で作成された1946年昭和南海地震の模擬地震動ならびに対象地域毎に公表されている南海トラフ沿いの巨大地震を想定した長周期地震動(「基盤促波」)を用いて、繰り返し特性変化に影響を及ぼす長周期地震動特性について検討を行う。

一 研究成果・効果 一

免震層の歪200%の等価減衰定数である $h=20\%$ の擬似速度応答スペクトルでは、40cm/sを境に、東大阪市役所、大阪舞洲や徳島空港では傾向が異なることがわかった。また、エネルギースペクトルは、前述した3地点において全体的に180cm/sを超えていることがわかる。

免震層の累積吸収エネルギーより算出したLRBの繰り返し特性変化と比較すると、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結果となっており、スペクトルの結果と対応していることがわかる。

繰り返し特性変化に影響を及ぼす長周期地震動特性について、擬似速度応答スペクトルとエネルギースペクトルに着目すれば、煩雑な地震応答解析を行わなくても、特性変化が生じやすい地震動の特徴がわかった。



一般研究B(2023年度)

「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」

研究代表者：山本 明保 (東京農工大学 大学院工学研究院)

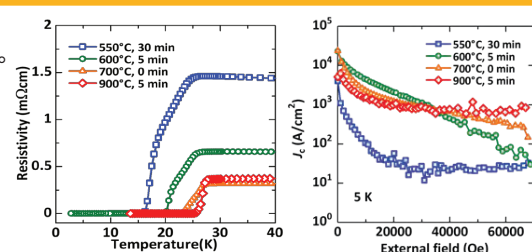
共同研究対応教員：半沢 幸太

一 研究目的 一

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。

一 研究成果・効果 一

BaFe₂As₂(Ba122)は鉄系高温超伝導体の母物質の一つであり、元素置換(キャリアドープ)により超伝導が発現する。上部臨界磁場が高いため、高磁場応用に期待されている。本研究では、スパークプラズマ焼結法によりプロセス条件を変化させて試料を合成し、電氣的磁氣的特性を評価した。単結晶(25 K)を上回る高い転移温度と、HIP法で報告された値を超える臨界電流密度が得られている。これらのデータをデータ駆動型プロセス設計へと展開予定である。



発表論文：N. R. Ayukaryana and A. Yamamoto, Densification Behavior Investigation of K-doped Ba122 Bulk Superconductor through Spark Plasma Sintering, STAC-D2MatE 2024/2/29.

一般研究B(2023年度)

「RC梁の主筋座屈に基づく安全限界性能の定量化に関する解析的研究」

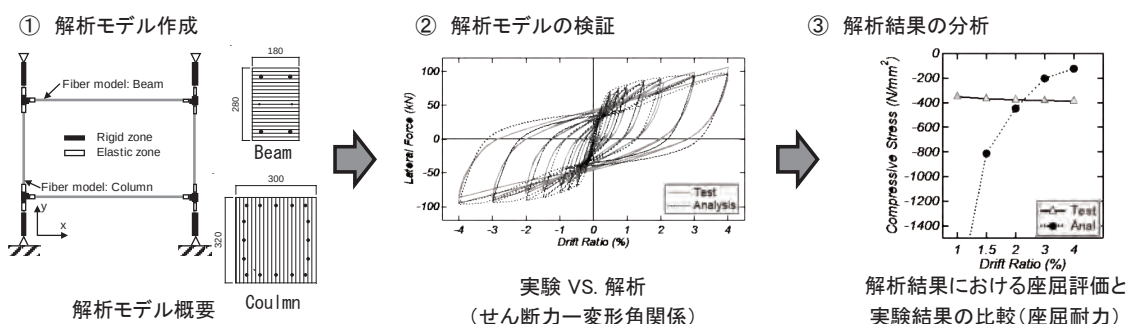
研究代表者：尹ロク現(大阪大学大学院工学研究科)

共同研究対応教員：Sujan Pradhan

— 研究目的 —

既往の主筋座屈の研究は大きな軸力が生じるRC柱部材に焦点を当てて研究が行われてきたが、RC梁の主筋座屈に焦点を当てたものではなく、その安全限界点に対する変形性能の具体的な評価手法は明らかに定めていない。本研究では主筋の座屈に基づくRC梁の安全限界性能評価法を構築することを目的とし、数値解析を通して検討する。ここで、解析モデルについては梁主筋座屈が確認された既往の試験体を対象に数値解析を行い、梁座屈発生点を適切に評価できるモデル化方法を検証する。

— 研究成果・効果 —



主筋座屈が発生した試験体を対象に骨組解析を行い、実験結果の再現性を確認することで、本解析モデルの妥当性を検証した。また、数値解析より得られた梁主筋の応力-ひずみ関係を梁主筋の座屈発生点を評価した結果、実験結果と良好に対応することを示した。

一般研究B(2023年度)

「Liイオン二次電池用セパレータの保護膜形成技術の開発」

研究代表者：吉野賢二(宮崎大学)

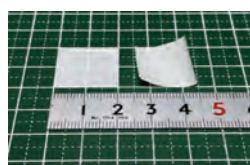
共同研究対応教員：安井伸太郎

— 研究目的 —

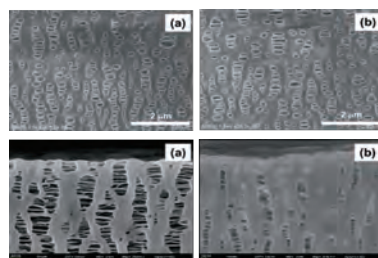
LIBの安全性や機能に関わる重要な部材であるセパレータの熱安定性を向上させるために、メチルアルミノキサン(MAO)をN-メチルピロリドン(NMP)でAl濃度1 wt%に希釈した前駆体溶液(MAO/NMP)を用いたスプレー塗布を行った。また、多孔質フィルムであるセパレータ上にMAO/NMP溶液を塗布することで、セパレータ保護膜としての効果を検証した。

— 研究成果・効果 —

ポリオレフィン製セパレータ上の新規保護膜の効果の検証



塗布前後の外観写真
(左:塗布前、右:塗布後)



(a):塗布前 (b):塗布後
図3:SEM像(上:表面、下:断面)

塗布前セパレータの表面上には、延伸により形成された微細孔が確認できた。塗布後セパレータの表面には、全体を覆う堆積物は確認されず、塗布前と同様に微細孔が表面に現れていることが観察され、また、厚さ方向に延びる基材を中心に微細孔構造が形成されていることが観察された。塗布後のセパレータの収縮率は25.5%と、塗布前に比べ12.5%減少した。それゆえ、微細孔側壁に Al_2O_3 の保護膜により熱安定性の向上効果が得られた。

General CRP 2023—Category C

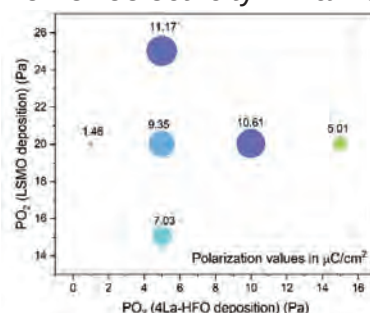
Investigation of ferroelectric hafnia based multiferroic heterostructures for novel memory storage applications.

Project Coordinator Name: Badari Narayana Aroor Rao (Chiba University)**MSL Faculties: Shintaro Yasui****- Aims of Research -**

The project aims to investigate the use of ferroelectric hafnia thin films and LSMO heterostructures for multiferroic applications. We first aimed to optimize the fabrication condition of LSMO and hafnia epitaxial films on STO substrate. The main objective was to understand the effect of varying oxygen partial pressure during growth and varying top-electrode material on ferroelectric stability of hafnia.

- Results -

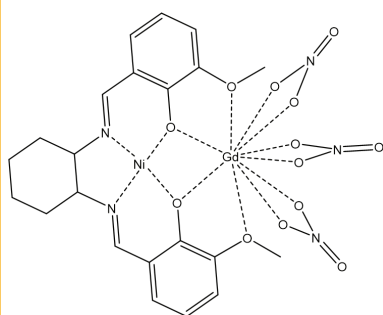
- Higher oxygen pressure during LSMO deposition improves the ferroelectric stability of hafnia layer.
- Stoichiometric oxygen in the hafnia layer is necessary to observe ferroelectricity.
- Oxygen vacancies play an active role in establishing ferroelectricity in hafnia.
- XPS analysis confirmed films showing good ferroelectricity had stoichiometric oxygen in hafnia layer and excess oxygen in non-lattice sites in LSMO layer.
- Choice of top and bottom electrode materials are also important. Those that promote oxygen mobility are needed.

Oxygen pressure dependence of ferroelectricity in hafnia

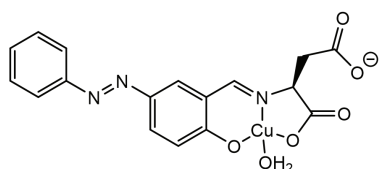
一般研究C(2023年度)

「発光磁気機能性アゾサレン希土類錯体のXPS測定」**研究代表者: 秋津貴城(東京理科大学)****共同研究対応教員: 原 亨和****— 研究目的 —**

発光性と磁性を担うキラルサレン希土類(III)錯体カチオンと、光機能性(アゾ基の光異性化)を担うアゾベンゼンアミノ酸シッフ塩基銅(II)錯体アニオンからなる、高分子膜複合材料の構成要素の、希土類(III)イオンの元素確認をXPSで行うことを最終目的とした。

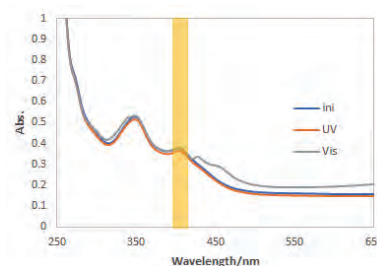
— 研究成果・効果 —

キラルサレン希土類錯体



アゾベンゼンアミノ酸シッフ塩基銅錯体

キラルサレン希土類錯体カチオンと、光機能性(アゾ基の光異性化)を担うキラルアミノ酸シッフ塩基銅錯体アニオンからなる、高分子膜中での複合機能材料の創製。

複合膜の光照射前後電子スペクトル (黄色帯は配位子のn- π^* バンド)記事発表 T. Akitsu *et al.*, "[Editorial] Chemistry for Space Group Symmetry beyond Crystals", *Symmetry*, 2024年, 3月 (accepted).

一般研究C(2023年度)

「磁気温熱療法への応用へ向けたCoPdナノ粒子の磁気特性評価」

研究代表者：石島 政直（東京都立大学都市環境科学研究科）

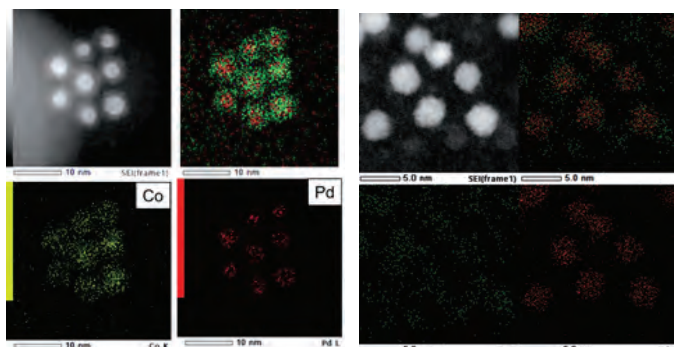
共同研究対応教員：平松 秀典

— 研究目的 —

がんの治療法の一つに磁気温熱療法が挙げられる。この手法では交流磁場下における磁気ナノ粒子の緩和減少による発熱を利用している。マグネタイトなどの酸化物磁性ナノ粒子についての発熱特性評価は多く報告されているが、合金ナノ粒子の発熱特性についての報告は数が少ない。本研究では、合金としてCoPdを選択し、組成や元素分布の異なるCo-Pdナノ粒子の磁気特性評価を目的とする。

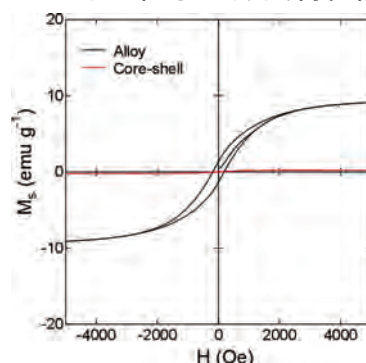
— 研究成果・効果 —

CoPdナノ粒子の合成



アルコール還元法を用いて元素分布の異なるCoPdナノ粒子を合成した。得られた粒子の磁気特性を評価し、元素分布によって飽和磁化が異なることを確認した。

CoPdナノ粒子の磁気特性評価



一般研究C(2023年度)

「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」

研究代表者：石田孝徳(横浜国立大学)

共同研究対応教員：吉敷祥一

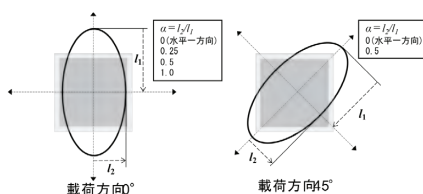
— 研究目的 —

近年、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、角形断面のコンクリート充填鋼管柱を対象に小振幅での水平2方向載荷実験を行い、水平2方向変形下での履歴曲線、耐力劣化挙動を明らかにすることを目的とする。

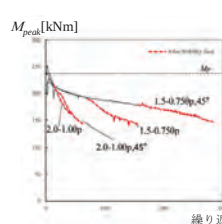
— 研究成果・効果 —

水平面内の載荷履歴を楕円形とした一定軸力下での水平2方向載荷実験

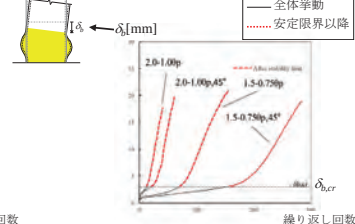
パラメータ：振幅、楕円率、載荷方向



ピーク荷重の推移



局部座屈変形δbの推移



載荷履歴が耐力劣化挙動や局部座屈変形の推移に及ぼす影響を調査
既往の中空鋼管における知見(安定限界＝耐力劣化と局部座屈変形が急激に進展する限界)の適用性を検証

一般研究C(2023年度)

低温化学溶液還元による銅酸化物高温超伝導体の電子ドーパ量の制御

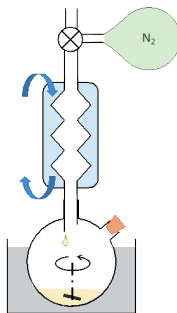
研究代表者：井上 亮太郎(日本大学医学部)

共同研究対応教員：気谷 卓

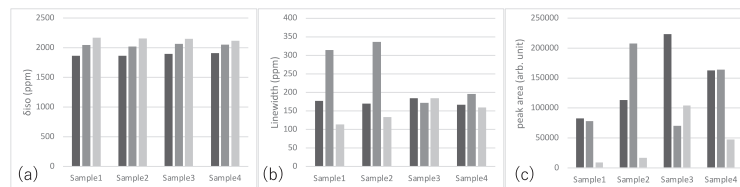
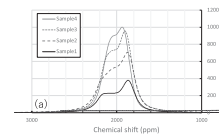
一 研究目的 一

研究代表者らはこれまでに200℃以下の低温で酸化物を還元する手法＝低温化学溶液還元を開発してきた。これを用いて銅酸化物高温超伝導体の超伝導転移温度の制御を目指す。電子ドーパ系銅酸化物高温超伝導体 $\text{Nd}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ (NCCO) を還元した。固体粉末試料の ^{63}Cu 室温NMRスペクトルを測定し磁気的構造を調べる。

一 研究成果・効果 一

低温化学溶液還元
(常圧環流方式)

Sample	ヒドリド還元剤	還元剤濃度(mM)	還元温度(°C)	還元時間(h)
1	未還元	—	—	—
2	LiBH_4	200	101	65.5
3	$\text{LiBH}_4[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$	200	101	60
4	$\text{LiBH}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	200	101	64



一般研究C(2023年度)

「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2」

研究代表者：江原 祥隆(防衛大学校通信工学科)

共同研究対応教員：安井 伸太郎

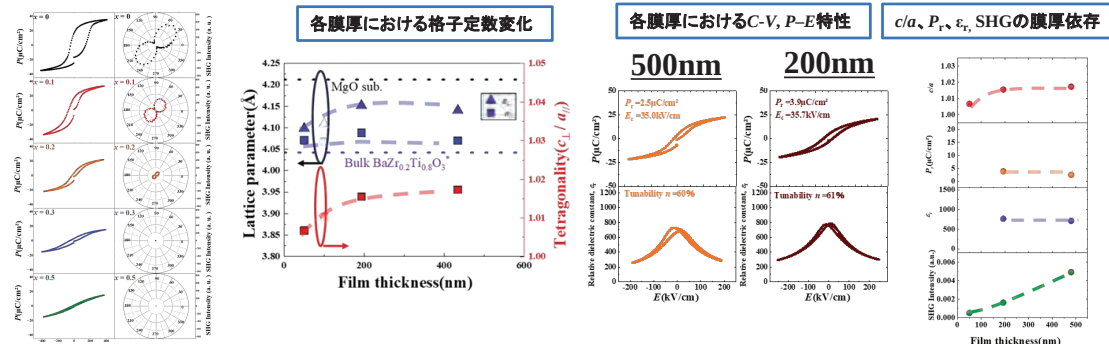
一 研究目的 一

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 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ 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において膜厚が異なる $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0 - 1.0$)膜を作製し、結晶構造及び電気的特性を評価する。

一 研究成果・効果 一

 $P-E$, SHGにより相転移を確認

厚さの異なるBZT膜の結晶構造と誘電特性、光学特性結果



学会発表：[1]高橋 良・江原 祥隆・濱崎 容丞・澤井 真也・安井 伸太郎・安岡 慎之介・舟窪 浩・西田 謙、日本セラミックス協会第36回協会秋季シンポジウム、2Q19

[2] R. Takahashi, Y. Ehara, Y. Hamasaki, S. Sawai, S. Yasui, S. Yasuoka, H. Funakubo, K. Nishida, MRS Fall Meeting and Exhibit, EL03. 10. 11

[3]高橋 良・江原 祥隆・濱崎 容丞・澤井 真也・安井 伸太郎・安岡 慎之介・舟窪 浩・西田 謙、2024年日本セラミックス協会基礎討論会、1C14

一般研究C(2023年度)

「強誘電体BaTiO₃薄膜における傾斜バンドのエネルギーシフトと電気分極の相関性」

研究代表者：狩野 旬(岡山大学環境生命自然科学学域)

共同研究対応教員：安井 伸太郎

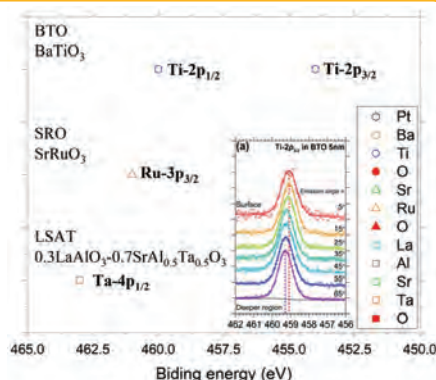
— 研究目的 —

我々により解明された強誘電体の傾斜バンド構造は未知な点が多い。傾斜バンド構造のエネルギーシフト量は電気分極が結晶中に形成させる反電場に線形対応することが予測されるが、強誘電体薄膜における電気分極は、膜厚、単結晶基板、電極に依存することが知られており、これらの複数パラメーターを制御した環境での実験が求められる。そこで本研究では、強誘電体BaTiO₃(BTO)について複数パラメーターを変えた試料を精密合成し、その試料の分極量を定量化させることを目的とした。

— 研究成果・効果 —

パルスレーザー堆積装置を用いた、強誘電体BTO薄膜の合成

電極とBTOの仕事関数バランスを考え、下部電極をSrRuO₃(SRO)とした。面内歪みを大きくすることでas grownでの分極安定性を保持したかったため、(LaAlO₃)_{0.3}-(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.7}(LSAT)単結晶基板を用いることにした。そのためBTO, SRO, LSATの各原子軌道の結合エネルギーの見積もりを行った(右図)。我々の注目している原子軌道はTi-2p_{1/2}であるが、図からもわかるようにTi-2p_{1/2}の結合エネルギーとの重畳がないことが確認された。現在、成膜中である。成膜が出来次第P-Eループ実験により、分極反転を確認したうえで分極値を実測する。なお傾斜バンド構造のエネルギーシフト量はSpring-8 BL09XUにて測定を予定している。



発表論文・関連論文：Sci. Rep. 10, 10702 (2020), 日本物理学会誌 77, 469 (2022)

一般研究C(2023年度)

「次世代ナノ記録材」

研究代表者：小林 齊也 (株式会社Future Materialz)

共同研究対応教員：東 正樹

— 研究目的 —

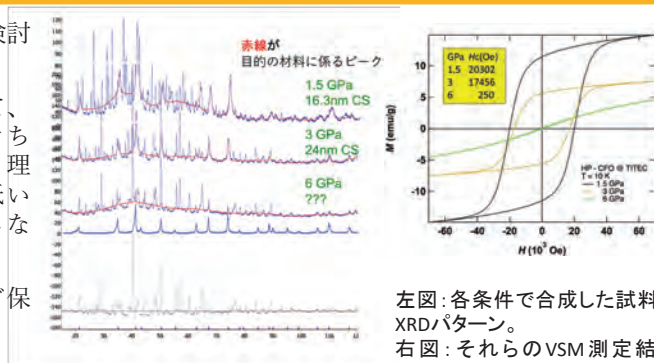
サーバーのバックアップとして必須である磁気テープ用の材料は年々その記録密度が増大し、情報担体の磁性体は超微細であることが求められている。次世代のナノ記録材の開発は非常に重要である。高圧合成法を利用することで20nm以下のナノ記録材の粒子を種々の合成条件にて作製し、得られた試料の構成相・粒子サイズ、磁気特性、組成に関する検討を網羅する。

— 研究成果・効果 —

同じ前駆体原料より、種々の合成条件で検討した。

30minというとても短い反応時間において、常圧下では粒子生成しないが、高圧下ではきちんと生成していることがXRDパターンより理解できる。粒子の結晶子サイズは圧力が低い1.5GPaで小さく、6GPa下ではほぼ生成しなかった。

VSM測定結果では、合成圧力が低いほど保磁力と磁化の値が高いことが分かった。



左図：各条件で合成した試料のXRDパターン。
右図：それらのVSM測定結果(磁気特性)。

一般研究C(2023年度)

「ウルツ鉱型強誘電体の局所分極反転挙動」

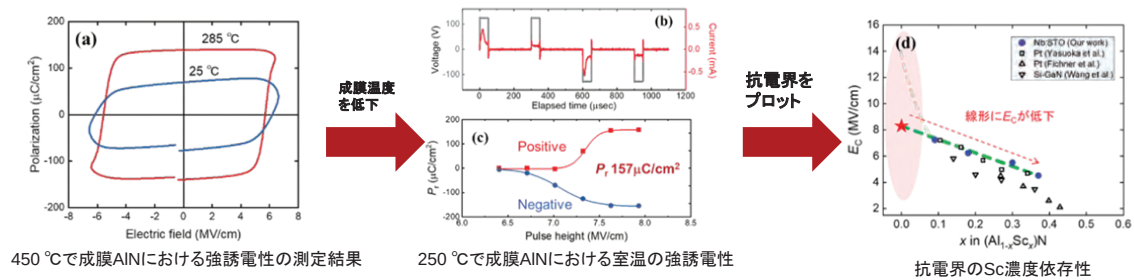
研究代表者：清水 荘雄(物質・材料研究機構)

共同研究対応教員：安井 伸太郎

— 研究目的 —

$\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ における強誘電性が報告された後に、ウルツ鉱型構造を持ついくつかの物質において強誘電性が報告されているが、これまで強誘電性が確認されている物質は、カチオンを置換した固溶体であり、単純な化合物での報告はほとんどない。そこで、本研究では、このような置換元素が本質的に必要かどうかについて無置換のAlNでの強誘電性について研究を行うことによって検討した。

— 研究成果・効果 —



450 °Cで製膜したAlNでは、局所的な分極反転が室温では観測されたのに対して、285 °Cで測定した場合には明瞭な強誘電性を示した。さらに成膜温度を低下させた場合には、室温においても分極反転を確認することに成功した。結果として、抗電界がSc濃度に対して線形に低下していくことが分かった。

発表論文・関連論文：K. Hasegawa, T. Shimizu, T. Ohsawa, I. Sakaguchi, and N. Ohashi, *Appl. Phys. Lett.* 123, 192903 (2023).

一般研究C(2023年度)

「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」

研究代表者：近松 彰(お茶の水女子大学)

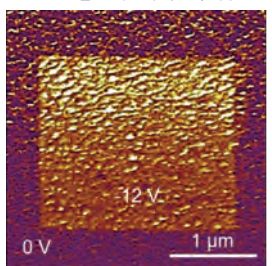
共同研究対応教員：重松 圭

— 研究目的 —

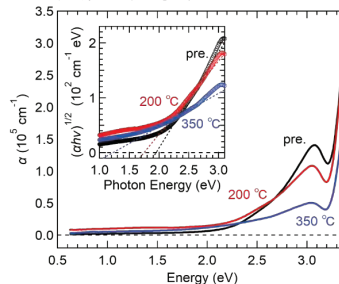
誘電性と磁氣的挙動を同時に示すマルチフェロイック物質は、電場によって物質の磁気状態を制御するデバイスへの応用が期待されている。これまで報告されているマルチフェロイック物質は、一部を除き低温でしかその特性を示さないため、実用化に向けて室温で安定して動作する物質の開発が切望されている。本研究では、極性構造を持つ鉄酸フッ化ビスマスの単結晶薄膜を作製し、結晶構造、誘電特性、光学バンドギャップを調べた。

— 研究成果・効果 —

$\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$ 薄膜の
圧電応答顕微鏡像



フッ化前後の $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$
薄膜の光学吸収スペクトル



- ・ フッ化反応の反応温度を変えることで、フッ素量と結晶構造(ペロブスカイト構造と蛍石構造)を制御できることを見出した。
- ・ 作製した酸フッ化物薄膜の強誘電性を実験で証明した。
- ・ フッ化に伴いバンドギャップが小さくなることを実験で明らかにした。

研究発表:

- ・ 佐野 瑞歩, 上垣外 明子, 片山 司, 廣瀬 靖, 近松 彰, “鉄酸ビスマス薄膜のトポケミカルフッ化反応における温度依存性”, 第84回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール(熊本県熊本市), 2023年9月, 21p-D903-11.(口頭)
- ・ 上垣外 明子, 佐野 瑞歩, 重松 圭, 出村 郷志, 片山 司, 廣瀬 靖, 近松 彰, “ペロブスカイト型鉄酸フッ化ビスマス薄膜の強誘電性と磁気特性”, 第84回応用物理学会秋季学術講演会, 熊本城ホール(熊本県熊本市), 2023年9月, 21p-A307-6.(口頭)

一般研究C(2023年度)

「バイオマス変換用担持金属触媒の構造解析」

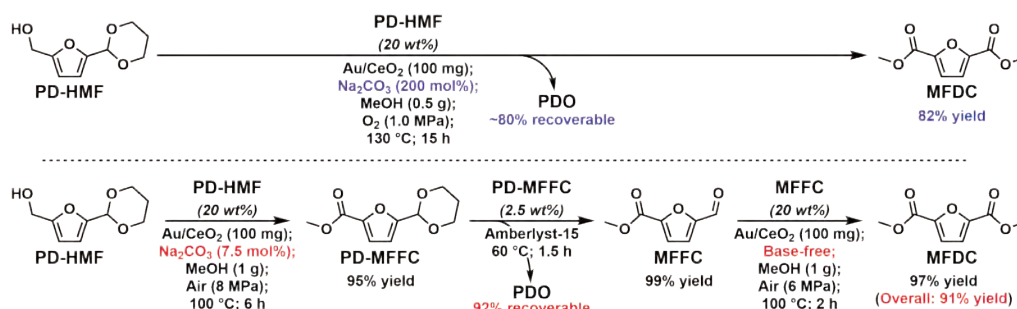
研究代表者：中島 清隆(北海道大学 触媒科学研究所)

共同研究対応教員：鎌田 慶吾

— 研究目的 —

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アセタールの逐次的な酸化的エステル化反応をデザインした。ワンポット反応に比べ、MFDC収率の向上、添加する塩基量の大幅削減、保護材の高い回収率を達成することができた。

発表論文・関連論文：1) Jan J. Wiesfeld et. al., "Oxidative Esterification of Acetal-Protected 5-Hydroxymethylfurfural to Dimethyl Furan-2,5-dicarboxylate with High Recovery of Protecting Agent", ACS Sus. Chem. Eng., 2024, 12, 450-458. 2) Nirupama Sheet et. al., "A Protection Strategy for High-yield Synthesis of Dimethyl Furan-2,5-dicarboxylate from 5-Hydroxymethylfurfural Using Methanol as an Acetalizing Agent", ChemCatChem, 2024, e202301259.

一般研究C(2023年度)

「層状シリケート型Bi₂SiO₅強誘電体多結晶薄膜の作製」

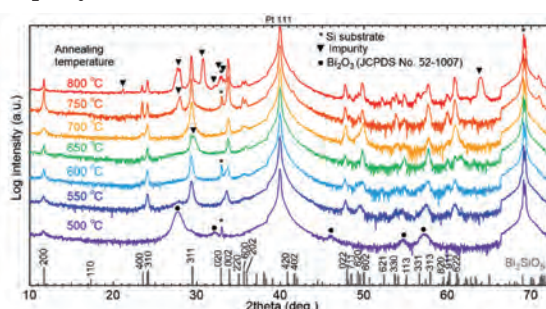
研究代表者：永沼 博(東北大学/名古屋大学)

共同研究対応教員：安井伸太郎

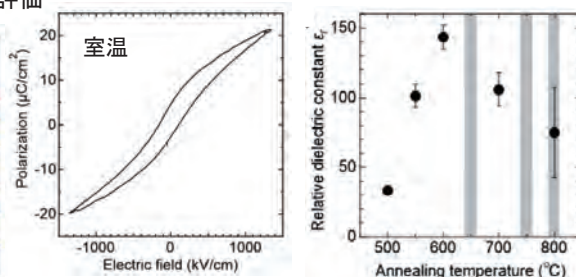
— 研究目的 —

本研究は、PLD法を用いてPt電極付きSi基板の上にBi₂SiO₅多結晶膜を作製する最適条件を探索し、膜構造解析だけでなく、強誘電性および光学特性を含めて系統的に評価することを目的とする。

— 研究成果・効果 —

Bi₂SiO₅多結晶膜の最適製膜条件の探索と強誘電性評価

ポストアニリング温度が550、600℃のときBi₂SiO₅多結晶単相膜が得られた。(ラマン分光解析の結果と一致)



強誘電性を評価したところ、室温でエピタキシャル膜より僅かに高い自発分極は $2P_r=7.2 \text{ uC/cm}^2$ 、比較的高い比誘電率143を得た。

(発表論文) H. Takahashi, S. Maruyama, H. Naganuma (責任著者), H. Taniguchi, R. Takahashi, S. Yasui (受入教員), K. Kaminaga, Y. Matsumoto, J. Alloys and Compounds, 988, 174195 (2024). オープンアクセス

一般研究C(2023年度)

「層状ペロブスカイト強誘電体の研究」

研究代表者：濱寄 容丞(防衛大学校 応用科学群 応用物理学科)

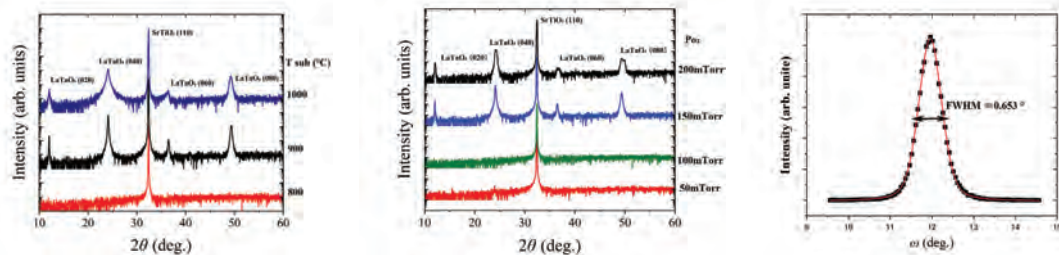
共同研究対応教員：氏名 安井 伸太郎

— 研究目的 —

層状ペロブスカイト強誘電体は、高いキュリー温度を持つことが知られており、その中でもペロブスカイトスラブ構造を持つ酸化物に着目した。本研究では準安定相の直方晶 LaTaO_4 に着目し、エピタキシャル薄膜の作製を試みた。

— 研究成果・効果 —

X線回折パターン



酸素分圧、基板温度等の条件で製膜し、直方晶 LaTaO_4 エピタキシャル薄膜を作製に成功した。

一般研究C(2023年度)

「数値解析による合成梁における合成効果の合理化」

研究代表者：松井良太(北海道大学)

共同研究対応教員：西村康志郎

— 研究目的 —

デッキプレートと鉄筋コンクリートを一体化した床スラブを一体化させた合成梁の合成効果を評価するうえで、鉄筋コンクリートが負担する圧縮力は同定しがたい。代表者らは、数値解析モデルで有効幅を同定したが、対象とした試験体数が寡少であった。そこで、今後の数値解析による合成梁の有効幅を検討するうえで役立つ、合成梁の仕様と耐力に着目したデータベースを構成することとした。

— 研究成果・効果 —

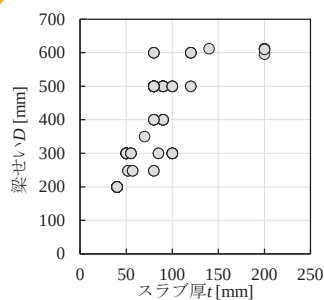


図1 試験体寸法

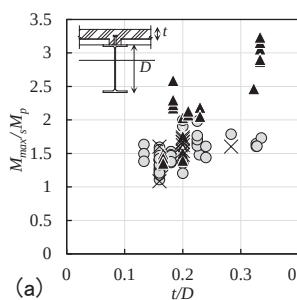
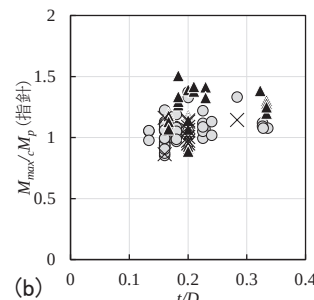


図2 最大耐力と寸法の関係: (a) 鋼梁耐力指標との比



(b) 合成梁耐力指標との比

データベースより得られた定量的な結果とした左図を挙げる。具体的な数値の範囲は以下の通り。

- ・試験体寸法(図1)
- スラブ厚: 40 – 200 mm
- 鋼梁せい: 200 – 612 mm
- ・合成梁最大耐力(図2)
- 鋼梁比: 1.09 – 3.24 (相関係数0.62)
- 合成梁比: 0.85 – 1.51

一般研究C(2023年度)

「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」

研究代表者：松田晃史(東京工業大学 物質理工学院 材料系)

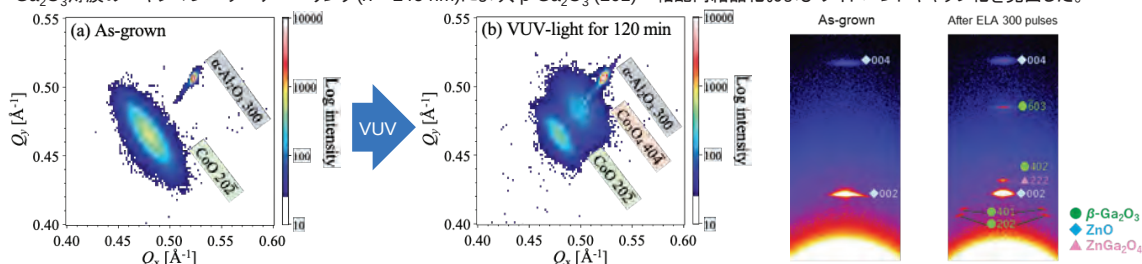
共同研究対応教員：重松圭

— 研究目的 —

遷移金属基などの酸化物半導体において、高温プロセス・不純物ドーピングに依らず深紫外光照射・活性化学種を介した長距離秩序の形成、構造・化学状態制御、顕著な導電性向上がこれまでに見出された。本研究はコバルト系・ガリウム系のワイドギャップ酸化物半導体に着目し、そのエピタキシャル薄膜を用いて特に真空紫外波長域を含む深紫外光照射による長距離秩序構造の変化と物性への影響を見出すことを目的とした。

— 研究成果・効果 —

酸化コバルト系半導体ではCoO (111) 薄膜へエキシマランプ照射($\lambda = 172 \text{ nm}$)を行い、表面近傍におけるスピネル型 Co_3O_4 (111)へエピタキシャル構造を維持した結晶相変化を伴う 10^2 程度の導電率向上を見出した。また、熱バリア層・シード層を伴ったフレキシブルCOP基板上において、非晶質 Ga_2O_3 薄膜のエキシマレーザーアニーリング($\lambda = 248 \text{ nm}$)により、 $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (201)一軸配向結晶化およびワイドバンドギャップ化を見出した。



エキシマランプによる真空紫外光照射により、岩塩型CoO (Co^{2+})からスピネル型 Co_3O_4 (Co^{2+} , Co^{3+})へエピタキシャル構造を維持した表面近傍の構造制御と導電性向上を得た。

エキシマレーザー照射による Ga_2O_3 薄膜の急速一軸配向性固相結晶化を得た。

発表論文・関連論文：[1] K. Kaneko, T. Oga, S. Kaneko, T. Katase, M. Yoshimoto, A. Matsuda, J. Ceram. Soc. Jpn., 131, 383–388 (2023).
[2] K. Kaneko, Y. Qiao, S. Kaneko, M. Yoshimoto, A. Matsuda, MRM2023, G4-O503-06, Kyoto, Japan, Dec-2023.
[3] R. Kai, T. Oga, S. Kaneko, M. Yoshimoto, A. Matsuda, MRM2023, G4-P401-13, Kyoto, Japan, Dec-2023.

他

一般研究C(2023年度)

「鋼構造制振建物におけるダンパー力が合成梁の挙動に及ぼす影響に関する研究」

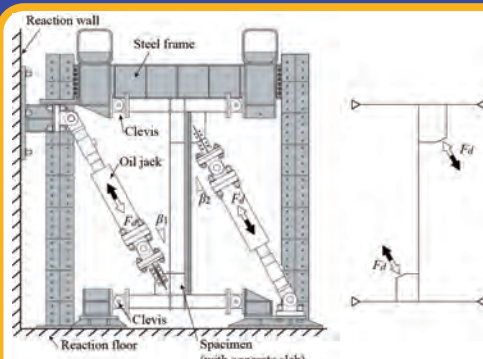
研究代表者：松田頼征(工学院大学)

共同研究対応教員：佐藤大樹

— 研究目的 —

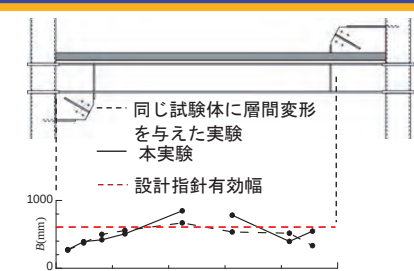
制振構造においてダンパーが取付く構面の挙動は、層間変形によるものとダンパー力によるものが複合することが知られている。本研究は、コンクリートスラブを含めた当該構面の合理的な設計法・評価法の確立に資するため、ダンパー力がスラブに及ぼす影響を載荷実験から明らかにするものである。

— 研究成果・効果 —



実験セットアップと力学モデル

ダンパーが取付く構面にダンパー力のみを与える実験を実施した。



スラブ内鉄筋の歪値に基づく有効幅分布

合成梁図心と軸力の作用線の分布 (鋼梁図心を原点とする)

スラブ内鉄筋の歪から算出したスラブ有効幅の分布は、層間変形のみを与えた実験と概ね一致する。

軸力の作用線は鋼梁図心付近にあり、これと合成梁図心との距離、及び軸力によって偏心曲げモーメントが作用する。

一般研究C(2023年度)

「異常格子熱膨張を示す遷移金属ジルコナイドの開発と物性評価」

研究代表者：水口佳一(東京都立大学理学研究科)

共同研究対応教員：片瀬貴義

— 研究目的 —

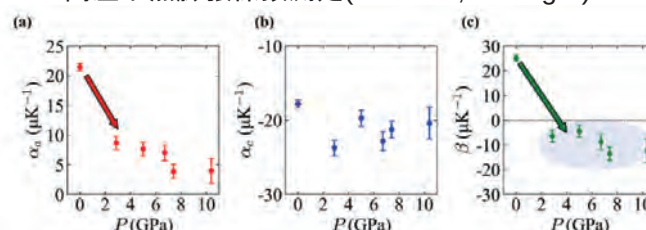
正方晶系CuAl₂型構造を持つ遷移金属ジルコナイドCoZr₂, NiZr₂, FeZr₂, およびそれらの固溶系において、熱膨張係数(X線回折による)および基礎物性を評価し、さらに比熱や音速の測定、フォノン計算から上述の光学フォノンと異常熱膨張の関連を探ることを目的とした。また、本系における体積ゼロ熱膨張実現に向けた物質開発も目的とした。

— 研究成果・効果 —

フォノン・音速評価

- ・比熱測定による光学フォノンエネルギーと振動子強度の評価
- ・音速測定によるデバイ温度評価
- ・フォノン計算(トルコGazi大との共同)
 - フォノンバンド
 - 音速計算
 - グリュナイゼンパラメータ

高圧下熱膨張係数測定(BL10XU, SPring-8)



CoZr₂の熱膨張係数((a) α_a : a軸, (b) α_c : c軸, (c) β : 体積)の圧力依存性。圧力印加によってa軸の正の熱膨張が抑制され、負の体積熱膨張が発現することを見出した。

発表論文: Y. Watanabe et al., Adv. Electron. Mater. 2024, 2300896 (2024).

International CRP 2023 Workshop

The Japan-Korea-Taiwan Joint Seminar on Earthquake Engineering for Building Structures (SEEBUS)

Date and time: 2023.12.01-2023.12.02

Place: National Taiwan University of Science and Technology

Project Coordinator Name: Atsushi Sato

MSL Faculties: Susumu Kono

- Aims of Research -

The latest research findings will be shared among three countries (Korea, Taiwan, and Japan), and a discussion will be held to analyze them.

- Results -

Over the course of two days, each country made 10 presentations on the primary structural materials used in reinforced concrete and steel structures, totaling 30 presentations. Fruitful discussions were held during the workshop, with active participation and questions. It was agreed that the next workshop would take place in Seoul, Korea.



国際ワークショップ(2023年度)

「2023年 日中韓—高層建築フォーラム」

開催日時: 2023年7月7日(金) 9:00~17:30

場 所: 東京工業大学 大岡山キャンパス(デジタル多目的ホール)

研究代表者: 中井 政義(株式会社 竹中工務店)

共同研究対応教員: 吉敷 祥一

— 研究目的 —

本フォーラムは、CTBUH(Council on Tall Buildings and Urban Habitat: 高層ビルと都市居住協議会、本部は米国シカゴ)のアジアでの活動の一環として、中国、韓国、日本の構造エンジニア、学識経験者を中心に、2014年より、ほぼ毎年開催されている国際会議である。高層建築分野における最新の研究、構造設計事例など様々な取り組みについて、日中韓3か国で情報の共有を図るとともにそれらに関する議論を行うことを主目的とする。

— 研究成果・効果 —

冒頭の基調講演では、田村幸雄教授(重慶大学)より高層建物の形態と風力特性の関係について、一連の風洞実験に基づく研究成果が紹介された。中国からは、①AIを活用した構造設計技術、②耐震性能設計、③地震後の機能維持から見た耐震設計手法に関する3件、また韓国からは、①ソウル市内の都市再生事業、②AIを活用した火災安全システムと耐火性能設計、③設備のマルチトレードプレファブ工法に関する3件の発表がなされた。また今回は、昨年のCTBUH技術論文(IJHRB)最優秀賞を受賞したオーストラリアのKenny Kwok教授より、高層建築の風に対する居住性能評価に関する講演があった。日本からは、①日本の高層建築の歴史、②変位増幅機構と同調粘性マスダンパーを用いた構造設計、③麻布台ヒルズにおけるDXの取り組みに関する3件が発表された。フォーラム参加者は、ZOOM参加を含め120名近くとなり、各講演に対して活発なディスカッションが行われ、各国の交流を深める有意義な会議となった。



Kenny Kwok教授の講演



ディスカッションの様子

ワークショップ(2023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7月22日、9月30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) [第3回ナノ材料研究会] 講演3件、参加者: 11名、参加機関: 8機関

[第4回ナノ材料研究会] 講演3件、参加者: 11名、参加機関: 8機関

(2) 本年度は4年ぶりに研究会を2回、対面開催することができた。それぞれ、ともに参加者は11名であったが、すべての講演に関してほぼ全員からの質問・コメントがあり、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。さらに、今年度だけで合計5名の新しい若手研究者にご参画いただくことができ、共同研究なども含めて研究会の益々の発展が期待される。



図 第4回ナノ材料研究会における集合写真

マテリアルデジタルトランスフォーメーションによる 電子機能材料・デバイスの開発

東京工業大学 科学技術創成研究院 フロンティア材料研究所 神谷利夫
龍谷大学 先端理工学部 木村 睦

1 はじめに

共同利用研究「マテリアルデジタルトランスフォーメーションによる電子機能材料・デバイスの開発」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、アモルファス酸化物半導体 (AOS) の新規応用提案として、メモリスタ・脳型集積回路について報告する。

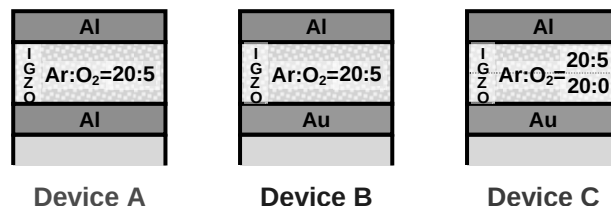
2 研究目的

研究代表者らは、これまで、アモルファス酸化物半導体 (AOS) の新規材料研究や新規応用提案を行ってきた。最近では、レアメタルを含まない Ga-Sn-O (GTO) を用いた薄膜トランジスタを開発し、代表的な AOS である In-Ga-Zn-O (IGZO) に迫る初期特性と経時安定性を確認している。2022 年度は、さらに新規 AOS として Ga-Al-O (GAO) の研究を行うとともに、引き続いて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フィックシステムへの応用を試みている。2022 年度は、3 層 3D 積層のクロスバーアレイのシナプス素子とそれを用いるニューロモフィックシステムでの連想記憶の動作確認に成功し、論文を発表した。また、メモリスタとキャパシタを組み合わせた新たなシナプス素子も提案している。本研究では、IGZO のみならず GTO や GAO などといった新規 AOS も含めて、脳型集積回路を試作し、動作を確認し、さらに高度な機能獲得を目指す。最終的には、超コンパクト・超低消費電力・超ロバストな人工知能の実現が期待できる。そのほか、新規材料の評価も行う。

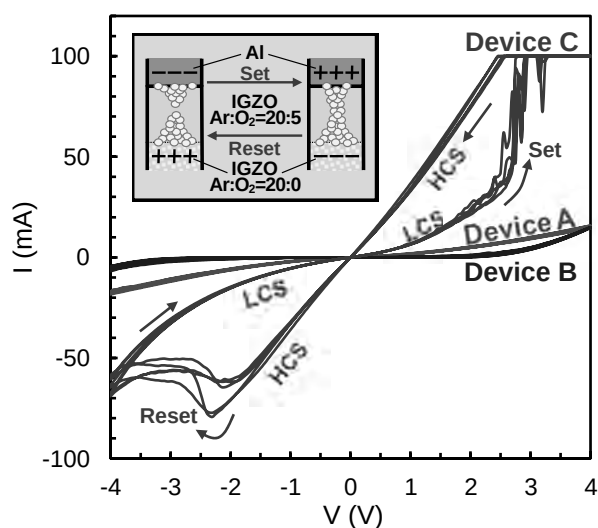
3 研究成果

[メモリスタ] [1]

異なる酸素空孔 (V_O) 密度の 2 層を有する In-Ga-Zn-O (IGZO) メモリスタを開発し、ニューロモフィック応用に向けた長期記憶 (LTM) を確認した。 V_O 密度の高い IGZO 層はショットキー挙動を回避する擬似電極として機能し、 V_O 密度の低い IGZO 層はコンダクタンス変化層として機能する。パルス電圧を印加することで、メモリスタ特性に基づく長期増強 (LTP) と長期抑圧 (LTD) が観測され、ニューロモフィック応用への将来的な可能性が示された。

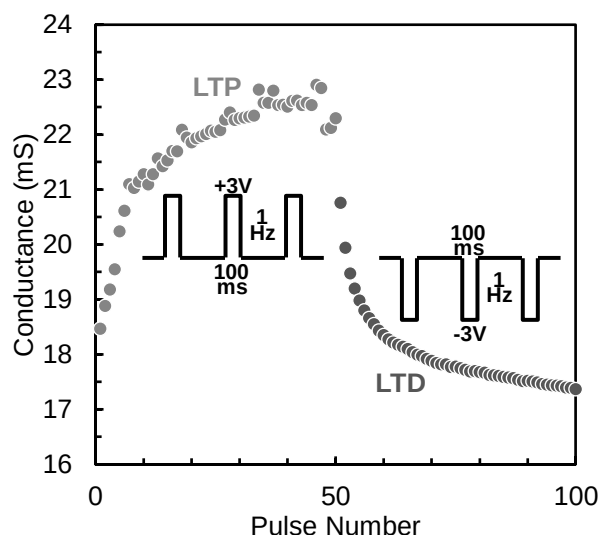


異なる V_O 密度の 2 層を有する IGZO メモリスタ



メモリスタ特性

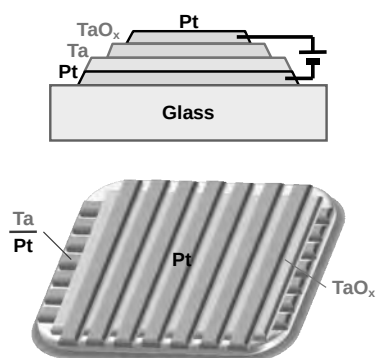
なお、GAO やミスト CVD 成膜についても研究成果が得られているが、論文の投稿中のため、ここでは記載しない。



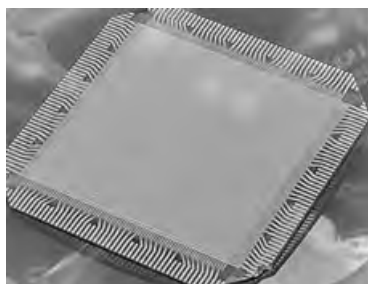
LTP 特性

[脳型集積回路] [2]

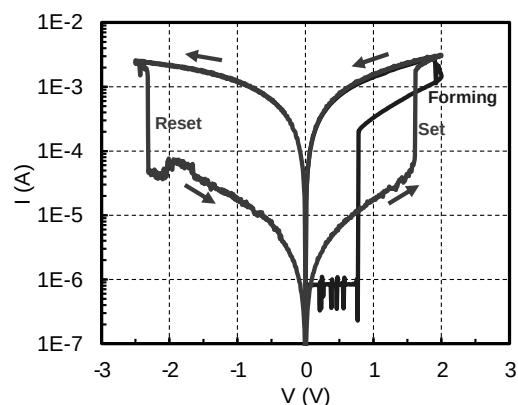
我々は、クロスポイント型 TaO_x/Ta メモリスタを用いたニューロモフィック・システムと、連想記憶用の直接デバイス・トレーニングを開発した。まず、クロスポイント型 TaO_x/Ta メモリスタを作製し、十分なメモリスタ特性を得た。次に、フィールドプログラマブルゲートアレイチップとクロスポイント型 TaO_x/Ta メモリスタを用いてニューロモフィックシステムを実装し、連想メモリの実現する。特に、デバイスを直接トレーニングすることで、ニューロモフィック・システムのアーキテクチャが従来のトレーニングに比べて劇的にシンプルになる



(a) Device structure

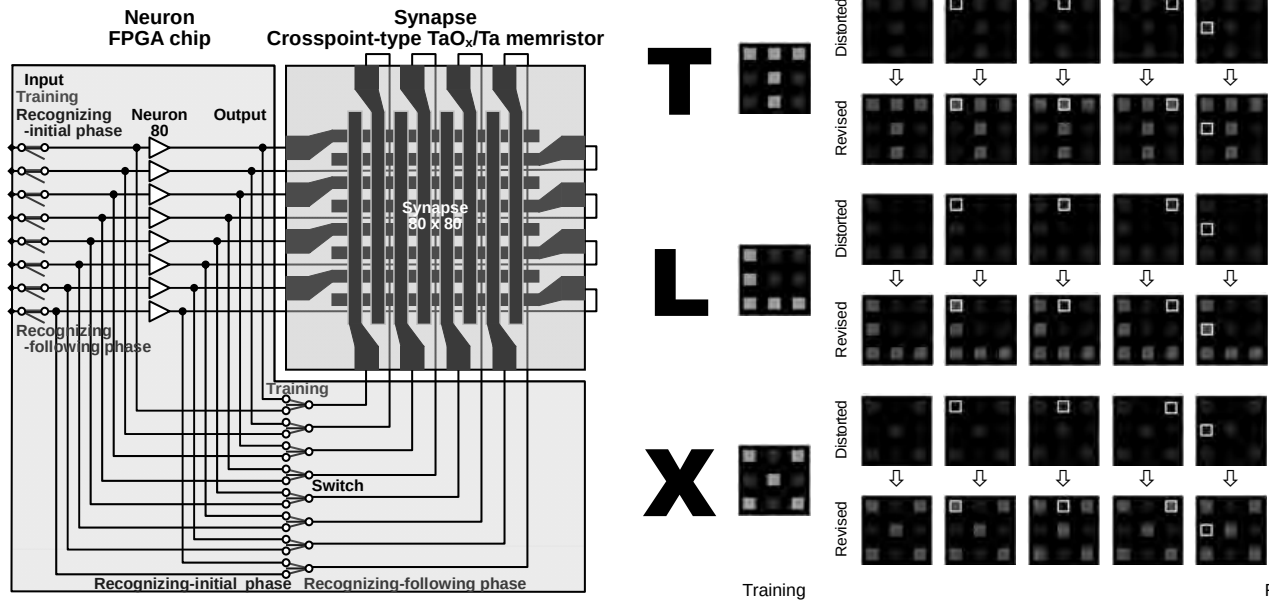


(b) Overview photograph



(c) Memristor I-V characteristics

クロスポイント型 TaO_x/Ta メモリスタ



脳型集積回路のニューロモーフィックシステムと連想メモリの実現

なお、メモリスタとキャパシタを組み合わせた新たなシナプス素子に関しても研究成果が得られているが、論文の投稿中のため、ここでは記載しない。

[新規材料の評価]

新たな AOS の評価に関しても研究成果が得られているが、研究が投継続中のため、ここでは記載しない。

4 ま と め

本研究では、IGZO のみならず GTO や GAO 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した。メモリスタとしては、異なる V_0 密度の 2 層を有する IGZO メモリスタを開発し、ニューロモーフィック応用に向けた LTM を確認した。脳型集積回路としては、クロスポイント型 TaOx/Ta メモリスタを用いたニューロモーフィック・システムと、連想記憶用の直接デバイス・トレーニングを開発した。

- [1] Tetsuya Katagiri, Tokiyoshi Matsuda, Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura, In-Ga-Zn-O Memristor with Double Layers of Different Oxygen Vacancy Densities and Long-Term Memory towards Neuromorphic Applications, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 62, No. 5, 058002, May 2023, DOI: 10.35848/1347-4065/acd498
- [2] Mutsumi Kimura, Ryo Tanaka, Shihori Akane, Isao Horiuchi, Yasushi Hiroshima, and Yasuhiko Nakashima, Neuromorphic System using Crosspoint-type TaOx/Ta Memristors and Direct Device Training for Associative Memory, IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 70, Issue: 9, pp. 4635-4640, Sep. 2023, DOI: 10.1109/TED.2023.3296393

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。

空調機などの吊り軽量機器は、構造躯体から吊りボルトを介して支持されている(図1)。繰返し荷重下における吊り軽量機器では、突出部の曲げモーメントが大きくなるため、全体の剛性・耐力は吊りボルトの曲げによる断面特性の影響を受けること、終局状態の一つとして吊りボルトの低サイクル疲労破断が生じることが明らかになっている^{2)~4)}。一方、力学性能を支配する建築設備機器の吊りボルトには、メートルねじ(図2(a))ではなく、ウィットねじ(図2(b))⁵⁾が慣例的に用いられている。しかしながら、ウィットねじは、1968年にJIS規格⁶⁾から除外されており、ウィットねじの曲げに対する断面特性は明らかではない。さらに、設備機器を支持する吊りボルトと斜材を繋ぐ取付金物(図3)により、設備機器およびそれらを支持する部材で構成されるユニット(以下、吊り支持部材)の剛性が低下することも報告されている⁴⁾が、その特性は不明確なままである。

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、重要な研究課題と言える。

2 研究目的

本研究では、建築設備機器の耐震支持に用いられている吊りボルトを対象とし、まず引張実験により材料特性を把握した上で、曲げ実験により曲げに対する断面特性を評価する。次いで、取付金物の位置が吊り支持部材の剛性に与える影響について把握するため、取付金物を含む吊りボルトの要素実験を実施する。

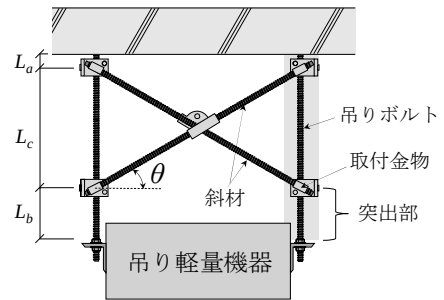


図1 吊り軽量機器の耐震支持例

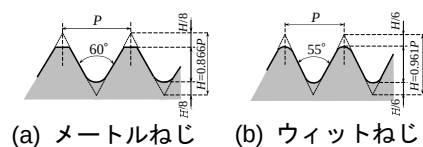


図2 ねじ形状の違い^{5),6)}

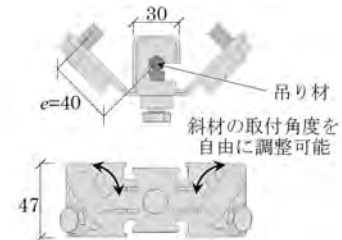


図3 取付金物の形状

3 研究成果

引張実験より得られた材料特性（降伏応力度 σ_y ，引張強さ σ_u ，破断ひずみ ε_p ）のヒストグラムを図4に示す。図では，生地材（SS400材），鉄ユニクロメッキ（SS400材），ステンレス（SUS304材）に分けてそれぞれ示している。まず，降伏応力度についてみると，ロット毎のばらつきが大きく，公称値（SS400材：235N/mm²，SUS304材：205N/mm²）の1.7～4.3倍程度に分布している。降伏応力度の平均値は，550～600N/mm²程度であり，鋼種による差は小さいことが分かる。引張強さについてもロット毎のばらつきが大きく，公称値（SS400材：400N/mm²，SUS304材：515N/mm²）の1.2～2.2倍程度に分布している。引張強さの平均値は，SS400材で630～660N/mm²程度であるが，SUS304材では894N/mm²程度であり，鋼種による差が大きい。最後に，破断ひずみについては，平均値としてSS400材で0.12程度，SUS304材で0.55である。以上より，降伏応力度はSS400材とSUS304材でほぼ等しいが，引張強さと破断伸びはSS400材と比べてSUS304材の方が高い結果が得られた。また，本実験の範囲で扱った吊りボルトの材料特性については，表面処理の違いによる影響はほとんど見られなかった。

次いで，同一ロットの吊りボルトを用いて，曲げ実験を行い，吊りボルトの曲げに対する断面特性（断面二次モーメント I ，断面係数 Z ，塑性断面係数 Z_p ）を評価した。曲げ実験から得た降伏モーメント M_y ，全塑性モーメント M_p を基に，断面特性 I ， Z ， Z_p を算出し，これらの実験値と有効径から算出される断面特性 I_s ， Z_s ， Z_{ps} （以下，規格値）を比較する。規格値に対する実験値の比率 I/I_s ， Z/Z_s ， Z_p/Z_{ps} のヒストグラムを図5に示す。断面二次モーメントは，ばらつきは比較的小さく，鋼種や呼び径に依らず規格値の50～80%程度に分布している。また，耐力にかかわる断面係数は規格値の80～140%程度，塑性断面係数は規格値の70～130%程度に分布している。一方，平均値としてみれば，有効径に基づく評価に対して，剛性は60%程度，耐力は80～90%程度となることがわかる。

最後に，取付金物を含む吊りボルトの要素実験を行い，取付金物の位置が吊り支持部材の剛性に与える影響を把握した。試験体は，SS400材（生地材）の全ねじの吊りボルトに図3の取付金物を取り付

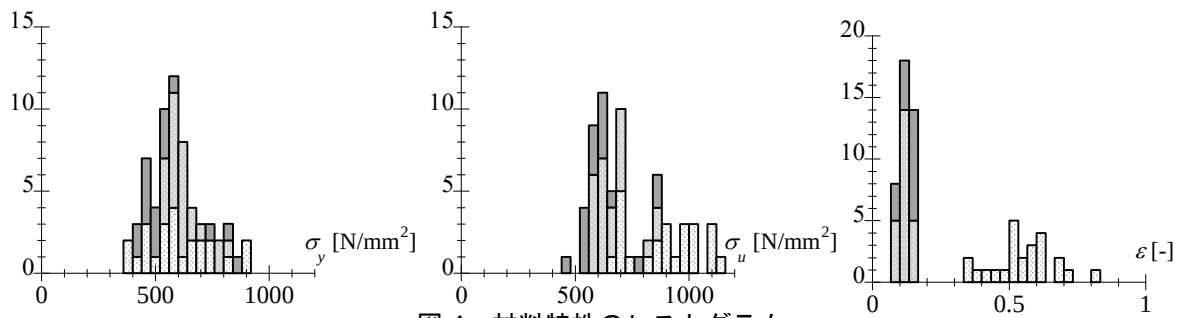


図4 材料特性のヒストグラム

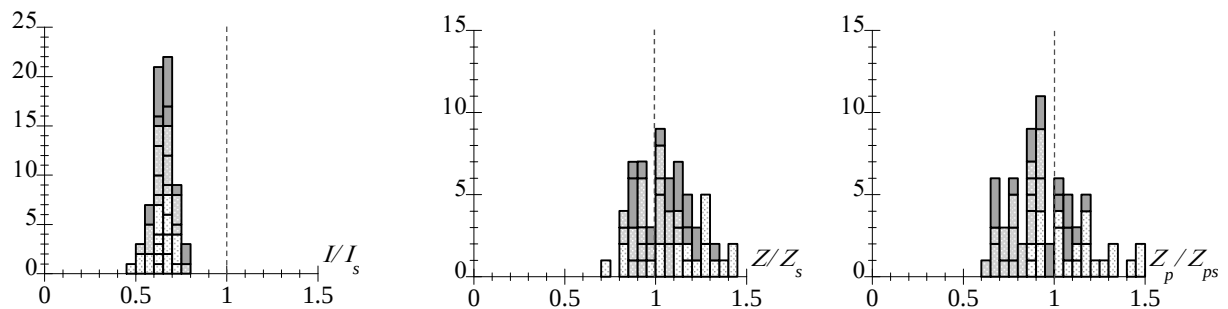
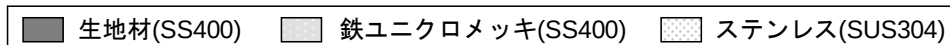


図5 曲げに対する断面特性のヒストグラム



けた部材である。取付金物の剛性を同定するため、図 6 に示す直列ばねモデルを考える。取付金物を含む吊りボルトの剛性 K （以下、全体剛性）は、吊りボルトの剛性 k_0 と取付金物の剛性 k_j の直列和として仮定している。まず、全体剛性 K と端部から取付金物までの距離 (L_b, L_c) の関係を図 7(a) に示す。図の縦軸は全体剛性 K 、横軸は L_c であり、図の実線は吊りボルトの剛性 k_0 （計算値）、プロットは全体剛性（実験値）を表している。 L_b が短いほど、 k_0 と K の差が大きくなっており、取付金物を取り付けたことによる吊りボルトの剛性低下が確認できる。次いで、取付金物の剛性 k_j と端部から取付金物までの距離 L_b の関係を図 7(b) に示す。図の実線は文献 2) において同定した取付金物の剛性（計算値）、プロットは本実験により同定した取付金物の剛性（実験値）である。取付金物の剛性は、 L_b が短いほど上昇していることが分かる。取付金物の載荷点位置と吊りボルトとの間には、偏心が存在するため、吊りボルトには振りモーメントが生ずる。 L_b が短いほど振りモーメントによる変形が拘束されるため、取付金物の剛性 k_j が大きくなったものと考えられる。

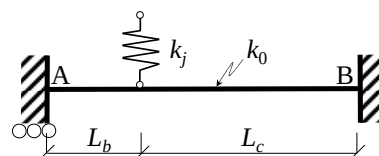
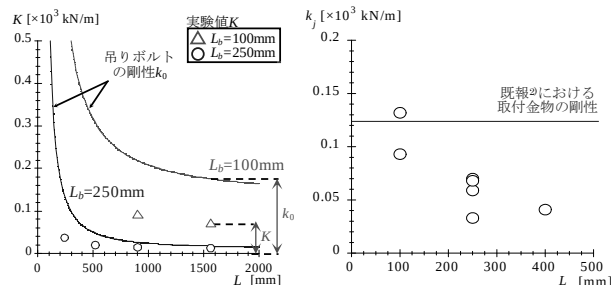


図 6 直列ばねモデル（吊りボルト+取付金物）



(a) 全体剛性 K (b) 取付金物の剛性 k_j

図 7 各試験体の剛性の比較

4 まとめ

本研究では、建築設備機器に慣例的に用いられるウィットねじを対象とし、引張実験と曲げ実験により材料特性と曲げに対する断面特性を把握した。さらに、取付金物を含む吊りボルトの要素実験を行い、取付金物の位置が吊り支持部材に与える影響について明らかにした。

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) 平野一郎，黒澤未来，吉敷祥一：建築設備機器の吊り支持部材の剛性・耐力と低サイクル疲労性能の評価，鋼構造年次論文報告集，第 30 巻，pp.468-474，2022.11
- 3) 橋本信，松島俊久，三好功一，田嶋一之，金子貴司，荒井安行：吊り式設備機器の耐震支持法における静的実験（その 1,2），日本建築学会大会学術講演梗概集，環境工学，pp.1021-2024，2014.9
- 4) 木下貴博，佐藤恭章，青井淳，森山敏彦：建築設備機器における吊りボルトの疲労破断に関する基礎的検討，日本建築学会大会学術講演梗概集，構造 I，pp.1049-1050，2019.9
- 5) 日本規格協会：JIS ハンドブック ねじ 1963，1963 年
- 6) 日本規格協会：JIS ハンドブック 4-1 ねじ I，2022 年

固体中の量子重ね合わせ状態のダイナミクス

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 中村一隆

1 はじめに

量子重ね合わせ状態は量子力学特有の状態であり、量子コヒーレンスやエンタングルメントと密接に関連しており、量子情報通信や量子コンピュータなどの新しい量子技術の基礎となっているものです。しかし、固体物質中において量子重ね合わせ状態は急速に失われてしまうため、そのダイナミクスを明らかにするためには、超高速の時間分解計測が必要である。

2 研究目的

本研究課題では、フェムト秒光パルスで励起される、電子状態やフォノン状態における量子重ね合わせ状態の超高速ダイナミクスを、フェムト秒時間分解領域分光実験および理論研究により明らかにすることを目的とする。

3 研究成果

固体に超短光パルスを照射することで、フォノン状態の重ね合わせ状態を発生させ、その時間発展を反射率の時間変化として検出することができる。通常、フェムト秒パルスを用いたポンププローブ型計測が行われ、プローブパルスの反射光強度が時間遅延の関数として、コヒーレントに振動（コヒーレントフォノン振動）する。この振動の振動数や強度変化を調べることで、フォノンの振動数やデコヒーレンス時間を調べることができる。われわれの研究グループでは、GaAs 半導体単結晶や炭素材料についてフェムト秒時間分解領域分光実験を行い、コヒーレントフォノン計測や量子経路干渉実験を行なっている[1,2]。そこで得られた実験結果の解析と解釈を行うために、量子モデルを用いた理論研究を行なった。特に、コヒーレンスの消失する過程のダイナミクスを取り扱うために、量子開放系を考え、量子マスター方程式を導入した数値計算を行えるようにした[3,4]。

GaAs 単結晶を対象として理論モデルを考えた。注目する系は、電子2準位系（基底状態と励起状態）と調和振動子系の結合系を考え、電子フォノン相互作用を取り入れた。光パルスによる電子遷移には電気双極子相互作用と回転波近似を用いた。フォノン状態は、調和振動子のフォック状態で展開した。また、本研究では多粒子系の立場から電子状態の位置付けを行なった。基底状態は価電子帯が全て電子で埋まっていて伝導帯が空の状態、励起状態は価電子帯の電子がひとつ伝導帯に励起された状態として、電子の生成消滅演算子を用いて定義した。状態の時間発展は、Lindblad 型量子マスター方程式を用い、QuTip パッケージ[5]を用いて計算した。この計算では、位相緩和を取り込むことができるとともに、われわれのグループがこれまで行ってきた2次摂動計算を超えた計算ができ、励起パワー依存性を計算することができるようになった。

共鳴条件で光励起したとき、光吸収経路により励起状態で生成したコヒーレントフォノン強度が励起パワー密度に線形に依存する領域において、ラマン経路により基底状態で生成したコヒーレントフォノン強度はサブリニアに増加し、飽和に近づいていく傾向が得られた。また、ダブルパルス励起による量子経路干渉の計算を行うと、ラマン経路では、ポンプポンプ時間遅延がゼロ近傍で強度の飽和が得られることが示され、これまでの実験結果と整合性の良い計算結果が得られた。また、実験で得られる量子経路干渉の干渉パターンがラマン経路による場合の干渉とよくあっていることも示され

た。

本研究で行なったモデルは、他の結合量子系にも応用可能であり、光学フォノンとプラズモンの結合状態のコヒーレント振動計算も行えるようになってきている。

4 ま と め

電子2準位系と調和振動子を用いた量子モデルハミルトニアンと Lindblad 型量子マスター方程式を用いて、コヒーレントフォノンダイナミクスの計算を行なった。共鳴条件での GaAs における光学フォノン強度の励起強度依存性を計算し、ラマン経路におけるフォノン生成の方が光吸収経路よりも低い強度で飽和に近づくことを明らかにした。構築した量子モデルは、他の結合量子系にも適用できるものと期待される。

参考文献

- 1) K. G. Nakamura et al., Phys. Rev. B 99 (2019) 180301(R).
- 2) I. Takagi et al., Phys. Rev. B 107 (2023) 184305.
- 3) I. Takagi et al., Solid State Commun., 373-374 (2023) 115316.
- 4) K. G. Nakamura and I. Takagi, in Progress in Ultrafast Intense Laser Science XVII, Topics in Applied Physics 151, Springer (in press)
- 5) J. R. Johansson et al., Comp. Phys. Comm. 184 (2013) 1234, and Comp. Phys. Comm. 183 (2012) 1760.

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

地球上の大気の約 80%を占める最もありふれた元素である「窒素」に着目し、有望な窒化物の機能発現を目的とした。具体的には、現在、強誘電体を光吸収層に用いた太陽電池応用には BiFeO_3 などのペロブスカイト型酸化物強誘電体が有力候補物質とされているが、これらの酸化物はバンドギャップが大きく、太陽光の大部分を透過してしまうという本質的な課題を内包している。そのため、高効率な強誘電太陽電池応用のためには、より適切な狭いバンドギャップを有する新材料の開拓が望まれている。そ

ういった中で、ペロブスカイト型構造を有する窒化物 LaWN_3 は、約 1.5–1.8 eV 程度の適切なバンドギャップから成る半導体的な電子構造と、約 60 $\mu\text{V}/\text{C}$ の高い自発分極を有する分極構造（空間群： $R3c$ ）を併せ持つことから、強誘電半導体となる可能性が示唆されていた[1]。2021 年にアメリカの研究グループが、その薄膜試料の合成に初めて成功したが、試料が高キヤ

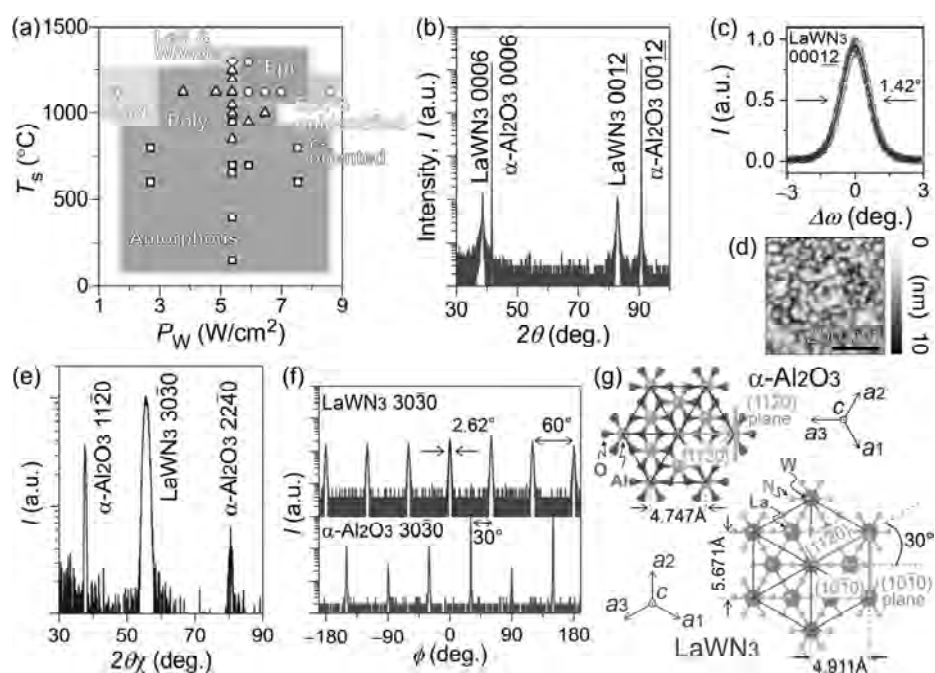


Fig. 1. LaWN₃エピタキシャル薄膜の成長条件最適化と構造解析。(a)薄膜成長条件として基板温度 (T_s) とタングステン (W) スパッタカソードの電力密度 (P_w) を変化させた際の、得られた結晶相と成長条件の関係。(b)最適化された LaWN₃エピタキシャル薄膜の面直方向の X 線回折パターン。(c)LaWN₃ 0001₂ 回折における X 線ロックングカーブ。(d)原子間力顕微鏡を用いたエピタキシャル薄膜表面像。(e)サファイア面内に沿った LaWN₃エピタキシャル薄膜の X 線回折パターン。(f) LaWN₃ 3030 回折とサファイア 3030 回折の面内対称性。(g)サファイア基板と LaWN₃エピタキシャル薄膜の面内のエピタキシャル関係。

リア濃度の多結晶体であったことから、圧電性の観察のみに留まり、期待されている強誘電性の分極反転の観察には至っていない[2]。また、2022年には東工大のグループが5 GPaの超高圧を使った多結晶体の合成に成功したが、こちらも期待されていた強誘電体特性の報告には至らなかった[3]。そこで本研究では、高品質 LaWN₃ エピタキシャル薄膜を c 面サファイア単結晶基板上に作製し、その光電子輸送特性を評価し、強誘電性の観察を目指した。

3 研究成果

高周波マグネトロンスパッタリングガンを採用したマルチカソードシステムを用いて、Fig.1(a)に示すように様々な基板温度と W カソードの電力密度で試料を作製することで、LaWN₃相が得られる成長条件を探索した。詳細な構造解析 (Fig.1(b)–1(f)) から、LaWN₃エピタキシャル薄膜は Fig.1(a)の赤色領域で示される 1000 度以上の高温で得られることがわかった。サファイア基板と得られた LaWN₃ 薄膜の間のエピタキシャル関係を Fig.1(g)に示す。Fig.1(e)の面内回折パターンでサファイア 1120

回折と LaWN₃ 3030 回折が観察されたことから、LaWN₃ ドメインは面内においてサファイアに対して 30 度回転してヘテロエピタキシャル成長していることが明らかになった。

得られた LaWN₃ エピタキシャル薄膜に対して室温で Hall 効果測定を行った結果、既報[2]と同様に約 2×10^3 S/cm の高い電気伝導度 (σ) と約 2×10^{22} cm⁻³ の高い電子濃度を有することがわかった。さらに、 σ の温度依存性 (Fig. 2) から、 σ が温度に対してほとんど変化しない縮退半導体となっていることも明らかになった。

Fig.3 は得られた LaWN₃ エピタキシャル薄膜の光学スペクトルである。約 1.8 eV の光学ギャップを明らかにし、近赤外光領域において、高濃度電子に由来する自由電子吸収 (FCA) を観察した。この FCA を反映して、試料は黒色であった (Fig.3(a)挿入図)。

以上のように、LaWN₃ 薄膜が金属的な縮退伝導を示したことから極低温 (<2 K) における電気抵抗

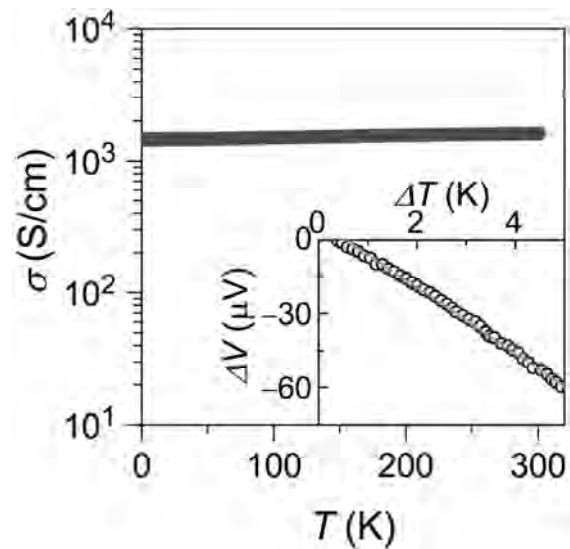


Fig. 2. LaWN₃ エピタキシャル薄膜の電気伝導度 (σ) の温度依存性。挿入図は、室温における熱起電力測定結果。

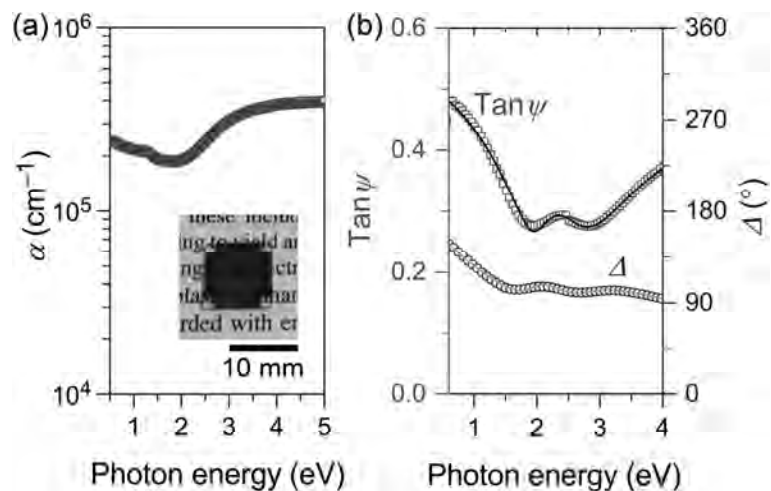


Fig. 3. LaWN₃ エピタキシャル薄膜の室温における(a)光吸収スペクトルと(b)分光エリブノトリーによって得られた光学スペクトル。(a)の挿入図は試料の写真。

率を調べた。その結果 (Fig. 4)、約 0.7 K において超伝導転移を観測した。期待された強誘電性の観測には至らず、対照的に高電子濃度と超伝導転移を観測した原因として、W や N の化学組成ずれが考えられる。そのため、より高品質な試料を実現する薄膜成長条件の更なる最適化や、全く異なる作製プロセスの開拓が強誘電性発現のための課題となる。

4 ま と め

大気の約 80%を占める最もありふれた元素である「窒素」に着目し、強誘電半導体として有望と期待されているペロブスカイト型構造を有する窒化物 LaWN_3 のヘテロエピタキシャル成長に初めて成功した。期待された強誘電性の観測には至らず、それとは対照的に 10^{22} cm^{-3} 台の非常に高い電子濃度と、縮退伝導に加え、超伝導転移も観測した [4]。期待通りの特性に至らなかった原因として、W や N の化学組成ずれが考えられる。そのため、より高品質な試料を実現する成長条件の更なる最適化や、全く異なる作製プロセスの開拓が今後必要不可欠になると考えている。

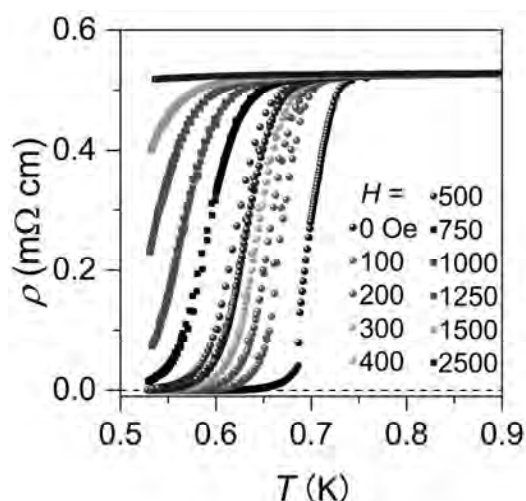


Fig. 4. LaWN_3 エピタキシャル薄膜の極低温における電気抵抗率 (ρ) の温度依存性。外部磁場依存性から、約 0.7 K における急峻な ρ の変化は超伝導転移を示す。

参考文献

- [1] Y. W. Fang, C. Fisher, A. Kuwabara, X. W. Shen, T. Ogawa, H. Moriwake, and E. Huang, Lattice dynamics and ferroelectric properties of the nitride perovskite LaWN_3 . *Phys. Rev. B* **95**, 014111 (2017).
- [2] K. R. Talley, C. L. Perkins, D. R. Diercks, G. L. Brennecke, and A. Zakutayev, Synthesis of LaWN_3 nitride perovskite with polar symmetry. *Science* **374**, 1488–1491 (2021).
- [3] S. Matsuishi, D. Iwasaki, and H. Hosono, Synthesis of perovskite-type LaWN_3 by high-pressure solid-state metathesis reaction. *J. Solid State Chem.* **315**, 123508 (2022).
- [4] K. Hanzawa and H. Hiramatsu, Heteroepitaxial Growth, Degenerate State, and Superconductivity of Perovskite-Type LaWN_3 Thin Films. *ACS Appl. Electron. Mater.* **5**, 2793 – 2798 (2023).

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

Tokyo Institute of Technology: T. Sasagawa

National High Magnetic Field Laboratory: B.K. Pokharel, Y. Wang, J. Jaroszynski,
J. Terzic, Z. Shi, P.G. Baity

2. Introduction & Aims of Research

In all families of carrier-doped highly correlated electron systems, charge and spin density modulations/orders are observed, but their relevance for the unconventional properties such as high-temperature superconductivity, pseudo-gap 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 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. We studied single crystals of a cuprate high temperature superconductor $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$, in which charge-order (CO) is in the form of stripes. The striped CO is stabilized by the anisotropy within the CuO_2 planes that is present only in the low-temperature tetragonal crystallographic phase, and the onset of the static CO occurs at $T \sim 71.65$ K in $\text{La}_{1.48}\text{Nd}_{0.4}\text{Sr}_{0.12}\text{CuO}_4$.

3. Results

We apply electric pulses multiple times. Fig. 1(a) shows the data obtained with $\tau = 2.5$ ms, $I_p = 4$ mA pulses applied four times. The first three pulses cause observable drops in the c -axis resistance R_c , and further pulse application does not result in any change of R_c . This provides evidence that an electric pulse causes predominantly nonthermal effects. To explore the conditions necessary to overcome the thermal regime, we determine both the first drops and the “residual drops”, i.e., ΔR_c produced by all subsequent pulses, as a function of I_p for a fixed τ [Fig. 1(b)] and vice versa [Fig. 1(c)]. In both cases, we see similar behavior: the first and total drops increase rapidly with I_p (and τ), followed by a much weaker dependence or quasi-saturation at high I_p (and long τ). Finally, by using multiple-pulse current injection in the regime where nonthermal effects dominate, we probe the current-induced resistive

metastable states as a function of T . We find that the first, residual, and total drops all have a sharp peak at $T = T_{\text{CO}} \sim 71.65$ K and that the drops are observed only in the warm-up case [Fig. 1(d)].

Our study of the pulsed current injection has revealed that there is indeed a threshold energy that needs to be injected into the system to induce switching into another resistive metastable state. The results are consistent with the pinning of the fluctuating CO, with fluctuations becoming weaker away from the transition, in agreement with general expectations. Thus, our experiment establishes pulsed current injection as a viable and effective method for probing the charge-order dynamics in various other materials.

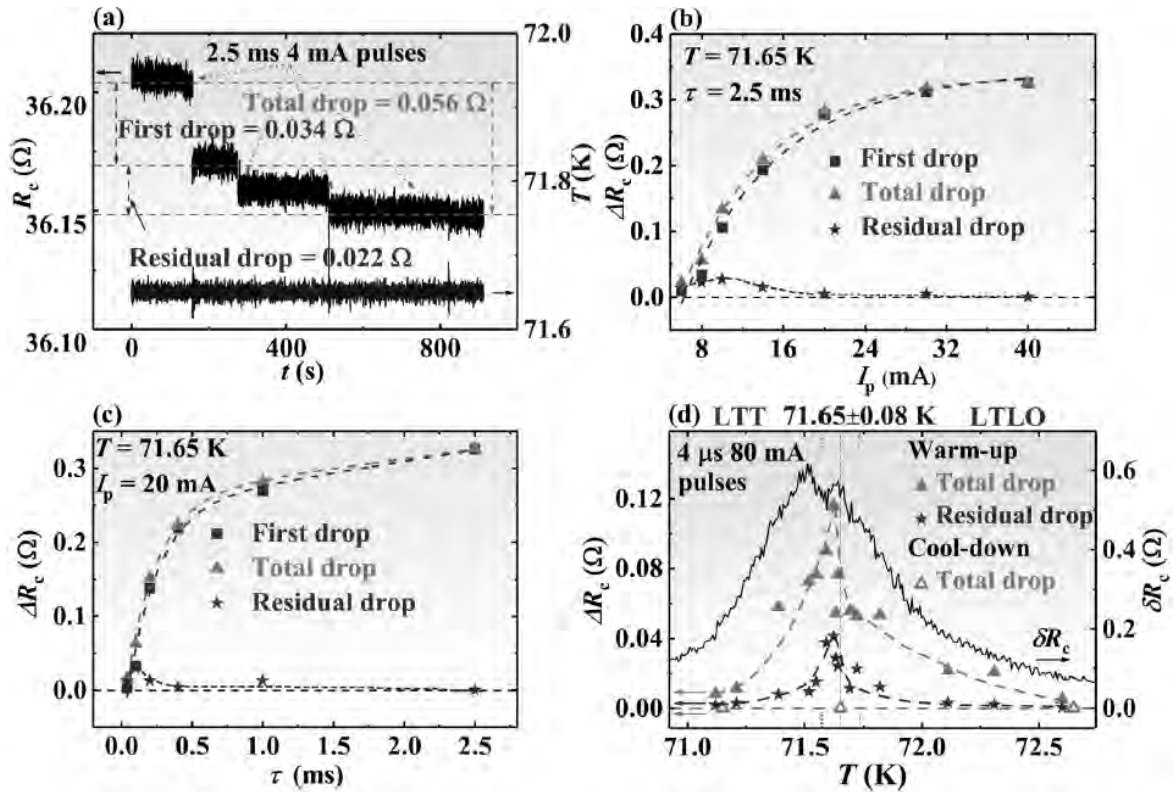


Figure 1 (a) Multiple identical pulses applied at $T = 71.65$ K in a warm-up process, generating multiple drops in the c -axis resistance R_c . The first ΔR_c drop is marked as the “first drop”, and the rest are marked as the “residual drop”. On applying the pulses many times, R_c does not change anymore and the sum of all the resistance drops is marked as the “total drop”. The first, residual, and total drops at $T = 71.65$ K vs (b) I_p for $\tau = 2.5$ ms, and (c) τ for a fixed $I_p = 20$ mA. (d) The drops obtained after applying $8 \mu\text{s}$, 80 mA current pulses multiple times at various temperatures. All the drops show a peak at $T = T_{\text{CO}} \sim 71.65$ K.

- [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-pressure growth and multiple structural phase transitions of Pb_2NiWO_6 single crystal with possible negative thermal expansion

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

Affiliation: Masaki Azuma

1 Introduction

Double perovskite oxides $\text{A}_2\text{BB}'\text{O}_6$ have attracted much attention in recent years for their interesting physical properties, such as magnetoelectric multiferroicity, half metallicity, and negative thermal expansion. Compared with polycrystalline samples, single crystals are more conducive to exclude external factors, such as grain boundary effects, and thus obtain intrinsic properties. Recently, we have successfully prepared high-quality Pb-based B-site ordered double perovskite Pb_2NiWO_6 single-crystal and polycrystal samples using high-pressure and high-temperature methods. Pb_2NiWO_6 crystallizes into a cubic structure with the space group $Fm\bar{3}m$ at room temperature. The bond valence sum calculations and X-ray absorption spectroscopy indicate that the charge combination is $\text{Pb}_2^{2+}\text{Ni}^{2+}\text{W}^{6+}\text{O}_6$. An antiferromagnetic phase transition was found to occur at 30 K by specific heat and dc susceptibility measurements. Surprisingly, the X-ray diffraction data at different temperatures and dielectric constant tests show that Pb_2NiWO_6 undergoes multiple structural phase transitions at low temperatures. Although the detailed process of structural phase transition is still unclear, a ferroelectric phase was found below 150 K. In addition, as is well known that ferroelectric structure phase transition is usually accompanied by a large negative thermal expansion, so the negative thermal expansion in Pb_2NiWO_6 is worth expecting. In this CRP-A project, we plan to measure the temperature dependent X-ray diffraction and Synchrotron X-ray diffraction at lower temperature to study the effect of temperature on the crystal structure. Besides, we will also verify the negative thermal expansion phenomenon through structural refinement and determine the driving force of phase transition by Synchrotron X-ray diffraction experiments.

Our research group (group leader: Prof. Youwen Long) is specialized for high-pressure synthesis and related physical property study in the Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences. 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 fields, as well as spectroscopy measurements. Actually, we have already completed several CRP projects of charge transfer and physical property studies of PbCoO_3 in 2018, high-pressure synthesis of PbFeO_3 in 2019, high-pressure synthesis of $\text{CaFe}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ in 2021 and negative thermal expansion of antiferroelectric $\text{Pb}_2\text{CoMoO}_6$ in 2022. Novel results are found in these compounds, resulting in some high-impact scientific journals such as *Nature Communications*, *Journal of the American Chemical Society* and *Small*. In conclusion, based on our close collaboration in recent years, a series of interesting original results are highly expected to be obtained by the present collaborative research project (Category A) on Pb_2NiWO_6 .

2 Aims of Research

Double perovskites with two cations occupying B-site orderly gained an increasing amount of interest in recent years due to their interesting properties and possible applications. In the B-site ordered double perovskites $A_2BB'O_6$, the twelve-coordinated A-site is occupied by a large cation, such as alkali metals, alkaline earth metals and rare earth ions, while $3d$, $4d$ or $5d$ transition metal ions orderly occupy the six-coordinated B/B'-site. Notably, Pb-based double perovskites $Pb_2BB'O_6$ hold a special position among ferroelectric and antiferroelectric materials because of the stereochemical activity of Pb^{2+} ion and the existence of oxygen octahedral sublattices. In addition, the ionic displacement and octahedral tilt can take place with the change of temperature or pressure, which will trigger a series of structural phase transitions. However, the volatilization of Pb and the formation of pyrochlore impurities increase the difficulty in the synthesis of single-crystal and polycrystalline samples for Pb-based double perovskites. High-pressure and high-temperature methods can effectively avoid these problems. Herein, we investigated the growth, crystal structure evolution and related physical properties of Pb-based double perovskite Pb_2NiWO_6 in detail. The propose of this project is aimed to prepare high-quality Pb_2NiWO_6 single crystals by high-pressure and high-temperature methods, and understand the relationship between structure and properties.

3 Results

Firstly, we tried to use high-pressure and high-temperature method to synthesize high-quality and large size Pb_2NiWO_6 single crystals. High-purity (>99.9%) starting materials of PbO, NiO and WO_3 powders were used. After high-pressure and high-temperature treatment, Pb_2NiWO_6 single crystals with the size of about 300 μm were obtained (see Figure 1).

In order to analyze the process of structural evolution of Pb_2NiWO_6 , temperature-dependent Synchrotron X-ray diffraction (SXRD) was performed using a large Debye-Scherrer camera installed at beamlines BL02B2 ($\lambda = 0.41987 \text{ \AA}$) of SPring-8 in a wide window from 5.7 to 300 K. As the temperature decreases, Pb_2NiWO_6 undergoes a series of low-temperature structural phase transitions. As shown in Figures 2 and 3, there are three obvious diffraction peaks separating at 280 K, 250 K and 160 K, indicating three structural phase transitions occur during the cooling. Further indexing based on the SXRD shows that Pb_2NiWO_6 may undergo structural evolution from cubic to monoclinic. Then, the structure refinements were performed by the Rietveld method using the GSAS program to examine the crystal structure of Pb_2NiWO_6 . As shown in Figure 4 (a), Pb_2NiWO_6 crystallizes into a tetragonal structure with the space group $I4/m$ at 280 K. From 270 K to 160 K, the symmetry of Pb_2NiWO_6 further decreases. The space group may be $Immm$ (see Figure 4 (b)). Below 160 K, the ferroelectric phase begins to appear. The space group of this ferroelectric phase is Pc .

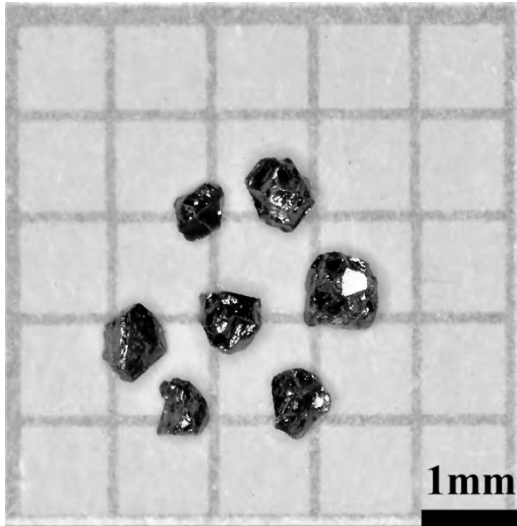


Figure 1. SXR D patterns for Pb_2NiWO_6 between 5.7 and 300 K.

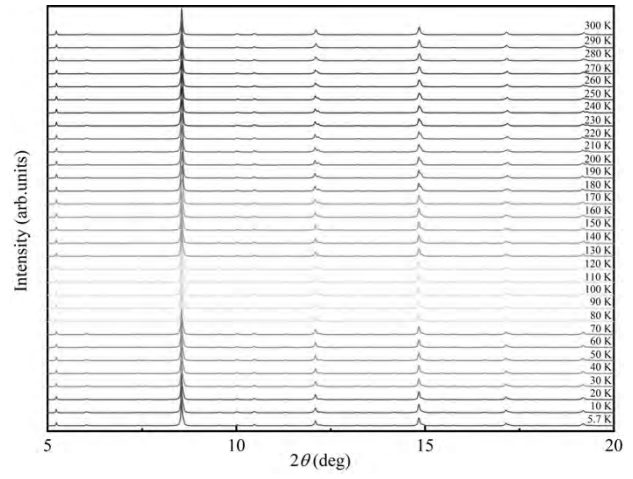


Figure 2. SXR D patterns for Pb_2NiWO_6 between 5.7 and 300 K.

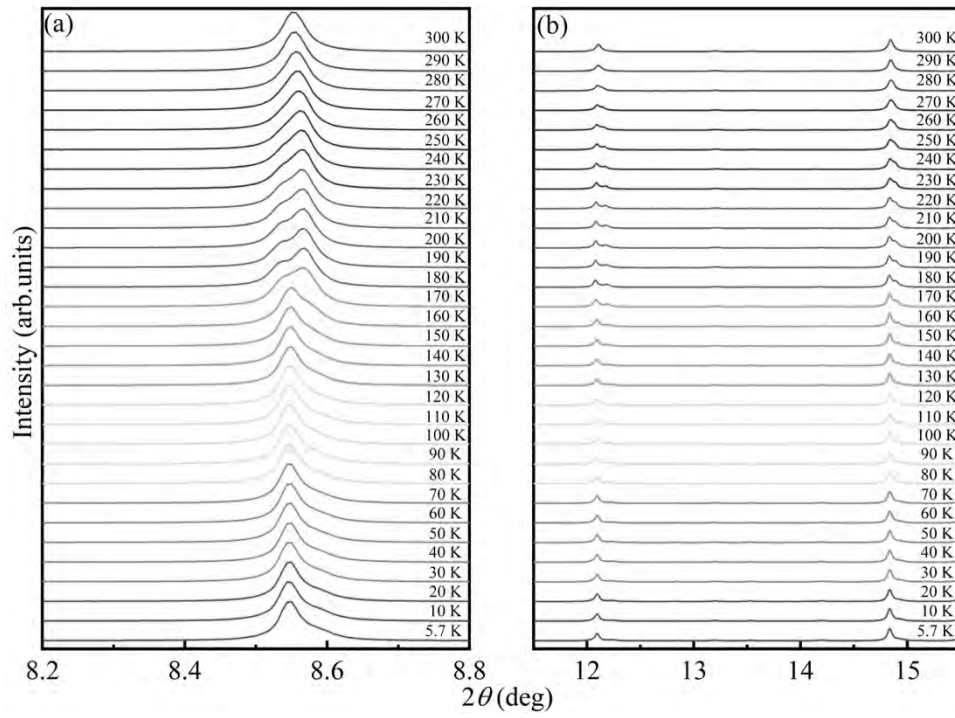


Figure 3. Enlarged SXR D patterns for Pb_2NiWO_6 between 5.7 and 300 K.

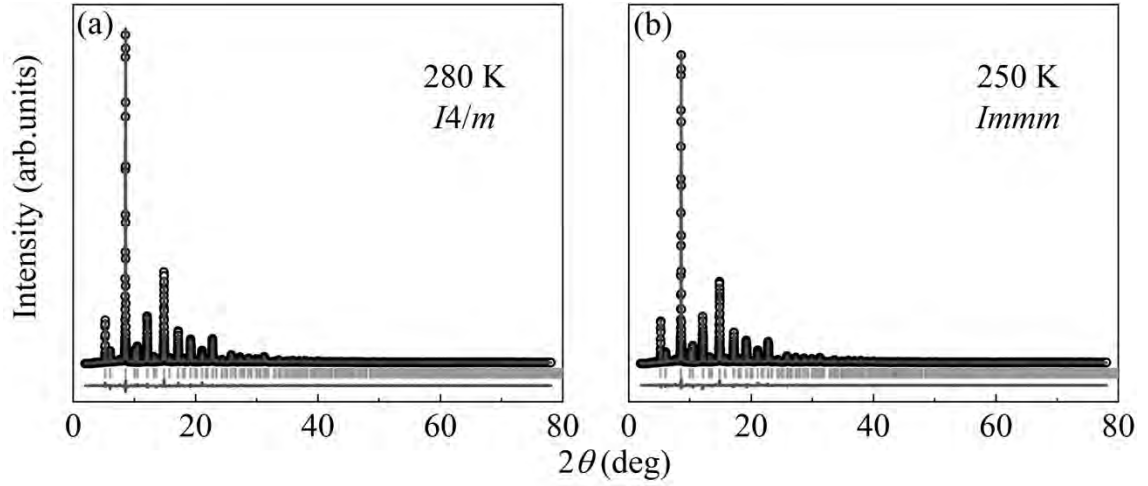


Figure 4. Powder SXRD pattern and refinement results at (a) 280 K and (b) 250 K for Pb_2NiWO_6 .

4 Conclusion / Summary

High-quality single-crystal Pb_2NiWO_6 samples were prepared at high-pressure and high-temperature. As the temperature decreases, Pb_2NiWO_6 undergoes three low-temperature structural phase transitions at 280 K, 250 K and 160 K. Pb_2NiWO_6 crystallizes into a $Fm-3m$ cubic phase at 300 K, and changes to a tetragonal structure with the space group $I4/m$ at 280 K. From 270 K to 160 K, the symmetry of Pb_2NiWO_6 further decreases. The space group may be $Immm$. Below 160 K, the ferroelectric phase begins to appear. The space group of this ferroelectric phase is Pc . Pb_2NiWO_6 exhibits interesting low-temperature structural evolution and magnetoelectric properties, providing a desirable material system for studying the relationship between structure and physical properties.

(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, 2 doctoral students exchange was done, thus two students from Kishiki Lab joined the Romanian research project called "Appropriate strengthening methods for traditional *paiantă* houses" for three months. Within this project, experimental tests were 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 (Fig. 1).

A series of 16 walls were tested in-plane in a static cyclic regime. The specimens' layout is shown in Table 1. Most of the walls were first tested without strengthening and after that, strengthening was applied, and then they were tested again, to check the effectiveness of the solution as it would be in the real situation after an earthquake.

The envelope curves obtained from the tested un-strengthened walls are shown in Fig. 2.



Type 1 – fired brick masonry infill



Type 2 – wattle and daub infill (horizontal)



Type 3 – horizontal laths with mud&straw infill



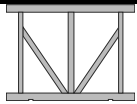
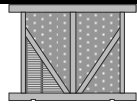
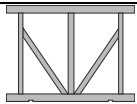
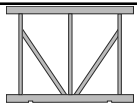
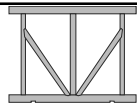
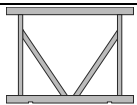
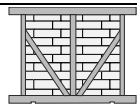
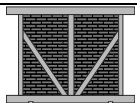
Type 4 – horizontal logs infill



Type 5 – AAC masonry infill

Fig. 1 – Types of infills that were tested

Table 1 List of test specimens

Specimen name	Configuration	Infill type	Remark	Specimen name	Configuration	Infill type	Remark
S1-a		None	For monotonic loading	S6-a		wattle and daub	Long diagonals connected with nails
S1-b		None	For cyclic loading	S6-b		wattle and daub	Small diagonals connected to the post in a stepped joint
S2		None	Cross-section of elements is 100x100 mm	S7		None	The connections between the diagonals and the frame are made in
S3		None	None intermediary post	S8		Autoclaved aerated concrete (AAC) brick masonry	AAC brick Dimension 599 x 100 x 200 mm
S4-a, S4-b, S4-c		Fired earth brick (230 x 60 x 110 mm)	The mortar has only clay, sand and water	S9-a, S9-b		Timber logs with a 120x1200 mm cross section	-
S5-a, S5-b, S5-c		Horizontal strips and earth mixed with staws	Dimension 50 x 22 x 2000 mm				

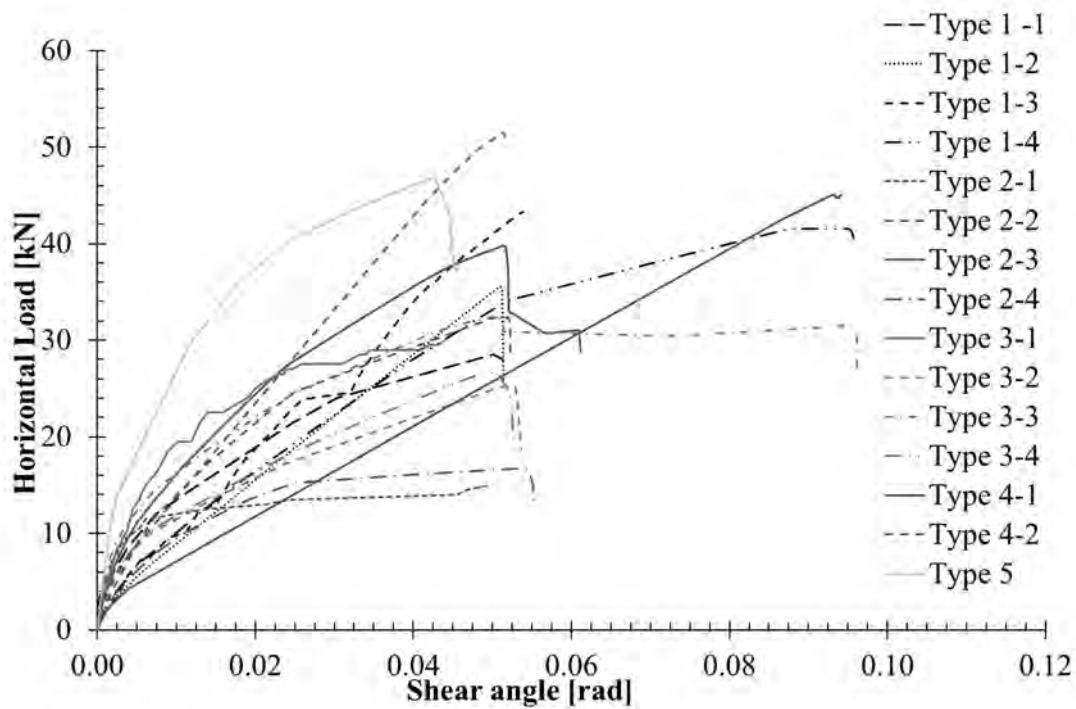


Fig. 2 – Envelope curves of all the tested un-strengthened walls

3 Results

Within the work done during this last year, both Romanian and Japanese professors collaborated successfully, and sent a paper that was also accepted at the World Conference on Earthquake Engineering in 2024, to be held in Milan, Italy. The co-authors of the paper included both prof. KISHIKI and Prof. DUTU, but also PhD students of Kishiki lab, Mr. Ichiro HIRANO and Mr. Sometrey MEY.

Two journal papers will be submitted with the experimental results.

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.

Development of Seismic Resilient Technologies for Pile-supported Wharves

Project Coordinator Name: CUI Yao

Affiliation: Dalian University of Technology, Faculty of Infrastructure Engineering, School of Civil Engineering, Institute of Structural Engineering

1 Introduction

Pile-supported wharves are a fundamental structural form in ports, consisting primarily of decks and piles. As pivotal maritime transportation hubs, the construction and operation of pile-supported wharves play a crucial role in fostering domestic and global trade growth. However, the escalating seismic activity worldwide has led to varying degrees of damage to wharf pile foundations in previous earthquakes [1, 2].

Current seismic design codes [2-4] typically focus on controlling the horizontal displacement response of the wharf by pile ductility design. Nevertheless, such design philosophy tends to underestimate the stiffness concentration effect of inboard piles or batter piles. To mitigate ductile damage and the stiffness concentration effect in pile foundations, the implementation of wharves with the seismic isolation system (SISW) have been imposed [5]. However, research on SISW has thus far been limited to case studies, and a systematic performance-based seismic design (PBSD) method has not been proposed. Therefore, this study proposes seismic objectives for SISW based on ASCE 61-14 [4] and presents a two-stage PBSD method for SISW. Finally, the effectiveness of the proposed design method for SISW is demonstrated and validated through a design case.

2 Aims of Research

Existing research on SISW lacks clear design methods and fails to effectively integrate with seismic performance objectives. Therefore, this study presents a Performance-Based Seismic Design (PBSD) method for SISW that combines multiple levels of seismic objectives. Subsequently, the PBSD method is applied to a reference facility, and its seismic performance is evaluated.

3 Results

3.1 Seismic Performance Objectives for Wharf with Seismic Isolation System

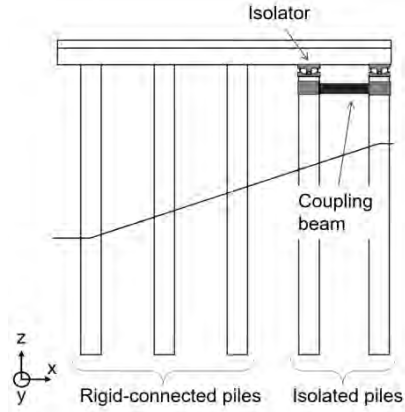
The ASCE Code "Seismic Design of Piers and Wharves (ASCE 61-14)" [4] establishes the minimum seismic hazard and performance requirements, specifying the performance levels of wharves according to different design classifications and seismic levels. In line with ASCE 61-14, this study presents the design objectives for SISW as outlined in Table 1.

Table 1 Design objectives for SISW

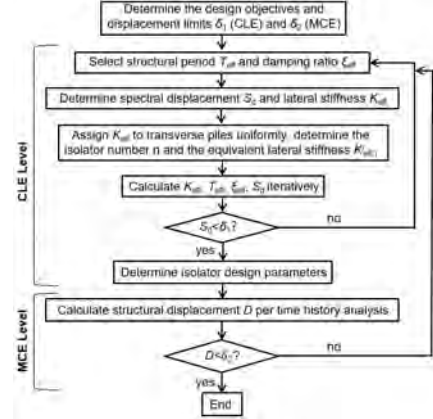
Seismic level	Operating level earthquake (OLE)	Contingency level earthquake (CLE)	Maximum considered earthquake (MCE)
Probability of exceedance	50%/50 years	10%/50 years	2%/50 years
Design classification	H2	Minimal damage	Minimal damage
	H1	Minimal damage	Controlled and repairable damage
	H0	Minimal damage	Controlled and repairable damage Life safety protection

3.2 Performance-Based Design Method for Wharf with Seismic Isolation System

This study proposes the isolation bearing Arrangement and the a two-stage design method for SISW, as illustrated in Fig. 1. The isolators should be arranged in a manner that ensures balanced lateral stiffness of each pile in the transverse row, distributing the seismic demands evenly among all piles. The design process consists of two stages: CLE level and MCE level. The design parameters of the isolation bearings are determined using the linear response spectrum method for the CLE level, while nonlinear time history analysis is employed to verify the deck displacement for the MCE level.



(a) Seismic isolation bearing arrangement



(b) PBSD method for SISW

Fig. 1 SISW construction and design method

3.3 Seismic Performance Evaluation of wharf with seismic isolation system

This section establishes a numerical model for a non-isolated wharf (with the same model size, pile foundation material, and modelling method as the SISW) to conduct time history analysis at CLE and MCE levels. The dynamic response results of the SISW are compared to discuss the differences between them in pile bending moment.

Fig. 2 present the distribution of bending moments in the piles at the peak displacement moments for the two types of wharves. In the SISW, all piles remain within the design elastic limits, while the outboard piles D and E of the NIW enter the plastic stage during the MCE levels. By balancing the stiffness of transverse piles, the SISW increases the proportion of seismic demand shared by the outboard piles, reduces the bending moment demand on the inboard piles, prevents short pile failure, and promotes balanced resistance of the wharf pile group against seismic action.

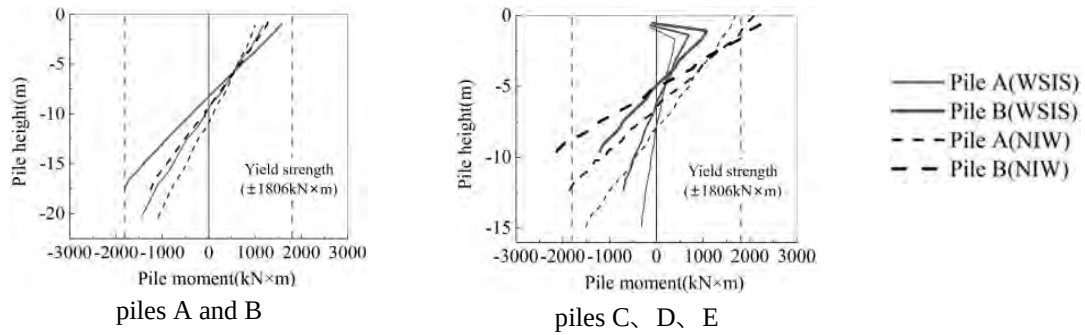


Fig. 2 Comparison of pile bending moments (piles C、D、E) at the moment of maximum displacement for two types of wharves (Wave Hollister, MCE level results only)

References

- [1] Chang S. Disasters and Transport Systems: Loss, Recovery and Competition at the Port of Kobe After the 1995 Earthquake. *J Transp Geogr* 2000;8:53–65. [https://doi.org/10.1016/S0966-6923\(99\)00023-X](https://doi.org/10.1016/S0966-6923(99)00023-X).
- [2] Working Group No. 34 of the Maritime Navigation Commission International Navigation Association. *Seismic Design Guidelines for Port Structures*. California: A.A. BALKEMA; 2001.
- [3] Overseas Coastal Area Development Institute of Japan (OCDI). *Technical Standards and Commentaries for Port and Harbour Facilities in Japan*. Tokyo: OCDI; 2009.
- [4] American Society of Civil Engineers. *Seismic Design of Piers and Wharves (ASCE/COPRI 61-14)-1*. Virginia: American Society of Civil Engineers; 2014. <https://doi.org/10.1061/9780784413487>.
- [5] Mito M, Uwabe T, Kitazawa S, Makabe T, Nakahara T. The Shaking Table Tests and Seismic Response Analysis on the Pier with Isolation System. *Proceedings of Civil Engineering in the Ocean* 2000;16:469–74. <https://doi.org/10.2208/prooe.16.469>.

4 Conclusion

This work introduces a performance-based seismic design (PBSD) method for wharves with the seismic isolation system (SISW). Subsequently, a reference wharf is designed using the proposed method, and its seismic performance is numerically investigated. The specific findings are as follows:

- (1) Performance-based seismic objectives for SISW are established, and a two-stage PBSD method for SISW is proposed. In the first stage, the design for the CLE level is based on the elastic response spectrum method, with a focus on determining the design parameters of isolation bearings to achieve uniform pile stiffness. In the second stage, displacement verification is conducted for the MCE level through time history analysis.
- (2) Through the seismic performance investigation of a reference wharf employing the proposed PBSD method, the following conclusions are drawn:
 - 1) SISW, using piles of the same specifications, achieves a higher fortification level than non-isolated wharves (NIW), attaining "minimal damage" objectives at the CLE level and "controlled and repairable damage" objectives at the MCE level.
 - 2) SISW avoids "short pile failure" caused by increased stiffness in inboard piles compared to NIW, and the design principle of uniform pile stiffness enables transverse piles to collectively resist seismic action.

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. Following the results from the previous CRP 2022, the project assesses through numerical analyses the correlation between seismic damage level and variations in modal properties of structures. To this aim, a refined finite element model validated on experimental results has been built for reinforced concrete frames and buildings with masonry infilled walls, widely adopted in the Mediterranean regions. A methodology for deriving threshold values for damage identification and quantification has been developed using the software *OpenSees* to assess the correlation between frequency variation and seismic damage level for increasing ground motion intensity.

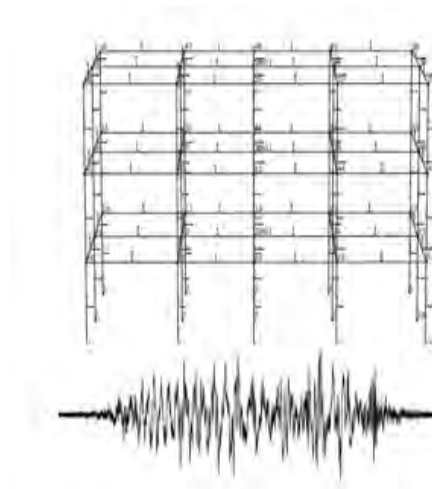


Figure 1. Numerical model.

3 Results

A probabilistic damage assessment has been conducted on a dataset of 100 3D RC bare frames with geometrical and mechanical parameters typical of Mediterranean residential buildings.

A seismic damage scale compatible with the EMS 98 has been selected and fragility curves expressing the probability of exceedance of a certain damage level as a function of the variation of the natural frequency of the frame have been derived, as reported in Figure 2.

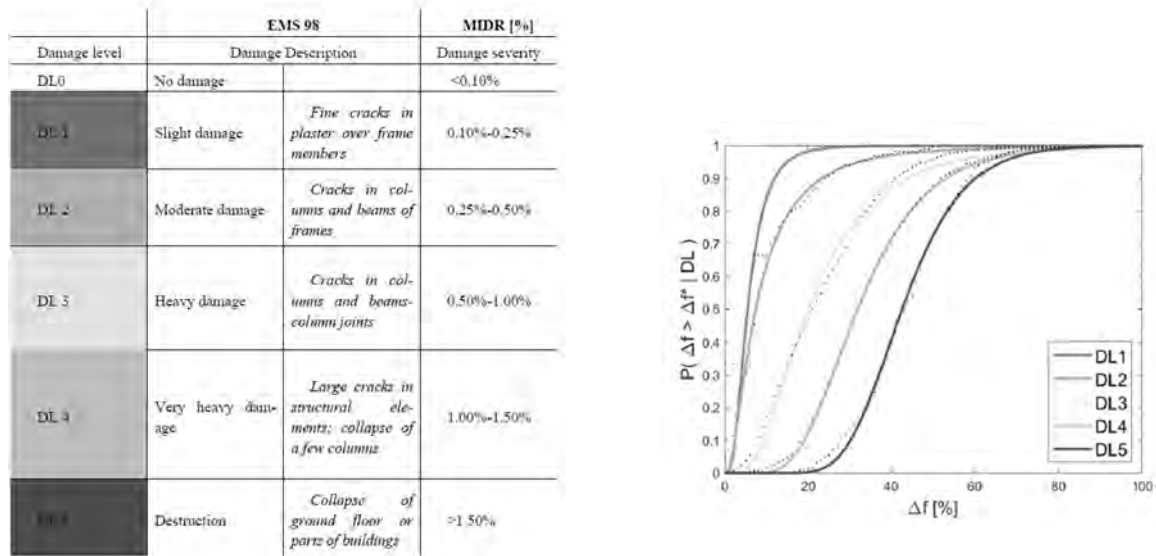


Figure 2. Damage scale and fragility functions for the natural frequency variation.

4 Conclusion / Summary

A methodological framework has been developed to correlate the variation of natural frequency of structures in relation with an occurred damage. Natural frequency variations due to seismic damage have been experimentally measured on full-scale infilled RC frames subjected to pseudo-dynamic tests, and FE models validated against experimental data are able to reproduce the natural frequency variation as a function of damage to structural components. Probabilistic damage assessment has been performed to produce fragility functions that correlate the frequency variation with the probability of occurrence of different damage levels. Such functions can be adopted for a fast damage assessment based on the acquisition of data from vibration-based SHM systems. Future works will include different sources of uncertainties for a better definition of fragility functions for infilled RC frames.

Assessment of Modeling Techniques for RC Beam–Column Joints Subjected to Cyclic Loading

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

Affiliation: Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, University of Peradeniya

1 Introduction

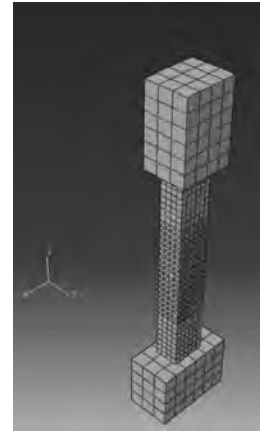
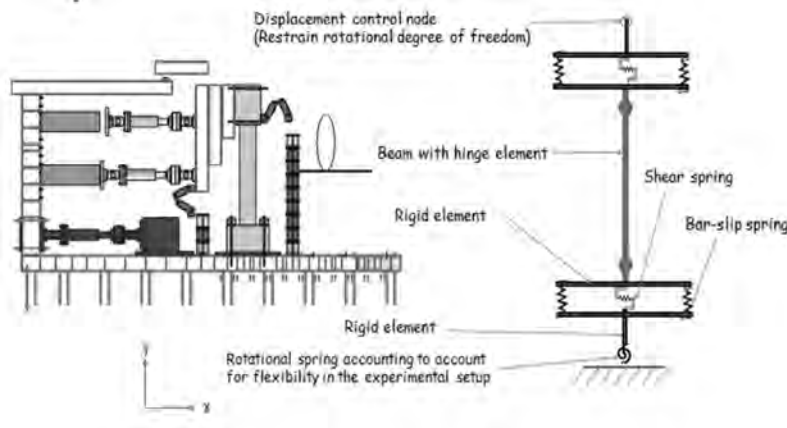
Beam–column connections are the most critical components of reinforced concrete (RC) structures. Joints in RC structures constructed with no seismic provisions have an insufficient capacity and ductility under lateral loading and can cause the progressive failure of the entire structure. Therefore, several modeling techniques have been devised in the past to capture the non-linear response of such joints. Modeling techniques used to capture the non-linear response of reinforced-concrete-beam–column joints range from simplified lumped plasticity models to detailed fiber finite element (FE) models. The macro-modeling technique is highly efficient in terms of the computational effort, analysis time, and computer memory requirements. Although macro-models excel in forecasting global responses, they lack the capability to simulate local responses. On the other hand, detailed finite element (FE) models have the ability to forecast both global and local responses of structures. Nevertheless, they demand significant computation effort, analysis time, and computer memory resources. In this study, multi-spring models and detailed FE models of beam-column joint region will be developed and validate with the full-scale cyclic results data available in the Kono Laboratory at Tokyo Institute of Technology. As each model is critically evaluated, and their respective capabilities and limitations are explored, it should help researchers to improve and build on modeling techniques both in terms of accuracy and computational efficiency.

2 Aims of Research

- Examination of macro-modeling methods and detailed finite element modeling techniques for RC beam-column joints
- Critical assessment of the strengths and weaknesses of each modeling technique through simulation benchmark data
- Proposal of recommendations for modeling RC Beam-Column Joints under Cyclic Loading

3 Results

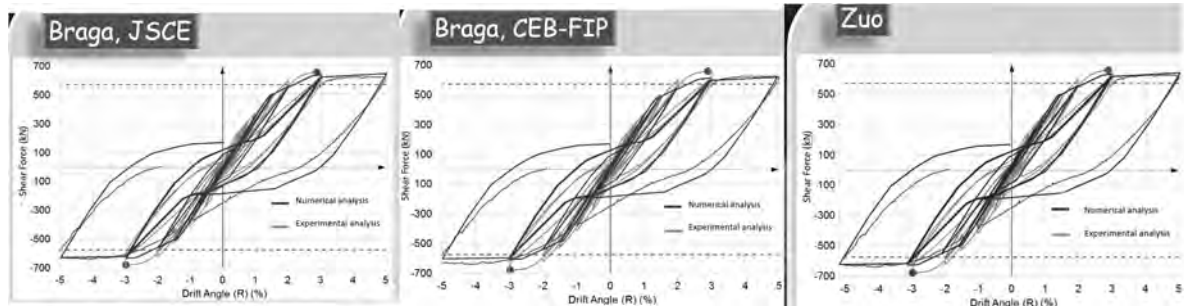
Experimental setup and proposed numerical models with OpenSees and ABAQUS is shown in Figure 1. The specimen is subjected to reverse cyclic loadings. This section discusses the results from the multi-spring models with OpenSees and detailed FE models with ABAQUS software.



ABAQUS model

Figure 1. Experimental setup with proposed macro element model (OpenSees) and detailed FE model (ABAQUS)

Three selected bond models (JSCE 2005; Braga-CEB-FIP 1990; Zuo 2000) are considered for macro element model in OpenSees. In ABAQUS, surface based cohesive behavior bond model together with concrete damage plasticity model used to simulate the bond slip behavior in reinforced concrete. In ABAQUS, concrete damage plasticity parameters were selected after simulating pullout experimental tests available in the literature (Figure 3). Comparisons of global response from OpenSees with experimental data shown in Figure 2. Comparisons of global response from ABAQUS with experimental data shown in Figure 5.



Macro-model with Brage, JSCE

Macro-model with Brage, CEB-FIP

Macro-model with Zuo

Figure 2. Comparison of experimental results versus numerical results for OpenSees software

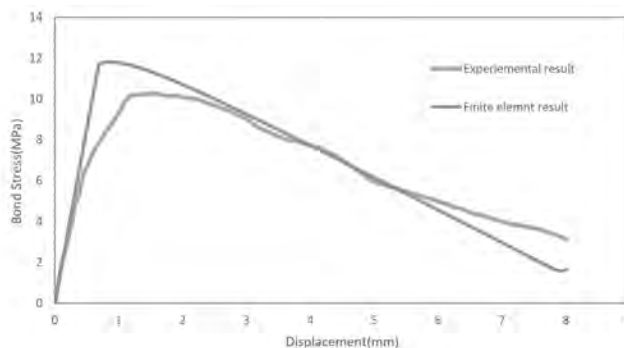


Figure 3. Finite element results for Pull out test-Lettow and Eligehausen (2003) in ABAQUS

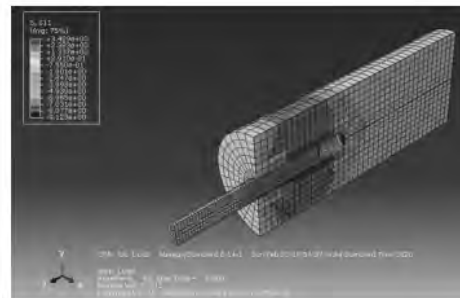


Figure 4. Stress distribution along the steel concrete interface S11 from ABAQUS

Macro model incorporating Braga with bond strength given in JSCE code most appropriate in predicting the global response of beam-column joint under cyclic loading. On the other hand, macro models cannot be used to understand the local deformation behavior and stress distribution in the plastic hinge region. The ABAQUS model was very much capable of predicting the pull out behavior cylinder specimens available in the literature. However, in this study, ABAQUS model is found to be time consuming and encounter numerical errors when modeling the full-scale beam-column model under cyclic analysis. The Figures 5 show strain results obtain for main reinforcement and second stage reinforcement. Note, ABAQUS model results are available up to 1.10% drift only.

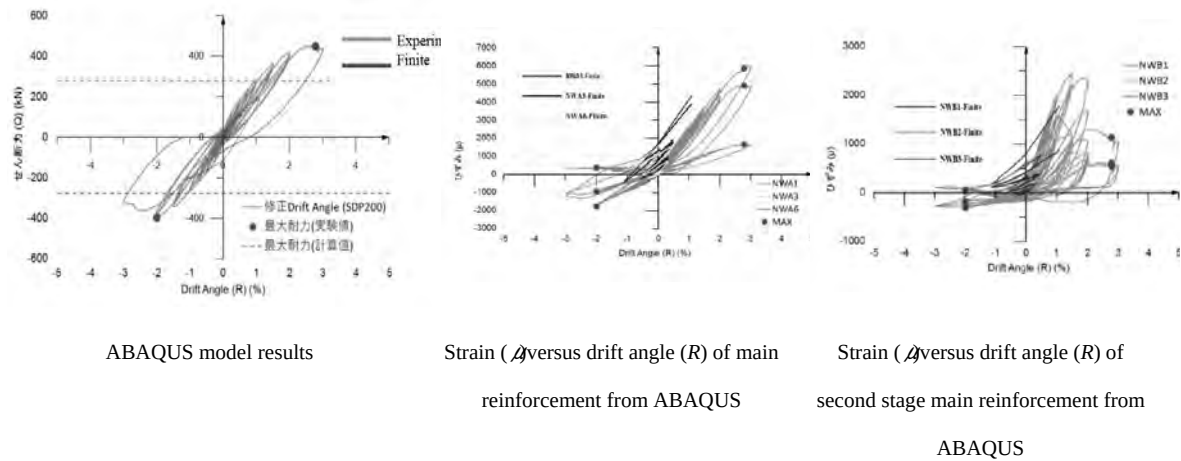


Figure 5. Comparison of experimental results versus numerical results for ABAQUS FE Software

4 Conclusion / Summary

The OpenSees macro models are found to be capable of simulating the global response of the structure under cyclic loading. OpenSees model incorporating Braga with bond strength given in (JSCE code) accurately predict the bar pullout stress under cyclic loading. The model building and analysis is duration is significantly smaller compared. A 3D finite element model was introduced using Abaqus software, to simulate the behavior of Reinforced Concrete Beam-Column joint under static cyclic loadings. Concrete Damaged Plasticity Model with given parameters is capable of modeling the bond slip behavior of reinforced concrete. Traction separation law with surface based cohesive behavior is capable to model the bond-slip in reinforced concrete structures. Recommended Concrete Damage Plasticity parameters in ABAQUS based on the pull out data are shown below.

Dilation angle (ψ)	Eccentricity	f_{bo}/f_{co}	K	Viscosity Parameter
38°	0.1	1.16	0.67	0.001

All-optical manipulation of charge density waves in kagome metal CsV_3Sb_5

Project Coordinator Name: Jianbo HU

Affiliation: Institute of Fluid Physics, Chian Academy of Engineering Physics

1 Introduction

When the Fermi energy (E_F) approaches the Van Hove singularity (VHs) in electronic band structure (i.e., the so-called Van Hove scenario), electronic interactions are drastically amplified by the divergent density of states (DOS), leading to new phases of matter with exotic properties. This physical concept inspires enormous experimental demonstrations of correlated electron phenomena and has been further utilized as an intriguing avenue to statically engineering collective quantum phenomena in various material systems. However, an important path forward is to dynamically tune the Van Hove scenario using an optical pulse, which may achieve novel correlated electron phases that persist, far from equilibrium, and are inaccessible by conventional static tuning approaches.

In this work, we utilize ultrafast coherent phonon spectroscopy to investigate the possibility of optically manipulating the charge density order in kagome metal CsV_3Sb_5 . Comprehensive temperature and excitation density-dependent coherent phonon behaviors reveal an unexpected manipulation of the CDW state with photoexcitation, which persists over nanoseconds, is absent of threshold, and exhibits a monotonic lowering of transition temperature (TCDW) with increasing excitation fluence.

2 Aims of Research

This project aims to utilize ultrafast coherent phonon spectroscopy to investigate the possibility of optically manipulating the charge density order in kagome metal CsV_3Sb_5 , which is based on the nonequilibrium perturbing the energy resonance between the VHs and the Fermi level. This will open exciting prospects for all-optical engineering of the Van Hove scenario to tune correlated quantum phases in topology networks.

3 Results

Firstly, we have observed only one phonon mode with a frequency of ~ 4.0 THz at temperatures beyond 80K and three additional oscillation modes with frequencies of ~ 1.3 , ~ 2.9 , and ~ 3.5 THz when the temperature goes down to 70K. From the map of FFT, three additional coherent phonon modes appear abruptly just below a critical temperature at ~ 74 K, implying that they are highly related to the CDW structural modulation, and photoexcitation can modulate the CDW phase in CsV_3Sb_5 . In addition, there exists a second critical transition temperature (~ 50 K), at which the frequency of the ~ 3.5 THz mode undergoes a sudden discrete shift and the amplitude of the ~ 1.3 THz mode becomes heavily divergent.

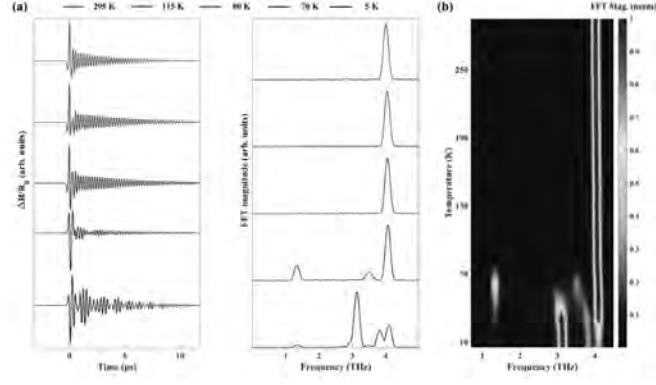


Figure 1. (a) Transient photoinduced coherent oscillations after subtracting the incoherent electronic response (the left panel) and corresponding FFTs (the right panel). The curves are offset vertically for clarity. (b) Normalized two-dimensional color map of the Fourier transform as a function of temperature and frequency. Two charge density orders with distinct transition temperatures can be resolved.

Secondly, we have conducted a three-pulse experiment to rule out that these anomalous features originating from the trivial laser-induced heating effects. The experiment shows that the heat dissipation time for an individual laser pulse is about ~ 1.4 ns in CsV_3Sb_5 at 80 K, which is much less than the 12.5 ns time interval for the 80 MHz repetition rate. Hence, we can confirm that the photoinduced modulation of CDW states in CsV_3Sb_5 is nonthermal in origin and this modulation can persist for nanoseconds.

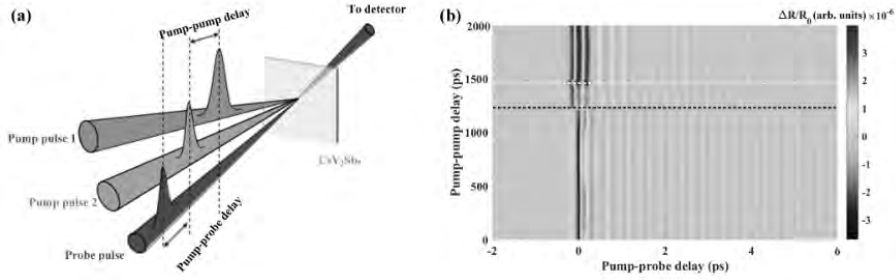


Figure 2. Pump-pump-probe coherent phonon spectra of CsV_3Sb_5 at 80 K. (a) Schematic of the three-pulse experiment. The fluence of each pump pulse is $\sim 1.6 \mu\text{J}/\text{cm}^2$. (b) Normalized two-dimensional color map of transient photoinduced coherent oscillations as a function of the pump-pump delay and the pump-probe delay.

4 Conclusion / Summary

Experiments in our work demonstrate that in kagome metal CsV_3Sb_5 one can effectively tune the CDW phase by a weak laser pulse with distinct features including the absence of excitation threshold, a monotonic decrease of TCDW with increasing fluences, and an ultraslow recovery process, which is attributed to photoexcitation modulated energy resonance between the band fermiology and the Van Hove singularity in kagome lattices. Our observations highlight the role of band topology in emergent electronic phenomena and may provide enlightenment for the nonequilibrium manipulation of exotic quantum phenomena.

Tailoring the nature of Ni/SiO₂ catalysts in the reduction of CO₂

Project Coordinator Name: Yu-Chuan Lin

Affiliation: National Cheng Kung University

1 Introduction

CO₂ valorization into C1 chemicals like formic acid, CO, and methanol can mitigate the impact of global warming by replacing fossil-based processes. Most valorization routes involve reduction steps, where CO₂ accepts electrons from an electron-donating reagent, typically H₂. The fundamental products of CO₂ reduction are CO and CH₄, originating from the reverse water–gas shift (RWGS) and the Sabatier reaction (CO₂ methanation), respectively. Occasionally, RWGS and CO₂ methanation run concurrently with CO methanation and reverse dry reforming. The interconnected nature of these reactions poses a challenge, particularly in limiting methane formation to maintain high CO selectivity, as exemplified in the RWGS system.

2 Aims of Research

In this study, a RWGS-focused Ni catalyst (Ni_{0.2}@S-1) was developed by reducing encapsulated Ni cations in silicalite-1 ($x = 0.2$ wt% and 2.0 wt%). Comparative analysis with other Ni catalysts, such as impregnation-made (Ni_{0.2}/S-1) and reduced Ni phyllosilicate (Ni_{0.2}@PS), revealed that Ni_{0.2}@S-1 exhibited superior RWGS activity, boasting a CO space–time yield (STY_{CO}) of 9.7 mol gNi⁻¹ h⁻¹ and no detectable CH₄ byproduct. The moderate strength of the Ni–O–Si bond in S-1-encapsulated Ni played a pivotal role in creating finely dispersed Ni⁰ and Ni^{δ+}, along with enriched bridging oxygen of Ni–O–Si species post-H₂ reduction. Comprehensive analysis of catalyst properties, including bulk and surface structures, was conducted alongside a mechanistic study. The characterization results revealed that a weaker adsorption and higher adsorption energy on the Ni@S-1 surface. This supports the rapid adsorption and observed high selectivity of CO, underscoring the role of the silica framework (S-1) in tuning reduced Ni species from methanation-oriented to RWGS-oriented active phases.

3 Results

Figure 1a illustrates the catalytic outcomes. For Ni_x/S-1-red catalysts, CO₂ conversion (53.2–57.0%) and selectivities of CO (36.8–38.3%) and CH₄ (61.7–63.2%) closely resembled reported results for 2.0 wt% Ni/SiO₂ in CO₂ methanation ($X_{\text{CO}_2} = 67\%$, $S_{\text{CO}} = 57\%$, $S_{\text{CH}_4} = 43\%$). Conversely, varying Ni loading for Ni_x@S-1-red and Ni_x@PS-red yielded distinct performances. At 2.0 wt% Ni loading, CO₂ conversion (41.1–55.3%) and selectivities of CO (51.0–59.2%) and CH₄ (40.8–49.0%) mirrored those of Ni_x/S-1-red catalysts. However, at 0.2 wt% Ni loading, Ni_{0.2}@S-1-red and Ni_{0.2}@PS-red achieved conversions of 41.4% and 2.6%, respectively, producing exclusively CO (>99.9%) with undetectable methane. This underscores that the activity of the Ni catalyst is influenced by varying silica frameworks. Furthermore, the Ni content and structural

parameters for each used catalyst closely matched its fresh form, indicating the absence of Ni leaching and agglomeration.

The impact of temperature on Ni_{0.2}@S-1-red and Ni_{2.0}@S-1-red was examined, as depicted in Fig. 1b, considering an equilibrium conversion of CO₂ based on gas-phase thermodynamics for RWGS and methanation. For Ni_{0.2}@S-1-red, CO₂ conversion rose from 9.1% to 47.8% with increasing temperature, yielding solely detectable CO. Notably, at 450 and 500 °C, observed CO₂ conversions closely matched equilibrium values (43.4% and 49.6%, respectively), affirming the high RWGS activity of Ni_{0.2}@S-1-red. In contrast, Ni_{2.0}@S-1-red exhibited higher CO₂ conversion (46.3–58.4%) than the RWGS equilibrium line, accompanied by significant CH₄ production (60.0% to 15.2%) in the 350 to 500 °C range, indicating concurrent RWGS and methanation processes.

Given that methane results from deep hydrogenation of *CO on Ni, increasing contact time was expected to boost methanation rates. Fig. 1c illustrates the effect of contact time (GHSV) on Ni_{0.2}@S-1-red at 450 °C. While extending contact time (GHSV from 12,000 to 1,500 mL gcat⁻¹ h⁻¹) enhanced CO₂ conversion to reach the RWGS equilibrium line, it did not affect methanation rates (CO selectivity > 99%). Thus, the RWGS-active nature of Ni_{0.2}@S-1-red was confirmed.

The durability test of Ni_{0.2}@S-1-red is presented in Fig. 1d. The conversion of CO₂ (32.3%) and CO selectivity (>99%) remained consistent over a 100-hour on-stream test, underscoring the high stability of Ni_{0.2}@S-1-red. Analysis of the isotherm, XRD pattern, and EXAFS profile after the 100-hour test revealed that the surface area (357.8 m² g⁻¹), relative crystallinity (77%), and CN values of the RDF profile for the 1st Ni–O (4.76) and 2nd Ni–Ni (5.09) shells closely matched those of its fresh form. The nearly unchanged structure of post-reaction Ni_{0.2}@S-1-red further emphasized its stability in CO₂ hydrogenation.

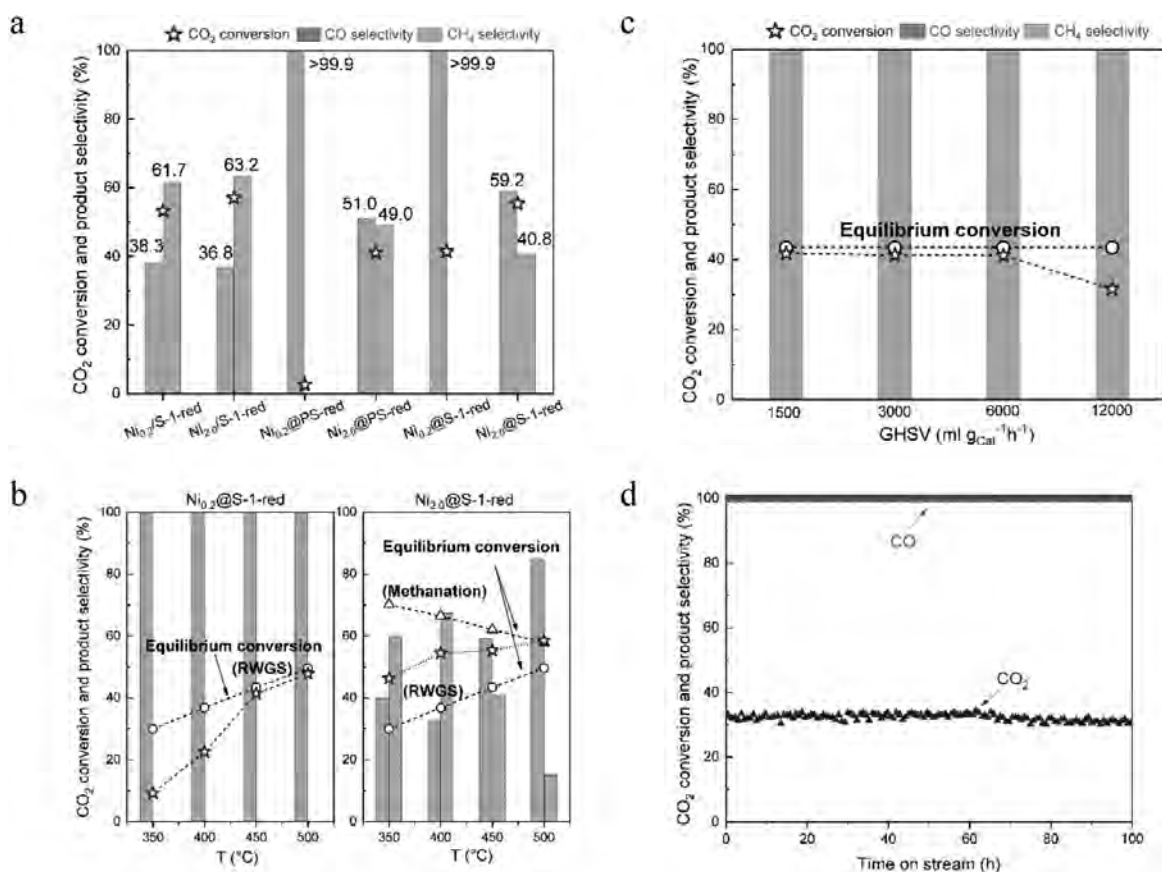


Figure 1. (a) Catalytic performances of the tested catalysts in CO₂ hydrogenation. Reaction conditions: $T = 450$ °C, $P = 0.1$ MPa, $H_2/CO_2 = 3$, and $GHSV = 6000$ mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹. (b) The tests of temperature effect of Ni_{0.2}@S-1-red and Ni_{2.0}@S-1-red. Reaction conditions: $P = 0.1$ MPa, $H_2/CO_2 = 3$, and $GHSV = 6000$ mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹. (c) The tests of GHSV effect of Ni_{0.2}@S-1-red. Reaction conditions: $T = 450$ °C, $P = 0.1$ MPa, $H_2/CO_2 = 3$. (d) The 100 h on-stream test of Ni_{0.2}@S-1-red. Reaction conditions: $T = 450$ °C, $P = 0.1$ MPa, $H_2/CO_2 = 3$, and $GHSV = 12000$ mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

4 Conclusion / Summary

In this study, we've harnessed the silica-confinement effect to finely adjust Ni catalyst characteristics in RWGS. The Ni_{0.2}@S-1-red catalyst, produced through Ni-encapsulated S-1 reduction, has shown promising results, achieving near-theoretical CO₂ conversion with exclusive CO production. This success is attributed to Lewis acidic Ni²⁺ and bridging O of Ni^{δ+}-O-Si, both exhibiting moderate CO₂ adsorption strengths. CO demonstrated weaker adsorption and higher adsorption energy on the Ni@S-1 surface than the S-1 surface. Importantly, the potential extension of this confinement effect to other supports, such as Titanium Silicalite-1 (TS-1) zeolite, is currently under investigation.

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

Reliable estimation of the lateral resistance of vertical structural elements is most essential for the assessment of seismic capacity of existing structures and also for retrofit design. Design code principles for new structures are appropriate for structural elements which conform to the reinforcement detailing characteristics prescribed by the specific code. Therefore, design equations often fail to accurately estimate the lateral resistance of elements with different detailing. A similar shortcoming exists also in case of older structures with inadequate transverse reinforcement in which the longitudinal bars tend to buckle in the event of an earthquake because of sparsely spaced stirrups. Hence the need of a reliable design model of the estimation of lateral resistance of vertical structural elements, irrespective of the confinement characteristics.

2 Aims of Research

This project aimed to study analytically the effect of the layout of confinement, both in-height and in-plan, on the resistance of reinforced concrete vertical structural elements and also to propose reliable design equations, both in case of modern reinforcement detailing as well as in case of RC elements with substandard reinforcement detailing. The project focused on the impact of the confinement layout on the axial strength of RC columns, also in the presence of extra confinement provided by fiber reinforced polymer jackets. Design models, including code equations, were assembled from the literature. Furthermore, a new design model was proposed. The predictions of all models were evaluated against an assembled broad database. The project profits from observations on tests performed as part of CRP2022.

3 Results

A database of 433 specimens, 168 with round and 265 with rectangular cross section, has been assembled aiming at the evaluation of the predictive capacity of the design models considered. The database includes reinforced concrete specimens with different amount of confinement, either with only steel transverse reinforcement, or both with steel stirrups and fiber reinforced polymer jackets (FRP). Different design models were applied to predict the axial strength of the columns. Considerable differences in the design

procedures were observed, including the accuracy of predictions. Available models have, in general, better performance for round section, in which lateral confinement is uniform, as compared to rectangular sections. Reduced accuracy is also obtained in case of columns with sparse stirrups along the height, for which buckling of the longitudinal reinforcement bars may occur. One of the major parameters determined to affect the analytical predictions, particularly for rectangular cross sections, is the estimation of the effective lateral confining pressure and how this contributes to axial resistance.

For the specimens with rectangular sections in the database Figure 1 displays the comparison between analytical and experimental axial resistance owing to confinement, $f_{c,c}$, divided by the unconfined concrete strength, f_{co} , for the lateral confining efficiency attributed both to steel stirrups and to FRP confinement calculated according to ACI Committee 440 (Fig. 1a), and to Eurocode 8, part 3 EC8-3) (Fig. 1b). It is observed that ACI overestimates, while EC8-3 underestimates the contribution of confinement. The predictive capacity of the proposed model is better, as shown in Fig. 2a.

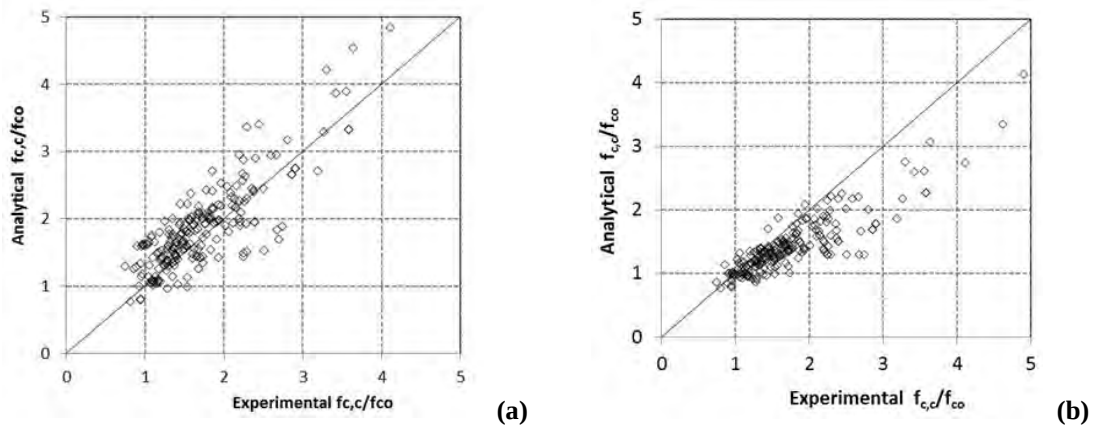


Fig. 1 Comparison between ratios of analytical and experimental axial strength, $f_{c,c}$ to unconfined concrete strength, f_{co} for confinement stress according to (a) ACI Committee 440, (b) Eurocode 8, part 3 (EC8-3).

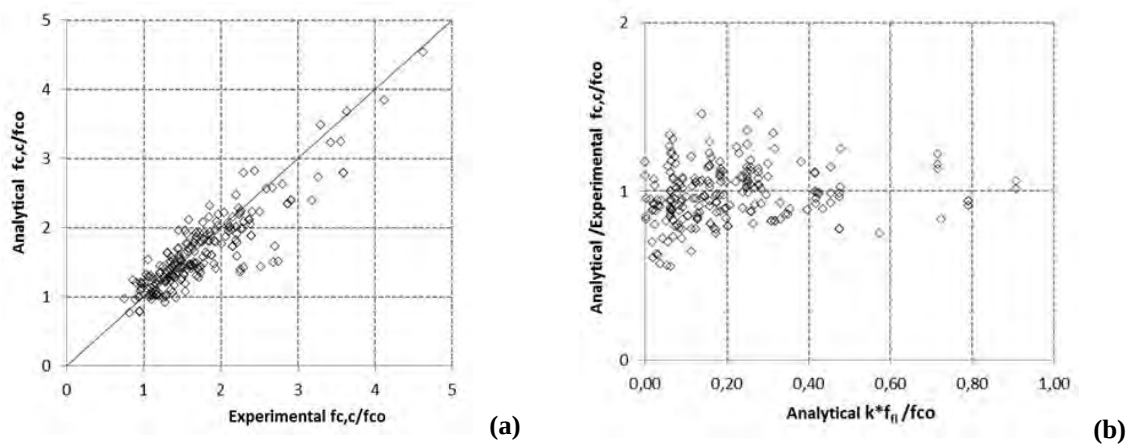


Fig. 2 Proposed model (a) Comparison of analytical and experimental axial strength, (b) Ratios of analytical to experimental axial ratio versus lateral confinement stress calculated according to the model.

For RC walls with confined ends at their section (Fig. 3a), the model may serve to estimate the compressive force carried by the confined areas at the calculation of flexural resistance of RC walls and the respective shear force that corresponds to flexural resistance.

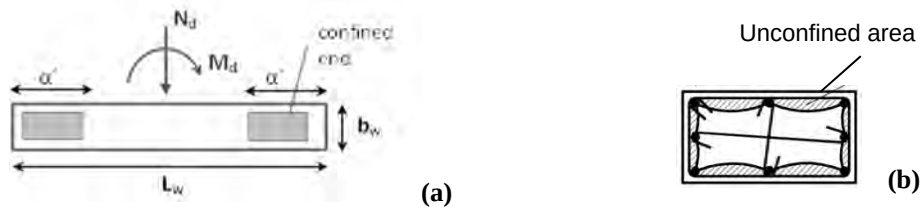


Fig. 3 (a) Reinforced concrete shear wall cross-section with confined ends at either side of the section (b) Column cross section with steel transverse reinforcement, the hatched areas considered as not confined.

4 Conclusion / Summary

Based on a database assembled from the literature, consisting of RC columns confined by steel stirrups and also by fiber reinforced polymer jacketing, it was determined that design models often fail to accurately predict the axial strength of columns with rectangular cross-section and confinement characteristics different than those that comply to typical modern reinforcement detailing. One of the major parameters that affect the analytical predictions is the estimation of the effective lateral confining pressure and how this contributes to axial resistance. A new design model was proposed which more accurately describes the effect of confinement properties on axial resistance. The model may also be used to calculate the flexural resistance of RC walls with confined areas at either end of their cross section.

Codes and standards for the Seismic Design, Construction and Retrofitting of Historical and Monumental Structures of Nepal

Project Coordinator Name: Maskey Nath Prem

Affiliation: Institute of Engineering, Tribhuvan University

1 Introduction

The Code and Standards are a set of rules that specify the minimum acceptable level of safety for constructed objects including historical and monumental buildings. The construction 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 28 years, the updating of the document was essential. However, the country is lagging behind in the specific rules and regulations in the case of historical and monumental structures. It was envisaged that the lessons learnt from the Japanese structural and seismic design code could greatly enhance the preparation process of the Codes and standards for the Seismic Design, Construction and Retrofitting of Historical and Monumental Structures of Nepal

2 Aims of Research

The proposed research was aimed at preparation of the earthquake code for the historical and monumental buildings and structures 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. Work out the requirements of brick masonry construction and timber elements.
4. Adoption of the Probabilistic format in the code.
5. Identify the recent methods of seismic analysis and design.
6. Load combination cases and load factors for earthquake loads.
7. Determine the provisions for ductility, redundancy and over strength.
8. Work out the maintenance (Regular as well as Corrective) of the structures.

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 for the historical and monumental structures. This study and interaction have highlighted on the strengths and weaknesses of the present Nepalese Seismic Code and the rational ways to enhance it with special emphasis on the traditional structures of Historical and Monumental importance in Nepal.

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.

Retrofit Guideline for Nepalese Low Strength Masonry Buildings

Project Coordinator Name: Prof. Gokarna Bahadur Motra

Affiliation: Tribhuvan University, Institute of Engineering, Nepal

MSL Faculty: Prof. Susumu Kono

Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology

1 Introduction

Low strength masonry buildings are the ones which are constructed without the technical assistance of engineer, so do not comply with the codes and guidelines. As per Nepal's census data 2021, out of 6660841 building stock, 2200886 are stone/bricks in mud mortar, 1984029 are stones/bricks in cement-sand mortar, 1492693 are RC frames, 944148 are wooden and 39085 others. Among these, total buildings in mud mortar and most of the stones/bricks based buildings in cement-sand mortar are also of low strength masonry. Due to the prevailing geological formations stones are locally available construction material and relatively cheaper compared to others, so masonry structures are popular in the rural areas of Nepal. In the capital city Kathmandu, many of Malla and Rana era architectures made of brick masonry bonded with lime-surkhi/mud mortars. In plain areas and valleys where stones are not available, brick masonry predominates.

In 1934, Nepal-Bihar, 1988 Udayapur, 2015 Gorkha and 2023 Jajarkot - Nepal earthquakes, many of such buildings were severely damaged with many deaths and huge economic loss, indicating the vulnerability of such buildings. Recent 2015 Gorkha and 2023 Jajarkot earthquakes not only showed risks of these buildings, but also provided an opportunity to learn lessons for future preparedness to encounter the challenges of disaster. So, there is urgent need to strengthen/retrofit masonry buildings so as to minimize loss of life and property during future earthquakes.

2 Aims of Research

The project aims to evaluate

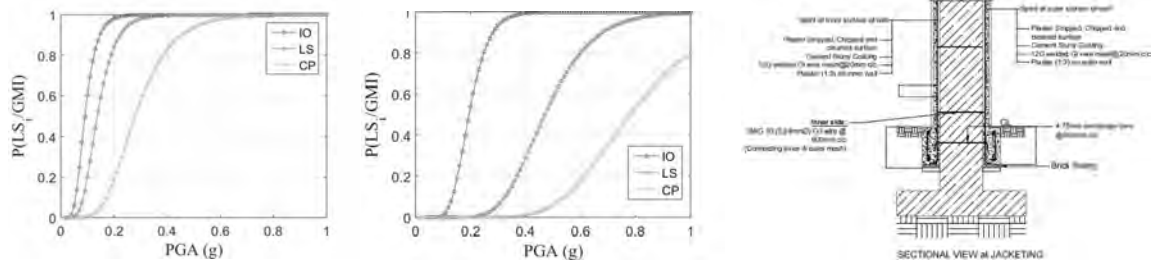
- 1) Performance of existing low strength masonry buildings
- 2) Performance of masonry buildings using retrofit solution
- 3) Develop retrofit guideline for masonry buildings

Building typology selected for the case study is the brick masonry with mud mortar (BMM) that represents a major portion of buildings typology present within the rural municipalities. First, a detailed visual assessment was done and a detail structural condition assessment was carried out. Five different BMM buildings were selected for the analysis, namely, BMM-1, BMM-2, BMM-3, BMM-4 and BMM-5. Material properties were evaluated via non-destructive testing and lab experiments on brick units.

3 Results

Macro-modelling approach is adopted to model the buildings using Finite Element Software, SAP 2000 v20.0.0. The masonry wall elements are modelled as thick shell and the roof slabs as thin shell area elements. The nonlinearities in the masonry wall system are represented by the use of non-linear link elements. The demand and the capacity curves were developed to obtain the performance point. Using the capacity spectrum method for various ground motion parameters, different values of performance points are obtained. These results are

correlated to a damage state, expressing the vulnerability of a structure to a defined intensity measure, as the probability of exceedance of a specified damage stage as a function of input earthquake intensity parameters like: PGA, PGV, SA, etc., i.e., fragility curve. Three categories of limit states: Immediate Occupancy (IO) at 0.13% drift, Life Safety (LS) at 0.2% drift and Collapse Prevention (CP) at 0.4% drift is defined for generating the fragility curves.



Fragility curves for BMM a) Existing Building b) Retrofitted Building c) Retrofit Detail

From above Fig. a), at 0.4g PGA, the probability of exceedance of collapse prevention level reaches more than 80%. It is thus evident that the buildings taken into consideration are in risk for life safety. This suggests that the performance of these buildings needs to be enhanced by improving the properties of the URM walls using suitable retrofitting techniques.

For the PGA of 0.36g, corresponding to the Maximum Considered Earthquake (MCE) as per IS 1893, the existing buildings have the probability of exceeding the IO, LS, and CP limit-state of 100%, 95%, and 80% (Fig. a). The same building is retrofitted with bandage and jacketing wall section using 12G welded GI wire mesh @25mm c/c as splint reinforcement at both inner and outer walls, with 4.75 mm anchorage bars staggered at 600 mm c/c vertically and 350 mm c/c horizontally (Fig. c). The remaining sections of wall are reinforced with 12G GI wire mesh jacketing both inside and outside connected through SWG 10 staggered at 600 mm c/c and anchored to the tie beam at the ground floor level. Now, for same PGA of 0.36g, the probability of exceeding the IO limit-state is 80% and 15% for LS and almost negligible for CP limit-states (Fig. b). It is thus evident that the retrofitted building has better seismic capacity than the existing building.

4 Conclusion / Summary

A detail study of the five brick in mud mortar (BMM) buildings is carried out. Possible intervention solutions for the selected building were explored to improve the seismic resistance. Based on several methods available, use of wire mesh with splint, bandage and jacketing was found appropriate for the building. Split-bandage with mesh jacketing is proposed to resist the local failure of the walls at critical sections. Further, an enhancement of around 60% was achieved for the retrofitted building over the existing one. The retrofitted building clearly outperforms the existing one with sufficient safety against life and collapse prevention limit states. The building is expected to function better than at present state.

The intervention methods proposed are not highly sophisticated and do not require heavy equipment. They can be easily implemented with the locally available building materials and trained masons. Since the activities related to retrofitting works are different to the construction of new buildings, use of trained masons is recommended with proper supervision in order to limit additional damage to building during hammering and drilling on already cracked walls.

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

(Utility of lightweight fine aggregate as a moisture medium)

Project Coordinator Name: Jeongsoo Nam

Affiliation: Chungnam National University, Korea

1 Introduction

The use of Lightweight Aggregates (LWA) in modern construction is recognized as a significant technological strategy for creating lightweight structures, enhancing strength, and improving performance. These lightweight aggregates are primarily employed as key components in Lightweight Concrete (LWC), providing an opportunity to reduce the weight of buildings while maintaining or even enhancing their strength. Lightweight concrete consists of water, cement, and lightweight aggregates. Depending on the characteristics of these aggregates, the density of the concrete decreases, thereby reducing the structural load and improving the stability of buildings. Lowering the water-cement ratio (W/C) and low water-binder (W/B) ratios can have a negative impact on achieving adequate strength and hydration. Low W/C and a lack of capillary pore space can prevent cement from reaching a final hydration degree of less than 50%. Therefore, internal curing methods are commonly used to control internal moisture and enhance hydration in high-strength concrete to achieve the desired performance.

2 Aims of Research

The objective of this research is to assess the potential for improving internal curing in high-strength lightweight mortar by incorporating porous materials and to investigate the possibilities of extending the application of porous materials. The research aims to provide quantitative criteria for evaluating the internal curing effect and to assess the hydration characteristics of cementitious materials where internal curing technology is applied.

3 Results

The lightweight fine aggregate (LFA) types presented in this study, namely Perlite, Vermiculite, and WGB, possess absorption rates of 5.62%, 24.88%, and 13.04%, respectively. Each LFA has a fine porous structure capable of storing the necessary moisture within its pores. This suggests that these materials can be used as moisture mediators when incorporated into mortar. The movement of the moisture absorbed by LFA is based on capillary action due to pore structures. The fundamental principle of internal curing using LFAs is that the largest pores release moisture first to the surrounding environment. Since LFA pores are typically larger than the pores in the adjacent cement paste, cement paste can continuously withdraw moisture from the pores of LFA. However, the effective moisture release from LFA is influenced by factors such as shape, texture, and quality, similar to conventional aggregates. Therefore, this study analyzed the internal curing environment

based on absorption rates and release rates, excluding the capillary effect of LFA. The movement of moisture with respect to weight changes can be expected to yield various internal curing effects in different LFA environments.

Figure 1 assumed the area enclosed by the axes and the curve on the RH-time graph to represent the hydration degree of the mortar. It indicated a larger area for LFA concrete compared to conventional aggregate mortar. Cement particles react with water to produce hydration products, causing a decrease in the RH inside the mortar. When it drops below a certain threshold, hydration reactions cease. However, by incorporating pre-saturated lightweight aggregates, moisture is supplied from the aggregates to the paste as the paste's hydration progresses. Therefore, the hydration reaction can be sustained for a longer duration in lightweight aggregate mortar compared to conventional aggregate mortar. This effect leads to an overall improvement in the degree of hydration.

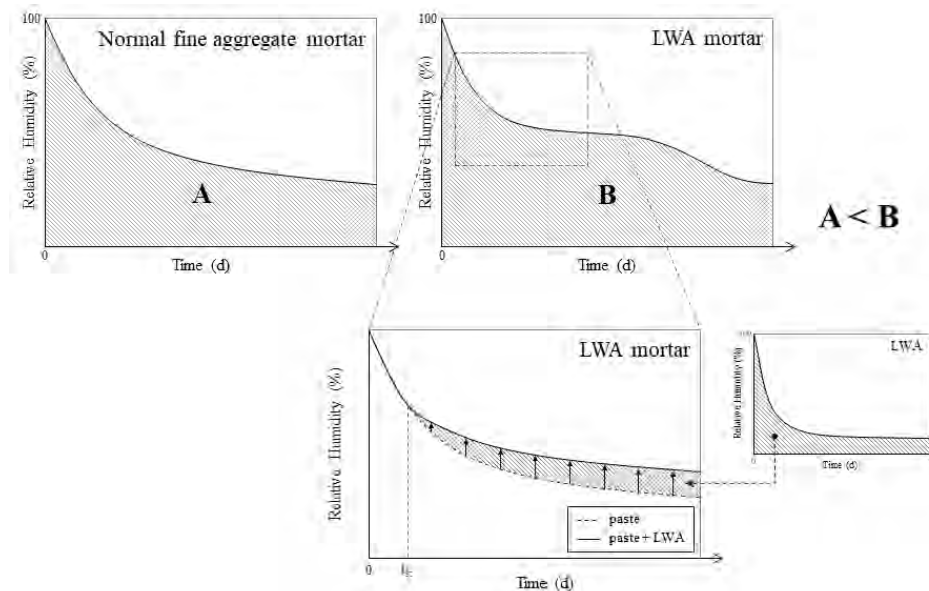
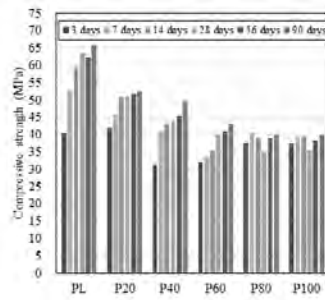
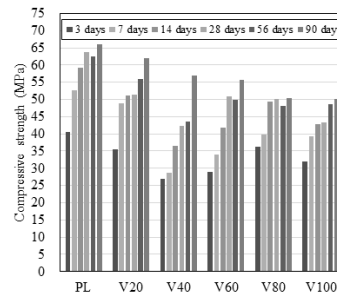


Figure 1. Schematic representation of expected RH levels within mortar

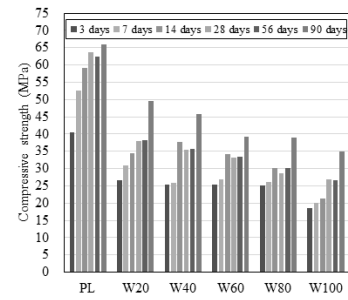
Figures 2, 3, and 4 shows the compressive and flexural strengths of the specimens at each grade. Except for PL, specimens P20, V20, and W20 showed the highest compressive strength in each test group. In the P test group, P40 had the highest flexural strength. The higher the percentage of LFA incorporation, the lower the strength. This is due to the fact that the compressive strength of LFA used as an internal curing material is lower than that of standard aggregates. In addition, a slightly lower strength can be observed in concrete made with collected LFA due to increased porosity that allows water to penetrate initially water penetration. Although the measured specimens were in the mortar state, it was shown that an increase in some water infiltration pores can have a similar effect on the strength of concrete. However, most specimens showed a trend toward increased compressive strength up to 90 days of age, demonstrating that proper internal curing can improve compressive strength without reducing the effective water-cement ratio as verified.



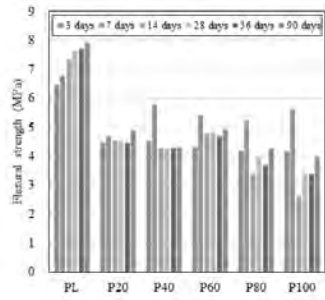
<Compressive strength>



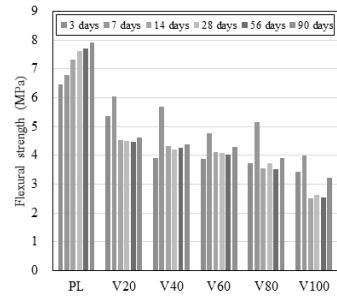
<Compressive strength>



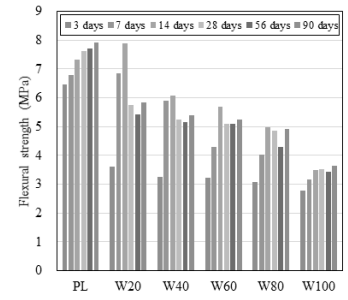
<Compressive strength>



<Flexural strength>



<Flexural strength>



<Flexural strength>

Figure 2. Perlite

Figure 3. Vermiculite

Figure 4. Waste glass bead

Test groups P and V showed the highest 7 days strength of the flexural strength specimens. The intensification of the gradual decrease in RH indicates the progression of the hydration response. The decrease in intensity after 7 days could be due to the development of water infiltration voids as the initial hydration progresses, as well as autogenous shrinkage due to high moisture conditions. However, despite the loss of strength presumed to be due to autogenous shrinkage, in some cases the reduced strength at 7 days tended to improve by 90 days. This was most pronounced in the W group. This appears to be due to the strength-enhancing effect of the ITZ of the LFA and paste. The pozzolanic reaction by LFA enhances the hardening effect around the LFA, which can lead to high hydration in any direction of the aggregate. in any direction of the aggregate. This has the effect of densifying the ITZ, which may explain the strength development at longer ages. In particular, the enhancement effect of flexural and compressive strength was higher in the specimens using WGB, and it seems that the ITZ improvement effect between WGB and cement paste is excellent.

4 Summary

P20, V20, and W20 showed high compressive strength when incorporated with LFA, but the strength decreased with higher LFA ratio. This difference is attributed to the increase of water infiltration pores and the development of ITZ. The W test group showed strength improvement with ITZ reinforcement at long-term aging. The pozzolanic reaction of LFA increases hydration and densifies the ITZ to improve long-term strength development. In addition, excessive internal RH variation adversely affects the ITZ, which can lead to different strength expression and void effects in lightweight high strength cement composites (LHSCCs).

Impact of hydrogen impurity on the TFT device operation for p-channel Tin monoxide-TFT

Kenji Nomura

Department of Electrical and Computer Engineering, University of California, San Diego

1 Introduction

Oxide-semiconductor thin-film transistor (oxide-TFT) technology is widely recognized as promising for the development of next-generation electronics, including flexible/wearable electronics, due to its good manufacturability and low-temperature processability. Therefore, oxide-TFT currently leads the mainstream in TFT technology for displays and endeavors to further expand into a wider range of device applications. However, despite significant advancements in oxide-TFT technology, several key semiconductor technologies, including carrier doping, defect termination, and polarity control, are not yet established due to the absence of a comprehensive understanding of oxide materials. In particular, the absence of high-performance p-channel TFT is recognized as the most significant technological issue in oxide-TFT technology. Moreover, hydrogen impurities are well-known to play an important role in many oxides. However, the influence of p-type oxide remains unclear. Therefore, it is indispensable to investigate the impact of hydrogen impurity in oxide to advance oxide-TFT technology.

2 Aims of Research

This study examined the effect of hydrogen impurity on TFT device characteristics of p-channel SnO-TFT, which is considered promising p-channel oxide-TFTs. In particular, the impact of hydrogen on the TFT operation mode will be focused. This new approach to control the operation mode for SnO-TFT will be proposed.

3 Results

Inverter-staggered p-channel SnO was fabricated using thermally-oxidized SiO₂ (thickness is ~150nm) / n⁺-Si substrate. The SnO channels were deposited by pulsed laser deposition (PLD) with KrF excimer laser at room temperature (RT). Subsequently, thermal annealing at 260C was applied to induce the crystallization of SnO. PLD-deposited Indium tin oxide (ITO) with channel width (W) and length (L) of 300 μm and 50 μm was used for source and drain ohmic contact. Figure 1 (a) depicts typical transfer characteristics of the p-channel SnO-TFTs. The drain currents (I_{DS}) are increased by increasing negative gate bias (V_{GS}), indicating the devices are operated in p-channel mode. Hydrogen-plasma treatment was conducted using conventional dry-etching equipment (Canon Anelva L-201D-L) where a sample was placed in a positive column of plasma to suppress ion bombardment. After the chamber was evacuated to below 5×10^{-5} Pa, hydrogen partial pressure was

maintained at 8 Pa. Figure 1 (b-c) illustrates the variation in transfer characteristics of the SnO-TFTs by hydrogen plasma treatment with different RF power levels. We observed a significant variation of TFT characteristics by hydrogen treatment to the SnO-TFTs. The devices treated at the low RF power exhibit ambipolar transport behavior, both electron and hole contribute channel conduction. This observation can be explained by the effect of the defect termination, i.e. oxygen vacancy, by the incorporation of hydrogen in the SnO channel. In general, the pristine p-channel device involves a high-density oxygen vacancy defect near the valence band maximum (VBM), and the Fermi level is strongly pinned. Thus, the SnO channel usually exhibits p-channel mode only, despite its narrow bandgap nature of 0.8 eV. By reducing the near-VBM defects by hydrogen, the Fermi level is effectively controlled by the gate field, resulting in SnO-TFTs exhibiting ambipolar characteristics. Moreover, the threshold turn-on shifted to a more negative direction with the increasing RF power levels in the hydrogen treatment, suggesting that the equilibrium Fermi-level position is moved to the conduction band edge.

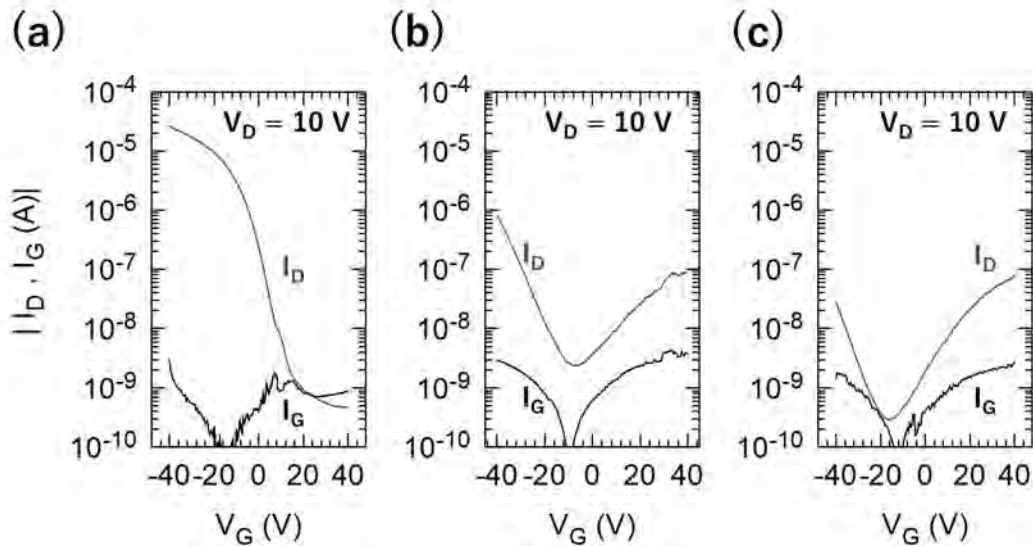


Fig.1 Variation of transfer characteristics by hydrogen plasma treatment with different RF powers; (a) Pristine, (b) 10 W, and (c) 30W for the p-channel SnO-TFTs. The treatment duration was 10 sec.

4 Conclusion / Summary

The impact of hydrogen impurity on TFT device characteristics of p-channel SnO-TFT was examined by using hydrogen plasma treatment. We found that the TFT operation mode was altered by the incorporation of hydrogen into the SnO channel. The p-channel mode was changed to ambipolar mode operation by hydrogen treatment. This was predominantly understood by the effect of oxygen vacancy defect termination by hydrogen in SnO. The detailed mechanism of the transition and supporting experimental, such as structural analysis, and transport characteristics, is required for future study.

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、GaN 単結晶試料（厚さ $350\mu\text{m}$ で Si-ドープ、(0001) 面）のポンププローブ型過渡反射率計測を行った。それにより、約 4THz と 17THz の二つのモードのコヒーレントフォノン振動を計測した。2023 年度は、遅延時間を制御したダブルパルスを用いた励起により、モード選択したフォノンのコヒーレント制御を行なった。図 1 には、平行偏光に設定したダブルパルス励起で、ポンプパルス間隔を 2500fs から 2700fs の範囲で制御して計測した過渡反射率計測の 2 次元マップを示す。上側の図は、ポンプパルス間隔が 2700fs のときの過渡反射率の時間変化であり、第 2 ポンプパルス照射後には約 60fs 周期の 17THz のフォノンだけが優先的に励起されている。ダブルポンプパルス間隔を制御することで、遅い振動モードと速い振動モードの光学フォノン強度をコヒーレント制御することができた。

また、InGaN/GaN 量子井戸試料については、厚みの異なる試料を用いてフェムト秒レーザーの過渡反射計測を試みているが、高速の過渡応答の計測にはまだ至っていない。

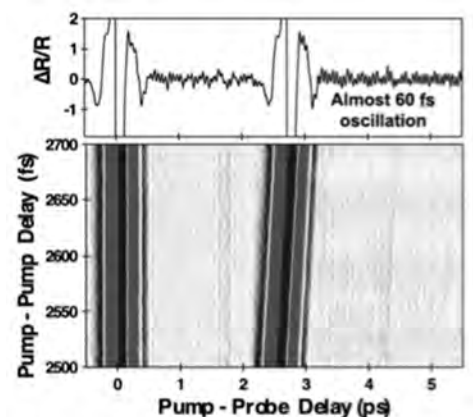


図 1 ダブルパルス励起した GaN 単結晶のポンプ・プローブ型過渡反射率計測

4 ま と め

近赤外 10fs レーザを用いた、ダブルポンプの過渡反射率計測で、GaN 単結晶試料におけるコヒーレントフォノンの二つのモードを計測し、ポンプパルス間の遅延時間を制御することで、光学フォノン振動強度をコヒーレント制御することに成功した。

Key problem identified from observed damage to seismic isolators and dampers in constructed base-isolated buildings

Project Coordinator Name: Zhe Qu

Affiliation: Institute of Engineering Mechanics, China Earthquake Administration

1 Introduction

Earthquake damage investigation and finite element simulations were conducted to determine the primary cause of observed damage in two constructed base-isolated buildings affected by the 2022 M_s 6.8 Luding earthquake. The two base-isolated buildings are situated within a 15-kilometer radius of the epicenter. While their superstructures remained essentially intact, severe damage was observed in the isolators or dampers, rendering the buildings unfit for occupancy. Three-dimensional models were constructed to simulate the response of two base-isolated structures. Ground motions recorded by nearby seismometers were processed and utilized as input for the simulations. Possible reason for the observed damage was identified.

2 Aims of Research

This project aims to enhance the understanding of the ultimate performance of seismic isolators. We aimed to determine the primary cause of the damage to seismic isolators and dampers in the constructed base-isolated buildings. We aim to develop a numerical model to better simulate the response of base-isolated buildings, with a particular focus on the behavior of rubber bearings or friction pendulum bearings.

3 Results

The damage to seismic isolators after the 2022 M_s 6.8 Luding earthquake were observed in a 4-story base-isolated building within a 5km radius of the fault. Its isolation layer comprises 20 lead core rubber bearings with a diameter of 600mm (LRB600) and 12 lead core rubber bearings with a diameter of 700mm (LRB700). Severe damage from partial to complete rupture of the rubber layers was observed on many isolators (Figure 1). Isolators located in the corners are generally much damaged than those in the middle.



Figure 1 Observed damage to isolators

To simulate the response of the base-isolated building and its isolators, a lumped mass-spring model was built in a finite element analysis platform, Open System for Earthquake Engineering Simulation (OpenSees). The parameters of the LRBs are based on those specified for standard isolator products according to the Chinese code. Ground motion recorded by two nearby seismometer stations (Moxi and Hailuogou) are used as input for the simulation. Typical pulse-like ground motion was identified in the recordings from Moxi station.

The simulation results align with the observation, showing relatively small horizontal response of the superstructure. From on-site investigation, the residential displacement of the isolation layer was measured as near 200mm in the x direction (Figure 2(b)). Excited by the ground motion recorded at Moxi, the maximum relative displacement of isolation layer in the model reached 169mm in the x direction (Figure 2(a)). The displacement responses are comparable. The vertical acceleration in higher floors in the model exceeds 1g because seismic isolators cannot prolong the period of the vertical modes of the structure. Figure 8(c) and 8(d) illustrate the response of shear strain γ and vertical stress of an isolator in the corner of isolation layer. The tensile stress of the isolator reached 1.33MPa under Hailuogou record when the corresponding shear strain equaled 54%. Smaller tensile stress of 0.02MPa and much larger shear strain of 166% was observed on the isolator when the model was subjected to Moxi record. In previous tensile performance tests of rubber bearings conducted by other researchers, the tensile-shear failure envelope of the bearing under static force was obtained as:

$$\sigma_{tu} = 0.3\gamma^2 - 3.0\gamma + 6.4 \quad (1)$$

Where γ is the shear strain of rubber bearing; σ_{tu} is the ultimate tensile stress of tensile-shear failure when the shear strain equals γ . During the simulation, none of the isolator reached the ultimate state defined by Equation 1. Although this four-floor base-isolated building experienced intensive vertical and horizontal pulse-like ground motions, the tensile stress and shear strain response of the isolators did not exceed the tensile-shear failure surface according to the simulation. Further investigation into the broken isolators is required to determine the reason for the observed massive isolator failures.

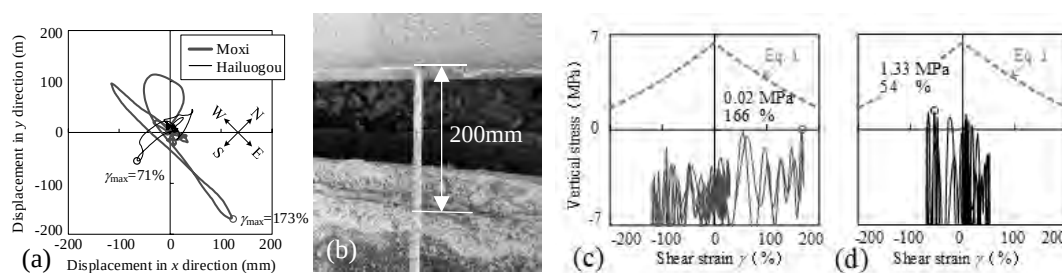


Figure 2(a) Orbit of simulated relative displacement of isolation layer; 2(b) residential displacement of the isolation layer; 2(c) shear strain and vertical stress of isolator under Moxi record; 2(d) shear strain and vertical stress of isolator under Hailuogou record

The damage to viscous fluid dampers after the 2022 M_s 6.8 Luding earthquake were observed in a 7-story base-isolated building. The isolation layer is composed of 46 lead core rubber bearings (LRBs), 8 natural rubber bearings (NRBs), and 12 viscous fluid dampers (VFDs). On-site investigation indicated that the superstructure of the building was essentially intact, with damage limited to slight cracking of individual masonry infill walls and overturning of certain cabinets. In the isolation layer, no significant damage was

found in the isolation bearings, and there were no visible residual deformations. However, the viscous dampers installed in the isolation layer suffered varying degrees of damage. The main forms of damage include overall buckling (Figure 3(a)) and failure or detachment of anchor connections (Figure 3(b)). There was also instance where damper experienced both forms of damage simultaneously (Figure 3(c)).

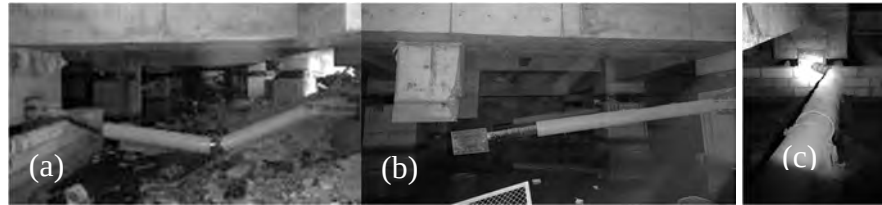


Figure 3 Observed damage to VFDs in the term of: (a) overall buckling, (b) detachment of anchor connections, (c) overall buckling and detachment of anchor connections

Similarly, a lumped mass-spring model was built in OpenSees. Maxwell model was used to simulate the VFD. Maxwell model is represented by a viscous damper element and an elastic spring element connected in series. The Moxi record was chosen as the input because it exhibits a pulse-like characteristic. To access the contribution of VFDs to the responses of base-isolated building, a model without VFD in the isolation layer was also analyzed. The distribution of peak horizontal responses in the superstructure was calculated. The response is not significant enough to cause damage the superstructure, as observed on-site. The maximum relative displacement of isolation layer is 200mm. According to the simulation, the VFDs only reduced the maximum relative displacement for approximately 5%. The maximum relative velocity of the isolation layer was 0.8m/s, the correspond damping force of VFD is 447kN. The compression instability bearing capacity estimated based on the size of the VFD support member is 1100kN. The Anchor bearing capacity of VFD support member correspond to the yield strength of anchor bars is 1400kN. If the parameters of the dampers are reasonable and the construction quality of the embedded components is assured, the VFDs should not experience connection anchorage failure under the influence of the ground motion recorded at Moxi.

4 Conclusion / Summary

The seismic response of two base-isolated buildings during the Luding earthquake is simulated based on on-site observations, design information, and ground motion recorded by nearby seismometers. The simulation results of the superstructure and relative displacement in the isolation layer are consistent with the on-site observations. However, if the parameters of the seismic isolators and dampers in the buildings are reasonable and the construction quality is assured, they should not severely damaged. Further investigation is required to determine the reason for the observed damage.

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, a novel 3D vision-based methodology is proposed for autonomous bolt loosening assessment. First, a 3D point cloud of bolted connection is created using readily available 2D images. Second, a new convolutional neural network (CNN)-based method is developed to localize structural bolts in the 3D point cloud. Further, a 3D point cloud processing algorithm is developed to recognize and quantify bolt loosening. Parameter studies were conducted to investigate the effectiveness of the proposed pipeline. Finally, a real-world implementation has been conducted to quantify bolt loosening on a steel column base connection with bolts. The results indicate that the proposed bolt loosening assessment methodology can effectively localize and quantify bolt loosening at high accuracy and low cost.

3 Results

Figure 1 below shows the 3D reconstruction of a structural steel using 2d images. The 3D reconstruction was constructed using 4 steps. In step 1, image-to-image association is established from input images to determine a scene graph. In step 2, the structure-from-motion algorithm is implemented to estimate the sparse cloud. In step 3, a multi-view stereo algorithm is implemented to generate a dense 3D point cloud using the sparse 3D point cloud and the images from the scene graph. In step 4, the dense point cloud

preprocessing is implemented to reduce noise. Figure 2 shows the implementation of the technology for autonomous bolt loosening inspection.

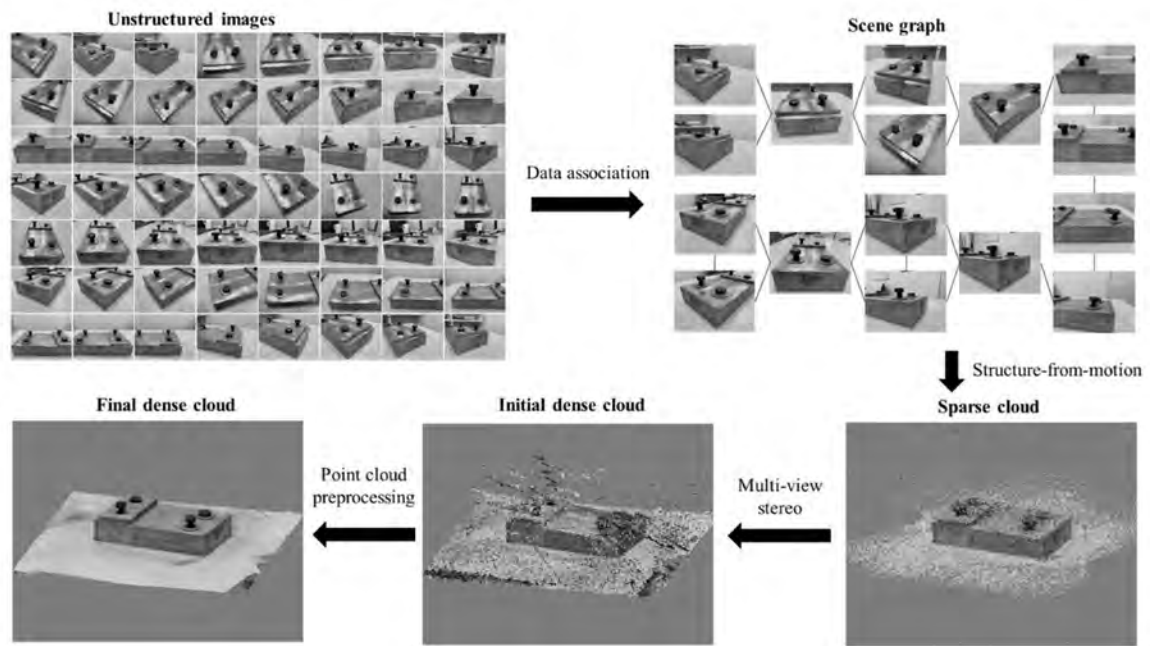


Figure 1: 3D reconstruction of the structural bolts

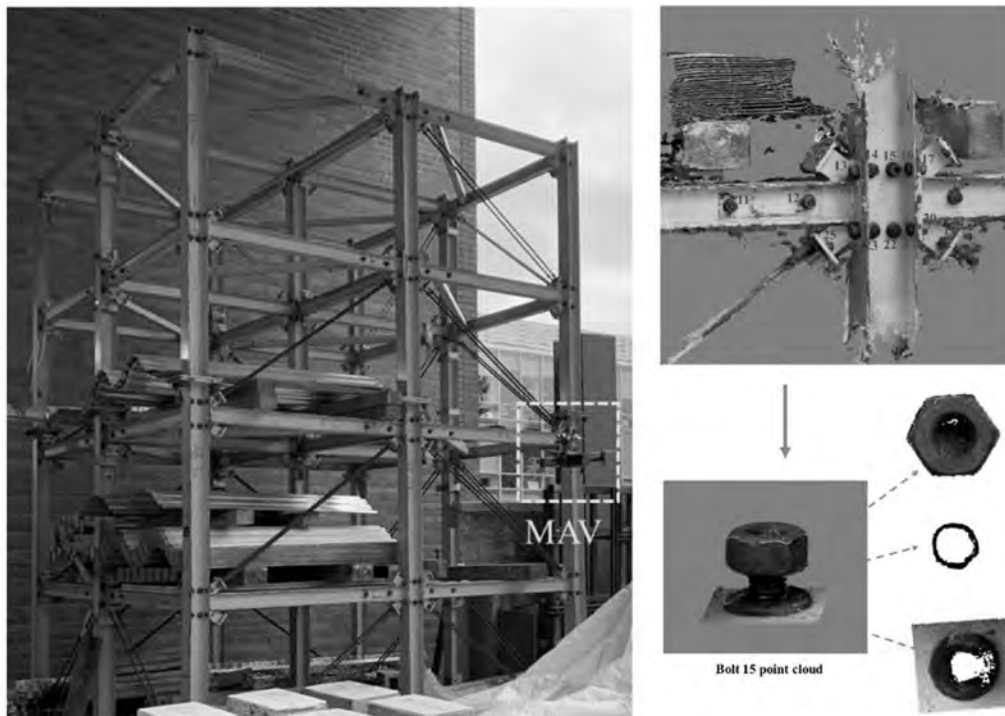


Figure 2: Implementation of autonomous bolt loosening inspection.

4 Conclusion / Summary

Identification of bolt loosening is crucial to prevent potential catastrophic events and maintain structural integrity. In this study, a novel MAV-based bolt loosening assessment methodology using 3D vision and 3D point cloud processing is proposed. The proposed method consists of MAV-based data collection, 3D vision-based bolt localization, and 3D point cloud-based loosening assessment. A real-world case study has been carried out. The results indicate that the proposed technology can successfully inspect structural bolts and identify bolt looseness for actual structural engineering application.

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

Due to their relatively high in-plane lateral stiffness, reinforced concrete shear walls are effective in reducing structural lateral displacement while resisting high seismic forces and dissipating substantial energy. Energy serves as an indicator of structural damage associated with plastic deformations under cyclic loading and is a promising index for future earthquake engineering when the energy-based approach becomes widely employed. This study aims to develop a machine learning-based predictive model for the wall energy dissipation capacity based on 312 reinforced concrete shear wall specimens. The energy dissipation capacity is calculated based on experimental results in terms of cumulative energy dissipated until collapse or other local failures. It is normalized by the drift ratio at each cycle to compensate for the varying number of cycles in different loading protocols. 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 well-established, powerful machine learning-based method (Gaussian Process Regression, GPR) and a metamodeling method (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. 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.

GPR results: Regression-based feature selection methods reveal that nine wall design parameters (features) have a relatively stronger influence on the NCDE of the shear walls, namely: geometric properties (i.e., length, thickness, boundary width (b_0), aspect ratio), concrete compressive strength, axial load ratio, longitudinal boundary and web reinforcement ratio, and transverse boundary reinforcement spacing. The influential features are noted as consistent with the experimental results.

The reliability of the predictive model is evaluated based on the following four statistical metrics: coefficient of determination, mean absolute error, root mean square error, and mean prediction accuracy (the ratio of predicted to actual NCDE values). The mean R^2 of the GPR method based on test data over a thousand different train–test data sets is 0.830, whereas the best R^2 is obtained 0.963. The mean predicted to actual NCDE ratio is very close to 1.0 indicating that high accuracy and robustness is achieved.

HDMR results: The method allows to develop explicit analytical functions to represent complex relationships. 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.

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、 $\text{Sr}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$ や $\text{CsNdNb}_2\text{O}_7$ 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パ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についても検討する。

2 研究目的

近年、ペロブスカイト関連化合物において、アニオン配位八面体の回転により強誘電性や圧電性が誘起されることが注目されている。中心対称性をもつ Ruddlesden-Popper 型層状ペロブスカイト NaLaTiO_4 は酸素配位八面体回転を示さないが、La をより小さな希土類で置換すると中心対称性を消失させる配位八面体回転が観察される[2]。このような構造歪みを制御する手段としては陽イオン置換が一般的であり、陰イオンの置換・挿入による八面体回転制御の報告例は少ない。本研究では、フッ素含有ポリマーとの混合焼成により、 NaRTiO_4 (R : 希土類)へフッ化物イオンを導入し、配位八面体回転様式を含む結晶構造を明らかにすることを目的とする。

3 研究成果

母相酸化物である NaRTiO_4 ($R = \text{La, Sm, Y, Gd}$)を固相反応法あるいは錯体重合法により合成した。合成した母相に対して種々のモル当量の PTFE を混合して、 400°C で 12 h、大気フローで焼成してフッ素導入を行った。合成したサンプルに対して放射光 XRD 測定を行い、リートベルト法、差フーリエ合成および結合価数解析により、結晶構造の詳細を明らかにした。

図 1(a)に示した 001 回折ピークから、希土類の種類に関わらず、フッ素仕込み量の増加に伴い、生成物は母相と面外格子定数の伸びたフッ素化相の二相共存を経て、フッ素化相単相へ移行していることが確認された。また、La 系ではフッ素仕込み量が母相 1 mol に対して 2 mol、それ以外の希土類系では 1 mol でフッ素化反応が完結したと考えられ、La 系とそれ以外の希土類系では異なるフッ素化挙動が示唆された。リートベルト法に基づいた結晶構造解析により、La 系のフッ素化相では F が LaO 層内席および Ti 周りの配位八面体の LaO 層側アピカル位に存在することが明らかになり、組成は $\text{NaLaTiO}_3\text{F}_2$ であることが示唆された。また、Sm 系のフッ素化相においては、Na 欠損および SmO 層側アピカル位の O と F の部分置換が明らかになり、組成は $\text{Na}_{0.3}\text{LaTiO}_{3.3}\text{F}_{0.7}$ であることが示唆された[図 1(b)]。フッ素化挙動の違いは希土類イオンのサイズに起因すると考えられる。

4 ま と め

本研究では、Ruddlesden-Popper 相 NaRTiO_4 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。La 系では、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、LaO 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。Sm 系では、フッ化物イオンは SmO 岩塩層側のアピカル位置の酸化物イオンを置換し、それに伴って Na イオンが欠損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).

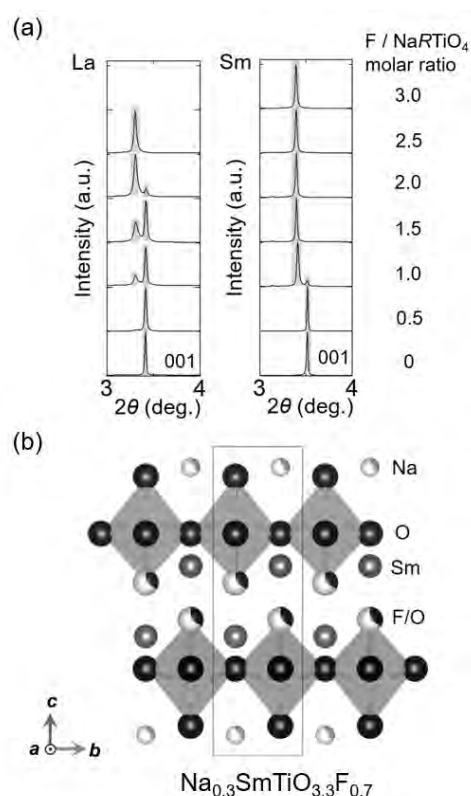


図 1 (a) $R = \text{La}$ および Sm における放射光 XRD パターンのフッ素仕込み量依存性。 (b) Sm 系フッ素化相の精密化した結晶構造。

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

鋼構造制振骨組の設計資料に基づく調査によって、梁には軸力比に換算して最大 30% 程度の軸力が作用することが指摘されており¹⁾、曲げだけでなく、軸力を同時に作用する場合の梁端接合部の設計法を構築する必要性が示唆されている。

これを受けて、2022 年度は、角形鋼管柱と H 形断面梁からなる柱梁部分架構の載荷実験および数値解析を行い、引張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た。その結果、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決定する場合、軸力が増大するにつれて、耐力だけでなく、塑性変形能力が大幅に低下することが明らかとなった。

2 研究目的

以上を踏まえて、本研究では、軸力と曲げを同時に受ける鋼管壁が薄い梁端接合部を対象とし、図 1 に示す梁ウェブ接合部に水平スチフナを取り付ける構法(図 1)を適用した場合の、水平スチフナによる補強効果を載荷実験によって検討することを目的とする。

3 研究成果

試験体形状、試験体一覧を図 1 および表 1 に示す。試験体は角形鋼管柱(BCR295)と H 形断面梁(SN400B)を通しダイアフラム形式で接合した T 字形部分架構で、梁フランジとダイアフラムの完全溶込み溶接には複合円型スカラップを設けた。試験体は計 4 体であり、実験変数は梁に作用させる引張軸力の大きさ n_b ($=0, 7.5, 15\%$)と水平スチフナの有無である

水平スチフナは、図 1(c)に示すように柱の切断を不要とする外ダイアフラム形式で、隅肉溶接(溶接サイズ=12mm)によって接合した。水平スチフナの板厚および形状は、鋼構造接合部設計指針²⁾に準拠して算定し、外ダイアフラム接合部の降伏耐力が梁ウェブの降伏軸力を上回るよう決定した。載荷は、図 2 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 bM_p に対応する梁の弾性回転角の計算値 $b\theta_p$ ($=0.0054\text{rad}$)を基準とし、 $0.5b\theta_p$ を 1 サイクル、 $2.0b\theta_p$ 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 $4.0b\theta_p$ の一定振幅繰返し載荷を行った。

荷重変形関係を図 3 に、破壊状況を図 4 に示す。全試験体で共通して、 $4b\theta_p$ 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、水平スチフナを付加した 12-HS-15 を除き、最終的にき裂が梁フランジ板厚方向に貫通(図 4(a))し、実験を終了した。試験体 12-HS-15 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(図 4(b))で破断した。

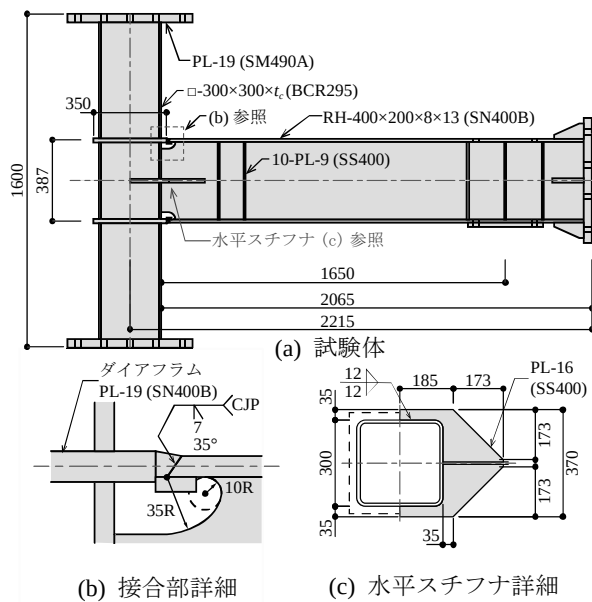


図 1 試験体形状

表 1 試験体一覧

試験体	柱	梁	水平スチフナ	軸力比 n_b (%)	軸力 N_b (kN)	bM_{pe}^* (kNm)	jM_p^{ob*} (kNm)	jM_p (kNm)
12-0				0	0	355	349	349
12-7.5 ⁽¹⁾		□-300×300×12 (BCR295)	RH-400×200×8×13 (SN400B)	なし	187	352	340	340
12-15 ⁽¹⁾		□-300×300×12 (BCR295)	RH-400×200×8×13 (SN400B)	15	374	343	317	317
12-HS-15			あり	15	374		428	343

軸力比 n_b ：梁断面に基づく降伏軸力を無次元化した軸力比。
 bM_{pe}^* ：スカラップ底の断面欠損を考慮した梁の全塑性モーメント(梁の断面耐力)。
 jM_p^{ob*} ：崩壊荷重(鋼管壁の面外曲げ耐力)。
 jM_p ：梁端接合部の全塑性耐力で $\min(bM_{pe}^*, jM_p^{ob*})$

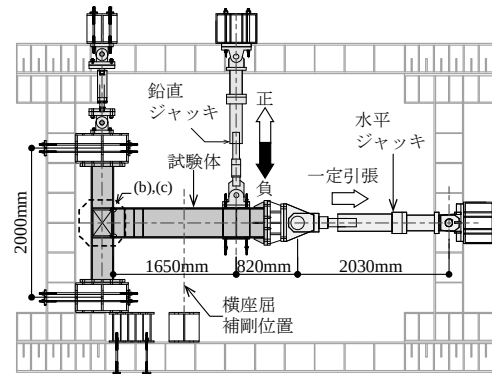


図 2 セットアップ

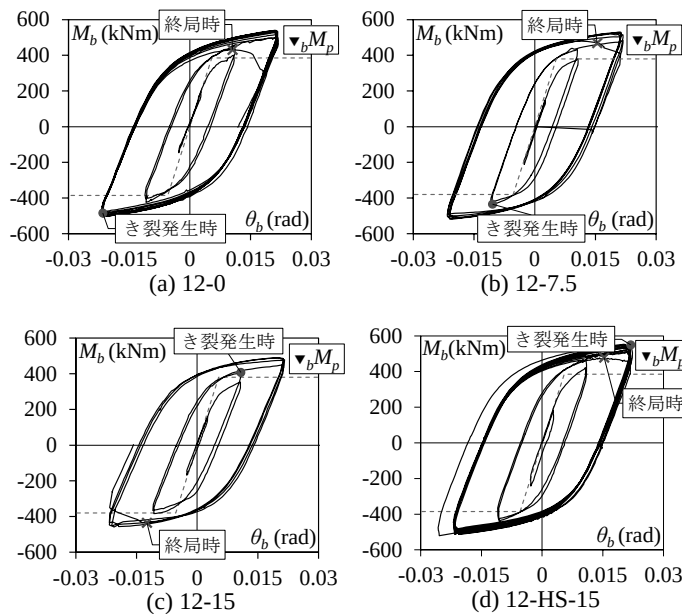
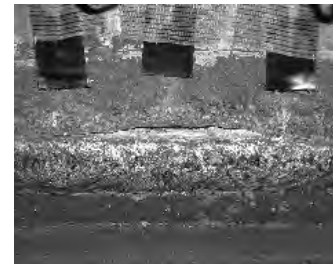


図 3 荷重変形関係



(a) 12-15



(b) 12-HS-

図 4 破壊状況の例

骨格曲線を図 5 に示す。無補強の場合では、軸力の増大に伴い耐力の低下がみられるが、水平スチフナによって補強した 12-HS-15 では、 $n_b=15\%$ を作用させたにもかかわらず、軸力なしの無補強試験体 12-0 とほぼ同等の曲げ耐力を発揮した。

水平スチフナ補強による塑性変形能力の改善効果を検討するために、無補強試験体と水平スチフナ補強試験体のスカラップ底に延性き裂が発生するまでの累積塑性変形倍率 η_c と、終局（荷重が最大荷重の 90%に低下した時点）までの累積塑性変形倍率 η_u を図 6 に示す。無補強試験体では、軸力の増大に伴い、 η_c 、 η_u ともに大きな低下が見られるのに対し、 $n_b=15\%$ で水平スチフナ補強した 12-HS-15 では、き裂発生および終局時までの塑性変形能力は軸力なしの無補強試験体 12-0 とほぼ同等となっている。

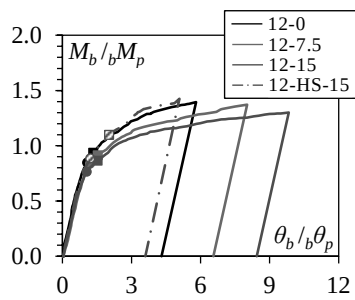


図 5 骨格曲線

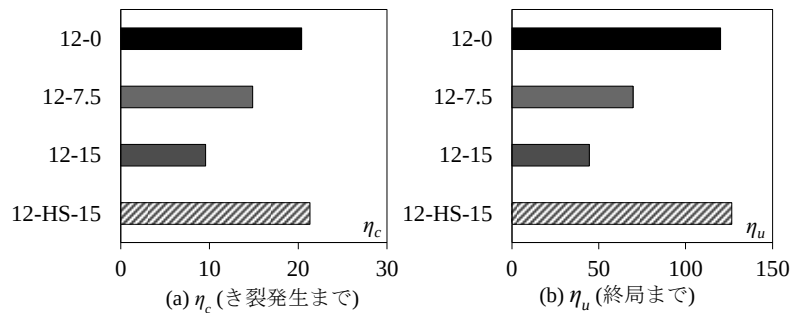


図 6 累積塑性変形倍率

4 ま と め

載荷実験より、梁ウェブ接合部中央に水平スチフナを付加することで、軸力による耐力および塑性変形能力の低下を防止できることを確認した。

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) 日本建築学会：鋼構造接合部設計指針，第3版，2021.

カルボニルの水素化反応に活性を示す金属伝導性水素化物固体の創製

物質・材料研究機構 飯村壮史

1 はじめに

アート錯体等のヒドリド (H^-) 錯体はカルボニル化合物に対し高い水素化反応活性を示すことは古くから広く知られている。最近では固体材料においてもヒドリドイオン (H^-) を含む電子絶縁性の固体水素化物が次々と合成され、イオン伝導性等の機能に関心が集まっている。しかし、これら固体水素化物中の水素化反応活性については報告が無い。ヒドリド錯体並みの水素化反応活性を持つ固体水素化物が出来れば、分離回収の観点でヒドリド錯体を用いた均一系触媒よりも優れた触媒となり得る。

2 研究目的

本研究では、ルイス酸点との配位結合によって安定化された H^- を有する金属伝導性固体を創製し、カルボニル化合物への水素化反応活性を調べる。金属が持つ空軌道と水素との相互作用に着目し、固体材料でもヒドリド錯体並みの水素化反応活性を持ちうるのかを問う。フロンティア材料研究所とは材料の評価に関して共同し研究を行う。

3 研究成果

令和5年度は、まず種々の前周期遷移金属基酸化物 (eTM 酸化物) に水素ドーピングを施し、ドーピングによって電気伝導性が発現する材料の探索を行った。次に水素取り込みが確認された eTM 酸化物を対象に、その格子中の様々なサイトに置いた H_i の欠陥生成エネルギーを第一原理計算から評価することで酸化物の電子構造と水素イオンと実際に結合する近接イオンの化学的性質から格子間水素 H_i の取り込みやすさを評価した。第一原理計算ソフトには VASP を用い、欠陥生成エネルギーの評価に必要な種々の計算や静電ポテンシャルに基づく安定 H_i 位置の同定などは pydefect を用いて半自動的、半網羅的に行った。

合計5つの eTM 酸化物中の H_i の安定水素位置 (フェルミ準位を価電子帯下端 CBM としたとき、 H_i^+ の生成エネルギーが最も低かった H_i) と生成エネルギーを調べ、今回調べた化合物ではプロトンが常にヒドリドよりも安定であることがわかった。また価電子帯上端 VBM の波動関数を評価し、最安定 H_i^+ は、VBM を構成する酸素のローンペアと結合することが分かった。また、実験によって H_i^+ 位置が同定されている4つの化合物では、計算から求めた最安定 H_i^+ 位置と実験結果を比較し、全て合致した。

酸素 2s を基準としバンドアラインメント作成したところ、当初電子を安定化する深い CBM が H_i^+ を安定化する主たる駆動力と考えていたが、よりバンドギャップが広い酸化物中でも H_i^+ が安定化され、その際、浅い VBM を構成する酸素ローンペアが Brønsted 塩基点となって H_i^+ の安定化に寄与することが分かった。

4 ま と め

実験による酸化物への水素ドーピングと第一原理計算による水素の化学状態と位置の解析を行った。その結果、 eTM 酸化物中で安定化される H_i^+ について、それを取込む eTM 酸化物の電子状態や化学的特徴が明らかになった。来年度は、ヒドリドを安定化する材料の探索と水素イオンと CO_2 との反応性を評価する。

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高摩擦弾性すべり支承について、摩擦係数の評価方法の合理化を行った[2]。弾性すべり支承の荷重－変位関係はバイリニア型となり、降伏荷重は装置すべり部の摩擦係数によって定まる。その摩擦係数は、すべりが生じる際の速度・温度・面圧などに依存して変動するため、力学挙動において各種依存性が同時に発現する。図 1 に、面圧を一定とした条件で、摩擦係数の速度と温度に対する依存性を同時に測定した実験結果を示す。変動範囲は、速度について 15～400 mm/s, 温度について 16～242℃, 摩擦係数について 0.025～0.146 である。高速または低温となるときに摩擦係数が大きくなっている。この結果を分析して摩擦係数の依存性を評価するにあたり、本研究では、速度と温度に対する依存性を数値的に分離するための手法を提案した。

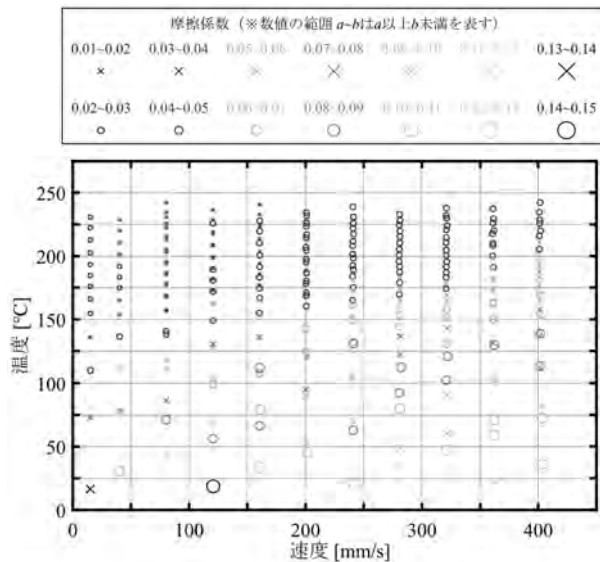


図1 温度・速度・摩擦係数の関係（実験結果）

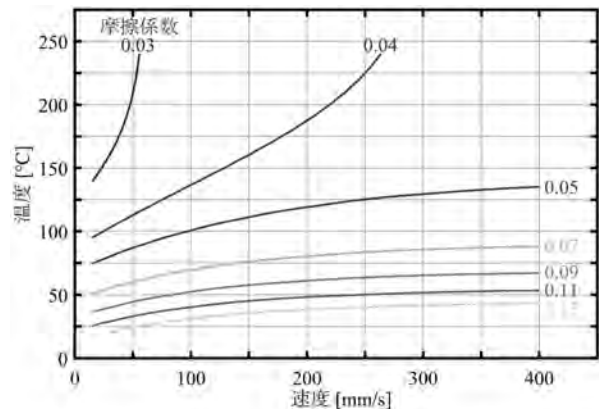


図2 摩擦係数の等高線図（評価値）

提案する手法は、(1) 格子状の再サンプリング (2) 二変数関数の分離 の二段階でデータを分析するものである。(1)は、後の手順で実施する数値的微分を行いやすくする目的で、速度および温度のデータ間隔がやや不規則である実験結果を整列させたデータ点の分布を得る処理である。再サンプリングによるデータの過度な平滑化を抑止する重み関数分布について、あわせて提案した。(2)は、二変数関数が定数および二つの一変数関数の積として表される場合を想定して、数値的な微積分による関数の分離を定式化した処理である。これらの手順により、具体的な評価式の関数形を与えることなく、速度依存性と温度依存性が数値的に分離された状態での関数値が得られる。この段階でそれぞれの依存性に対する評価関数を作成し、再度掛け合わせて再現された摩擦係数の等高線図を図2に示す。再サンプリングを行ったため、評価式の有効な範囲は速度について15~400 mm/s, 温度について20~240°Cである。提案手法によって評価された摩擦係数は、実験結果とよく対応している。この特性を用いて熱・力学連成挙動解析を行い、解析結果と実験結果を比較することにより、評価手法およびその結果の妥当性を確認した。

4 まとめ

弾性すべり支承を対象として、摩擦係数の速度依存性と温度依存性を数値的に分離して評価する手法を開発した。この手法は、すべり支承に限らず、類似の特性を示す装置全般に対して同様に適用可能である。評価によって得られた特性を構造計算プログラムに反映させることで、より現実に近い地震応答解析結果が得られると期待できる。

参考文献

- [1] Open System for Earthquake Engineering Simulation – Home page, <https://opensees.berkeley.edu/> (2024年3月31日アクセス)。
- [2] 石井建, 菊地優, 入澤祐太, 和氣知貴: すべり系支承の力学特性における速度依存性と温度依存性を同時に評価するための加振実験および分析手法の提案, 日本建築学会構造系論文集, Vol. 88, No. 814, pp. 1646–1654, 2023.12.

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 石田邦夫

1 はじめに

われわれは、光照射下での量子ダイナミクスを量子相関・量子もつれの観点から理解することを目指し、電子・格子系のモデルを用いた理論構築を進めてきた。これまでの検討によって量子情報論的手法を用いることが有効なことが徐々に明らかとなっているが、光の量子化が重要となる局面においては系のサイズとともに計算量が指数関数的に増加することが課題となっている。今年度は多体系の議論への拡張を念頭に、特異値分解による次元削減を用いた量子ダイナミクス計算について基礎理論の構築を試みた。

2 研究目的

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。

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^3 \Omega_i c_i^\dagger c_i + \sum_{j=1}^N \left[\omega a_j^\dagger a_j + \{ \mu (a_j^\dagger + a_j) + \varepsilon \} \frac{\sigma_z^{j+1}}{2} + \sum_{i=1}^3 v_i (c_i^\dagger + c_i) \sigma_x^j \right] + J \sum_{\langle i,j \rangle} \vec{\sigma}_i \cdot \vec{\sigma}_j,$$

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 から N）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 モードの光を考えている。なお、 $\hbar = 1$ としている。入力光の量子状態を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、時間依存シュレーディンガー方程式

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

を解くが、まず $N = 2$ の場合について数値計算を行い、得られた波動関数 $|\Phi(t)\rangle$ を電子・格子系（以下物質系）と光子系の 2 系に Schmidt 分解

$$|\Phi(t)\rangle = \sum_n \lambda_n |\eta_n(t)\rangle |\theta_n(t)\rangle,$$

を行う。この時、特異値 λ_n は高々数個のみが有限の値を持つ。これらの特異値に対する物質系特異ベクトル $|\eta_n(t)\rangle$ を用いて全系の波動関数を記述することにより、次元削減を試みるが、時間に依存しない基底を得るためにさらに次の（第 2 段階）特異値分解

$$|\eta_n(t)\rangle = \sum_k \kappa_k^n \zeta_k^n(t) |\Gamma_k^n\rangle,$$

を行い、物質系の基底として $|\Gamma_k^n\rangle$ の中から 50-100 個程度選んだ。

本研究では、 $|\Gamma_k^n\rangle$ を用いて $N = 4$ の場合のダイナミクスの議論を試み、小規模の部分系についての波動関数を用いてより大きな規模の系を記述する、いわば実空間繰り込みの手法の適用について議論した。

3 研究成果

$N = 2$ の場合については、50 個の $|\Gamma_k^n\rangle$ を用いることで精度よく元の計算結果が得られることがわかった。 $N = 4$ の場合については、物質系波動関数を以下の形と仮定した。

$$|\chi_{mn}^k\rangle = A_{mn}^k(|\Gamma_m^{01}\rangle|\Gamma_n^{23}\rangle + \theta_k|\Gamma_m^{12}\rangle|\Gamma_n^{30}\rangle + \theta_k^2|\Gamma_m^{23}\rangle|\Gamma_n^{01}\rangle + \theta_k^3|\Gamma_m^{30}\rangle|\Gamma_n^{12}\rangle).$$

ここで、4 つの物質系サイトは 0,1,2,3 と番号を付け、 $|\Gamma_m^{kl}\rangle$ はサイト kl についての状態を表している。

また、 $\theta_k = e^{\frac{ik\pi}{2}}$ ($k = 0,1,2,3$) で、 A_{mn}^k は規格化定数である。

光子系も含めた全系の波動関数を

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_{kmn\{N\}} q_{kmn}^{\{N\}} |\chi_{mn}^k\rangle |\{N\}\rangle,$$

と表わす。 $|\{N\}\rangle$ は光子系の Fock 状態である。数値計算によって係数 $q_{kmn}^{\{N\}}$ を求めている。

$\mu = 1$ の場合の計算結果を図 1 に示す。電子・格子相互作用が弱い場合には特にこの手法は有効

と考えられるが、実際、基底 $|\Gamma_k^n\rangle$ は 20 個でほぼ元の結果が再現されており、次元削減によって計算規模は 1/30000 程度にまで抑えることができた。

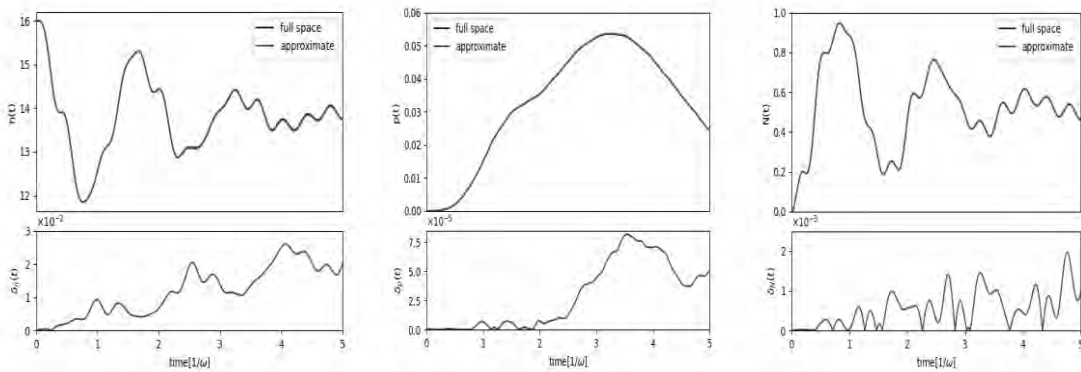


図 1 次元削減前後の計算結果の比較。左から光子数 $\langle c_1^\dagger c_1 \rangle$ 、フォノン数 $\langle a_1^\dagger a_1 \rangle$ 、電子励起率 $\langle \frac{\sigma_z^1 + 1}{2} \rangle$

を表す。また、上のパネルは次元削減前後の各量を、下のパネルは両者の差をそれぞれ表す。

4 ま と め

物質系・光子系 2 系への分解と時間変数の分離という 2 段階の特異値分解を用いて、光照射ダイナミクスの計算量を削減する新しい手法について議論した。電子・格子相互作用が比較的弱い場合には、基底の削減がうまく機能しており、精度を保ったまま計算量を削減することができた。

この手法は、サイト間の相関が隣接サイト間相関によって主に決まるという仮定を置いている。1 次元反強磁性ハイゼンベルグモデルの基底状態についてはこの仮定がよく成り立つことが知られているが、電子・格子系、あるいは過渡ダイナミクスについては未知の部分が多い。今後はさらに大規模の系への拡張を試みるとともに、本研究で用いた実空間繰り込みの手法の有効性について議論を深めていく必要がある。

Gd をドーブした 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、磁氣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。昨年度まで、 $\text{MnGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ を組成別に作製し、高調波応答の測定と磁化測定を行った。その結果、 $x = 0.065$ のサンプルが初透磁率、保磁力ともに優位性を持ち、高調波測定においても最大の応答を示した。本報告では、 $\text{MnGd}_{0.065}\text{Fe}_{1.935}\text{O}_4$ を粒径別に作製したサンプルの直流磁化温度依存性・交流磁化率について報告する。

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 MnFe_2O_4 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という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 $\text{MnGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ 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、磁気温熱療法応用・MPI 応用の可能性を探るため交流磁場応答の測定を行った。

3 研究成果

組成の中で最も高い高調波応答を示した $\text{MnGd}_{0.065}\text{Fe}_{1.935}\text{O}_4$ ナノ微粒子について、10 ~ 21 nm の範囲で粒子を 4 種類作製し (10.6 nm, 14.0 nm, 17.0 nm, 21.2 nm)、粉末 X 線解析、蛍光 X 線分析を行った結果、すべてのサンプルが秤量通りの組成比であることを確認した。これらのサンプルについて SQUID 磁束計を用い直流磁化温度依存性及び交流磁化の測定を行った。

まず、粒径別のサンプルの強磁性転移温度を明らかにするため、100 Oe の直流磁場を印加しながら 300 K まで 10 K 刻みに零磁場冷却 (ZFC) 過程と磁場中冷却 (FC) 過程の磁化を測定した。ZFC 曲線の温度を平均ブロック温度 $T_B \text{ ave}$ 、ZFC 曲線と FC 曲線の温度を最大ブロッキング温度 $T_B \text{ max}$ と定義する。 $M-H$ の結果から、室温で超常磁性的にふるまうと考えることが出来た 10.6 nm のサンプルについて、 $T_B \text{ ave}$ が 125 K 付近にあり、 $T_B \text{ max}$ も 200 K と室温に比べて十分に低い値をとることから、室温において超常磁性を示すと考えられる。17.0 nm のサンプルは $T_B \text{ ave}$ 、 $T_B \text{ max}$ が共に 300 K 付近に存在していることから、室温では強磁性と超常磁性が混在。21.2 nm のサンプルでは、 $T_B \text{ ave}$ 、 $T_B \text{ max}$ とともに 350 K 以上であることがわかり、室温強磁性であることが示唆された。各粒径における直流磁化温度依

存性の測定結果を Fig.1 に示す。

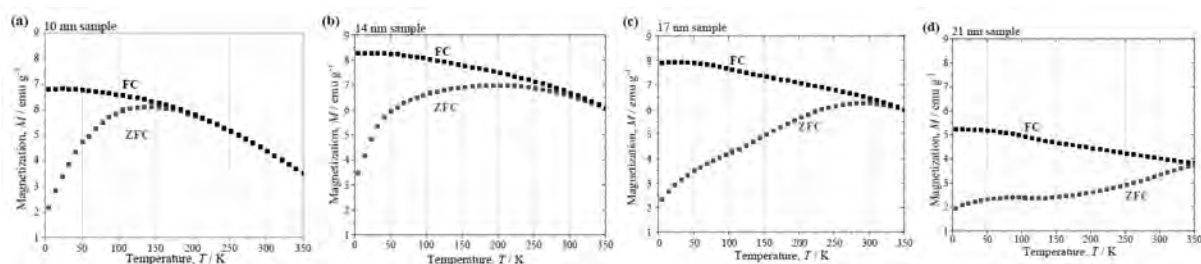


Fig.1 $\text{MnGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.065$) ナノ微粒子の粒径別直流磁化温度依存性

(a) 10.6 nm (b) 14.0 nm (c) 17.0 nm (d) 21.2 nm

続いて、交流磁化率の測定を行った。交流磁化率を印加磁場に追従する成分の実数部と印加した交流磁場に対し 90° 遅れ成分である虚数部に分け、温度依存性を測定した。交流磁化率実数部について、室温(300 K)付近では粒径 17 nm 以下の粒子が比較的高い交流磁化率を示した。この結果から比較的小さい 10.6 nm, 14.0 nm の粒子について、交流磁場を印加した際に磁化の変化を読み取る MPI 応用時について、高い応答を示すことがわかる。虚数部について、室温(300 K)付近では 14 nm 以上の粒子が比較的高い交流磁化率を示し、中でも 17 nm のサンプルが最大値を示した。この結果から交流磁化率の虚数部の大きさに従い増加する磁気緩和損失の発熱量が大きくなる、17.0 nm, 14.0 nm のサンプルにおいて高い発熱が期待できる。しかし、虚数部の値が大きい粒子について、交流磁場に対する応答が阻害されるため、高調波応答が小さくなることが予想される。交流磁化率温度依存性の結果のグラフを Fig.2, Fig.3 に示す。

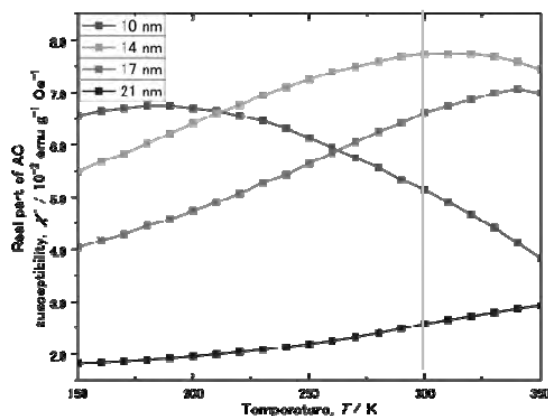


Fig.2 $\text{MnGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.065$) ナノ微粒子の粒径別交流磁化温度依存性 (実部)

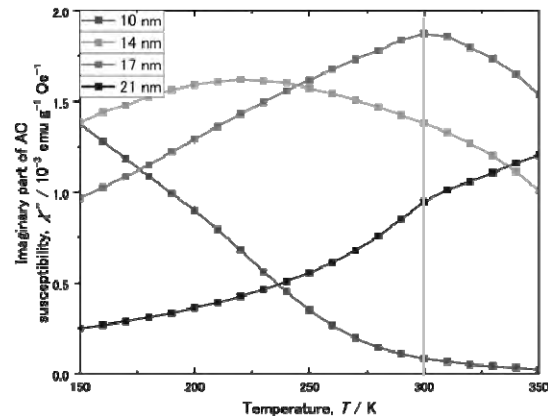


Fig.3 $\text{MnGd}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0.065$) ナノ微粒子の粒径別交流磁化温度依存性 (虚部)

4 まとめ

今回の研究では、Gd をドーピングした中で最大の高調波応答を示した $\text{MnGd}_{0.065}\text{Fe}_{1.965}\text{O}_4$ ナノ微粒子について粒径別に粒子を作製し、交流磁化率温度依存性の測定を行った。測定結果から実数部において粒径 14.0 nm のサンプルが最も高い交流磁化率を示し、虚数部においても 17.0 nm、次点で 14.0 nm が比較的高い交流磁化率を示した。以上より、 $\text{MnGd}_{0.065}\text{Fe}_{1.965}\text{O}_4$ ナノ微粒子において粒径 14.0 nm が MPI 応用・磁気温熱療法応用の両面において優位性を持つことを確認することが出来た。

免震建物上部構造への制振ダンパー付加による 擁壁衝突時の応答制御に関する研究 －エネルギーの釣合いに基づくオイルダンパー設計法の構築－

近畿大学建築学部 犬伏徹志

1 はじめに

近い将来に上町断層帯地震や南海トラフ巨大地震など、現行の設計想定を大幅に上回る地震動の発生が予測されている。免震建物がこのような地震動を受けると周囲の擁壁へ衝突し、上部構造に過大な応答や損傷が生じる可能性がある。擁壁衝突時における上部構造の応答に関する研究は比較的多くなされているものの、応答制御に関する研究は少なく、その方法も確立されていない。上部構造の耐力を高くすれば塑性化などの大きな損傷は避けられるが、加速度応答の低減は期待できず、また層せん断力が増大することで転倒モーメントが大きくなり、免震部材に過大な軸方向力が作用して損傷する可能性がある。上部構造が一般的な耐力を有する場合においても擁壁衝突後に建物機能維持や継続使用を可能とするためには、上部構造の修復が不要もしくはそのレベルを最低限とし、転倒モーメントも抑制するための応答制御技術が必要である。

2 研究目的

本研究では、免震建物のロバスト性やレジリエンス性能向上のため、擁壁衝突時における免震建物上部構造応答をオイルダンパーにより制御することを目的とする。制振構造において提案されているエネルギーの釣合いに基づく地震時応答評価法の考え方を免震構造かつ擁壁衝突の場合に展開し、擁壁衝突時における上部構造の最大応答を目標値以内とするために必要なダンパー量の算定方法を構築する。

3 研究成果

本年度は上部構造に加わる衝突エネルギー推定式の提案を行うため、上部構造の特性、衝突速度、擁壁部の特性をパラメータとした数値解析を行い、衝撃力と擁壁との接触時間から計算される力積を評価した。力積は衝突前後の免震建物の運動量の変化であるため、衝突後の建物速度は力積を用いて表される。そして、衝突時に上部構造に加わる衝突エネルギーは、衝突前後の免震建物の運動エネルギーの変化量と考えることができる。

図1に解析モデルを、表1にパラメータ一覧を示す。上部構造は剛体、免震層は線形ばねとし、動的相互作用ばね・ダッシュポット・衝突ばねは研究代表者が提案している擁壁部簡易評価法¹⁾を用いる。免震建物の平面形状は30m×30mとし、上部構造の規模として1次固有周期 $T_f = 0.5, 1, 2, 3, 4$ (s)を想定する。 $T_f = 0.025H$ の関係から上部構造高さ H (m)を算定し、層高さ $h_i = 3.5$ mと仮定して階数を求める。上部構造の単位面積あたりの重量を13kN/m²と仮定し、平面形状と階数から上部構造重量を算定する。また、免震層重量は上部構造1層の重量の2倍とする。

基礎梁上端から免震層直上大梁下端までの距離 H_c は 1.0m し、免震層直上大梁の幅は 1.0m、梁せいは (H_w-1) m とする。スパンは 6m と仮定し、擁壁と直交する大梁本数を 6 本として衝突ばね剛性を算定する。擁壁のコンクリート強度は Fc36、鉄筋種別は SD345($\sigma_y = 345 \times 1.1$ N/mm²) とする。擁壁はファイバー要素でモデル化し、コンクリートには NewRC モデル、鉄筋にはノーマルバイリニア（剛性低下率 1/100）の復元力特性を与える。擁壁幅は建物幅と同じ 30m とする。

解析には Newmark- β 法 ($\beta=1/4$) を用い、各要素に与える初期減衰は 0% とする。入力波は 2 周期分の正弦波加速度（2 周期目は振幅 2 倍）とし、概ね定常状態に達したところで擁壁へ衝突させる（図 2）。衝突速度が所定の値となるよう入力倍率および水平クリアランスを調整する。

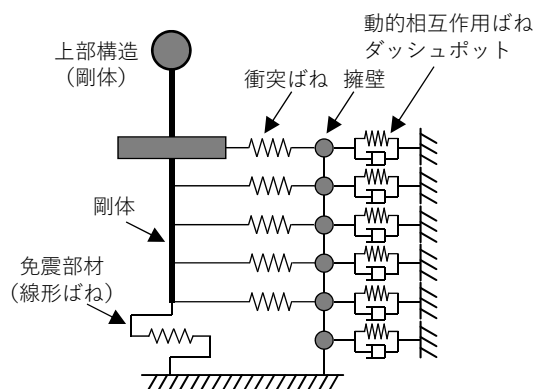


図 1 解析モデル図

表 1 パラメーター一覧

免震周期 T_{ISO} (s)	4.0, 5.0, 6.0
衝突速度 V_{col} (m/s)	0.5, 0.75, 1.0, 1.25, 1.5
擁壁高さ H_w (m)	2.0, 3.0, 5.0, 8.0
擁壁厚さ t_w (m)	$H_w/10$, $H_w/10 \times 1.5$
擁壁配筋 p_t	0.002, 0.005, 0.01, 0.015 ※ p_t : 引張鉄筋比
背後地盤 V_s (m/s)	100, 200, 300, 400
ダッシュポット	地盤弾性時の 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5, 1.0 倍
減衰係数 c (N・s/m)	
衝突範囲	$(H_w-H_c)/4$ 程度, $(H_w-H_c)/2$ 程度, (H_w-H_c)

※ 総解析ケース数：34560

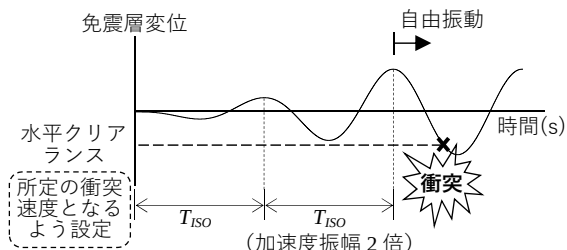


図 2 免震建物応答と擁壁衝突発生イメージ

図 3 にパラメトリックスタディの結果の一例を示す。基準ケースは、 $T_{ISO}=4.0$ s, $V_{col}=1.0$ m/s, $T_f=0.5$ s, $H_w=2.0$ m, $t_w=0.2$ m, $p_t=0.2\%$, $c=0.0$ とする。

図 3(a) は衝突ばねを設ける範囲（衝突範囲）を免震層直上大梁せいの 1/4 倍程度、1/2 倍程度、1 倍と変化した場合の力積の変化率を示したもので、1 倍の力積を基準にしている。その結果、いずれの衝突範囲においても力積の変化率は 1.0 程度となっており、衝突範囲が力積におよぼす影響は小さいことがわかる。したがって、以降の検討では、これら衝突範囲のうち最大の力積を用いることとする。

図 3(b) は背後地盤のダッシュポットの減衰係数 c を、地盤を弾性とした場合の 0～1.0 倍と変化した場合の力積の変化率を示したもので、0 倍（ダッシュポット無し）の結果で基準化している。 c の値が大きくなるほど、また背後地盤の V_s が大きくなるほど力積は線形的に大きくなっており、背後地盤の減衰性能が力積に影響をおよぼすことがわかる。

図 3(c) は擁壁の引張鉄筋比 p_t を 0.002～0.015 と変化した場合の力積の変化率を示したもので、 $p_t=0.002$ の結果で基準化している。 p_t が大きくなるほど擁壁耐力も大きくなり、力積は線形的に大きくなっている。背後地盤の V_s の影響は小さい。

図 3(d)は擁壁高さ H_w を 2.0m～8.0m ($t_w / H_w = 0.1$)と変化させた場合の力積の変化率を示したもので、 $H_w = 2.0\text{m}$ の結果で基準化している。 H_w が大きくなるほど力積は曲線的に増大しており、 V_s の影響は小さい。 H_w や t_w の増加による擁壁部抵抗の増大が力積におよぼす影響が大きいと思われる。

図 3(e)は擁壁の t_w / H_w を 0.1, 0.15 と変化させた場合の力積の変化率を示したもので、 $t_w / H_w = 0.1$ の結果で基準化している。 t_w が 1.5 倍になると力積は約 2 倍になっており、図 3(d)同様、 t_w の増加による擁壁部抵抗の増大の影響が大きいことがわかる。 V_s の影響は小さい。

図 3(f)は建物重量（すなわち T_f ）を変化させた場合の力積の変化率を示したもので、 $T_f = 0.5\text{s}$ を想定した建物重量の結果で基準化している。建物重量が増加すると力積もやや増大するが、重量比が 4.0 程度以上で概ね一定となっている。 V_s の影響は小さい。

図 3(g)は衝突速度 V_{col} を変化させた場合の力積の変化率を示したもので、 $V_{col} = 1.0\text{m/s}$ の結果で基準化している。 V_{col} の増加とともに力積は線形的に大きくなっている。 V_s の影響は小さい。

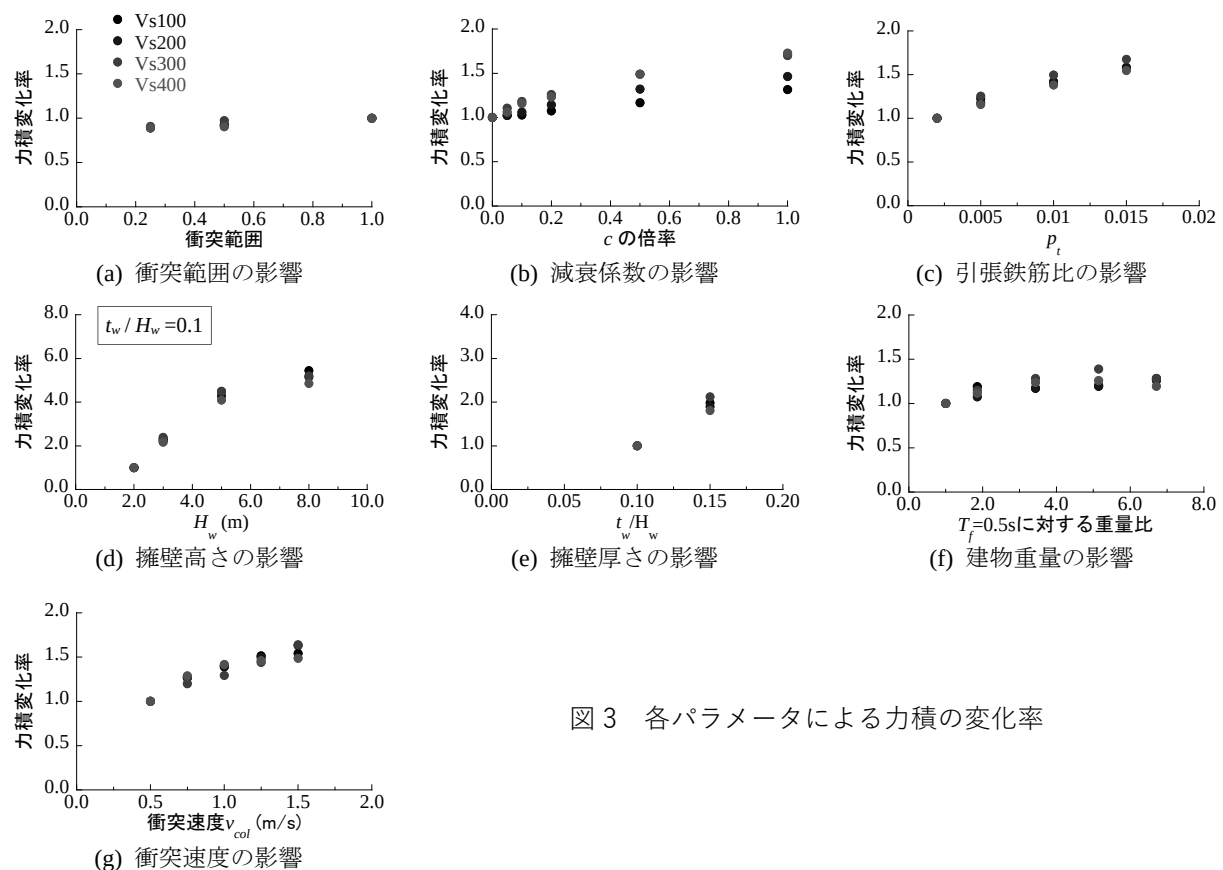


図 3 各パラメータによる力積の変化率

4 まとめ

衝突エネルギー推定式の提案を行うため、上部構造の特性、衝突速度、擁壁部の特性をパラメータとした数値解析を行い、衝撃力と擁壁との接触時間から計算される力積を評価し、各パラメータが力積におよぼす影響の分析を行った。今後はこれらの関係を一般化した力積の評価式およびそれを用いた衝突エネルギー推定式の提案を行う。さらに、エネルギーの釣合いに基づく応答予測式を構築する。

参考文献

- 1) 犬伏徹志, 宮本裕司, 荏本孝久, 山下忠道: 擁壁が弾塑性特性を有する場合の簡易評価法への適用－ 免震建物の擁壁衝突時における擁壁部水平抵抗の簡易評価に関する研究 その 2 －, 日本建築学会構造系論文集, 第 81 巻, 第 730 号, pp.1993-2003, 2016

4-アミノ-3,5-ジハロ安息香酸のプロトントンネルと相転移機構

阿南高等工業専門学校 上田康平

1 はじめに

4-アミノ-3,5-ジハロ安息香酸（ハロゲン=Cl, Br, I）で発見されたコヒーレント–インコヒーレントプロトントンネル相転移は、プロトンの量子性が顕在した新たな相転移であり、古典粒子の相転移ではプロトン位置の秩序無秩序相転移と対応する。その相転移機構や状態の解明が期待されている。

2 研究目的

安息香酸及び安息香酸誘導体は、結晶中で2本の非常に強い水素結合で結ばれた二量体を形成しており、水素結合中のプロトンは量子トンネル効果によって2つのサイト間を移動する。4-アミノ-3,5-ジハロ安息香酸の室温結晶相は、極めて対称性の高い構造をしている[1]。この物質の水素結合中のプロトンは高温相でコヒーレントプロトントンネル状態を実現しており、低温相でインコヒーレントプロトントンネル状態へ相転移する[2]。この相転移は、量子的な効果が反映された熱異常を示す可能性がある。4-アミノ-3,5-ジクロロ安息香酸の比熱は、138 K に低温にハンプを持つ二次相転移を示した。低温のハンプは、通常の二次相転移には見られないもので、プロトントンネル系の相転移の特徴を表していると考えられる。一方、40 K までコヒーレント状態を保つ 4-アミノ-3,5-ジヨード安息香酸は、良質の結晶が得られず、転移の詳細は未解明である。最近、低収率ながら 4-アミノ-3,5-ジヨード安息香酸の単結晶を得る方法が分かった。そこで、1 mg 程度の試料で比熱測定が可能な PPMS を利用することで、単結晶試料で、4-アミノ-3,5-ジヨード安息香酸の比熱を測り、コヒーレント–インコヒーレントプロトントンネル相転移の性質を明らかにすることを目的とする。

3 研究成果

図 1 (a) に、本研究で求めた 4-アミノ-3,5-ジヨード安息香酸の比熱を示す。4-アミノ-3,5-ジヨード安息香酸は、 ^1H NMR の結果[2]から 40 K 前後でコヒーレント–インコヒーレントプロトントンネル相転移を起こすとされているが、比熱測定ではその相転移に対応した明瞭な熱異常は観測されなかった。この結果は、138 K で相転移を示す 4-アミノ-3,5-ジクロロ安息香酸の振る舞いと対照的である。4-アミノ-3,5-ジクロロ安息香酸では、 ^1H NMR や ^{35}Cl NQR

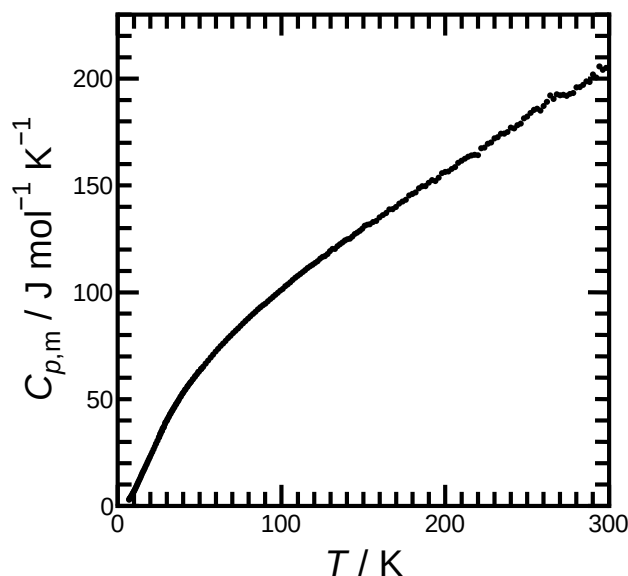


図 1 4-アミノ-3,5-ジヨード安息香酸の比熱

で相転移が観察されたのと同じ温度に明瞭な熱異常が観察されている。4-アミノ-3,5-ジヨード安息香酸で相転移温度に明瞭な熱異常が無いということは、この変化が相転移前後でエントロピーに大きな差がない相転移、もしくはクロスオーバー的な現象であることを示唆している。古典的には秩序相に相当する低温相においてもプロトン秩序化による安定化と量子揺らぎが拮抗した状態になっている可能性がある。

4 ま と め

4-アミノ-3,5-ジハロ安息香酸のヨウ素体と塩素体で、相転移に由来する熱異常の様相が大きく異なることが分かった。どちらの物質の熱異常も低温相の量子性を反映していると考えられる。今後は、本研究で得られた比熱を解析することで、転移エントロピーを定量化することで、相転移の機構解明につなげたい。

[1] K. Ueda, M. Oguni, T. Asaji, Cryst. Growth Des. 14 (2014) 6189.

[2] T. Asaji, K. Ueda, M. Oguni, Chem. Phys. 457 (2015) 32.

シリカ系材料の局所構造と物性

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-O 結合を骨格とする化合物群であるが、Si が強い結合による三次元的な網目構造を構築するため構造の多様性が高い。また、このようなシリカ系材料の物性は、構造だけでなく、しばしば欠陥の影響を大きく受ける。このうち、 α -石英とシリカガラスは高純度で大きな試料が得やすいため、それぞれ結晶性および非晶質シリカとしてのモデル物質と位置づけられており、照射による欠陥過程の解析や、その過程に非晶質性が与える影響を調べるうえで有用である。また、低密度シリカ結晶であるシリカゼオライトや Si-C 結合を有する有機-無機ハイブリッドなども、シリカ系材料での機能探索や物性評価を行ううえで興味ある物質群である。

2 研究目的

本研究では、Si を含む結晶や非晶質(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親水・熱硬化耐性深紫外透明低融点ガラスの開発、および新規含リチウムソーダライトの結晶化ガラス合成と評価に関する研究を行った。

3 研究成果

Si 原子 1 個あたり 1 個の有機官能基 R を有するシルセスキオキサンで、R 基が環状アルキル基であるシクロヘキシル基のとき、深紫外透明性を有し、SiOH 基を多量に含むため親水性で親水性基板等に対して強く接着し、縮合熱硬化もしにくい低融点ガラスが得られることを見出した。この材料は、本研究室で開発した、ケイ素源である三官能ケイ素アルコキシドと希酸のみを原料として用い、有機溶媒等を使用しない無共溶媒法を用いて合成することができた。また、含リチウムソーダライト $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ を発見した。この化合物は初めての含ホウ素アルカリソーダライト、かつ熔融急冷結晶化法によって均一融液から結晶化ガラスが得られる初めてのソーダライトであった。得られた結晶化ガラスは 60°C で $\sim 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ のリチウムイオン伝導性を示し、金属リチウムとの接触に対しても安定であった。

4 ま と め

環状アルキル基を含むシルセスキオキサンに着目し、そのうちシクロアルキル基を選択することで、親水・熱硬化耐性深紫外透明低融点ガラスを実現した。また、新規リチウムイオン伝導性ソーダライト $\text{Li}_8\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ を発見し、結晶化ガラスが作製できることを示した。

種々の先進材料の高密度エネルギー計測分野への応用

応用ながれ研究所とレーザー技術総合研究所 糟谷紘一

1. はじめに 過酷な条件下で使用する材料の諸特性を明らかにし、それらを生かした諸応用を提案し、これらの課題に関連する、最近の共同研究結果について、その概要を述べる。

2. 研究目的 東京工業大学フロンティア材料研究所の真空蒸着装置を活用して、諸材料を加熱し、基板材料表面のコーティングによる新規なサンプルを作成し、各種計測装置により、高温下での表面損耗量等を測定する。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実験のために、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 基本設備の更新 すなわち、近く（2025 年夏頃）、MS 系の公式 OS サポートが Windows10 から Windows11 に切り替わるので、サポート以後の安全確保のために、旧機 1 式を対応可能な新しい PC 等に更新した。但し、各個システム稼働のためのソフトウェアが Win10 対応以前のものについては、同ソフトウェア稼働時には、安全のため、外部ネットワーク接続なしで稼働するように、注意している。

3-2-1 変位計測システムの追加整備可能性の検討 マルチカラー同軸変位計 1 式のうち、昨年度までに完了していなかった、より遠距離配置の真空或いは指定雰囲気中の対象物測定のために、より遠距離測定可能な変位計システムの検討をした。損耗量のその場測定の応用範囲を広げるために必要であったが、変位計ヘッドを入れ替えるだけでなく、ヘッドをバックアップする部品系 1 式（コントローラ、増設ユニット等）も追加調達する必要があることが判明したので、本年度は、準備のための小実験をするにとどめた。たとえば、これまでに用意した古い真空蒸着装置のベルジャー部と同一種類のガラス板の背後に被検材を置いて、被検材厚さ測定ができるかどうかを調べた。現在、測定結果の検討中である。

3-2-2 レーザー総研現有のレーザー励起超音波計測装置と最近の製品調査 旧機の場合、2 本のレーザーと発生超音波のフーリエ解析装置を個別に購入し、全体装置を組み立てたものであったが、超音波の発生と同計測装置が同社の既製品と同様の場合、スペックの違いによりかなり異なるが、おおむね定価が 2～3 千万円なので、性能ダウンしてもそれほど低価格化はできないとの答えであった（ポリテック社調べ）。同種の調査を別社製品についても実施したが、その結果を、以下に述べる。

これまでに使用の当該厚さ測定装置の装置価格は必ずしも安価ではなく、その応用範囲をさらに広げるためには、より小型化、低価格化を実現する必要がある。そこで、さらなる調査を実施した。その結果、非接触レーザー超音波可視化検査装置なる製品名で、つくばテクノロジー（株）からカタログ販売されているものがあり、同社に連絡したが詳細は不明で、製品価格的にはポリテック社例と同程度で、本研究の最終目的には合致しないことが判った。したがって、本研究目的をカバーでき、かつ、さらなる広範囲への応用が可能な、かなり安価で小型の新製品開発の可能性検討がぜひ必要であることが判った。これに関連して、次節 3-2-3 節の研究項目の発表があることを期待して、また 7 章のスピノフ研究への展開を模索するために、6 章 4) のシンポジウムに参加すると共に、最新情報の収集を試みた。その結果の重要成果として、1) 我々のこれまでの研究成果を生かしたスピノフ研究がかなり重要であることと、2) 下記 3-4 項のアップコンバージョン関連材料に関する新情報を得ることができた（三好憲雄・筑波大学研究員、金のナノ粒子に関する生体材料）。そこでもし可能なら、下記の 3-3 節の準備項目に、この種の材料が利用できるかどうか、検討することを追加したい。

3-2-3 レーザー励起超音波計測法の生体診断への応用 以前実施のレーザー照射サンプルの損耗閾値測定研究時に手伝っていただいた研究者が、最近、チップレーザー超音波法による生体計測研究をしており、近畿大学和歌山キャンパスの研究室や慶応大学医学部との共同研究により、かなりコンパクトな装置システムを開発している模様である。かなりの期間の Research Map 等を含む文献調査をしても、内容の詳細は判明しなかったが、最近サブジュール程度の繰り返しインパクトレーザにより、大まかな必要超音波励起ができていた模様が判った。

3-2-4 マイクロチップレーザーの製品とその広範囲応用に関する調査結果 ユニテック社のインターネットホームページ等に関連情報 (Table 1) が出ていることが判った。そこで、同社に連絡を取り、コンパクトで安価なレーザー励起超音波測定装置開発の可能性について検討を依頼したが、現在までの所、応答がないままである。いっぽう、オプトクエスト社に製品調査・問合せをすると、1機種が標準製品として出荷できることが判ったが、定価ベースで約 230 万円すること、別途研究費を申請する必要があることが判った。

3-3 アップコンバージョン (UC) 光を利用する複合分光法の準備 構造材料本体背面或いは、これの背後に置いた高温用透明材料との組み合わせ材料に、UC 材料の薄層を加えたサンプルを作成し、これらの高速温度上昇時の分光測定を計画した。

4 最新マイクロチップレーザー搭載のレーザー超音波発生・計測装置 (Fig. 1) ごく最近判明したことであるが、本研究計画に取って極めて有効な研究結果が、近く公表される模様である。大阪大学大学院工学研究科のホームページに記載の最新情報 (野村和史研究室) を下を書く。

- 1) 2024/04/24-26 論文発表予定: The 10th Tiny Integrated Laser and Laser Ignition Conference 2024 (TILA-LIC2024), Pacifico Yokohama, K. Nomura, N. Okuyama, T. Sano, T. Inoue, Development of Dynamic Laser Ultrasonic System Mounted on Robot Arm Using Microchip Laser, XXXX (2024), (2024/4/26). (Fig. 1 装置は Table 1 のレーザー使用).
- 2) 2024/03/18-19 レーザー加工学会第 100 回記念講演会, 東京都立産業貿易センター浜松町館, 野村和史, 出野壮士, 佐野智一: レーザー超音波法における超音波励起強度のレーザーパラメータ依存性に関する研究, レーザー加工学会講演論文集 (2024) XX, (2024/3/17, Poster).

4. 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の共同研究経費の援助を受けた。また、前者の研究支援職員と後者の糟谷直宏教授を含む共同研究支援職員 並びに、応用ながれ研究所スタッフの支援を受けた。併せて感謝の意を表します。

5. 研究組織

糟谷紘一^{A,B}, 井澤靖和^B, 徳永和俊^C, 川路 均^D, 平等拓範^{E,F}, 沖野晃俊^G, ^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, ^D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, ^G東京工業大学未来産業技術研究所 (2024/03/15 記)

6. 研究成果報告一覧 最近の当該共同研究結果を、下記の論文などで公表或いは公表予定。

- 1) 糟谷紘一, コチャエフ・オルグ, 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, 26, 1, 158-159, 2023.
- 2) 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, 27, 1, 93-95, 2023.
- 3) 糟谷紘一, 徳永和俊, 川路 均, 平等拓範, 核融合材料の損耗過程の・その場測定法に関する最近の試み, 2023 年度 NIFS 共同研究夏の合同研究会, 筑波大学総合研究棟 B112 講義室+オンライン, 2023 年 9 月 5 日-9 月 6 日.

4) 糟谷紘一グループ、レーザー照射に付随する検体の放射損傷の極小化とその医療診断への応用に向けて、第1回医療フォトンクスシンポジウム～フォトンクスの医療応用を加速させるには～、2024年3月13日14:00～20:00、大阪大学銀杏会館3階、ポスター講演。

7. スピンオフ研究課題の提案

当該研究課題は、元々、核融合関連高温材料の研究のために進めてきたものである。特にごく最近、産官学全体の異常なまでの核融合炉開発付随研究の高まりがあつて、根っからの核融合関連研究者にとっても、増々ありがたい環境になっている。但し、核融合発電実現が近づいたことの宣伝が嘘であつたことが判明する場合、ごく近い将来か、もう少し先になるかは別として、世界の失望・反動は、計りしれなく深いものになるであろう。それでも、さらに引き続き核融合研究を続けるべきかと問われるなら、やはり地球上の生体のさらなる存続を望む限り、続けざるを得ないと答えるしか道はないであろう。

さらに続けて、本研究の代表者は以下のことを付記したい。元々核融合材料の損耗研究であつた研究課題は、何もこれのみに限定されるべきものではなく、より生々しい生体防衛の観点からの、スピンオフ的研究課題へと敷衍する。すなわち、例えばレーザー光照射による生体診断・治療分野において、対象物に与える乱れ（よくない状態変化）を、可能な限り小さく抑えて診断・治療する方法の選択を可能とする進化した方法の提案を、能動的に展開したいと言うモチベーションの盛り上がりをもたらす。——という訳で、ごく最近、研究代表者らはスピンオフの1つの方向を模索するため、上記(6-4)項)のシンポジウムに参加することにした。余命期間がより短い者に取っては、こちらの課題の方が、短期間で寄与できることがより多くありそうである。

7-1 レーザー変位計の生体計測への応用に関する最近の調査結果

本年度末に近い残り少ない期間になってから下記のシンポジウムが開催された。そこで、急遽、一念発起して、これに参加して、関連情報収集をし、ついでに我々の研究センターがスピンオフして着手できることがあるかどうかを調査した。その際最新の医療（加療と診断）研究分野で関連性が高いと思われることとして、加療にレーザー光やプラズマを用いる場合に、加療後の出来栄をよくし、加療による副作用をできる限り抑えること、換言すると、副反応（副作用）を極小にして最大加療効果を得るために必要な諸条件の担保確保研究が必須であると考えられるようになった。そこで、本研究代表者が以前長年所属していた大学研究室の隣の研究室に所属し、その頃から現在に至る長期間に渡り、温度制御が可能なミニプラズマジェットの応用研究の一部に、役立つような研究情報があることが判明した。その代表例として、低温（或いは室温）プラズマによる生体表面或いは生体内部の止血治療があつた（東工大・未来産業技術研究所・沖野研究室）。

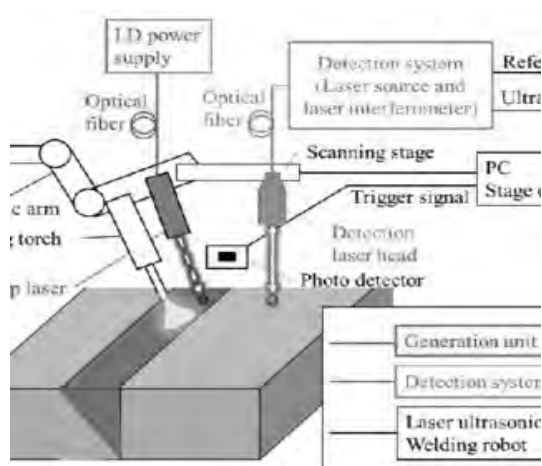


Fig.1 マイクロチップレーザー使用の超音波・材料サンプル構造計測システム（阪大・野村・浅井研究室）。

型式	MSPN3	MSPN3H	MWPN16	単位
レーザー波長	1064	1064	1064	nm
最大パルスエネルギー	3	3	15	mJ/Pulse
パルス幅	1.5	1.5	1.5	ns
繰り返し周波数	20	100	20	Hz
ピークパワー	2	2	10	MW
ビーム径	1.2	1.2	2	mm
冷却方法	空冷方式	空冷方式	空冷方式	-
質量	12	55	80	g
外形寸法 (mm)	Φ12×430	40W×430×160H	40W×650×100H	mm
レーザークラス	3B	3B	3B	-

Table 1 市販マイクロチップレーザーの特性表（ユニテック社仕様）。

層状テルライドにおける量体化形成とその前駆現象の開拓

名古屋大学大学院工学研究科 片山尚幸

1 はじめに

構成元素の金属イオンが軌道自由度を持つ遷移金属化合物の中には、低温で軌道秩序と同時に金属イオンが寄り集まり量体化「分子」を形成する系が存在する。これらの量体化分子は高温では消失し、レギュラーな格子が実現すると考えられてきた。しかし、二体相関分布(PDF)解析法を用いた最近の研究により、これらの量体化分子が高温相においても生き残っていることが発見された。量体化の動的なゆらぎが出現していると考えられ、注目を集めている。

VTe₂, NbTe₂, TaTe₂ の三種の 5 族遷移金属テルライドでは、高温から直線型の三量体が形成されている。結合性軌道と非結合性軌道、反結合性軌道が形成され、結合性軌道に二個の電子が格納された三中心二電子結合で結合しているとされる。V, Nb, Ta はすべて 5 族元素で形式価数が同じであるため、これらのテルライドは似通った電子状態をもつが、TaTe₂ では低温で一部の原子が変位し七量体へと変化する。放射光 X 線を用いた回折実験を行った結果、高温において変位を生じる Ta 原子の異方性温度因子が低温での変位方向に向けて伸びを生じている様子を突き止めた。高温相において七量体化に向かう揺らぎが異方性温度因子の伸びという形で観測されている可能性がある。

2 研究目的

単結晶試料を用いた放射光 X 線精密構造解析や、蛍光 X 線ホログラフィーなどの局所構造解析手法を駆使することで、こうした周期性を持たない揺らぎを評価することが可能となる。本研究では、これらの実験を行うために必要な単結晶試料を共同利用の設備を利用して準備することを目的とした。得られた試料については、SPring-8 BL02B1 における単結晶 X 線回折実験を行い、得られた回折データを用いてスプリットサイトモデルを用いた構造解析を行う。これにより、特定方向の揺らぎを評価することが可能となる。より定量的な評価のために、SPring-8 BL47XU において蛍光 X 線ホログラフィー測定を行う。後者については次年度の実験実施を予定しており、今年度は測定に必要な mm サイズの大型単結晶育成までを課題とする。

3 研究成果

笹川研究室の電気炉を用いた CVT 合成により、TaTe₂ の大型単結晶試料を得ることに成功した。本年度には BL02B1 で単結晶 X 線回折実験を行い、split site モデルを用いた構造解析から Ta サイトに前駆的な局所歪が生じている様子を明らかにした。熱によって揺らいだ状態が実現していると予想される。また、BL47XU 実験に向けた 3mm 級サイズの大型単結晶試料も育成に成功した。2024 年度前期に BL47XU で蛍光 X 線ホログラフィー測定を予定している。

4 ま と め

以上のように、TaTe₂ において低温七量体化に向けた局所原子変位の存在を明らかにすることに成功した。2024 年度に予定している蛍光 X 線ホログラフィー測定により、より定量的で明確な評価が可能になると期待している。本年度に得られた成果については、Physical Review B 誌に論文を発表した。

N. Katayama, Y. Matsuda, K. Kojima, T. Hara, S. Kitou, N. Mitsuishi, H. Takahashi, S. Ishiwata, K. Ishizaka, and H. Sawa, Phys. Rev. B **107** (2023) 245113.

また、今年度のそれ以外の研究成果と前年度以降の共同利用の成果についても、計 3 本の論文として成果をまとめた。

K. Kojima, N. Katayama, Y. Matsuda, M. Shiomi, R. Ishii, and H. Sawa, Phys. Rev. B **107** (2023) L020101.

K. Kojima, N. Katayama, K. Sugimoto, N. Hirao, Y. Ohta, and H. Sawa, Phys. Rev. B **108** (2023) 094107.

T. Kubo, K. Kojima, N. Katayama, T. Runčevski, R. E. Dinnebier, A. S. Gibbs, M. Isobe, and H. Sawa, Phys. Rev. B, *accepted* (2024).

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

近年、希少金属 Co の使用量削減を実現するリチウムイオン電池正極材として、Co の一部を豊富な資源である Ni と Mn で置換した 3 元系 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) が注目されている。特に、最近 NMC については、材料内部から表面にかけて Ni 濃度を連続的に変化させた傾斜組成構造の導入により電池特性の向上が報告されている [1]。しかし、既報は結晶粒界や多形の影響を含んだバルク多結晶体での報告のみで、傾斜構造と電池特性の相関の解明にはエピタキシャル薄膜が理想的である。そこで本研究では NMC 傾斜組成エピタキシャル薄膜を作製し電池測定を試みたので報告する。

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 NMC 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 (PLD) 装置 [2] を利用して、基板界面から薄膜最表面にかけて Ni 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

XRD 面外・面内 2θ - θ 測定 (Fig.1) から、傾斜 UP は均一 NMC と均一 NM に跨るブロードなピークを示し、面内 Phi scan 測定からエピタキシャル成長が確認された。また、SIMS 深さ方向分析 (Fig.2) から傾斜 UP に関して膜表面側から基板側に向かうにつれて、Ni の組成が線形に増加、Mn の組成はほぼ一定、Co の組成は線形に減少していることが示された。以上より、設計通りの傾斜組成構造を有するエピタキシャル薄膜が得られたことがわかる。しかし、これらの薄膜を用いた電池性能評価を行なったところ、充放電サイクルが回らないことがわかった。次年度以降、製膜条件等をより詳細に検討して、傾斜組成構造と電池性能の相関の解明を試みる。

4 ま と め

ガルバノミラー走査型 PLD 装置を用いて設計通りの傾斜組成構造を有する NMC エピタキシャル薄膜に成功した。しかし、これらの薄膜を用いた電池性能評価を行なったところ、充放電サイクルが回らず電池として機能していないことがわかった。次年度以降、製膜条件等のさらなる検討により傾斜組成構造と電池性能の相関の解明を試みる。

【参考文献】 [1] *Adv. Energy Mater.* **6**, 1601417 (2016). [2] *Rev. Sci. Instru.*, **90**, 093901 (2019).

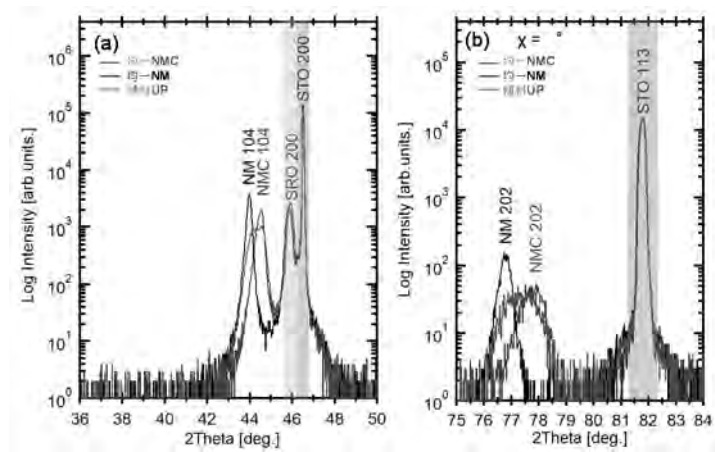


Fig.1 (a)面外 XRD 2θ - θ 測定, (b)面内 XRD 2θ - θ 測定.

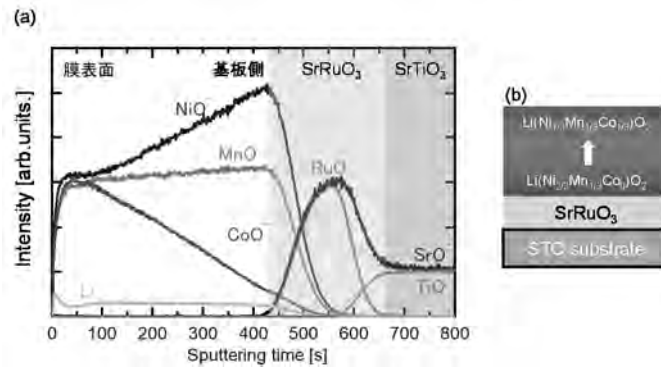


Fig.2 (a)傾斜 UP SIMS 深さ方向組成分析, (b)傾斜 UP 模式図.

電子フォノン結合系のコヒーレント励起の量子理論モデル

大阪公立大学理学研究科

萱沼 洋輔

1 はじめに

結晶中のフォノンは、通常は熱エネルギーの担い手であって、構成原子のランダムな運動と理解されている。しかしながら半導体や絶縁体である固体結晶に時間幅の短い（通常パルス幅数十フェムト秒以下）のパルス光をポンプ光として照射すると、その瞬間的光吸収または光散乱に伴って位相の揃ったフォノン振動（コヒーレントフォノン）が励起される。コヒーレントフォノンは、結晶の誘電率を周期的に変調するので、ポンプ光に引き続くプローブ光の反射率変化や透過率変化を通じて観測できる。コヒーレントフォノンの時間分解測定は、固体という舞台の上で演じられる光パルス・電子・フォノンという素励起間の超高速過程の典型として多くの研究者の興味を引いている。

2 研究目的

本研究課題は、東京工業大学フロンティア材料研究所の中村一隆研究室の実験的研究と、萱沼の理論的研究の密接な連携のもとで、半導体(GaAs など)および絶縁体（ダイヤモンドなど）結晶におけるコヒーレントフォノンの生成・観測メカニズムの解明を目的として遂行された。

ポンプ・プローブ分光とは、ポンプ光からの遅延時間の関数としてプローブ光の反射率変化などを測定する手法である。そのために得られたデータから「物質中でどのような量子力学的過程が起きているのか？」を推測し解析する理論が必要になる。本研究課題の目的はそこにある。

3 研究成果

本研究課題をめぐる実験・理論の共同研究は、すでに10年を超える実績があり、新しい局面を切り拓いてきた。共著論文の数も多く、2023年度に限っても、原著論文3篇がある[1-3]。

本年度の研究の中心課題は、「GaAs 結晶における縦モード光学型フォノン（LO フォノン）とプラズモン(PL)との混成ダイナミクスと、コヒーレント振動生成の全体像の解明」である。

イオン性半導体 GaAs においては、強いポンプ光による電子励起の結果、伝導帯に高密度の電子が励起され、これがプラズモンを形成することが知られている。プラズモンはさらに LO フォノンと混成し、2本の LOPC モード（L-, L+）に分裂すると考えられている。すなわち、強励起された電子励起状態（伝導帯）においては、LO フォノンは良い固有状態とは考えられないはずである。ところが、東京工業大学中村グループを含め、国内外の研究グループにおいて、ほとんど常に「裸の」LO フォノンと「LOPC モード」によるコヒーレント振動が共存することが報告されている。これは一種の「謎」であるが、まだ明確な解答が出されていない。

我々は共同研究において、「LO フォノン・LOPC モード共存」の理由は、それぞれの素励起の生成にいたる量子経路が異なる、すなわちそれぞれの棲むヒルベルト空間が異なる、という結論に至っている。つまり「共存」とはポンプ・プローブ分光に不可避の、みかけの共存に他ならない。この解

釈は、単に共存の謎を解くだけでなく、それぞれの振動振幅のポンプ光強度依存性の違いや、振動位相の違いなどの特徴も再現している。この成果は、現在論文投稿準備中である。

4 ま と め

本研究課題の研究が深まるにつれて、次々に新しい局面が見えてきた。これは研究というものの本質であろう。「GaAs 結晶のコヒーレントフォノン生成機構」という限られた対象ではあるが、簡単と思われていた現象の意外な全体像がようやく明らかになりつつある。ここで得られた知見は今後、他の物質、他の超高速過程研究の有用な足掛かりとなるであろう。

2023 年度発表論文

- [1] Y. Furusho, R. Yagi, M. Suda, T. Maruhashi, I. Takagi, Y. Kayanuma, F. Minami and K. G. Nakamura, Ultrafast quantum-path interferometry of photo-absorption involving excitons in a GaAs multi-quantum-well structure, Solid State Commun. 113056, 3601 (2023).
- [2] I. Takagi, Y. Kayanuma and K. G. Nakamura, Ultrafast Quantum path interferometry to determine the electronic decoherence time of the electron-phonon coupled system in n-type gallium arsenide, Phys. Rev. 107, 184305 (2023).
- [3] I. Takagi, Y. Kayanuma and K. G. Nakamura, Stimulated Raman blockade in coherent phonon generation, Solid State Commun. 11536, 373 (2023).

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・塑性変形時の流動応力といった機械的特性は、ひずみ速度に依存して変化する。そのため、ひずみ速度が 10^4 /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、変形挙動が大きく異なることが知られている。この衝撃荷重下における機械特性の変化に関して、主たる構造・機械材料である金属材料においては多くの研究が行われており、変形機構の詳細検討が進められている。一方、加工・成形性、軽量性、光学特性などの理由から、近年、工業材料として様々な機械・構造に用いられているエンジニアリングプラスチックにおいては、衝撃波の伝播を伴うような強い衝撃荷重による実験例は限られており、その衝撃応答挙動は未だ十分に理解されていない。

2 研究目的

以上のような背景から、本研究では、エンジニアリングプラスチックの中でも優れた耐衝撃性を有する透光性プラスチックとして、高速移動機器の透明部材を中心に、多くの構造部材に用いられているポリカーボネートに着目し、その衝撃荷重に対する強度特性評価を目的に、衝撃圧縮下におけるせん断強度およびスポール強度の測定を行った。

3 研究成果

衝撃圧縮実験は、火薬銃により加速された衝突板を平板試験体と平面衝突させることにより行った。スポール強度は、レーザー速度干渉計を用いて測定された試験体裏面速度の時間プロファイルから導出した。衝撃圧縮下のせん断強度は、平面衝撃圧縮が一軸ひずみ圧縮状態であることを利用し、試験体内部に埋め込まれたマンガニン応力ゲージにより測定された衝撃波伝播方向の応力とそれに垂直な応力の差から導出した。

Fig. 1 に、本研究で得られたスポール強度と印加した衝撃応力との関係を示す。約 2 GPa を超える衝撃応力の付加により、スポール強度が低下する結果となった。この 2 GPa という衝撃応力は、ポリカーボネートの衝撃波速度－粒子速度関係が変化する圧縮状態と一致している。このことは、応力解放過程で生じるスポール破壊において、直前の圧縮過程における物質の状態変化が破壊挙動に影響を及ぼすことを示唆するものである。Fig. 2 に、衝撃圧縮下におけるせん断応力と印加した衝撃応力の関係を示す。せん断応力の変化挙動においては、スポール強度において見られた衝撃波速度－粒子速度関係の変化と連動した変化は確認できず、3 GPa までの衝撃応力域においては、印加される衝撃応力の増加と共に、内部に生じるせん断応力も増加していく。しかし、3 GPa 以上の衝撃応力域においては、衝撃応力の増加に伴い、せん断応力は低下し、5 GPa の衝撃応力下においては、せん断応力が殆ど

保持されていない状態となっている。このことは、5 GPa 以上の衝撃圧縮下においてポリカーボネートがほぼ強度を消失し、流体のような状態となっていくことを示唆している。

4 ま と め

本研究では、ポリカーボネートの衝撃荷重に対する強度特性評価を目的に、平面衝撃圧縮下におけるせん断強度およびスポール強度の測定・評価を行った。スポール強度測定においては、2 GPa 以上の衝撃応力負荷によりスポール強度が低下することが示された。せん断強度測定では、3 GPa までの衝撃応力に対しては、負荷応力の増加に伴い内部に生じるせん断応力も増加していく一方、衝撃応力が 3 GPa を超える領域においては、せん断応力は減少に転じることが示された。現状、スポール強度とせん断強度の挙動に関連性を見出すことはできていないが、いずれもポリカーボネートの状態変化に起因した挙動変化と考えられる。ポリカーボネートの衝撃強度特性の理解を進めるために、状態方程式に代表される熱力学的な応答も含めた総合的評価を行っていくことが必要である。

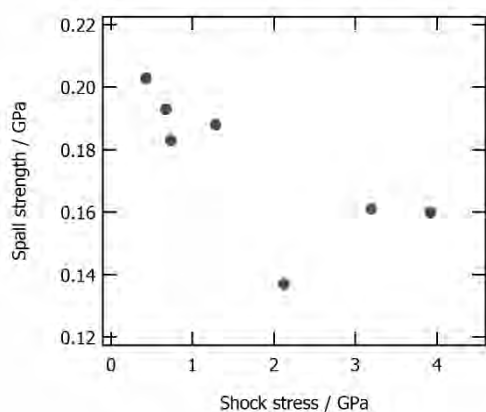


Fig. 1. Spall strength versus shock stress

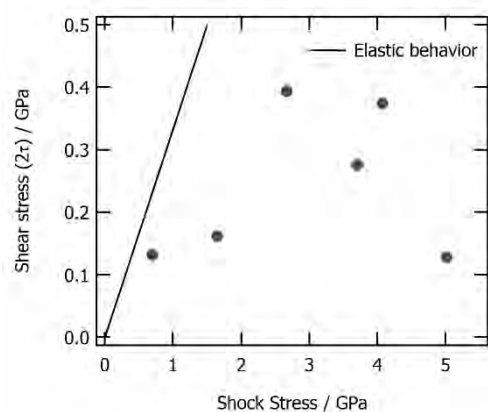


Fig. 2. Shear stress versus shock stress

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分野でトポロジカル物質が注目を集めている。中でも、 Mn_3Sn 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 Mn_3AN (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、理論計算においてフェルミ準位近傍に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。また、A=Ge の場合、 Γ_{4g} 型の磁気秩序を組んだ場合 A=Sn に比べて数倍大きな異常ホール効果を発現し得ることが理論計算から示唆されている。さらに、A=(Ge,Mn)とすることで、磁気転移温度が室温以上に上昇することを確認している。しかし、 $\text{Mn}_3(\text{Ge,Mn})\text{N}$ の磁気特性や輸送特性に関する報告は極めて少ない。これまでに我々は $\text{MgO}(001)$ 基板上への $\text{Mn}_3(\text{Ge,Mn})\text{N}$ 単相薄膜のエピタキシャル成長に成功しているが、ホール効果の測定には至っていなかった。そこで、本研究では $\text{Mn}_3(\text{Ge,Mn})\text{N}$ 薄膜の磁気物性調査を目的とした。

3 研究成果

$\text{Mn}_3(\text{Ge,Mn})\text{N}$ 薄膜はパルスレーザー堆積(PLD)法を用いて作製した。 $\text{Mn}_2\text{N}_{0.66}$, Ge の混合粉末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 $\text{Mn}_3(\text{Ge}_{0.6}\text{Mn}_{0.4})\text{N}$ 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、背景真空度 $1\text{--}4 \times 10^{-5}$ Pa、基板温度 500°C で 20-30 nm 程度の膜厚となるように成膜を行った。基板には $\text{MgO}(001)$ あるいは $\text{MgO}(111)$ を用いた。得られた薄膜は X 線回折(XRD)や蛍光 X 線分析(XRF)によって、結晶、膜厚、組成を評価した。また、磁化測定や輸送特性測定には MPMS-3(カンタムデザイン社)の SQUID および抵抗測定オプションを用いた。

XRD の結果、MgO(001)基板上では(001)面外配向した $\text{Mn}_3(\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ エピタキシャル薄膜、MgO(111)基板上では(111)面外配向した $\text{Mn}_3(\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x)\text{N}$ エピタキシャル薄膜が成長していることが明らかとなった。組成は $x=0.2-0.3$ 程度であった。ここで MgO(111)基板上では微量の MnO 相もエピタキシャル成長して混在していることが分かった。また、高速電子反射回折(RHEED)による表面観察から、(001)配向薄膜は完全な 2 次元成長モードである一方で、(111)配向薄膜では 3 次元島状成長モードと 2 次元成長モードの間であることが示唆された。ロッキングカーブを測定したところ、それぞれの半値全幅は $\Delta \omega_{(002)}=1.2^\circ$ 、 $\Delta \omega_{(111)} = 2.2^\circ$ であった。すなわち(111)配向薄膜の方が結晶性は低いことを示唆しているが、これは MnO 相の混在に由来していると考えられる。MnO 相形成の原因はターゲット中の微量酸化物由来あるいは MgO 基板表面の水酸化物との反応由来であると考えられる。一方、MnO 相は絶縁体であるが、2 K-350 K の抵抗測定の結果、どちらの薄膜も同様に、300 K 付近では数 $\text{m}\Omega\text{cm}$ の抵抗率を示し、低温まで金属的に抵抗が減少した。これらはバルク試料と近い振る舞いであることから、輸送特性への MnO 相による影響は小さいと考えられる。なお、20 K 以下で抵抗の上昇がみられたが、温度域や変化の大きさから近藤効果によるものと類推される。

次に、ホール効果測定を行ったところ、どちらの薄膜でも、ホール抵抗の磁場依存性は検出限界以下程度しか見られず、異常ホール効果は観測されなかった。この原因について考察する。Y. You らによって報告された Mn_3SnN 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）が異常ホール効果発現に必要であると主張している。理論計算では歪によって異常ホール効果が発現しやすい Γ^{4g} 型の磁気構造が変化することが示唆されている。今回得られた薄膜では、基板との熱膨張差による格子歪の導入は見られるものの、磁気構造が変化するほどの格子歪ではなかったと考えられる。第一原理計算では、立方晶に仮定した Mn_3GeN では異常ホール効果が発現しない Γ^{5g} 型磁気構造が最安定であることから、格子歪が不十分な場合は異常ホール効果が発現しないと考えられる。以上の考察が正しければ、異常ホール効果を発現させるためには、エピタキシャル歪を導入するか、熱膨張係数の大きく異なる基板上に成長すればよい。後者の手法としては例えば、 Mn_3GeN はの熱膨張係数は約 23 ppm/K であるため、約 2 ppm/K である Si 基板上にエピタキシャル成長することで、より大きな格子歪が導入され、異常ホール効果の発現が期待される。

4 ま と め

PLD 法を用いて、MgO(001)基板および MgO(111)基板上に、 $\text{Mn}_3(\text{Ge,Mn})\text{N}$ 薄膜を作製した。それぞれの基板上で、エピタキシャル成長していることが確認された。微量の酸化物相の混在も見られたが、抵抗測定の結果、数 $\text{m}\Omega\text{cm}$ の抵抗率を示し、低温まで金属的に抵抗が減少するという、バルク試料と近い振る舞いが観測された。一方、ホール効果測定の結果、いずれの薄膜でも異常ホール効果の発現は見られなかった。文献調査の結果、異常ホール効果の発現には十分な格子歪の導入が必要であると考えられる。

スズ含有 14 族混晶薄膜の低温熱電物性に関する研究

国立大学法人東海国立大学機構 名古屋大学大学院工学研究科 黒澤 昌志

1 はじめに

これまでの共同利用推進で、従来のモデルでは説明できない巨大なフォノンドラッグ熱電能（格子振動に電子が引きずられて発電する現象）がゲルマニウムスズ（ $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ ）半導体の“薄膜”で発現すること、そのパワーファクタ（単位長さに温度差 1K を印加した際の発電量）は他を凌駕することを見出した。

2 研究目的

今回の新規申請では、この特徴を活かした局所排熱デバイスの創製を新たな目標に設定し、「冷却性能の精密制御により様々な温度での局所排熱」を可能とする新しいスズ含有 14 族混晶薄膜の熱電材料開発に取り組んだ。

3 研究成果

分子線エピタキシー法を用い、半絶縁性 GaAs(001) 基板上に $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 薄膜（膜厚：50 nm，ドーパント：Sb）をエピタキシャル成長した。なお、設計組成は、GaAs 基板と格子整合条件（ $x/y \sim 3.7$ ）に設定している。Hall 電子濃度が $9 \times 10^{18} - 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ の $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 薄膜を選別し、ゼーベック係数 S を様々な温度にて計測した。一例として、Hall 電子濃度が $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ の試料の測定結果を Fig. 1 に示す。

$\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 薄膜においても、フォノンドラッグ起因と考えられる巨大な $|S|$ のピークが 20 K 付近に出現した。興味深いことに、GaAs 基板上 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜で得られた $|S|$ のピーク位置（ $\sim 20 \text{ K}$ ）とほぼ一致していた。次に、ゼーベック係数の拡散成分 $|S_d|$ を見積もり、 $|S|$ との差からフォノンドラッグ成分 $|S_p|$ を抽出した。Hall 電子濃度の関数としてまとめた結果を Fig. 2 に示す。 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜では Hall 電子濃度が増大するにつれて $|S_p|$ が減少している一方、 $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ 薄膜では電子濃度が増大しても $|S_p|$ が高い値を維持していた。その結果、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ のパワーファクタより 2 倍程度大きな値（ $2.3 \times 10^3 \mu\text{W}/\text{cmK}^2$ ）が $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ で得られた。

4 ま と め

シリコンスズ（ $\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x$ ）薄膜では、 $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ 薄膜で得られたゼーベック係数のピーク温度と比較し、5~10 K 高温側にシフトすることも判明した。今後は、様々なスズ含有 14 族混晶薄膜で得られた結果を踏まえ、フォノンドラッグ効果が最大となる温度の決定要因について議論を進めていく。

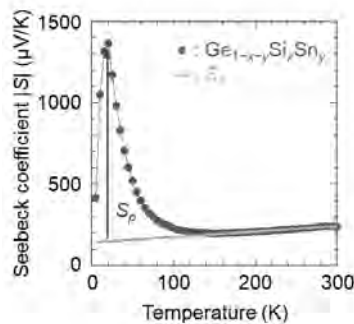


Fig. 1 Temperature dependence of the Seebeck coefficient $|S|$ for a $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ layer grown on a GaAs (001) substrate. The Hall electron concentration was $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. We extracted the phonon-drag component S_p by subtracting the diffusive component S_d from the experimental values.

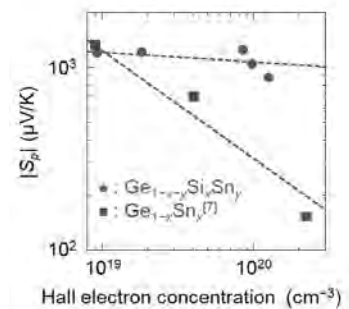


Fig. 2 Phonon-drag component of the Seebeck coefficient $|S_p|$ at 20 K for the $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Si}_x\text{Sn}_y$ layers with different Hall electron concentrations. That for the $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ layers are also shown for comparison.

少数キャリア希土類モノプニクタイドにおける 新奇電子相関物性の開拓

広島大学先進理工系科学研究科 黒田健太

1 はじめに

現代テクノロジーを支える機能物性がかくも多様であるのは、秩序を伴う相転移のおかげである。秩序が生じると、基底状態からのずれに対する復元力である素励起（ボソン）が発生して、伝導電子とボソンの協奏的な相関（電子ボソン結合）により形成される準粒子が系のマクロな機能物性を決定づける。例えば、フォノンやマグノンと結合した準粒子であるポーラロンや磁気ポーラロンは、超伝導や磁気抵抗などの機能物性を特徴づけるため、電子ボソン結合を理解することは機能物性を制御するための重要な知見を与える。しかし、これまでに観測された電子ボソン結合は、たった 3 種類（フォノン、マグノン、プラズモン）に限られていた。その中申請者らは、異常な相転移現象「悪魔の階段」を示す CeSb において、秩序下における Ce 4f 励起に由来するボソンと結合した準粒子「多極子ポーラロン」の形成を、レーザー角度分解光電子分光 (ARPES) による超精密測定によって初めて観測した [Kuroda *et al.*, Nature Commun. **11**, 2888 (2020)., Arai, Kuroda *et al.*, Nature Mater. **21**, 410 (2022).]。

2 研究目的

本研究では、電子ボソン結合として新たに見出した準粒子「多極子ポーラロン」の機能特性を理解するため、類似物質 CeAs も含めて系統的に調べることで、CeSb のみで発現する「悪魔の階段」の電子相関機構を「多極子ポーラロン」の新しい視点で理解することを目的とする。本研究ではこの目的達成のために、ARPES による電子バンド構造観察だけでなく、非弾性 X 線散乱分光やレーザーラマン散乱分光による素励起の同定、およびそれらが発達する温度・エネルギースケールに着目して、実験で得られる遍歴電子・フォノン・局在結晶場分裂などの多自由度からの視点でアプローチした。

3 研究成果

高精度の ARPES 測定を CeAs に対しても行ったところ、結合定数が大きな ($\lambda=3.7$) キンク構造を観測した。CeSb と比較すると以下に述べる 2 点で大きく状況が異なっている。CeSb の電子ボソン結合は結晶場分裂のエネルギースケールである 7 meV でのみ発達していたが、CeAs では同様のエネルギースケールの ~10 meV だけでなく、~20 meV でも観測されている。キンク構造は多くの物質で調べられてきたが、ダブルキンク構造はこれまで報告例が無く、CeAs が初めてである。さらに、CeSb では磁気転移に対応して電子モード結合が現れ、常磁性相において電子モード結合は発達していないが、CeAs の電子モード結合は、磁気転移 ($T_N=8$ K) 関係なく発達しており、常磁性相 ($T=10$ K) においても強いキンク構造が明瞭に観測されている。

これらの違いから、CeAs/CeSb で電子相関機構が異なっていることが推察される。そこで、CeAs で

観測されてエネルギースケール 10 meV/20 meV から該当する素励起の考察を行った。まずは、素励起として考えられるのは、マグノン（スピン波）、結晶場励起、そしてフォノンである。マグノンは ~ 2 meV のエネルギースケールであることが中性子散乱で報告されており [B. Halg et al., Phys. Rev. B, 34, 6258. (1986).], 想定しているボソンエネルギーと異なるため、その可能性を排除できる。20 meV のエネルギーは、光学フォノンに該当すると考えられる。一方で、CeAs の結晶場励起 $4f_7 \rightarrow 4f_8$ は 15 meV 程度であることが知られており [H. Heer et al, J. Phys. C: Solid State Phys., 12, 5207 (1979)], キンク構造が観測された 10 meV のエネルギー

と若干の違いが見られる。そこで最も可能性が高いものとして考えている素励起は、結晶場励起とフォノンが混成した、電振モード (vibronic mode) と呼ばれる素励起である [P. Thalmeier et al, J. Phys. Rev. Lett, 21, 1588 (1982).]。CeAs では、Ce 4f 軌道がよく局在しているため局所的な性質を持つ光学フォノンと結合する可能性がある。このような vibronic モード実現の可能性は、実際に CeAl₂ などの物質でラマン分光によって示唆されている [Guntherodt et al., Phys. Rev. Lett. 51, 2330 (1983).]。

そこで、ラマン散乱分光と非弾性 X 線散乱分光を行ったところ、12 meV 程度の結晶場励起に加えて 20 meV 程度の光学フォノンが 100 K あたりから発達している様子を捉えた。これらのエネルギースケールは、ARPES で決定された電子ボゾン結合のエネルギーとよく一致する。したがって、CeAs の特徴は、CeSb で観測された結晶場励起との結合に加えて、光学フォノンとの結合が強く寄与していることがわかった。また、観測された光学フォノンの温度変化は、縦波光学フォノン (LO) と横波光学フォノン (TO) の分裂 (LO/TO 分裂) に対応していた。この LO/TO 分裂は希薄キャリア GaAs などの化合物半導体で知られていることから、CeAs と CeSb の電子相関機構の違いはキャリア数が重要なパラメーターになっていると考えられる。

4 まとめ

以上のように本研究では、CeAs/CeSb の電子相関機構の違いに注目するために、ARPES による超精密な電子構造観察に加えて、非弾性 X 線散乱分光およびレーザラマン散乱分光による素励起を詳細に調べた。CeSb と同様、CeAs においても伝導電子と結晶場励起の結合が観測されたが、CeAs ではさらに光学フォノンの電子ボゾン結合が強く寄与していることがわかった。そして、CeSb と CeAs の違いは、それらのキャリア数の違いで説明できることがわかった。これらを理解して得られる描像を CeSb の物理へフィードバックすることが、本研究で注目し「悪魔の階段」の機構解明に繋がると期待する。

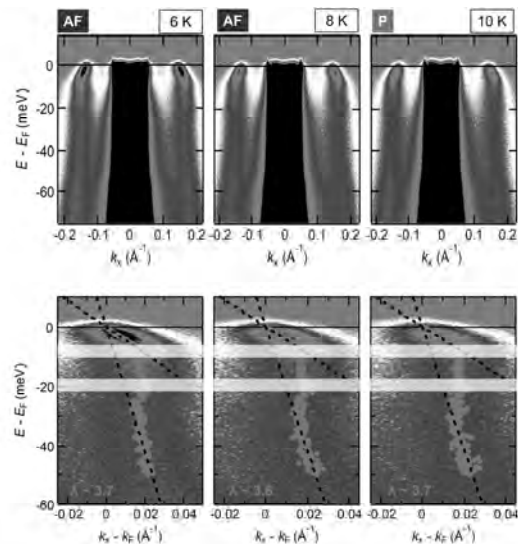


図 1: CeAs のキンク構造と温度変化。10 meV/20 meV のエネルギーでキンク構造を観測した。

レーザ指向性エネルギー堆積法による WC-HEA 超硬合金の開発

金沢大学 理工研究域 機械工学系 國峯 崇裕

1 はじめに

WC-Co 超硬合金は、硬質の WC 炭化物と Co 金属相からなる金属基複合材料であり、優れた硬度と耐摩擦摩耗特性を有する。WC 系超硬合金では金属相として Co が最も用いられている。近年、新たな金属相として高温での機械的性質が良好とされるハイエントロピー合金 (High-Entropy Alloy: HEA) を適用した研究が盛んである[1,2]。ハイエントロピー合金は、構成元素が 5 元素以上の多元系合金であり、かつほぼ等原子組成比である单相固溶体合金と定義される [3]。

また付加製造 (Additive Manufacturing: AM) に関する材料研究開発も近年では非常に盛んであり、超硬合金に関する研究開発も非常に多い。これら超硬合金の AM による加工方法の 1 つとして、レーザ指向性エネルギー体積法 (Laser Directed Energy Deposition: L-DED) がある。この方法では金属粉末を一定量供給しながらレーザを基材、または造形部に照射することで金属粉末を熔融し、堆積させることで積層造形を行う。L-DED 法では、既存造形物に付加加工が可能であることや、粉末交換が容易であることなどの利点があり、また部材の微小領域に AM を行うため、冷却速度が鋳造などの一般的な熔融凝固プロセスよりもはるかに速く、加熱部の温度勾配が非常に高いといった特徴がこの加工方法にはある。

2 研究目的

L-DED によって、WC と Co 金属相からなる、WC-Co 超硬合金中の Co 金属相を HEA に代替した WC-HEA 超硬合金を材料開発する。主として金属相を熔融させて作製する従来型の WC-HEA 超硬合金の開発に加えて、高出力のレーザ加工で金属相とセラミックス相を同時に熔融させて作製するハイエントロピーカーバイド (High Entropy Carbide: HE Carbide) 型の WC-HEA 超硬合金も研究開発の対象とする。これらの HE Carbide 型の超硬合金の開発と材料特性評価を通じて、有用なハイエントロピーセラミックス (High Entropy Ceramics: HEC) 材料を探索することを目的とする。

3 研究成果

図 1 に種々のレーザ出力で造形した WC-Co 系超硬合金と WC-HEA 系超硬合金の典型的な微細組織を示す。WC-Co 系超硬合金の XRD 測定結果では、レーザ出力 100~250 W までの試料において、主に WC 相と Co 相から構成されており、また、わずかな M_6C 炭化物のピークが検出された。 M_6C 相は WC 炭化物が熔融凝固条件下で Co 相と反応して形成した炭化物であり、WC 相に比べて硬度が低く、脆性であることが報告されている。レーザ出力 100~250 W までの試料において、硬度が徐々に低下することが確認されたが、この原因は M_6C 相の形成が進行したためであると考えられる。一方、レーザ出力 300 W では構成相の大きな変化を示し、 W_2C 炭化物と同じ結晶構造を持つ M_2C が主要なピークとして検出された。 W_2C 炭化物は、W-C 系 2 元系合金の平衡状態図において高温で形成される相であり、

WC 相に引けをとらない硬度を有する相であるとの報告がある[4]。レーザ出力 300 W において、WC-Co 系超硬合金の硬度が向上した原因は、この W_2C 相と同様の結晶構造を持つ M_2C 相の形成と、Co 相への W 元素の固溶などによるものであると考えられるが、さらなる分析が必要であり、次年度以降に継続して実施していく。

次に WC-HEA 系超硬合金の測定結果では、WC 相、HEA 相に加え M_2C 相のピークがレーザ出力 150 W の時点で検出され（注記: 100 W 加工の試料では造形層が薄すぎたため、XRD 測定が実施できなかった）、300 W では最も主要な相となっていた。WC-HEA 系超硬合金が WC-Co 系超硬合金よりも低出力時から高い硬度を示した原因は、 M_6C 相が形成されずに M_2C 相が形成されたことと、HEA 相への W 元素の固溶による強化のためであると考えられる。

4 ま と め

金属基セラミックス複合材料を用いて、一般的な焼結や溶融凝固プロセスでは容易に形成することができないような高温相などを L-DED によって容易に探索することができ、今後はこれらの中に実用的に有用な材料を見出すことを目指して研究を引き続き実施していく。

参 考 文 献

- [1] Y. Peng, W. Zhang, T. Li, M. Zhang, L. Wang and S. Hu, *Surf. Eng.*, 37 (2021), 678–687.
- [2] Y.B. Peng, W. Zhang, T.C. Li, M.Y. Zhang, L. Wang, Y. Song, S.H. Hu and Y. Hu, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 84 (2019), 105044.
- [3] B. Gludovatz, A. Hohenwarther, D. Catoor, E.H. Chang, E.P. George and R.O. Ritchie, *Science*, 345 (2014), 1153–1158.
- [4] A.S. Kurllov and A.I. Gusev, *Inorg. Mater.*, 42 (2006), 121–127.

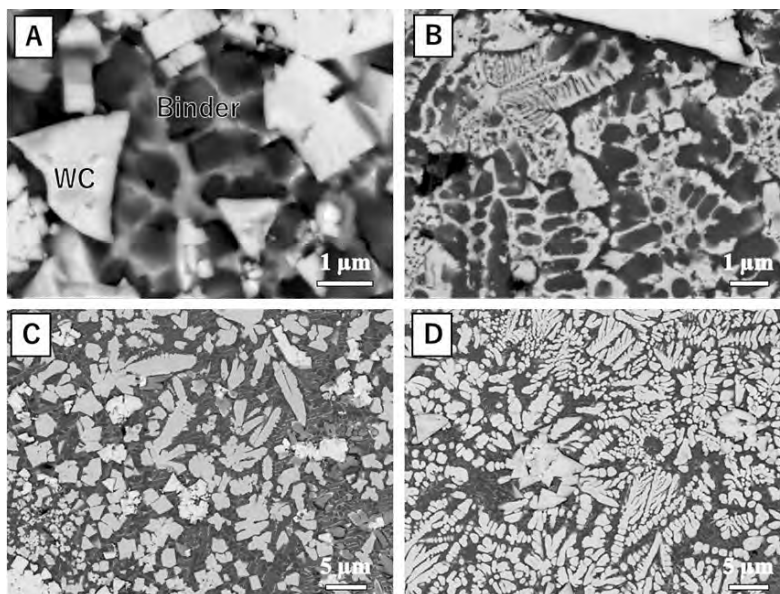


Fig. 1. SEM-BSE images showing microstructures of the L-DEDed WC-Co and WC-HEA cemented carbides. (A) WC and binder phase, (B) M_6C , (C) M_2C in the WC-Co cemented carbide. (D) M_2C in the WC-HEA cemented carbide.

透明電子伝導性酸化物ガラス材料の開発

愛媛大学 斎藤 全

1 はじめに

酸化物ガラスの組成開発を実施し、電気特性を調査する。可視光領域で高い光透過率を有し、高屈折率の光学的特徴を示すバルク型酸化物ガラスに電気伝導性を付加することで、フォトニクスデバイスとしての応用が拓ける。毒性元素を用いずに、製造、使用、廃棄における環境に配慮した透明電子伝導性酸化物ガラスを新しく開発する試みである。

2 研究目的

周期表における p-ブロック元素から s^2 型の最外殻電子構造を有する Sn^{2+} 、 Bi^{3+} を、d-ブロック元素から s^0 型の最外殻電子構造を有する In^{3+} 、 Ga^{3+} などを含む酸化物ガラスを作製する。上記イオンは、その球対称に近い波動関数の広がり特徴があり、酸素イオンの方向性電子軌道(電子雲)を空間的に補償する役割を有する。微視的に均一な電子雲分布から光電場に対して等方的かつ高い電子分極性が実現している。加えて、バンド構造において、伝導帯の波動関数の重なり積分が大きい高電子伝導性の透明酸化物ガラスの実現が見込まれる。

アモルファス IGZO (In , Ga , Zn , O からなる化合物) は、非晶質物質ではキャリアドーピングが実現した数少ない例であり、室温において移動度 $10 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ を示す n 型半導体である¹。一方、酸化物ガラスでは、遷移金属を多量に含み、電子を伝導キャリアとする V_2O_5 - P_2O_5 ガラス² や CdO - GeO_2 ³ が報告されており、電子伝導メカニズムは、前者はホッピング伝導²、後者はバンド伝導である³。酸化物結晶とは異なり、電気伝導性酸化物ガラスでは、アモルファス構造に起因する局在準位が存在し、試料が高抵抗であるために、信頼できる直流電気伝導度および移動度の値は報告されていない^{2,4}。本年度は、前年度の成果⁵を踏まえて、非晶質試料の低抵抗化をはかるためにフッ素を導入した試料に対して、電気伝導特性を調査した。

3 研究成果

急凝固法によって、 Fe_3O_4 とフッ素ドーピングした非晶質 Bi_2O_3 - B_2O_3 (組成: $x\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $y\text{BiF}_3$ -($55-x-y$) Bi_2O_3 - $45\text{B}_2\text{O}_3$, $x = 10$ - 20 , $y = 20$ - $45 \text{ mol}\%$) を作製した。試料の光透過率を分光光度計で測定し、光吸収係数の光子エネルギー依存性を得た。そして、光吸収スペクトルに対して T_{auc} プロットをおこない、光学バンドギャップを得た。ホール移動度、キャリア濃度、キャリアの極性を求めるために、ホール起電圧とゼーベック係数の温度依存性を、室温から 400°C の範囲で測定した。

$x = 20$, $y = 35 \text{ mol}\%$ 試料の吸収係数スペクトルの T_{auc} プロットから、光学バンドギャップは 3.1 eV と判断した。可視領域における試料の光吸収係数は、試料中の Fe^{3+} 濃度の増加に伴って増

加した。

400°Cにおける伝導度は、 $x = 20, y = 35$ mol%試料で 10^{-1} S/cm であった。活性化エネルギー 0.05 eV であった。 $x = 20, y = 35$ mol%試料の伝導度は、100–400°C の範囲で時間依存性は観測されなかったことから、電子伝導であることが示唆された。電流–電圧特性は、上記の温度範囲ですべて線形であり、ショットキー障壁などのないオーミックな特性を確認した。400°C におけるホール移動度は 2.5×10^{-1} cm²/(V·s)であり、キャリアー濃度は 2.7×10^{17} cm⁻³であった。ホール係数とゼーベック係数の符号はともに負で、キャリアーは電子であることを確認した。ただし、330°C 未満では信頼性のあるホール起電圧は得られなかった。

4 ま と め

非晶質 $x\text{Fe}_3\text{O}_4-y\text{BiF}_3-(55-x-y)\text{Bi}_2\text{O}_3-45\text{B}_2\text{O}_3$ において、高伝導性酸化物ガラスを得た。電子伝導メカニズムについて、 $\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})$ を高濃度にドーピングすることでキャリアー電子が生成し、主としてホッピング伝導により電子が非局在化されるモデルを提案している。

5 参考文献

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

スティショバイト型 Al, H:SiO₂ の 超イオン H⁺伝導の解明に向けた単結晶薄膜の作製

京都大学 笹原 悠輝

1 はじめに

SiO₂はSiの一部がAlに置換されることで水酸化物イオンとして水素を取り込むことができるため、高圧高温環境においても唯一脱水をせずに地球マンツルの最深部にまで表層の水を輸送できると考えられている鉱物である。スティショバイト型 Al ドープ SiO₂ 中の H⁺は超高压超高温条件下で高速で伝導すると理論的に予測されており、地球内部の電気伝導度観測で観察されている高電気伝導度異常領域の原因であると考えられている。観測結果を説明するためにはスティショバイト型 Al ドープ SiO₂ の電気伝導度とその結晶方位依存性を調べる必要があるが、物性研究に必要な大型単結晶合成がこれまで困難であったため、これまで実験的な電気伝導度測定が行われた例はない。

研究代表者は、担当教員である東正樹教授と協力して、東研所有の高圧合成装置を用いることで薄膜試料への超高压技術の開発を進めてきた(2021 年度共同研究 採択番号 8)。その過程で、Al₂O₃ 基板上にスティショバイト度類似した構造である δ-AlO(OH)の単結晶薄膜が得られることを見出した。また、同装置を用いてスティショバイト型 SiO₂ を合成できることも報告されている。

2 研究目的

本研究では、Al₂O₃ 基板上に Si_{1-x}Al_xO_{2-x}(OH)_x の非晶質薄膜を堆積した試料を用意し、その試料を東研所有の川井型マルチアンビル装置で~15 GPa 程度、~2000 K で超高压処理することでスティショバイト型 Al, H:SiO₂ の大型エピタキシャル薄膜の合成を行うことを目的とする。

3 研究成果

スピコートを用い、様々な膜厚(~300 nm, ~1.5 μm, ~10 μm)を有する非晶質 SiO₂ 薄膜を Al₂O₃(0001)基板上に用意し、それらに対して川井型マルチアンビル装置を用いて 15.6 GPa, 1200 °C で超高压処理を行った。しかし、超高压処理後に薄膜が剥がれ、基板のみが回収された。申請者らは、これまで PLD 成膜した薄膜試料への超高压処理を行ってきたが、それらの実験においても、加熱製膜したエピタキシャル薄膜ではほとんど剥がれることがなかったのに対し、室温成膜の非晶質薄膜は剥がれやすいことを確認している。スピコート膜は PLD 膜と比べてさらに界面の密着性が悪いことから、それが膜の剥離の原因であると考えられる。

4 ま と め

本年度はスピコート成膜した SiO₂ 薄膜への超高压処理により、高压相スティショバイト型 SiO₂ のエピタキシャル薄膜合成を目指した。しかし、膜が剥離し、狙いの薄膜は合成できなかった。次年度は前駆体薄膜の合成手法を工夫し、スティショバイト型 SiO₂ のエピタキシャル薄膜合成を目指す。

溝形鋼ブレース接合部における高力ボルトの配置方法が最大耐力に与える影響

愛知工業大学 薩川恵一

1 はじめに

本研究では、溝形鋼のブレース接合部におけるボルトの配置方法に着目し、その中で継手長さやゲージが最大耐力に与える影響を確認する。

2 研究目的

ブレース構造が用いられる鋼構造建築物について、ブレースの接合部はブレースが負担する保有水平耐力に達するまで接合部を破断させないことが重要である。文献 1)では、溝形鋼をブレースとして使用した時の高力ボルト摩擦接合によるブレース接合部の引張耐力の算定において、溝形鋼の全断面積からボルト孔欠損部と無効突出脚部分の面積を引くことで応力が作用する有効断面積を評価している。加藤らによる研究では、ボルト本数以外にも有効断面積に影響を与えうる因子を明らかにし、文献 1)のものより精度よく有効断面積を導くことができる評価式を提案している。しかし、溝形鋼のブレース接合部におけるボルトの配置を並列配置や千鳥配置とした接合部の有効断面積は明らかになっていない。本研究では、ボルトの配置方法に着目し、その中で継手長さやゲージが最大耐力に与える影響を確認する。ひずみ分布からは、応力の流れを確認するとともに、継手長さ、ゲージが及ぼす影響についても確認する。

3 研究成果

図 1 に並列配置の荷重変形関係を示す。各配置の継手長さは同一で、2 行配置と 3 行配置の全ゲージ長さは同一である。縦軸は荷重、横軸は接合部変形である。1 行配置は、2 行配置と 3 行配置の最大耐力よりも大きく下回った。2 行配置と 3 行配置では、3 行配置の最大耐力が 2 行配置の最大耐力を下回ったが、その差はボルト孔欠損分と同程度であった。溝形鋼の接合部の性能は配置方法によらず、継手長さと全ゲージ長さで評価できる。

写真 1 に各配置の崩壊状況を示す。(a)は 1 行配置、(b)は 2 行配置、(c)は 3 行配置である。1 行配置では、フランジがウェブ面に折り重なるような変形が生じ、第一ボルト孔付近に亀裂が発生した。2 行配置と 3 行配置では、1 行配置のようなフランジの大きな変形は見られず、第一ボルトのゲージ間での破断が確認できた。よって、全ゲージ長さが長い 2-2 配置では、ゲージ間への応力伝達が円滑でないことが予想されていたが、(b)のように破断することから全ゲージ長さが長い 2 行配置でもゲージ間に応力が伝達されていることがわかる。

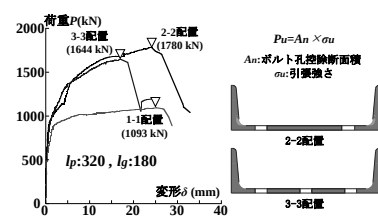


図 1 並列配置における配置の違いによる比較



(a) 1-1 配置 (b) 2-2 配置 (c) 3-3 配置

写真 1 各配置の崩壊状況

図 2 に C300 の継手長さの違いによる荷重変形関係を示す。2-2 配置の全ゲージ長さが同一で継手長さが 160mm、320mm、480mm の結果である。縦軸は荷重、横軸は接合部変形である。継手長さが長くなるに従い最大耐力は上昇したが、ある程度の継手長さになるとその上昇効果は小さくなる。図 3 に C300 における全ゲージ長さの違いによる実験結果を示す。2-2 配置の継手長さが同一で全ゲージ長さが 60mm、120mm、180mm の結果を示している。全ゲージ長さが長くなるにつれ最大耐力は上昇したが、全ゲージ長さを 120mm から 180mm にしても効果は小さかった。全ゲージ長さが 60mm の試験体では、耐力低下後に加力し、最大耐力が上昇することを確認した。全ゲージ長さが短い試験体では、ゲージ間の破断後に突出脚への応力伝達をしたことで最大耐力が上昇したと考えられる。

図 4 に、継手長さごとの全ゲージ長さによる効果を示す。図中には全ゲージ長さが 60mm、120mm、180mm の結果を示している。いずれの継手長さにおいても、全ゲージ長さが長くなると最大耐力は上昇したが、全ゲージ長さが 120mm 以上になると最大耐力の上昇はあまり見られない。また継手長さが長い試験体ほど全ゲージ長さによる効果は小さいことがわかる。

図 5 に 2-2 配置における耐力比を示す。(a)は C200、(b)は C300 の結果であり、図中の実線は文献 1)のボルト本数から得られる耐力比である。両断面とも、全ゲージ長さが短い試験体は文献 1)の耐力比を下回り、全ゲージ長さが長い試験体は上回る結果となった。つまり断面サイズの大きな溝形鋼では、全ゲージ長さをある一定以上確保する必要がある。

4 ま と め

本研究では、断面の大きな溝形鋼ブレース接合部を対象に単調引張試験を行い、ボルトの配置方法が最大耐力に与える影響について確認した。継手長さと同ゲージ長さが長いほど最大耐力が上昇することが確認できた。

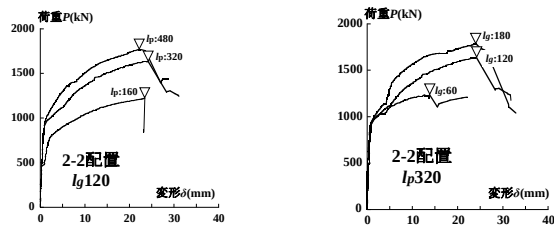


図 2 継手長さの上昇効果

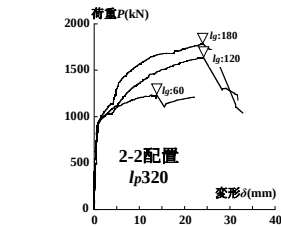


図 3 全ゲージ長さの上昇効果

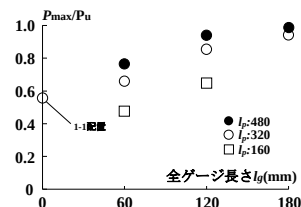
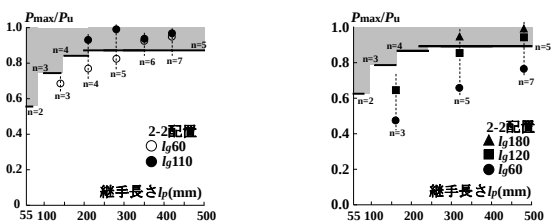


図 4 継手長さ別の全ゲージ長さ違いによる比較



(a) C200

(b) C300

図 5 2-2 配置の耐力比

解析データならびに実測データを用いた 建物の減衰モデルの同定に関する研究

徳島大学大学院 社会産業理工学研究部 白山 敦子

1 はじめに

建物の内部粘性減衰については、多くの観測記録の検討などによって、大まかな傾向などは示されつつあるが、その原因や大きさ、特性などは今も明らかになっておらず、引き続いての検討が必要である。また、建築物の減衰を観測記録により推定する方法としては、最下層の記録を入力、他の層を出力としてシステム同定を行い、減衰定数と固有周期(または固有振動数)を算出する方法がある。

本研究では、東京工業大学の建物を対象として、概要と観測システムならびにシステム同定の解析方法を説明し、東北地方太平洋沖地震において得られた加速度データを用いてシステム同定を行い、建物の減衰定数を検討する。

2 研究方法

対象建物は、東京工業大学すずかけ台キャンパス(横浜市緑区)にある、主な用途を研究室とした 2 棟: J1 棟と S2 棟とする。図 1 ならびに図 2 に、建物の外観と平面形状を示す。

J1 棟は、地上 9 階、地下 1 階、塔屋 2 階の鉄筋鉄骨コンクリート造で、長辺方向が 42.4m、短辺方向が 15.5m の整形な建物である。J1 棟の加速度計は、地下 1 階と 9 階に、それぞれ 2 か所に設けており、同定の際、X 方向の加速度記録について、2 地点の平均値を重心位置の値と仮定し検討する。

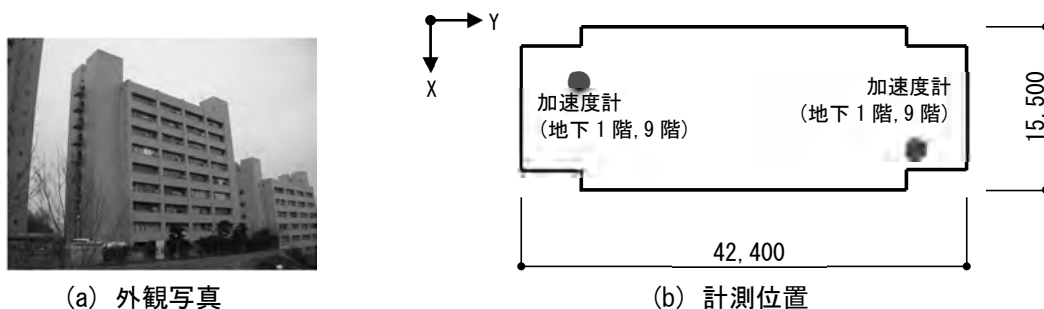


図 1 J1 棟の概要

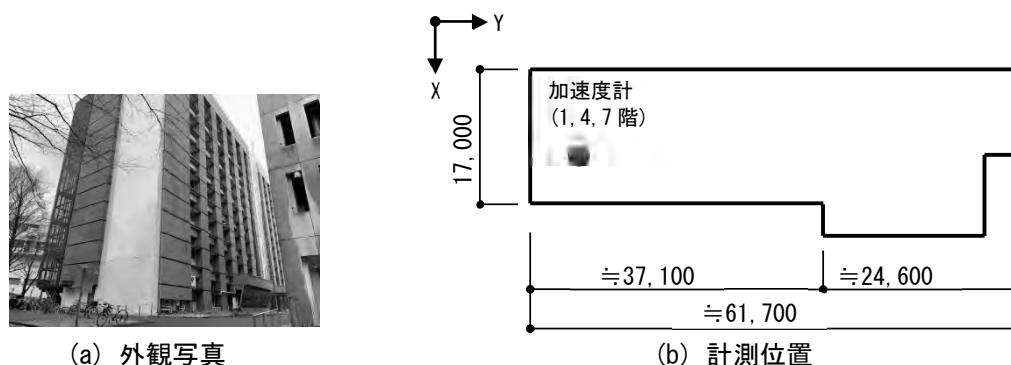


図 2 S2 棟の概要

S2 棟は、地上 7 階、塔屋 1 階の鉄骨造で、長辺方向が約 61.7m、短辺方向が 17m の比較的整形な建物である。S2 棟の加速度計は、1 階、4 階、7 階に 1 か所設置されており、同定は X, Y の 2 方向について行う。

これらの建物は、2005 年より地震観測を行っており、2011 年東北地方太平洋沖地震の本震(M9.0、震源深さ 24km)において、加速度記録が得られている。気象庁から発表されている近隣の震度は 5 弱である。

検討に用いる観測記録は、計測開始から 100 個のデータの平均値を全体から引き、初期値の補正を行っている。観測された加速度時刻歴波形を図 2 に示す。

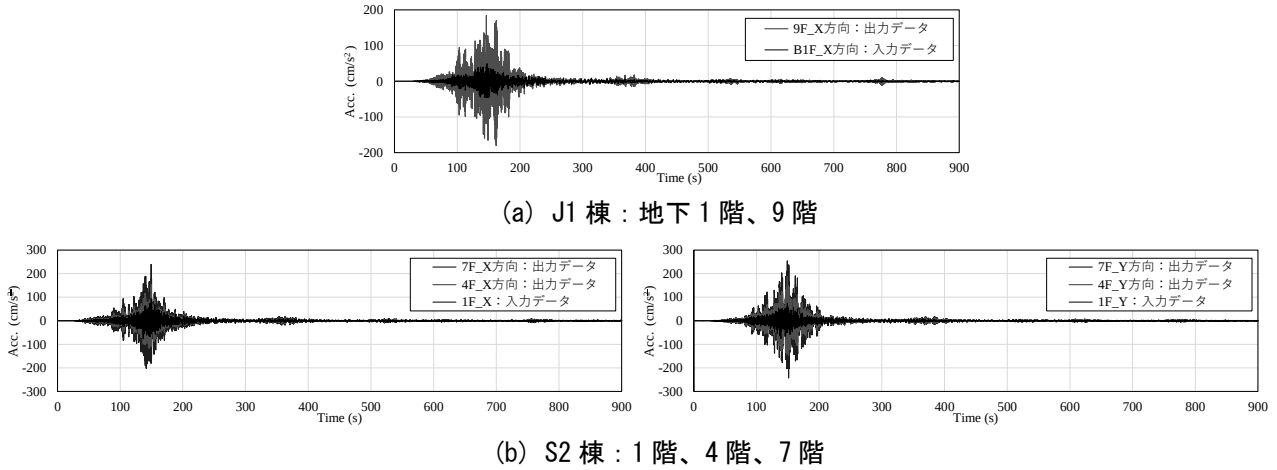


図 2 時刻歴加速度波形

本研究では、観測記録の加速度時刻歴を入出力データとして使用する。部分空間法では、設定した次数の状態空間モデルを推定しており、状態空間モデルは次式で表される。

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{A}\mathbf{x}(t) + \mathbf{B}\mathbf{u}(t) + \mathbf{H}\mathbf{e}(t) \quad (1)$$

$$\mathbf{y}(t) = \mathbf{C}\mathbf{x}(t) + \mathbf{D}\mathbf{u}(t) + \mathbf{e}(t) \quad (2)$$

ここに、 $\mathbf{A}$ 、 $\mathbf{B}$ 、 $\mathbf{C}$ 、 $\mathbf{D}$ および $\mathbf{H}$ は状態空間行列であり、 $\mathbf{u}(t)$ 、 $\mathbf{y}(t)$ 、 $\mathbf{e}(t)$ および $\mathbf{x}(t)$ は、それぞれ時刻 t における入力ベクトル、出力ベクトル、外乱ベクトルおよび状態ベクトルである。

次に、構造物の固有振動数と減衰定数の同定方法について、外乱を受ける構造物の運動方程式は次式で表される。

$$\mathbf{M}\ddot{\boldsymbol{\xi}}(t) + \mathbf{C}\dot{\boldsymbol{\xi}}(t) + \mathbf{K}\boldsymbol{\xi}(t) = \mathbf{f}(t) \quad (3)$$

$$\begin{bmatrix} \dot{\boldsymbol{\xi}}(t) \\ \boldsymbol{\xi}(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{I} \\ -\mathbf{M}^{-1}\mathbf{K} & -\mathbf{M}^{-1}\mathbf{C} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{\xi}(t) \\ \dot{\boldsymbol{\xi}}(t) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{M}^{-1} \end{bmatrix} \mathbf{f}(t) \quad (4)$$

ここに、 $\mathbf{M}$ は質量マトリクス、 $\mathbf{C}$ は減衰マトリクス、 $\mathbf{K}$ は剛性マトリクス、 $\boldsymbol{\xi}(t)$ および $\mathbf{f}(t)$ は、それぞれ時刻 t における変位ベクトルおよび外力ベクトル、 $\mathbf{I}$ は単位マトリクスである。式(5)、式(6)を用いれば、式(7)のように書ける。

$$\mathbf{x}(t) = \begin{bmatrix} \boldsymbol{\xi}(t) \\ \dot{\boldsymbol{\xi}}(t) \end{bmatrix} \quad (5) \quad \mathbf{u}(t) = \mathbf{f}(t) \quad (6)$$

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{I} \\ -\mathbf{M}^{-1}\mathbf{K} & -\mathbf{M}^{-1}\mathbf{C} \end{bmatrix} \mathbf{x}(t) + \begin{bmatrix} \mathbf{0} \\ \mathbf{M}^{-1} \end{bmatrix} \mathbf{u}(t) \quad (7)$$

式(7)と式(1)に示した状態方程式から、行列 $\mathbf{A}$ が式(8)のように与えられる。

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} \mathbf{0} & \mathbf{I} \\ -\mathbf{M}^{-1}\mathbf{K} & -\mathbf{M}^{-1}\mathbf{C} \end{bmatrix} \quad (8)$$

行列 $\mathbf{A}$ の j 次の固有値 λ_j は、構造物の j 次モードの固有円振動数 ω_j (rad/s) と減衰定数 h_j を用いて次式で表される。なお、 i は虚数単位である。

$$\lambda_j = -\omega_j h_j \pm i \omega_j \sqrt{1 - h_j^2} \quad (9)$$

式(9)より、構造物の固有周期と減衰定数を求める¹⁾。

3 研究成果

J1 棟においては、地下 1 階のデータを入力、9 階のデータを出力とし、S2 棟は、X、Y 方向のそれぞれについて、1 階を入力、4 階と 7 階を出力としたケースと 1 階を入力、7 階を出力としたケースの 2 つの解析を行う。なお、システム次数は最適なものを採用した。

表 1 に部分空間法により、全時間(900 秒)を用いて同定した各建物の固有周期と減衰定数を示す。

表 1 固有周期と減衰定数

(a) J1 棟

	固有周期(s)	減衰定数
1 次	0.6587	0.0355
2 次	0.4089	0.3074
3 次	0.1778	0.0526

(b) S2 棟 X 方向入力

	入力：1 階 出力：4 階、7 階		入力：1 階 出力：7 階	
	固有周期(s)	減衰定数	固有周期(s)	減衰定数
1 次	0.3991	0.2156	0.3790	0.0525
2 次	0.3635	0.0440	0.3765	0.3334
3 次	0.3216	0.5907	0.3289	0.0565

(c) S2 棟 Y 方向入力

	入力：1 階 出力：4 階、7 階		入力：1 階 出力：7 階	
	固有周期(s)	減衰定数	固有周期(s)	減衰定数
1 次	0.8033	0.0483	0.7605	0.0620
2 次	0.6694	0.0612	0.5967	0.0383
3 次	0.2777	0.3923	0.2235	0.0998

これらの結果より、J1 棟の固有周期は約 0.66 秒となった。また、S2 棟の X 方向は約 0.38 秒、Y 方向は約 0.78 秒となり、Y 方向のほうが固有周期は長い結果となった。

4 まとめ

建物概要と観測システムならびに解析方法について説明するとともに、全時間を対象とした部分空間法による同定を行い、各建物の固有周期ならびに減衰定数を算定した。

参考文献

- 1) 肥田剛典，永野正行：部分空間法に基づくシステム同定による建物の固有振動数と減衰定数の推定精度，日本建築学会構造系論文集，第 79 号，pp. 923-932，2014. 6

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変化し、その制御が可能な半導体は、現代社会において不可欠である。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・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おり、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。これに対し、微小サイズの技術であるナノテクノロジーの分野は、近年ますます注目されており、多くの研究が行われているが、この分野の大きな進歩のためには、バルクではなく単分子レベルでのデバイス構築が非常に重要であり、単分子デバイスによる導電性の発現・制御に関する研究および開発が必須となっている。一方、これまでに代表者は、独自の合成手法を開発することにより、新規 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いる。また、これらの化合物がいずれも室温空気下において非常に安定であり、電気化学測定によって可逆な酸化還元挙動を示すことも見出している。この知見に基づき、研究所の真島豊教授との共同研究を実施しており、分子構造を精密に制御した単分子有機素子を新規に構築し、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。

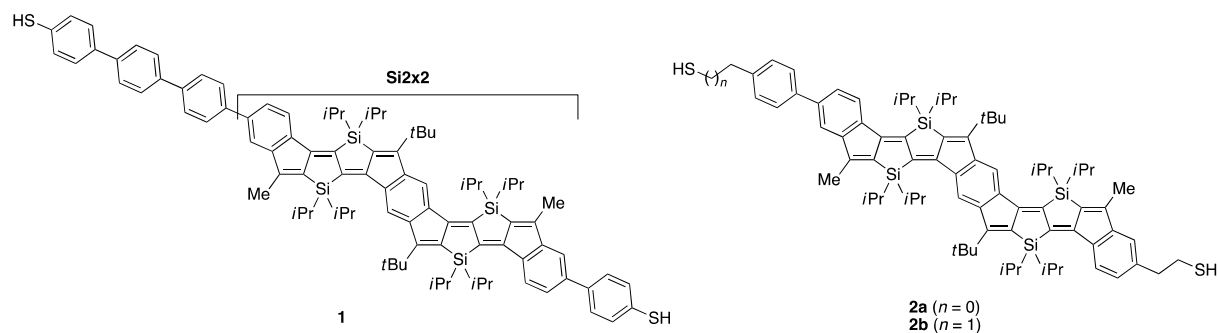
2 研究目的

単分子電子デバイスは、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デバイスとして期待されており、これまでも単分子素子として用いる様々な π 共役有機化合物が合成され、そ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、空気への曝露や電荷の変化に伴って容易に分解してしまうため、デバイスの耐久性や再現性において課題を有しており、空気下帯電状態で再現よく動作するデバイスの構築には、安定性の高い 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独自の有機合成手法を用いて、精密に構造制御された新たな高安定性単分子有機素子を創出し、それを用いたデバイスにおける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、ケイ素架橋部位を2つあるいは4つ有する π 共役化合物を用いたデバイスが単分子トランジスタとして機能することを見出しており、測定結果をフィードバックした新たな分子設計による新規化合物の合成とそれを用いたデバイスの作製および導電性測定を通じて、有機分子の母骨格並びにリンカーの構造とその性質との関係を明らかにするとともに、優れた単分子有機半導体開発を目指している。

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 共役化合物が単分子トランジスタの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、左右のリンカー長が異なる非対称な構造をもつ分子 **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調査を行った結果、それ以前に用いていた左右対称型のリンカーをもつものに比べて、ゲート変調能などにおいて優れた特性を示すことがわかった。しかしながら、電極の片側でのみ分子が化学吸着したデバイスは比較的うまく作製できるものの、電極間を架橋したデバイスの構築においては、依然としてその効率の改善が必要となっていた。

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、リンカー部位の剛直性/柔軟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、左右の非対称リンカーにメチレンあるいはエチレン鎖を導入した分子 **2** を合成した。また、これを用いたデバイス作製時において、光電場による分子配向の効果についても新たに検討を行った。その結果、光電場を電極と平行に照射することにより、分子が電極に化学吸着する効率が向上し、以前の分子および手法を用いた場合よりも高い確率で電極間を架橋したデバイスが作製できることがわかり、共鳴トンネル現象を示すデバイスの作製にも成功した。



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、長さが異なり、以前よりも柔軟性をもつリンカー部位を有する分子 **2** が単分子デバイスの有機素子として機能することを明らかにした。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の作製にも成功し、その作製効率のさらなる改善が期待される。今後は、**Si2x2** とチオール部位との間のリンカーの剛直性/柔軟性をさら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、母骨格の構造による影響についても検討を進め、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。

既存建物の耐震診断基準の建物形状による性能低減係数と測定値による建物の振動特性との関連性に関する研究

大阪大学大学院工学研究科 鈴木有美

1 はじめに

過去の地震被害調査では、鉄筋コンクリート（以下、RC）造建物の大部分で損傷が軽微であるにもかかわらず、部分的な著しい損傷が発生することで局所崩壊に至る例が数多く報告されてきた。その主要因の一つとして、一般的に異なる剛性をもつ部材が非対称に配置された水平剛性偏心を有する建物で発生しやすい地震時のねじれ応答が挙げられる。しかし、大地震下では構造部材が弾性限界を超えた非弾性域での挙動を示し、全体の剛性やねじれ抵抗のバランスが変化することが想定され、従来の偏心率の評価によりねじれ応答が予測できない可能性が指摘されている。実際に、初期剛性による偏心がなくほぼ整形な建物であっても、「非弾性ねじれ応答 (Inelastic torsion)」により建物の片側に損傷が偏る現象が地震被害調査において確認されており、非弾性挙動によるねじれ応答の変化にも対応した評価方法の確立が必要であることを示唆している。

我が国で用いられている既存 RC 造建物の耐震診断基準（以下、耐震診断基準）では、初版より定式化されていた弾性剛性に基づく偏心率に対し、2017 年改訂時に偏心率の算定に割線剛性を用いることで部材の非弾性域での挙動を考慮しやすくなったとされている。しかし、改訂後の割線剛性に基づく RC 造建物の偏心率が、耐震性能低減率、すなわち、形状指標（以下、 S_D 値）に与える影響は適用例が限られておりさらなる検証が求められている。この課題は耐震診断基準に明記されており、実験・解析の両面から適用性を明らかにすること、とりわけ、非弾性域の部材挙動が影響する非弾性ねじれ応答の検証は必要不可欠である。

2 研究目的

本研究では、2017 年改訂版の耐震診断基準に示されている S_D 値のうち、水平剛性偏心に関わる項目について実地震応答の対応性を解明することを目指し、本研究ではその初期段階として、過去に実施された非弾性ねじれ応答に関する振動台実験の公開済みのデータ¹⁾を用い、 S_D 値の評価と応答値と比較検証することを目的とする。

3 研究成果

Figure 1 に示す(a)水平剛性偏心、(b)損傷偏心、(c)変形性能偏心の 3 つの偏心システムについて、耐震診断基準の形状指標の評価を行いその適用性を改訂前の基準も含めて検証した結果を Figure2 と以下に示す。

- 改訂前の耐震診断基準と改訂後の A 法の比較との比較により、割線剛性を用いた評価は偏心率 I には影響するが、本研究の検討対象は $I > 0.15$ となり、形状指標自体に与える影響は限定的であることを明らかにした。

- 剛性偏心では、算定方法により水平剛性偏心に関わる形状指標の評価結果が異なることが確認された。
- 損傷偏心では、改訂版の割線剛性を用いても形状指標への影響が無いことが確認されたが、損傷した部材の剛性低減を既往の研究^{例えば 2)}をもとに適切に考慮することで形状指標に偏心の影響が反映できる可能性を示した。
- 変形性能偏心については割線剛性を用いても偏心の影響を形状指標へ反映できないことが確認され、現行基準には改善の余地があることを示した。

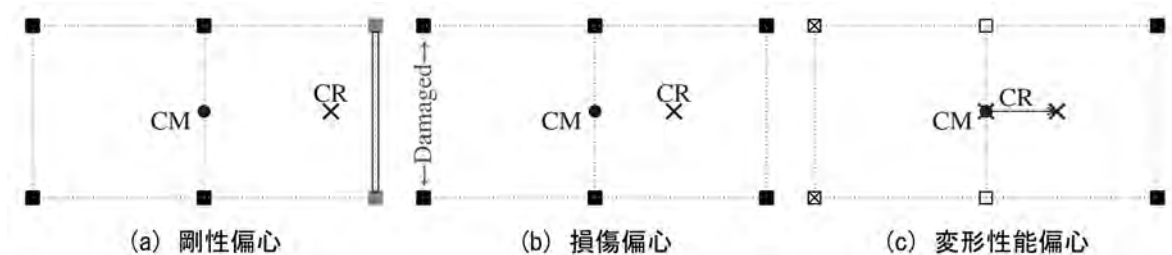


Figure 1 検討対象の偏心システム概念図

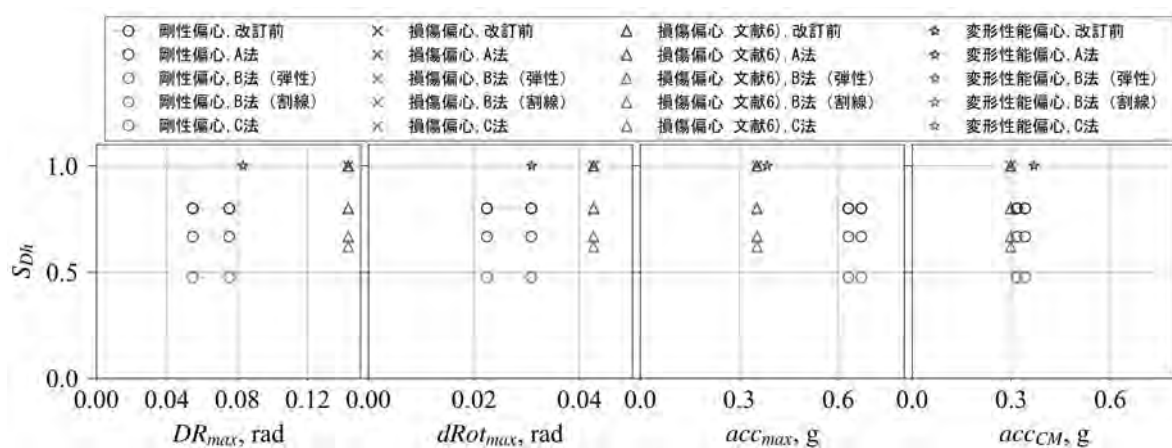


Figure 2 改訂前後の形状指標の評価結果

4 まとめ

本研究は、ねじれ応答を引き起こす水平剛性偏心、損傷偏心、変形性能偏心の3つの偏心システムについて、2017年改訂版の耐震診断基準による形状指標の評価をすることで、現行基準の適用性とその課題について検討を行った。

改訂版の基準により評価された形状指標は、水平剛性偏心ではC法による評価結果が応答値とやや関連するものの、非弾性ねじれ応答を考慮した損傷偏心と変形性能偏心による地震応答とは特筆すべき相関はみられないことが確認された。また、適切な割線剛性評価の必要性や変形性能偏心への適用性に関する課題を指摘した。

以上の結果は海外の既存RC造建物を対象とした実験研究に対して検討した限定的な結果であり、柱の破壊性状の判定基準や日本国内の既存RC建物に対する検討は今後の課題である。

参考文献

- 1) Suzuki, T. et al. 2021 Shake table tests of seven-story reinforced concrete structures with torsional irregularities: Test program and datasets., Earthquake Spectra, 37(4), 2946-2970.
- 2) Marder et al. 2020. Post-earthquake assessment of moderately damaged reinforced concrete plastic hinges., Earthquake Spectra, 36(1), 299-321.

局所 C-V マッピング法と圧電応答顕微鏡の統合計測による 強誘電体薄膜のナノスケールドメインダイナミクス解析

東北大学 平永良臣

1 はじめに

強誘電体材料・デバイスの開発において、ナノスケールでのドメインダイナミクスの理解は極めて重要である。研究代表者らが近年開発した局所 C-V マッピング法は、強誘電体の分極反転ダイナミクスをナノスケール分解能で解析し、可視化することができる手法である。本手法では、探針電極を用いて強誘電体に特有なバタフライ状の C-V カーブ測定を行い、さらに探針を走査しながら測定を繰り返すことでその面内分布を調べることができる。これにより短時間でドメイン反転特性の空間分布を反映した膨大な情報量の測定データが取得できる。本手法を駆使したナノスケール分析手法の開発を推し進めることによって、各種強誘電体における分極反転メカニズムに対する理解がより一層深まると期待される。

2 研究目的

強誘電体のナノスケール分析手法としては、局所 C-V マッピング法以外にも、圧電応答顕微鏡 (Piezoresponse Force Microscopy; PFM) がこれまで広く一般に用いられてきた。両手法はそれぞれに長所・短所を有しており、互いに相補的な関係であると言える。本研究では、両者を併用した計測を通じて、強誘電体薄膜材料について、これまでの単一の手法によるアプローチでは得られなかったような新たな知見を得て、当該分野の発展に資することを目的とする。

3 研究成果

局所 C-V マッピング法と PFM の同視野観察を可能とする複合計測システムの開発を行った。図 1 は同計測システムによる観察の一例 (測定サンプル: HfO_2 基多結晶強誘電体薄膜) ある。図 1(a) に示す PFM において、明部・暗部はそれぞれ Y 方向 (像における上下方向) の圧電応答が大きい領域および小さい領域を示す。一方、局所 C-V マッピング法では非線形的な容量変化応答に対応した高調波信号像が取得される。図 2(b)-(d) にはこのうち 1ω (基本波) 振幅像、 2ω (二次高調波) 振幅像、 3ω (三次高調波) 振幅像を示す。これらの高調波像より各画素における C-V カーブを再合成することができる。図 2 にはいくつかの画素において C-V カーブ再合成を行った例を示す。このようにして得られた C-V カーブの面内分布に関するデータセットと、同視野において観察された PFM 像とを比較することにより、各点における分極軸の方向や、交流バイアス電界を印加したときのスイッチング挙動について、詳細に議論することができる。今回得られた観察結果においては、概観的には PFM 像及び局所 C-V マップデータの対応関係はおおむね合理的であったが、詳細について現在解析中である。

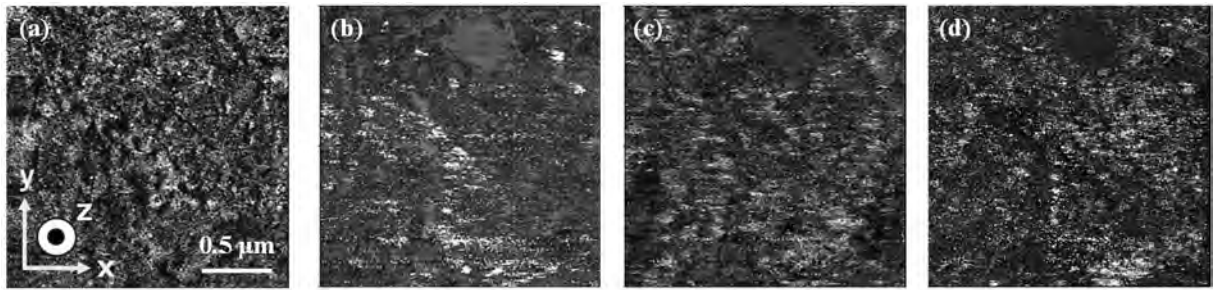


図1 (a)in-plane PFM 像 (b)-(d) 容量変化応答像 [(b) 1ω 振幅像, (c) 2ω 振幅像, (d) 3ω 振幅像]

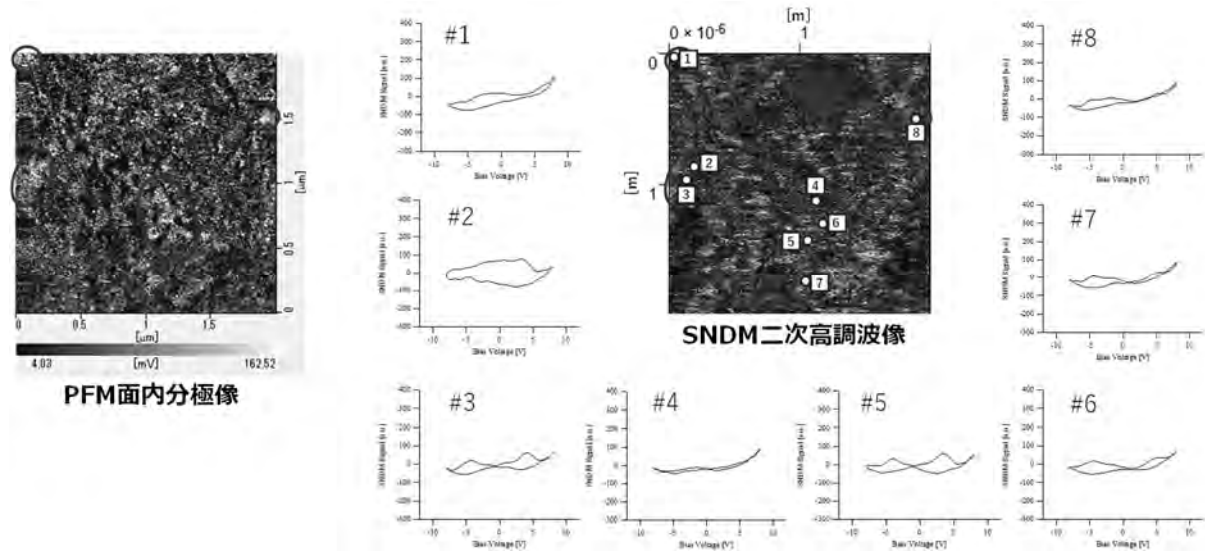


図2 各画素において再合成された局所 C-V カーブの例

4 ま と め

局所 C-V マッピング法と PFM の同視野観察を可能とする複合計測システムの開発を行い、両手法による同視野観測に成功した。現在、同システムによって得られた複合計測データを統計的に（機械学習手法的なアプローチの含め）解析する手法について検討中である。

PbWO₄ – LaNbO₄系固溶体の相転移現象

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

灰重石型構造を示す PbWO₄ の Pb の一部を La で置換すると格子間酸化物イオンが形成し、高温で高い酸化物イオン伝導性を示す。我々の研究グループでは、この欠陥構造とイオン伝導性発現のメカニズムについて精力的研究を行ってきた。近年、灰重石型構造の高温相をもつ LaNbO₄ についても、Nb の一部を W で置換すると格子間酸化物イオンを形成し、同様に高温で酸化物イオン伝導性が発現することが報告された。PbWO₄ 系と LaNbO₄ 系では構成元素と置換元素の組み合わせが類似していること、およびいずれも格子間酸化物イオンがイオン伝導性を引き起こすことから (PbWO₄)_{1-y}(LaNbO₄)_y 系の $y = 0.5$ を母体として Pb/La 比を La 側に変化させた Pb_{1-x}La_x(W_{0.5}Nb_{0.5})O_{4+(x-0.5)/2} を合成したところ、La の過剰添加量とともに電気伝導率は上昇した。

一方 LaNbO₄ は、高温では灰重石型構造を示すものの、500°C 付近で 2 次に近い 1 次転移を経て低温では Fergusonite 型構造を示す。室温の X 線回折では (PbWO₄)_{1-y}(LaNbO₄)_y に対して $y \geq 0.8$ では Fergusonite 型構造を $y \leq 0.7$ では灰重石型構造を示すため、PbWO₄ - LaNbO₄ 混晶系を包括的に論じるためには相関係を明らかにしておく必要がある。そこで本研究は高感度の DSC を用い、相転移を検出できるかどうか調べることにした。

2 実験方法

(PbWO₄)_{1-y}(LaNbO₄)_y 試料は PbO, La₂O₃, H₂WO₄, Nb₂O₅ を出発原料として通常の固相反応法で合成した。1 次焼成は 800°C、2 次焼成は 900~1300°C とし、それぞれ 10 時間行った。得られた試料は X 線回折により単一相であることを確認した。

DSC は東工大フロンティア材料研究所既設の熱流束型 DSC (TA インスツルメンツ, Q100) を用いて測定した。試料量は約 30 mg とし、昇温および冷却速度はそれぞれ 20°C/min とした。

3 研究成果

Fig. 1 に昇温方向で測定した LaNbO₄ の熱流束チャートを示す。潜熱によるピークは見られないものの、504°C 付近にジャンプが観測され、DSC でも 2 次に近い相転移を検出可能であることが分かった。今後は組成比の異なる試料で測定し、(PbWO₄)_{1-y}(LaNbO₄)_y 系の状態図を完成させる予定である。

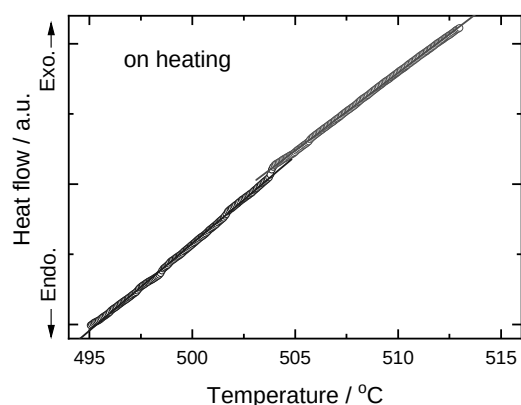


Fig. 1 DSC chart of LaNbO₄ measured on heating.

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

近年、SDGs (Sustainable Development Goals) や脱炭素化社会の実現が、世界的な取り組みとなっている。建設分野に目を転じると、コンクリートは構造物を建設する際に必要不可欠となるが、その製造時には大量の CO_2 が排出される。また、コンクリートは経年使用により、凍害、塩害、中性化など、様々な外的要因により劣化する材料でもある。このため、劣化した構造物に対しては、断面修復材を用いて補修、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、SDGs による持続可能なまちづくり、あるいは脱炭素化社会の実現のために重要となる。しかしながら、劣化した構造部材の性能や、補修・補強効果を定量評価した研究例は極めて少ないのが現状である。

2 研究目的

上述した背景から、コンクリート構造物の長期的な安全利用に寄与するには、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および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を確立する必要がある。そこで、本研究では、鉄筋コンクリート (RC) 梁を製作し、主筋の引き抜き実験 (付着実験) および 3 点曲げ加力実験を実施し、表層コンクリートの劣化が付着強度と曲げ強度に及ぼす影響を検証することを目的とする。

3 研究成果

(1) 実験概要

図-1 および図-2 に、付着実験と 3 点曲げ実験の概要をそれぞれ示す。表-1 に付着試験体パラメータの一覧を示す。本研究では、付着実験と 3 点曲げ加力実験を実施するため、2 タイプの試験体を作製した。試験体サイズはおよそ 1/3 スケールである。付着試験体は、凸型の断面形状であり、梁を模擬した張り出し部分にネジ節鉄筋が貫通するように配筋した。付着区間以外は、コンクリート打設前にマイクロワックスで鉄筋を覆って付着を除去した。付着試験体と 3 点曲げ試験体で、梁幅は同じである。

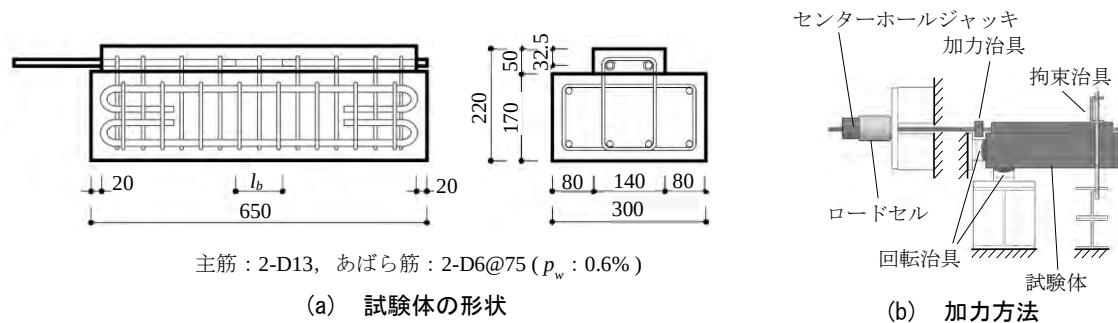


図-1 付着実験の概要

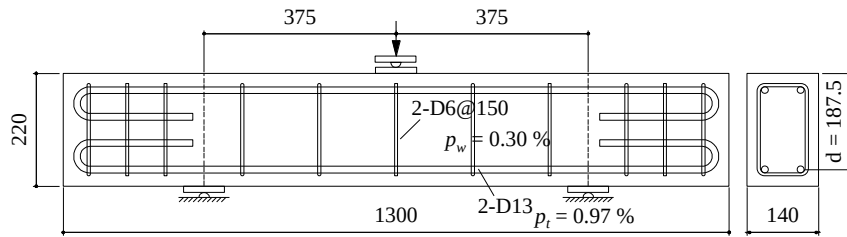


図-2 RC 梁の3点曲げ加力実験の概要

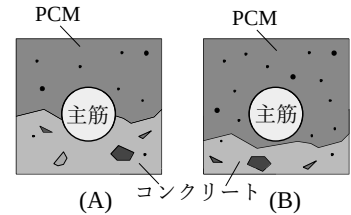


図-3 補修界面

本研究では凍害を対象とし、簡易的にコンクリート試験体を凍結できるように、液体窒素を用いた手法で試験体に凍結融解作用¹⁾を与え、目標となるレベルまで表層コンクリートを劣化させた。

付着実験のパラメータは、劣化程度を示す相対動弾性係数（DM）、補修の有無、および付着長さである。補修試験体では、びしゃんでかぶりコンクリートをはつり落とし、ポリマーセメントモルタル（PCM）で断面修復し、図-3(A)に示すようかぶりのみ補修した場合と、同図(B)のように主筋裏側まで補修する2ケースとした。3点曲げ加力実験では、DM=100%と60%の2試験体を作製した。

表-1 付着試験体パラメータの一覧

ID	f_c (N/mm ²)	E_c (kN/mm ²)	f_p (N/mm ²)	E_p (kN/mm ²)	DM (%)	補修※	l_b (mm)
100-10d-N	25.3	26.1	64.2	17.2	100	無	10d
100-10d-R	〃	〃	〃	〃	〃	有(A)	〃
80-10d-N	〃	〃	〃	〃	80	無	〃
80-10d-R	〃	〃	〃	〃	〃	有(A)	〃
60-10d-N	〃	〃	〃	〃	60	無	〃
60-10d-R	〃	〃	〃	〃	〃	有(A)	〃
100-7d-N	28.6	24.9	49.1	11.0	100	無	7d
100-7d-R(B)	〃	〃	〃	〃	〃	有(B)	〃

l_b : 付着長さ, f_c, E_c : コンクリートの圧縮強度とヤング係数, f_p, E_p : PCMの圧縮強度とヤング係数

※ 補修有の(A)と(B)は図-3の記号を意味している。

(2) 実験結果

図-4 および図-5 に、付着-すべり (τ - S) 関係と付着強度と DM の関係をそれぞれ示す。図-4 より $l_b = 10d$ の未補修試験体において、DM = 100 %では鉄筋降伏したが、DM = 60 %では付着破壊が生じた。補修試験体では、DM = 100 %の試験体でも付着破壊した。 $l_b = 7d$ の試験体では、未補修試験体も補修試験体も付着破壊した。図-5 より、図-3 (A)のようにかぶりのみ補修しても付着強度は改善しないが、同図(B)のように主筋裏側まで補修することで付着強度が改善した。

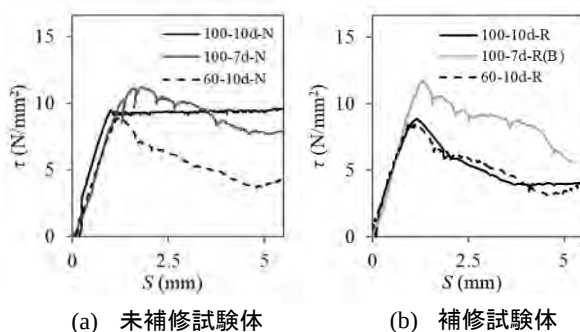


図-4 付着-すべり関係の例

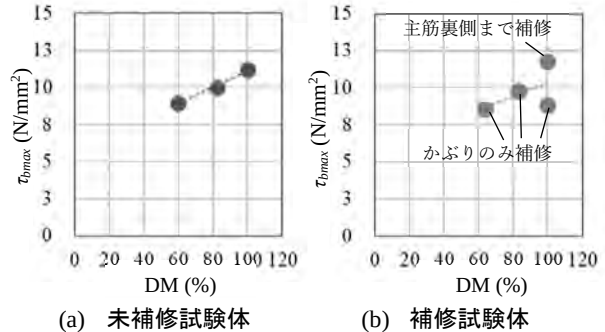


図-5 付着強度と DM の関係

(3) 考察

図-6 にリングテンション効果のイメージ図を示す。付着抵抗は、コンクリートと鉄筋の固着または摩擦抵抗に加え、節による支圧抵抗に分解できる。この支圧抵抗が斜め方向に作用するため、鉄筋の断面

方向から見るとリング状に引張応力が作用する。断面修復面上に配筋された鉄筋では、このリングテンションによる引張応力が界面にも作用する。そこで、これを考慮するため、母材のせん断強度 τ_{smax} （モールの応力円より、純せん断応力下では引張強度とせん断強度が等しいと仮定している）で実験結果を回帰分析し、以下の付着強度 $\tau_{c,max}$ を得る。

$$\tau_{c,max} = 0.7\tau_{smax} + 7.8 \quad (1)$$

ここで未補修試験体の τ_{smax} は、コンクリートの二面せん断試験から 3.24 N/mm^2 、補修界面については過去の実験結果¹⁾から、以下の式で算出する。

$$\tau_{smax} = 50.4G_{fb} - 1.6, \quad (2) \quad G_{fb} = 0.02\sqrt{f_c} \quad (3)$$

ここに、 G_{fb} は修復界面の破壊エネルギーである。図-7 より、提案付着強度式により、概ね良好に実験値を再現できている。

続いて、終局曲げモーメント M_u について考察する。 M_u は、以下の略算式²⁾により算出される。

$$M_u = 0.9a_t\sigma_y d \quad (4)$$

ここに、 a_t は引張鉄筋の断面積(mm^2)、 σ_y は鉄筋の降伏強度(N/mm^2)、 d は部材の有効せい(mm)である。式(4)より、 M_u にはコンクリートの劣化、あるいはこれに付随する付着強度の低下は反映されていない。そこで、以下のように式(4)を修正する。

$$M_u = 0.9Td, \quad (5)$$

$$T_y = a_t \cdot \sigma_y, \quad (7)$$

$$T = \min(T_y, T_b), \quad (6)$$

$$T_b = \psi \cdot l_b \cdot \tau_{c,max} \quad (8)$$

ここに、 T_y と T_b はそれぞれ鉄筋降伏と付着破壊で決まる主筋の引張強度(N)である。また ψ は鉄筋の周長(mm)、 l_b は付着長さ(mm)である。付着長さ l_b はひび割れ間隔とみなされ、既往の文献³⁾より、主要ひび割れの間隔を、梁せいの 1/2 とする。表-2 に実験値と計算結果を示す。本実験では DM が 60%まで低下すると、 M_{exp} が 6%低下した。式(5)の計算結果も 6%低下しており、低下量は良好に評価できている。ただし実験値に対しては、かなり安全側に評価しているため、さらなる検証が必要である。

4 ま と め

本研究では、凍害劣化を対象とし主筋の付着実験と梁の 3 点曲げ加力実験を実施した。付着実験の結果、コンクリートの劣化に伴い付着強度が低下した。また、かぶりコンクリートのみの補修では付着強度の回復は見られなかったが、主筋裏側まで補修することで改善した。続いて付着強度式 $\tau_{c,max}$ を提案し、さらに梁の終局曲げ強度式に $\tau_{c,max}$ を組み込むことで、劣化による終局曲げモーメントの低下度合いを評価できた。

参考文献

- 1) 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) 日本建築学会: 鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説, 2018.12
- 3) 井畔瑞人, 塩屋俊幸, 野尻陽一, 秋山暉: 等分布荷重下における大型鉄筋コンクリートはりのせん断強度に関する実験的研究, 土木学会論文集, Vol.348, V-1(報告), pp.175-184, 1984.8

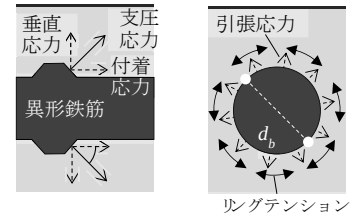


図-6 リングテンション効果による付着抵抗メカニズム

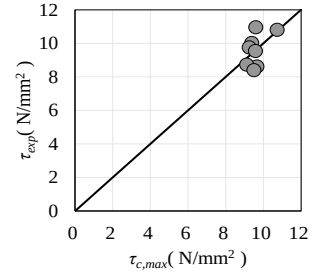


図-7 付着強度の実験値と計算値

表-2 3点曲げ実験による終局曲げ

モーメントの実験値と計算値

DM (%)	T (kN)	M_{exp}	M_u
100	87.4	26.8	39.3
60	82.2	25.1	37.0
DM60/DM100	0.94	0.94	0.94

M_{exp} : 実験の最大曲げモーメント(kNm)

リチウムイオン二次電池用 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正極材料 における粒子径効果の解明

岡山大学 環境生命自然科学研究科 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、Al を多く含有する様々な組成の $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM)や $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (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 $\text{LiNi}_x\text{Fe}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NFM)や $\text{LiNi}_x\text{Fe}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NFA)が NCA や NCM と同等の電池性能を示すことが報告された。しかしながら、昨年度の研究結果からマイクロサイズの $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NFM811)は $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)と比較して低いサイクル特性を示すことが明らかになった。構造評価結果から充放電過程で部分的にスピネル構造へと不可逆的な相転移をすることで、このサイクル特性の低下が引き起こされていることが明らかになり、NFM では粒子径によって電池性能が大きく異なることが示された。

2 研究目的

本研究では粒子径を制御した $\text{LiNi}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ を合成し、粒子径と電池性能の相関性を明らかにすることで、粒子径が電池性能に寄与するメカニズムを解明する。

3 研究成果

前駆体である $(\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})(\text{OH})_2$ は Sol-Gel 法によって調製した。その前駆体粉末を $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 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 750℃から 850℃で 15 時間焼成を行うことで粒子径の異なる $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Fe}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ (NFM811)を調製した。これらの試料の物性評価および充放電性能試験することで、NFM811 における粒子径が電池性能に与える影響について解明した。

各温度における SEM 像を Fig.1 に示す。複数の SEM 像から 50 個の粒子サイズを取得し、平

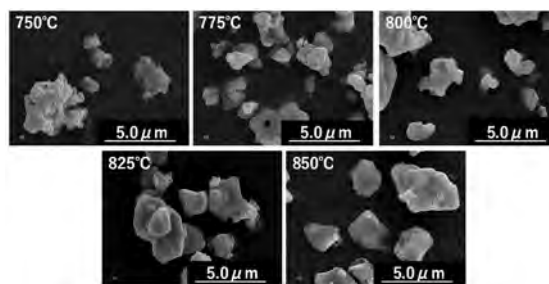


Fig.1 SEM images of NFM811 annealed by various temperature

均粒子径を求めた。平均粒子径は 750℃～850℃でそれぞれ 0.53、0.86、1.17、1.67、2.16 μm であり、熱処理温度の増加に伴って NFM811 の粒子径が増加する傾向を示した。この結果から、熱処理温度によって、粒子径の異なる NFM811 が合成できること確認した。この粒子径が制御された NFM811 のサイクル試験を行った。サイクル試験回数に伴う電池容量の推移を Fig. 2a、粒子径に対する容量維持率を Fig. 2b に示す。この結果から、粒子サイズの増加と共に容量保持率が減少する傾向を示した。NCM の粒子径が電池性能に及ぼす影響については数多くの研究が報告され、ナノ粒子と比較してマイクロ粒子の方が高いサイクル安定性を示すことが報告されている。マイクロ粒子では比表面積が小さくなり、電解液との接触面積が減少するため、電池容量は低下するが、電解液との副反応の影響が小さくなる。そのためサイクル安定性が増加する。しかし、NFM では NCM とは逆の傾向を示した。この理由として、Fe の相分離があると考えられる。Fe は Ni、Co、Mn とは異なり八面体サイトへの選択制が無く、容易に四面体配位と八面体配位の両方を有するスピネル構造へと不可逆的な相転移を起こす。この不可逆的な相転移は、鉄系正極材料ではナノ粒子化によって抑制されることが報告されている。本研究でも同様に粒子径の減少によって不可逆的な相転移反応が抑制されたため、容量保持率が増加したと考えられる。

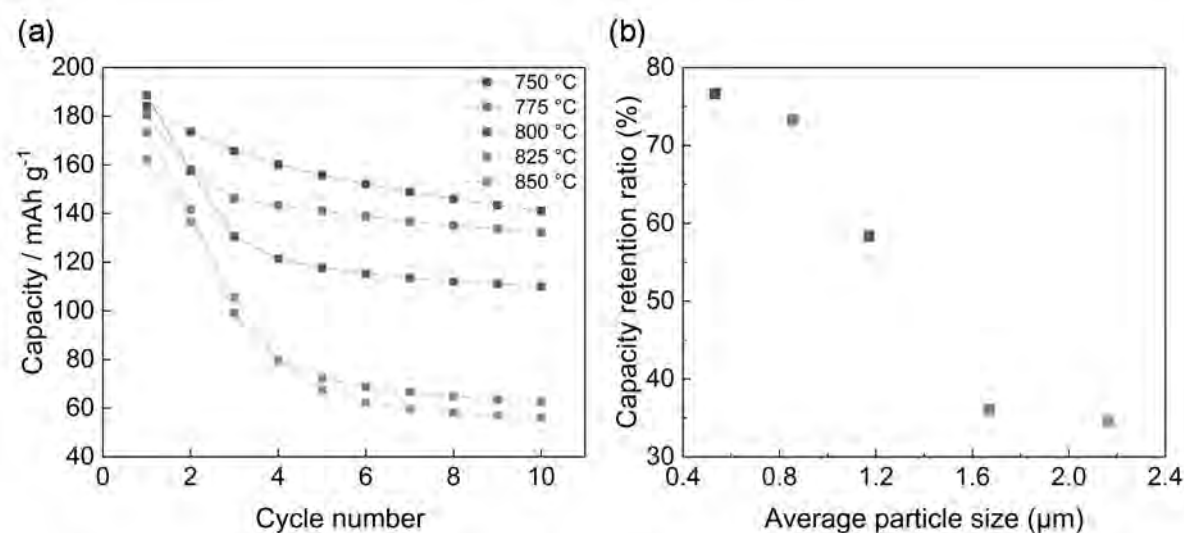


Fig. 2(a) Cycle performances from 2.5 to 4.5 V at 0.1 C for 10 cycles of NFM811s with different annealing temperature. (b) The correlation between the average particle size and capacity retention ratio of NFM811s.

4 ま と め

Sol-Gel 法を用い、焼成温度を変化させることで粒子サイズの制御に取り組み、NFM811 において粒子径が電池性能に及ぼす影響を明らかにした。また、サイクル試験結果から容量保持率は粒子サイズと相関がみられ、粒子サイズの減少に伴って容量保持率が増加する傾向が示され、従来の NCM811 とは逆の傾向を示した。この要因として、Fe は Ni、Co、Mn とは異なり八面体サイトへの選択制が無く、容易に四面体配位と八面体配位の両方を有するスピネル構造へと不可逆的な相転移を起こすことが考えられる。本研究により、NFM を実用化するには、サイクル特性およびレート特性の両方の観点から粒子サイズをナノサイズとする必要があることが明らかになった。

負熱膨張材料の熱膨張抑制能力評価法の構築

名古屋大学 竹中康司

1 はじめに

産業技術の高度化にともない、部材の熱膨張制御の要求が高まっている。その目的に応えうるものとして、「温めると縮む」負熱膨張材料が大きな関心を集めており、これまでに様々な新規材料が提案されてきた。いくつかの材料については、樹脂や金属との複合化の試みも始まっている。しかしながら、微粒子化や焼結といった工程で負熱膨張特性が変化したり、他材料との複合化処理の際に化学的・物理的に変質したりと、実際の複合材料における熱膨張抑制能力を評価する手法が未だ確立されておらず、負熱膨張材料間の比較や、材料設計に支障が出ており、評価法の標準化は急務である。

2 研究目的

本研究では、これまで多くの新規負熱膨張材料の開発と評価で実績のあるフロンティア材料研究所・東教授のグループと共同し、簡便で信頼できる負熱膨張材料の熱膨張評価手法を確立することを目的とした。ここでは、名古屋大学で開発されたピロバナジン酸リン酸塩負熱膨張材料 $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{VPO}_7$ 微粒子についてなされた結果について検討した。

3 研究成果

負熱膨張材料は多くの場合、何か別の材料と複合化し、その材料の熱膨張を制御する分散剤（フィラー）として使用されることが想定されている。また、加熱により分解、変質する場合も多く、必ずしも焼結することができない場合も多い。そこで、粉体を何かの基剤（マトリックス）に配合し、その複合体を評価することで、負熱膨張材料の熱膨張抑制能力を評価することが最も汎用的であると考えた。その際のマトリックスとしては、複合化処理温度低い樹脂が好適である。また、①安価で入手しやすい、②取り扱いが容易、③変質しにくく、特性が安定、の条件が求められる。多くの樹脂を検討した結果、株式会社 ADEKA 製の 2 剤混合型エポキシ樹脂（基剤 EP-4100E と硬化剤 EH-105L）を採用し、EP-4100E（比重 1.17）と EH-105L（比重 1.13）を 10:3 の質量比で混合したものをマトリックスとした[1]。フィラーとしては、 $1\mu\text{m}$ レベルの微粒子が安定して得られる $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{VPO}_7$ を用いた。この $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{VPO}_7$ 粉末をマトリックスと体積比で 3:7 になるように混合し、東教授が開発した「回転モールド法」[2]により固化することで、フィラーの沈降が抑えられ、均一に分散した複合体を得た。

図には、異なる 6 つのバッチの $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{VPO}_7$ 粉体とエポキシ樹脂との複合体について測定された線熱膨張の結果をまとめる。線熱膨張は、樹脂複合体に歪ゲージ（株式会社共和電業：KFL）を用いて、100-400 K の温度範囲で測定された。図中に示す数値は、複合材料の線膨張係数 α_c と、複合則を仮定して算出したフィラーの線膨張係数 α_f の、温度 250 K から 350 K での平均値である。複合則とは、フィラーとマトリックス、それぞれの線膨張係数、 α_f と α_m 、を体積比 v_f と v_m で案分して複合材料の線

膨張係数 α_c を見積もるもので、

$$\alpha_c = v_f \alpha_f + v_m \alpha_m \quad (1)$$

の関係にある。ここで $v_f + v_m = 1$ である。通常、樹脂と酸化物のように、その弾性率に大きな差がある場合は、弾性率の高い方の線膨張係数がより強く反映されることから、ここで算出される α_f の数値は、現実より負熱膨張の度合いが大きくなることに注意しなければならないが、相対的な比較は可能である。ちなみに、基剤の線膨張係数 α_m はおよそ 63 ppm/K である。

この結果を見ると、30vol%の配合の場合、 α_c の結果は 37.6 ppm/K から 39.9 ppm/K の間に収まっていて、ばらつきはおよそ 5%であるのに対し、 α_f の数値としては -13.8 ppm/K から -21.2 ppm/K とばらつきは 40%程度になる。本研究では、別のバッチのフィラーを用いた測定であり、バッチ間の特性のばらつきも含んだ結果となっているので、検討には注意を要するものの、もともとフィラーの配合比が 30vol%と相対的に小さいために、 α_c のわずかなずれが、 α_f の見積には大きく響いてしまうことは確かで、今後の課題と言える。フィラーの含有量を増やせば「感度」は上がるので有効であるが、増やしすぎれば、今度は均一な分散が難しくなるなど、別の問題も出てくる。この他、熱膨張のより小さなマトリックスを選定するなどの工夫が有効と思われる。

4 ま と め

異なるバッチのピロバナジン酸リン酸塩負熱膨張材料 $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{VPO}_7$ 微粒子を 2 剤混合型エポキシ樹脂に分散した複合材料の結果に基づいて、負熱膨張フィラーの熱膨張抑制能力の検証について検討した。フィラーの含有量が 30vol%程度であると、複合材料の熱膨張評価の結果におけるばらつきに比べ、見積もったフィラーの線膨張係数の値のばらつきが大きくなる傾向にあることがわかった。今後は、同じフィラーを用いたときにどの程度の差が出るか、マトリックスの素材や配合比を変えた場合にどうなるか、を調べる必要がある。材料の特性だけでなく、いかに均一分散を実現するかなど、試料作製法の観点からの検証も必要であろう。

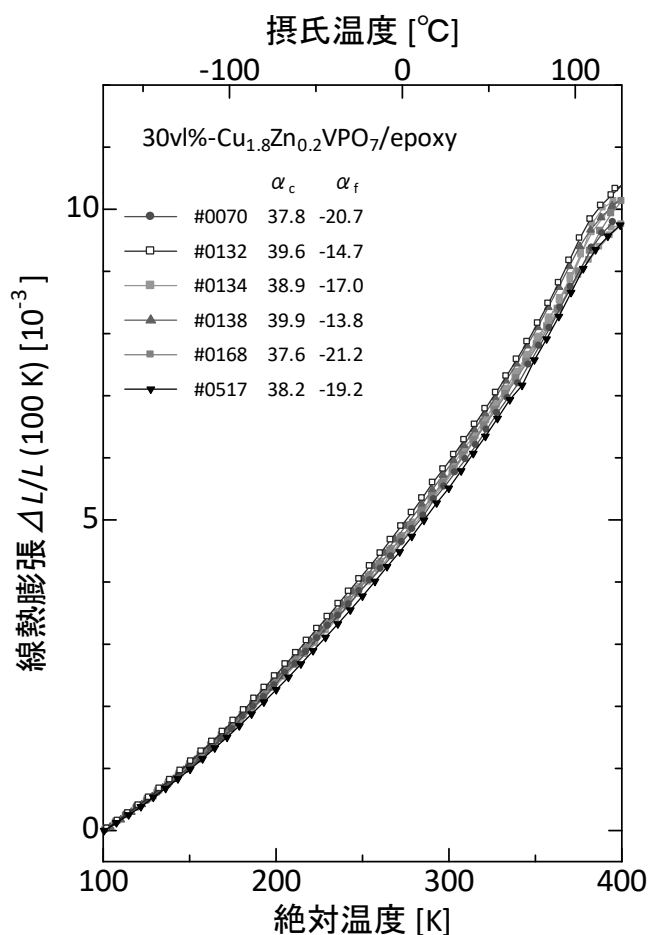


図 30vol%- $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{VPO}_7$ 粉体/エポキシ樹脂複合体の線熱膨張。基準温度 100 K。図中の α_c , α_f の数値の単位は ppm/K。

[1] K. Nabetani et al., Appl. Phys. Lett. **106** (2015) 061912.

[2] V. Warne-Lang et al., Ceram. Int. **46** (2020) 27655–27659.

チタン石型化合物における新規機能性誘電体材料の開発

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 ($A^{x+}B^{(6-x)+}M^{4+}O_5$ および $A^{x+}B^{(7-x)+}M^{3+}O_5$) 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革新的誘電体材料の新規開発に取り組む。

3 研究成果

今年度は前年度に引き続き、2種類の反強誘電性チタン石型化合物の全率固溶系である $(1-x)CaTiSiO_5-xCaTiGeO_5$ に着目して多結晶試料における誘電特性の温度依存性および組成依存性を系統的に評価し、前年度に $x = 0.5$ の組成において見出した特異的な誘電率増強効果の起源解明に取り組んだ。前年度には、等価型電子顕微鏡観察によって反強誘電性の短距離秩序に起因するナノスケールの局所構造の発現を明らかにし、その局所構造が誘電率増強効果の起源としての役割を担う可能性を見出している。それに対して今年度は、さらに第二次高調波発生（SHG）の温度依存性の評価を実施した。その結果、終端組成の $CaTiSiO_5$ および $CaTiGeO_5$ はいずれも SHG 不活性の反強誘電体であるにもかかわらず、 $x = 0.5$ の組成においては相転移温度以下で SHG シグナルが発生することを新たに見出した。この結果より、 $x = 0.5$ の組成におけるナノスケールの局所構造が極性を有していることを明らかにした。

一方、チタン石型化合物における新しい反強誘電体物質系の探索にも取り組み、新規反強誘電体である $SrTiGeO_5$ を新たに見出した。

4 まとめ

本研究によって得られた成果は、局所構造制御を用いた誘電体の機能性デザインにおける新たな基礎学理を切り拓く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。

風荷重を受ける非線形性アクティブ免震の 最大応答と最大制御力を考慮した制御系の設計方法の開発

東京理科大学 陳引力

1 はじめに

アクティブ制御とパッシブ免震との併用（アクティブ免震）により、従来のパッシブ免震よりさらに高い制御性能が得られる研究が多数報告されている。しかし、アクティブ免震の場合、設計パラメータが多く、これらのパラメータと制御性能との関係が陽な形で表現されていない。そのため、制御系が一般的に試行錯誤によって設計され、設計の見通しが悪くなる。この問題を解決するために、望ましい制御性能が得られる簡易設計方法の提案が必要です。

2 研究目的

試行錯誤的な設計に起因するアクティブ免震の応用のボトルネックを取り除き、数値シミュレーションと試行錯誤を必要としない制御系の設計パラメータを決定するための簡易的な設計方法を提案する。

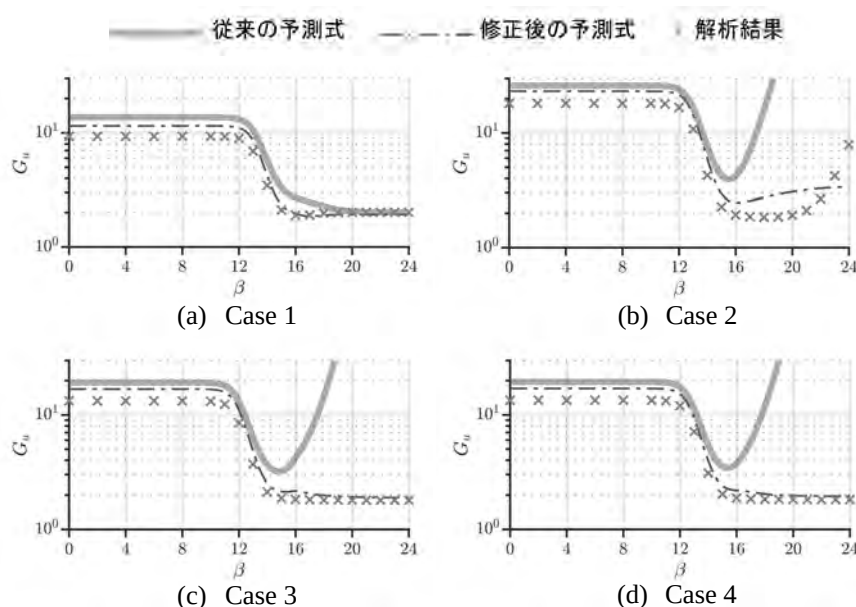
既往研究では、免震層の変位のみを抑えるための重み行列を対象にして、風方向においての簡易設計方法を提案した。しかし、提案された方法は重み行列の選択に厳しい制限があるため、応用先が非常に限定されている。

本年度では、「アクティブ免震を対象とした重み行列の設計に制限しない簡易設計方法の開発」を目的として、研究を行った。

3 研究成果

研究成果を右の図に示す。図に最大制御力を予測するためのガストファクターの制度検証を示す。

従来の予測式は免震層の変位のみを抑えるための重み行列を対象とした場合（Case 1）、精度よく最大制御力を予測することができるものの、他のケースにおいては適応対象外となる。新しく提案した方法はすべてのケース（Case 2: 最上層



の変位を抑える、Case 3：免震層の変位と速度を抑える、Case 4：最上層の変位と速度を抑える）において、最大制御力を予測することができる。

関連した研究成果は以下の論文に採択された。

- Yinli Chen, Daiki Sato, Kou Miyamoto, Jinhua She, Osamu Takahashi: Gust Factor Approach for Estimating Maximum Response and Control Force in High-Rise Base-Isolated Buildings with Active Structural Control, *Structural Control and Health Monitoring*, Vol. 2024, 9995641, 2024.3

4 ま と め

今年度の研究において、従来提案したアクティブ免震の簡易設計方法の修正を行った。解析結果により、新たに開発された設計方法は重み行列の選択への制限がなく、応用先をより広げた。

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 塚越雅幸

1 はじめに

表面含浸材はコンクリート表面から含浸し、撥水性の付与やセメントと反応硬化し細孔構造を緻密化する材料である。表面含浸材は無色であるため、施工現場では塗布量で管理されている。しかし、コンクリート表層の空隙構造は、調合や施工、養生条件などの影響を受けて大きく異なることが報告されている。そのため、塗布量で管理した場合、同一部材であっても疎な部分と密な部分が存在する。

2 研究目的

本研究では、コンクリート表層の空隙構造を W/C と材齢の違いで調整した供試体を用い、表面含浸材の浸透性に与える影響を検討することを目的とする。

3 研究成果

3.1 試験体の作製および吸水試験の概要

モルタル供試体は W/C=45, 55, 65% の 3 水準とし、 $\phi 50 \times 100\text{mm}$ の円柱形状とした。モルタルは打設後翌日に脱型し、 23°C 環境下でそれぞれ 1 週または 4 週、12 週間封緘養生した後、打ち込み下面を暴露面とし、この面にケイ酸塩系の固化型を 5.0mm の深さで張った桶に 3 日間浸漬した。その後、7 日間気中養生した。養生後、供試体の暴露面側を、水道水を 5.0mm の深さで張った桶に 3 日間浸漬させ、吸水と乾燥の繰り返し試験を行った。

3.2 吸水試験結果

試験期間中での供試体への含浸材の浸透や水分の吸水および乾燥による質量変化を、その 3 で検討する水分移動シミュレーション予測結果と併せて図 1 にまとめて示す。全体的に高 W/C の方が乾燥と吸水による質量の変化量は大きく、また材齢の進行により変化量は小さくなる傾向にあった。また、含浸材なし供試体に比べて含浸材浸漬供試体のほうが、よりマイナス側の値を推移している。これは、含浸材による水分浸透抑制効果により、吸水量が抑制され乾燥量が卓越したためであると考えられる。

3.3 水分移動シミュレーションによるモルタル中の水分拡散速度に及ぼす含浸材の作用量の推定

実験では、モルタル供試体の総質量として吸水・乾燥量しかもとめられない。そこで、実験供試体と同様の寸法を想定し、厚さ方向に 10 cm の断面 1 次元方向に微小区間 $\Delta y = 0.5\text{cm}$ でメッシュ切りし、モルタル内の水分移動速度に及ぼす含浸材の効果を推定した。

図 1 より実験結果と予測結果を比較すると、予測結果は概ね試験結果を再現していることが確認できる。この通り、モルタルの吸水・乾燥試験結果にフィットするように逆解析的に、W/C ごとのモルタル中の水分の拡散係数および、暴露面からの水分流速をここでは吸水速度係数と乾燥速度係数と定義しそれぞれ求めた。さらに含浸材の浸透深さである暴露面から 2.0cm の範囲は改質されたものとしてこの部分の含浸材による拡散係数の低減率と養生期間と W/C の関係を図 2 に示す。拡散係数の低減率はどの

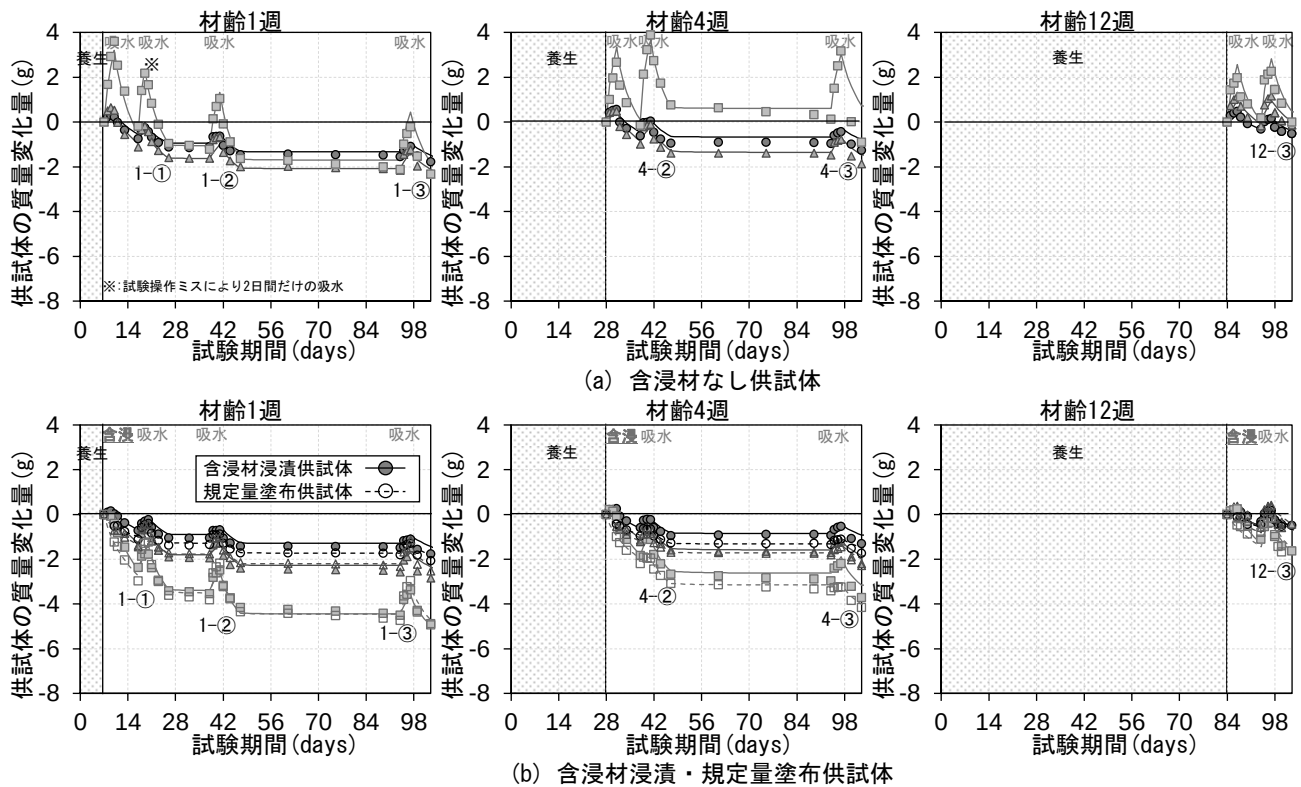


図1 曝露試験中の吸水・乾燥による試験体重量変化

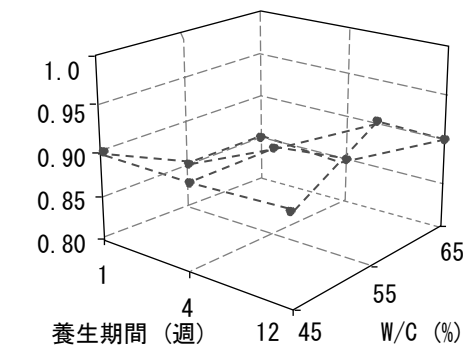


図2 拡散係数の低減率と養生期間とW/Cの関係

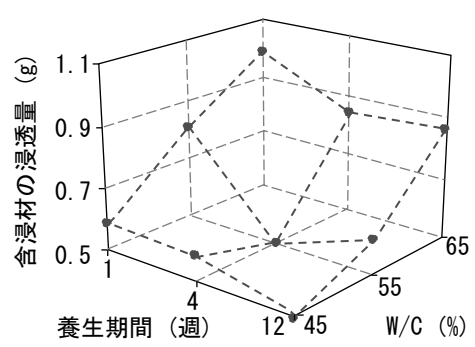


図3 含浸材浸透量と養生期間とW/Cの関係

材齢, W/C においても 0.85~0.95 の間に分布しており, 材齢 1 週と 12 週時点で含浸材に浸漬させた場合を比較すると, 材齢 12 週の方が含浸材の浸透量が小さくなったことにより, 拡散係数の低減率が小さくなった。このことから, 含浸材の改質効果を拡散係数の低減率で評価したところ, 図 3 に示す含浸材の含浸量と拡散係数の低減率には負の相関がみられた。

4 ま と め

モルタルへの水分の拡散予測シミュレーションを作成し, 含浸材浸漬後のモルタルの水分の拡散係数を推定した。高 W/C のほうが細孔構造が疎であるため含浸材の浸透量が大きくなり, 見掛けの拡散係数の低減率は小さくなった。また, モルタルの材齢が進行すると細孔構造が緻密になり含浸材の浸透量が小さくなり, 拡散係数の低減率は小さくなった。

5 投稿論文

- 1) 浦川 奈実, 塚越 雅幸, 中山 一秀, 樋原 弘貴: ケイ酸塩系含浸材の浸透および吸水防止効果に及ぼす素地モルタルの性質の影響, 2023 年度 (第 63 回) 九州支部研究報告, pp. 129-132, 2024. 3

界面制御による高性能酸化物系全固体電池の開発

岡山大学 寺西貴志

1 はじめに

これまでに我々は誘電体酸化物ナノ粒子と活物質粒子を複合化させることで、有機電解液系 LIB の高速充放電特性を大幅に改善させることに成功している。H27 年度より、本共同利用研究を通して、PLD 法を用いたモデル二次元積層膜の作製と電池評価を行ってきた。これまでに、 BaTiO_3 (BTO)をドット状に数%の被覆率で担持した LiCoO_2 (LCO)膜において、レート特性は大幅に改善した。インピーダンス解析、電流分布計算、電池充放電後の SEI(Solid Electrolyte Interface, 固体電解質界面)の状態観察等から、誘電体-活物質-電解質の三相界面(Triple Phase Interface, TPI)近傍において Li イオンの優先拡散パスが形成されていることを突き止めた。R3 年度は、誘電体ナノキューブを用いて、さらに TPI 密度を増加させて、出力特性を大幅に改善することに成功した。R4 年度より、本知見を酸化物系全固体電池に適用する検討を進めている。

2 研究目的

誘電体界面技術を酸化物全固体電池に適用する。酸化物全固体電池における誘電体界面の効果確定と、誘電体を介した電荷移動メカニズムについて調査することを目的とした。

3 研究成果

3.1. BTO を導入した SE(Solid Electrolyte)支持型電池

0.2~1 C にて充放電を行い、放電容量維持率を算出した (Figure 1)。1 C における放電容量維持率は BTO 導入後約 5%低下した。また、電極/SE 界面 R_{ct} は BTO 導入後、0.3 k Ω ほど増加した。Figure 2 に正極/SE 界面近傍の微細構造を示す。LCO 及び BTO 粒子と LLZT 基板間には LBO が介在していた。つまり、目的としていた LLZT-BTO-LCO の直接接合した構造になってはいなかった。つまり、今回検討した電池構造では、BTO の界面電荷移動促進効果を正しく抽出できていないことが分かった。

3.2. BTO-LLZT 複合電解質の検討

3.1 の結果から、LLZT-BTO-LCO が直接接合した構造を有する電池の作製を目的とした。そこで BTO を予め LLZT 粒子上に焼結した BTO-LLZT 粉末と LCO からなる正極合材を使用して、LBO を用いずに電池作製を試みた。0.1 C で充放電試験を実施した。初回充放電におけるクーロン効率は、BTO 導入後約 6%低下した。また、電極/SE 界面 R_{ct} も BTO 導入後 0.6 k Ω ほど増大した。Figure 3 に BTO-LLZT 粒子と LCO 界面の微細構造を示す。BTO-LLZT 粒子と LCO 間に多くの空隙が存在していた。つまり、当初期待したような、LLZT-BTO-LCO が直接接合した、密な構造体とはなっていなかった。したがって、Figure 3 右図のように、BTO-LCO 界面に沿った電荷移動ではなく、BTO 表面のみの拡散が支配的となるため、LLZT から LCO に至るまでの電荷移動が遅れると考えた。

3.3. PLD 法との組合せによる薄膜電池の作製

3.2 の結果を踏まえ、LLZT-BTO-LCO が密に直接接合した構造を作製すべく、BTO 担持した LLZT 基板上に LCO を成膜した。Figure 4 に成膜した LCO と基板間の微細構造を示す。隙間がなく、良好な正極/LLZT 界面が形成されていることを確認した。Figure 5 に電池特性を示す。横軸に BTO 被覆率、第一縦軸に電極/SE 界面 R_{ct} 、第二縦軸に 2nd サイクル目の放電容量をまとめた。電極/SE 界面 R_{ct} は BTO 被覆率に対して、単調増加した。BTO 被覆率の増加に伴い、放電容量は低下した。

3.4. 全固体電池における誘電体界面の効果

今回検討した系では液系 LIB のような誘電体界面による電荷移動の促進は確認されなかった。この要因について、液系 LIB と酸化物系全固体 LIB それぞれの電極/電解質界面における静電的相互作用から説明を試みた。液系 LIB の電解液中で Li^+ は溶媒和状態にあり、負に帯電している。LCO 表面は充放電時、電子密度の増加に伴い、同じく負に帯電する。よって、溶媒和リチウムと LCO 間に強い斥力が働く。一方、絶縁性の BTO 表面と溶媒和リチウムは、正負イオン同士が静電引力を持ち、2 点で配位結合する。以上のことは液系 LIB の DFT-MD 計算結果とも一致する*。それに対し、全固体 LIB の SE 内では、 Li^+ は正電荷を帯びたシングリイオンとして存在する。よって、正電荷である Li^+ は絶縁性の BTO 表面よりも負電荷を帯びた LCO 表面に強く引き付けられる。すなわち、LCO 表面で優先的に吸着が起こるため、LCO/LLZT 界面の直接的なイオン拡散が支配的になると推察した。

* T. Teranishi, K. Kozai, S. Yasuhara, S. Yasui, N. Ishida, K. Ishida, M. Nakayama and A. Kishimoto, J. Power Sources, 494, 229710 (2021).

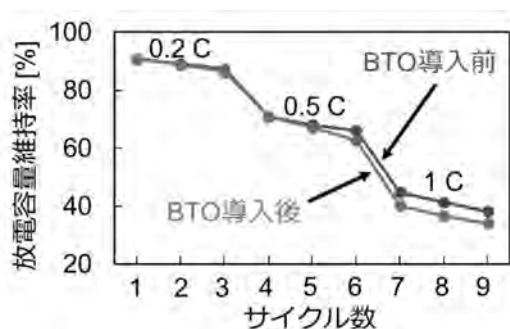


Figure 1. BTO 導入前後の放電容量維持率

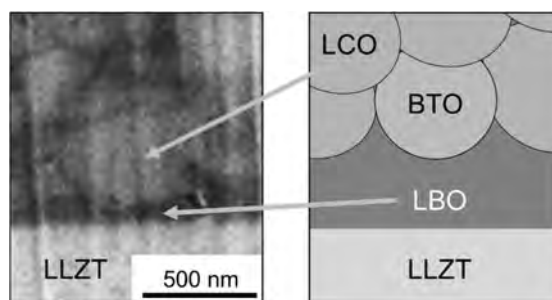


Figure 2. BTO-LCO を用いて作製した全固体 LIB の正極/SE 界面における微細構造

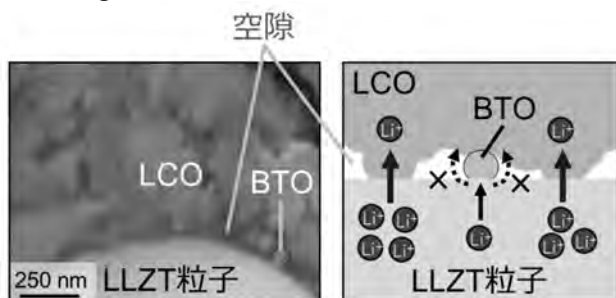


Figure 3. BTO-LLZT 粒子と LCO 界面の微細構造

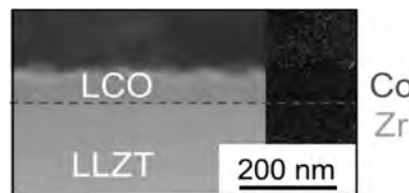


Figure 4. 薄膜電池の正極/LLZT 界面構造

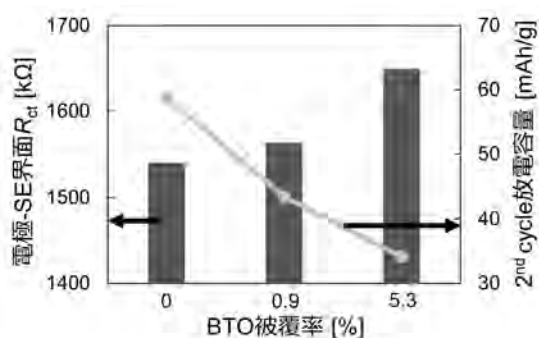


Figure 5. 各 BTO 被覆率における 電極/SE 界面 R_{ct} と 2nd サイクル放電容量

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、種々の粒径を有する単分散 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検討してきた。本年度は、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、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タイプ II 型 CdS/CdTe 二量体ナノ粒子の合成と電子輸送特性について検討した。

高温安定相である六方晶 CdS ナノ粒子の部分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タイプ II 型 CdS/CdTe 二量体ナノ粒子を合成した。具体的には、デシルアミン中、 9.3 ± 0.8 nm 六方晶 CdS ナノ粒子にトリオクチルアミンおよび Te を加え、255°C で 20 分アニオン交換反応を行

った。アニオン交換前後のナノ粒子の透過電子顕微鏡像を図 1a に示す。コントラストの異なる二つの相からなる二量体ナノ粒子が形成しており、粉末 X 線回折 (図 1b) や紫外可視近赤外吸収スペクトル (図 1c) から、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 二量体ナノ粒子が生成していることが分かった。

次に、真島研究室にて電子線ビームリソグラフィと無電解金メッキを用いて作製した 10 nm のギャップ長を有するヘテロエピタキシャル球状 Au/Pt ナノギャップ電極に、架橋性有機配位子を用いて CdS/CdTe 二量体ナノ粒子を化学吸着させ電流-電圧特性を評価した。その結果、9 K において ± 0.5 V 程度の範囲でクーロンブロッケード現象が観察され、電流の立ち上がりは理論曲線とよく一致しており、ゲート変調特性も観察されたことから、この素子は単電子トランジスタとして動作していることが分かった。さらに、 ± 1.5 V 程度で非対称なさらなる電流の立ち上がりが観察され、この整流性は、室温においても若干観察された。室温における電流値は数倍の増大に留まっているため、この電流はトンネル伝導が支配的である。この整流性の起源については、再現性を含め今後さらに検討を進める予定である。

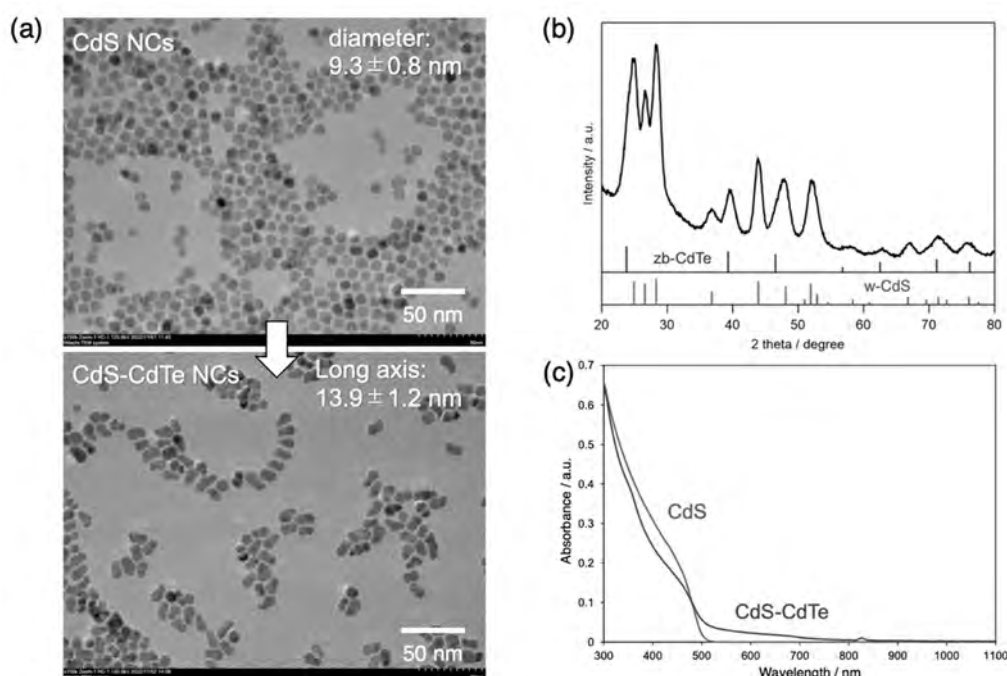


図 1. (a)アニオン交換前後のナノ粒子の透過電子顕微鏡像、タイプ II 型 CdS/CdTe 二量体ナノ粒子の (b) 粉末 X 線回折パターンと (c) 紫外可視近赤外吸収スペクトル

4 ま と め

世界最小ダイオードの作製を目指し、 9.3 ± 0.8 nm 六方晶 CdS ナノ粒子の部分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。CdS/CdTe 二量体ナノ粒子をナノギャップ電極への選択集積したところ、単電子トランジスタとして動作することが分かった。さらに、整流性が低温および室温において観察された。今後は、この整流性の起源を明らかにするために、再現性を含め検討を進める。

擬立方晶構造を用いた高効率熱電変換材料の開発と スマートビルディングへの応用

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

地球規模での環境問題を解決するためには、再生可能エネルギーの利用促進が必要不可欠であり、それぞれの“コンビネーション”と“どう利用するか？”が重要となる。これらの代表として「創るエネルギー≧使うエネルギー」となる建物（スマートビルディング）=Zero Energy Building (ZEB)が注目されており、太陽光発電利用が中心となっているが、コンセプト実現のためには更なる発展が必要である。本研究では、ZEBの実現へ向けた相乗効果として、これまで得やすいが積極的に利用されてこなかった熱エネルギーに注目した。

2 研究目的

太陽電池モジュールを建物壁面や窓に導入した ZEB 応用の実証実験から、窓枠やモジュール裏は 50～80 °C の高温となるため、熱電発電による熱利用によって相乗効果が期待出来る。本研究では、ZEB を代表とするスマートビルディングにおける熱利用を目標として、100 °C 以下で高効率を示す熱電材料開発のために、擬立方晶構造を用いることで電子バンドにおける“縮退度”、“異方性”、“歪み”をチューニングし、高効率な熱電材料を開発する。

3 研究成果

本研究で扱う新規 II-IV-V₂ 族正方晶カルコパイライト化合物はジンクブレンド構造を *c* 軸方向に 2 つ積み重ねた構造である。さらに ZnSnAs₂ (ZTA) は、格子定数比 $c/2a$ が 1.00 に近いため、擬立方晶の対称性から価電子帯に縮退が生じ、高いゼーベック係数 (= 高い出力因子) が期待出来る [1]。擬立方晶の観点から、



図 1 カルコパイライト構造 ZnSnAs₂ (ZTA)

これまで報告の少ないカルコパイライト化合物 ZTA の結晶成長条件を調査し、Zn/Sn 比が異なるサンプルの熱電特性の評価を行った。図 1 に作製した ZTA インゴット写真を示す。

図 2 に Zn/Sn 比を変化させた ZTA サンプルの粉末 X 線回折 (XRD) 測定結果を示す。Zn-poor 組成では SnAs 相、Zn-rich 組成では Zn₃As₂ 相のピークが同定された。さらに、走査型電子顕微鏡 (SEM) とエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 測定からも SnAs と Zn₃As₂ 相がそれぞれの組成で確認された。Zn-poor 組成ではアクセプター欠陥である Zn 空孔 (V_{Zn}) とドナー欠陥である Zn サイトの Sn (Sn_{Zn}) 欠陥が形成されやすいと考えられる。Zn-rich 組成ではアクセプター欠陥である Sn サイトの Zn (Zn_{Sn}) 欠陥とドナー欠陥である Sn 空孔 (V_{Sn}) が形成されやすいと考えられる。

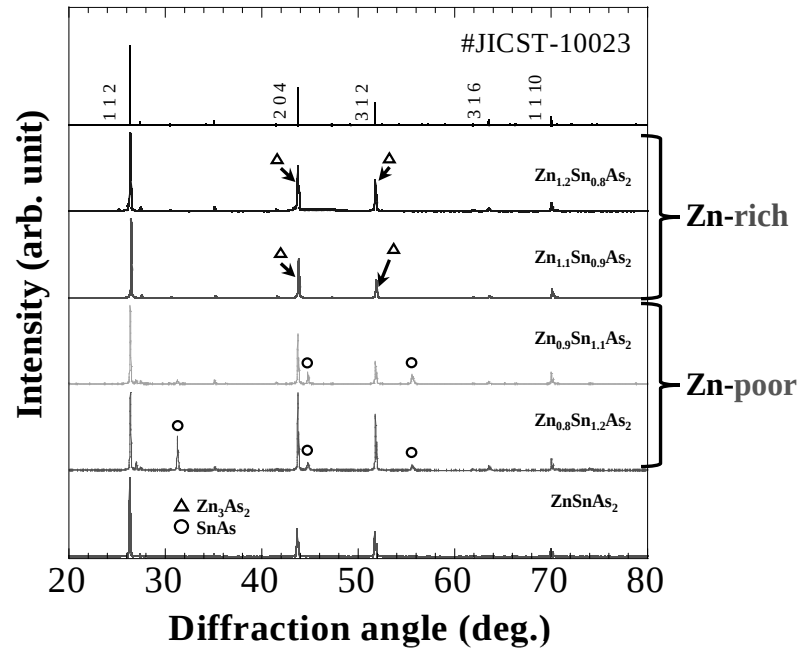


図2 Zn/Sn 比を変化させた ZTA の粉末 XRD 結果

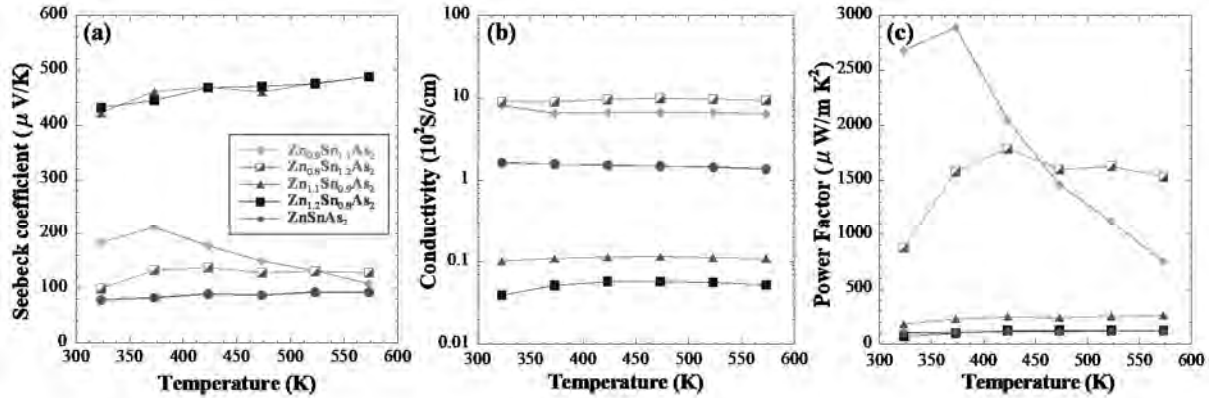


図3 (a) ゼーベック係数、(b) 電気伝導率、(c) パワーファクターの温度変化

図3に測定温度 323-573 K における ZTA の (a)ゼーベック係数 S 、(b)電気伝導率 σ 、(c)出力因子：パワーファクター (σS^2)の温度変化を示す。図3(a)よりゼーベック係数の符号は、すべてのサンプルで常に正の値を示したため、p 型伝導である。Zn/Sn を変化させたサンプルのゼーベック係数は、化学量論組成と比較して大きな値を示した。第一原理計算による欠陥形成エネルギーを考慮すると、アクセプター欠陥である V_{Zn} が ZTA 中で支配的である。Zn-rich 組成では V_{Zn} が減少し、ホール濃度が低くなりゼーベック係数が増加したと考えられる。実際に室温でのホール効果測定より、化学量論組成と Zn-poor 組成では、ホール濃度 10^{19} cm^{-3} 示し、Zn-rich 組成では、 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} 示した。図3(b) 電気伝導率の温度変化から Zn-poor 組成と比較して、Zn-rich 組成では電気伝導率が大幅に低下した。これは、Zn-rich 組成で、ホール濃度が低下したことが起因したと考えられる。図3(c) パワーファクターの温度変化から、Zn/Sn 比が 0.81 において、出力因子が 375 K で Bi_2Te_3 と同等の最大 $2890 \mu\text{W/mK}^2$ 示した [2]。アクセプター欠陥である V_{Zn} が増加し、ホール濃度が増加し、ゼーベック係数と電気伝導率を最適化したことが起因していると考えられる。

図4(a)に ZTA 多結晶の電気伝導率の 80-300 K における温度変化を示す。電気伝導率データは、定量

的に以下の式 (1) で表現できる。

$$\sigma(T) = \sigma_H \exp \left[-\frac{T_0}{T} \right]^{\frac{1}{4}} + \sigma_B \exp \left[-\frac{E_A}{k_b T} \right] + \frac{\sigma_{GB}}{T^{\frac{1}{2}}} \exp \left[-\frac{E_{GB}}{k_b T} \right] \quad (1)$$

化学量論組成と Zn-poor 組成では、80-300 K において電気伝導率が一定の値を示した。ホール濃度の増加により半金属・縮退半導体の挙動を示したと考えられる。今回、半導体の挙動を示す Zn-rich 組成から点欠陥情報を得る。測定結果から最小二乗法を用いて式 (1) をフィッティングすることで電気伝導機構について調査した。 σ_H 、 σ_B 、 σ_{GB} はプレファクター、 T_0 は Mott 特性温度、 E_A と E_{GB} はそれぞれ活性化エネルギーと粒界におけるバリア、 k_b はボルツマン定数である。式(1)の第一項は、欠陥中のモット・バリアブル・ホッピング伝導 (M-VRH)、第二項は典型的な熱活性化によるバンド伝導、第三項は粒界における粒界バリアを表す [3-4]。図 4(b) に電気伝導率 σ の $T^{-1/4}$ プロットを示す。150 K 以下の温度域において直線的に変化することから、M-VRH が支配的である。150 K から室温においては熱活性化エネルギーや粒界バリアによる影響が大きい。M-VRH から本サンプルには多数の欠陥が存在することが示唆された。150 K から室温までのアレニウスプロットの傾きから Zn-rich 組成の活性化エネルギーが得られた。ゼーベック係数とホール効果測定より p 型が確認された ZTA では、 $E_A = 22-24$ meV と浅い欠陥準位を示した。欠陥形成エネルギーを考慮すると、アクセプター欠陥である V_{Zn} の欠陥準位であることが考えられる。粒界バリア E_{GB} は、0.5-3 meV と低いため、電気伝導にあまり影響しないことが示唆される。

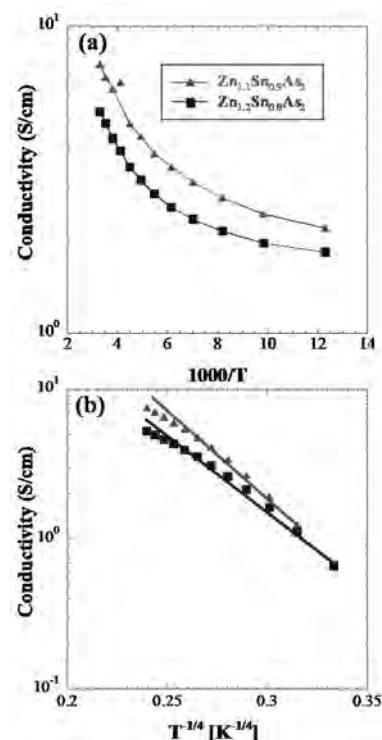


図 4 80-300 K における電気伝導率
の(a) 温度変化と(b) $T^{-1/4}$ プロット

4 ま と め

擬立方晶構造と組成変化による点欠陥制御によって、Zn/Sn 比が 0.81 において ZnSnAs₂ は 375 K で高い出力因子 $2890 \mu\text{W}/\text{mK}^2$ を達成した。このことから 100 °C 未満の熱利用に高いポテンシャルを有していることを明らかにした。本材料の電気伝導機構について、150 K 以下の低温域において、M-VRH 伝導が支配的であり、多くの点欠陥が存在することが明らかになった。室温付近については、浅いアクセプター準位 (22-24 meV) によるバンド伝導が支配的であり、粒界バリアはキャリアの電気伝導にあまり影響しないことが示唆された。

引用文献

- [1] J. Zhang *et al.*, Adv. Mater., **26** 3848 (2014)
- [2] S. K. Pundir *et al.*, Adv. Mater. Lett., **7** 549-554 (2016)
- [3] A. Nagaoka *et al.*, Appl. Phys. Express, **11** 051203 (2018)
- [4] V. Kosyak *et al.*, Appl. Phys. Lett., **100**, 263903 (2012)
- [5] A. Nagaoka *et al.*, Appl. Phys. Lett., **103** 112107 (2013)

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、露出柱脚が多用されている。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、損傷した露出柱脚の被災後補修法を構築する。

2 研究目的

2023 年度は、増打ちコンクリート部(以下、補修部)を対象とした要素実験を行い、補修部のあと施工アンカーおよび柱主筋が被災後補修の力学性能に与える影響について検討した。

3 研究成果

ひび割れ耐力 P_{cr} 、最大耐力 P_{max} 、残存耐力 P_{res} ごとに、露出柱脚の各耐力を図 1 に示す。図中、実線、破線、一点鎖線は後述する計算値、マーカーは実験値である。

まず、ひび割れ耐力を見ると、実験値はコーン状破壊耐力の計算値の範囲に収まっている

次に、最大耐力に着目する。定着部破壊では指針式とダボ効果の和、界面部破壊では既往研究の界面のせん断応力度と界面部の総面積の積として次式で表す。

$$P_{max} = \begin{cases} 0.31\sqrt{F_c} \cdot \phi \cdot A_e + 0.7 \cdot a_s \cdot s \cdot \sigma_y + 1.3 \cdot n_a \cdot d_a^2 \cdot \sqrt{F_c \cdot a} \cdot \sigma_y \\ \tau \cdot A_c \end{cases}$$

上式は実験値を概ね再現できていることがわかる。

最後に、残存耐力に着目する。残存耐力は、破壊後に作用するあと施工アンカーと柱主筋が全て降伏すると仮定し、次式で表す。

$$P_{res} = ab \cdot n_a \cdot a_a \cdot a \cdot \sigma_y / \sqrt{3} + ab \cdot n_s \cdot a_s \cdot s \cdot \sigma_y$$

計算値は、実験値をよく評価できている。

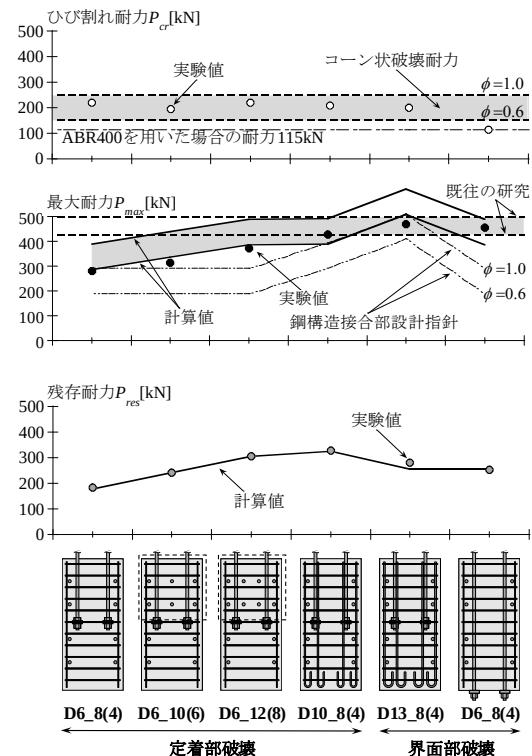


図 1 露出柱脚の耐力

4 ま と め

2023 年度は、要素実験により露出柱脚の耐力の評価について検討した。残存耐力はコーン状破壊耐力の計算式、最大耐力と残存耐力は破壊形式に応じた上式により評価できることを示した。

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 illuminus 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還元法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 の室温付近における構造安定性の改善が確認されている。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、温度上昇に伴いアルカンチオール分子の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などから、表面修飾分子の最適化によってデバイスのさらなる構造安定化が可能となると考えた。

2 研究目的

本共同研究では、SET 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った。まずは、レーザー誘起還元法により作製される構造安定化が確認されている金-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検討した。ナノ粒子の表面修飾のための表面修飾剤としてトルエン-3, 4-ジチオール (toluS2), [4-(tert-ブチル)フェニル]メタンチオール (buPhS), 3-メルカプトプロピル(ジメトキシ)メチルシラン (C4SiS) の三種類を選択した (Fig. 1)。これらの表面修飾剤はそれぞれ二価のチオールによる表面修飾 (toluS2)、表面修飾分子間の $\pi-\pi$ 相互作用 (buPhS)、表面修飾分子間のアルキル架橋による安定化 (C4SiS) が期待される。それぞれの表面修飾剤を用いて、相間移動法もしくは分子置換によりナノ粒子の表面修飾を行った。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。

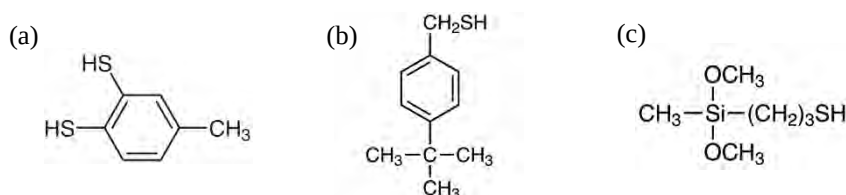


Fig. 1. molecular structures of (a) toluene-3,4-dithiol, (b) (4-tert-butylphenyl)methanethiol, and (c) 3-mercaptopropyl(dimethoxy)methylsilane.

3 研究成果

濃度 5.0×10^{-4} mol/dm³ の金ならびに白金の前駆体水溶液を作製し、それぞれの金属のモル比が 1 : 1 となるように混合した。混合水溶液に対して再生増幅システムより発振された波長 800 nm, パルス幅 100 fs, 平均エネルギー 7 mJ, 最大繰り返し周波数 1 kHz のフェムト秒パルスレーザー光を焦点距離 50 mm の集光レンズを用いて所定の時間集光・照射して金-白金合金ナノ粒子を得た。

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たが、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表面修飾された粒子同士が結合したためであると考えられる。従って、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. 2 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ていることが確認され、ナノ粒子が修飾されていることが示唆された (Fig. 2 (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. 2 (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。

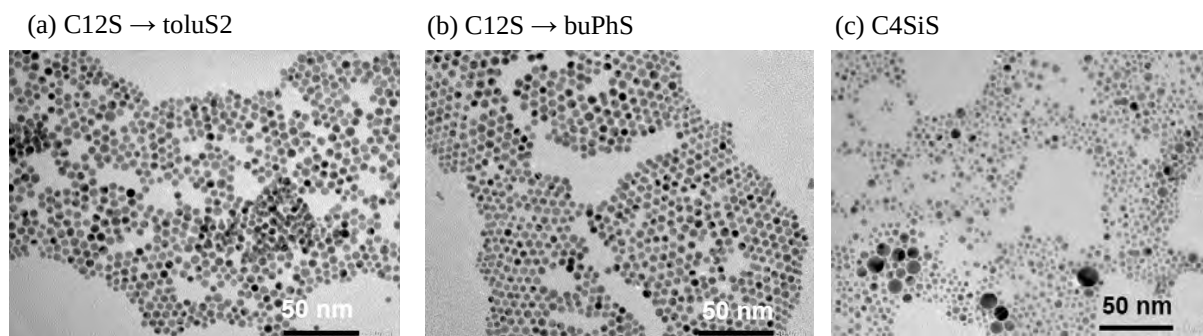


Fig. 2. TEM micrographs of surface modified Au-Pt nanoparticles with (a) dodecanthiol (C12S) → toluene-3,4-dithiol (toluS2), (b) dodecanthiol (C12S) → (4-tert-butylphenyl)methanethiol (buPhS) and (c) 3-mercaptopropyl(dimethoxy)methylsilane (C4SiS).

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) を用いた分析結果から、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は、ドデカンチオール修飾したナノ粒子と同じ温度付近 (280 °C) 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ためであると考えられる。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。

4 ま と め

単電子島の熱安定性を向上することを目的に、レーザー誘起還元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、ナノギャップ電極を上記熱安定に優れた表面修飾剤で修飾した 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。

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、曲げ破壊型 RC 柱よりも脆性的な破壊の仕方をするため、設計で用いることは控えられている。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。また、大地震に対して建物が崩壊することを防止することが必要である。そのためには、どのような状態に達したときに柱が軸力を保持できなくなっ

て崩壊に至るのか、またそのときの水平変形量を把握しておくことが重要である。

2 研究目的

本稿では、既往の部材実験データベース¹⁾の試験体について、主筋比や軸力比、せん断補強指標²⁾の観点から、せん断破壊型 RC 柱の崩壊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 研究対象

文献 1)の試験体のうち、以下の条件に当てはまるものを選んで検討した（補強された試験体およ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、加力方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、引張軸力およ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 44 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、 $\eta = N / (b \cdot D \cdot \sigma_B)$ とした（ N ：軸力(N)、 $b \cdot D$ ：柱断面積(mm²)、 σ_B ：コンクリート圧縮強度(N/mm²)）。

3.2 研究方法

図 1 に水平力と水平変形（部材角）の関係の例を示す。試験体がそれまで安定して保持していた軸力を急に保持できなくなった瞬間の水平変形を崩壊変形とした。また、試験体が最大耐力に達したときの水平変形を最大耐力時水平変形、各サイクルのピーク時およびサイクル中に耐力が低下した点を結ぶ直線補完をし、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）を限界変形とし、それぞれの変形と崩壊変形の間関係を調べた。

表1 検証に用いた試験体のパラメータ範囲

コンクリート圧縮強度 σ_B (N/mm ²)	11~122
主筋降伏強度 σ_y (N/mm ²)	340~721
引張鉄筋比 P_t (%)	0.27~1.99
主筋比 P_w (%)	0.6~2.9
せん断補強筋降伏強度 (N/mm ²)	338~756
せん断補強筋比 P_w (%)	0.11~0.77
柱内法高さ h_0 /柱せい D	2.0~4.0
コンクリート軸力比 η	0.16~0.36

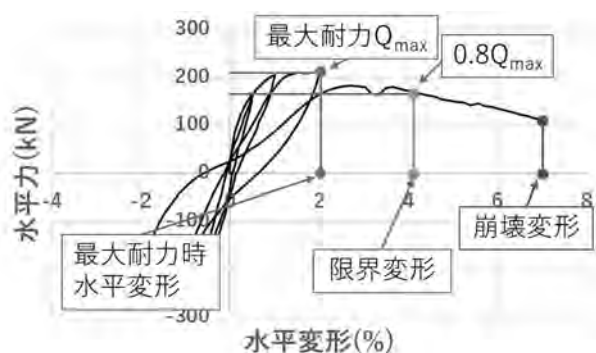


図1 水平力と水平変形の関係の例

3.3 限界変形とせん断補強指標の関係

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²⁾。ここで、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 $P_w \sigma_{we}$ をコンクリートの圧縮有効強度 $\nu_0 F_c$ で除したものである (P_w : せん断補強筋比, σ_{we} : せん断補強筋の有効強度(N/mm²) (ただし, $\leq 85\sqrt{F_c}$ を満足するものとする。), ν_0 : 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))。

過去の研究³⁾において、主筋軸力比 η_s と限界変形に相関があったことから、せん断補強指標の分母 ($\nu_0 F_c$) を主筋軸力比 η_s に変更したところ ($P_w \sigma_{we} / \eta_s$), 限界変形との相関が強くなることが分かっている。ここで η_s はせん断破壊型 RC 柱の破壊性状を考慮して、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))。

3.4 崩壊変形とせん断補強指標の関係

崩壊変形とせん断補強指標の関係を図2に、せん断補強筋比 $P_w < 0.2\%$, $0.2\% \leq P_w < 0.4\%$, $0.4\% \leq P_w < 0.6\%$, $0.6\% \leq P_w$ に分けて示す。崩壊変形は1.28%~20.6%であった(検証に用いた試験体は44体)。図2では、各点が P_w ごとに縦に並ぶようになる。また、相関係数は0.18であり、あまり相関は見られない。

崩壊変形においても主筋の影響が大きい可能性が考えられるため、崩壊変形とせん断補強指標の分母を主筋軸力比 η_s に変更したもの(以下、主筋軸力比指標)の関係を図3に示す。横軸をせん断補強指標から主筋軸力比指標に変更した図3では、各点が混在するようになり、相関係数も0.34と良くなった。図3より主筋軸力比指標が小さいと崩壊変形は小さいものが多いことがわかった。

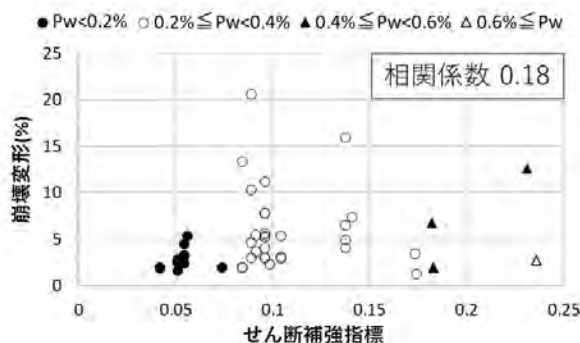


図2 崩壊変形とせん断補強指標の関係

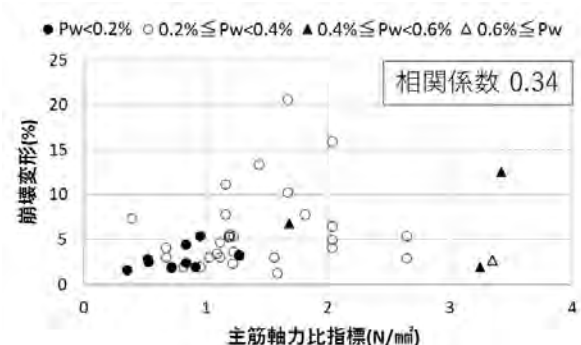


図3 崩壊変形と主筋軸力比指標の関係

3.5 崩壊変形/最大耐力時水平変形，崩壊変形/限界変形と主筋軸力比指標の関係

崩壊変形/最大耐力時水平変形，崩壊変形/限界変形と主筋軸力比指標の関係をそれぞれ図4，図5にせん断補強筋比 $P_w < 0.2\%$ ， $0.2\% \leq P_w < 0.4\%$ ， $0.4\% \leq P_w < 0.6\%$ ， $0.6\% \leq P_w$ に分けて示す。崩壊変形/最大耐力時水平変形は1.9～41.2（検証に用いた試験体は40体），崩壊変形/限界変形は1.21～9.57（検証に用いた試験体は25体）であった。

相関係数は，図4の崩壊変形/最大耐力時水平変形では0.14，図5の崩壊変形/限界変形では0.03となり，ともに相関があるとは言えない。最大耐力時水平変形，限界変形ともに崩壊変形との関係は薄いといえる。

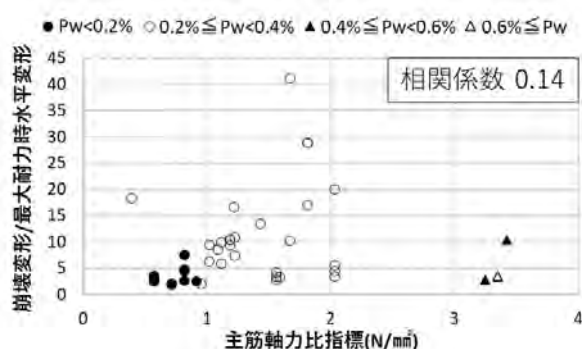


図4 崩壊変形/最大耐力時水平変形と主筋軸力比指標の関係

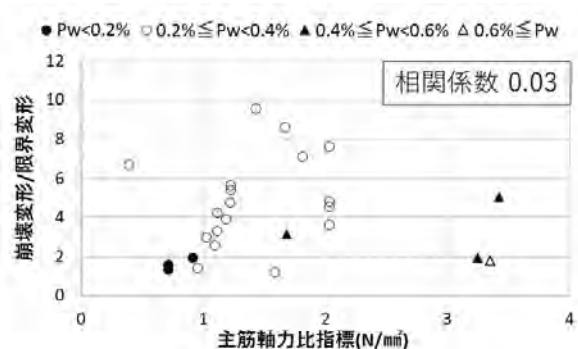


図5 崩壊変形/限界変形と主筋軸力比指標の関係

4 まとめ

せん断破壊型 RC 柱の崩壊変形を検討した。崩壊変形においても，限界変形と同様にせん断補強指標の分母（ $v_0 F_c$ ）を主筋軸力比 η_s に変更したもの（主筋軸力比指標 $(P_w \sigma_{wc} / \eta_s)$ ）の方がせん断補強指標より相関が強くなることがわかった。

主筋軸力比指標と崩壊変形/最大耐力時水平変形，崩壊変形/限界変形の間には相関は見られなかった。このことから崩壊変形は最大耐力時水平変形，限界変形との関係は薄いといえる。

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) 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
- 3) 伊藤悟，富田尚輝，庄司優，中村孝也：せん断破壊型 RC 柱の変形性能評価 その3 せん断補強指標の検討，日本建築学会大会学術講演梗概集，構造IV，pp.115-116，2023.9

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、 ZnSnP_2 (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。

昨年度は ZTP 内のバルク再結合に関する研究を行い、少数キャリア寿命を改善する指針を得た²⁾。一方で、 pn 接合界面における再結合を抑制するためには、 p 型伝導を示す ZTP とバンド構造的にも結晶格子的にも整合した n 型半導体が求められる。そこで本研究では、ZTP と同じカルコパイライト型構造をもつ CdSnP_2 (CTP) に着目した。CTP はこれまでに n 型伝導を示すことが報告されており³⁾、また、これまで n 型半導体として用いてきた CdS に比べて ZTP との伝導帯オフセットが小さいことが、大場教授らの理論計算からも示唆されている⁴⁾。

2 研究目的

これまでの研究で、ZTP バルク結晶上に CTP を製膜し、接合の整流性を確認している⁵⁾。しかしこの場合、 Cd-Sn 合金のリン化によって CTP 薄膜を得ているため、組織が不均一なことに加え、CTP 膜の抵抗が高いという課題があった。そこで本研究では、分子線エピタキシ (MBE) によって CTP を製膜し、CTP/ZTP 接合の作製、およびこれを用いた太陽電池を作製し、CTP を用いることの優位性を実証することを目的とした。

3 研究成果

まず、MBE における CTP の製膜条件を探索した。基板にはソーダライムガラスを用い、種々の条件のうち、 Cd のビーム等価圧力、 p_{Cd} 、基板設定温度 T_s に対して条件の探索を行った。なお、 Cd , Sn については純物質を蒸発源に用い、リンについては $\text{Sn}_4\text{P}_3/\text{Sn}$ の複合材料を用いた。基板温度に関しては別途パイロメーターによりその表面温度を測定し、製膜中の温度変化が 10°C 以内となるように制御した。その結果、図 1 に示すように CTP の単相膜が得られる条件は、高基板温度・高 Cd 分圧から低基板温度・低 Cd 分圧に広がっていることがわかった。この条件は平衡論的に理解することができる。図 2 には Cd-Sn-P_4 系化学ポテンシャル図のリン分圧が 10^{-2}atm の条件で Sn 分圧方向に投影した図を示している。化学ポテンシャル図は各成分の化学ポテンシャルを軸にとった平衡相図であり、各相の安定

化学ポテンシャル範囲を示している．各成分の気相を軸にとる場合，それらの化学ポテンシャルと分圧とは一対一に対応するため，成分の分圧を軸にとることができる．図1，図2を比較すると，CTPの安定領域の広がり方や三相共存領域の存在など，定性的には両者は矛盾がない．したがって，一般的には非平衡プロセスである MBE であっても，平衡論の観点から得られる相を議論できることがわかった．さらに図3に示すように，得られた膜の組織は従来のリン化法よりも平坦であり，キャリア濃度は 10^{18} cm^{-3} 程度と太陽電池の n 型半導体に適した物性であった．CTP においては，Sn が Cd サイトを置換するアンチサイト欠陥がドナーとして働くと考えられる．リン化法による CTP 膜のキャリア濃度は 10^{15} cm^{-3} 程度であったが，この場合，反応中の Cd 脱離を考慮して前駆体の組成を Cd 過剰に設定しており，Sn アンチサイト欠陥の生成に不利な状況にあったと推察される．一方，MBE では Sn, Cd とともに供給されており，その分圧比を制御することで，適度なキャリア濃度を実現できたと考えられる．

そこでこの条件を用いて n -CTP/ p -ZTP 接合を作製し，そのデバイス特性を評価した．本研究では，界面の平坦性を考慮して，溶液成長で得られた ZTP バルク結晶上に CTP を MBE 成長させた．その結果，光起電力が生じ，太陽電池として動作することを確認した．一方で，エネルギー変換効率としては従来のものよりも低かった．そこで n -CTP/ p -ZTP 界面のみを評価するためフォトリフレクタンス (PR) 測定を行った．その結果を図4に示す．図には n -CdS/ p -ZTP に対する測定結果も併せて示している．いずれのセルにおいても ZTP のバンドギャップ値 1.64 eV よりも高エネルギー側に Franz-Keldysh 振動と呼ばれる反射率変化の振動が観察された．これを Aspnes らのモデル⁹⁾を用いて解析することで界面電場を評価することができる．その結果，図5に示すように n -CTP/ p -ZTP 界面については 130 kV/cm と比較的大きい値であった．したがって，今回作製したデバイスにおいては pn 接合部分以外に変換効率を低下させる要因があると推察される．さらに，従来の n -CdS/ p -ZTP 接合の界面電場は 97 kV/cm であったことから， n -CTP/ p -ZTP 接合の方が電荷分離に有利であることが実証された．

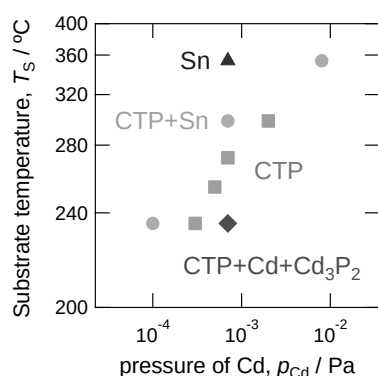


図1. DLTS スペクトル.

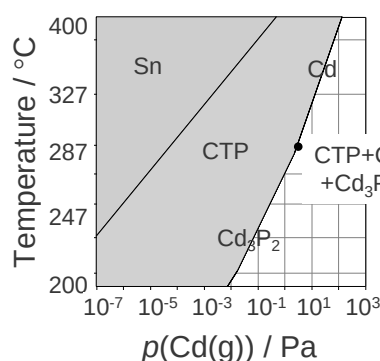


図2. 化学ポテンシャル図.

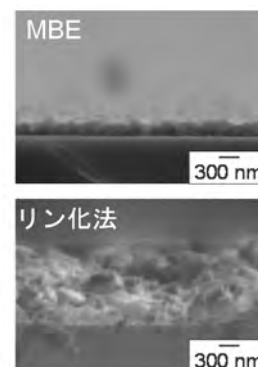


図3. 断面 SEM 像.

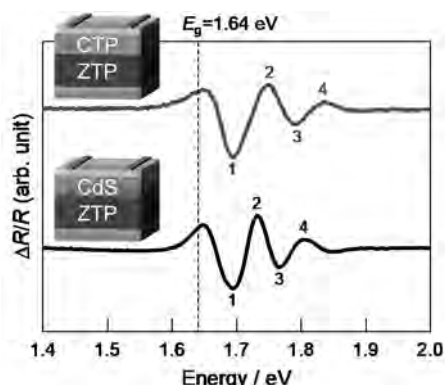


図4. PR スペクトル.

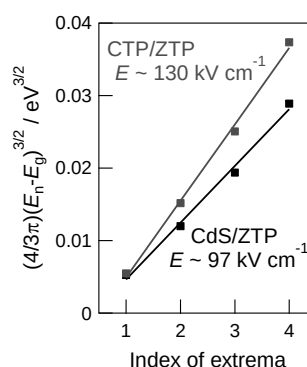


図5. 界面電場の評価.

4 ま と め

本研究では ZTP 光吸収材料に適した n 型材料として CTP に着目し, MBE による製膜条件の確立, および CTP/ZTP 接合の評価を行った. MBE を用いることで, モルフォロジー, 電気的特性ともに従来のリン化法による CTP 膜に比べて大幅に改善できた. また, PR 法による界面電場の評価から CTP/ZTP 接合は従来の CdS/ZTP 接合に比べて大きな電場が生じていることがわかった. 理論計算から予想される通り, CTP は ZTP の接合相手として有望であることを実証した. 今後は, pn 接合界面以外の部分の最適化により, 変換効率向上が期待できる.

参考文献

¹⁾ T. Kuwano, et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **221** (2021), 110891. ²⁾ I. Sumiyoshi et al., *J. Appl. Phys.*, **133** (2023), 235702. ³⁾ S. Nakatsuka et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **1** (2018), 1635. ⁴⁾ Y. Hinuma et al., *J. Appl. Phys.*, **114** (2013), 043718. ⁵⁾ S. Nakatsuka et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **58** (2019), 075508. ⁶⁾ D. E. Aspnes et al., *Phys. Rev. B*, **7** (1973), 4605.

反応焼結法により作製した誘電体セラミックスに関する研究

静岡大学工学部電子物質科学科 符 徳勝

1 はじめに

BaTiO₃ や Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)などの誘電体セラミックスは、高い誘電率と優れた圧電性を有しています。そのため、積層セラミックスコンデンサ (MLCC) や圧電セラミックスとして、家電、医療機器、自動車などの様々な分野で広く利用されている。セラミックスは多結晶であるため、試料の微構造はセラミックスの誘電や圧電などの特性に大きな影響を与える。一方で、セラミックスの微構造は作製プロセスによって左右される。BaTiO₃ や PZT セラミックスは一般的に固相反応法によって作製される。伝統的な固相反応法では、仮焼結段階で結晶相が形成された後に焼結が行われ、セラミックスが形成される。それに対して、反応焼結法では、結晶相が形成されながらセラミックスの焼結も進行するため、仮焼結段階を経由しない。伝統的な固相反応法に比べて、反応焼結法はよりシンプルなプロセスを持つ。しかしながら、反応焼結法による誘電体セラミックスの作製やその特性に関する研究はまだ少ない。そのため、2023 年度では、0.95BaTiO₃-0.05SrTiO₃ (BSTO) 固溶体を研究対象とし、SPS を用いた反応焼結法でセラミックスの作製を行いました。

2 研究成果

N₂ 雰囲気、印加圧力 50 MPa、昇温速度 100 °C/min、焼結温度 1200 °C で焼結時間による結晶相形成変化の結果は Fig.1 に示されている。焼結温度 1200 °C に達する段階で、BaTiO₃ (BTO) と SrTiO₃ (STO) 間の固相反応は既に終了し、単相の BSTO セラミックスが形成された。得られた BSTO セラミックスは平衡状態の正方晶ではなく、擬立方晶のペロブスカイト構造を示している。

Fig.2 は焼結時間による密度及び相対密度の変化を示している。焼結時間の増加に伴い、密度の加傾向が観測された。15 分の焼結で密度が最大となり、その後、密度が減少した。SPS を用いた反応焼結法で作製した BSTO セラミックスは極めて緻密であり、15 分で得られた試料の相対密度は 99% を超えた。

3 まとめ

SPS を用いた反応焼結法で BSTO セラミックスの作製を検討した。N₂ 雰囲気、印加圧力 50 MPa、温速度 100°C/分と焼結温度 1200°C の条件で焼結時間による結晶相の形成を調べた結果、焼結温度に達する段階で、BTO と STO 間の固相反応は既に完了し、単相の BSTO セラミックスが形成されたことが判明した。また、この手法で作製した BSTO セラミックスは極めて緻密で、相対密度 99% を超えた試料が得られた。SPS を用いた反応焼結法がセラミックスの緻密化に有効であることが示された。

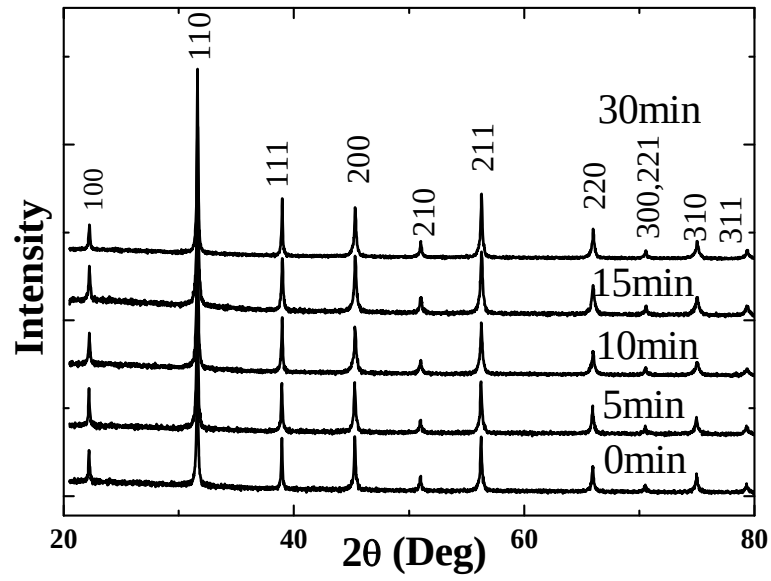


Fig. 1. Change of X-ray diffraction patterns of ceramics samples prepared from BaTiO₃ and SrTiO₃ powders at 1200 C by reaction sintering with SPS.

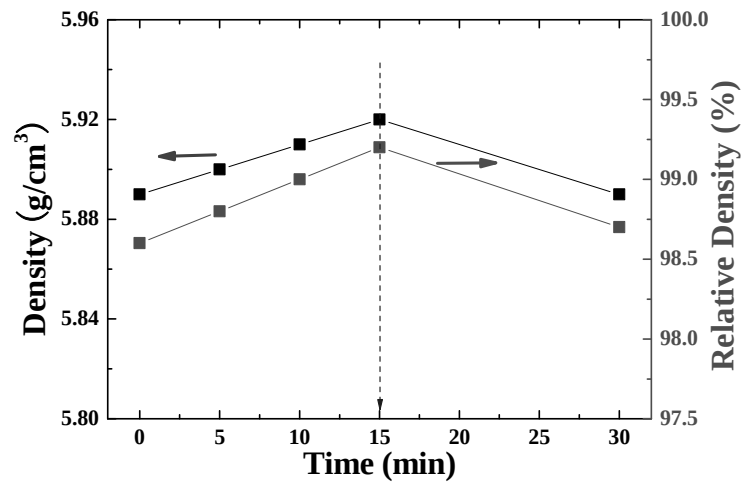


Fig. 2. Density and relative density of ceramics samples shown in Fig. 1.

希土類酸水素化物の半導体物性に対する ヒドリドイオン伝導性の影響

山梨大学 大学院総合研究部 福井 慧賀

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 (O^{2-}) 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 O^{2-} を H^- で置換、また反対に水素化物の H^- を O^{2-} 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、もともなか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。

希土類酸水素化物 ($\text{REH}_{3-2x}\text{O}_x$) は蛍石型構造を有し、 $0 \leq x \leq 1$ の広い組成範囲で固溶体を形成する。また、 $x < 0.25$ の水素リッチ組成では室温で高い H^- 伝導度を示すことが判明している。イオン伝導性をもつ物質は外部の雰囲気や電圧の印加によってイオン密度が変化するため、電気的中性条件に従い電子・ホール密度もあわせて変化する。したがって $\text{REH}_{3-2x}\text{O}_x$ の半導体物性は雰囲気および測定条件に依存すると考えられる。

2 研究目的

本研究は希土類酸水素化物の H^- 伝導性が半導体物性に与える影響を調査することで、イオン伝導性を有する半導体材料についての知見を深めるとともに、新たな活用法を検討することを目的とする。

3 研究成果

室温で $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 程度の H^- 伝導度を示す酸水素化ランタン ($\text{LaH}_{2.6}\text{O}_{0.2}$) を固相反応法により作製し実験に用いた。酸水素化ランタン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大気に触れることなく測定を行う必要があり、適用可能な測定手法に制約がある。そこで、半導体物性の評価方法の中で比較的簡便に行うことができるゼーベック測定に的を絞る、外部の雰囲気を制御できる測定装置を構築した。

図 1 に雰囲気制御ゼーベック測定装置の概略図および実際の写真を示す。試料ペレットに対し水素透過性を有するパラジウムを可逆電極としてスパッタ法にて取り付け、銅製の集電板で挟んだ。その外側両面に熱電対を配置した。熱電対と集電板は互いに絶縁されている。小型のペルチェ素子を片面に設置することでペレットの面直方向に温度勾配をつけられる形式とした。なお、雰囲気制御のためベッセル内に組み込む都合上端子数に限りがあることから、上下の熱電対は片側を共通とすることで温度差のみを測定可能とし、集電板、熱電対およびペルチェ素子用の電源について片側を共通接地とした。

図 2 にアルゴンおよび水素雰囲気下での起電力測定の結果を示す。共通接地とした影響で熱電対の起電力がオフセットしたため試料両面の温度差を正確に求めることはできなかったが、温度変化に伴う熱起電力の発生が確認された。また、温度勾配と方向と電圧の極性からいずれの雰囲気においても

キャリアタイプはn型であることがわかり、前年度のゼーベック測定を再現する結果が得られた。

水素雰囲気中で測定した場合、アルゴン中よりも起電力の温度依存性が大きい（傾きが大きい）ことが観察された。酸水素化ランタンにおけるドナーは水素欠陥であると考えられるため、水素中において水素欠陥が減少したことでキャリア密度が小さくなり、ゼーベック係数が増加したと考えられる。

4 ま と め

雰囲気制御可能なゼーベック測定装置を構築し、酸水素化ランタン ($\text{LaH}_{2.6}\text{O}_{0.2}$) の熱起電力測定を行った。水素中ではアルゴン中に比べ熱起電力が大きくなったことから、水素欠陥が減少しキャリア密度が小さくなったと考えられる。ただし装置の構成上正確な温度測定が行えずゼーベック係数として定量的に評価することはできなかったため、今後装置の改良を行う計画である。また組成の異なる試料に関する測定や他の半導体物性評価手法についても実施する予定である。

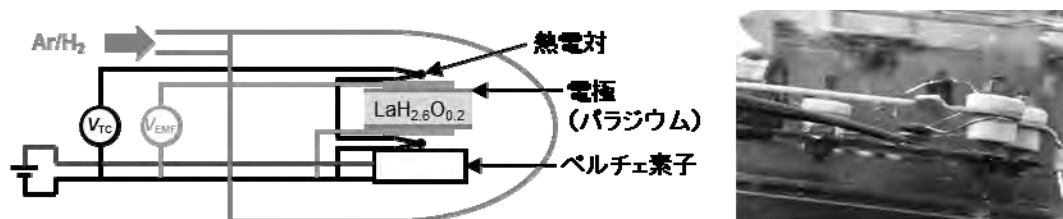


図1 雰囲気制御ゼーベック測定装置の構成.

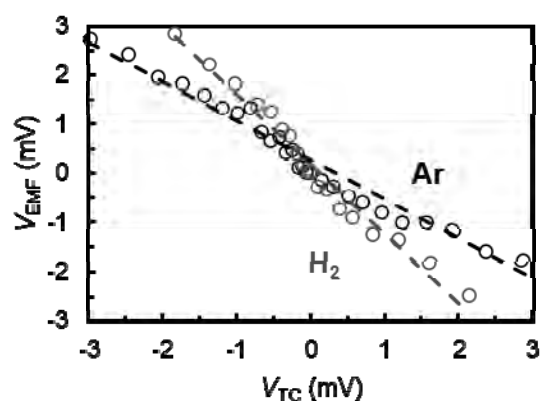


図2 熱起電力測定結果.

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、主にその高い電子移動度や製膜の容易性等の観点から、高性能な半導体材料としてトランジスタ素子等の応用用途に向けて過去 20 年に渡り盛んな研究開発が行われてきた物質群である。一方で近年では一部のアモルファス酸化物において、材料に対して外部より電場を印加することで、その材料内には特異的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指摘されており、次世代コンピューティングへの応用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rista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を持ちながらも、一般的な半導体材料とは異なり、電場・電流の印加条件に応じてその電流-電圧(I - V)特性が多様に変化し得る事が報告されており、それらの I - V 特性を持つ非線形性を利用することによって、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等の新規スイッチング材料として、高度な素子機能を実現させ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発生メカニズムに関しては、物性物理学的な機構解析が現在までに十分に進んでおらず、その物理機構に関する理解の乏しさが、物質・デバイス開発や機能開拓における重要な障害となっているのが現状である。過去の研究においては主に 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生じ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ものの、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実験的な解析が盛んに試みられている状況にある。

2 研究目的

本研究の目的は a- TaO_x 、a- NbO_x をはじめとする各種のアモルファス酸化物半導体を用いて、アモルファス状態でありながらもその表面に原子平坦面を有する超平坦薄膜を作製し、その表面を用いてプローブ顕微鏡法による構造および伝導度分布の原子スケールでの直接的な観察を行うことで、非線形伝導現象の起源となるイオン移動の物理的な機構を明確化させ、さらにはイオン移動機構の詳細な理解を基に、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ことである。アモルファス酸化物膜においてその非線形伝導現象の起源となる、材料内の電場・熱分布に起因するイオン移動に関しては、最小で数 nm から数 Å までの極めて微小な空間的範囲において発生することが既往研究においては指摘されている。この発生範囲の微視性に加えて、その発生母体が非晶質物

質であることから、このイオン移動現象の詳細な機構解析は実験的にも計算的にも実施が困難であり、これらの実験的な特徴が同現象の物理的な理解を妨げる重大な原因となっている。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を観測するための実験方法としては、プローブ顕微鏡法が潜在的に特に有望な手法となると考えられる。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、導電性探針を用いることで観察箇所における非線形伝導現象のその場電気計測を実現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その場観察することが可能となる。一方で a-TaO_x に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法による電気計測は従来の報告においては実現されておらず、観測の実現に向けては新たな実験技術の開発・開拓が求められてきた。この点に関して半導体材料などを対象とする過去のプローブ顕微鏡法電気計測に関する研究では、探針/薄膜試料界面における構造的な乱雑性に起因する、接触界面での局所的な電流集中が安定な電気計測および構造観察を妨げる重大な要因となり得ることが指摘されていた。そのため本研究ではこれらの報告を基に、非線形伝導現象のプローブ顕微鏡計測の実現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となるとの予測を立て、パルスレーザー堆積(PLD)法による超平坦 a-TaO_x 薄膜・a-NbO_x 薄膜の作製と、導電性原子間力顕微鏡(C-AFM)法によるその I - V 特性の電気計測、およびその際のイオン移動過程の構造観察を行った。

3 研究成果

本研究においては前年度までの実験を通じて、Nb:SrTiO₃ (001)ステップアンドテラス基板上への、原子平坦表面を持つ超平坦 a-TaO_x 薄膜と a-NbO_x 薄膜の作製が達成されていた。今年度にはそれぞれの超平坦薄膜に対して、C-AFM による電気計測と構造観察をより広範なデバイス機能・計測条件を対象として行ったほか、抵抗変化前後における各アモルファス膜の詳細な構造・組成分析や、さらには a-TaO_x 膜において観察されたイオン移動機構を原子構造としてモデル化するための、分子動力学法による計算機実験などを実施した。a-TaO_x (5.7 nm)/Nb:SrTiO₃ (001)超平坦薄膜に対し、C-AFM による直流 I - V 測定によって膜内に直径 30 nm の均一な伝導経路を形成した後に、その伝導経路に対して電圧強度が +2.5 V と -1.7 V、保持時間が 1.0 ms のパルス電圧を連続的に印加することで観測された、アナログ型(連続型)の抵抗変化特性が図 1(a)である。この測定条件下では +2.5 V の印加時に連続的な高抵抗化、-1.7 V の印加時に連続的な低抵抗化がそれぞれ a-TaO_x を用いた応用デバイスと同等の電流範囲($\sim 10^{-4}$ A)において発生しており、C-AFM による人工シナプスの素子機能の再現が実現されている。こ

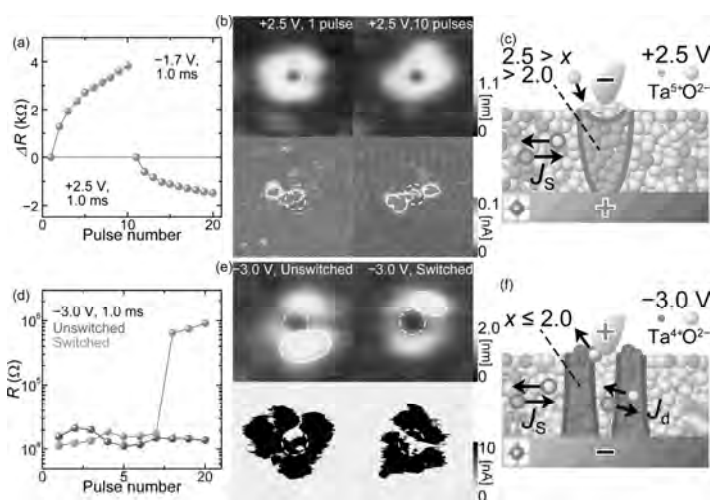


図 1. a-TaO_x(5.7 nm)/Nb:SrTiO₃ (001)薄膜においてパルス電圧の連続印加により測定された(a) アナログ型の抵抗変化現象、及びその(b) 抵抗変化後の表面 C-AFM 像(上段: 形状像、下段: 電流像、走査範囲は 200 nm × 200nm である)と(c) イオン移動過程の模式図。 a-TaO_x(5.7 nm)/Nb:SrTiO₃ (001)薄膜においてパルス電圧の連続印加により測定された(d) 非アナログ型(確率型)の抵抗変化現象、及びその(e)抵抗変化後の表面 C-AFM 像(上段: 形状像、下段: 電流像、走査範囲は 200 nm × 200nm である)と(f) イオン移動過程の模式図。

の抵抗変化過程の間に、同一の探針を用いて観察された、 $a\text{-TaO}_x$ 膜の形状像と電流分布像が図 1(b)である。各像が示す通り、このアナログ型抵抗変化の発生途中においては、初回の高抵抗化過程を除いて $a\text{-TaO}_x$ 膜内には構造・伝導度分布の明確な変化は発生しないことが明らかとなった。この結果は、 $a\text{-TaO}_x$ におけるアナログ型の抵抗変化は、膜内部における Ta イオンのドリフト移動は伴わずに進行する現象であることを強く示唆しており、その起源は電極(探針)界面において高い連続性を持って進行する、電気化学的な酸化還元反応(図 1(c))である可能性が高いと考えられる。

一方で直流 $I\text{-}V$ 測定による伝導経路の形成後に、正電圧を印加することなく、電圧強度が -3.0 V のパルス電圧を $a\text{-TaO}_x$ 膜に対して連続的に印加した場合には、上記のアナログ型とは異なる、確率型(非連続型)の抵抗変化現象が発現する事が本研究では明らかとなった。図 1(d)の電気抵抗変化が示す通り、この条件においては電圧印加ごとに $a\text{-TaO}_x$ 膜の抵抗は非系統的に変化し、その一方で約 2 桁の巨大な抵抗変化が特定のパルス電圧の印加時に確率的に生じることが観測された。さらにこの確率型の抵抗変化現象の測定過程では、アナログ型現象の発生時とは異なり、 $a\text{-TaO}_x$ 膜内には数 nm 高さの凝集構造の発生が電圧印加とともに進行することが、膜の C-AFM 観察によって示された(図 1(e), 実線楕円部分)。この負電圧パルスの印加時には、正電圧パルスの印加時とは逆に、 $a\text{-TaO}_x$ 内の伝導経路には還元反応が繰り返して誘起されることから(図 1(f))、本測定で観測された不連続的な抵抗変化と凝集構造の形成は、 $a\text{-TaO}_x$ の還元を基にする現象であると予期される。膜内にこの確率的抵抗変化現象が生じた後の $a\text{-TaO}_x$ 膜に対し、オージェ電子分光によるスペクトル分析を行った結果が図 2 である。この分析を基に決定された凝集構造部分の $a\text{-TaO}_x$ の組成式は $\text{TaO}_{1.80}$ であり、このことから図 1(d,e)の確率的抵抗変化過程において観察された $a\text{-TaO}_x$ の構造的凝集の起源は、初期組成 $\text{TaO}_{2.46}$ を持つ $a\text{-TaO}_x$ 膜内において還元反応を基に発生した、準安定相である $a\text{-TaO}_2$ のドメイン析出であると考えられる。これらの結果は、アナログ型の抵抗変化をもたらす正電圧パルスの印加時には $a\text{-TaO}_x$ 内には異相析出は一切発生しないのに対し、負電圧パルスの印加時には準安定相 $a\text{-TaO}_2$ の析出とともに抵抗変化機能の確率過程化が発現する事を明確に実証したものであり、従来考慮される事の少なかったアモルファス相転移現象がアモルファス酸化物の抵抗変化機能および非線形伝導現象には重要な役割を果たすことを強く示唆する。

4 ま と め

原子平坦表面を持つ超平坦 $a\text{-TaO}_x$ 薄膜を作製し、探針/試料界面に理想的に均一な電氣的・構造的接触を形成した条件下での C-AFM 計測を行うことで、応用デバイスと同様のアナログ型抵抗変化現象を C-AFM より直接的に電気計測することが可能となった。C-AFM による構造・伝導度分布の観察結果からは、 $a\text{-TaO}_x$ が示す抵抗変化現象の連続性には、準安定 $a\text{-TaO}_2$ 相との間のアモルファス相転移が重要な役割を持つことが示されており、今後の応用デバイス開発における重要な知見を得ること成功した。

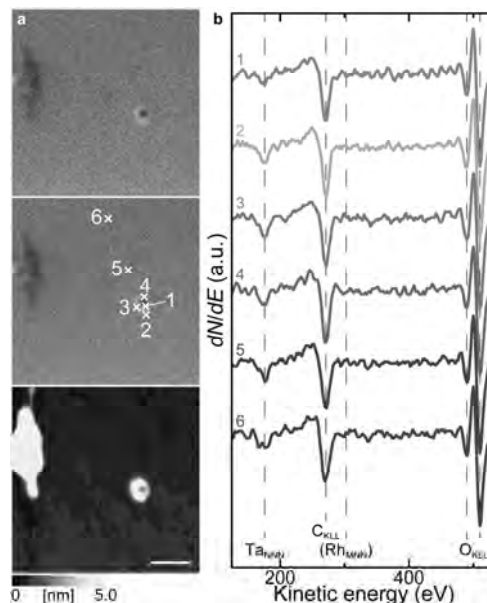


図 2. (a) 非アナログ型(確率型)の抵抗変化現象後の $a\text{-TaO}_x(5.7\text{ nm})/\text{Nb:SrTiO}_3(001)$ 薄膜に対する(上段、中段) 走査型電子顕微鏡像と(下段) AFM 形状像。スケールバーは 300 nm である。(b) (a)中段画像内の各箇所において測定した、 $a\text{-TaO}_x(5.7\text{ nm})/\text{Nb:SrTiO}_3(001)$ 薄膜のオージェ電子分光スペクトル。

合金触媒の活性－電子状態相関に関する研究： PdAu 合金による酢酸ビニルモノマー合成の例

大阪大学大学院工学研究科 古川 森也

1 はじめに

酢酸ビニルモノマー(VAM)は塗料、接着剤、繊維、表面コーティング剤等の製造に使用される、石油化学工業における重要な化学中間体であり、その需要は年々増加している。商業的には KOAc/Pd-Au/SiO₂ (Pd/Au = 4)を用いたエチレンのアセトキシル化($\text{HOAc} + \text{C}_2\text{H}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{VAM} + \text{H}_2\text{O}$)により主に製造されている。本反応では Pd に(1) Au を添加することで活性・選択性が向上すること、(2) KOAc を添加することで活性・選択性が更に向上することが知られている。このプロセスは数十年に渡り商業的に使用されており、Au および KOAc の機能についてこれまで様々な議論がなされてきたが、これらを詳細に解明した報告は未だない。この背景には、高い相純度で均一に分布した Pd-Au 合金ナノ粒子の調製が困難であるという Pd-Au 系の技術的な課題がある。不均一な Pd-Au 合金ナノ粒子の使用は本プロセスの理解を複雑化するため、従来の検討では、実触媒とは異なる合金組成・表面構造を有するにも関わらず、Pd/Au(111)や Pd/Au(100)をモデル表面に用いた研究が進められてきた¹⁻²⁾。しかしながら、これらのモデルで得られた活性化エネルギー(80–160 kJ mol⁻¹)はナノ粒子触媒で得られた見かけの活性化エネルギー(17–56 kJ mol⁻¹)を再現しておらず、モデルの選択が不正確であることを示唆している。ゆえに実触媒に基づく実験的・理論的アプローチにより Au および KOAc の役割を解明することが重要となる。

2 研究目的

これに対し本研究では、合金組成および粒子径分布が均一な一連の SiO₂ 担持 Pd_{1-x}Au_x 合金ナノ粒子 (x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 0.75)を調製し、これらを用いてエチレンのアセトキシル化を行った。反応前後の構造解析から反応中に Pd-Au 合金のサイズ・組成は変化せず、一方で炭素原子が Pd-Au 合金の格子間隙に自発的に取り込まれ、カーバイドを形成することを初めて明らかにした。さらにこの知見に基づき速度論および DFT 計算による詳細な検討を行った結果、Pd に対する Au と KOAc の役割を解明することに成功した³⁾。本講演ではその詳細について報告する。

3 研究成果

一連の Pd_{1-x}Au_x/SiO₂に関して、元素マップから Pd と Au が粒子全体に均一に分布していること、XRD、EXAFS 解析から目的の Pd-Au 固溶体合金構造が均一に形成されていることが確認された。また XAFS、CO 吸着 FT-IR から Au の導入に伴う Pd の電子密度の低下と Pd-Pd アンサンブルの減少が確認された。エチレンのアセトキシル化(160°C)を行った結果、ほとんどの触媒で短い誘導期 (~65 min)が確認された。95 minにおける TOF、選択性は Pd-Au の Au 分率に対して火山型プロットを示した (Pd_{0.8}Au_{0.2}で頂点)。さらに KOAc の添加により、すべての Au 比率において反応速度が著しく向上した。反応後

の XRD において全ての触媒で低角度側に新しい回折線が観測された。特に Pd では $\text{PdC}_{0.13}$ に相当する回折線が確認され、Pd 格子内への炭素原子の取り込みが示唆された。XANES スペクトルではカーバイド形成に由来する変化が、EXAFS 解析からは合金のサイズ・組成が保持されたまま結合距離が増大することが確認された。同様の結果は 300°C でエチレン処理した触媒(Pd-Au-C)でも観測され、VAM 合成中にエチレン由来の炭素原子が Pd-Au 合金に取り込まれることを初めて明らかにした。

KOAc の添加により C%は劇的に増加し、さらには触媒性能との間に明確な正の相関が確認された。見かけの活性化エネルギー(E_{app})は Au の導入により減少し、KOAc 添加によりさらに減少した。特に C% と E_{app} には相関関係が確認され、C%の増加に伴う活性の向上が明らかとなった。速度論的検討からは HOAc と O_2 に対する反応次数はゼロに近い値が得られた一方で、エチレンに対する反応次数は Au と格子間炭素により負から正へと変化し、活性・選択性の向上の傾向と良く一致した。一方、対照実験として C_2H_4 処理により予め炭素を導入した $\text{Pd}_{0.8}\text{Au}_{0.2}\text{C}$ 触媒に対し KOAc を添加せずに反応を行ったところ、未処理の KOAc 未添加触媒と同等の低い活性を示し、また反応後の C%も低下していた。以上のことから、KOAc は金属相への炭素の導入を促進するとともに、それを保護する役割を果たしていると考えられる。

最後に DFT 計算から、律速段階であるアセテート種とエチレンのカップリングが、Au の効果（電子的効果＋幾何学的効果）と格子間炭素の効果（電子的効果）の相乗により劇的に促進されることが明らかとなった。また、この効果により副反応（エチレン燃焼による CO_2 の副生）も抑制され、選択性も向上することが判明した。以上、Au と格子間炭素の導入により、活性・選択性が劇的に向上することが分かり、本反応における Au と KOAc の真の役割を解明することに成功した。

4 ま と め

本研究では、精密に合成した Pd-Au 合金を活用することでエチレンのアセトキシル化に有効な KOAc/Pd-Au/ SiO_2 触媒が持つ Au と KOAc の役割を解明することに成功した。

(1) エチレンのアセトキシル化の反応中において Pd-Au 合金の粒子径や組成は変化せず、一方で C_2H_4 由来の炭素原子が合金の格子間隙に取り込まれカーバイドが形成される。

(2) KOAc は Pd-Au 合金への炭素ドーピングを促進するとともに、ドーピングされた格子間炭素を保持する役割も果たす。

(3) Au の効果（電子的効果＋幾何学効果）と 格子間炭素の効果（電子的効果）の相乗により律速段階である OAc と C_2H_4 のカップリングの障壁が低下し活性が向上する。

(4) Au と格子間炭素の効果により C_2H_4 の分解が抑制され、選択性も向上する。

論文情報

Interstitial Carbon Dopant in Palladium–Gold Alloy Boosting the Catalytic Performance in Vinyl Acetate Monomer Synthesis

Y. Nakaya, E. Hayashida, R. Shi, K. Shimizu, S. Furukawa*,
J. Am. Chem. Soc., **2023**, 145, 2985-2998.

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

BiFeO_3 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 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ 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。 $\text{BiFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$ は BiFeO_3 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 $\langle 111 \rangle$ を向いている。 $\text{Fe}(\text{Co})\text{-O}_6$ 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、 $\text{Fe}(\text{Co})\text{-O}_6$ 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 BiFeO_3 において、電場を印加した際の電気分極の反転は 180° の一段階ではなく、 $71^\circ + 109^\circ$ の二段階で起こることが理論計算により提案されている。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。

一方、 BiFeO_3 は G 型の反強磁性秩序にサイクロイド変調が重畳した磁気構造をもつためマクロな自発磁化を持たない。しかし、 $\text{SrTiO}_3(111)$ 面上の BiFeO_3 薄膜はバルクと同じ菱面体晶構造を持つにもかかわらず、室温で $0.01 \mu_B/\text{Fe}$ 程度の飽和磁化をもった超常磁性的な挙動を示す^[1]。薄膜中には貫通転位が多数存在することが確認できている、 BiFeO_3 薄膜の磁気構造が格子歪みに敏感で弱強磁性状態が安定化されやすいことを考慮すると^[2]、転位周りの歪みにより局所的に弱強磁性クラスターが安定化されている可能性がある。

2 研究目的

本研究では母物質である BiFeO_3 に着目し、電気分極の反転前後における Fe-O_6 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-O_6 八面体回転パターンの変化の有無を調べ、電場印可磁化反転機構を解明することを一つ目の目的とした。また、 BiFeO_3 薄膜中の転位構造解析と転位周りの歪み場の解析を行い、超常磁性状態が安定化される機構を解明することを二つ目の目的とした。

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。昨年度は集束イオンビーム(FIB)を用いて断面 TEM 試料を作製し STEM 観察を行ったが、分極が反転した領域を見つけることはできなかった。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。そこで今年度は Pt 上部電極を用いて分極反転を行い、その領域をくさび研磨法により薄片化することを試みた。しかしながら SrTiO_3 基板は $\langle 11-2 \rangle$ 方向からの応力に対して非常に脆く、目的の薄さになる前に亀裂が入り、試料が破損してしまうことがわかった。

続いて BiFeO_3 薄膜中の転位構造解析の結果について述べる。 $\langle 1-10 \rangle_{\text{pc}}$ と $\langle 11-2 \rangle_{\text{pc}}$ の面内二方向からコントラスト実験を行った。 $\langle 1-10 \rangle_{\text{pc}}$ 方向からの観察では $\langle 111 \rangle_{\text{pc}}$ 、 $\langle 11-2 \rangle_{\text{pc}}$ どちらの方位を励起しても転位のコントラストに大きな変化は見られなかったが、 $\langle 11-2 \rangle_{\text{pc}}$ 方向からの観察では $\langle 111 \rangle_{\text{pc}}$ 方向に励起した際に一部転位のコントラストが消失した。従って、 BiFeO_3 薄膜中の転位は $\langle 1-10 \rangle_{\text{pc}}$ 方向に垂直な成分を含む $\mathbf{b}$ を持つ可能性が示唆された。また、 $\langle 111 \rangle_{\text{pc}}$ 方向に励起した場合は転位のコントラストは消失しないため、 $\mathbf{b}$ は $\langle 111 \rangle_{\text{pc}}$ 方向の成分も含んでいると考えられる。試料の奥行き方向の厚さを 20 nm と仮定すると貫通転位の密度は $6 \times 10^{10} \text{cm}^{-2}$ 程度と見積もられた。

ブランチュー観察により得られた転位周辺の環状明視野(ADF)像を図 1(a)に示す。貫通転位の $\mathbf{b}$ の刃状成分は $\langle 11-2 \rangle_{\text{pc}}$ であることが明らかとなった。しかし、 $\langle 11-2 \rangle_{\text{pc}}$ は図 1(b)に示すように BiFeO_3 の基本並進ベクトルではないため、貫通転位は $\langle 11-2 \rangle_{\text{pc}}$ に加えて $\langle 111 \rangle_{\text{pc}}$ のらせん成分を持つ混合転位であることが期待できる。このことはコントラスト実験から予想される結果とも一致している。

続いて転位周辺の格子歪みの程度を見積もるためにピーク対解析法を用いて転位周りの歪み場の解析を行った。磁気構造が変化するために必要な $\pm 2\%$ 程度の格子歪み^[2]が転位周り 10 nm² 程度に存在することが確認できた。しかし、貫通転位の密度を考慮すると、 $\pm 2\%$ 程度の歪みが存在する領域は薄膜全体の体積の 1% 弱程度であることが明らかとなった。

以上の結果をもとに、磁性の起源について議論する。転位とその周辺領域が磁化に寄与すると仮定すると、薄膜全体で飽和磁化が $0.01 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ に達するためには、これらの領域が平均して $1 \mu_{\text{B}}/\text{Fe}$ 程度の磁化を持つ必要がある。この磁化の値は、通常の傾角コリニア構造では説明できないことから、転位コアおよびその周辺で巨大な磁化が発現している可能性が示唆された。その原因の一つとしては転位コアおよびその周辺で弱強磁性状態におけるスピン傾角が増加している可能性が挙げられる。一方、 BiFeO_3 と同じ G 型の反強磁性体である NiO 薄膜において、転位コアで Ni が選択的に欠損することで局所的に強磁性状態になる^[3]と報告されている。 BiFeO_3 薄膜でも Fe の副格子が最近接の Bi や O と共に周期的に欠損することで転位コアにおいて強磁性状態が安定化されている可能性も考えられる。バルクの BiFeO_3 では $\{111\}$ 面ごとに Fe が反強磁性の副格子を形成していることから、選択的に $\{111\}$ 面が抜けることによっても強磁性状態は安定化され得ると考えられる。

4 ま と め

本研究では $\text{SrTiO}_3(111)$ 基板上の BiFeO_3 薄膜中の貫通転位の構造・電子状態と転位周りの歪み場を調べ、同薄膜における超常磁性的な磁気特性の起源について検討した。薄膜内の貫通転位は刃状成分 $\langle 11-2 \rangle_{\text{pc}}$ とらせん成分 $\langle 111 \rangle_{\text{pc}}$ をもった混合転位であることがわかった。転位コアとその周辺領域が磁化に寄与すると仮定すると、それらの領域に通常の傾角コリニア構造では説明できない大きな磁化が発現している可能性が示唆された。

参考文献

[1] H. Hojo *et al.*, Adv. Mater. **2017**, 29, 163131. [2] D. Sando *et al.*, Nature Mater. **2013**, 12, 641. [3] I. Sugiyama *et al.*, Nat. Nanotech. **2013**, 8, 266.

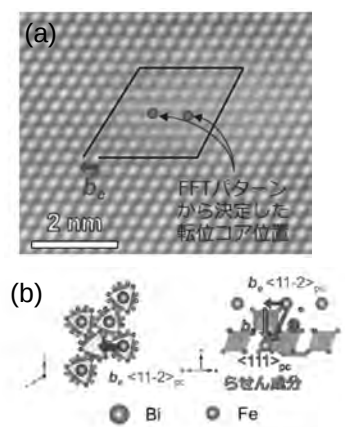


図 1 $\langle 111 \rangle$ 方向からの (a) ADF 像と (b) $\mathbf{b}$ を表す模式図

熱放出型ドラッグデリバリーシステム用フェライト粒子の合成と評価

島根大学 学術研究院 環境システム科学系 物質化学コース 牧之瀬 佑旗

共同研究対応教員：松下 伸広, 協力者：佐野 藍子, 久保田 雄太, 中川 泰宏, 生駒 俊之

1 はじめに

がん治療の分野で研究されているドラッグデリバリーシステム(DDS)は薬物療法の一種であり、薬剤を患部にピンポイントに送り届けることで、通常の服薬に比べて少量で作用し、副作用を抑えることが可能となる重要な治療法です。DDS では患部に薬物を届ける必要があり、その中でも磁力により誘導する方法は磁性ナノ粒子を用いたナノテクノロジー応用材料として盛んに研究されています。DDS は、薬剤、それを運び保護する担体により構成されます。磁力誘導の DDS においては、磁性ナノ粒子が複合化された粒子が用いられます。磁性ナノ粒子だけではサイズが小さすぎること、表面への薬剤担持・保護が困難なことから、一般的に粒子はゲルやリポソーム、シリカによりコーティングされます。この中でシリカは他の手法に比べて熱に対する耐性が高いという特徴があります。

2 研究目的

磁性ナノ粒子は薬剤を送達するだけでなく、交流磁場において発熱するという特性があります。これを応用して粒子を発熱させて薬剤を放出させること(熱放出)が可能ならば、より効果的に薬剤を運ぶことができます。しかしながら、DDS 応用に関する粒子の発熱特性についてはあまり調査されていません。そこで本研究では、水熱合成したフェライトナノ粒子をシリカでコートした複合体を作製し、その発熱特性や水分散媒中での分散の様子、磁気特性を評価しました。

3 研究成果

13 nm を最頻値とするフェライト(Fe_3O_4)ナノ粒子は、量論比の FeCl_2 , FeCl_3 、オレイン酸塩、アンモニア水を原材料としたオレイン酸修飾水熱合成法により作製されました。シリカコートは、得られたナノ粒子を CTAB および NaOH 水溶液に混合し、TEOS を加え、ろ過、洗浄、加熱処理することで行いました。透過型電子顕微鏡画像により、フェライトナノ粒子を中心とした包括シリカコート層が確認され、目的とする複合粒子が形成できていることを確認しました。磁気特性をヒステリシスループにより評価し、飽和磁化が被覆焼成処理前 60 [emu/g]から処理後 22 [emu/g]となり、シリカ成分の増加によって重さ当たりの磁化の減少が認められました。保持力は 118 [Oe]から 87 [Oe]へ軟磁性化しました。シリカコートした複合体は水分散媒への分散性を示し、磁石に追従する傾向を示しました。水分散媒へ分散させたサンプルの発熱特性を評価し、被覆焼成処理後でも 60 分間の交流磁場加熱によって 50°Cへ到達可能なことが示されました。

4 ま と め

熱放出型の DDS 用フェライトナノ粒子をオレイン酸修飾水熱合成法により作製し、シリカコートを行い、磁気特性や発熱特性を評価しました。シリカコート複合体は 22 [emu/g]の飽和磁化を示し、水中に分散可能で、磁石に追従し、水中で 50°Cまで発熱が可能であることが示されました。今後は薬剤の担持や放出について研究を行う予定です。

RC 造袖壁付き柱の降伏時変形に影響を及ぼす構造因子 に関する研究

豊橋技術科学大学 松井智哉

1 はじめに

鉄筋コンクリート造建物においては柱および梁の構造躯体に袖壁、腰壁、方立壁などの壁板 2 次壁が取り付く場合が多い。このような建物に対して弾塑性フレーム解析によって耐震性能の評価をする際には、2 次壁付き部材の断面形状が多様であること、さらにそれらの部材で構成される架構も様々となることから、モデル化において多くの工学的な判断が必要となる。しかしながら、汎用性のあるモデル化手法の確立には至っていないのが現状である。

2 研究目的

袖壁付き柱の復元力特性のモデル化手法については技術解説書¹⁾において菅野式を袖壁付き柱に拡張した評価法が示されているが精度のばらつきが大きいなど課題が見受けられる²⁾。そのようなことから、文献 3)、4)では袖壁付き柱の静的加力実験を実施し、復元力特性の評価を行うとともに既往の実験データを基に降伏時剛性低下率に及ぼす構造因子について検討を行っており、引張鉄筋比が大きくなると降伏時剛性低下率は小さくなることを報告している。そこで本研究では、壁筋比が異なる袖壁付き柱を対象に静的加力実験を実施し、耐力および変形挙動を把握する。さらに、既往の復元力特性モデルの適用性について検討を行う。

3 研究成果

3.1 実験の概要

表 1 に試験体概要、図 1 に試験体の寸法および配筋図を示す。試験体は壁縦横補強筋比が異なる曲げ破壊先行型の袖壁付き柱の 2 体である。また、試験体は 5 階建て共同住宅の外構面に配置された部材を想定しており、約

表-1 試験体概要

試験体		CW3f	CW4f
柱	柱断面 (mm)	$b \times D = 420 \times 480$	
	柱全長 (mm)	1700	
	主筋	12-D19 (SD345) $p_t = 0.64\%$	
	帯筋	3-D6@75 (SD295) $p_w = 0.32\%$	
壁	長さ (mm)	480 (両側共通)	
	厚さ t_w (mm)	120	
	縦横筋	D6@130 チドリ (SD295) $p_s = 0.41\%$	D6@130 ダブル (SD295) $p_s = 0.81\%$
	端部縦筋	2-D10	
軸力比 $N/bD\sigma_B$		0.1	
軸力 (kN)		639	665
シアスパン (mm)		1700	
シアスパン比		1.18	

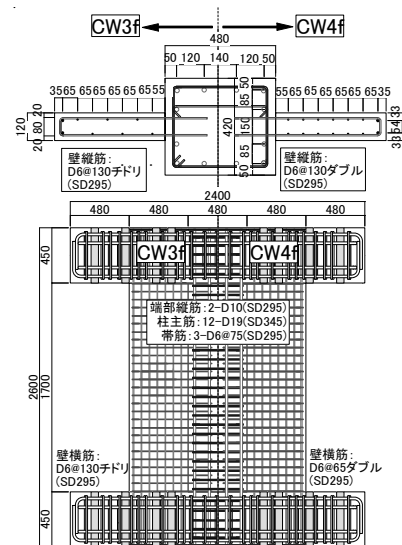


図 1 試験体寸法および配筋図
(左: CW3f, 右: CW4f)

1/2 スケールである。試験体の柱断面は $420 \times 480\text{mm}$ 、柱内法高さは 1700mm 、袖壁長さは 480mm 、壁厚は 120mm 、反曲点高さを内法高さとし、シアスパン比 $M/(Q \cdot L)$ は 1.18 となる (L は部材の全せい $= 1440\text{mm}$)。実験変数である壁筋比は、試験体 CW3f は 0.41% 、試験体 CW4f は 0.81% である。試験体は図-2 に示す荷重装置に設置し、静的漸増繰り返し水平荷重を行った。また、荷重装置に取り付けた 2 台の鉛直油圧ジャッキによって柱軸力比 $N/(bD\sigma_B)$ を 0.1 として算出した一定軸力 (CW3f: 639kN , CW4f: 665kN) を試験体に作用させると同時にシアスパン比が 1.18 となるように作用せん断力に対応させて当該鉛直ジャッキにより試験体頂部に付加モーメントを作用させた。

図 2 に各試験体の水平荷重－変形角関係を示す。両試験体は袖壁脚部において最初の曲げひび割れが発生し、袖壁のひび割れが進展した。柱に曲げひび割れが発生した。R=1/400rad. のサイクルで壁端部縦筋および壁縦筋の降伏が確認された。R=1/133rad. のサイクルで最大耐力に達し、柱主筋の降伏、袖壁コンクリートの圧壊がみられた。

3.2 復元力特性の評価

静的荷重増分解析に用いる袖壁付柱の復元力特性の評価法として、次に示す 2 つのモデル化手法による復元力特性と実験値との比較を行い、適用性を検討する。1 つ目の評価法は、技術解説書¹⁾で示されている袖壁付き柱の評価法を用いる。2 つ目の評価法は、曲げ変形およびせん断変形に対する復元力特性をどちらも非線形としてトリリニアでモデル化し、足し合わせたものを全体の復元力特性とする。降

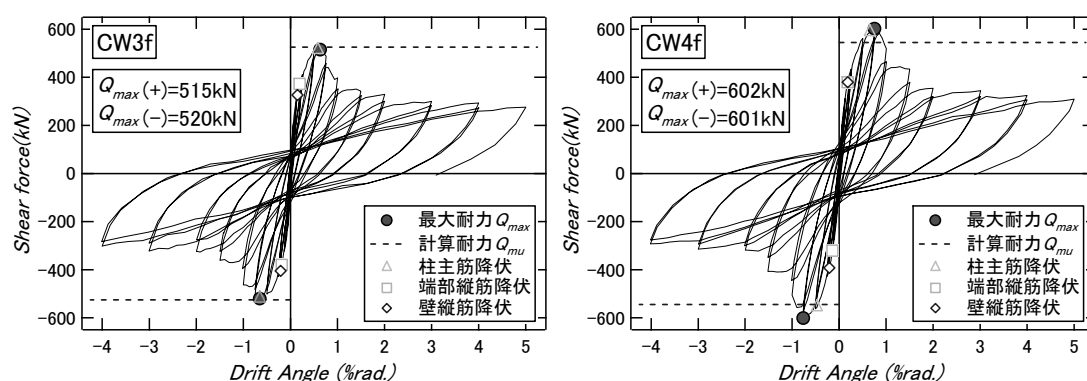


図 2 水平荷重－変形角関係

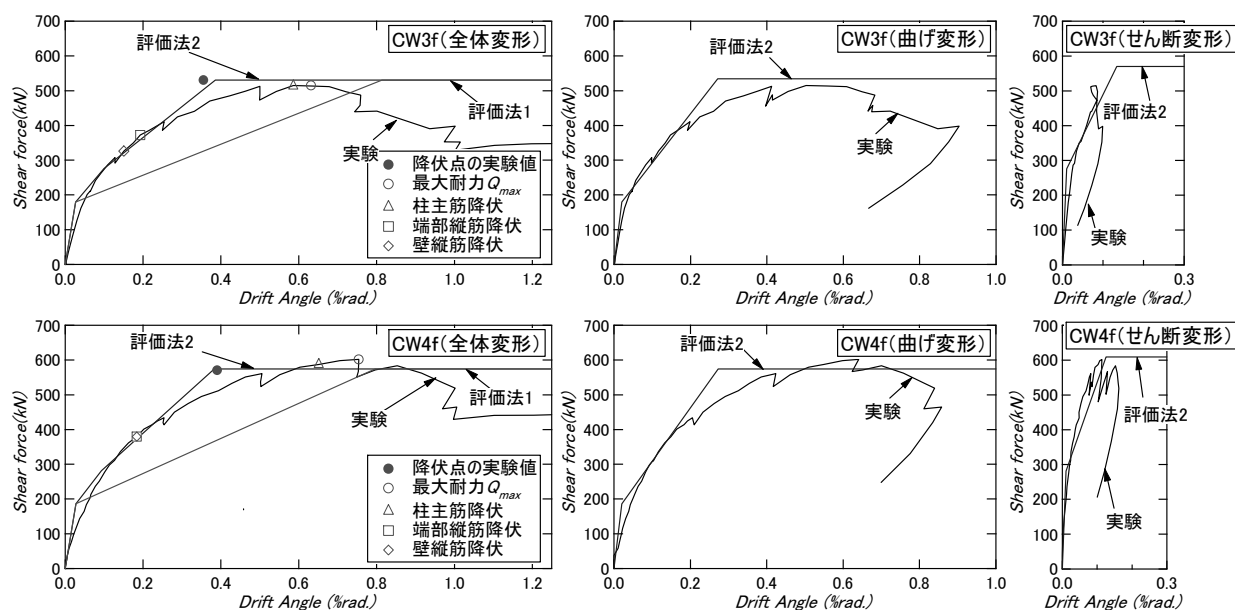


図 3 復元力特性の比較

伏時の剛性低下率は、技術解説書¹⁾で示されている耐震壁を対象とした算定方法に準ずる。

図3に復元力特性の実験値と計算値の比較を示す。評価法1における降伏時剛性低下率は両試験体において計算値に対する実験値の比はCW3fでは2.22, CW4fでは1.96であり、実験の剛性低下率を過小に評価することとなった。実験による降伏変形は計算値の4~5割程度であり、実験の降伏時剛性低下率を過小評価することに伴い実験の降伏変形を大きめに評価している。耐震壁のモデル化手法を準用した評価法2は降伏時変形の計算値は実験値と概ね一致しており、実験の全体変形を良好に評価できている。

図4に降伏時剛性低下率 α_y の実験値と計算値の比較を示す。図4(a)は np_t を横軸とし、図4(b)は p_s を横軸として α_y の実験値/計算値を示している。計算値に対する実験値の比の平均値は1.46、変動係数は39%となる。また、全体的に過小評価となるが、特に np_t が小さくなるほど過小評価の傾向がある。これは図4(b)の p_s との関係についても同様の傾向が確認された。 p_s と α_y の実験値の関係および p_s と降伏時変形の実験値との関係を図5に示す。図には回帰直線を併せて示している。既往の実験を含めても、 p_s が大きくなると実験値の α_y は小さくなり、これに対応して実験の降伏時変形は大きくなることを確認できた。

4 ま と め

壁筋比が異なる袖壁付き柱の加力実験を実施した。得られた知見を以下に示す。

- ・両試験体とも $R=1/133\text{rad}$ のサイクルで袖壁コンクリートの圧壊により最大耐力に達し曲げ破壊に至った。
- ・壁筋比が大きくなるほど最大耐力時の変形角は大きくなった。
- ・菅野式を準用した手法では降伏時変形を過大評価し、耐力壁モデルを用いた手法では実験結果と概ね一致した。
- ・評価法1における npt あるいは p_s が小さく、降伏時剛性低下率を過小評価する傾向がある。
- ・壁筋比が大きくなるほど、降伏時剛性低下率は小さく、降伏時変形は大きくなる傾向にある。

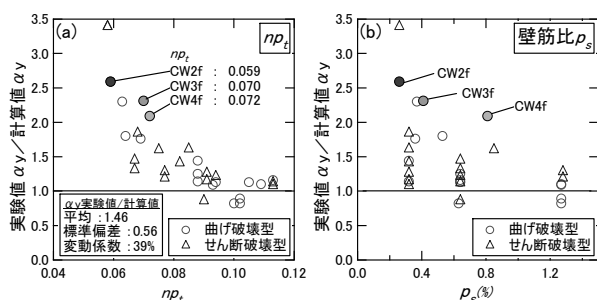


図4 降伏時剛性低下率の実験値と計算値の比較

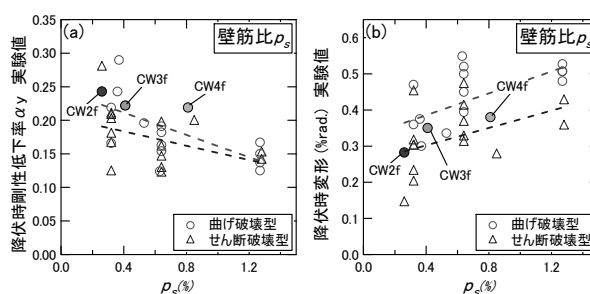


図5 壁筋比と降伏時剛性低下率及び変形との比較

【参考文献】

- 1)国土交通省国土技術政策総合研究所：2015年建築物の構造関係技術基準解説書，2015.6
- 2)建築研究所：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，建築研究資料 No.197，2020.3
- 3)松井智哉，佐々木菜月ほか：RC造袖壁付き柱の構造実験と降伏時変形の評価に関する考察，コンクリート工学会年次論文集，pp.337-342，2022.7
- 4)大勝圭輝，松井智哉ほか：破壊形式の異なる鉄筋コンクリート造袖壁付き柱の静的加力実験，コンクリート工学会年次論文集，pp.349-354，2022.7

耐震性・施工性・断熱性に優れた木質制振壁の開発

名城大学 松田和浩

1 はじめに

木材の NC 加工技術の普及により部材製造時の寸法精度が向上し、在来軸組工法住宅において真壁形式のパネル工法を容易に実現できるようになった。真壁形式のパネル内に予め断熱材や制振材（ダンパー）を組み込んでおけば、現場での施工性は非常に高く、かつ、パネル内で断熱材の屋内側に制振材を組み込めば、温度依存性の影響を抑制し、ダンパー性能の安定性を高めることも可能と思われる。

2 研究目的

本研究では、釘配列の影響を上下左右の4点に縮約する手法¹⁾を応用することで、提案する壁の特性を評価する手法を提案するとともに、評価結果と実験の比較を行う。この手法の利点は単位面積当たりのダンパーの復元力特性が得られれば、ダンパーの配置を考慮してモデルを作成することができ、部材ごとにモデル化するような詳細な手法と比べて、モデル作成の手間や解析時間の点で優れている。

3 研究成果

3. 1 制振壁の動的面内せん断実験の概要と結果

図1に試験体形状を示す。図1(a)に記載する点U,D,L,Rはそれぞれ各フレームの中心点であり、縮約点である。図1より、試験体は芯々寸法で高さ2730mm、幅910mmとし、ダンパーとして5mm厚の防振材（以降、制振材）を枠材と接合し全周に配置した。ここで枠材とは面材に生じる力を軸組流すための部材である。拘束材を設けることで面材の面外方向への挙動を拘束した。また、枠材釘の剛性を制振材の剛性より十分大きくすることで制振材の変形を大きくし、制振材の影響が大きく出るよう設定した。なお、拘束材と面材の間にはナフロンシートを挟み、摩擦が生じないように配慮した。

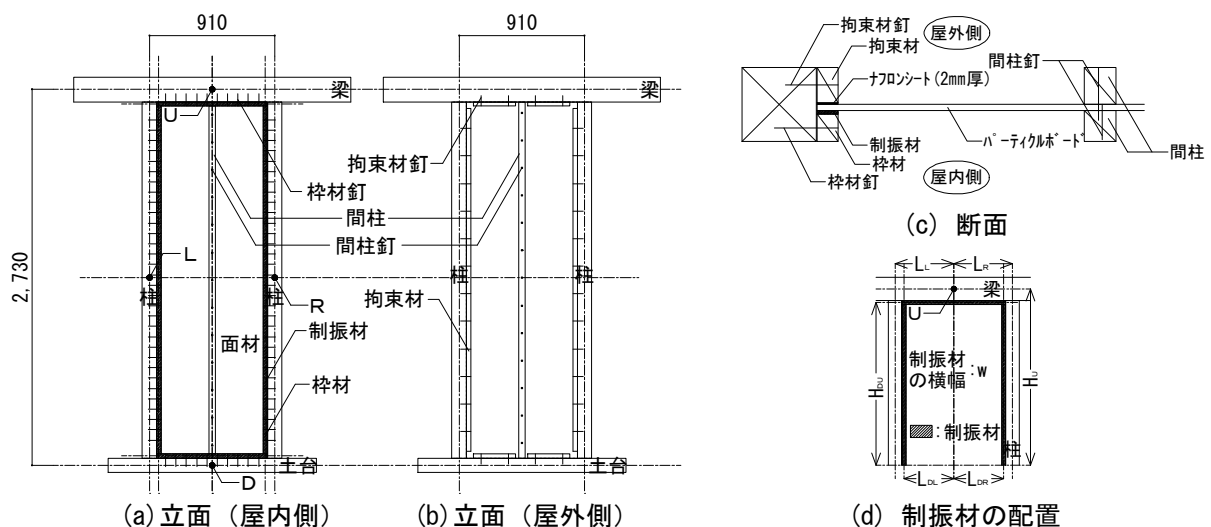


図1 真壁パネル制振壁試験体

試験方法は面内せん断試験の柱脚固定式である（図 2）。試験体には柱頭・柱脚の仕口部分が先行破壊しないように引き寄せ金物を取り付ける。引き寄せ金物のボルト軸力はセンターホール型ロードセルで計測し、試験開始前のボルト軸力は 3kN で管理する。加力中に試験体の面外倒れを防ぐために梁の 2 か所にパンタグラフを設けている。載荷は正負交番の繰り返し加力とし、せん断変形角が概ね目標変形角に達してから各 3 サイクル行った。目標変形角は 1/600, 1/450, 1/300, 1/200, 1/150, 1/100, 1/75, 1/50, 1/30rad であり、振動数は 2.06, 2.06, 2.06, 1.70, 1.27, 0.85, 0.63, 0.42, 0.25Hz である。

図 3 に試験体の荷重—層間変形関係と $\theta = 1/100, 1/75, 1/50 \text{ rad}$ 時の減衰定数を示す。 $\theta = 1/200\text{rad}$ で微小なスリップ性状を確認した。 $\theta = 1/100\text{rad}$ 程度で試験体と制振材が一部分剥離し剛性が低下している。さらに $\theta = 1/75\text{rad}$ 程度で試験体と制振材が大部分剥離し剛性や減衰定数が低下している。その後、 $\theta = 1/30\text{rad}$ では制振材の剥離以外に目立った損傷は確認できなかった。

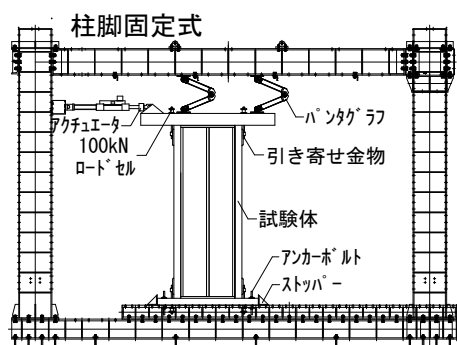


図 2 壁実験セットアップ

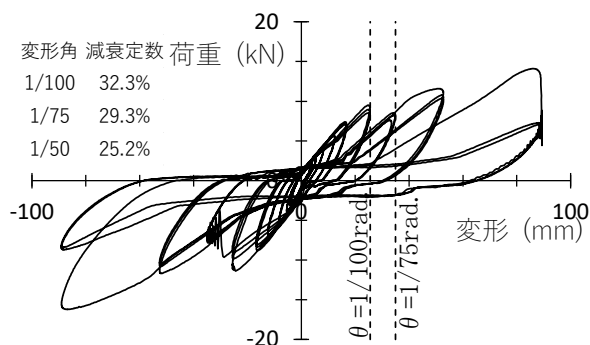


図 3 荷重—層間変形関係

3. 2 制振壁の解析の概要と結果

図 4 に真壁パネル制振壁の力学モデル、図 5(a)に図 1(d)の縮約点 U における力学モデル、(b)は文献 2)で提案された縮約点 U における力学モデルを示す。真壁パネル制振壁の力学モデルは図 4 のようにダンパーと枠材釘の直列バネによる抵抗力と面材の圧縮筋交効果の並列結合による力学モデルと考える。また、図 5(a) は同図(b)を参考にして作成した。4 点縮約法を応用した場合の縮約点 U における制振材の縮約時倍率 N_{DU} は式(1)のように定義する。

$$N_{DU} = \int_0^{H_{DU} + \frac{w}{2}} \frac{2w}{H_U^2} y^2 dy + \int_{H_{DU} - \frac{w}{2}}^{H_{DU} + \frac{w}{2}} \frac{L_{DL} + L_{DR} + w}{H_U^2} y^2 dy \quad (1)$$

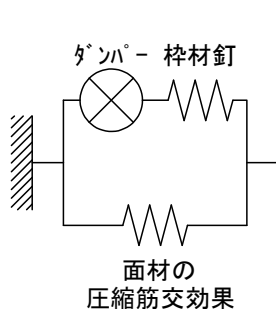
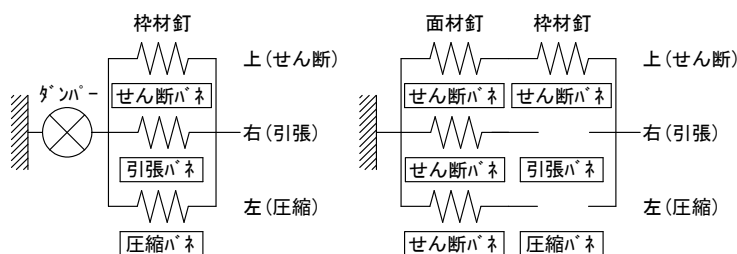


図 4 制振壁の力学モデル



(a) 本研究の場合

(b) 文献²⁾の場合

図 5 点 U における力学モデル

図 6 に今回の実験で得られた実験値と解析結果に文献 2) に示されている枠材釘を 1 本も打っていない試験体 N の荷重変形関係の包絡線（圧縮筋交効果）を加えた荷重—層間変形関係の包絡線（以降、解析値という）の比較と実験値と解析値の変形 4.55, 18, 27mm 時の剛性について示す。今回の実験において包絡線や剛性から変形 18mm 程度までは解析値が実験値と非常に良い対応を示している。変形 18mm 以後は試験体と制振材の剥離が生じたため、解析値より実験値の荷重や剛性が大きく低下している。

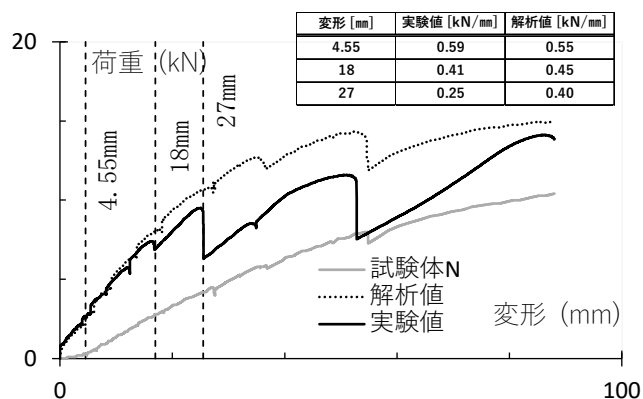


図 6 荷重—層間変形関係（包絡線）の比較

4 ま と め

本論文では、真壁パネル制振壁の動的面内せん断実験を実施し、制振壁の力学的挙動を把握した。また 4 点縮約法を応用してダンパーの効果を縮約する手法を用いた場合の力学モデルに基づいて得られた壁の荷重変形関係の包絡線は、試験体と制振材が一体化している範囲においての実験値の包絡線と一致することを確認した。制振材の接合方法の改良と大変形時の制振壁の力学的挙動の評価については今後の課題である。

参考文献

- 1) 松田和浩, 笠井和彦, 坂田弘安: フレームモデルによる木質制振架の地震応答解析, 日本建築学会構造系論文集, 第 76 巻, 第 661 号, pp.609-618, 2011.3
- 2) 松田和浩, 増田顕, 原智隆: 真壁パネル耐力壁の釘要素に着目したバネモデル作成手法, 日本建築学会技術報告集, 第 29 巻, 第 73 号, pp.1308-1313, 2023.10

ジラジカルのスピン挙動に着目した開殻分子エレクトロニクス

京都大学大学院工学研究科 松田 建児

1 はじめに

一般の開殻電子構造をもつ分子は基底一重項状態の電子配置をとり、三重項状態の寄与はほとんどない。光励起によって生成する励起一重項状態は、エネルギー的に近い励起三重項状態と熱平衡にある場合もあるが、短時間で基底状態に失活する。ここで、弱い交換相互作用を持つジラジカル分子では、一重項状態と三重項状態が室温で共存でき、ボルツマン分布に従い占有数が変化する。同一の骨格をもつ分子の一重項状態と三重項状態での物性の違いはスピンに由来する磁性の観点では様々な検討がなされてきたが、それ以外の物性の違いについては積極的な検討がなされてこなかった。

2 研究目的

2つのスピンの三重項状態と一重項状態がエネルギー的に近く、分子集団では温度変化によりボルツマン分布に従い占有数が変化するようなジラジカル分子を合成し、分子エレクトロニクスの手法を用い1つの分子のコンダクタンスを個別に観測することを目的とする。分子集団では統計的な平均でしか観測できない三重項状態と一重項状態の分子物性を、時間によってデジタルに変化する物性として計測できると考えられる。開殻系分子が関与するユニークな電子物性を見出し、新たな分子エレクトロニクス機能を実現することを目的とする。

3 研究成果

三重項状態と一重項状態のエネルギーが室温で共存可能なほど近く、紫外可視域の光吸収挙動が三重項状態と一重項状態で大きく異なるジラジカル分子の合成に成功した。トリプチセン骨格をもつこの分子は室温で 650 nm の近赤外領域に吸収帯を持つが、温度を下げるとこの吸収帯の強度が増加し、強度変化は磁化率測定によって求められた一重項状態の占有率で説明できたことから一重項状態に特有の吸収であることが示唆された。

4 まとめ

相互作用が小さい場合は、三重項状態と一重項状態の物性に違いが出ないことが推測され、大きい場合は、三重項状態と一重項状態の占有数が大きく偏ることが推測されるが、今回合成したジラジカル分子は、物性の違いと占有数の共存を両立できると予想され、有望である。この分子について、真島研究室で単分子コンダクタンスの測定を行う予定である。測定結果と分子軌道の理論的解析を合わせて、開殻分子の単分子コンダクタンス挙動を理解したい。

ペロブスカイト型酸化物の合成反応メカニズムと特性調査

北海道大学 三浦章

1 はじめに

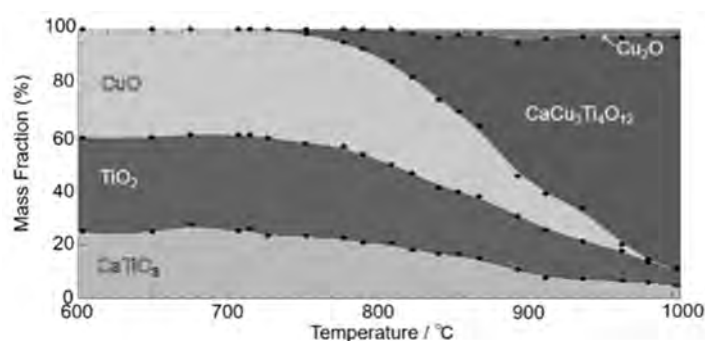
複雑な相の形成において、近年中間相や液相の形成が調査されている。たとえば、Fe、Si、S からの Fe_2SiS_4 は、 FeS_2 の形成を経て形成され、 FeS_2 の分解に伴う S 液体が形成されると反応速度が向上する。 Y_2O_3 、 BaO_2 、 CuO から高温銅酸化物超伝導体である $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ への反応経路を in-situ XRD/TEM で調べた。 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ の合成では、熱力学的に駆動される BaO_2 と CuO との間の熱力学的反応と、それに続く Y_2O_3 と Ba-Cu-O 液体との高速反応によることが、その場 XRD-TEM 解析によって明らかになった。これらの結果は液相生成が固相反応に重大な影響を与えることを示唆している。

2 研究目的

そこで、 CaO 、 CuO 、 TiO_2 からのダブルペロブスカイト $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の生成をモデルとして、合成反応を XRD と SEM で調査した。

3 研究成果

CaTiO_3 、 CuO および TiO_2 からの反応を、空気および真空下でその場 XRD によって測定しました。温度が上昇すると、 TiO_2 と CuO の相分率はおよそ減少し始めます。700°Cで、 $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ は 750°C 以上で出現し、その相比は増加とともに増加した 温度。800°C以上では、 CuO の還元により少量の Cu_2O が現れました。その場 SEM 解析の結果、750°C以上で急激な形態変化が観察された。液相生成の可能性も含めて、現在調査中である。



4 ま と め

本研究では、ダブルペロブスカイト構造を持つ $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ の生成挙動を調査した。XRD から三元系化合物は観測されておらず、反応メカニズムのさらなる調査が必要である。

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 三浦 智明

1 はじめに

有機-無機ハイブリッド薄膜はペロブスカイト太陽電池材料としてすでに実用化されているが、現行の材料である MAPbI_3 ($\text{MA}^+ : \text{CH}_3\text{NH}_3^+$) ペロブスカイトは熱的に分解しやすいことから、素子の耐久性や作製時の歩留などに問題がある。 α - FAPbI_3 ($\text{FA}^+ : \text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$) は MAPbI_3 と比較して熱分解耐性が高く、光学バンドギャップも約 1.5 V と太陽電池材料により適していることから、次世代のペロブスカイト太陽電池材料として注目を集めている。しかし、 α - FAPbI_3 は熱力学的には準安定相であり、室温で光や空気中の水分をきっかけとして安定相である δ - FAPbI_3 (バンドギャップ約 2.4 V) に相転位してしまうことが問題となっている。 α 相の安定性を高めるために様々なアニオン置換が試みられているが、表面の I をチオシアン酸イオン (SCN^-) に部分的に置換することによる安定化が報告されている。 SCN^- をはじめとしたアニオン置換による結晶構造の変化および薄膜状態での粒界構造変化が光電子物性に与える影響を詳細に解明することにより、 FAPbI_3 を用いた太陽電池の高性能化に関する知見が得られることが強く期待される。

2 研究目的

SCN^- 置換 FAPbI_3 ペロブスカイトの微視的構造と光電子物性の関係を明らかにすることを本共同研究の目的とした。まず、バルク結晶構造と相転位機構に対する SCN^- 置換効果に関して、X 線回折を主な研究ツールとした詳細な検討を行った。また、薄膜状態における光電流、分光測定に向けて SCN^- 置換 FAPbI_3 ペロブスカイト薄膜の成膜条件検討を行った。

3 研究成果

α - FAPbI_3 は 1.5 V のバンドギャップを有する黒色の立方晶結晶である (図 1 a)。 SCN^- 添加条件で固相合成を行ったところ、373 K 程度の比較的低い温度で新規有機-無機ハイブリッド化合物の合成に成功した (図 1 b)。得られた赤色単結晶は 1.9 eV 程度のバンドギャップを有し、乾燥空气中、室温で安定であることが分かった。X 線結晶解析の結果、赤色結晶は正方晶であり、格子欠陥が一次的に規則正しく配列した興味深い構造を示すことが明らかとなった^[1]。赤色結晶は単位格子の 1/5 が一次元格子欠陥に置換された組成であったが、さらに、 SCN^- の添加量を増加させることにより、1/3 が一次元格子欠陥に置換された黄色結晶 (バンドギャップ 2.2 eV) が得られた (図 1 c)。

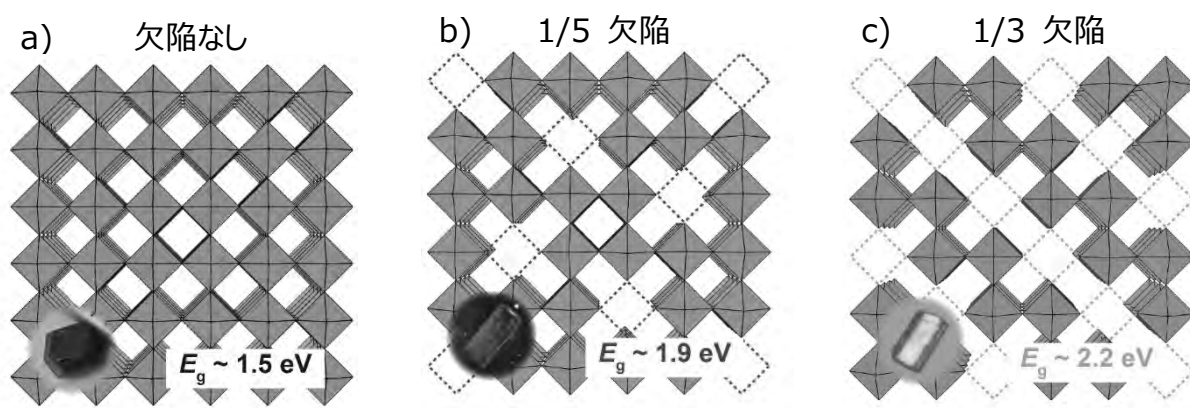


図 1. SCN⁻置換による FAPbI₃ペロブスカイトの構造変化

この 1/3 格子欠陥の組成に近い組成で溶液法を用いた薄膜作製を試みた。良溶媒-貧溶媒法を用いて ITO 電極付きガラス基板上にスピコートにより溶液を塗布し、100 °C のアニーリングを行ったところ、微黄色薄膜が得られた(図 2 左)。紫外光照射により顕著な発光を示すことから、その光電子物性に興味をもたれる(図 2 右)。



図 2. SCN⁻置換 FAPbI₃ペロブスカイト薄膜(左)および紫外光照射下における発光(右)

今後は本薄膜を用いた時間分解分光測定を行う。また、くし形金電極付きガラス基板上に成膜し、過渡光電流測定を行うことで光生成電荷キャリアの動力学を解明する。これを従来の FAPbI₃ 薄膜と比較することにより、SCN⁻置換により生じた一次元格子欠陥が光電変換機能に与える影響を明らかにする予定である。

4 ま と め

FAPbI₃ の SCN⁻アニオン置換により、一次元格子欠陥を有する新規ペロブスカイト結晶および薄膜の作製に成功した。今後は薄膜状態での時間分解分光・光電流測定により、一次元格子欠陥が光電子物性に与える影響を明らかにする。これにより光電変換能および素子の安定性向上へ向けた指針が得られることが期待される。

参考文献 【1】 T. Ohmi, I. W. H. Oswald, J. R. Neilson, N. Roth, S. Nishioka, K. Maeda, K. Fujii, M. Yashima, M. Azuma, T. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 19759.

高効率有機分子変換に有効な両性金属酸化物担持金触媒の開発

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。我々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、種々の触媒的な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

金ナノ粒子と担体である金属酸化物の双方の触媒特性を協働させることで、効率的な有機分子変換の実現が期待できる。両性金属酸化物はルイス酸性と塩基性の双方を有するユニークな材料であるため、それらを金ナノ粒子触媒の担体として活用することにより担持金触媒の有機合成用触媒としての有用性がさらに高まると考えられる。本研究では、両性金属酸化物担持金ナノ粒子触媒を開発することにより、種々の高効率有機分子変換を実現することを主な目的とする。

3 研究成果

種々の金属酸化物担持 Au 触媒を用いて、酢酸アルキルエステルとジシランの反応を検討した結果、両性酸化物である ZrO_2 や Al_2O_3 を担体にした場合に、エステルに含まれる極めて安定な $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ 結合が $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-Si}$ 結合へと効率的に変換され、対応する有機ケイ素化合物が合成できることを見出した。一方、表面にほとんど塩基点を持たない SiO_2 や TiO_2 などに Au ナノ粒子を担持した触媒を用いた場合には反応がほとんど進行しなかった。反応機構解析により、ジシランを Au ナノ粒子が 1 電子酸化することで反応性の高いシリルラジカルが発生し、それが安定な $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ 結合のホモリシスによるアルキルラジカル生成に寄与することがわかった。ここで、塩基点がジシランを活性化することで、ジシランから Au ナノ粒子への 1 電子移動が効率的に起こること、また酸点がエステルを活性化することでシリルラジカルの求核付加が効率的に進行することが分かった。さらに、本触媒系にジボロンを添加することで、エステルの $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-O}$ 結合が $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-B}$ 結合へと変換され、有機ボウ素化合物が合成できることも明らかにした。

4 ま と め

本研究では、Au ナノ粒子の酸化還元特性と、両性金属酸化物の酸塩基性質が高度に協働することで、従来にない効率的な分子変換が可能になることを明らかにした。

参考文献

- 1) Miura, H.; Doi, M.; Yasui, Y.; Masaki, Y.; Nishio, H.; Shishido, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 4613–4625.
- 2) Doi, M.; Miura, H.; Shishido, T. *Org. Lett.* **2024**, DOI:10.1021/acs.orglett.4c00225.

トポロジカル量子デバイスの作製と評価

産業技術総合研究所

三澤 哲郎

1 はじめに

トポロジカル物質においては新奇準粒子状態が実現すると考えられており、接合構造を用いた新奇準粒子の検出・操作が試みられている。ジョセフソン接合は一般に超伝導体デバイスの基本構造とされており、トポロジカル超伝導体研究を用いたジョセフソン接合の作製が求められている。現状ではトポロジカル物質を用いた高品質ジョセフソン接合の作製手法は限られており、それらを組み合わせた複雑な構造を持つ素子の作製も難しい。本研究ではヘリウムイオン顕微鏡を用い集束ヘリウムイオンビームを試料物質へ照射することにより、試料物質に局所的な物性変化を誘起し、それを障壁層とする手法の利用を検討する。

2 研究目的

このアプローチの実証として高温超伝導体 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) 薄膜に対しヘリウムイオン顕微鏡技術を適用することによりジョセフソン接合を作製することを試みた。

3 研究成果

厚さ 25 nm の YBCO 薄膜をフォトリソグラフィとアルゴンミリングを利用しパターニングし、四端子測定用バー型素子とした(図1)。YBCO 薄膜は物性劣化を避けるため、再表面に保護膜として Au が in-situ 積層されたものを用いた。ブリッジ

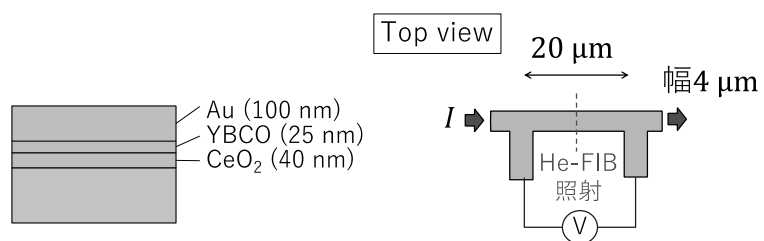


図1 使用した YBCO 薄膜の断面構造(左)と、リソグラフィにより作製したブリッジ型素子構造の形状(右)。

部については Au 保護層を Ar イオンミリングにより除去した。ヘリウムイオン顕微鏡による集束ヘリウムイオンビーム (He-FIB) 照射を行い測定試料を準備した。冷凍機を用い低温における測定を行ったところ照射量の増大に応じ系統的に抵抗増加が見られたことから、He-FIB 照射による局所物性変化が生じたことが確認された。またマイクロ波の照射下においてはシャピロステップが観察されたことから、特定の条件下におけるジョセフソン接合が形成されることが確かめられた。また電流電圧特性はジョセフソン接合の理論モデルである resistively and capacitively shunted junction モデル (RCSJ モデル) によりよく記述できた。

4 ま と め

ヘリウムイオン顕微鏡技術を用いたジョセフソン接合について、YBCO を用いた実証を行った。今後さらに素子作製と評価を行い、本技術を高度化していくことが必要である。そのためには電子顕微鏡技術、第一原理計算、ビームシミュレーション技術などを活用し原子レベルから現象理解を深めることが必要と思われる。トポロジカル物質に対し本手法を適用し、新奇準粒子状態の探索と解明を進めていくことを目指す（図2）。

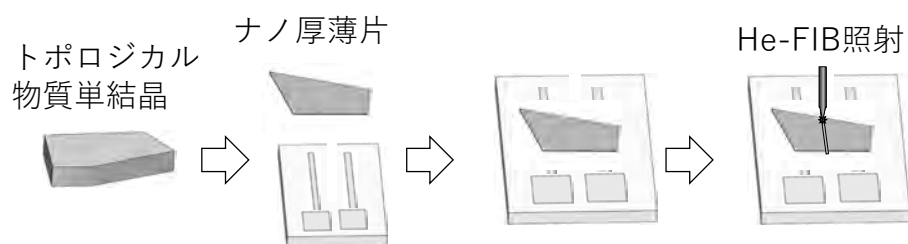


図2 トポロジカル物質を用いたジョセフソン接合作製の概念図

触媒性能の向上に資する表面金属粒子と固定化有機分子との相互作用解析

横浜国立大学 本倉 健

1 はじめに

触媒活性点となる貴金属を担体表面に固定した固定化触媒は、活性種の容易な分離・回収・再利用が可能である。加えて、固体表面に複数の機能を集積することにより、貴金属の前駆体（均一系触媒）を凌駕する触媒機能を得ることもできる。我々は、シリカ表面にアミノ基を固定した触媒に Pd 種を導入し、反応系内でアミノ基と相互作用しつつ自発的に生成する Pd ナノ粒子の特異的な触媒作用に着目し、研究を進めている。本研究では、疎水性効果の大きなアミノ基に固定した Pd 錯体から自発的に生成した Pd ナノ粒子を用いて、鈴木-宮浦カップリング反応を試みた。

2 研究目的

鈴木-宮浦カップリング反応はアリールハライドとアリールホウ酸からジアリール誘導体を合成する反応であり、機能性化学品の合成に多用されている。この反応ではハライドやホウ酸部位に由来する副生成物が量論的に得られるため、当量以上の塩基を共存させて実施されている。また、塩基にはアリールホウ酸を活性化する役割もあり、外部塩基を添加しない反応系はほとんど報告されていない。

本研究では、活性な Pd 種とアルキル鎖をもつ有機塩基を固体表面に共存させることで、鈴木-宮浦カップリング反応において触媒的に固定化塩基を機能させることを目指した[1]。また、この際の Pd 種と有機塩基の構造と相互作用に関する考察を実施した。

3 研究成果

シリカ表面にシランカップリング反応によって *n*-butyl 基をもつアミンを固定した後、酢酸パラジウムを吸着させて担持 Pd 触媒を合成した。調製した触媒の構造を Pd K-edge XAFS および固体 NMR を用いて解析したところ、アミノ基の構造を保った状態で、Pd は 2 価で吸着していることが分かった。この触媒を用いて、H₂O メインの溶媒系における鈴木-宮浦カップリング反応を実施したところ、アミノ基の存在によって触媒活性が向上していることが分かった。反応条件を最適化したところ、担持したアミノ基に対して最高で 54 倍のカップリング生成物が得られていることが確認された。アミノ基は触媒的に反応を促進している。さらに、反応終了後の触媒の構造解析から Pd(0)粒子の形成が確認された。Pd 種の溶出はほとんど確認されず、アミノ基と Pd 粒子との強固な相互作用が示唆された。

4 ま と め

シリカ表面にアミノ基と Pd 種を固定化した触媒を開発し、これが量論量の塩基を必要としない鈴木-宮浦カップリング反応に活性を示すことを見出した。系内で生成される Pd 粒子とアミノ基の強固な相互作用が示唆される。

[1] 本田, 坂井, 長谷川, 本倉, 日本化学会第 104 春季年会, 船橋, 2024.03.20.

透過型電子顕微鏡を用いた蓄電固体材料の微細構造解析

大阪公立大学 森 茂生

1 はじめに

蓄電固体材料で構成される固体電解質-固体電解質および電極-固体電解質等のヘテロ/ホモ界面では、特異なイオン輸送、蓄積特性がしばしば観測される。これらの現象は蓄電固体界面近傍でのナノスケールで生じる物理化学状態(イオン濃度・価数、化学ポテンシャル、電位、結晶/非晶質構造、歪)などの変調・分布に起因すると考えられている。本研究では、透過型電子顕微鏡(TEM)を用いてホロコーン照射による暗視野法(ホロコーン暗視野法)と電子回折を用いた PDF 法を用いて、ガラスセラミックス系蓄電固体材料で構成される全固体電池のヘテロ/ホモ界面近傍でのナノスケールで生じる結晶/非晶質状態(結晶構造、結晶対称性、サイズ、形状や密度(結晶化度))および局所歪を定量的に評価・解析し、充放電サイクル特性等の電池特性を支配する物理化学因子(特に構造的因子)を明らかにすることを目的とする。

2 研究目的

今日、高容量、充放電のサイクル寿命が長い¹⁾という理由から電気自動車などの電源として広く普及しているのがリチウムイオン電池(LIB)である。しかし、LIBを構成する液体電解質に可燃性の有機電解液が用いられているため、安全性に問題がある。そこで、電解質を難燃性の無機固体電解質に置き換えた全固体 LIB の実用化が望まれている。

しかし、全固体 LIB では固体電解質の質量密度が大きいため、電池全体のエネルギー密度が低くなるという欠点や、充放電に伴う体積変化をおこし、界面形成に問題があるという欠点がある。これらの問題を解決する手掛かりとして、結晶性の固体電解質をアモルファス化することで多くの Li 格納サイトが存在すること、Li が拡散しやすい経路が形成されること、体積変化を吸収可能なこと²⁾³⁾⁴⁾、 Li_2SO_4 を添加することで高いイオン伝導度がえられること⁵⁾、熱処理により高容量が得られること⁶⁾ことが知られている。

そこで本研究では熱処理を行った $60\text{LiNiO}_2\text{-}20\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-}20\text{Li}_2\text{SO}_4$ (LNMSO622)に着目した。LNMSO622 はカチオンが無秩序に配列した立方晶岩塩型構造を結晶相に有し、 300°C で熱処理を行うと初期放電容量が 186 mAhg^{-1} (熱処理温度 300°C) となることが知られているが、そのメカニズムについては理解されていない。本研究では透過型電子顕微鏡(TEM)をもちいて、LNMSO622 の熱処理による微細組織の変化を調べ、微細組織と充放電特性との相関について検討を行った。

3 研究成果

3-1 試料作製方法

LiNiO_2 , Li_2MnO_3 , Li_2SO_4 を 60 mol%, 20 mol%, 20 mol% の配合比率で乳鉢混合した後、メカノケミカル法を用いて試料合成を行った。熱処理については 300°C 及び、 600°C でそれぞれ 1 時間熱処理を行

った。

3-2 構造評価方法

透過型電子顕微鏡(JEM-2100 plus, 加速電圧 200 kV)を用いて、電子回折法、高分解能 TEM 法およびホロコーン暗視野法により微細構造観察を行った。また、大気曝露を避けるため、一軸傾斜真空ホルダーを使用した。結晶相の同定には電子回折図形解析ソフト ProcessDiffraction⁷⁾を用いて構造解析を行った。

3-3 実験結果と考察

Fig. 1 に熱処理温度による構造変化を調べるため電子回折図形、および、そこから得られた散乱強度プロファイルにおいて横軸を散乱角度 2θ に変換した図を示す。また、電子回折図形からは多結晶の存在を示すデバイ・シェラーリングが見られた (Fig. 1(a), (b), (c))。また、LNMSO622-600 において $2\theta=19^\circ$ においてカチオンの秩序配列を示唆するブロードなピークがみられ、 $2\theta=22^\circ$ で Li_2SO_4 に帰属されるピークが出現していた (Fig. 1(d))。

Fig. 2a, 2b, 2d に LNMSO622-milled, LNMSO622-300, LNMSO622-600 の高分解能 TEM 像を示す。LNMSO622-milled においてアモルファス母相中に約 10 nm の立方晶岩塩型構造に由来するナノ結晶が分散していることがわかる (Fig. 2a)。ここで、高速フーリエ変換パターンを得ることにより、立方晶岩塩型構造、六方晶型構造および Li_2SO_4 による結晶構造を同定を行った。また、LNMSO622-300 においてはアモルファス母相中に約 10 nm の立方晶岩塩型構造とともに六方晶型構造、 Li_2SO_4 に由来するナノ結晶、が存在している (Fig. 2b)。さらに、LNMSO622-600 においてはアモルファス母相中に約 10 nm の立方晶岩塩型構造とともにより多くの六方晶型構造、 Li_2SO_4 に由来するナノ結晶が存在していることがわかった (Fig. 2d)。

以上により、LNMSO622 はアモルファス母相中に直径約 10 nm ナノ結晶が分散した微細構造をもち、熱処理温度が上昇するとともにアモルファス領域が減少して結晶領域が増大することが明らかとなった。ここで結晶相が立方晶岩塩型構造から、六方晶構造に変わり、 Li_2SO_4 のナノ結晶の析出が生じることが分かった。六方晶構造は立方晶岩塩型構造に比べ、Li イオンの拡散経路の数が少なく⁸⁾、熱処理による六方晶構造のナノ結晶の増加が Li イオンの拡散を妨げ、電池性能に悪影響を与えていると考えられる。

4 ま と め

試料の熱処理温度が上昇するとともにナノ結晶が粗大化し、有する結晶相が立方晶岩塩型構造が優勢な状態から六方晶構造が優勢な状態へ遷移していることが分かった。粗大化した六方晶構造のナノ結晶が増加が Li イオンの拡散を困難にすることで電池性能が劣化していることが考えられる。

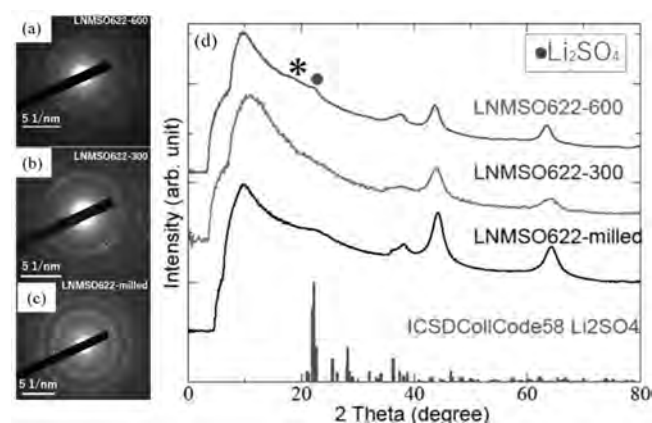


Fig.1 (a) Electron diffraction patterns of LNMSO-milled, (b) 300, (c) 600, and (d) the corresponding intensity profile.

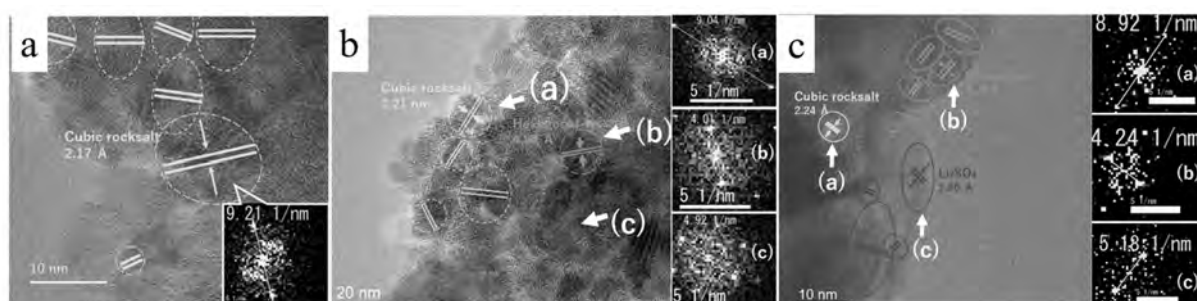


Fig.2, 高分解能 TEM 像と高速フーリエ変換パターン
a. LNMSO622-milled sample, b. LNMSO622-300 and c. LNMSO622-600

参考文献

- 1) J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **414** (2001) 359-367.
- 2) Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, Tin-based amorphous oxide: a high-capacity lithium-ion-storage material, *Science* **276** (1997) 1395-1397.
- 3) J.H. Ku, J.H. Ryu, S.H. Kim, O.H. Han, S.M. Oh, structural defects in amorphous molybdenum dioxide electrode, *Adv. Funct. Mater.* **22** (2012) 3658-3664.
- 4) H. Ye, L. Wang, S. Deng, X. Zeng, K. Nie, P.N. Duchesne, B. Wang, S. Liu, J. Zhou, F. Zhao, N. Han, P. Zhang, J. Zhong, X. Sun, Y. Li, Y. Li, J. Lu, Amorphous MoS₃ infiltrated with carbon nanotubes as an advanced anode material of sodium-ion batteries with large gravimetric, areal, and volumetric capacities, *Adv. Energy Mater.* **7** (2017), 1601602.
- 5) K. Nagao *et al.*, *MRS Advances*, **3** (2018) 1319T.
- 6) Hakari *et al.*, *J. Power Sources*, **562** (2023) 232739.
- 7) Lábár, J. L., *Ultramicroscopy*, **103** (2005) 237-249.
- 8) Alexander Urban, Jinhyuk Lee, Gerbrand Ceder, *Adv. Energy Mater.* **4** (2014) 1400478

ペロブスカイト結晶成長制御を目指した自己成長技術のための 基礎研究

愛知工業大学 森 竜雄

1 はじめに

ペロブスカイト太陽電池はフレキシブル化ができるなど従来のシリコンを初めとする無機系太陽電池とは異なる使用方法が実現できるため、次世代太陽電池として世界各所で開発競争が進んでいる。ペロブスカイト太陽電池は成膜過程の影響が強く素子性能に反映されることが知られており、種々の結晶成長向上手法が知られている。ペロブスカイト膜の作製には、1ステップ法と2ステップ法が知られている。例えばハロゲン化鉛ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ では、ヨウ化鉛膜を先に形成してヨウ化メチルアミン溶液に浸漬して、ペロブスカイト化するのが2ステップ法であり、ヨウ化鉛とヨウ化メチルアミン(MAI)の混合溶液からペロブスカイト化するのが1ステップ法である。本研究では1ステップ法による結晶過程の改善を目指す。

2 研究目的

当初はポリスチレンナノ粒子を分散させ、その凝集力を利用したいと考えていたが、水分散ナノ粒子しなく、ペロブスカイト前駆溶液に水を添加することは問題があるので、断念した。ペロブスカイトは基本的に塩であり、水分に対して弱い。そこでポリスチレンを適量混合して、その凝集性を利用することを試みた。ポリスチレン領域とペロブスカイト領域とは屈折率が異なり、その繰り返し反射による光学吸収の増加も期待した。

3 研究成果

1ステップに用いる溶媒(ジメチルホルムアミド(DMF)、1メチル2ピロリドン(MPY))にはポリスチレンを溶かすことはできたが、事前にヨウ化鉛、MAIを調整した1ステップ用の溶液には溶かすことができなかった。そこで調整方法を工夫して、ポリスチレンが添加された1ステップ溶液を調整して、スピンコート法によりペロブスカイト膜を作製した。

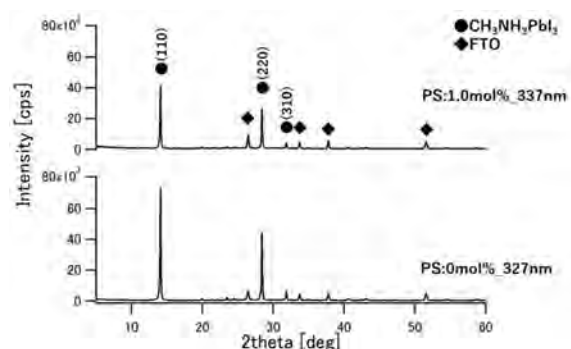


図1 作製したペロブスカイト膜のXRD

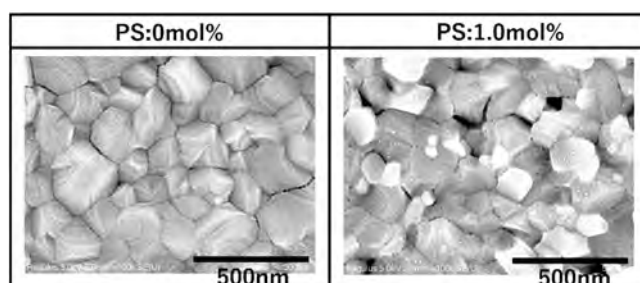


図2 作製したペロブスカイト膜のSEM像

図1はポリスチレンの添加有無で作製したペロブスカイト膜のX線回折である。上側はポリスチレンを1 mol%添加した試料、下側は未添加試料である。試料膜厚はほぼ同程度であるが、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の結晶ピーク強度が60%弱であり、結晶性が悪くなっていることを示唆している。ただし、ポリスチレン添加量に比べてピーク強度の減少が大きいため非晶性もしくは微小な $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ が形成されている可能性がある。図2は作製したペロブスカイト膜のSEM像である。このSEM像は真島研究室所有の電界放出形走査電子顕微鏡（日立ハイテクFE-SEM Regulus 8230）によって撮られた。左側の未添加ペロブスカイト膜はほぼ均等なコントラストを保っており、結晶サイズもばらつきがあるものの比較的大きめである。一方、右側のポリスチレン添加ペロブスカイト膜では、白っぽく見える結晶が少なくない。これは電子線によるチャージアップである。未添加試料では、照射された電子線はペロブスカイトの良好な導電性により、設置側から流失していると考えられる。チャージアップは粒子間に絶縁性であるポリエチレン領域が形成されていると考えられる。このことは $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 結晶粒界にポリスチレン相が自発的に形成できていることを示唆する。ただし、我々は膜厚方向に平行に相分離を期待していたが、キャリア取出方向である膜厚方向に対して水平な領域を形成し、キャリア輸送を妨げていると考えられる。しかしながら、過去の報告では故意にペロブスカイト層と正孔輸送層界面にポリスチレン層を形成しても、キャリア抽出は妨げず効率を改善したという報告もある。今後検討を進めたい。

4 ま と め

ポリスチレンを添加したペロブスカイト膜の作製を実現できた。しかしながら、当初期待した膜厚方向に対する自己組織化以外に、粒界におけるポリスチレン領域形成が確認された。そのため、光キャリア取出が阻害されることが分かった。ただし、これらのことは先行類似研究と矛盾しているので、添加量などを調整して検討を進めたい。

本研究の成果については、6月の応用物理学会有機分子・バイオエレクトロニクス分科会主催の国際会議 M&BE11 などに報告する予定である。

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ベリー曲率に着目した物性開拓とそれらの影響下で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。表面に質量をもたない電子をもつトポロジカル絶縁体の発見以降、その起源となる非自明なベリー曲率をもつ絶縁体や半金属の探索が盛んにおこなわれている。これらは極度に磁場に対して応答性の高い物性を発現するため磁気センサやメモリなどの応用も考えられている[1]。そのなかでも、強磁性体ではなく反強磁性体においても非自明なベリー曲率をもつような物質が見つかってきている[2]。通常の強磁性体であると漏れ磁場が生じてしまうため、隣接する素子やデバイス、環境へ磁場の影響が生じてしまい、小さく高密度化する際にも問題になることが多い(図1)。一方で、反強磁性体にはそのような漏れ磁場が小さいため、高集積化が可能である(図1)。仮想磁場は物質中を流れる電子だけが感じる磁場であり、外部には漏れ出てこないとされている。そこで正味の磁化が小さいような反強磁性体において仮想磁場が大きいような物質が求められ近年盛んに研究がおこなわれている。さらに、このような物質と超伝導体とが接した界面近傍では、通常の超伝導とは異なる超伝導状態の出現が期待でき。通常の超伝導体(従来型超伝導体)では、超伝導電流を担うクーパーペアは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。一方で、非従来型超伝導状態では電子対がそれらとは異なって、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ことなどが期待されている。特別な磁性体と超伝導体との界面では、磁性体中には片方のスピンのみしか存在できないため、超伝導体からしみ込んでくる超伝導電流も通常のペアでは存在できないため非従来型の超伝導ペアの実現が期待される(図3)。そのうちある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、物質単体ではそのような非従来型超伝導がほぼないという課題がある。そのため現在の主流の研究としては、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

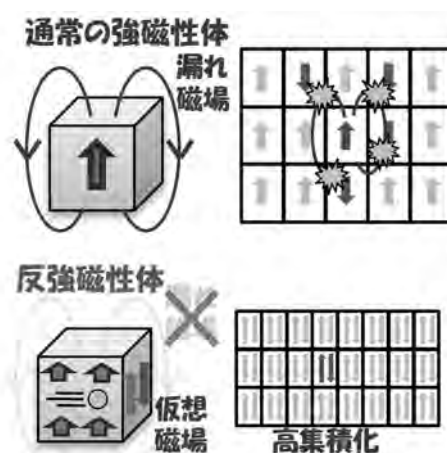


図1: 磁気メモリでの漏れ磁場の影響



図2: 超伝導近接効果(接合)の例

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[3]。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。本研究ではこれまでも磁性元素をドーピングしたトポロジカル絶縁体と超伝導体の接合における研究を報告し[4]、物質として非従来型超伝導体である可能性の CaAgP についても本年度报告した[5]。ここでは、新たな磁性化合物の探索の例として $\text{Fe}(\text{Ti,Fe})_2\text{S}_4$ の研究例紹介をする。

2 研究目的

正味の磁化が小さいながらもベリー曲率と呼ばれる仮想磁場を持つような物質は、前述したように応用面からも基礎的観点からも重要性が認識されて物質探索が盛んにおこなわれている。そこで本研究ではフェリ磁性体に着目して候補物質の探索を行った。通常の反強磁性体は同じ大きさのスピンの逆向きに配列することで実現しているのに対して、フェリ磁性体はスピンの大きさが異なるため多くの場合は逆向きのスピンの打ち消せずに有限の大きさの磁化が残ってしまう。しかし A サイトと B サイトと二つのサイトを持ちながらもサイト数が同数でなければ必ずしも同じ大きさのスピンのみならず正味の磁化が小さくできることに着目した。また、物質の将来的な応用化を考慮して大気中で安定に存在できるカルコゲン化合物(酸素族)に着目して物質探索を行った。その結果 AB_2X_4 という Cr_3S_4 構造の遷移金属カルコゲン化合物に着目した。この物質は AX_6 八面体直線的に配列し、 B サイトがジグザグ状に配列するような結晶構造をしている。この A サイトと B サイトには主に $3d$ 族元素が入るため、その組み合わせによって全体の磁化が打ち消しあうような組成が実現すると考えた。そこで本研究では A サイトに Fe を、 B サイトには Fe と Ti を入れた $\text{Fe}(\text{Ti,Fe})_2\text{S}_4$ に着目し、輸送特性の評価を行った。この物質はこれまで多結晶体しか報告されておらず、電気輸送特性の詳細な報告などもなく、ほとんど物性が明らかになっていない。そのため本研究ではこの物質の単結晶育成法の確立から行い、単結晶の輸送特性評価を行った。

3 研究成果

まずこの物質の第一原理計算を、本共同利用研究の対応教員である笹川崇男准教授に行っていただき、実際にこの物質が有限のベリー曲率を持ちうる物質であることを確認した。この物質の単結晶育成には気相輸送法を用いて実際に図3内挿図のような結晶が得られ、XRD測定から多結晶体の格子定数に近い格子定数を持つことと、組成もほぼ目的の組成であったことなどから、得られた単結晶が $\text{Fe}(\text{Ti,Fe})_2\text{S}_4$ であることを確認し、本研究でこの物質の単結晶育成に初めて成功した。この物質の磁化測定を行ったところ 270 K 付近で磁化を持ち、最低温の 5 K においてもゼロ磁場では約 $0.1 \mu_B/\text{f.u.}$ 程度の磁化をもつフェリ磁性であることを確認した[図 3(左)]。フェリ磁性に特徴的な多段階的な磁化曲線の振る舞いも 5 K において確認した。高温ではヒステリシスの大きさが徐々に小さくなっていき、それに伴って磁化の大きさも減少していく傾向が得られた。

一方で、ホール抵抗率の磁場依存性を見てみると、図 3(右)に示したように低温では磁場と異負号となるホール抵抗率になっていたのに対して、中高温では同負号となるようなホール抵抗率の磁場依存性を観測した。ホール抵抗率の絶対値もゼロ磁場 2 K では $1.5 \mu\Omega\text{cm}$ で 150 K では $3 \mu\Omega\text{cm}$ 程度であった。外磁場の印加で生じる通常のホール効果に加えて、自身の磁化に応じて生じるホール効果は異常ホール効果と呼ばれている。この異常ホール効果は電子状態によってホール抵抗率の大きさや負号が変化するが、多くの磁性金属では大きくとも $1 \mu_B$ あたり $3 \mu\Omega\text{cm}$ 以下の値になることが多い。今回

観測した値は、その一般的な値の 10 倍近い大きな値をしめしていることが分かった。

低温では磁化と異符号のホール効果が生じていることも考慮すると、この物質では単に磁化由来の異常ホール効果だけでなく、物質が内因的にもつベリー曲率という仮想磁場を持っていて、それに起因する異常ホール効果が観測されたのではないかと期待している。反強磁性体であるにもかかわらず大きな異常ホール効果を生じる典型的な物質として Mn_3Sn があげられる。この物質では磁化の値が 300 K で約 $5 \text{ m}\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ で $3 \mu\Omega\text{cm}$ となっている[2]。そのため、もしも精密に組成制御を行うことで正味の磁化をさらに抑えることができれば、この Mn_3Sn に匹敵するような物質となりうると期待できる。前述したとおり、この物質に関しては多結晶体であってもほとんど特性は明らかにされていないことから、今後この単結晶を詳細に調査していくことで観測されたおおきなホール効果の発現機構の解明などを行っていく予定である。さらに、この $\text{Fe}(\text{Ti},\text{Fe})_2\text{S}_4$ 以外の組成に関しても探索してより大きな異常ホール効果や大きな仮想磁場を持つ物質の探索を行っていく。

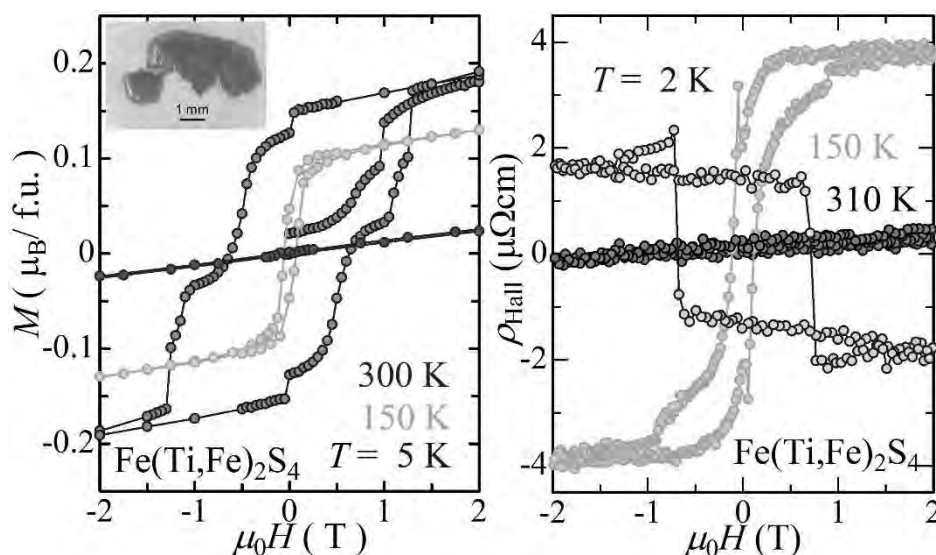


図 1：各温度の $\text{Fe}(\text{Ti},\text{Fe})_2\text{S}_4$ 単結晶の磁化(左)とホール抵抗率の磁場依存性。正味の磁化があまり小さいが比較的大きいホール抵抗が生じている。

4 ま と め

将来的に超伝導接合を作製するのを念頭に、磁性層状化合物でベリー曲率と呼ばれる仮想磁場をもつ可能性のある物質開発に取り組んできた。特に $\text{Fe}(\text{Ti},\text{Fe})_2\text{S}_4$ に本年度では着目し、この物質において正味の磁化が比較的小さい約 $0.1\mu_{\text{B}}/\text{f.u.}$ という値にもかかわらず強磁性体で観測されている異常ホール効果の値と同等な $3 \mu\Omega\text{cm}$ という異常ホール効果を観測した。この詳細な発現機構は今後の課題であるが、ベリー曲率をもつ有望な物質と期待でき、正味の磁化も今後小さくできる可能性がある。

参考文献

- [1] Šmejkal, Libor *et al.*, Nature Reviews Materials **7**, 482 (2022).
- [2] Satoru Nakatsuji *et al.*, Nature **527**, 212 (2015).
- [3] Jason Alicea, Rep. Prog. Phys. **75**, 076501 (2012).
- [4] R. Yano *et al.*, J. Phys. Soc. Jpn. **89**, 034702 (2020).
- [5] R. Yano *et al.*, Nature Communications, **14**, 6817 (2023).

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込んでいる[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で、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]により、イオンビーム照射した高配向性熱分解グラファイト (Highly oriented pyrolytic graphite: HOPG) のフォノンダイナミクスを調べた。結晶性の高い HOPG 基板に対して、380 keV Ar^+ を $1.0 \times 10^{12} \sim 1.0 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ の間でフルエンスを変えて照射し、計測試料とした。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イオン照射研究施設 (TIARA) のイオン注入装置を利用した。

図 1 に示す通り、フルエンスによらず、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。図 2 (a) に示す通り、面間 C-C 振動モードの周波数を評価したところ、未照射からフルエンス $5 \times 10^{13} \text{ ions/cm}^2$ までは周波数に大きな変化は見られなかったが、フルエンス $1 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ では周波数が赤方遷移することが分かった。また、振動周期が約 21 fs (振動数 47.4 THz) のグラファイト面内 C-C 振動モード (E_{2g2}) の照射による変化も調べたところ、図 2 (b) に示す通り、フルエンス $1 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ で周波数が青方遷移することが分かった。

4 ま と め

380 keV Ar^+ 照射した HOPG (フルエンス: $1.0 \times 10^{12} \sim 1.0 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$) のフェムト秒時間分解過渡反射率計測を行い、グラファイト面間及び面内 C-C 振動モード (それぞれ 1.35 及び 47.4 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。 $1.0 \times 10^{14} \text{ ions/cm}^2$ では、グラファイト面間 C-C 振動モ

ードの周波数は赤方遷移し、面内 C-C 振動モードの周波数は青方遷移することがわかった。この結果は、グラファイト面間と面内にそれぞれ引張応力と圧縮応力がかかっていることを示していることから、HOPG へのイオンビーム照射は欠陥形成だけでなくグラファイト面間及び面間の構造に歪みももたらしていることが確認された。

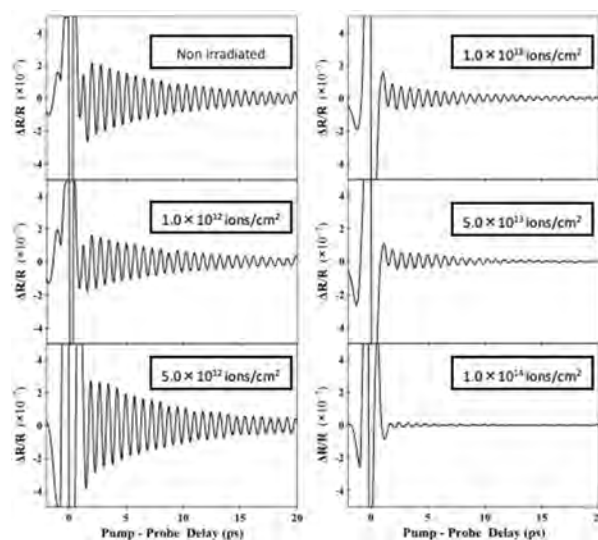


図 1 各フルエンスに対するグラファイト面間 C-C 振動モードの過渡反射率変化

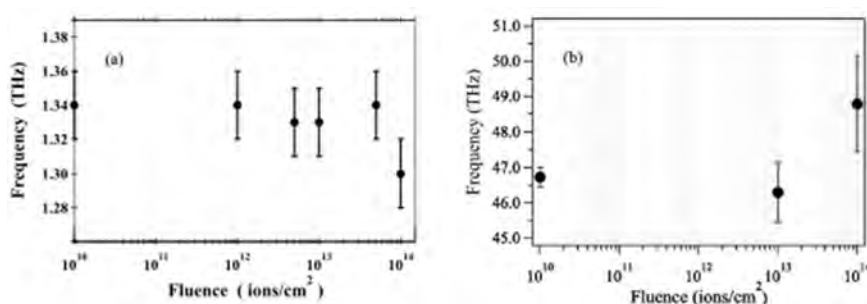


図 2 (a) 照射フルエンスに対するグラファイト面間 C-C 振動モードの周波数変化
(b) 照射フルエンスに対するグラファイト面内 C-C 振動モードの周波数変化

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] T. Kimata *et al.*, “380-keV Ar⁺-irradiation effects on optical phonons in graphite studied with transient reflection measurement” *J. Appl. Phys.* 134, 135306 (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

鉛プラグ挿入型積層ゴム支承(以下、「LRB」)は、長周期・長時間地震動による大振幅・多数回の繰り返し変形を受けると、鉛プラグの温度上昇により、LRB の切片荷重特性値 Q_d が変化し、免震建物の応答に影響を与える。免震部材の繰り返し特性変化を考慮する方法として、簡略法や精算法が提案されているものの、時刻歴応答解析を行わなければ、特性変化するか否かを判断することができない¹⁾。

2 研究目的

本研究では、鉛プラグ挿入型積層ゴム支承を設けた免震建物を対象に、長時間・長周期地震動により生じる特性変化を、応答解析を行わずに判断できる指標を提案することを目的として、南海トラフ沿い地震の場合における、繰り返し特性変化に影響を及ぼす長周期地震動特性について検討を行う。

3 研究成果

検討に用いた入力地震動は、地震調査研究推進本部で作成された 1946 年昭和南海地震の模擬地震動 36 波(18 地点・2 方向)²⁾ならびに対象地域毎に公表されている南海トラフ沿いの巨大地震を想定した長周期地震動 10 波(以下、「基整促波」)³⁾の計 46 波を用いた。図 1 に各地震動の地点を示す。



図 1 入力地震動の対象地点

表 1 長周期地震動の検証用スペクトルレベル

標準波・告示波	巨大地震による長周期地震動	
	全体的	特定の周期帯
$80 \leq S_v \leq 120 \text{ cm/s}$	$80 \leq S_v \leq 120 \text{ cm/s}$	$120 \leq S_v \leq 180 \text{ cm/s}$
$120 \leq V_E \leq 180 \text{ cm/s}$	$180 \leq V_E \leq 270 \text{ cm/s}$	$270 \leq V_E \leq 400 \text{ cm/s}$

図 2 に各入力地震動における擬似速度応答スペクトル ($h=5\%$ 、 $h=20\%$)、エネルギースペクトル ($h=10\%$)を示す。また、免震層の歪が 10%、100%、200%、250%時の等価剛性における等価固有周期と表 1 に示すエネルギースペクトルレベル⁴⁾を合わせて記載している。

図 2 の速度応答スペクトルより、昭和南海地震では、東大阪市役所 NS が特定の周期帯で 120cm/s を超えている。また、全体的に、固有周期約 2 秒以降の領域において、大阪舞洲や徳島空港では 80cm/s 程度となっている。免震層の歪 200%の等価減衰定数である $h=20\%$ の擬似速度応答スペクトル(図 3)で

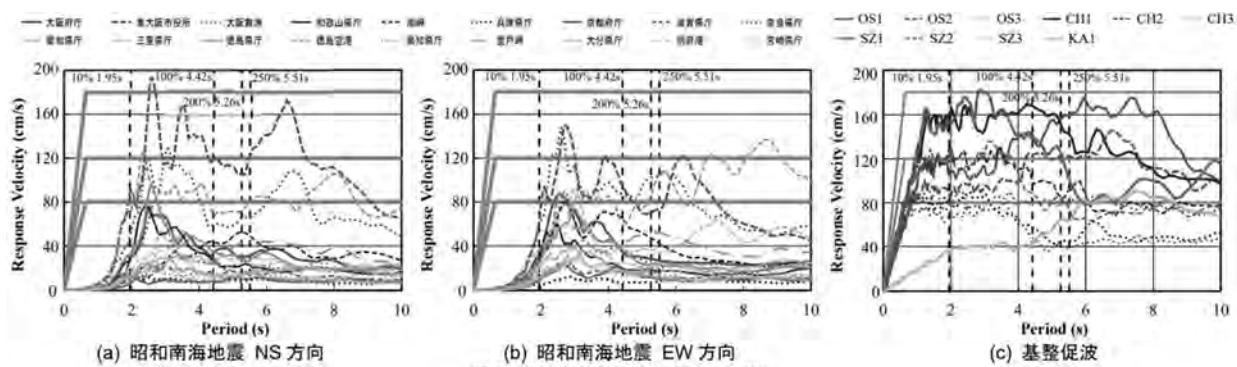


図 2 速度応答スペクトル : h = 5%

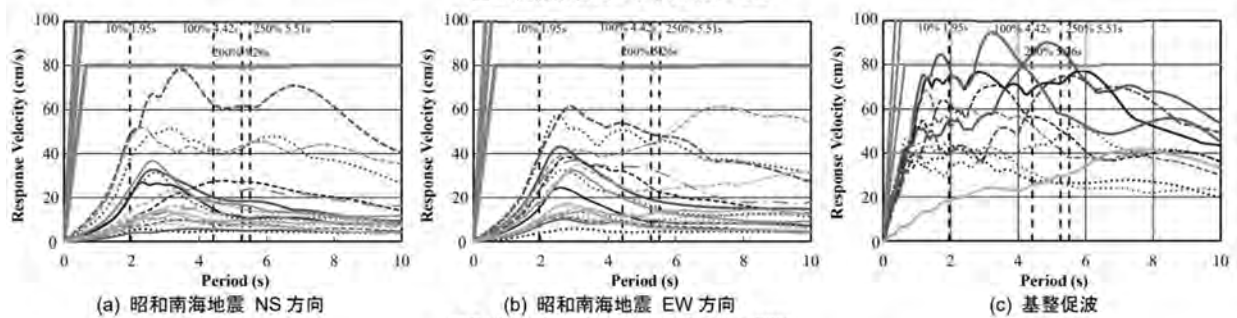


図 3 擬似速度応答スペクトル : h = 20%

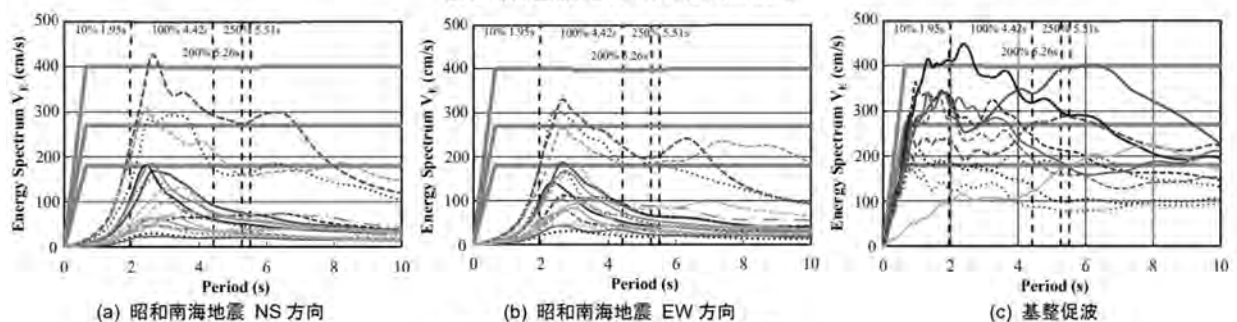


図 4 エネルギースペクトル : h = 10%

は、40cm/s を境に、傾向が異なることがわかった。図 4 のエネルギースペクトルは、前述した 3 地点において全体的に 180cm/s を超えていることがわかる。

検討対象は、図 5 に示す 5 階建ての基礎免震建物である。表 1 に示す諸元の等価せん断型線形モデルを採用しており、上部構造の固有周期を表 3 に示す。剛性は 1 次固有周期を 1.5 秒とした逆三角形 1 次モードに比例した分布とし、内部粘性減衰は 1 次モードの減衰定数を 1% とした剛性比例型減衰を採用する。免震層は基礎位置とし、鉛プラグ挿入型積層ゴム支承 (LRB) と弾性すべり支承 (ST) で構成し、配置と諸元を図 6 と表 4 に示す。また、表 5 に免震層の歪に対応した、Biggs による等価減衰定数を示す。

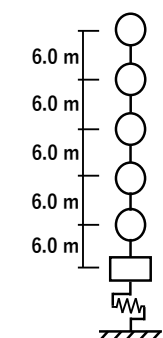


図 5 解析モデル

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	25034.0
2	116519.4	29206.4
1	116519.4	31292.5
免震層	174779.1	—

表 3 固有周期

次数	固有 周期 (s)
1	1.500
2	0.612
3	0.387
4	0.283
5	0.224

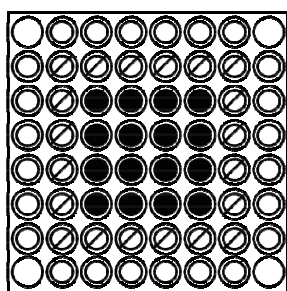


表 4 免震部材の概要

記号	ゴム厚 (mm)	外径〔鉛径〕 (mm)	種別
	250	1000 [220]	LRB せん断弾性率 0.385MPa
		1100 [240]	
		1200 [260]	
	40	1000	ST 摩擦係数 0.007

表 5 等価減衰定数
(特性変化無し)

免震層 歪	等価 減衰定数
10%	0.340
100%	0.297
200%	0.219
250%	0.194

切片荷重： $Q_d' = kQ_d^{5)}$

$$k = \frac{8.33}{7.967} \times \left\{ -0.06 + 1.25 \times \exp\left(-\frac{E'}{360V_p}\right) \right\}, \quad \frac{E'}{V_p} = r \frac{E}{V_p}, \quad \text{シングルプラグ} : r = \begin{cases} 0.001214D_p + 0.05698 & (D_p \leq 354) \\ 1 & (354 < D_p) \end{cases}$$

E'/V_p : 代表累積吸収エネルギー (N・mm), r : 鉛プラグ径から求められるエネルギー低減比率

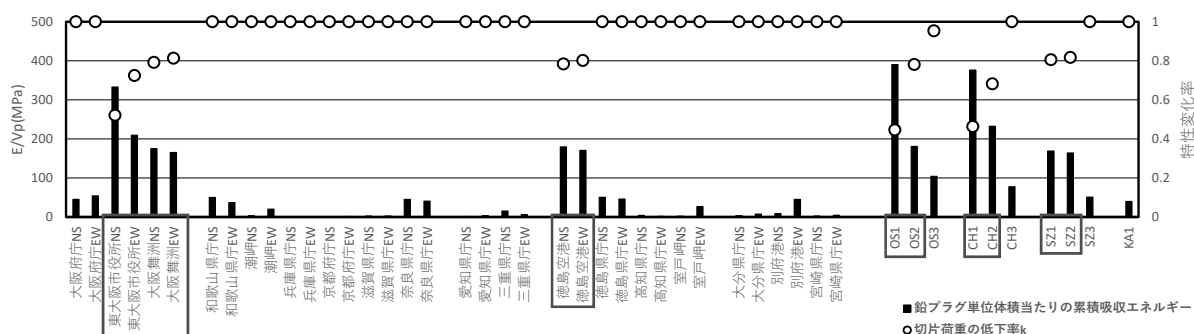


図 7 に免震層の累積吸収エネルギーと LRB の繰り返し特性変化を示す。東大阪市役所の吸収エネルギーと特性変化が最も大きく、大阪舞洲、徳島空港がそれに続いて大きい結果となった。また、基盤促波では、OS1, OS2, CH1, CH2, SZ1, SZ2 において、特性変化がみられる。これらの地点は、スペクトルの結果と対応していることがわかる。

4 ま と め

本研究では、応答解析を行わずに特性変化を判断できる指標を提案することを目的として、繰り返し特性変化に影響を及ぼす長周期地震動特性について、擬似速度応答スペクトルとエネルギースペクトルに着目して検討を行った。その結果、煩雑な地震応答解析を行わなくても、特性変化が生じやすい地震動の特徴がわかった。

参考文献

- 1) 白山敦子 他：南海トラフ地震における準精算法による繰り返し特性を考慮した基礎免震建物の応答評価、日本建築学会大会学術講演梗概集(関東)，pp. 603-604，2020. 9
- 2) 地震調査研究推進本部：「長周期地震動予測地図」2012 年試作版-南海地震(昭和型)の検討
https://www.jishin.go.jp/evaluation/seismic_hazard_map/lpshm/12_choshuki/
- 3) 国土交通省：超高層建築物等における南海トラフ沿いの巨大地震による長周期地震動対策について，2016. 6
https://www.mlit.go.jp/jutakukentiku/build/jutakukentiku_house_fr_000080.html
- 4) 内閣府：長周期地震動対策に関する調査報告書，2007 年 3 月
- 5) 脇島健二 他：長周期地震動に対する免震材料の性能評価(その 2)鉛プラグ挿入型積層ゴム支承，日本建築学会大会学術講演梗概集(東北)，pp. 1007-1008，2018. 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 BaFe_2As_2 (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_c と上部臨界磁場 H_{c2} 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

$\text{Ba}_{0.6}\text{K}_{0.4}\text{Fe}_2\text{As}_2$ 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 $+50^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で昇温し、スパークプラズマ焼結温度を $550\text{--}900^\circ\text{C}$ 、保持時間を $0\text{--}30\text{ min}$ 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。 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 $1 \times 10^5\text{ A}/\text{cm}^2$ 以上であり、HIP 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と、スパークプラズマ焼結法を組み合わせることで、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。

RC 梁の主筋座屈に基づく安全限界性能の定量化に関する 解析的研究

大阪大学大学院工学研究科 尹 ロク現

1 はじめに

RC 建物の耐震性能評価指針では主要構造部材の使用限界、修復限界、安全限界について、具体的な損傷状況と限界点との関係が示された。現在の耐震性能評価指針に示される RC 梁の安全限界点は①曲げ耐力が劣化し最大耐力の 80%に低下する部材角、②曲げ抵抗機構の劣化による曲げ降伏後のせん断破壊が生じる部材角、③梁主筋が引張破断する部材角のうち最小のものとすることが提

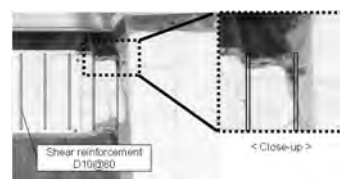


図 1 梁の座屈性状

案されている。しかし、応募者の先行研究における梁降伏型の RC 架構実験では梁において上記の①～③のような損傷は大変形角においても確認されなかった。しかし、大変形角で梁の端部において梁主筋の座屈現象が目視で確認された（図 1 参照）。鉄筋が座屈すると繰り返し载荷によって破断が促進される（低サイクル疲労が発生する）ことが報告されている。そのため、RC 梁の性能評価において主筋の座屈は安全限界点に相当すると判断される。

既往の主筋座屈の研究は大きな軸力が生じる RC 柱部材に焦点を当てて研究が行われてきたが、RC 梁の主筋座屈に焦点を当てたものはなく、その安全限界点に対する変形性能の具体的な評価手法は明らかに定めていない。よって、RC 梁の真の構造安全性を把握するためには主筋座屈を考慮する必要がある。

以上のような背景を踏まえ、本研究では主筋の座屈に基づく RC 梁の安全限界性能評価法を構築することを目的とし、数値解析を通して検討を行う。

2 研究目的

本研究では主筋の座屈に基づく RC 梁の安全限界性能評価法を構築することを目的とし、数値解析を通して検討する。ここで、解析モデルについては梁主筋座屈が確認された既往の試験体を対象に数値解析を行い、梁主筋座屈発生点を適切に評価できるモデル化方法を検証する。

3 研究成果

図 2 に示す RC 架構の静的载荷実験を対象に骨組解析モデルを作成し実験を模擬した増分解析を行った。また、解析より得られた梁主筋の応力－ひずみ関係に基づいて実験結果における梁主筋座屈発生点の評価を試した。図 3 に試験体の骨組解析モデルの概要を示す。また、上記解析モデルを用いた解析結果（荷重－変形関係）を実験結果と比較して図 4 示す。解析結果は実験結果における履歴性状を概ね再現でき、本解析モデルの妥当性を確認した。図 5 に解析より得られた梁主筋の応力－ひずみ関

係を用いて、座屈耐力を評価してみると図 6 に示すように実験の座屈発生点を概ね評価することができた。

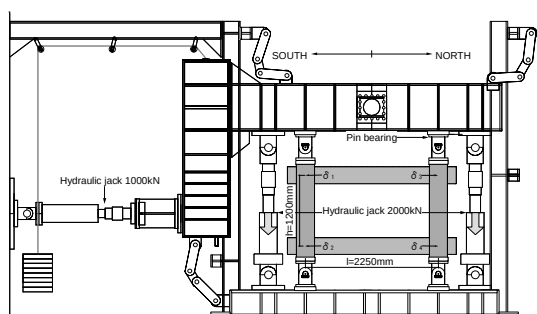


図 2 試験体設置図

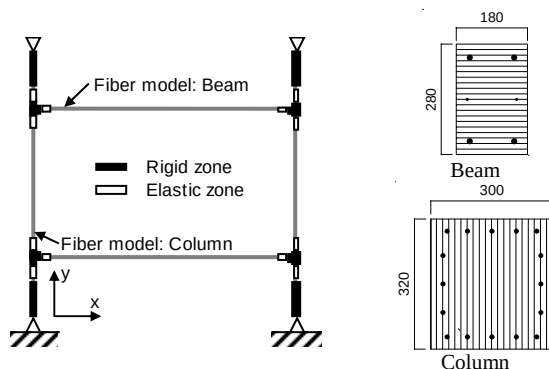


図 3 解析モデル概要

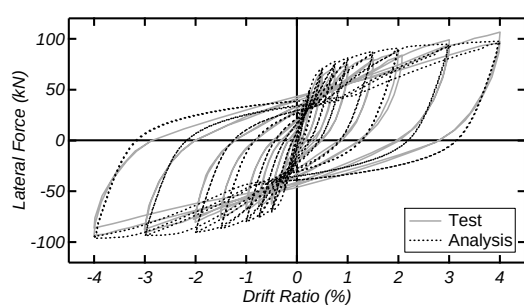


図 4 せん断力－変形角関係
(実験 VS. 解析)

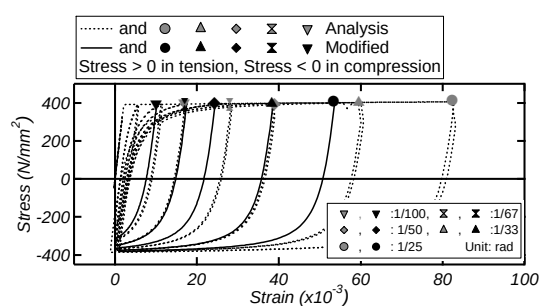


図 5 梁主筋の応力－ひずみ関係

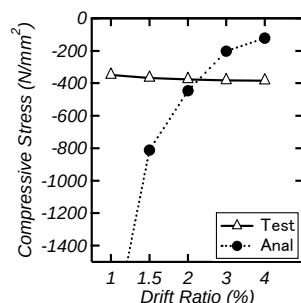


図 6 解析結果における座屈評価と実験結果の比較（座屈耐力）

4 ま と め

主筋座屈が発生した試験体を対象に骨組解析を行い、実験結果の再現性を確認することで、本解析モデルの妥当性を検証した。また、数値解析より得られた梁主筋の応力－ひずみ関係を梁主筋の座屈発生点を評価した結果、実験結果と良好に対応することを示した。

Li イオン二次電池用セパレータの保護膜形成技術の開発

宮崎大学 吉野賢二

1 はじめに

多様な機器やシステムの利用が急速に進む中、リチウムイオン電池 (LIB) は、スマートフォンや PC、ゲーム機など、電力源としての需要がとて高まっており、我々の生活の中に欠かせないデバイスの一つとなっている。近年では高度な貯蔵デバイスの進歩により電気自動車にも使用されるなど LIB の応用が徐々に拡大しているため、LIB の高エネルギー密度化の要求が高まっている。LIB におけるセパレータの役割は、電池の正極・負極を隔離し、内部短絡を防ぐこと、電解液を保持して正極-負極間のイオン電導を確保することであり、LIB の安全性や性能の重要な役割を果たしている。実用化されているセパレータのほとんどはポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) などのポリオレフィンベースで造られており、ポリオレフィン製セパレータは製造コストが低く、機械的特性や化学的安定性に優れているが、濡れ性が悪く熱安定性が低いといったデメリットがある。セル内の温度がセパレータの融点に近づくと、セパレータの収縮により寸法が小さくなり、正極と負極が直接接触することで短絡し、大電流による事故につながる。

セパレータの熱安定性を向上させるため、様々な無機粒子をポリマーバインダーで表面にコーティングする方法が多く報告されている[1, 2]このコーティング層は数ミクロン程の厚さであり、イオン輸送に影響を与えず熱収縮を抑制することができるが、膜厚が厚くなるにしたがって電池のエネルギー密度が低下するという懸念がある。また、温度が高くなるとセパレータは軟化、溶融してしまうので、低温プロセスでコーティングする必要がある。

2 研究目的

今回使用したセパレータは乾式法で製造された Celgard2400 (旭化成社製) である。ポリオレフィン製であり、低コストで、機械的特性と化学的安定性が優れているという特徴がある。

本研究では、LIB の安全性や機能に関わる重要な部材であるセパレータの熱安定性を向上させるために、メチルアルミノキサン (MAO) を N-メチルピロリドン (NMP) で Al 濃度 1 wt% に希釈した前駆体溶液(MAO/NMP)を用いたスプレー塗布を行った。また、多孔質フィルムであるセパレータ上に MAO/NMP 溶液を塗布することで、セパレータ保護膜としての効果を検証した。

3 研究成果

溶液塗布による効果を調査するため、セパレータ上に MAO/NMP 溶液をセパレータ温度 70 度で塗布を行った。溶液塗布前後のセパレータの外観写真を図 1 に示す。塗布前セパレータは平らであるのに対して、溶液塗布後は、全体が塗布面側にカールしていることが確認できた。この現象は溶液とセパレータの熱膨張係数の違いによるものであると考えている。また、塗布前後の表面を SEM で観察を行い、

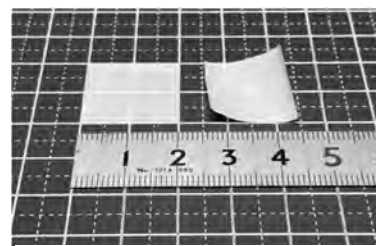


図 1：塗布前後の外観写真

図 2 に示す。塗布前セパレータの表面上には、延伸により形成された微細孔が確認できた。塗布後セパレータの表面には、全体を覆う堆積物は確認されず、塗布前と同様に微細孔が表面に現れていることが観察された。

次に、断面 SEM 像を図 3 に示す。厚さ方向に延びる基材を中心に微細孔構造が形成されていることが観察された。この構造はシシケバブ構造と呼ばれ、乾式セパレータ独自の構造である[3]。塗布後セパレータの表面に堆積層は確認されず、内部の微細孔側壁に沿って白いコントラストが確認された。TEM/EDX のマッピング画像により、セパレータ内部に黒いコントラストや、Al、O のマッピングは検出されなかった。黒いコントラストが、内部の微細孔側壁に沿って析出しており、Al と O のマッピング部分と一致していることが観察された。このことから、黒いコントラストは Al と O の析出によるものだと判断される。塗布前では Al と O は 0.05, 0.81 % を示しほとんど観察されなかった。塗布後は 1.07, 4.07 % を示し、塗布前と比べ内部に Al と O が析出している。

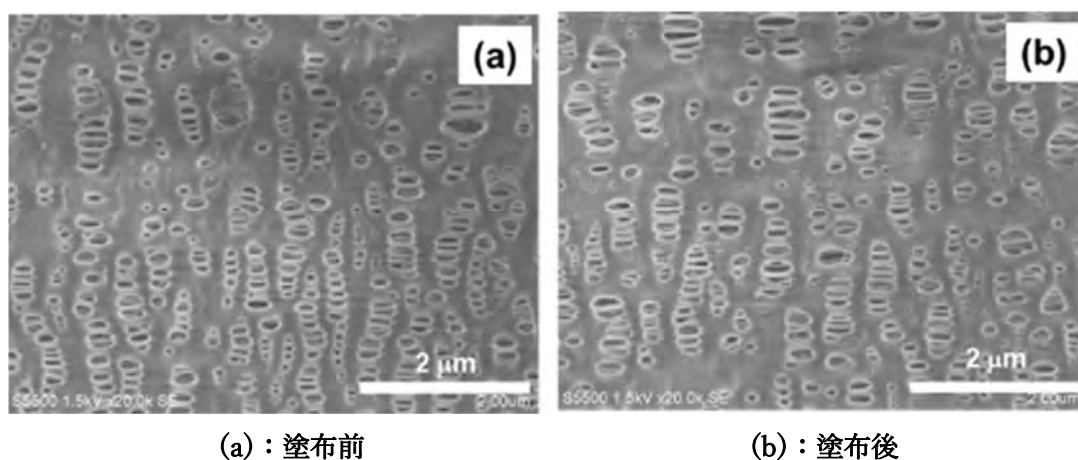


図 2 : 表面 SEM 像

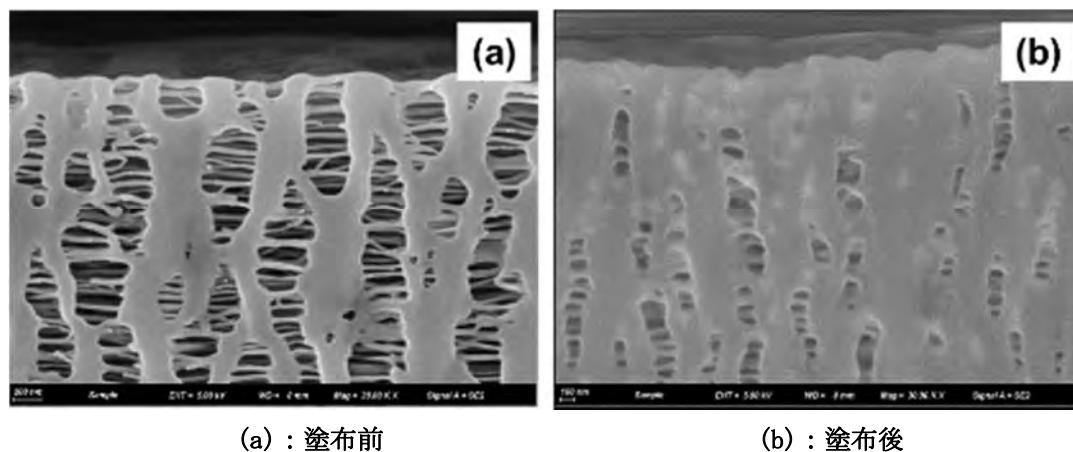


図 3 : 断面 SEM 像

溶液塗布前後の収縮率を図 4 に示す。塗布前セパレータの加熱後の収縮率は 38 % を示し、大きく収縮していることが観察された。塗布後セパレータの収縮率は 25.5 % と、塗布前に比べ 12.5 % 減少した。この結果から、溶液塗布による熱安定性の向上の効果があることが示された。セパレータ内部の微細孔側壁に析出した Al_2O_3 の多結晶が、熱安定性の向上の効果を発揮していると考えられる。

電気化学インピーダンスの測定結果を図 5 に示す。塗布前の抵抗値は $4.19\ \Omega$ であった。塗布後の抵抗値は $4.47\ \Omega$ であり、 $0.28\ \Omega$ 増加したことが観察された。溶液の塗布による抵抗値への影響は少ない結果であった。これは、堆積層がほとんどなく、微細孔が表面に現れていることで、抵抗値の増加が少なかったと考えられる。

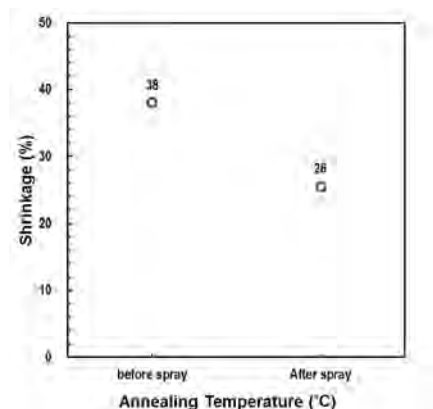


図 4：加熱後の収縮率比較

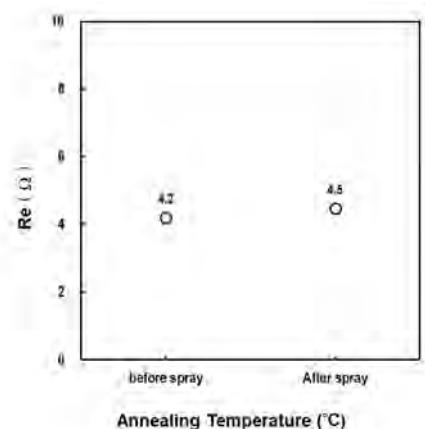


図 5：塗布前後の抵抗値比較

4 まとめ

乾式法で製造されたセパレータ (Celgard2400) 上に圧縮 N_2 ガスを用いて MAO/NMP 溶液をスプレー法で塗布を行った。得られた結果を以下に示す。

- ① MAO/NMP 溶液を塗布することによりセパレータ内部に溶液が浸透し、微細孔側壁に Al_2O_3 の多結晶が析出することにより熱安定性の向上効果が得られた。
- ② 低温では溶液は内部に浸透せず表面に堆積し、高温では内部の深くまで溶液が浸透しなかったことから、 Al_2O_3 の析出は溶媒が蒸発して起こる現象であることを突き止めた。
- ③ 塗布量を増やすことにより、内部への浸透と共に表面に堆積層が形成され、熱安定性は向上したが抵抗値が大幅に増加することが観察された。

以上の結果から、MAO/NMP 溶液を用いたスプレー塗布は、膜厚の増加がなく、抵抗値を増加させずに熱安定性を向上させているため、LIB 用セパレータの性能向上のための有望な手法である。

参考文献

- [1] Pyoeng Su Kim, Anh Le Mong, Dukjoon Kim, Journal of Membrane Science, **612** (2020) 118481.
- [2] Dhrupad Parikh, Charl J. Jafta, Bishnu P. Thapaliya, Jaswinder Sharma, Harry M. Meyer III, Chris Silkowski, Jianlin Li, Journal of Power Sources, **507** (2021) 230259.
- [3] Lei Ding, Dandan Li, Fanghui Du, Daoxin Zhang, Sihang Zhang, Ruizhang Xu, Tong Wu, Journal of Power Sources, **543** (2022) 231838.

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

Ferroelectric materials have a polar crystal structure with a spontaneous electric polarization that can be reversed by an external electric field. Very few materials retain their ferroelectric properties in thin film, especially as their thickness is reduced. In contrast, hafnia-based ferroelectric thin-films have recently attracted attention due to their robust ferroelectric properties even in films as thin as few unit cell layers. The stability of the ferroelectric phase in hafnia depends on various factors, such as the substrate, dopant, electrode material, and deposition condition. While most of the initial research on hafnia films was based on films deposited on silicon substrates, recently, researchers have succeeded in stabilizing the ferroelectric phase of hafnia on perovskite substrates like SrTiO_3 , DyScO_3 , and GdScO_3 . In this work, we used pulsed laser deposition (PLD) to fabricate epitaxial hafnia films on $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ (LSMO) films, which were deposited on SrTiO_3 (100) (STO) single crystal substrates. Most of the earlier studies focused only on optimizing the growth conditions of hafnia film. We found that varying the deposition condition of LSMO also affects the ferroelectric phase stability of hafnia. It was easier to obtain high-quality ferroelectric phase of hafnia on LSMO deposited at higher oxygen pressure. With this consideration, we compared the structural and ferroelectric properties of 4% La-doped hafnia (4La-HFO) under different growth conditions of both hafnia as well as LSMO layers. We used La-doped HfO_2 for our study due to reports of enhanced ferroelectricity in these films.

2 Aims of Research

The main objective of our study was to investigate the use of ferroelectric hafnia thin films and lanthanum strontium titanate (LSMO) heterostructures for multiferroic tunnel junction memories. We wanted to optimize the fabrication of the LSMO and hafnia epitaxial thin films on the substrate to obtain maximum coupling between the ferroelectric property of hafnia and the magnetic property of LSMO. Hence, our primary objective was to understand the factors affecting the ferroelectric stability of the hafnia layers, which were studied by varying oxygen partial pressure during growth and varying top-electrode material.

3 Results

The LSMO and hafnia films were deposited using a pulsed laser deposition (PLD) system located in the Physics department of Chiba University, in Prof. Hiroko Yokota's laboratory. The PLD targets were prepared by solid state synthesis, by mixing, calcining, and sintering the oxides of the respective elements in appropriate ratios. To study the effect of oxygen partial pressure, LSMO was deposited on the STO substrates at 775 °C at three different oxygen pressures (PO_2) namely 15 Pa, 20 Pa and 25 Pa. These films are named accordingly as L15, L20 and L25. Similarly, for 4La-HFO deposition, the film was deposited at 700 °C and four different PO_2 of 1 Pa, 5 Pa, 10 Pa, and 15 Pa, and the films named H1, H5, H10 and H15 respectively. For electrical

measurements, Pt-electrodes were deposited in vacuum by PLD (15 mJ, 10 Hz) on top with masks of 100 μm diameter. X-ray diffraction was carried out by using a high-resolution X-ray diffraction using a Rigaku Smartlab system located in Tokyo Institute of Technology, Suzukakedai campus. XPS was measured in a JEOL spectrometer (JPS-9030) available in the Chiba Iodine Resource Innovation Center, Chiba University. Out-of-plane piezoresponse force microscopy (PFM) measurements were carried out using the frequency tracking DART mode of an MFP-3D Asylum Research microscope located in Tokyo Institute of Technology, Suzukakedai campus. Ferroelectric measurements were carried out using a Radiant ferroelectric tester (Precision LC) available in Prof. Hiroko Yokota's laboratory. We fabricated and characterized our hafnia/LSMO heterostructures with the above method and analyzed the results for films deposited under different conditions. The detailed results have been compiled and a draft has been prepared for submission to an international journal (<https://arxiv.org/abs/2308.07600>).

The main highlights of the results are that we found the ferroelectricity in the hafnia layer is sensitive to the oxygen partial pressure used during growth of both LSMO and hafnia layer. We showed that depositing LSMO at higher oxygen pressures increased the polarization of the hafnia layer, while the hafnia layer needed an optimum oxygen pressure during deposition where it exhibited highest ferroelectric polarization. In figure 1, it can be clearly seen that ferroelectric polarization increases with increasing oxygen pressure during LSMO deposition, whereas for hafnia deposition, it is optimum in between 5 to 10 Pa. In particular, we found the highest polarization when LSMO was deposited at 25 Pa and hafnia layer was deposited at 5 Pa, and hence those pressures were selected as the optimized growth conditions.

We also carried out x-ray photoelectron spectroscopy (XPS) on our samples to understand the state of oxygen bonds during different growth pressures. Figure 2 shows the XPS

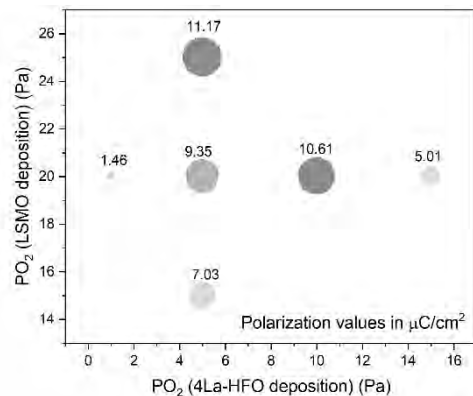


Figure 1. Effect of oxygen pressure during growth of LSMO and Hafnia layer on ferroelectric polarization of hafnia layer.

corresponding to the oxygen 1-s shell of hafnia and LSMO layers. Typically, for hafnia, we observe two peaks arising from the oxygen. The peak at 530.2 eV corresponds to the lattice oxygen forming the Hf-O-Hf bond, and the other at 532.4 eV corresponds to the non-lattice and surface oxygen, forming sub-oxides of hafnium. In addition, when the film is exposed to air, the moisture can form an -OH bond with the surface oxygen, which also gives rise to another peak around 531 eV. In order to remove the signals from these hydroxyl bonds, the film was etched with argon inside the XPS chamber for 10 seconds. This etching was done just before measurement, so that only the peaks corresponding to hafnium oxide could be observed without any signal from hydroxyl bonds at the surface. It is also important to note that the peak from non-lattice oxygen can correspond to both oxygen-deficient and oxygen-excess films. In oxygen-deficient films, the Hf-O bonds near an oxygen vacancy can change from their ideal values to compensate for the charge imbalance, thereby giving rise to the non-lattice peak in the XPS. In oxygen-excess films, the additional oxygen atoms are forced into

interstitial sites, which again give rise to the non-lattice peaks.

Figure 2a shows the O-1s peak from the hafnia films deposited under different PO_2 . We can see that the intensity of the secondary peak arising from non-lattice oxygen is minimum for PO_2 of 5 Pa (H5L25). This means that H5L25 has oxygen very close to stoichiometry, and hence, has considerably less non-lattice oxygen. The H1L25 film is oxygen deficient while H10L25 film is oxygen excess, both giving rise to increased intensity of the non-lattice peak. In figure 2b, we compare the O-1s peak on the LSMO film, after etching out the hafnia layer in the XPS chamber. The insets show the Hf-4d and La-3d XPS spectra, and the disappearance of the hafnia peak and appearance of strong La-peak confirms that all the hafnia has been etched out. Like the hafnia film, the O1s spectra of LSMO film also shows a main peak corresponding to the lattice oxygen, and a secondary peak at corresponding to non-lattice oxygen. The O1-s spectra of the LSMO layer shows that the non-lattice peak intensity increases with increasing PO_2 during LSMO deposition. This indicates that LSMO has excess oxygen when deposited at higher PO_2 of 20Pa and 25 Pa, leading to increase in the non-lattice oxygen. These weakly bonded non-lattice oxygens in LSMO may contribute to enabling the ferroelectricity in the hafnia layer.

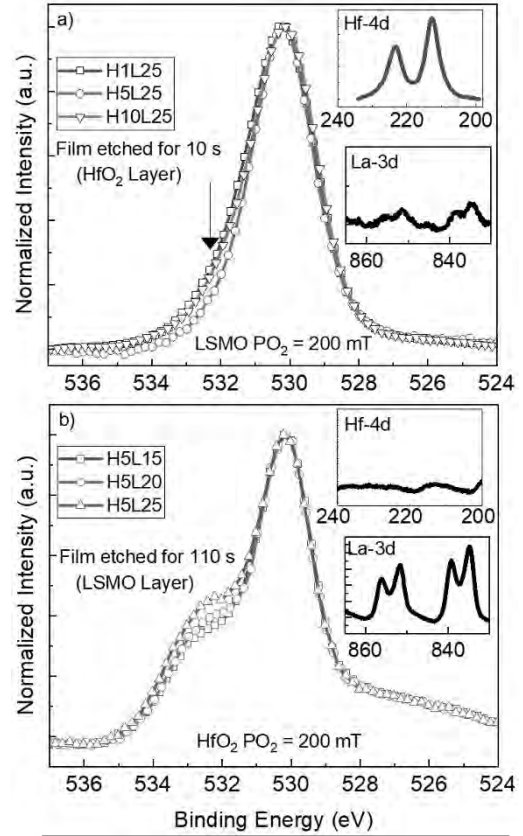


Figure 2. XPS spectra for films deposited at different PO_2 a) 4La-HFO layer b) LSMO layer.

We also found that the deposition of the top electrode needs to be optimized to obtain enhanced ferroelectricity. It was found that passive top electrodes like Pt and Au showed good ferroelectricity, but the fatigue performance was not satisfactory, and the polarization started to decrease after about 10^4 voltage cycles. On the other hand, active electrodes like Co, or Ti showed slightly lower ferroelectric polarization, but the fatigue performance was very bad, and the polarization decreased after about 200 cycles itself. Hence, it is necessary to select an ideal top electrode, to obtain enhanced ferroelectric properties with good fatigue properties. This problem needs to be resolved before being able to realize a hafnia/LSMO based multiferroic tunnel junction memory device.

4 Conclusion / Summary

From our research conducted so far, it can be concluded that oxygen vacancies play an important role in the ferroelectric properties of hafnia, which is not the case in conventional ferroelectrics. While the exact role of oxygen vacancies is not clear yet, there may be significant movement of oxygen vacancies through the Hafnia layer during ferroelectric switching. Hence, choice of optimized top and bottom electrode is very important, as they can control the mobility of the oxygen vacancies.

発光磁気機能性アゾサレン希土類錯体の XPS 測定

東京理科大学 秋津貴城

1 はじめに

これまでに、光電子移動反応から展開して、均一系触媒となる配位子サレンを有する希土類錯体に着目して、合成方法・光機能性（アゾ基の光異性化）・磁気機能性（単分子磁石）を多重的に研究してきた。単分子磁石は超高密度磁気記録デバイスや量子コンピュータへの応用が期待される材料だが、分子設計指針は成熟していない。近頃当研究室では、深層学習を用いて、結晶構造データベースから抽出した分子構造から約 70%の精度で単分子磁石特性の有無を予測するモデルの作成に成功した。合成実験面においては、希土類イオンは化学的性状が似通っており、確認するために、元素選択的な分析が可能な XPS 測定の活用を試みたい。

2 研究目的

アゾベンゼン置換基の有無が異なるキラル配位子を有するサレン希土類錯体の配位子ならびに遷移金属一希土類複核金属錯体を系統的に合成してきた。合成できた錯体について、発光あるいは磁気機能性の評価を行ったものの、アゾベンゼン置換基が発光特性を妨げる場合があり、多重機能性を目指すには、同じ分子の中にいくつかの機能性部位を盛り込む方法には限界があることが分かった。そこで、発光性（および磁性）を担うキラルサレン希土類錯体カチオンと、光機能性（アゾ基の光異性化）を担うキラルアミノ酸シッフ塩基銅錯体アニオンから構成される、複合材料とする方法を新たに試すことを目的とした。

3 研究成果

すでに研究室内で合成方法が確立されている部品、すなわちアゾベンゼンを有するサリチルアルデヒド誘導体アルデヒドと、サリチルアルデヒド誘導体とアミノ酸からなるシッフ塩基の、合成方法を組みあせて、キラルアミノ酸シッフ塩基銅錯体を合成して、高分子膜中での複合化の際 pH を調整してアニオン化とした。一方、既報に従いキラルサレン希土類錯体（硝酸塩）を合成し、複合化の際の溶解による硝酸イオンの解離（カチオン化）を試みたが、同時に希土類(III)イオンも解離するらしい。どちらも元素分析値が理論値と一致せず、希土類イオンの XPS 測定の段階には進めないと判断した。

4 ま と め

高分子膜中の錯イオンの複合化における、溶液への溶解による硝酸イオンの解離と同時に希土類(III)イオンも解離する問題は、過去の研究でサレン希土類錯体の濃度を高めることで解消できるとされてきた。しかし、脱プロトン化に適する pH 条件下で、アニオン錯イオンとカチオン錯イオンの共存下での分散は新たな試みであり、今後この問題を解決して、希土類イオンの XPS 測定による元素確認が可能な系を得たいと考えている。

磁気温熱療法への応用へ向けた Co-Pd ナノ粒子の 磁気特性評価

東京都立大学都市環境科学研究科 石島政直

1 はじめに

がんの治療法の一つに磁気温熱療法が挙げられる。この手法では交流磁場下における磁気ナノ粒子の緩和減少による発熱を利用している。マグネタイトなどの酸化物磁性ナノ粒子についての発熱特性評価は多く報告されているが、合金ナノ粒子の発熱特性についての報告は数が少ない。

2 研究目的

本研究では、合金として Co-Pd を選択し、アルコール還元法を用いて元素分布の異なる Co-Pd ナノ粒子を合成し、その磁気特性評価を目的とした。アルコール還元法とは、還元溶媒であるアルコールに金属塩を溶解させ、沸点近傍に加熱することで粒子を得る合成プロセスであり、遷移金属から貴金属まで幅広い粒子の合成が可能であるとされるが元素分布の制御などが可能である。

3 研究成果

アルコール還元法を用いて CoPd の元素分布制御を試み、得られた試料の STEM 測定結果を Figure 1 に示す。添加する保護剤を変更することにより、Pd コア-Co シェル構造のナノ粒子と固溶体の作り分けに成功した。いずれの粒子の平均粒径も ~ 4 nm であった。

得られた試料について Quantum design 社製の PPMS を用いて VSM 測定を行った。コアシェル粒子ではヒステリシスはほとんど観測されなかった。固溶体構造では飽和磁化が 10 emu g^{-1} を示した。コアシェル構造では Co シェルの厚みが ~ 1 nm であるため超常磁性を示し、固溶体構造では超常磁性を示さなかったことが示唆された。

4 ま と め

アルコール還元法を用いて元素分布の異なる CoPd ナノ粒子を合成した。得られた粒子の磁気特性を評価し、元素分布によって飽和磁化が異なることを確認した。今後は組成や元素種の変更を進める予定である。

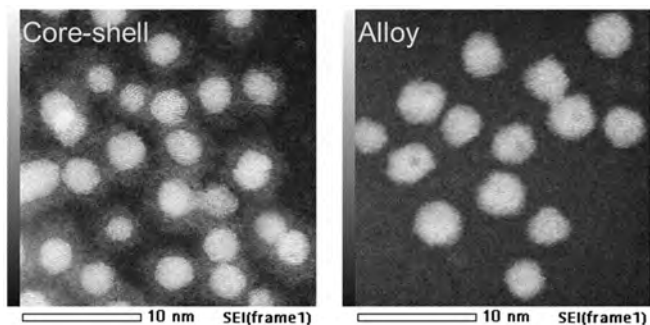


Figure 1 STEM images of the core shell (left) and alloy (right) CoPd nanoparticles.

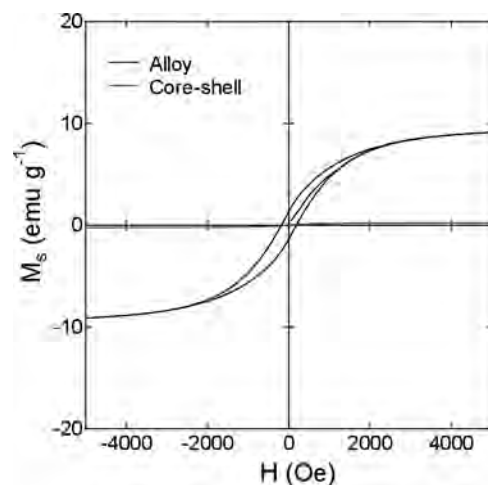


Figure 2 M-H curves of the core shell and alloy CoPd nanoparticles.

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。

表 1 試験体一覧

断面寸法	σ_y^{*a} [N/mm ²]	σ_u^{*b} [N/mm ²]	σ_c^{*c} [N/mm ²]	材齢 ^{*d} [日]	B/t	P/P_y	水平面内の載荷履歴	変位振幅	楕円率	終局状態
□-200×9 (BCR295)	367	420	76	197	22.2	0.3	水平1方向 (載荷方向0°)	Monotonic	0	局部座屈
								一定振幅 $1.5\theta_{pc}$	0	局部座屈
								一定振幅 $2\theta_{pc}$	0	局部座屈
								一定振幅 $2.5\theta_{pc}$	0	局部座屈
							水平2方向 (載荷方向0°)	一定振幅 $1.5\theta_{pc}$	0.25	局部座屈
									0.5	局部座屈
									1	局部座屈
								一定振幅 $2\theta_{pc}$	0.25	局部座屈
									0.5	局部座屈
									1	局部座屈
							水平1方向 (載荷方向45°)	Monotonic	0	局部座屈
								一定振幅 $1.5\theta_p$	0	溶接止端部破断
								一定振幅 $2\theta_p$	0	局部座屈
							水平2方向載荷 (載荷方向45°)	一定振幅 $1.5\theta_p$	0.5	局部座屈
								一定振幅 $2\theta_p$	0.5	局部座屈

*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 荷条件

試験体の変形状態を図 1 に示す。荷は、まず 4 本の鉛直ジャッキにより軸力比 $P/P_y=0.3$ に対応する一定圧縮軸力を作用させ、2 本の水平ジャッキにより強制変形を与えた。本実験では、水平面内の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。水平面内の荷履歴は、図 2 に示すように楕円形とし、楕円率 α は、楕円の長径 l_1 に対する短径 l_2 の比として 0、0.25、0.5、1.0 の 4 種類とした。また、楕円の長軸と鋼管平板がなす角(以下、荷方向)は 0° と 45° の 2 種類とした。変位振幅は一定とし、楕円の長軸方向の部材角 θ を 1.5、2.0、2.5 θ_p の 3 種類とした。ここで、 θ_p 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_p に対応する弾性部材角の計算値である。また、後述する安定限界に関する検討のため、荷方向をそれぞれ 0° 、 45° とした単調荷実験も行った。

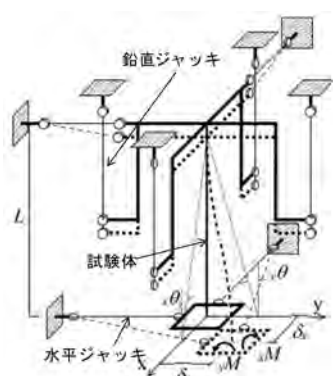


図 1 試験体の変形状態

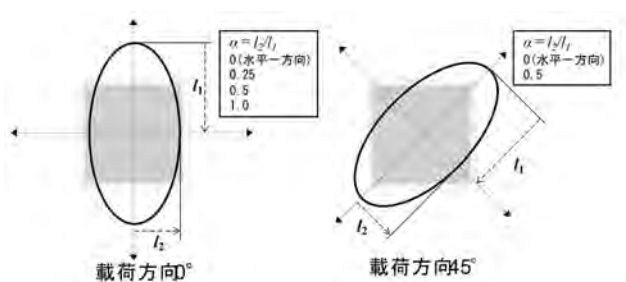


図 2 水平面内の荷履歴

3 実験結果

3.1 検討方針

図 3 に示す局部座屈が発生する領域の鋼管平板部中央の軸方向変形 δ_b (局部座屈変形) に基づき、水平 2 方向変形が耐力劣化挙動や繰返し変形性能に及ぼす影響を検討する。また、角形鋼管柱の小振幅繰返し変形挙動¹⁾で提案された安定限界の定義が、CFT 柱に適用可能であるかについても検討する。安定限界は、図 4 に示すように、単調荷下で最大耐力 M_{cr} に至る時の局部座屈変形を $\delta_{b,cr}$ としたとき、繰返し荷重下での δ_b が $\delta_{b,cr}$ に到達した時点と定義される。小振幅で繰返し変形を受ける角形鋼管柱では、安定限界に到達すると顕著な耐力劣化と δ_b の急増が生じることが知られている。

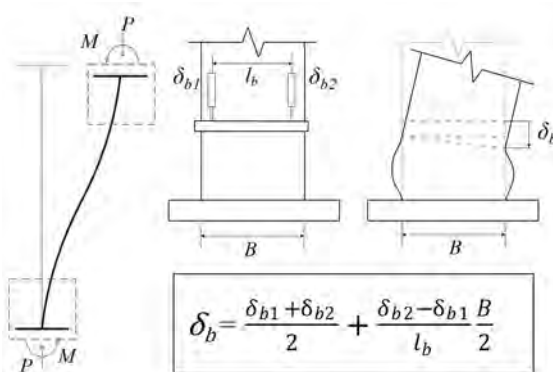


図 3 局部座屈変形

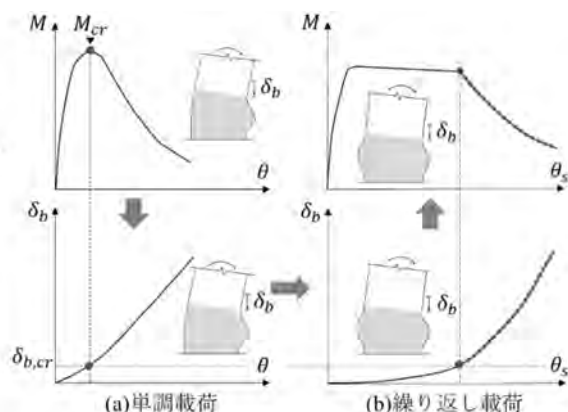


図 4 安定限界¹⁾の定義

3.2 各サイクルのピーク荷重と局部座屈変形の推移

長軸方向における各サイクルのピーク荷重 M_{peak} とサイクル数との関係を図 5 上段に、各サイクルのピーク荷重時における局部座屈変形 δ_b とサイクル数との関係を図 5 下段に示す。ここで、図 5 上段の黒色破線は M_p を、下段の黒色破線は $\delta_{b,cr}$ を示す。図より、初期サイクルで最大耐力に至り、耐力が劣化していることがわかる。載荷履歴について比較すると、載荷振幅、楕円率が大きいほど、また、載荷方向が 45° より 0° の場合に、耐力劣化の度合いや δ_b の進展が大きいことがわかる。ただし、図 5(b) に示す楕円率についての比較において、 $\alpha=0.25$ は $\alpha=0$ (水平 1 方向) より緩やかな耐力劣化と δ_b 進展がみられた。これは、実際の長軸方向の振幅が、 $\alpha=0$ 試験体では目標振幅 $2.0\theta_p$ と概ね対応していたのに対して、 $\alpha=0.25$ 試験体では $1.77\theta_p$ となり、小さかったためであると考えられる。

次に、安定限界の適用性について検討する。 δ_b の推移をみると、いずれの試験体についても、 $\delta_{b,cr}$ に到達するあたりで δ_b が急増していることがわかる。また、最大耐力の推移についても、いずれの試験体についても、 δ_b が $\delta_{b,cr}$ に到達したあたりで変化が見られ、 $\delta_{b,cr}$ 到達以後は耐力劣化の度合いが大きくなっている。以上より、文献 1) の安定限界の定義を CFT 柱に適用できるといえる。

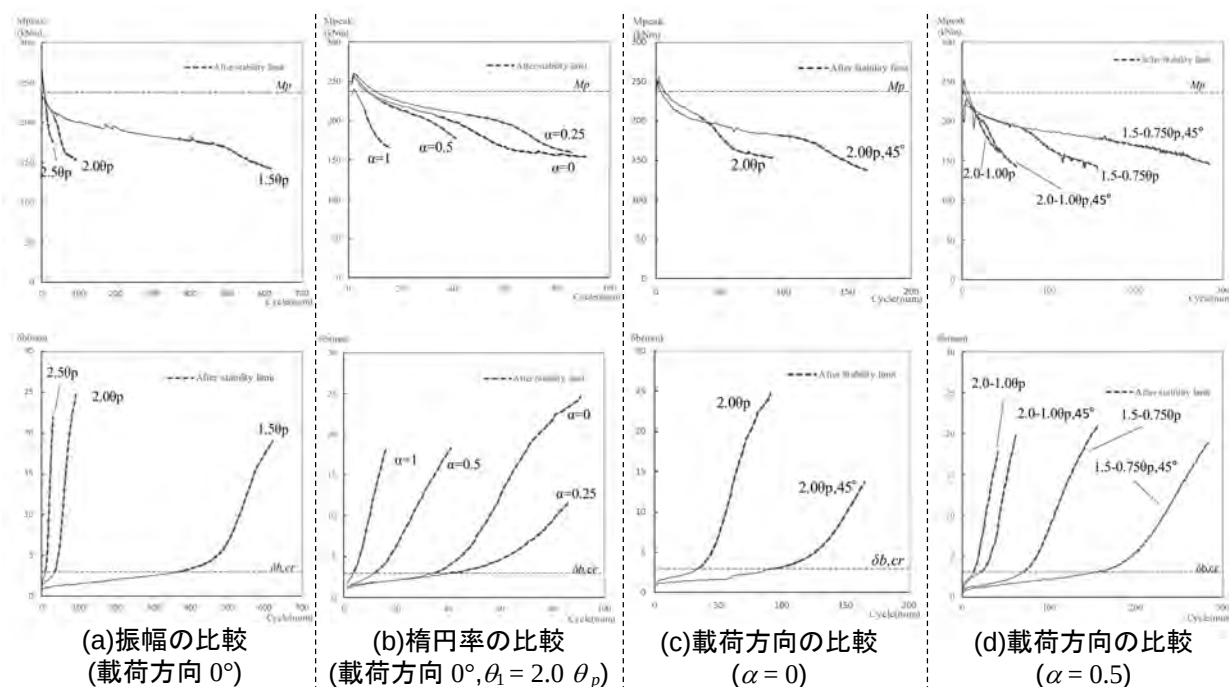


図 5 載荷履歴による M_{peak} と δ_b の推移の比較

4 まとめ

本研究では、局部座屈変形に着目した小振幅でのコンクリート充填角形鋼管柱の水平 2 方向繰り返し載荷実験結果の分析を行った。得られた知見を以下にまとめる。

- 1) 既報 1) の安定限界の定義より、CFT 柱による耐力劣化の度合いが大きくなる時点と局部座屈変形が急激に増加する時点を概ね捉えることができる。
- 2) 載荷振幅、楕円率が小さいほど、また、載荷方向が 0° より 45° 場合のほうが、耐力劣化や δ_b の進展が緩やかになる。

参考文献

- 1) 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ピング量の制御

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 CuO_2 平面を持ち、電子相関の強い CuO_2 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。 CuO_2 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、 $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{R} = \text{Nd, Pr etc.}$) のように電子を導入するものも存在する。電子ドーピング系銅酸化物高温超伝導体の電子相図を調べ、正孔ドーピング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 $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ ($\text{R} = \text{Nd, Pr etc.}$) 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 $\text{R} = \text{Nd, Pr etc.}$ 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、電子ドーピング以外の効果があることが分かっており、例えば CuO_2 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げられている。

我々は、 200°C 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ピング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、電子ドーピング系銅酸化物高温超伝導体の $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ 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、 $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ 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 LiBH_4 を用いて還元温度 101°C 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と思われたので、2022 年度はヒドリド還元剤を LiBH_4 に固定してより高温での低温化学溶液還元を試みた。 188°C で還元した試料において比熱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。2023 年度は新しいヒドリド還元剤 $\text{LiBH}_3[\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ の使用を試みた。

3 研究成果

表 1 測定試料

Sample	ヒドリド還元剤	還元剤濃度(mM)	還元温度(°C)	還元時間(h)
1	未還元	—	—	—
2	LiBH ₄	200	101	65.5
3	LiBH ₃ [N(CH ₃) ₂]	200	101	60
4	LiBH(C ₂ H ₅) ₃	200	101	64

表 1 に測定試料の一覧を示す。3 種類のヒドリド還元剤 LiBH₄、LiBH₃[N(CH₃)₂]、LiBH(C₂H₅)₃はこの順番で還元力が強くなるとされており、還元剤濃度・還元温度・還元時間がほぼ同じとするとこの順番で還元が進んでいると推定できる。粉末 X 線回折(XRD)で見ると Sample 3, 4 では回折ピークのブロードニングが見受けられる。

今回は室温の核磁気共鳴分光(NMR)を用いて還元度合いを調べた。印加磁場 7 T で周波数 79.58 MHz、パルス幅 2.8 μs のラジオ波(RF 波)パルスを照射し、ソリッドエコーパルス系列(90°x - (τ) -90°y)を使って、⁶³Cu の NMR スペクトルを取得した。パルス間隔 τ は 50 μs、パルス系列の繰り返し時間は 0.1 s とした。

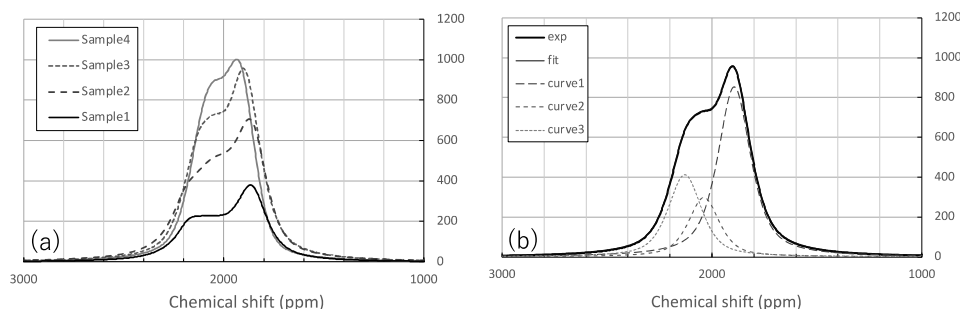


図 1 (a) 室温 NMR スペクトル (b) Sample3 のフィット結果

図 1(a)にソリッドエコーパルス系列によって取得した時間信号を Fourier 変換して得られる NMR スペクトルを示す。図 1(b)に示すように、これを式(1)のような 3 つの Lorentzian ピークでフィットした。

$$y = \sum_{n=1}^3 \frac{A^{(n)}\Gamma^{(n)}/2\pi}{(x - x_c^{(n)})^2 + (\Gamma^{(n)}/2)^2} \quad (1)$$

ここで Lorentzian ピーク $n(n=1, 2, 3)$ の中心周波数(等方性化学シフト)を $x_c^{(n)}$ 、半値幅(線幅)を $\Gamma^{(n)}$ 、積分強度を $A^{(n)}$ とした。それぞれの試料におけるフィット結果を図 2 にまとめる。

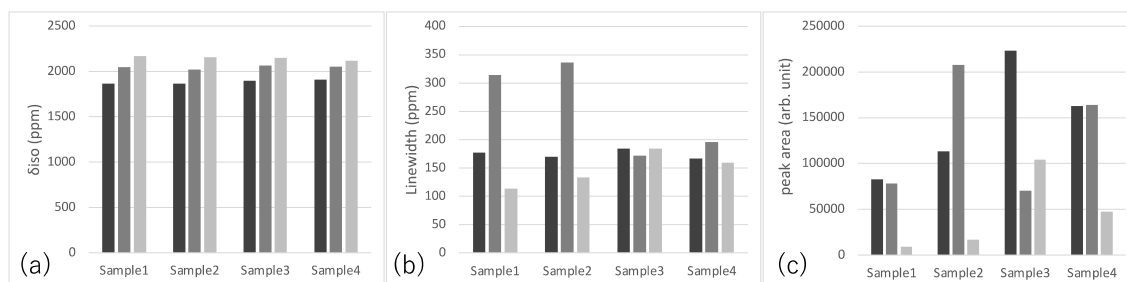


図 2 フィット結果 (a) 中心周波数(等方的化学シフト) (b) 線幅 (c) 積分強度

まず中心周波数について見ると、試料ごとに若干の変動はあるもののおおむね一定と見なせる。 ^{63}Cu はスピン $I = 3/2$ を持つ原子核であり、電気四重極子モーメントを持っている。固体粉末試料の場合、電場勾配と印加磁場のなす角度に関する積算によって、サテライトピークは周波数領域で大きく広がり観測するのが難しい。また電子ドーピング系銅酸化物超伝導体ではホールドーピング系に比べて電気四重極子分裂が小さくなることが実験的に知られており、 CuO_2 面での電場勾配がかなり小さくなっていると考えられている¹⁾。これは電子ドーピング銅酸化物超伝導体を取る T' -構造において、本当は存在しないはずの apical O サイトに残存する酸素が引き起こす CuO_2 面の結晶学的な乱れが原因であるという議論もあるが、一方で第一原理計算からは、乱れない T' -構造においても電子ドーピングによって電場勾配が急速に消失するという予測が得られている²⁾。いずれにせよ図 1 で測定されているのはスピン $I = -1/2 \rightarrow +1/2$ の中心遷移のみであると考えている。3 つの Lorentzian ピークの起源は同定できていない。これらの中心周波数は 5-10% 程度離れており、これは $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ の配向粉末試料で知られている印加磁場方向によって引き起こされるずれ 0.7% よりも 1 桁近く大きい³⁾。従って異なるサイトに由来するものとするのが妥当である。

次に Lorentzian ピークの半値幅について見ると、特に中心周波数 2050 ppm 近傍の 2 番目の Lorentzian ピークの半値幅が Sample 1, 2 および Sample 3, 4 で 2 倍程度異なっている。Sample 3, 4 では XRD 回折ピークのブロードニングが見受けられているので、あるいは結晶構造の劣化に起因している可能性もあるが、反強磁性磁気秩序の抑制兆候と見なすことができるかも知れない。

最後に Lorentzian ピークの積分強度についてであるが、還元が進むにつれて、全体的な振動子強度の増大し、3 つの Lorentzian ピークの強度比が変化している。 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ の粉末試料において $x < 0.125$ の不足ドーピング領域で温度の減少と共に NMR スペクトルの積分強度が減少することが報告されている⁴⁾。これはホールドーピング系で知られている CuO_2 面での動的なスピンダイナミクスの変化に相当するものと解釈されている。本研究の未還元試料 Sample 1 は最適ドーピングに近いものであるが、還元が進むと CuO_2 面での動的なスピンダイナミクスの変化が引き起こされている可能性がある。更なる議論のためには温度依存性などの測定結果の蓄積が必要である。

4 まとめ

電子ドーピング系銅酸化物高温超伝導体の $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-y}$ に酸素欠陥を導入し超伝導を発現させる目的で、ヒドリド還元剤を用いた低温化学溶液還元を施した。今年度は室温で固体粉末試料の NMR スペクトルを取得し還元度合いの違いによる変化を調べた。系統的な変化が得られたもののスペクトルの同定には至らなかった。今後の議論には、温度依存性などの測定データの蓄積が求められる。

4 参考文献

- 1) S. Kambe, H. Yasuoka, H. Takagi, S. Uchida and Y. Tokura, J. Phys. Soc. Jpn., 60(1991)400.
- 2) C. Bersier, S. Renold, E. P. Stoll and P. F. Meier, J. Phys.: Condens. Matter, 18(2006)7481.
- 3) G. V. M. Williams, S. Krämer, R. Dupree and A. Howes, Phys. Rev. B, 69(2004)134504.
- 4) G. V. M. Williams and J. Haase, Phys. Rev. B, 75(2007)172506.

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 2

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、フェーズドアレイアンテナといった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 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3(\text{BZT})$ に着目した。Zr が固溶する事で BaTiO_3 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ーを有し、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リティ性を失う事が予想されたため、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 $\text{Ba}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ ($x = 0 \sim 1.0$) 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 ($x = 0 \sim 1.0$) 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 $x = 0 \sim 0.5$ 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 $x = 0.2 \sim 0.3$ 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、同時に第 2 高調波発生顕微鏡の結果からも確認できた。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。BZT の膜厚が薄くなっても誘電率のチューナビリティは確認でき、BZT 材料が高周波応用に実装できる可能性見出した。

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。今後は高周波領域に適したデバイスへの実装化を目指す。共同研究の成果は 3 件の学会発表を行った。

強誘電体 BaTiO₃ 薄膜における傾斜バンドのエネルギーシフトと電気分極の相関性

岡山大学環境生命自然科学学域 狩野 旬

1 はじめに

BaTiO₃ に代表される酸化物強誘電体が発見された当時よりその半導体物性の研究が試みられたが、プロトタイプ強誘電体は水素結合型の水溶性結晶であったため絶縁体であるという認識が強く、あまり注目されることがなかった。21 世紀に入って極薄膜化させた酸化物強誘電体で電子トンネリング現象が観測されるようになり、その整流性は分極のスイッチングで制御可能であることが報告され、不揮発性メモリ、人工シナプスなどの薄膜デバイス研究開発が大々的になされるようになった。電子トンネリングの起源となる、電気分極が作る反電場効果により傾斜するバンド構造は、対応教員（安井准教授）が合成した BaTiO₃ 薄膜を用いて我々の手により放射光を用いた角度分解硬 X 線光電子分光で解明された。

2 研究目的

しかしながら、研究代表者と対応教員との共同研究成果により解明された強誘電体の傾斜バンド構造 (Sci. Rep. 10, 10702 (2020), 日本物理学会誌 77, 469 (2022)) は未知な点が多い。傾斜バンド構造のエネルギーシフト量は電気分極が結晶中に形成させる反電場に線形対応することが予測されるが、強誘電体薄膜における電気分極は、膜厚、単結晶基板、電極に依存することが知られており、これらの複数パラメーターを制御した環境での実験が求められる。そこで本研究では、強誘電体 BaTiO₃ について複数パラメーターを変えた試料を精密合成し、その試料の分極量を定量化させることを目的とする。

3 研究成果

対応教員が保有するパルスレーザー堆積装置を用い、強誘電体 BaTiO₃ 薄膜を SrTiO₃ (STO), (LaAlO₃)_{0.3}–(SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O₃)_{0.7} (LSAT) 単結晶基板上に厚さを変えて成膜する (5, 10, 20nm)。下部電極は STO, LSAT 基板においては SrRuO₃ (SRO), もしくは Nb 置換した STO 基板で、上部電極は Pt を 250 ミクロン径でドット状に成膜する。今期は電極と BTO の仕事関数バランスを考え、下部電極を SRO とした。面内歪みを大きくすることで as grown での分極安定性を保持したかったため、LSAT 基板を用いることにした。そのため BTO, SRO, LSAT の各原子軌道の結合エネルギーの

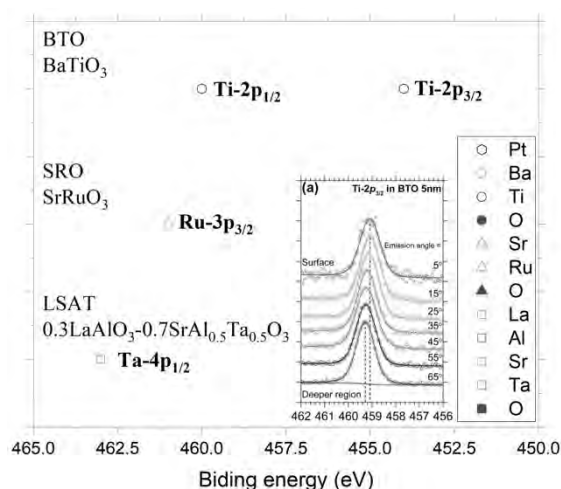


Fig. 1 BTO, SRO, LSAT の構成原子の結合エネルギーの見積もり。

見積もりを行った(Fig. 1)。我々の注目している原子軌道は Ti-2p_{1/2} であるが、Fig. 1 からわかるように Ti-2p_{1/2} の結合エネルギーとの重畳がないことが確認された。この解析結果をもとに現在、Pt/BTO/SRO/LSAT の合成作業を進めている。

4 ま と め

成膜が出来次第 P-E ループ実験により、分極反転を確認したうえで分極値を実測する。なお傾斜バンド構造のエネルギーシフト量は上部電極面内で場所依存性があることを Spring-8 BL09XU での角度分解硬 X 線光電子分光実験により明らかになっているため、Pt 電極厚さを変えた試料で分極値の変化を捉えることを目指す。

次世代ナノ記録材

株式会社 Future Materialz

小林 斉也

1 はじめに

サーバーのバックアップとして必須である磁気テープ用の材料は年々その記録密度が増大し、情報担体の磁性体は超微細であることが求められている。次世代のナノ記録材の開発は非常に重要である。

2 研究目的

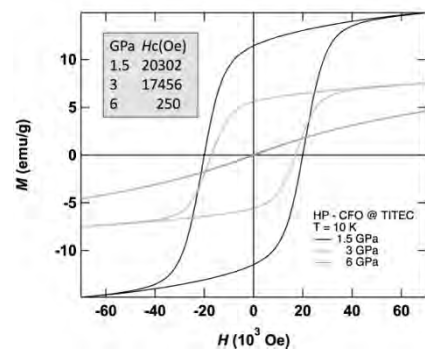
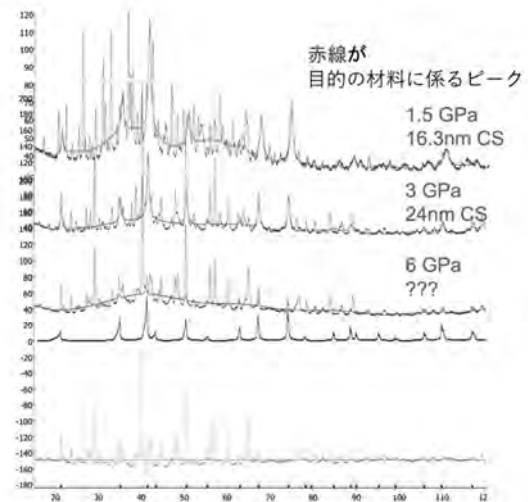
本研究課題では、高压合成法を利用することで 20nm 以下のナノ記録材の粒子を種々の合成条件にて作製し、得られた試料の構成相・粒子サイズ、磁気特性、組成に関する検討を網羅する。

3 研究成果

同じ前駆体原料より種々の合成条件で検討したが、ここでは、1.5, 3, 6GPa での 460℃×30min 処理品について述べる。

常圧下では反応時間 30min では粒子は生成しないが、高压下では粒子がきちんと生成していることが XRD パターンより理解できる。粒子の結晶子サイズ(=粒子サイズであることを TEM で確認済み)は圧力が低いほど小さく(1.5GPa で 16.3nm)、逆に、圧力が高い 6GPa ではほぼ生成が確認できなかった。なお、XRD パターンの赤線は目的とする磁性材のフィッティングカーブであり、それ以外のピークは作製時の添加物や不純物である。これらは後工程で除去することができるので無視する。

VSM 測定結果では、生成相の XRD ピークがシャープなサンプルほど、保磁力と磁化値が高いことが分かった。



4 ま と め

合成圧力が低いほど粒子が細かく、且つ、磁気特性が良いことが分かった。さらに低い圧力下での合成や、作製したサンプルの常圧下でのアニールによる影響等を行い、さらに目標値を得るための最適条件を探索する予定である。

以上

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等に広く用いられているが、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 $\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ 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。

2 研究目的

$\text{Al}_{1-x}\text{Sc}_x\text{N}$ における強誘電性が報告された後に、ウルツ鉱型構造を持ついくつかの物質において強誘電性が報告されている。しかしながらこれまで強誘電性が確認されている物質は、カチオンを置換した固溶体であり、単純な化合物での報告はほとんどない。これは置換されたカチオンが強誘電性の発現、つまり自発分極の反転を助ける役割を果たしていることを想起させる。そこで、本研究では、このような置換元素が本質的に必要かどうかについて無置換の AlN での強誘電性について研究を行うことによって検討した。

3 研究成果

Figure 1には450℃で製膜した AlN における P - E 特性の測定結果を示している。室温では飽和が不十分であり局所的な分極反転にとどまっているのに対して、285℃で測定した場合には角型のヒステリシスループが観測されており強誘電性を示すことが分かった。さらに成膜温度を低下させた場合においては、絶縁破壊電界が増大することによって、室温においても分極反転を確認することに成功した。PUND法による測定から見積もった残留分極の値は $150 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、第一原理計算によって報告されている値とよい一致を示した。一方で、強誘電性の確認はできているものの高電界領域での分極反転における律速段階は、 $\text{Al}_{0.7}\text{Sc}_{0.3}\text{N}$ ではドメイン進展、 AlN では核形成となっていることを示唆する結果を得た。

4 まとめ

本研究では、無置換の AlN において強誘電性の発現を確認することができた。これにより、ウルツ鉱型物質でも置換元素は本質的ではないことが明らかになった。一方で、ドメインダイナミクスは Sc 濃度によって変化することを示唆する結果を得ており、今後は分極反転に対する Sc 置換の効果をより詳細に調査することを予定している。

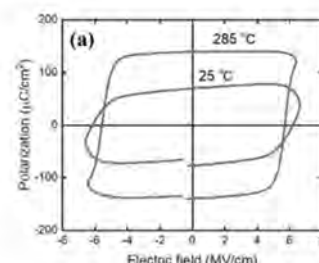


Fig. 1(a) P - E hysteresis curve measured for the 450 °C deposited AlN film at 25 and 285 °C.

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氣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 PbFeO_2F [2]や $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}\text{F}_x$ [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氣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、これまで我々が開発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、それらの結晶構造、誘電特性および光学バンドギャップを調べた。

3 研究成果

薄膜の結晶構造

面直方向の θ - 2θ XRD 測定から、200–300 °Cでフッ化した薄膜では 001 と 002 の回折ピークの位置が温度の上昇とともに低角度側にシフトする様子が観測され、ペロブスカイト構造を維持したまま c 軸長が増加したことが分かった。この結果は、薄膜中の酸素の一部がフッ素に置換されたことを示唆している。350 °Cでフッ化した薄膜では、ペロブスカイト構造を示す回折ピークが完全に消失し、新たに蛍石構造を示す回折ピークが観測された。図 1 に、 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ 前駆体薄膜と 200, 350 °Cでフッ化した薄膜の 103 回折付近で測定した逆格子マッピング (RSM) 像を示す。ペロブスカイト薄膜の [100] 方向は、蛍石薄膜の [110] 方向に対応している。薄膜と SrTiO_3 基板 (0.3905 nm) のエピタキシ

ヤル関係はフッ化後も維持され、 q_x 値と面内格子定数は、前駆体膜が (2.53 nm^{-1} , 0.395 nm)、 200°C および 350°C でフッ化した薄膜がそれぞれ (2.54 nm^{-1} , 0.394 nm)、(2.58 nm^{-1} , 0.388 nm)であった。一方、 200°C でフッ化した薄膜の q_z 値 7.19 nm^{-1} は、前駆体薄膜の q_z 値 7.21 nm^{-1} よりも小さく、 350°C でフッ化した薄膜の q_z 値は 5.43 nm^{-1} と大幅に減少した。これらの結果から前駆体薄膜と 200°C および 350°C でフッ化した薄膜の c 軸長を算出すると、それぞれ 0.416 nm 、 0.417 nm 、 0.552 nm であった。

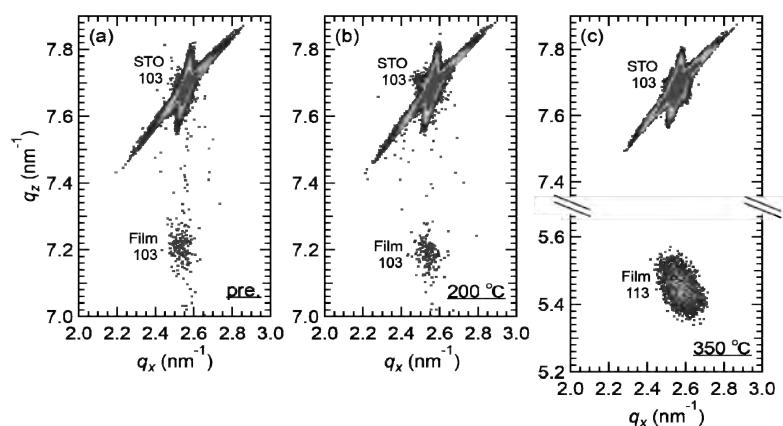


図 1. SrTiO₃基板上に堆積した (a) Bi_{0.8}Ba_{0.2}FeO_{2.9} 前駆体薄膜、(b) 200°C 、(c) 350°C でフッ化した薄膜の RSM 像

X線光電子分光、エネルギー分散 X 線分光法の化学状態分析も考慮すると、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以下のように記述できる。 $200\sim 300^\circ\text{C}$ でフッ化反応させたときは、薄膜は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。このとき、Fe の価数は 3 価のままである。一方、 350°C でフッ化反応させたときは、Fe が 2.5 価に還元され、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と、 c 軸長が大きく伸びた蛍石型構造になる。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は、反応温度の違いによりドーパ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。

200 °Cでフッ化した薄膜の誘電特性

図 2(a)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 $21 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 、抗電界が $136 \text{ kV}/\text{cm}$ であるヒステリシスループを明瞭に示し、電流－電場曲線では抗電界で分極反転ピークが現れた。また、図 2(b)に示すように、この薄膜の圧電応答顕微鏡 (PFM) 像で -12 V 印加した部分が明瞭な分極反転している様子が見て取れる。これらの結果から、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。この強誘電性は、薄膜の空間群 $P4mm$ の正方晶構造に起

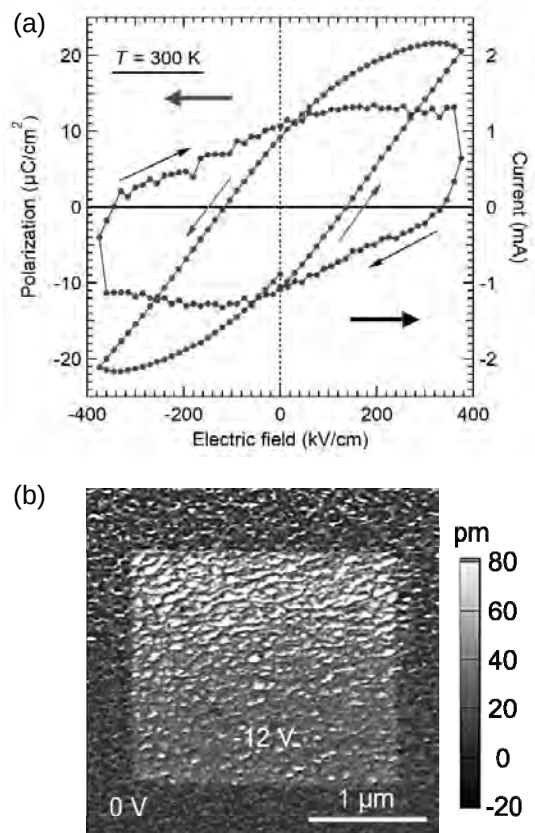


図 2. 200°C でフッ化した薄膜の (a) 周波数 20 kHz 、 300 K で測定した分極－電場曲線および電流－電場曲線と (b) PFM 像

因すると考えられる。さらに、残留分極量は $9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ であり、強誘電体メモリーとして実際に使用されている $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ の残留分極量 $10.0 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ [6] に匹敵することが明らかになった。

フッ化後の薄膜の光学バンドギャップ

図 3 に $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ 前駆体薄膜と 200°C 、 350°C でフッ化した薄膜の光吸収スペクトルを示す。 3.0 eV 付近のピーク強度がフッ化温度の上昇とともに減少した様子が見て取れる。先行研究の第一原理電子状態計算[7]によると、 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ と $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$ はともに間接的なバンドギャップを持つため、Tauc プロットは $(\alpha h\nu)^{1/2}$ で表せる。曲線の直線部分を $(\alpha h\nu)^{1/2} = 0$ に外挿すること

で、 $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ 前駆体薄膜と 200°C と 350°C でフッ化した薄膜の光学バンドギャップ値は、それぞれ 2.0 eV 、 1.7 eV 、 1.2 eV と見積もられた。バンドギャップがフッ化により減少したのは、フッ素を含むことで s-Bi、p-Bi、d-Fe、p-O 軌道間の混成の仕方が低いバンドギャップになる方向に変化し、さらにペロブスカイト型から蛍石型に構造変化することで、より低バンドギャップへと混成が変化したからと考えられる。実際、ペロブスカイト型 PbTiO_3 において、フッ化によりパイロクロア型 $\text{Pb}_2\text{Ti}_2\text{O}_{5.4}\text{F}_{1.2}$ に変化し、バンドギャップを 2.8 eV から 2.4 eV に下がることが報告されており、これが Pb-O 結合長の短縮によるものであると考察されている[8]。電子状態に対するフッ化の影響を解明するには、さらなる分光学的・理論的研究が必要である。

4 ま と め

本研究では、これまで我々が開発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作製し、それらの結晶構造、誘電特性および光学バンドギャップを調べた。その結果、鉄酸フッ化ビスマスである $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_x\text{F}_y$ 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、鉄酸フッ化ビスマスが室温で強誘電特性を示すこと、フッ化が進むとバンドギャップが小さくなることを見出した。今後の取り組みとして、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。

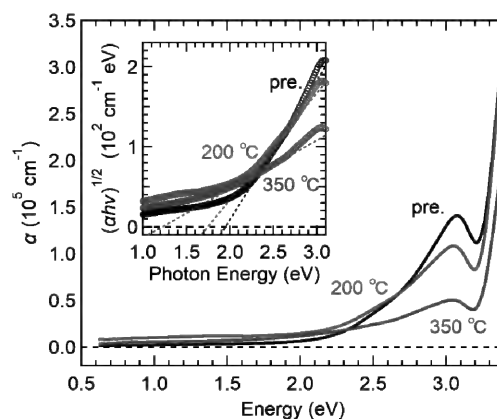


図3. SrTiO_3 基板上に堆積した $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$ 前駆体薄膜、 200°C と 350°C でフッ化した薄膜の光吸収スペクトルおよび $(\alpha h\nu)^{1/2}$ Tauc プロット（挿入図）

- [1] 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] K. Amanuma *et al.*, Appl. Phys. Lett. **66**, 221 (1995). [7] S. Rahimi *et al.*, Phys. Rev. B **106**, 115205 (2022). [8] R. Kuriki *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **140**, 6648 (2018).

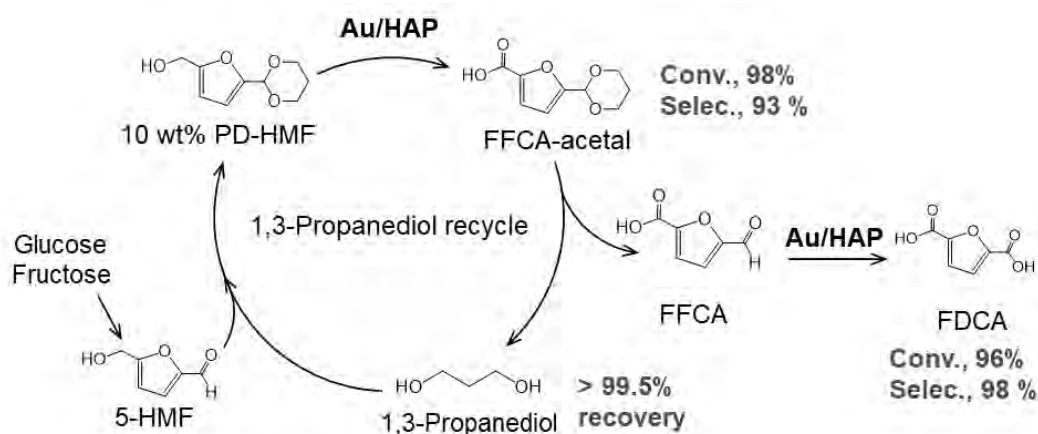
バイオマス変換用担持金属酸化物触媒の開発と構造解析

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レート (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。



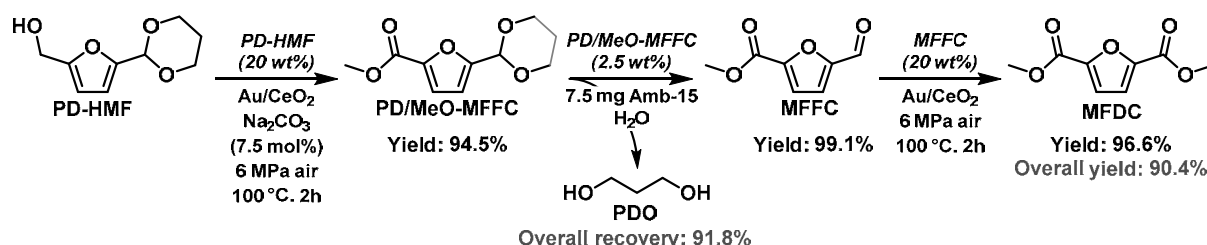
Scheme 2. 保護剤の高い回収率と FDCA の高い生産性を併せ持つ逐次的 FDCA 合成プロセス

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 °C 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

逐次的反応系により保護剤の回収率を大幅に向上できた反面、塩基の使用量はワンポット合成の 2 倍となる基質に対して 4 等量になった。FDCA 合成における塩基の役割は溶液内におけるアセタールの安定化と、難溶性の生成物 (FFCA, FFCA-acetal, FDCA) のカルボン酸を中和して溶解性を向上させることにある。難溶性の中間体・生成物が固体表面に析出すると触媒の失活が起こるため、カルボン酸を生成する水溶液内での FDCA 合成において塩基添加量の削減は極めて難しいことを実証した。そこで、HMF フランジカルボン酸ジメチルを合成する固体触媒反応プロセスを設計するため、高濃度反応の HMF アセタール溶液 (保護剤: 1,3-プロパンジオール) を利用した酸化的エステル化反応を検討した (Scheme 1)。



Scheme 2. Au/CeO₂による HMF アセタールの逐次的な酸化的エステル化反応による MFDC 合成

3 研究成果

本反応系は担持金属触媒 (Au/CeO₂) による 2 つの酸化的エステル化ステップと保護基の回収のための酸触媒による加水分解ステップにて構成されており、中間体は最初の酸化的エステル化によって生成するホルミルフランカルボン酸メチルのアセタール体 (PD/MeO-MFFC) と、酸加水分解によって生成する二次中間体のホルミルフランカルボン酸メチル (MFFC) である。第一段階の酸化的エステル化では PD-MFFC が主要生成物となるが、反応過程で溶媒であるメタノールとのアセタール交換反応により微量であるが MFFC のジメチルアセタール (MeO-MFFC) も生成する。これら 2 つはともに脱保護によって MFFC へと変換できる。20 wt% という高濃度反応における反応パラメーターを最適化したところ、一次中間体の合算収率は 94.5% に到達した。スルホン化ポリスチレンを利用した酸加水分解により一次中間体に対して 99.1% の収率で MFFC (二次中間体) を得ることができており、そのときの保護剤 (1,3-プロパンジオール) の回収率は 91.8% に達した。MFFC の参加的エステル化も 20 wt% という高濃度反応系を構築することができ、MFDC 収率は 96.6% であった。2 つの酸化的エステル化ステップと脱保護ステップにより、原料に対する MFDC 収率が 90.4%、保護材回収率が 91.8%、プロセス全体で使用する塩基量はわずか 7.5 mol% であった。本反応系の特徴は高濃度反応プロセスにより MFDC の高い生産性に加え、保護材の高い回収率と塩基添加量の大幅な削減 (従来プロセスでは 200~400 mol%) にあり、本反応系が今後の商業プロセス設計の基本となると期待している。

4 ま と め

本研究課題では、付加価値の高いバイオポリエステルの原料となるフランジカルボン酸ジメチルを、環境低負荷かつ高い生産効率を担保する固体触媒反応プロセスの構築に取り組んだ。これまでの検討では、グルコースの脱水生成物である5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)のホルミル基を1,3-プロパンジオールで6員環構造のアセタールへと変換し、その“HMFアセタール”を安定な中間体として利用した反応プロセスを構築した。HMFアセタールからのFDCA合成では、高いFDCA収率と保護剤回収率を併せ持つ高濃度反応プロセスを構築できたが、共存させる塩基の使用量削減が大きな課題となった。そこでターゲットをHMFアセタールの酸化的エステル化反応へとシフトした。逐次的な反応システムをデザインすることにより、高い生産性と保護材回収率を保持したまま塩基使用量を大幅に低減できることを見出した。

層状シリケート型 Bi_2SiO_5 強誘電体多結晶薄膜の作製

東北大学/名古屋大学 永沼 博

1 はじめに

HfO 系極薄膜の強誘電体がトンネル接合の障壁材料として近年、注目されている例があるように、新しい強誘電体の探索は新しい電子デバイスを創製する潜在性がある。そのような状況の中、本研究では Bi_2SiO_5 (BSO) に注目した。これまで SrTiO_3 基板上に BSO を製膜し、構造および強誘電性を評価した報告がある。BSO エピタキシャル膜の自発分極は $2P_r=6.4 \text{ uC/cm}^2$ であった。BSO を工業的に利用できるかを検討するためには、量産性に優れた Si 基板上に製膜する必要がある。しかし、Si および配向膜電極上の BSO 薄膜に関する研究報告例はいくつかあるが、その多くは膜構造を中心に調べており、光学特性および強誘電性などの物性についてはあまり研究されてこなかった。

2 研究目的

そこで本研究は、BSO 多結晶膜を Pt 電極付き Si 基板上に作製し、構造解析だけでなく、強誘電性および光学特性を含めて系統的に評価し、量産実用性について検討することを目的とする。

3 研究成果

パルスレーザー堆積 (PLD) 法を用いて BSO 薄膜を Pt 電極付き Si 基板上に室温で製膜し、その後、結晶化のためのポストアニーリングを $500 - 800^\circ\text{C}$ の範囲で 50°C 刻みで行った。高温で加熱するため、基板電極上に Pt 電極の製膜温度はポストアニーリング温度に対応して高温製膜とした。室温製膜した BSO は非晶質もしくは微結晶状態であった。ポストアニーリング温度が 500°C のとき、 Bi_2O_3 が主成分となった。さらに温度を高くすると 550°C 、 600°C のとき BSO に起因する回折ピークのみがあらわれた。また、回折ピークから BSO は多結晶薄膜となっていることがわかった。ラマン測定から 550°C 以上のとき BSO に起因したピークが観測され、X 線回折の結果と BSO 生成に関して一致した。表面粗さを原子間力顕微鏡で評価したところ、 700°C までは RMS は 5 nm 以下であったが、 750°C 以上のとき異相の生成に伴い RMS が急激に増大した。以上の構造解析の結果から、ポストアニーリング温度が 550°C 、 600°C のとき、比較的平坦な BSO 多結晶膜が得られることがわかった。ポストアニーリング温度が 600°C の BSO 多結晶膜について、強誘電体テスターを用いて自発分極を評価したところ、室温での自発分極は $2P_r=7.2 \text{ uC/cm}^2$ となり、BSO エピタキシャル膜に比べて僅かに高い自発分極を得ることができた。また、そのときの比誘電率 (ϵ_r) は 143 であり、比較的の高い値を得ることができた。

4 ま と め

PLD 法を用いて Pt 電極付き Si 基板上に室温製膜し、その後のポストアニーリング温度を適切に制御することにより、比較的、表面が平坦な BSO 単結晶単相膜を作製できる製膜条件を明らかにし、さらに高い自発分極 $2P_r=7.2 \text{ uC/cm}^2$ および高い比誘電率 $\epsilon_r=143$ が得られることを示すことができた。

層状ペロブスカイト強誘電体の研究

防衛大学校 応用科学群 応用物理学科 濱寄容丞

1 はじめに

強誘電体材料は、強誘電性だけでなく焦電性、圧電性をしめすことから、メモリーやセンサー、アクチュエータなどに利用されている。現在使用されている強誘電体はペロブスカイト構造をもつものが多く、 BaTiO_3 や $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ が知られている。しかし、 BaTiO_3 はキュリー温度が 120°C と低く、 $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ は有害元素である鉛を含む問題点が挙げられ、非鉛かつキュリー温度の高い強誘電体が求められている。層状ペロブスカイトは数層のペロブスカイト層と異構造の層が交互に積み重なった構造を持ち、層状ペロブスカイト型強誘電体はペロブスカイト化合物に比べキュリー温度が高い傾向にある。本研究では、層状ペロブスカイト型構造の一種であるペロブスカイトスラブ構造を持つ LaTaO_4 に着目した。 LaTaO_4 は、第一原理計算により代表的な強誘電体である BaTiO_3 に匹敵する自発分極を持つことが報告されているが、強誘電相である直方晶が準安定相であるため強誘電性の報告例がない。そこで、準安定相の安定化かつ高圧電場を印可可能な薄膜に着目し、直方晶 LaTaO_4 エピタキシャル薄膜の作製を試みた。

2 研究目的

本研究では層状ペロブスカイト LaTaO_4 に着目し、適切な基板選択と堆積条件を探索し、 LaTaO_4 エピタキシャル薄膜の作製を試みる。

3 研究成果

これまでペロブスカイトスラブ構造を持ちペロブスカイト層の積層数のことなる $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ において、 $\text{SrTiO}_3(110)$ 基板上に堆積させることでエピタキシャル膜が得られることが報告されている。そこで、 LaTaO_4 を $\text{SrTiO}_3(110)$ 基板上に堆積させた。当初 LaTaO_4 をターゲットにし様々な条件で堆積を行ったが、薄膜由来のピークを確認することができなかった。蛍光 X 線測定により薄膜の組成分析を行った結果、La が Ta に比べ不足していることが明らかとなった。そこで、La 過剰のターゲットを作製し、製膜を行ったところ薄膜由来の X 線回折ピークが得られた。詳細な X 線回折測定により、エピタキシャル成長した直方晶 LaTaO_4 薄膜であることが確認され、エピタキシャル薄膜の作製に成功した。今後、強誘電性等の電気特性について評価していく予定である。

4 ま と め

準安定相である LaTaO_4 をエピタキシャル成長させることで安定化させ、初めてエピタキシャル薄膜を作製することに成功した。。

数値解析による合成梁における合成効果の合理化

北海道大学大学院工学研究院 松井良太

1 はじめに

デッキプレートと鉄筋コンクリートを一体化させた床スラブを鋼梁と一体化させた合成梁は鋼構造骨組において多用されている。文献 1)によれば、合成梁を純鋼梁とみなして設計する事例が多いが、床スラブを一体化させることで合成梁には純鋼梁より高い剛性や耐力を発揮する合成効果が期待できる。この合成効果を、合成梁の寸法や材料を含めた仕様で合理的に評価できれば、耐震性能を満たす鋼構造骨組の柱梁およびブレースに求められる断面は現状より薄くかつ軽くできるなど合理化を図ることが可能である。本報では、昨年度までに実施した合成梁の模型載荷実験と数値解析結果を再検討し、合成梁に求められる性能について整理分析したので、ここに報告する。

2 研究目的

本研究の目的は、合成梁の耐力を評価するうえで同定し難い、鉄筋コンクリートが圧縮力を負担する有効幅を突き止めることである。代表者らは、文献 27)にて 3 体の試験体で有効幅を検討したが、他の試験体での妥当性は未検討であった。そこで、合成梁の仕様と耐力に着目したデータベースを整備した。国内の文献 2)-25)で公表された計 107 体の試験体を対象とした。そのうち 64 体は文献 26)で福岡らが参照した文献 2)-14)と重複し、今回新たに追加した合計数は文献 15)-25)を参照した 43 体となる。

3 研究成果

最大耐力を発揮する前に横座屈した試験体は、検討対象から除外した。本報では、鉄筋コンクリートに圧縮が作用する正曲げ側の耐力に着目した。

図 1 に対象とした試験体のスラブ厚 t と梁せい D の分布を示す。スラブ厚は 40 mm から 200 mm、梁せいは 200 mm から 612 mm の範囲で分布した。

図中のグループ A は、文献中でスタッドの仕様が認められた漸増繰返し载荷を受けるト形試験体である 30 体を示す。全 108 体に注目すると、試験体形式は、ト形が 63 体、十字形が 12 体、1 層の単スパン架構が 15 体、1 層の多スパン架構が 16 体、2 層の多スパン架構が 1 体であった。载荷方法は、単調が 14 体と、繰返しが 93 体であった。柱断面は、角形鋼管が 70 体で、H 形鋼が 37 体であった。柱梁接合部の形式は、工場溶接式が 58 体、現場溶接式が 14 体、その他

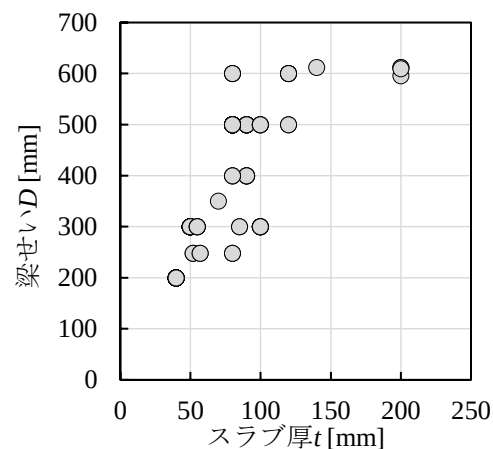


図1 試験体の寸法

の形式が 2 体、不明が 33 体であった。床スラブは、等厚スラブが 33 体、デッキ構造スラブでフラット型が 4 体、波型が 70 体であった。波型のうち、デッキプレートの溝と梁を直交と平行に配置したものはそれぞれ 61 体と 9 体であった。最大耐力は、62 体が下フランジの破断、34 体が局部座屈、11 体が他の要因で決定した。

図 2、3 に各試験体の最大耐力 $M_{\max}$ と、各種合成構造設計指針で提示されている鋼梁もしくは合成梁の全塑性モーメント sM_p 、 cM_p との比率を示す。各図(a)の横軸は床スラブの厚さ t と梁せい D の比、(b)の横軸は文献 28)の『各種合成構造設計指針』で提示されている応力ブロックで鉄筋コンクリート部分の負担する圧縮力 cC と鋼梁の負担する引張力 sT の比を取った。縦軸には合成梁の最大耐力 $M_{\max}$ と鋼梁の全塑性モーメント sM_p もしくは cM_p の比を取った。図 2 より t/D 、 cC/sT と、 $M_{\max}/sM_p$ はそれぞれ、0.13 から 0.34、0.30 から 1.00 と、1.09 から 3.24 の範囲に分布した。 $M_{\max}/sM_p$ が 3.24 と高い値を示した試験体は、床スラブの厚さ 100 mm に対し鋼梁のせいが 300 mm であった。右上に分布した試験体は図 2(a)と(b)の場合でそれぞれ 0.62 と 0.58 を示した。このように床スラブの厚さに対し鋼梁のせいが相対的に小さいために高い合成効果を示し、相関関係は。一方、図 3 より $M_{\max}/cM_p$ は t/D または cC/sT との相関関係は見られないが、1.5 以下に留まっており、柱梁接合部に期待する耐力は cM_p の 1.5 倍以上であればよいことが分かる。

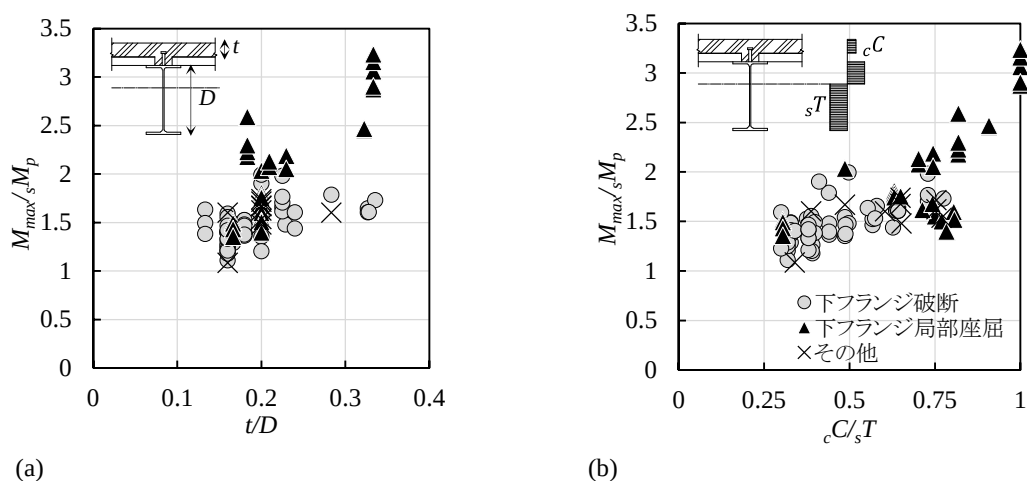


図2 合成梁の $M_{\max}/sM_p$: (a) t/D での比較; (b) cC/sT での比較

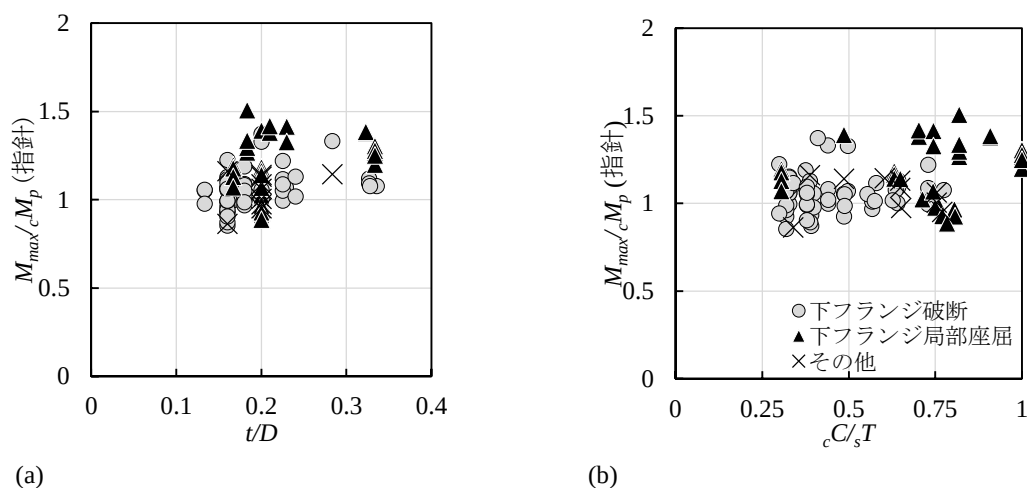


図3 合成梁の $M_{\max}/cM_p$: (a) t/D での比較; (b) cC/sT での比較

4 ま と め

合成梁のデータベースを整備し、最大耐力と耐力評価式の比と、断面仕様から得られる指標との関係について検証した。合成梁の最大耐力は鋼梁の全塑性モーメント評価値との比で見ると、仕様の指標と 0.6 程度の相関係数を示した。合成梁の全塑性モーメント評価値で見ると、この相関関係は現れないが、柱梁接合部に期待する耐力は一定範囲に収まる。今後は、以上の得られた実験結果を追跡する数値解析モデルの検証を重ねる予定である。

参考文献

- 1) 佐藤史都ら、日本建築学会大会学術講演梗概集、構造 III、pp.1009-1010、2022.9
- 2) 松宮智央ら、日本建築学会構造系論文集、593、pp.177-184、2005.7
- 3) 松宮智央ら、日本建築学会構造系論文集、653、pp.1343-1350、2010.7
- 4) 岡田健ら、日本建築学会構造系論文集、547、pp.161-168、2001.9
- 5) 岡田健ら、日本建築学会構造系論文集、554、pp.123-130、2002.4
- 6) 山野辺宏治ら、日本建築学会構造系論文集、487、pp.121-129、1996.9
- 7) 魚住奈緒美ら、日本建築学会大会学術講演梗概集、構造 III、pp.743-744、2013.8
- 8) 福岡大祐ら、日本建築学会大会学術講演梗概集、構造 III、pp.799-800、2013.8
- 9) 五十嵐定義ら、日本建築学会論文報告集、333、pp.63-72、1983.11
- 10) 山野辺宏治ら、日本建築学会構造系論文集、493、pp.91-98、1997.3
- 11) 見村博明ら、日本建築学会構造系論文報告集、407、pp.61-70、1990.1
- 12) 見村博明ら、日本建築学会構造系論文報告集、413、pp.31-39、1990.7
- 13) 見村博明ら、日本建築学会構造系論文報告集、439、pp.153-163、1992.9
- 14) 松宮智央ら、日本建築学会構造系論文集、598、pp.141-147、2005.12
- 15) 加藤勉ら、日本建築学会関東支部研究報告集、54、pp.293-296、1983.7
- 16) 立山英二ら、日本建築学会大会学術講演梗概集、構造 II、pp.1365-1366、1989.10
- 17) 北園健一郎ら、日本建築学会大会学術講演梗概集、構造 III、pp.535-536、1999.9
- 18) 北園健一郎ら、日本建築学会大会学術講演梗概集、構造 III、pp.735-736、2000.9
- 19) 北園健一郎ら、日本建築学会中国支部研究報告集、24、pp.129-132、2001.3
- 20) 石井匠ら、鋼構造論文集、31、pp.65-79、2001.9
- 21) 岡田健ら、日本建築学会構造系論文集、573、pp.185-192、2003.11
- 22) 田中剛ら、日本建築学会構造系論文集、707、pp.127-136、2015.1
- 23) 中田秀樹ら、日本建築学会大会学術講演梗概集、構造 III、pp.759-760、2015.9
- 24) 島田侑子ら、日本建築学会構造系論文集、724、pp.1005-1014、2016.6
- 25) 青柳克弘ら、日本建築学会大会学術講演梗概集、構造 II、pp.837-838、2019.9
- 26) 福岡佑樹ら、日本建築学会大会学術講演梗概集、構造 III、pp.1371-1372、2014.9
- 27) 外山ら、日本建築学会大会学術講演梗概集、構造 III、pp.1091-1092、2022.9
- 28) 日本建築学会、各種合成構造設計指針、2023

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、あるいは ZnO や Ga₂O₃ などの酸化物はワイドバンドギャップ半導体であり、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・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、これら酸化物のナノ材料、とくに三次元的に揃った結晶配向性をもつエピタキシャル薄膜は、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いて日々その重要性を益している。

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。この観点では、単結晶基板上のエピタキシャル薄膜に加えて、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。加えて、これら酸化物半導体の物性制御の観点をいれると、複合カチオン・アニオン化や異原子価ドーピングなどのプロセスも用いられてきた。

一方で、酸化物材料は一般に高い融点をもつことから、薄膜合成や結晶配向性・構造制御にも高温を要してきた。そのため拡散反応や基板への熱影響、分相析出、組成成分の再蒸発などを抑制して、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。こうした酸化物の特徴と要求を考慮し、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ッシングが見出されている。深紫外波長の光は波長が $\lambda < 300 \text{ nm}$ 程度と短く、 $E_{\text{photon}} > 4.1 \text{ eV}$ に相当する高い光子エネルギーをもつ。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追究することは、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

波長 $\lambda < 300 \text{ nm}$ の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、これら薄膜材料に照射した際に、その成長のエネルギーと秩序構造の形成・制御のためのエネルギーとを分離することが期待できる。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化学状態の変化、化学修飾を介して物性制御にも寄与し得る。

本研究では、遷移金属基の酸化コバルト系半導体ならびにワイドギャップ Ga₂O₃ の薄膜に対する真空紫外(vacuum-UV; VUV)領域を含む深紫外波長のランプおよびレーザーの照射による長距離秩序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)を用いて見出し、また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 酸化コバルトエピタキシャル薄膜の構造・導電性制御

深紫外光による活性酸素種の生成とその効果を鑑み、 Co^{2+} からなる CoO 結晶を用いて光照射による構造・物性変化を研究した。 CoO 薄膜を KrF エキシマレーザー($\lambda=248\text{ nm}$)を用いた PLD により、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0001)上に室温・超高真空中でエピタキシャル成長させた後、得られた CoO 薄膜に対して Xe_2^* エキシマランプ($\lambda=172\text{ nm}$, $E\sim 65\text{ mW/cm}^2$)を光源とした光照射を距離 0.5 mm ・大気中・室温において行った。Fig. 1 は PLD 後、および光照射後の CoO 薄膜の XRD 2θ - ω 測定結果と RHEED 像である。PLD 後には $\text{CoO}\{111\}$ 回折のみが検出され、また面内 6 回対称性のストリークパターンから CoO (111)エピタキシャル薄膜が得られた。一方で、光照射後の 2θ - ω 測定では大きな変化は見られなかったが、RHEED 観察では、二重周期構造への変化を示すストリークパターンが出現し、表面近傍における倍周期構造の形成が示唆された。Fig. 2 は光照射(120 min)前後の in-plane ($2\theta/\varphi$) 逆格子マッピング結果である。PLD 後の薄膜では $\text{CoO } 20\bar{2}$ 回折のみが検出され、基板の面直方位に CoO (111)配向したエピタキシャル結晶成長を確認した。一方で、光照射後では $\text{CoO } 20\bar{2}$ 回折強度が低減し、酸化相であり $\text{Co}^{2+}\cdot\text{Co}^{3+}$ の複合原子価結晶である Co_3O_4 $40\bar{4}$ 回折が現れた。また Co_3O_4 $40\bar{4}$ 回折の φ 方位の広がり、 $\text{CoO } 20\bar{2}$ 回折のそれと同等であり、面内の秩序構造と配向性を引き継ぎ、岩塩型 CoO 結晶からスピネル型 Co_3O_4 結晶へのエピタキシャル構造を保持したトポタクティックな相変化を示唆した。これらの結果は、真空紫外光によりオゾン O_3 に加えて原子状酸素 $\text{O}(^1\text{D})$ などより高活性な酸素種が生成され、表面近傍領域の構造変化を誘起を示しており、XPS など付加的な化学状態分析でも検証された。

Fig. 3 は、深紫外線照射による CoO (111)エピタキシャル薄膜の構造変化に伴う導電率変化を、直流四探針法により測定、紫外線照射時間とともに追跡した結果である。薄膜の抵抗率は $>3.7\times 10^3\ \Omega\text{cm}$ から 120 min 後に $\sim 1.0\times 10^1\ \Omega\text{cm}$ まで低減し、導電率は 2 桁程度上昇した。この導電率の顕著な変化は、表面近傍における導電性 Co_3O_4 結晶への構造変化と合致した。以上から、遷移金属基酸化物半導体薄膜である酸化コバルト系に着目し、深紫外ランプ照射による構造変化と物性変化の相関が見出された。

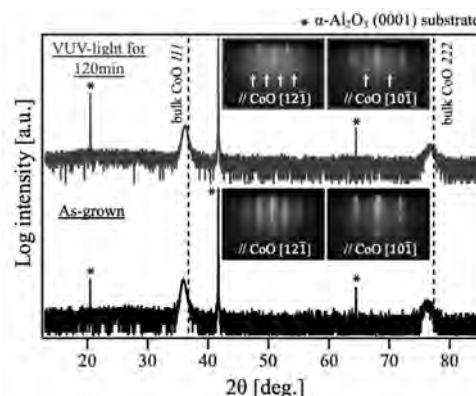


Fig. 1 XRD 2θ - ω scan and RHEED results of CoO (111) epitaxial film after 120 min of VUV-light irradiation.

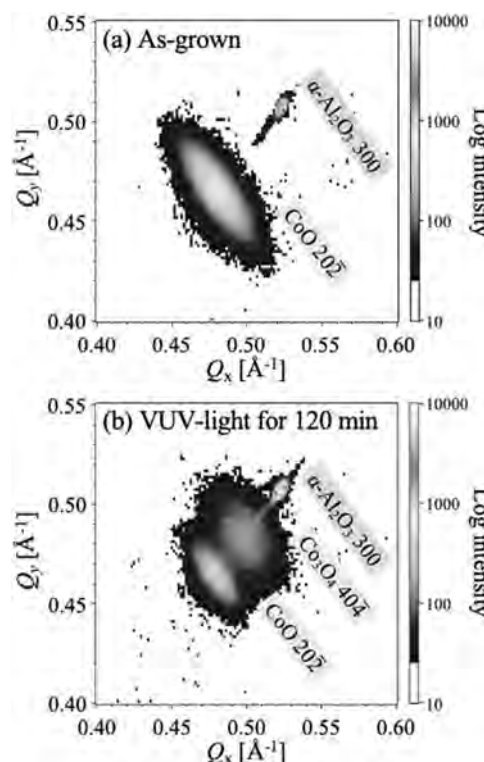


Fig. 2 In-plane RSM ($2\theta/\varphi$) of (a) as-grown and (b) VUV-light irradiated CoO films.

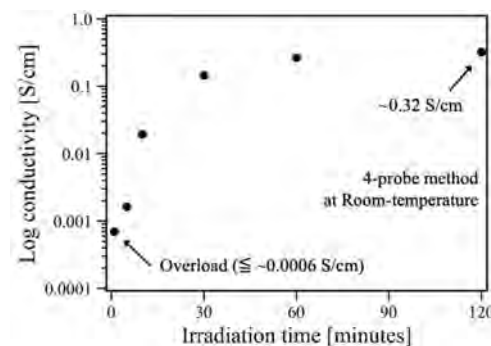


Fig. 3 Electric conductivity changes of CoO (111) epitaxial film plotted as a function of VUV-light irradiation time.

3.2 ポリマー基板上 Ga₂O₃ 薄膜の配向結晶化

さらに、n 型半導体でもある ZnO をバッファ層に用い、ワイドギャップ半導体 Ga₂O₃ 薄膜をフレキシブル基板上にて配向結晶化する合成プロセスも研究した。フレキシブルなシクロオレフィンポリマー(COP)基板上に、非晶質 Al₂O₃、*t*~1 μm)、結晶 ZnO (*t*~50 nm)、非晶質 Ga₂O₃ (*t*~100 nm)を、順に室温で PLD 成長させた。続いて得られた薄膜に対して、秩序構造形成のために KrF エキシマレーザー(λ=248 nm)を表面から非集光で照射(*E*~150 mJ/cm²)し、エキシマレーザーアニーリング(ELA)を行った。Fig.4 は、ELA 前後の薄膜に

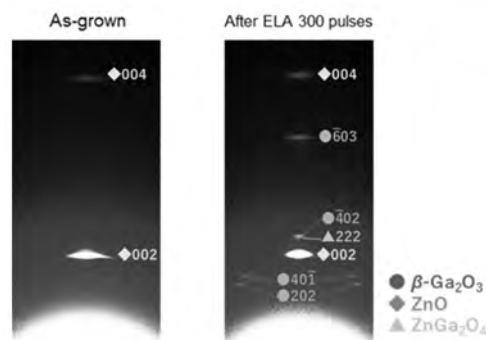


Fig. 4 Reciprocal space maps of layered amo-Ga₂O₃ / ZnO / amo-Al₂O₃ // COP films grown by PLD and after ELA.

ついて Ga₂O₃/ZnO(0001)/Al₂O₃//COP 積層膜の逆格子マップ測定結果である。ELA 前では ZnO(0001) 配向結晶のみ検出された一方、ELA 後は β-Ga₂O₃($\bar{2}01$)一軸配向結晶化が示された。また、β-Ga₂O₃ $\bar{4}02$ の低角側にみられた低強度のスポットは ZnGa₂O₄ 222 回折である。十分な厚さをもつ非晶質 Al₂O₃ 層はエキシマレーザー照射による COP 基板の熱・光劣化抑制に寄与し、結晶 ZnO 層は Ga₂O₃ 薄膜と僅かな界面反応が生じて核形成することにより、β-Ga₂O₃($\bar{2}01$)配向固相結晶化のシード層として寄与していることが明らかになった。さらに、バルク結晶に対し格子定数変化や体積膨張もみられ、ミリ秒単位の時間での急速加熱、結晶化、急冷による熱応力や欠陥の影響についてはさらなる研究が必要である。

4 ま と め

真空紫外(vacuum-UV; VUV)領域を含む深紫外波長の低温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。酸化コバルト系半導体では Co²⁺からなる CoO(111)エピタキシャル薄膜へのエキシマランプ照射(λ = 172 nm)により、表面近傍における Co²⁺・Co³⁺からなるスピネル型 Co₃O₄(111)へのエピタキシャル構造を維持した結晶相変化、および構造再構成に伴う 10² 程度の導電率向上を見出した。また非晶質 Al₂O₃ 層・結晶 ZnO 層等を導入したフレキシブル COP 基板上において、非晶質 Ga₂O₃ 薄膜のエキシマレーザーアニーリング(λ = 248 nm)を行い、長距離秩序形成を誘起する固相結晶化と結晶配向性の制御を介して β-Ga₂O₃($\bar{2}01$)一軸配向薄膜をポリマー基板の劣化を抑制して合成可能であることを見出した。今後は、電子機能的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] Kenta Kaneko, Tomoaki Oga, Satoru Kaneko, Takayoshi Katase, Mamoru Yoshimoto, Akifumi Matsuda, “Buffer-free epitaxial growth of ZnO(0001) thin films at room temperature by tetramethylammonium hydroxide pretreatment of α-Al₂O₃(0001) substrates”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **131**, 383–388 (2023).
- [2] Kenta Kaneko, Qiao Yuchi, Satoru Kaneko, Momoru Yoshimoto, Akifumi Matsuda, “Structural and electrical properties modification of epitaxial NiO(111) films in surface region by vacuum-ultraviolet light irradiation” (in preparation).

鋼構造制振建物におけるダンパー力が合成梁の挙動に及ぼす影響に関する研究

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。ダンパーを取付けた構面（以下、制振構面）はその対角に設けたガセットでダンパーを連結する形式が典型であり、その挙動は層間変形によるものとダンパー力によるものの複合挙動であることが知られている（図1）。

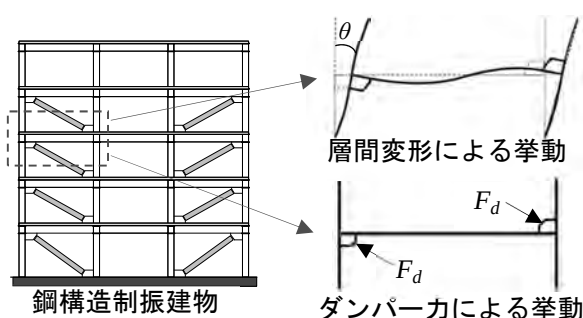


図1 制振構面の挙動

2 研究目的

本研究は、制振構面のダンパー力がスラブに及ぼす影響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、スラブが取付く制振構面にダンパー力のみを与えた載荷実験を実施し、層間変形のみを与えた実験¹⁾と比較して、その力学挙動を把握する。

3 研究成果

図2に試験体形状と歪計測計画を示す。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。試験体はスラブの有無にパラメータを設けた2体であり、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-200×100×5.5×8 (SN490B)の鋼梁、□-175×175×9 (BCR295)の鋼管柱、厚さ9mmのガセットプレートと様々なスチフナ (SN490A)で構成される。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。コンクリートは $F_c=21\text{N/mm}^2$ として調合された普通コンクリートを使用する。スラブ幅は各種合成構造設計指針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

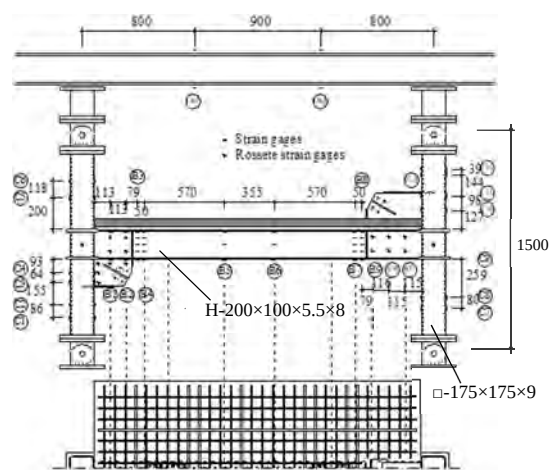


図2 試験体形状と歪計測計画

隔に 1 本ずつ配置され、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 24 本であり、完全合成梁として必要な本数 (15 本) に対して 1.6 倍である。

試験体の柱、梁、載荷梁の歪、パネル、ガセットプレート、スラブ内の鉄筋の歪を計測している。パネル、ガセットプレートとガセットプレートが取り付け断面の鋼梁ウェブは三軸ゲージを使用し、他断面は単軸ゲージを使用している。図 3 に実験のセットアップを示す。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。上部ではピン治具を介して試験体を鉄骨フレームに緊結している。1000kN オイルジャッキは治具を介して反力床、反力壁に緊結し、各ガセットプレートにスプライズプレートを介して高力ボルト摩擦接合した。鉄骨フレームの柱の変形を抑えるため、鉄骨フレーム上部の治具と、反力壁とオイルジャッキを介している鉄骨を治具で緊結している。

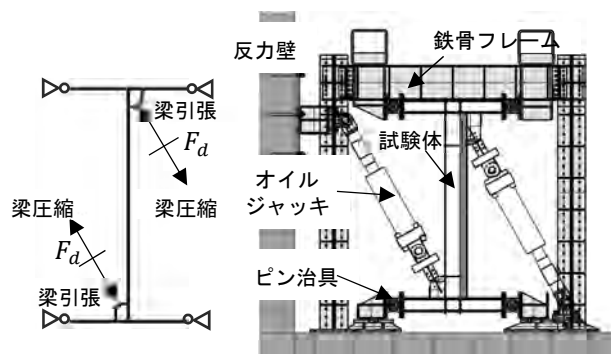
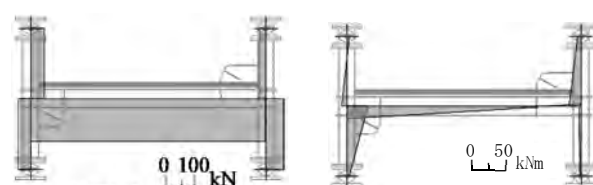


図 3 実験セットアップと力学モデル

載荷はオイルジャッキからガセットプレートとフィンスタフナの交点に作用させ、片側 $F_d=50\text{kN}$ ずつ加力し最大 $F_d=350\text{kN}$ まで実施した。これはスラブなし、スラブ付きの状態と同じである。梁圧縮方向を正側、梁引張方向を負側とする。350kN は実大 5 層制振建物の震動台実験 4) で計測されたダンパー軸力の 1.4 倍相当であり、その梁軸方向成分は鋼梁の降伏軸力の 28% である。また、計測した 4 か所のピン支点での絶対変位から、水平方向と鉛直方向の変形角はほぼゼロであった。

図 4 にスラブ付き試験体の梁圧縮 $F_d=350\text{kN}$ 時における曲げモーメント図と軸力図を示す。合成梁に作用する曲げモーメントは、柱の歪ゲージから算出される曲げモーメントとダンパー力による偏心曲げの釣合いから算出した。 F_d 実験では合成梁に主に正曲げが作用している。



(a) θ 実験 ($\theta=+1/200$) (b) F_d 実験 ($F_d=+350\text{kN}$)

図 4 架構の曲げモーメント図

図 5 にコンクリートスラブ内の鉄筋から計測された歪値に基づく、スラブの歪分布を示す。参考に本実験と同じ試験体に層間変形のみを与えた実験の結果⁹⁾も併せて示す。以後、ダンパー力のみを与えた実験を F_d 実験、層間変形のみを与えた実験を θ 実験とする。 θ 実験と F_d 実験共に歪分布は、梁端付近では鋼梁ウェブ直上付近で最大値を取り、スラブ端に向けて減少する凸形であり、梁中央付近の断面 (B5, B6 断面) では一様な分布に近づく。

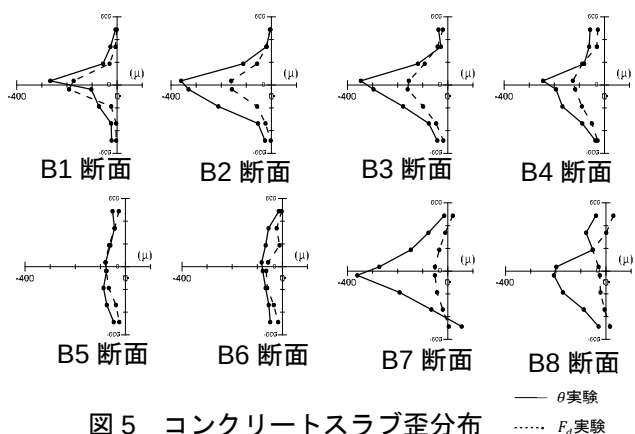


図 5 コンクリートスラブ歪分布

図 6 に図 5 のスラブ歪から求めた有効幅を示す。スラブの有効幅は計測された歪分布と同じ面積と歪の最大絶対値を有する長方形と定義した。 θ 実験と F_d 実験共に、有効幅は梁端から梁中央

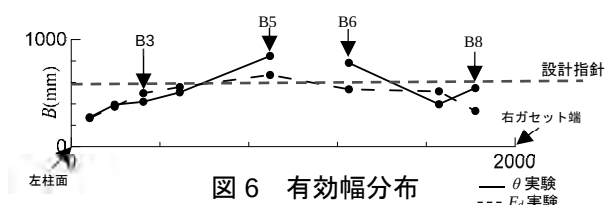


図 6 有効幅分布

にかけて増大する傾向にあり、梁中央付近で各種合成構造設計指針で算出される有効幅(600mm)程度となった。また、B5, B6 断面以外では大きな差異はなく、B5, B6 断面において 1.6 倍の差異が生じているが、鋼梁とスラブの平面保持を仮定して算出される断面二次モーメントと全塑性モーメントでは 1.1 ～1.2 倍程度の小さい差異であることを確認している。

合成梁に作用する応力の釣合いから梁軸力の作用線位置を算出する。図 7 に合成梁の応力を示す。合成梁に曲げモーメント M_b と軸力 N_b が作用し、鋼梁に曲げモーメント M_s と軸力 N_s 、スラブに軸力 N_c が作用する。これらの釣合い、及び鋼梁図心から梁軸力の作用線位置までの距離 d は次式で表せる。

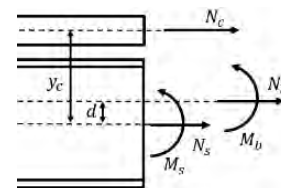


図 7 合成梁の応力

$$M_b = M_s + N_s d - N_c (y_c - d), N_b = N_s + N_c, d = \{M_b - M_s + (N_b - N_s) y_c\} / N_b \quad (4a-c)$$

ここで、 M_b, N_b は柱の歪値と F_d に基づいて柱梁交点での力の釣合いから算出し、 M_s, N_s はそれぞれ鋼梁に作用するモーメントと軸力で歪ゲージから算出し、 y_c は鋼梁図心からスラブ図心までの距離である。スラブの曲げ剛性が鋼梁のものより極めて小さいため、スラブの曲げモーメントを無視する。

図 8 に梁軸力の作用線位置と合成梁の図心位置の分布を示す。ガセットの取り付けしていない部分の鋼梁の歪計測断面で算出した。作用線位置 d は、概ね鋼梁図心から 20mm 付近で梁引張時、梁圧縮時で大きな差は見られなかった。合成梁図心 e は鋼梁とスラブの平面保持を仮定し、スラブの有効幅（図 6）を用いて算出した。梁軸力による偏心曲げ M_N は合成梁図心と梁軸力の作用線位置の差 $e-d$ に梁軸力 N_b を乗じた $M_N = N_b(e-d)$ で求められる。

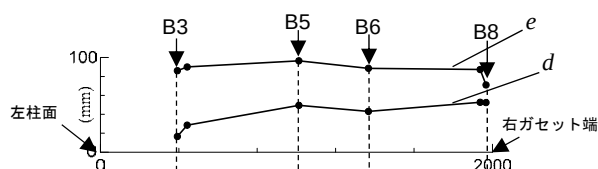


図 8 梁軸力の作用線位置と合成梁図心位置

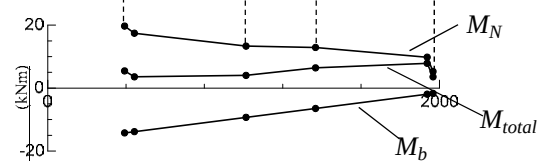


図 9 合成梁に作用する曲げモーメント

図 9 に左右柱梁交点から求まる合成梁の曲げモーメント分布を示す。柱梁交点から求まる曲げモーメント M_b は梁圧縮時に正曲げだったが、偏心曲げを加えると負曲げとなる。 F_d 実験のみで考えれば、 M_N は合成梁に作用する曲げモーメントの大きさを小さくしているが、層間変形による曲げモーメントを含めて考えると曲げモーメントを大きくし、見かけ上で梁耐力を低下させる場合もある。また、 M_N によって曲げ変形が増大し、ひいては見かけ上の梁剛性が低下することが考えられる。今後、軸力による偏心曲げについて検討する。

4 ま と め

スラブを有する制振構面にダンパー力のみを与える実験を実施し、得られた歪挙動、及び層間変形のみを与えた実験との比較から力学挙動を把握した。以下に得られた知見をまとめる。

1. ダンパー力のみを与えた実験と層間変形のみを与えた実験のスラブの歪分布は、概ね同じ形状であり、スラブの有効幅分布も概ね等しい。
2. 合成梁の応力の釣合い、及び歪計測結果から梁軸力の作用線の評価した。これに基づき軸力による偏心曲げモーメントを評価し、これが梁耐力と梁剛性に影響を及ぼすことが示唆された。

参考文献

- 1) 横山 航汰、松田頼征：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実験研究, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2022. 9

異常格子熱膨張を示す遷移金属ジルコナイドの開発と物性評価

東京都立大学理学研究科 水口佳一

1 はじめに

負の熱膨張やゼロ熱膨張を示す異常熱膨張材料は、熱膨張の影響がない素子やデバイスに有用であり、世界中で研究開発が進められている。我々は2022年に、超伝導体である CoZr_2 が負の線熱膨張(c軸)を示すことを見出した[1]。超伝導体であり、かつ広い温度域で体積ゼロ熱膨張の材料を開発できれば、素子界面の温度サイクル耐性が向上し、高性能デバイスの開発につながられる。また、同様のジルコナイド FeZr_2 においても巨大な負の線熱膨張を示すことが報告されており[2]、その起源の一つが8 meV程度の光学フォノンが持つ負のグリュナイゼンパラメータであることが示唆されていた。遷移金属ジルコナイドの異常熱膨張の起源解明のために、さらなる熱膨張特性評価やフォノン解析がもてめられ

2 研究目的

本研究では、正方晶系 CuAl_2 型構造を持つ遷移金属ジルコナイド CoZr_2 , NiZr_2 , FeZr_2 , およびそれらの固溶系において、熱膨張係数(X線回折による)および基礎物性を評価し、さらに比熱や音速の測定、フォノン計算から上述の光学フォノンと異常熱膨張の関連を探ることを目的とした。また、本系における体積ゼロ熱膨張実現に向けた物質開発も目的とした。

3 研究成果

CoZr_2 , NiZr_2 , FeZr_2 , およびそれらの固溶系($\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Zr}_2$)の比熱測定を行い、格子比熱 C_{lat}/T^3 の解析から8 meV程度のエネルギーを持つ光学フォノンの寄与の抽出に成功した。負の線熱膨張を示す CoZr_2 および FeZr_2 においては明確なショットキー比熱がみられた。一方、正の熱膨張を示す NiZr_2 では光学フォノンがソフト化し、ピーク構造は消えていった。この傾向は固溶系の解析から系統性を見出すことができている。論文[2]で示された光学フォノンの重要性を示唆する結果と言える。一方、トルコGazi大学とのコラボで行った CoZr_2 , NiZr_2 , FeZr_2 のフォノン計算からは、各バンドのグリュナイゼンパラメータが正になってしまう結果となり、論文[2]とは矛盾する結果となった。比熱と音速測定から見積もったデバイ温度の変化は、フォノン計算と矛盾せず、またフォノン計算から行った超伝導転移温度計算も実験値と矛盾しない結果だったため、我々のフォノン計算は信頼性が高いと考えられる。以上の結果論文原稿を執筆中であり、近日中に投稿予定である。さらに、SPRING-8(BL10XU)にて CoZr_2 の熱膨張係数を高圧下で測定したところ、c軸の負の熱膨張は高圧下でも維持され、a軸の正の熱膨張係数が減少し、その結果として体積熱膨張係数が小さな負の値を示すことを見出した(図1)[3]。今後、さらなる物質開発によって常圧下でも負の体積熱膨張やゼロ体積熱膨張を示すジルコナイドの開発を行う。

4 ま と め

CoZr₂, NiZr₂, FeZr₂, およびそれらの固溶系 (Co_{1-x}Ni_xZr₂) の比熱測定から, 8 meV の光学フォノンと負の線熱膨張の相関が見出された. 一方で, フォノン計算から得られたグリュナイゼンパラメータは正であり, 本系の異常熱膨張の理解にはさらなる研究が必要である. 高圧下実験から, CoZr₂ が圧力下で負の体積熱膨張を示すことを見出した.

引用文献

- [1] Y. Mizuguchi, Md. R. Kasem, Y. Ikeda, J. Phys. Soc. Jpn. 91, 103601 (2022).
- [2] M. Xu et al., Nat. Commun. 14, 4439 (2023).
- [3] Y. Watanabe et al., Adv. Electron. Mater. 2024, 2300896 (2024).

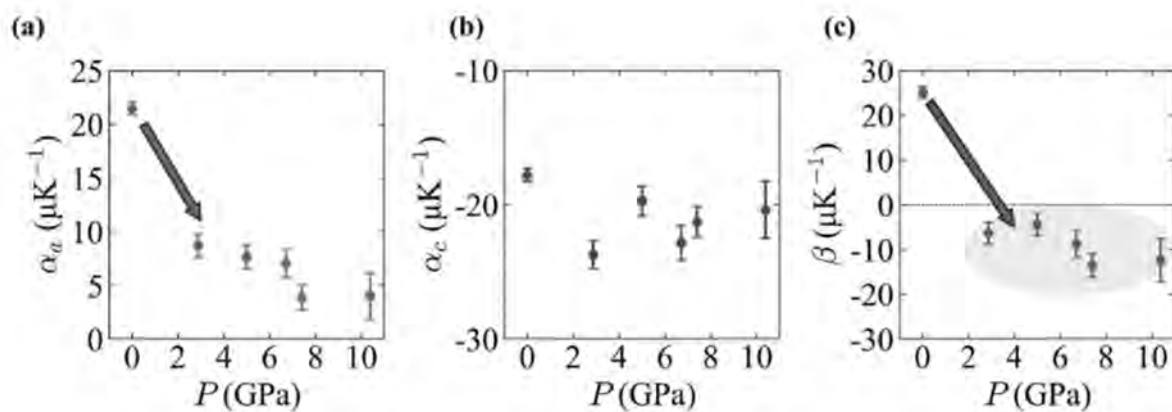


図 1. CoZr₂ の熱膨張係数 ((a) α_a : a 軸, (b) α_c : c 軸, (c) β : 体積) の圧力依存性.

The Japan-Korea-Taiwan Joint Seminar on Earthquake Engineering for Building Structures (SEEBUS)

Project Coordinator Name: Atsushi SATO

Affiliation: Nagoya Institute of Technology

1 Introduction

Korea, Taiwan, and Japan are organizing international workshops to share the latest knowledge on the structural safety of buildings, particularly under seismic actions. This year, the host country is Taiwan, and the workshop will be hosted by the National Taiwan University of Science and Technology (Taiwan TECH) in 2023.

2 Aims of Research

Seismic activity can often exceed expected intensity levels and cause damage to building structures. Ensuring the structural safety of buildings is a critical objective in the field of research. The latest research findings will be shared among three countries, and a discussion will be held to analyze them.

3 Results

Over the course of two days, each country made 10 presentations on the primary structural materials used in reinforced concrete and steel structures, totaling 30 presentations.

4 Conclusion / Summary

Fruitful discussions were held during the workshop, with active participation and questions. It was agreed that the next workshop would take place in Seoul, Korea.

2023 年 日中韓－高層建築フォーラム

株式会社 竹中工務店

中井 政義

1 はじめに

本フォーラムは、CTBUH（Council on Tall Buildings and Urban Habitat：高層ビルと都市居住協議会、本部は米国シカゴ）のアジアでの活動の一環として、中国、韓国、日本の学識経験者、構造エンジニアを中心に開催されている国際会議であり、2023 年 7 月 7 日（金）に東京工業大学・大岡山キャンパスにおいて開催された。本フォーラムは 2014 年に上海で始まって以来、新型コロナウイルスの流行で中止となった 2020 年を除き、毎年開催されており、今回で 9 回目を数える。

2 研究目的

本フォーラムは、高層建築に関する最新の研究、構造設計事例など様々な取り組みについて、日中韓 3 か国で情報の共有を図るとともにそれらに関する議論を行うことを主目的とする。今回は“Topics in Various Specialized Fields Related to Tall Buildings”のテーマを掲げ、各国から構造に限らず様々な専門分野での最新の開発技術やプロジェクト事例が紹介された。

3 研究成果

フォーラム当日は、各国代表からの開会挨拶に続き、田村幸雄教授（重慶大学）の基調講演、並びに日中韓 3 か国からそれぞれ 3 件、さらに昨年の CTBUH 技術論文（IJHRB）最優秀賞を受賞したオーストラリアの Kenny Kwok 教授を迎えて、合計 11 件の講演が行われた。最近の潮流となっている性能設計、AI や DX に関する最新の取り組み事例等が紹介され、参加者にとって非常に有意義な会議となった。以下に、各講演者と講演のタイトル、及び講演の概要を示す。

【基調講演】

Yukio Tamura（Professor, Chongqing University）：“Aerodynamic Characteristics of Super Tall Buildings with Unconventional Configurations”

高層建物の形態と風力特性（建物全体や外装材に作用する風荷重、風揺れに対する居住性能等）の関係性について、一連の風洞実験結果に基づく研究成果が紹介された。

(1-1) Akihiko Osawa（Associate Professor, Toyo University）：“The Birth and Development of High-rise Buildings in Japan: Historical Development in Building Regulations”

日本における高層建築の誕生と発展の歴史について、主に建築法規制の側面から概観した内容について紹介された。

(1-2) Do Yong Um（Vice President, SIAPLAN Architects & Planners）：“Conversion Vertical Platform: Changdong Sanggye Start-Up And Culture Industry Complex”

スタートアップ文化や地域のレジヤーインフラの基盤開発を目指したソウル市内の都市再生事業と高層建物の設計競技について紹介された。

(1-3) Xinzhen Lu (Professor, Tsinghua University) : “Generative Artificial Intelligence for Structural Design of Tall Buildings”

敵対的生成ネットワーク (GAN) とグラフニューラルネットワーク (GNN) という 2 種類の生成 AI を活用した高層建築の構造設計手法について紹介された。

【IJHRB 受賞講演】

Kenny Kwok (Professor Emeritus, The University of Sydney) : “Designing for Occupant Comfort for Wind-excited Tall Buildings - Recent Progress”

高層建築の強風に対する居住性能評価に関するこれまでの研究と最新の動向について紹介された。

(2-1) Congzhen Xiao (Chief Engineer, China Academy of Building Research) : “Development and Practice of Performance-based Seismic Design of High-rise Buildings in China”

中国における高層建築の耐震性能設計の現状と、指定降伏モードと部材の必要靱性に基づく最新の設計手法の進展について紹介された。

(2-2) Takaaki Udagawa (Structural Engineer, Associate, Nikken Sekkei Ltd) : “Structural Design of a Building with High Damping Provided by Deformation Amplification Mechanisms and Tuned Viscous Mass Dampers”

高さ 70 メートルの鉄骨造オフィスビルにおいて、変位増幅機構と同調粘性マスダンパーを用いて高減衰を図った構造設計事例が紹介された。

(2-3) Myung Sik Lee (Professor, Dongguk University) : “A Study on the Implementation of AI-based Integrated Smart Fire Safety (ISFS) System in Public Facilities”

Min Jae Park (Assistant Professor, Pukyong National University) : “The First Performance-based Structural Fire Design for Office Building in Korea”

AI 技術を活用した公共施設の火災安全統合システムと、CFT 柱と薄鋼板複合梁から成る 20 階建オフィスの耐火性能設計事例が紹介された。

(3-1) Ayako Yasutomi (Senior Manager, Shimizu Corporation) : “DX Challenge in Azabudai Hills”

「麻布台ヒルズ」に完成した日本で最高の高さ (約 330m) となる、地上 64 階の「メインタワー」における生産性向上と品質確保を狙いとした DX への取り組み事例が紹介された。

(3-2) Peng Liu (Arup Fellow, Director, Beijing office, Arup) : “Case Study on the Seismic Design Strategy for Post-quake Functional Buildings in China”

中国において、地震発生後の機能維持に関する規定が定めたことを受け、同規定を満たすための耐震設計の考え方と検討事例が紹介された。

(3-3) Se Jun Jang (Assistant Professor, Kunsan National University) : “Implementation of Multi-trade Prefabrication Focused on MEP System”

設備システムを対象とした BIM ベースのマルチトレードプレファブ工法について、生産性や経済的メリット等を分析した結果が紹介された。

なお、フォーラム前日（7/6）には、海外からの参加者と「日本鋼構造協会／CTBUH 対応小委員会（本フォーラムの主催団体）」委員によるテクニカルツアーを実施した。このツアーでは「虎ノ門・麻布台プロジェクト（正式名称は麻布台ヒルズ）」の作業所を訪問し、上述した約 330m の A 街区／メインタワー（正式名称は「森 J P タワー」）、建設中の B-2 街区／東棟、C 街区／商業棟等を視察し、作業所の担当者より工事概要・現況の説明を受けた。

4 ま と め

今回のフォーラム参加者は、ZOOM での参加者を含め 120 名程度に上り、各講演に対して活発なディスカッションが行われた。閉会時には韓国の Prof. Sang Dae Kim（CTBUH 元会長（2009～2011 年））と和田章・東京工業大学名誉教授（CTBUH 対応小委員会主査）より、4 年ぶりに一堂が会して有意義な討議ができたことについて感謝の意が伝えられ、フォーラムは成功裡にその幕を閉じた。



日本代表（中井政義）の開会挨拶



Prof. Kenny Kwok の講演



フォーラムにおける質疑応答



和田章・東京工業大学名誉教授の開会挨拶



「虎ノ門・麻布台プロジェクト」作業所の視察状況

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、カルコバライト、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一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

本年度はコロナ禍以前の開催頻度と時期に戻すことができ、令和5年7月22日（第3回）および9月30日（第4回）に東京工業大学・大岡山キャンパスの講義室を使って、計2回の研究会を開催した。

◆第3回ナノ材料研究会

若手研究者である谷口貴章先生（物質・材料研究機構）に新規参加していただき、塩田先生（岡山大学）と大野先生（北見工業大学）を含めて合計3名の先生にご講演をいただいた。11名の参加者によりセラミックス材料のナノシートやナノコーティングに関して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。

日時：2023 年 7 月 22 日（土） 14:00～17:30

場所：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. 谷口 貴章（物質・材料研究機構）
「液相剥離ナノシートの構造解析・制御」
2. 塩田 忠（岡山大学）
「水溶液中で超低摩擦を示す炭化ケイ素系コーティング」
3. 大野 智也（北見工業大学）
「ナノコーティング技術を用いた電池材料の開発」



第 3 回ナノ材料研究会 集合写真

◆第 4 回ナノ材料研究会

若手研究者である淵上先生（名古屋工業大学）に新規参加していただき、松田先生（東京工業大学）と坂元先生（静岡大学）を含めて合計 3 名の先生にご講演をいただいた。11 名の参加者により、セラミックスナノ粒子の合成や薄膜結晶配向性の制御およびその作製技術に関して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。

日時：2023 年 9 月 30 日（土） 13:30～17:30

場所：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. 淵上 輝顕（名古屋工業大学）
「酸化物ナノ階層構造体の液相合成と触媒・センサ応用」
2. 松田 晃史（東京工業大学）
「レーザープロセスによる酸化物半導体薄膜の結晶配向性制御とフレキシブル基板への展開」
3. 坂元 尚紀（静岡大学）
「STEM モアレを活用したエピタキシャル薄膜の面内・面外配向度評価」



第4回ナノ材料研究会 集合写真

4 ま と め

本年度は4年ぶりに研究会を2回、対面開催することができた。それぞれ、ともに参加者は11名であったが、すべての講演に関してほぼ全員からの質問・コメントがあり、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。さらに、今年度だけで合計5名の新しい若手研究者にご参画いただくことができ、共同研究なども含めて研究会の益々の発展が期待される。以上のように、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、2022・2023 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。(2024 年 4 月調査)

◆ 横浜国立大学 石田 孝徳

"Cyclic loading tests of CFT columns subjected to bi-directional horizontal forces with small amplitude" Takanori Ishida, Yang Dong, Shoichi Kishiki, Satoshi Yamada ; 12th International Symposium on Steel Structures (12ISSS)

◆ 横浜国立大学 一柳 優子

"Magnetic Properties and XAFS Analysis of PEG-Coated Gd-Doped ZnO Nanoparticles" Kazune Nii, Hiroki Amano, Kentarou Ohara, Kenta Nakazawa, Takeshi Sakamoto, Tomomasa Moriwaki, Yohei Fujita, Yuko Ichiyanagi ; IEEE Transactions on Magnetics

"Harmonic response of Gd-doped Mn-ferrite nanoparticles under AC magnetic field and optimization of Gd doping for MPI applications" T. Sakamoto, K. Nii, Y. Fujita, T. Moriwaki, H. Amano, R. Abe, Y. Ichiyanagi ; AIP Advances

◆ 東京都立大学 梶原 浩一

"Lithium-ion-conducting glass-ceramics of a boron-containing alkali sodalite $\text{Li}_6\text{B}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{Cl}_2$ " H. Arima, N. Tezuka, M. Ishijima, K. Kanamura, K. Kajihara ; J. Ceram. Soc. Jpn.

"Poly(cyclohexylsilsesquioxane)-based hydrophilic thermoset-resistant deep-ultraviolet-transparent glasses with low melting temperatures" K. Kajihara, R. Suzuki, R. Seto, H. Itakura, M. Ishijima ; ACS Appl. Mater. Interfaces

◆ 応用ながれ研究所 糟谷 紘一

「核融合用材料の損耗過程の・その場測定法に関する最近の試み」 糟谷紘一、川路均、徳永俊、平等拓範；2023年度NIFS共同研究夏の合同研究会（筑波大学開催）、（１）多様なイオン種・励起状態を含む周辺プラズマの壁との相互作用を考慮した高精度シミュレーションの検討研究作業会（第1回）と（２）境界プラズマ領域における多相間相互作用の総合的理解研究会（第1回）

「プラズマ対向材料損耗のその場測定：予備実験の結果と将来計画」 糟谷紘一、川路均、徳永俊、平等拓範；第19回クエスト研究会（九州大学応用力学研究所開催）、

「レーザー等照射に付随する生体損傷の極小化の医療診断への応用に向けて」 糟谷紘一、川路均、徳永俊、平等拓範；第1回医療フォトンクスシンポジウム～フォトンクスの医療応用を加速させるには～（大阪大学・银杏会館開催）

◆ 名古屋大学 片山 尚幸

"Zigzag chain order of LiVSe_2 developing away from the vanadium trimer phase transition boundary" K. Kojima, N. Katayama, K. Sugimoto, N. Hirao, Y. Ohta, and H. Sawa ; Physical Review B

"Observation of local atomic displacements intrinsic to the double zigzag chain structure of 1T-MTe_2 ($\text{M}=\text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$)" N. Katayama, Y. Matsuda, K. Kojima, T. Hara, S. Kitou, N. Mitsuishi, H. Takahashi, S. Ishiwata, K. Ishizaka, and H. Sawa ; Physical Review B

"Metastable ordered states induced by low-temperature annealing of $\delta\text{-Ag}_2/3\text{V}_2\text{O}_5$ " T. Kubo, K. Kojima, N. Katayama, T. Runčevski, R. E. Dinnebier, A. S. Gibbs, M. Isobe, and H. Sawa ; Physical Review B

◆ 岡山大学 狩野 旬

"Skewed electronic band structure induced by electric polarization in ferroelectric BaTiO₃" Norihiro Oshime, Jun Kano, Eiji Ikenaga, Shintaro Yasui, Yosuke Hamasaki, Sou Yasuhara, Satoshi Hinokuma, Naoshi Ikeda, Pierre-Eymeric Janolin, Jean-Michel Kiat, Mitsuru Itoh, Takayoshi Yokoya, Tatsuo Fujii, Akira Yasui & Hitoshi Osawa ; Scientific Reports

「強誘電体の電子構造—反電場効果により傾斜するバンド構造—」 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

「強誘電体チタン酸バリウムの電気分極に誘起されたバンド傾斜構造の観測」 押目典宏、狩野旬；放射光

"Skewing of electronic band along the direction of electric polarization in ferroelectrics" Jun Kano, Norihiro Oshime ; SPring-8 Research Frontiers 2020

「強誘電体の傾斜したバンド構造—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

◆ 大阪公立大学 萱沼 洋輔

"Quantum interference of electron-phonon coupled states in semiconductors using phase-locked femtosecond pulses (conference paper)" K. G. Nakamura, I. Takagi and Y. Kayanuma ; International Conference on Matamaterials, Photonic Crystals and Plasmons, 888 (2023)

「単一電子のBerry ring透過 - tight binding model」 萱沼洋輔、Maseim B. Kenmoe；日本物理学会2023年年次大会講演概要集

◆ 龍谷大学 木村 睦

"Thermoelectric Effect of Ga-Sn-O Thin Films for Internet-of-Things Application" Yuhei Yamamoto, Naoki Shibata, Tokiyoshi Matsuda, Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura ; IEICE Trans. Electron., Vol. E107-C, No. 1, Jan. 2024, to be published

"Neuromorphic System using Crosspoint-type TaO_x/Ta Memristors and Direct Device Training for Associative Memory" Mutsumi Kimura, Ryo Tanaka, Shihori Akane, Isao Horiuchi, Yasushi Hiroshima, and Yasuhiko Nakashima ; IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 70, Issue: 9, pp. 4635-4640, Sep. 2023

"In-Ga-Zn-O Memristor with Double Layers of Different Oxygen Vacancy Densities and Long-Term Memory towards Neuromorphic Applications" Tetsuya Katagiri, Tokiyoshi Matsuda, Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura ; Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 62, No. 5, 058002, May 2023

「薄膜メモデバイスとニューロモルフィックシステム」 木村 睦；日本学術振興会 R025 先進薄膜界面機能創成委員会 第18回研究会 「情報通信技術における消費電力マネジメント」, 2024年4月

"Thin-Film Memdevices and Neuromorphic Systems" Mutsumi Kimura ; The 12th RIEC International Symposium on Brain Functions and Brain Computer, SS4-1, Feb. 2024

"【招待講演】 Neuromorphic System using Memristor Array – Application Example of Phase-Change Memory using Cu₂GeTe₃ –" Mutsumi Kimura, Shihori Akane, Isao Horiuchi, Yasushi Hiroshima, and Yasuhiko Nakashima ; PCOS 2023, Nov. 2023

"【招待講演】 Character Inference Learning for Stacked Neuromorphic Devices using IGZO Thin Films" Etsuko Iwagi and Mutsumi Kimura ; IEEE Electron Devices Society Kansai Chapter 第23回 関西コロキウム電子デバイスワークショップ, 2023年10月

"【招待講演】 Synaptic Characteristics of Ferroelectric Capacitors for Neuromorphic Systems" Yuma Ishisaki, Osuke Tanaka, Takumi Kuwahara, Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura ; IEEE Electron Devices Society Kansai Chapter 第23回 関西コロキウム電子デバイスワークショップ, 2023年10月

"【招待講演】 Thin-Film Memristors & Memcapacitors for 3D Integration of Neuromorphic Systems - Display Technology for Electronics Applications !!" Mutsumi Kimura, Yuji Miyato, Hidenori Kawanishi, Michihiro Shintani, Mami N. Fujii, Tokiyoshi Matsuda, Yusaku Magari ; SID Taipei Chapter, Student Chapter, IEEE Tainan Section, Sep. 2023

【招待講演】「酸化物半導体薄膜デバイスによるニューロモーフィックシステム」 木村 睦 ; JST SICORP 日本-台湾研究交流 応用物理学会トータルバイオミメディクス研究会 新材料・新原理で築くニューロモーフィックシステム, 2023年8月

"Fabrication of Ga-Sn-O Thin Film Device by Mist CVD and the Application to Spiking Timing Dependent Plasticity (STDP)" Kazuma Uno, Hodehito Kita, Atushi Horiuchi, Tokiyoshi Matsuda, Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura ; IMFEDK 2023, Nov. 2023

"Characteristics of Non-Volatile Charge Trap Memory based on a-IGZO TFTs with Hf_{0.5}Zr_{0.5}O₂ as a Gate Insulator" Taiyo Shinoda, Yuki Kawasaki, Ren Deguchi, Tokiyoshi Matsuda, Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura ; IMFEDK 2023, Nov. 2023

"Initial State Dependent Neuromorphic Device on Resistance Change of a-IGZO Memristor combined with Capacitor" Kunimoto Masaya, Kazuki Sawai, Kenta Yachida, Tokiyoshi Matsuda, Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura ; IMFEDK 2023, Nov. 2023

"ReRAM using Al-Sn-O Film formed by Mist CVD Method" Arashi Dakeyama, Ryo Ito, Seiya Nakagawa, Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura ; IMFEDK 2023, Nov. 2023

"Switching Characteristics of a-IGZO-based 3-layer ReRAM" Tsuguyoshi Nakaso, Ryo Ito, Tokiyoshi Matsuda, Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura ; IMFEDK 2023, Nov. 2023

"Reset Operation of Thin-Film Neuromorphic Devices integrating a Memristor and a Capacitor" Kazuki Sawai, Kenta Yachida, Yoshiya Abe, Tokiyoshi Matsuda, Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura ; IMFEDK 2023, Nov.

「ミストCVD法によるGa₂O₃薄膜メモリスタのアナログ特性」 伊藤良, 杉崎澄生, 嶽山嵐, 中川聖也, 松田時宜, 河西秀典, 木村睦 ; 薄膜材料デバイス研究会 第20回研究集会, pp. 85-87, 2023年11月

"Spiking Neuromorphic System using Memcapacitors and Pulse Accumulation Circuits" Atsushi Sawada, Reon Oshio, Mutsumi Kimura, Renyuan Zhang, and Yasuhiko Nakashima ; 2023 International Symposium on Nonlinear Theory and its Applications, NOLTA 2023, pp. 124-127, Sep. 2023

"Thin-Film Memristors and Memcapacitors for 3D Integration of Neuromorphic Systems" Mutsumi Kimura, Shu Shiomi, Norito Komai, Etsuko Iwagi, Tomoharu Yokoyama, Yuma Ishisaki, Tokiyoshi Matsuda, and Hidenori Kawanishi ; IEEE SOCC 2023, pp. 303-308, Sep. 2023

"Novel Thin-Film Neuromorphic Devices integrating Memristors and Capacitors" Kenta Yachida, Yoshiya Abe, Kazuki Sawai, Tokiyoshi Matsuda, Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura ; AM-FPD '23 pp. 232-233, July 2023

"Amorphous Ga-Al-O Thin Film Double-layer Memristor with Different Oxygen Density fabricated by Mist CVD Method" Ryo Ito, Sumio Sugisaki, Arashi Dakeyama, Tokiyoshi Matsuda, Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura ; AM-FPD '23 pp. 182-183, July 2023

"Memcapacitor-type Synapse and AC Driving Scheme for Ultra-low Power Consumption Neuromorphic Systems" Takumi Kuwahara, Yuma Ishisaki, Hiroki Umemura, Hiroyuki Nishinaka, Mutsumi Kimura, and Yasuhiko Nakashima ; ICONS 2023, Aug. 2023

◆ 金沢大学 國峯 崇裕

"Single-Bead Microstructures of an AlCrFeCoNi High Entropy Alloy Processed by the Laser Directed Energy Deposition" Kholqillah Ardhian Ilman, Yorihiro Yamashita and Takahiro Kunimine; Advances in Science and Technology

「レーザ指向性エネルギー堆積法で造形したWC-HEA超硬合金の微細組織と硬度」 海老原魁人, 桜井健也, 山下順広, 安井伸太郎, 國峯崇裕 ; 日本金属学会2023年秋期 (第173回) 講演大会概要集

◆ 愛媛大学 斎藤 全

"Effect of iron substitution on electronic conductivity of bismuth sesquioxide glasses" K. Mitsui, Z. Hu, K. Hanzawa, T. Katase, H. Hiramatsu, and A. Saitoh ; Journal of Applied Physics

◆ 東京都市大学 焦 瑜

"Post-earthquake Mechanical Properties of Structural Steel at Elevated Temperatures" Yu Jiao, Satoshi Yamada, Mamoru Kohno, Shoichi Kishiki; Proceedings of 12th International Symposium on Steel Structures

◆ 名古屋大学 竹中 康司

「巨大負熱膨張材料：研究の進展と展望」 竹中康司 ; 粉体および粉末冶金 70 (8) (2023) 361-370

「 $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の構造相転移を活用した負熱膨張材料の開発」 春日井涼太, 門脇義史, 片山尚幸, 平井大悟郎, 竹中康司 ; 粉体および粉末冶金 70 (8) (2023) 371-375

◆ 名古屋大学 谷口 博基

"Antiferroelectricity of titanite-type oxide SrTiGeO_5 and its potential for power electronics applications" T. Uohashi, T. Kuwano, M. Hagiwara, K. Natori, K. Deguchi, and H. Taniguchi ; Applied Physics Letters

"Re-estimation of Maxwell-Wagner relaxation for novel absorbers via (Ta+Ga)-doped rutile-type TiO_2 ceramics with various valence proportions and sintering temperatures" T. Kuwano, Y. Hashimoto, K. Deguchi, and H. Taniguchi ; Journal of Alloys and Compounds

"Controlling dielectric properties of $\text{Nb} + \text{X}$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) co-doped and Nb-doped rutile-type TiO_2 single crystals" S. Kakimoto, Y. Hashimoto, T. Kuwano, K. Kimura, K. Hayashi, M. Hagiwara, K. Deguchi, and H. Taniguchi ; Journal of Materials Chemistry C

◆ 福岡大学 塚越 雅幸

「ケイ酸塩系含浸材の浸透および吸水防止効果に及ぼす素地モルタルの性質の影響」 浦川奈実, 塚越雅幸, 中山一秀, 樫原弘貴 ; 2023 年度 (第63 回) 九州支部研究報告

◆ 豊橋技術科学大学 仲田 章太郎

「あと施工アンカーを用いた増打ちによる露出柱脚の被災後補修 その1 要素実験の計画と結果の概要」 永松孝太郎, 高橋淳平, 仲田章太郎, 松井智哉, 吉敷祥一 ; 日本建築学会大会学術講演梗概集

「あと施工アンカーを用いた増打ちによる露出柱脚の被災後補修 その2 ひび割れ耐力、最大耐力および残存耐力の評価」 高橋淳平, 永松孝太郎, 仲田章太郎, 松井智哉, 吉敷祥一 ; 日本建築学会大会学術講演梗概集

"Study on Seismic Repair by Retightening of Anchor Bolts of Exposed Column Base Part 2. Effect of the unbalanced repair of exposed column bases on non-structural walls." Ramos William, 仲田章太郎, 齊藤大樹 ; 日本建築学会大会学術講演梗概集

"NUMERICAL STUDY ON SEISMIC REPAIR BY RETIGHTENING ANCHOR BOLTS FOCUSING ON SAFETY VERIFICATION AGAINST AFTERSHOCKS" S. Nakada, W. Ramos, T. Saito ; Proceedings of 18th World Conference on Earthquake Engineering

「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、齊藤大樹 ; 日本建築学会大会学術講演梗概集

「塗装や錆がアンカーボルト等の締め直しにおける施工性に与える影響」 仲田章太郎、吉敷祥一 ; 日本建築学会技術報告集

◆ 東北大学 永沼 博

"Ferroelectric polycrystalline Bi₂SiO₅ thin films on Pt-covered Si substrates prepared by pulsed laser deposition combined with post-annealing" H. Takahashi, S. Maruyama, H. Naganuma (責任著者), H. Taniguchi, R. Tahakashi, S. Yasui, K. Kaminaga, Y. Matsumoto ; Journal of Alloys and Compounds

◆ 東京工業大学 中村 一隆

"380-keV Ar⁺ radiation effects on optical phonons in graphite studied with transient reflection measurement" Tetsuya Kimata, Taichi Kato, Itsuki Takagi, Yuma Konno, Hiroyuki Okazaki, Shunya Yamamoto, Tetsuya Yamaki, Kazutaka G Nakamura ; Journal of Applied Physics

"Stimulated Raman bloackade in coherent phonon generation" Itsuki Takagi, Yosuke Kayanuma, Kazutaka G Nakamura ; Solid State Communications

"Ultrafast quantum path interferometry to determine the electronic decoherence time of the electron-phonon coupled system in n-type gallium arsenide" Itsuki Takagi, Yosuke Kayanuma, Kazutaka G Nakamura ; Phsyical Review B

◆ 京都大学 野瀬 嘉太郎

"Effect of crystal growth conditions on carrier lifetime and lattice defects in the solar absorber material ZnSnP₂" I. Sumiyoshi, Y. Nose ; Journal of Applied Physics

◆ 物質・材料研究機構 原田 尚之

"Sputter-grown c-axis-oriented PdCoO₂ thin films" T. Harada*, T. Nagai, M. Oishi, Y. Masahiro ; Journal of Applied Physics

◆ 北海道大学 福地 厚

"Significant effects of epitaxial strain on the nonlinear transport properties in Ca_2RuO_4 thin films with the current-driven transition" Keiji Tsubaki, Masashi Arita, Takayoshi Katase, Toshio Kamiya, Atsushi Tsurumaki-Fukuchi, and Yasuo Takahashi ; Japanese Journal of Applied Physics

"Thickness-dependent intergrowth of Ruddlesden–Popper impurity structures in solid-phase epitaxial growth of Ca_2RuO_4 thin films" Atsushi Tsurumaki-Fukuchi, Takayoshi Katase, and Toshio Kamiya ; Journal of the Ceramic Society of Japan

◆ 東北大学 前田 匡樹

"RESPONSE PREDICTION AND DAMAGE EVALUATION OF A REINFORCED CONCRETE STRUCTURE BASED ON LIMITED SENSOR DATA AND THE KALMAN METHOD" Zhuoran YI, Ayumi OONO, Jonathan MONICAL, Masaki MAEDA ; コンクリート工学年次論文集

「RC造建物の構造健全性評価のための観測記録に基づく性能曲線の補正法と性能曲線を用いた被災度区分判定法の検討」 大野歩美, 易卓然, 前田匡樹, 鈴木裕介 ; コンクリート工学年次論文集

"Response prediction of an RC building using analytical model updated with seismic response observation data

Part 3: Application to cases with difference between real behavior and analytical model" 易卓然, 大野歩美, 前田匡樹, Jonathan Monical, 鈴木裕介, 関松太郎 ; 日本建築学会大会学術講演梗概集

「地震応答観測データに基づき補正した解析モデルによる RC 造建物の応答推定
その2 検討用解析モデルの概要と異なる地震波に対する適用」 大野歩美, 易卓然, 前田匡樹, Jonathan Monical, 鈴木裕介, 関松太郎 ; 日本建築学会大会学術講演梗概集

"UPDATING OF PERFORMANCE CURVE OF AN EQUIVALENT SINGLE-DEGREE-OF FREEDOM SYSTEM AND DAMAGE LEVEL CLASSIFICATION BASED ON SEISMIC RESPONSE OBSERVATION" Zhuoran YI, Ayumi OONO, Jonathan MONICAL, Masaki MAEDA and Matsutaro SEKI ; 構造工学論文集 Vol.70B

◆ 豊橋技術科学大学 松井 智哉

「壁筋比の異なる鉄筋コンクリート造袖壁付き柱の静的加力実験」 江野雄大, 曾根瑠人, 松井智哉 ; コンクリート工学年次論文集

「壁筋比の異なる鉄筋コンクリート造袖壁付き柱に関する実験的研究
その1 : 実験概要および水平荷重－変形角関係」 松井智哉, 江野雄大 ; 日本建築学会学術講演梗概集

「壁筋比の異なる鉄筋コンクリート造袖壁付き柱に関する実験的研究
その2 : 復元力特性モデルと降伏時変形」 江野雄大, 松井智哉 ; 日本建築学会学術講演梗概集

◆ 東京工業大学 松田 晃史

"Buffer-free epitaxial growth of ZnO(0001) thin films at room temperature by tetramethylammonium hydroxide pretreatment of α -Al₂O₃(0001) substrates" Kenta Kaneko, Tomoaki Oga, Satoru Kaneko, Takayoshi Katase, Mamoru Yoshimoto, Akifumi Matsuda ; Journal of the Ceramic Society of Japan

"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

"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

"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

"Vacuum-ultraviolet-light irradiation induced phase transition of Cobalt oxide epitaxial films at room-temperature" Kenta Kaneko, Qiao Yuchi, Satoru Kaneko, Mamoru Yoshimoto, Akifumi Matsuda; MRM2023

"Fabrication of uniaxially oriented β -Ga₂O₃ thin films on flexible polymer substrates by UV laser annealing at room temperature" Ryoya Kai, Tomoaki Oga, Satoru Kaneko, Mamoru Yoshimoto, Akifumi Matsuda ; MRM2023

"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

"Phase-Selective Heteroepitaxy of Tetravalent-Doped Ruddlesden-Popper Structure $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ Thin Films" Akifumi Matsuda, Yuki Goto, Kazuya Kawamura, Kenta Kaneko, Satoru Kaneko, Mamoru Yoshimoto ; 2022 MRS Fall Meeting and Exhibits

"Room-Temperature Fabrication of Highly-Oriented β -Ga₂O₃ Thin Film on ZnO/AlO_x-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

"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

"Influence of atomic-scale thermal-nanoimprint patterning and surface modification of the polymer substrate on growth of functional oxide thin films" Tomoaki Oga, Hisashi Miyazaki, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto ; NNT2022

"Rapid Solid Phase Epitaxy of Wide-Bandgap oxide Semiconductor thin films by way of excimer laser processing" Akifumi Matsuda ; IUMRS-ICAM2022

"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

"Room-temperature heteroepitaxy of functional oxide nanomaterials with the use of excimer laser processing" Akifumi Matsuda ; IUMRS-ICYRAM 2022

"Epitaxial growth of aliovalent-doped Ruddlesden-Popper phase layered $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_7$ thin films on LaAlO_3 substrates" Yuki Goto, Shohei Hisatomi, Kenta Kaneko, Tomoaki Oga, Satoru Kaneko, Mamoru Yoshimoto, Akifumi Matsuda ; IUMRS-ICYRAM 2022

"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

「Fe₂O₃バッファ層を用いた紫外レーザーアニーリングによる α -Al₂O₃ (0001) 基板上Ga₂O₃薄膜のエピタキシャル固相結晶化」 甲斐稜也, 沼田拓実, 金子智, 吉本護, 松田晃史 ; 第71回応用物理学会春季学術講演会

「真空紫外光照射を用いた機能性氧化物エピタキシャル薄膜の構造・導電性変化」 金子健太, 喬宇馳, 金子智, 吉本護, 松田晃史 ; 日本セラミックス協会 2024年年会

「La₃Ni₂O₇エピタキシャル薄膜のPLD合成と水素熱処理による構造・物性変化」 河村和哉, 金子健太, 金子智, 吉本護, 松田晃史 ; 第42回電子材料研究討論会

「真空紫外線照射による亜酸化銅エピタキシャル薄膜の表面構造変化と導電性向上」 喬宇馳, 金子健太, 山中悠生, 金子智, 吉本護, 松田晃史 ; 第42回電子材料研究討論会

「不純物ドーブ非晶質Ga₂O₃薄膜へのエキシマレーザー照射による室温固相結晶化と照射条件が与える構造・特性への影響」 沼田拓実, 甲斐稜也, 金子智, 松田晃史, 吉本護 ; 第84回応用物理学会秋季学術講演会

「真空紫外光励起酸素によるCoO薄膜の非加熱トポタキシャル相変化」 金子健太, 喬宇馳, 金子智, 吉本護, 松田晃史 ; 第84回応用物理学会秋季学術講演会

「アモルファス酸化ニオブ系薄膜におけるエキシマレーザー照射による導電性制御」 大澤樹, 金子健太, 金子智, 松田晃史, 吉本護 ; 第84回応用物理学会秋季学術講演会

「ELAによるポリマー基板上Ga₂O₃配向薄膜の作製と結晶構造解析」 甲斐稜也, 沼田拓実, 金子智, 吉本護, 松田晃史 ; 第39回 日本セラミックス協会 関東支部研究発表会

「PLD法による酸化タングステンエピタキシャル薄膜の合成と価数制御」 加藤礼雄, 金子健太, 金子智, 吉本護, 松田晃史 ; 第39回 日本セラミックス協会 関東支部研究発表会

「p/n半導性制御のための不純物ドーブ 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70回応用物理学会春季学術講演会

「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70回応用物理学会春季学術講演会

「LaNiO₃エピタキシャル薄膜の構造・物性への4価ドーピング効果」 河村和哉, 後藤裕己, 金子健太, 金子智, 吉本護, 松田晃史 ; 第70回応用物理学会春季学術講演会

「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70回応用物理学会春季学術講演会

「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70回応用物理学会春季学術講演会

「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

「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

「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 ; 第42回電子材料研究討論会

「深紫外レーザーアニーリングによるポリマー基板上的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; 第42回電子材料研究討論会

「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

「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パ 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

「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

「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

「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

「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的 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

「一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

「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

「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

「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

◆ 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ロッキング架構における引きボルト接合型柱梁接合部の構造性能評価」 増田顕, 松田和浩; 第16回日本地震工学シンポジウム

「壁柱の一般部弾性圧縮変形に着目したCLTロッキング壁柱の構造性能評価 その1 実験概要と実験結果」 永井聡, 増田顕, 犬塚千聖, 松田和浩; 日本建築学会大会学術講演梗概集

「壁柱の一般部弾性圧縮変形に着目したCLTロッキング壁柱の構造性能評価 その2 評価手法と結果」 増田顕, 犬塚千聖, 松田和浩; 日本建築学会大会学術講演梗概集

"Mechanical Behaviour of Column Bases for CLT Rocking Frames" Akira MASUDA, Kazuhiro MATSUDA; 17th World Conference on Timber Engineering (WCTE2023)

◆ 東京都立大学 水口 佳一

"Superconductivity in Indoped AgPbBiTe₃ compounds synthesized by high-pressure synthesis" T. Sawahara, H. Arima, T. Katase, A. Yamashita, R. Higashinaka, Y. Mizuguchi; Physica C

◆ 愛知工業大学 森 竜雄

"Fabrication of Polystyrene-Added Perovskite Solar Cells" Koichi Okamoto, Tomoki Oyama, Fumiya Sato, Noriyuki Taoka, Yusuke Ichino, Yoshiyuki Seike, Seiichiro Izawa, Yutaka Majima, Tatsuo Mori ; The 11th International Conference on Molecular Electronics & Bioelectronics (M&BE11)

◆ 名古屋大学 矢野 力三

"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

"Evidence of unconventional superconductivity on the surface of the nodal semimetal CaAg_{1-x}Pd_xP" Rikizo Yano, Shota Nagasaka, Naoki Matsubara¹, Kazushige Saigusa¹, Tsuyoshi Tanda, Seiichiro Ito, Ai Yamakage, Yoshihiko Okamoto, Koshi Takenaka and Satoshi Kashiwaya ; Nature Communications

◆ 量子科学技術研究開発機構 八巻 徹也

"Ultrafast phonon dynamics in surface-polished glassy carbon" Itsuki Takagi (Tokyo Tech), Yuma Konno (Tokyo Tech), Tetsuya Kimata (Tokyo Tech, QST), Kazutaka G. Nakamura (Tokyo Tech) ; 33rd International Conference on Diamond and Carbon Materials

"Coherent optical phonons in HOPG modified by Ar-ion irradiation" Tetsuya Kimata (Tokyo Tech, QST), Taichi Kato (Tokyo Tech), Itsuki Takagi (Tokyo Tech), Yuma Konno (Tokyo Tech), Hiroyuki Okazaki (QST), Shunya Yamamoto (QST), Tetsuya Yamaki (QST), Kazutaka G. Nakamura (Tokyo Tech) ; 33rd International Conference on Diamond and Carbon Materials

"380-keV Ar⁺-irradiation effects on optical phonons in graphite studied with transient reflection measurement" Tetsuya Kimata (Tokyo Tech, QST), Taichi Kato (Tokyo Tech), Itsuki Takagi (Tokyo Tech), Yuma Konno (Tokyo Tech), Hiroyuki Okazaki (QST), Shunya Yamamoto (QST), Tetsuya Yamaki (QST), Kazutaka G. Nakamura (Tokyo Tech) ; Journal of Applied Physics

◆ 東京農工大学 山本 明保

"Super-strength permanent magnets with iron-based superconductors by data- & researcher-driven process design" A. Yamamoto, S. Tokuta, A. Ishii, A. Yamanaka, Y. Shimada & M. D. Ainslie ; npg Asia Materials

フロンティア材料研究所 2023年度共同利用研究報告書

発行日： 2024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

問合せ： 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

〒226-8501 横浜市緑区長津田町 4259 R3-27

TEL：045-924-5968

FAX：045-924-5978

e-mail：suishin@msl.titech.ac.jp

ホームページ：https://www.msl.titech.ac.jp

東京工業大学と東京医科歯科大学が統合し、2024年10月に東京科学大学が誕生します。