

# 共同利用研究報告書

2024 年度

東京科学大学 総合研究院  
フロンティア材料研究所

**Annual Report 2024 – 2025**

Collaborative Research Projects  
of Materials and Structures Laboratory,  
Institute of Integrated Research,  
Institute of Science Tokyo

2025/6, No.29

## はじめに

本報告書は、2024年4月から2025年3月にかけて東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所において実施された共同利用研究の成果をまとめたものです。本年度は116件の共同利用研究を実施し、総勢403名の研究者にご参加いただきました。限られた予算の中で、多くの優れた成果をご報告いただいた共同利用研究者の皆様に、心より御礼申し上げます。

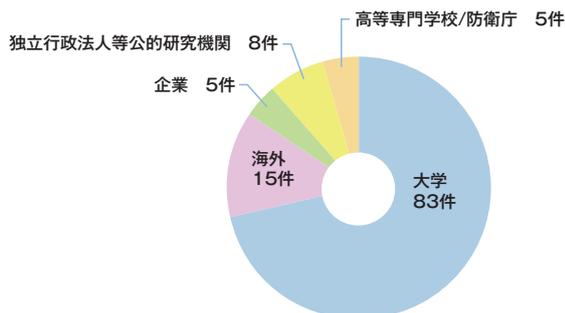
当研究所の前身である工業材料研究所および応用セラミックス研究所は、セラミックスや建築材料・構造を基盤とした研究分野において卓越した業績を挙げており、これまで大学内外の研究者と連携して先導的な研究を推進してまいりました。平成21年6月25日には、全国共同利用・共同研究拠点「先端無機材料共同研究拠点」として文部科学省より認定を受け、令和6年度は第4期中期目標・中期計画の3年目にあたります。今後とも皆様のお力添えを賜りつつ、引き続き本拠点としての活動を着実に推進してまいります。

近年、基盤的研究経費の削減により、我が国の研究開発力の低下が懸念されております。そのような中において、共同利用研究制度はますます重要性を増しており、全国の研究者の皆様にとっても極めて有意義な仕組みであると考えております。本拠点では、運営体制の一層の充実を目指し、毎年度皆様からいただくご意見を真摯に受け止め、継続的な改善に努めております。

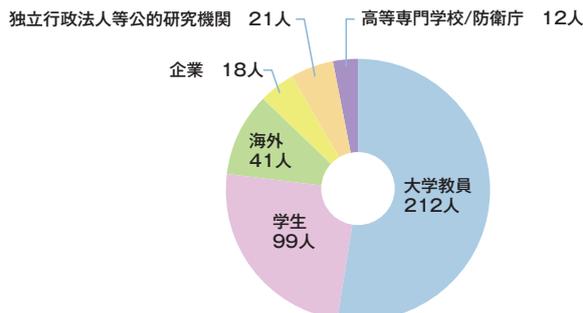
共同研究委員会 委員長 鎌田 慶吾

### 2024年度共同利用研究の統計

2024年度採択件数内訳  
(合計116件、機動的共同利用研究6件を含む)



2024年度共同研究者内訳  
(合計403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	
<b>特定共同研究</b>					
	建築物の応答特性を踏まえた非構造部材の耐震性能評価	石原 直	東京科学大学 フロンティア材料研究所		1
	計算・データ科学に基づいた電子材料の機能解明と設計	大場 史康	東京科学大学 フロンティア材料研究所		4
	多元素複合酸化物の触媒設計による新反応場創出	鎌田 慶吾	東京科学大学 フロンティア材料研究所		6
	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	9
<b>国際共同研究A</b>					
	Seismic isolation for buildings in earthquake areas	CASUTA Andreea	Technical University of Civil Engineering Bucharest	吉敷 祥一	12
<b>国際共同研究B</b>					
	Symmetry-Operation Assisted Materials Design and Novel Ferroelectric Materials Realization with High Pressure Synthesis Techniques	CHEN, Wei- Tin	Center for Condensed Matter Sciences National Taiwan University	東 正樹	15
	Research on seismic performance and design method of rocking steel frame with column uplift	CUI Yao	Dalian University of Technology	吉敷 祥一	17
	Innovative retrofit solution for existing RC structures	Di Ludovico Marco	University of Naples Federico II	河野 進	21
	Effect of seismic pounding on self-centering wall-frames	H. A. D. Samith Buddika	University of Peradeniya	河野 進	23
	Ultrafast coherent phonon dynamics in topological materials	Jianbo Hu	China Academy of Engineering Physics	中村 一隆	26
	Earthquake Ground Motion Parameters for the Monument Zones of the World Heritage Site of the Kathmandu Valley	Maskey Nath Prem	Tribhuvan University	河野 進	28
	Development of Alternative Material for Round River Stone Masonry Housing	Motra Gokarna Bahadur	Tribhuvan University	河野 進	30
	Development of numerical constitutive model for confined concrete	Mukai David	University of Wyoming	河野 進	33
	Development of ultra-high-performance concrete using various waste resources	NAM Jeongsoo	Chungnam National University	河野 進	35
	Hydrogen-Induced TFT Operational Transformation in Tin Monoxide TFT	野村 研二	University of California, San Diego	井手 啓介	38
	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	41
	Seismic response analysis of base-isolated structures under long-period ground motions	QU Zhe	Institute of Engineering Mechanics, China Earthquake Administration	吉敷 祥一	42
	Development of high-performance carbon neutral seismic force resisting system	Yang Tony T. Y.	The University of British Columbia	河野 進	45

High-pressure synthesis and complex structural evolution of $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ )	Youwen Long	Institute of Physics, CAS	東 正樹	48
--	-------------	---------------------------	------	----

## 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	51
金属伝導性配位結合水素化物の創製	飯村 壮史	物質・材料研究機構	平松 秀典	53
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	54
志賀火山における噴火履歴および噴火過程の解明	石崎 泰男	富山大学 学術研究部	寺田 暁彦	56
電磁探査による草津白根山の地下構造の把握	石須 慶一	九州大学	寺田 暁彦	58
強結合電子・格子系における光励起量子多体ダイナミクスへの量子情報論的アプローチ	石田 邦夫	宇都宮大学	中村 一隆	59
鉄系酸化物磁気ナノ微粒子の形状制御と磁気及び熱力学的特性分析	一柳 優子	横浜国立大学 大学院工学研究院	川路 均	61
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—	犬伏 徹志	近畿大学 建築学部	佐藤 大樹	63
ビリジニウム誘導体塩の比熱測定	上田 康平	阿南工業高等専門学校	川路 均	66
赤外光デバイス応用のための新規半導体材料の開発	上原 日和	自然科学研究機構 核融合科学研究所	片瀬 貴義	68
単分散チタニア球合成におけるアンコンシャスプロセス因子の解明	榎本 尚也	有明工業高等専門学校	松下 伸広	70
3D積層造形で作製したアルミナセラミックス内部欠陥形成機構の放射光X線CT観察	大熊 学	物質・材料研究機構	東 正樹	71
火山ガス分析に基づく草津白根山の浅部熱水系活動モニタリング	大場 武	東海大学 理学部	寺田 暁彦	73
ペロブスカイト型強誘電体をベースとした新規負熱膨張材料の研究	岡 研吾	近畿大学 理工学部	東 正樹	74
3次元構造をもつ有機ホウ素化合物の合成と光増感作用に関する研究	小野 克彦	名古屋工業大学 大学院工学研究科	伊澤 誠一郎	76
シリカおよびシリケートの構造と物性	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	79
高密度エネルギー放射に耐える先進材料の計測と応用開発	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	80
分子形成を生じる無機固体における圧力誘起構造相転移の探索	片山 尚幸	名古屋大学 大学院工学研究科	笹川 崇男	82
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	84
白根火砕丘群の噴火履歴とマグマ—熱水系の時間変化の解明	亀谷 伸子	山梨県富士山科学研究所	寺田 暁彦	86
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	87
衝撃荷重下の機械的材料特性における衝撃誘起構造相転移の影響	川合 伸明	防衛大学校 応用科学群応用物理学科	中村 一隆	89
様々な基板上に作製した逆ペロブスカイト型マンガニ基窒化物薄膜における輸送特性	川口 昂彦	静岡大学	片瀬 貴義	90

多元素複合ペロブスカイト酸化物触媒の酸素欠陥形成エネルギー評価	清原 慎	東北大学 金属材料研究所	鎌田 慶吾	92
登山者の求める火山情報と登山者に役立つ火山情報の分析	金 幸隆	名古屋大学 大学院環境学研究所	寺田 暁彦	93
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	95
少数キャリア希土類モノブ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	97
レーザー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	99
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 大学院理工学研究科	平松 秀典	101
スピン状態転移型負熱膨張材料の開発	酒井 雄樹	総合科学研究機構	東 正樹	103
スティショバイト型Al, H:SiO <sub>2</sub> の超イオンH <sup>+</sup> 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	104
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	105
ケイ素架橋π共役化合物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	108
ヘリウム同位体に基づくマグマ起源流体の検出	角野 浩史	東京大学 先端科学技術研究センター	寺田 暁彦	110
プラズマ支援反応性スパッタリングによる新規酸化物半導体薄膜形成技術の開発	節原 裕一	大阪大学 接合科学研究所	井手 啓介	113
IgG1のヒンジ改変体の作出とFcγRI受容体との相互作用解析	妹尾 暁暢	九州大学	谷中 冴子	115
PbWO <sub>4</sub> 添加 BiVO <sub>4</sub> の構造相転移	高井 茂臣	京都大学 大学院エネルギー科学研究科	川路 均	116
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	山崎 義弘	117
電極材料を指向した新規ヒドリド・電子混合導電体の開発	竹入 史隆	近畿大学	東 正樹	120
異方性負熱膨張の起源解明と機能開発	竹中 康司	名古屋大学	東 正樹	121
材料のひずみ・応力状態に基づくプレストレストコンクリート部材の曲げ挙動のモデル化	谷 昌典	京都大学	河野 進	123
チタン石型化合物における新規反強誘電体の開発	谷口 博基	名古屋大学 大学院理学研究科	安井 伸太郎	126
コンクリートの表層品質が各種保護材料の躯体保護性能に及ぼす影響	塚越 雅幸	福岡大学 工学部	吉敷 祥一	127
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	129
イオン交換反応で得られる非平衡半導体ナノ粒子の電子物性評価	寺西 利治	京都大学	真島 豊	132
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	134
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	137
穴あきシリコンナノシートの合成と物性評価	中野 秀之	近畿大学 理工学部応用化学科	真島 豊	139
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illuminus	真島 豊	141

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	河野 進	144
成長環境制御による化合物半導体の物性制御とデバイス応用	野瀬 嘉太郎	京都大学 大学院工学研究科	大場 史康	147
火山噴火災害における地域住民や登山者・観光客のハザード理解とリスク認識に関する研究	秦 康範	日本大学 危機管理学部	寺田 暁彦	149
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	150
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	安井 伸太郎	153
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	155
配位性低分子アシスト液相法で合成されたナノ階層構造体の機能調査	浏上 輝顕	名古屋工業大学	松下 伸広	157
BiFeO <sub>3</sub> 薄膜のマルチフェロイック特性と微構造の相関解明に関する研究	北條 元	九州大学 大学院総合理工学研究院	東 正樹	159
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機械学習を併用したサイズ制御	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	160
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	162
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	松田 建児	京都大学 大学院工学研究科	真島 豊	165
有機-無機ハイブリッドペロブスカイト薄膜の微視的構造と光電子物性	三浦 智明	新潟大学 理学部	東 正樹	166
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	169
固体表面への金属錯体・金属ナノ粒子の精密配置と触媒反応の高効率化	本倉 健	横浜国立大学	鎌田 慶吾	171
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	172
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 工学部電気学科	真島 豊	175
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	176
パルスレーザー堆積法による室温形成化合物極薄膜の高均一化かつ緻密化の検討	藪田 久人	九州大学大学院 システム情報科学研究院	井手 啓介	179
白金微粒子を堆積したイオンビーム照射炭素材料の構造評価	八巻 徹也	量子科学技術研究開発機構 高崎量子技術基盤研究所	中村 一隆	181
風荷重算定時における免震建物の減衰定数に関する研究	山下 忠道	DYNAMIC CONTROL DESIGN OFFICE山下一級建築士事務所	佐藤 大樹	184
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	187
イルメナイト型遷移金属酸化物の構造と物性II	山本 孟	東北大学 多元物質科学研究所	東 正樹	188
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	190

## 一般共同研究C

小振幅で水平2方向荷重を受ける角形鋼管柱の繰返し変形性能	石田 孝徳	横浜国立大学	吉敷 祥一	193
------------------------------	-------	--------	-------	-----

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	196
部分的板厚減少を有する鋼矢板の弾性座屈荷重	大塚 貴弘	名城大学 理工学部	石原 直	197
複雑な形状を含む内装材の力学性能の解明	沖 佑典	国立研究開発法人 建築研究所	黒澤 未来	200
溶液プロセスを用いた電気化学応用センサの開発	片柳 雄大	群馬大学 共同教育学部	松下 伸広	202
次世代ナノ記録材	小林 斉也	株式会社Future Materialz	東 正樹	204
ひずみに着目した鋼構造梁部材及び鋼材の塑性変形能力の検討	焦 瑜	東京都市大学	吉敷 祥一	206
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	209
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	213
層状シリケート型Bi <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> 強誘電体多結晶薄膜の構造解析と強誘電性評価	永沼 博	東北大学/ 名古屋大学	安井 伸太郎	216
高強度鉄筋を使用したRC部材の開発	中野 洋之	高周波熱錬株式会社	河野 進	217
超音波霧化ミストの精密制御によるスピンスプレー法で調製されるグルコースセンサの高精度化	二井 晋	鹿児島大学	松下 伸広	219
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 応用物理学科	安井 伸太郎	222
酸化化物人工超格子薄膜の強誘電性評価	廣瀬 靖	東京都立大学 大学院理学研究科	重松 圭	223
新奇セラミックス材料上での精密金クラスター活性点の構築による環境調和型反応の開拓	増田 晋也	東京大学 大学院理学系研究科	相原 健司	224
深紫外および真空紫外光アニーリングによる酸化物薄膜の結晶成長と構造制御	松田 晃史	東京科学大学 物質理工学院	重松 圭	225
コンクリートスラブ-梁継手高力ボルト摩擦接合部間のシアコネクティブ性能に関する解析的研究	松田 頼征	工学院大学 建築学部	佐藤 大樹	228
ハイエントロピー熱電材料の開発	水口 佳一	東京都立大学 理学研究科	片瀬 貴義	230
コンポジット材料におけるフラクタルネットワーク形成とその輸送物性へのマルチフィラー添加効果	宗像 文男	東京都市大学 理工学部	川路 均	233

## 国際ワークショップ

The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC14)	瀬川 浩代	物質・材料研究機構	東 正樹	235
同済・東京工業大学共同セミナーおよび日本・韓国・台湾の国際合同セミナーにおける都市防災に関するワークショップ	三井 和也	東京科学大学 環境・社会理工学院	河野 進	237

## 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	239
--------------------------------------	-------	------	-------	-----

---

## 共同利用研究に関わる既発表論文

243

---

## 共同利用研究に関わる特許

---







特定研究 (2024年度)

「建築物の応答特性を踏まえた非構造部材の耐震性能評価」

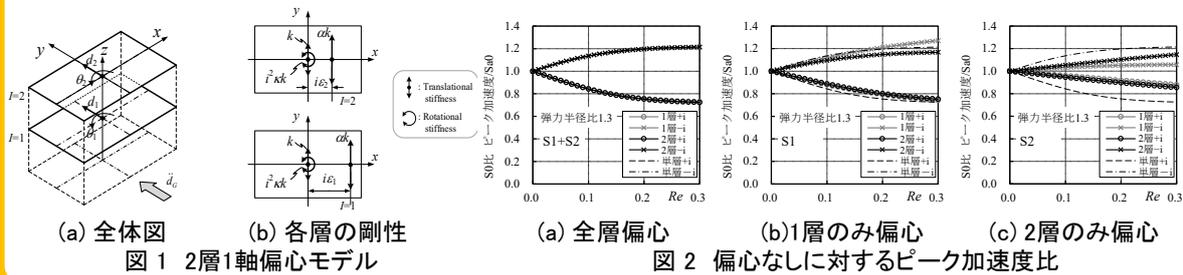
研究代表者：石原直(東京科学大学)

一 研究目的 一

非構造部材の耐震設計では、偏心による構造躯体のねじれ振動の影響は明示的には考慮されていない。研究例はあるものの、増幅の程度や支配パラメータ等は未だ十分に明らかにされていないと思われる。今年度は、基礎的な検討として2層偏心建物を対象として、上下層で偏心が異なる場合を含めて、ねじれ振動が最大加速度に与える影響を検討する。

一 研究成果・効果 一

図 1に示す2層1軸偏心建物モデルを対象として、1層と2層の剛性配置を変化させて地震時の最大加速度の変化を調べた。図2のように、全層偏心などの数種のパターンに対して偏心の大きさ(横軸のRe)と偏心なしに対する加速度比(縦軸のS0比)を把握し、非構造部材の耐震設計に資する基礎的な特性を明らかにした。



特定研究 (2024年度)

「計算・データ科学に基づいた電子材料の機能解明と設計」

研究代表者：大場史康(東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所)

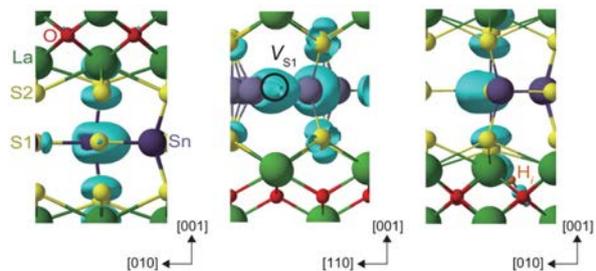
一 研究目的 一

電子材料の真の理解と的確な設計には、機能の起源となる原子・電子スケールの構造まで掘り下げた考察が不可欠である。本課題では、最先端の第一原理計算手法並びにデータ科学手法を駆使して、電子材料の原子・電子構造と機能の相関を解明することを目的とする。また、得られた知見をもとに新材料の設計・提案へと展開することを目指す。

一 研究成果・効果 一

研究成果の一例として、4元系層状オキシカルコゲナイドn型半導体であるLa<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>について、第一原理計算により予測された特異な2電子セルフトラップ状態とそのS空孔及び格子間水素不純物との複合状態を右図に示す。本物質中では、これらの状態が安定化することにより、キャリア電子濃度が制約されることが予測された。この結果は、La<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>及び関連物質のキャリアの生成・補償並びにトラップの機構を理解・設計する上で重要な指針になると考えられる。

その他、新材料設計の支援に向けて、機械学習に基づいて、注目する物性と組成・結晶構造を同時に考慮して物質を分類する手法の開発等を行った。



第一原理計算により予測されたLa<sub>2</sub>SnO<sub>2</sub>S<sub>3</sub>中の2電子セルフトラップ(左)とそのS空孔との複合状態(中央)及び格子間水素不純物との複合状態(右)の原子・電子レベルの構造

発表論文： 1. T. Nagafuji, K. Osuna, K. Hanzawa, T. Gake, S. Bae, Z. Hu, T. Katase, A. Takahashi, H. Hiramatsu, and F. Oba, *J. Mater. Chem. C* 12, 12015 (2024).  
2. N. Sato, A. Takahashi, S. Kiyohara, K. Terayama, R. Tamura, and F. Oba, *Adv. Intell. Syst.* 6, 2400253 (2024).

特定研究 (2024年度)

「多元素複合酸化物の触媒設計による新反応場創出」

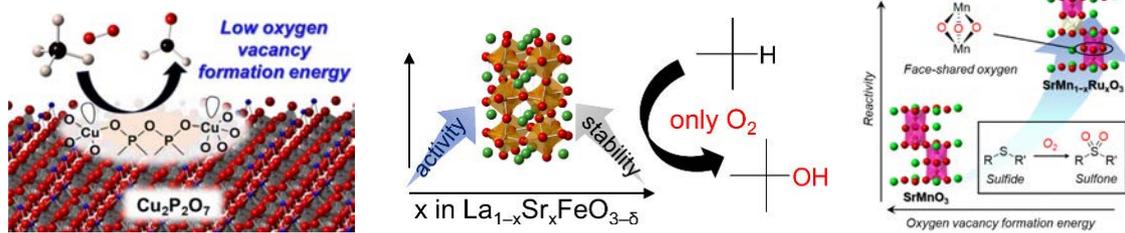
研究代表者：鎌田 慶吾 (東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所)

— 研究目的 —

本研究課題では、これまでに培ってきたナノサイズの金属酸化物に関する設計技術を基盤とし、温和な条件下での不活性結合の直接変換に関する革新的機能創出と多元機能触媒の新たな設計指針・学理の構築を目的とする。元素複合化による触媒活性点の高機能化・集積化により、単一あるいは2成分系では達成困難な特異な構造・原子価・活性点密度をもつ多元機能触媒を設計し、反応場構築と機能創出を目指す。

— 研究成果・効果 —

本研究課題で目的とした多元素複合酸化物の触媒設計による新反応場創出に基づき、メタンやイソブタンなどの低反応性アルカンの直接酸化やスルフィドからスルホンへの低温酸化を可能とする多元素複合酸化物触媒の開発に成功した。また、実験および理論計算を用いた反応機構の検討より、温和な条件下での不活性結合の直接変換に関する新たな設計指針を明らかとした。



発表論文・関連論文: (1) K. Kamata, T. Aihara, K. Wachi, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 11483–11499; (2) M. Yamamoto, T. Aihara, K. Wachi, M. Hara, K. Kamata, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, *16*, 62244–62253; (3) A. Matsuda, T. Aihara, S. Kiyohara, Y. Kumagai, M. Hara, K. Kamata, *ACS Appl. Nano Mater.* **2024**, *7*, 10155–10167; (4) K. Wachi, M. Makizawa, T. Aihara, S. Kiyohara, Y. Kumagai, K. Kamata, *Adv. Funct. Mater.* DOI: 10.1002/adfm.202425452.

特定研究 (2024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」

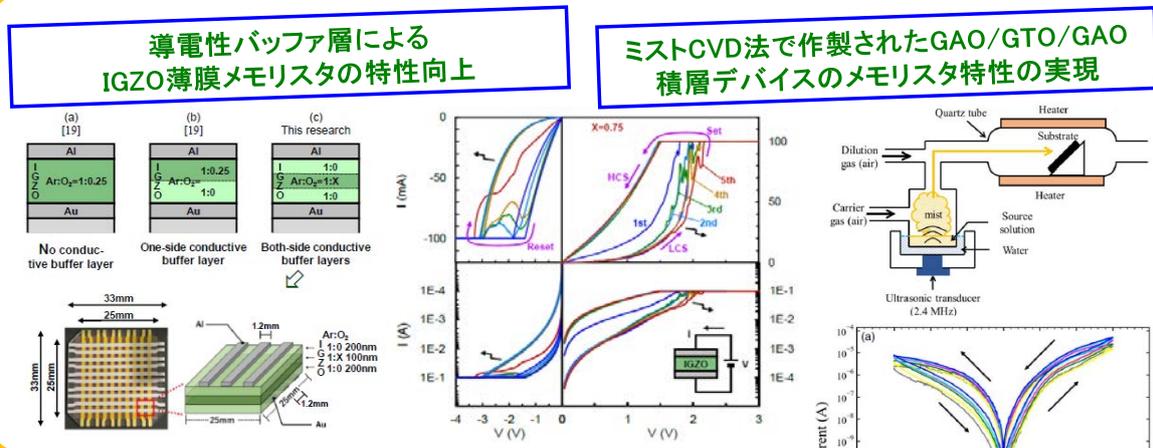
共同利用研究分担者：木村 睦 (龍谷大学 先端理工学部 電子情報通信課程)

共同研究対応教員：神谷 利夫

— 研究目的 —

アモルファス酸化物半導体 (AOS) の新規応用提案：メモリスタ・脳型集積回路 / 新規材料 TFT の特性解析

— 研究成果・効果 —



[1] T. Nakaso, M. Kimura, Improvement of Memristive Characteristic of In-Ga-Zn-O Thin-Film Memristor by Conductive Buffer Layers, *IEEE Trans. Electron Devices*, Vol. 71, Issue 10, pp. 6456–6459, Oct. 2024  
 [2] S. Sugisaki, M. Kimura, Memristor Characteristics of a Ga-Al-O/Ga-Sn-O/Ga-Al-O Stack Device fabricated using Mist Chemical Vapor Deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.*, to be published  
 [3] M. Kimura, T. Kamiya, Poly-IGZO TFT with Field-Effect Mobility over 40 cm<sup>2</sup>/Vs – Mobility Modeling and Self-Heating Simulation –, *Display Week 2025*, May 2024

International CRP 2024—Category A

## (Seismic isolation for buildings in earthquake areas)

Project Coordinator Name: **Andrea CASUTA**

MSL Faculties: **Shoichi Kishiki**

### - Aims of Research -

The purpose of the project is to share information on the seismic isolation topic, studied and applied extensively in Japan, while in Romania it is still in the beginning. Romania's recorded earthquakes show a pulse-like accelerogram, and for this reason, specific requirements are necessary to apply seismic isolation to both new and existing buildings.

### - Results -

During the applicant's visit in Japan she had the chance to visit manufacturing companies for seismic isolation and damping technologies devices. The interesting things learned during the visits, such as how to make and test such devices and many details about such devices were then shown to professional engineers and students.

Last October the applicant organized in UTCB an international conference, where 10 devices manufacturers were invited and also local design engineers who applied seismic isolation in Romania. In the beginning of the event, the president and 3 ASSISi directors (including the applicant) presented the technologies of seismic isolation but also damping and vibration control. The event gathered around 40 professionals from the Romanian engineering market. The main design companies joined.



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

International CRP 2024—Category B

## Symmetry-Operation Assisted Materials Design and Novel Ferroelectric Materials Realization with High Pressure Synthesis Techniques

Project Coordinator Name: **Wei-Tin Chen (National Taiwan University)**

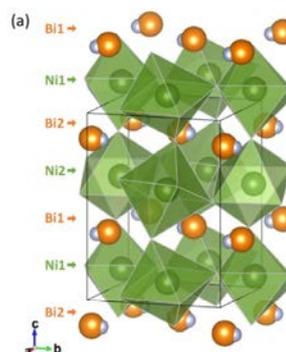
MSL Faculties: **Masaki Azuma**

### - Aims of Research -

It is aimed to design novel functional materials such as ferroelectric or negative thermal expansion materials based on crystallographic symmetry requirements, and realize target functional oxides by utilizing high pressure synthesis techniques. With symmetry-operation analysis of their structure and phase transition, crystal symmetry modification will be adapted for further materials design.

### - Results -

$\text{BiNiO}_3$  is a unique perovskite oxide requires high pressure high temperature (HPHT) techniques to prepare, and exhibits rich charge behaviour upon various pressure and temperature conditions, including insulating charge disproportionated phase and metallic charge transferred phase. Such P- and T-induced charge transitions are accompanied with intriguing negative thermal expansion (NTE) effect. When the sample is pressurised above 4 GPa and cooled down, further phase transition was observed. The high pressure neutron diffraction at 4.3 GPa and 100 K revealed a pressure-induced charge glass state of  $\text{BiNiO}_3$  (as shown in the figure). Considering the valence skipper nature of bismuth, it was concluded that the pressure-induced charge amorphisation was realised that the  $\text{Bi}^{3+}$  and  $\text{Bi}^{5+}$  cations are randomly distributed at the A site.



International CRP 2024 – Category B

### Research on Seismic Performance and Design Method of Rocking Steel Frame with Column Uplift

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

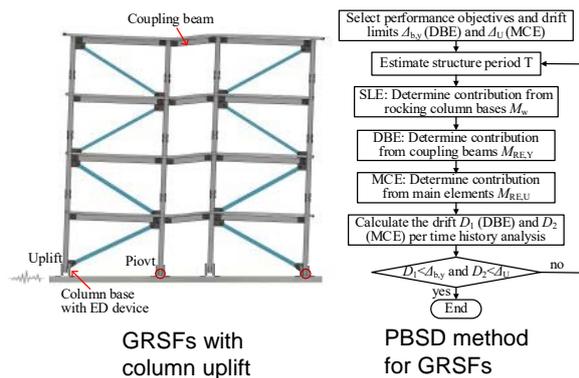
MSL Faculties: KISHIKI Shoichi

**- Aims of Research -**

To improve the existing seismic design methods for rocking steel frames, this study initially proposes a preliminary performance-based design approach for Gravity-controlled Rocking Steel Frames (GRSFs) with column uplift. Subsequently, the performance-based design method is applied to a reference facility, and its seismic performance is evaluated. Finally, the column impact effects on the dynamic response of GRSFs is analyzed to optimize the design method.

**- Results -**

(1) Performance objectives and a performance-based design method for GRSFs are proposed. At the SLE level, the rocking of the GRSF is triggered, and the yielding of column bases occurs; at the DBE level, the yielding of coupling beams occurs to dissipate energy; at the MCE level, the main elements remain elastic.  
 (2) The GRSF designed using the proposed method can achieve the expected performance targets. The peak interstory drifts does not exceed the limits, which are 0.5% and 1% at the DBE and MCE levels, respectively.  
 (3) The effect of column impact on the column base and first-story brace should be considered, and a force amplification factor of 1.1 is recommended to optimize the proposed method.



International CRP 2024 – Category B

### Innovative retrofit solution for existing RC structures

Project Coordinator Name: Marco Di Ludovico

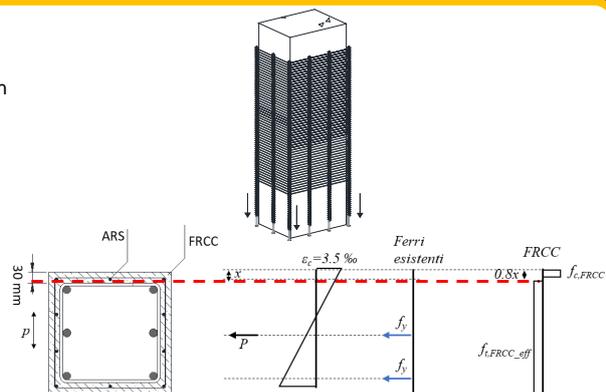
MSL Faculties: Susumu Kono

**- Aims of Research -**

The project investigates the use of the RFRCC light jacket for improving the flexural and shear capacity of reinforced concrete (RC) structures. The project adopts analytical models to estimate the effectiveness of the solution and its limitations. To this aim, models validated on experimental results are built for reinforced concrete columns. A methodology for the design of such strengthening solution is then proposed.

**- Results -**

The main result of the project is the proposal of an analytical formulation for the design of RFRCC light jackets for the flexural upgrade of existing RC columns. Such model is of paramount importance for the application of the proposed innovative system in the current construction practice in Italy, Japan and worldwide. For the design of the flexural strengthening, a sectional analysis is performed according to the stress-block method, as per Eurocode 2. The stress-strain behavior of FRCC in tension and compression is then computed following the recommendations of the Italian guideline CNR-DT204/2006 for fibre reinforced concrete. The assumption of perfect bond between the existing concrete substrate and the FRCC is made, based on experimental observations. Through the equilibrium equation between internal and external actions, the neutral axis depth is computed. The additional HP-reinforcement is not explicitly considered in the equilibrium, as it is implicitly included in the tensile contribution of the FRCC.



International CRP 2024—Category B

## Effect of Seismic Pounding on Self-centering Wall-Frames

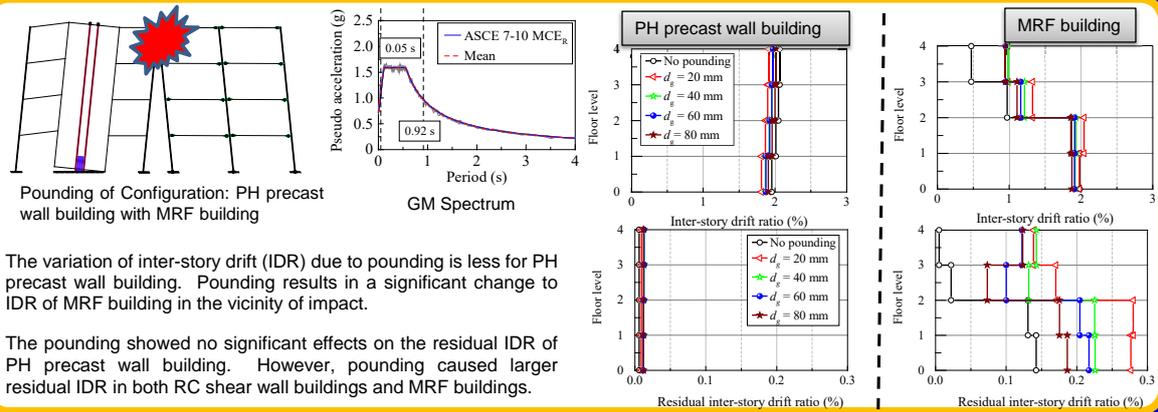
Project Coordinator Name: H.A.D. Samith Buddika

MSL Faculties: Susumu Kono

### - Aims of Research -

Seismic pounding analysis of post-tensioned hybrid (PH) precast wall buildings with an adjacent buildings will be carried out with a view to investigate the influence of seismic pounding on the structural performance of PH precast wall buildings. The structural performance of buildings is evaluated considering various separation distances under risk-targeted maximum considered earthquake (MCE<sub>R</sub>) level ground motions.

### - Results -



International CRP 2024—Category B

## Ultrafast coherent phonon dynamics in topological materials

Project Coordinato : Jianbo HU (China Academy of Engineering Physics)

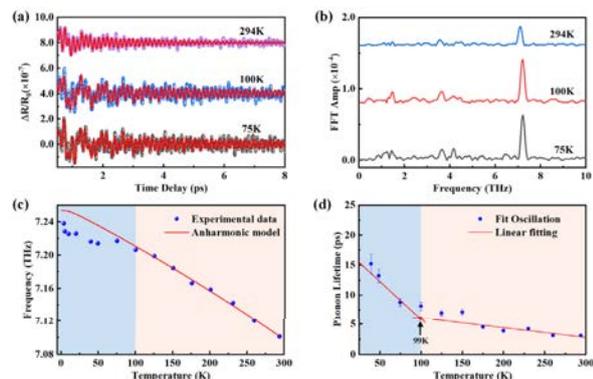
MSL Faculties : Kazutaka G. Nakamura

### - Aims of Research -

This project aims to systematically investigate the temperature-dependent coherent phonon dynamics in the topological kagome magnet GdV<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub>. Specifically, the research aims to: first, identify characteristic temperature points, where phonon behavior may deviate from anharmonic models; Second. understand the origins of phonon anomalies (softening/hardening and lifetime changes) near these temperatures, linking them to electronic structure changes (e.g., van Hove singularities, DOS near the Fermi level) and magnetic ordering.

### - Results -

In this work, we systematically investigate the temperature-dependent coherent phonon dynamics of GdV<sub>6</sub>Sn<sub>6</sub> and two characteristic temperature points have been identified (i.e.,  $T_e$  at ~ 100 K and  $T_m$  at ~ 5 K). Specifically, we have observed the anomalous softening and suppressed decaying of the  $A_g^4$  phonon mode when approaching  $T_e$ , which may result from the change of density of states (DOS) near the Fermi surface. While around  $T_m$ , the hardening and accelerated decaying of the  $A_g^4$  phonon mode emerges since the buildup of magnetic order alters the phonon energy renormalization and opens an additional scattering channel.



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

International CRP 2024—Category B

**Earthquake Ground Motion Parameters for the Monument Zones of the World Heritage Site of the Kathmandu Valley****Project Coordinator Name: Prem Nath Maskey****MSL Faculty: Susumu Kono****- Aims of Research -**

The Project aimed at the collection and preparation of the earthquake ground motion parameters for the monument zones of the World Heritage Site of the Kathmandu Valley by learning the chronological development of Japanese ways of assigning the earthquake ground motion parameters in the seismic codes and standard laws. The safety of people and mitigation of large damages during large earthquakes have been the key words of Japanese regulations.

**- Results -**

The study had facilitated in determination of the seismic hazard curve for all the seven monument zones of the World heritage Site of the Kathmandu Valley. The influence of the soil sediments on the ground motion during the earthquakes at all the monument zones was obtained. 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.

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

International CRP 2024—Category B

**Development of Alternative Material for Round River Stone Masonry Housing****Project Coordinator Name: Gokarna Bahadur Motra (Tribhuvan University, Nepal)****MSL Faculties: Prof. Susumu Kono****- Aims of Research -**

The main objective of this study is to find the effectiveness of precast stone masonry blocks in context of Nepal. Determine the optimum stone content based on the strength and economy. Performance evaluation of masonry houses with precast stone blocks.

**- Results -**

The sample (1:4:8) with 30% stones and 0.45-0.55 water cement ratio has exhibited excellent performance. It demonstrated higher strength with very less variation in standard deviation. Factors such as the placement of stones, workmanship, and the curing method contributed to the higher strength observed in these blocks. The primary cause of block failures is observed at the interface between the concrete and stones. Cracks in the stones can also be observed in certain samples. Blocks with stone content exceeding 30% by volume have not exhibited satisfactory performance. Blocks with dimensions of 290x190x140 mm, the stone content can be increased. Based on the test results and cost considerations, block with a 1:4:8 ratio and 30% stone content is recommended for construction.

International CRP 2024—Category B

### Development of numerical constitutive model for confined concrete

**Project Coordinator Name:** David Mukai (University of Wyoming)

**MSL Faculties:** Susumu Kono

#### - Aims of Research -

This project aims to develop a concrete damage plastic model, based on the combination of damage mechanics and plasticity, to analyze the failure of concrete structures confined by shear reinforcement and/or steel tube.

#### - Results -

A plasticity-damage mechanics model was successfully used to model and analyze spun cast piles made of high-strength concrete encased by steel tubes. This work was carried out by members of the Kono lab (Kono-sensei, Priyana Rajbhandari, and Clarissa Jasinda). This constitutive model has helped the group create models to accurately simulate experimental results. This has resulted in useful outcomes such as developing strain limits in walls for performance levels defined by Japanese design agencies and developing design equations for circular hollow precast high-strength concrete-filled steel tube piles under uniaxial compressive loads. A second constitutive model which is normalized by concrete crushing energy has been used with great success in fiber-based analyses.

International CRP 2024—Category B

### Development of ultra-high performance concrete using various waste resources

(Interface transition zone properties of lightweight aggregate high strength mortar with waste resources)

**Project Coordinator Name:** Jeongsoo Nam (Chungnam National University)

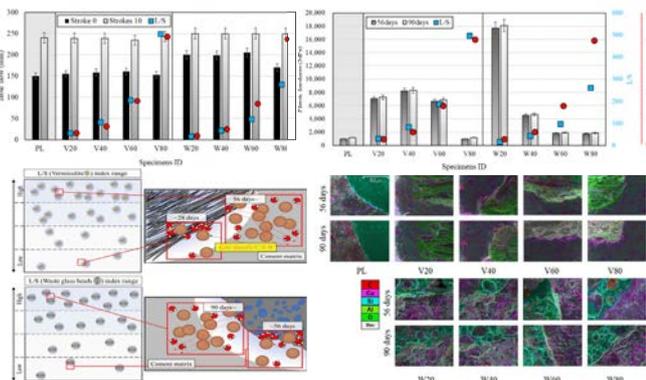
**MSL Faculties:** Susumu Kono

#### - Aims of Research -

The objective of this study is to investigate the interface transition zone properties of lightweight aggregate high strength mortar with waste resources. Different types of LWA (Vermiculite (V), Waste glass beads (WGB)), the development of ITZ between the cement matrix and aggregate, and the heterogeneity characteristics were examined via time series analysis. Based on the results, the timing of moisture release in the LWA types was analyzed for curing times of 3, 7, 28, 56, and 90 days. Finally, the improvement in the nanostructures and the development of strength in an IC environment were systematically analyzed using LWA/sand (L/S) and the moisture state of the mortar.

#### - Results -

The compressive strength expression of the mortar increased linearly with curing time as the L/S increased. During the early curing stage, the moisture retained by LWA continuously supported the hydration reaction in the ITZ, contributing to strength expression. With an increase in the L/S value, a clear tendency for moisture consumption was observed in the ITZ. It was possible to determine the level of moisture voxels consumed in the ITZ as the moisture within the LWA moved along the direction of the cement paste. This was attributed to the variation in the total amount of moisture among the different types of LWA of the same quantity. The plastic hardness of the ITZ increased as the curing progressed from 56 days to 90 days. The moisture released from the LWA facilitated the hydration reaction as it moved into the cement paste. The Ca/Si ratio in the mortar with LWA increased with curing time. This reflects the structural characteristics of C-S-H formed during hydration within the cement paste, where the low-density C-S-H gels developed dense and uniform microstructures.



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

国際研究B(2024年度)

# 「Hydrogen-Induced TFT Operational Transformation in Tin Monoxide TFT」

Kenji Nomura, University of California, San Diego

MSL Faculties : Keisuke Ide

## — 研究目的 —

This project investigates the effect of hydrogen impurity on the electrical characteristics of Tin monoxide (SnO) thin-film transistors (TFTs). The study focuses on assessing its impact on the TFT operation mode, proposing a novel approach to control the switching behavior of SnO-TFTs.

## — 研究成果・効果 —

The influence of hydrogen impurities on p-channel SnO-TFT was investigated through RF hydrogen plasma treatment. It demonstrated that hydrogen incorporation into the SnO channel layer modified the TFT operation mode, transforming the device from p-channel mode to n-channel mode through ambipolar operation.

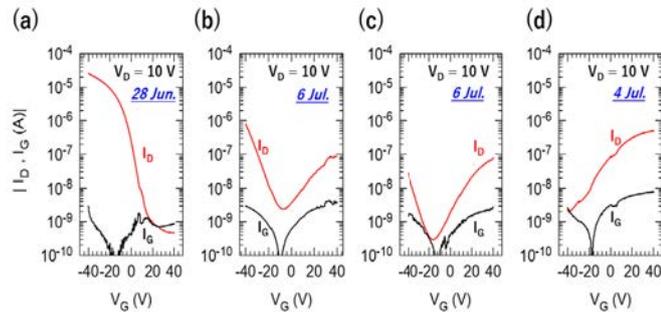


Fig.1 Variation of transfer characteristics by hydrogen plasma treatment with different RF powers (a) Pristine, (b) 10 W, (c) 30W, and (d) 50W for the p-channel SnO-TFTs. The treatment duration was 10 sec.

国際研究B(2024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・プローブ型計測を用いて調べるとともに理論解析を行う。

## — 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。GaNにおけるフォノン2モードのコヒーレント励起に関する量子理論計算を行ない、過渡反射率計測結果をよく再現できた。

系：電子2準位+2モード調和振動子フォノン

光電子相互作用：双極子近似+回転波近似

時間発展：Lindblad型量子マスター方程式

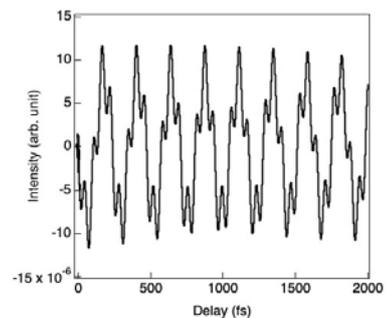


図1: 変位の期待値の時間変化の計算結果

International CRP 2024—Category B

## Seismic response analysis of base-isolated structures under long-period ground motions

Project Coordinator Name: Zhe Qu

MSL Faculties: Shoichi Kishiki

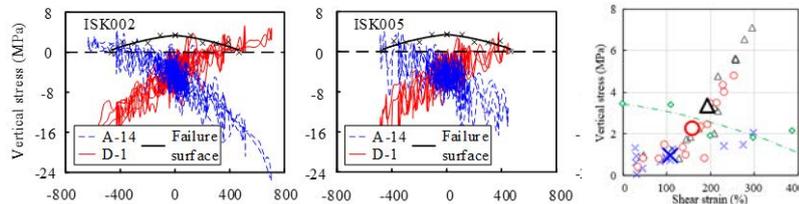
### - Aims of Research -

This project aims to identify risks to isolation bearings, particularly excessive shear strain and tensile stress under intense long-period ground motions. The goal is to enhance base isolation design, mitigate long-period motion risks, and ensure the reliability of isolation bearings, paving the way for future super-long-period base-isolated buildings.

### - Results -

This study found that the 2024 M7.6 Noto Peninsula Earthquake had strong long-period characteristics, significantly affecting base-isolated structures. Simulations showed that intense long-period shaking could compromise the isolation layer, with rubber bearings at high risk due to excessive shear strain and tensile stress. Considering soil-structure interaction (SSI) and nonlinear soil response, soft soils amplified long-period motions, increasing displacement, rocking, and the risk of tensile-shear failure. These results highlight the need to enhance the tensile capacity of isolation bearings or implement control measures to improve the safety of base-isolated systems under long-period shaking.

#### Shear strain and vertical stress in rubber bearings under long-period ground motions



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

International CRP 2024—Category B

## Development of high-performance carbon neutral seismic force resisting system

Project coordinator name: Tony T.Y. Yang (The University of British Columbia)

MSL Faculty: KONO Susumu

### - Aims of Research -

The aim of the research is to develop a high-performance CLT shear wall system which can be used for high rise applications.

### - Results -

Figure 1a shows the novel dual-pinned self-centering coupled CLT shear wall (DSCW) system developed in this study. DSCW consists of two sets of CLT shear walls that are coupled to one another using the self-centering friction dampers (SCFD) shown in Figure 1b. In addition, the base of the DSCW is designed to sit on V-shaped truss assemblies. Figure 2 shows the force-deformation of the DSCW under cyclic load.

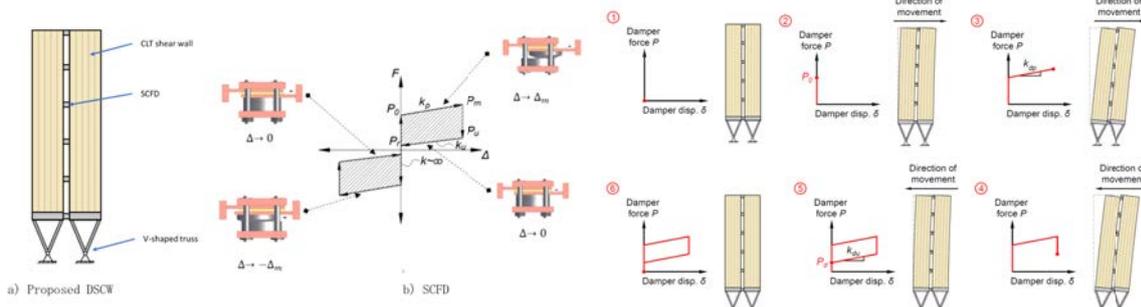


Fig 1: Proposed DSCW system

Fig 2: Cyclic response DSCW system

International CRP 2024 – Category B

### High-pressure synthesis and complex structural evolution of $Hg_{1-x}Pb_xMnO_3$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ )

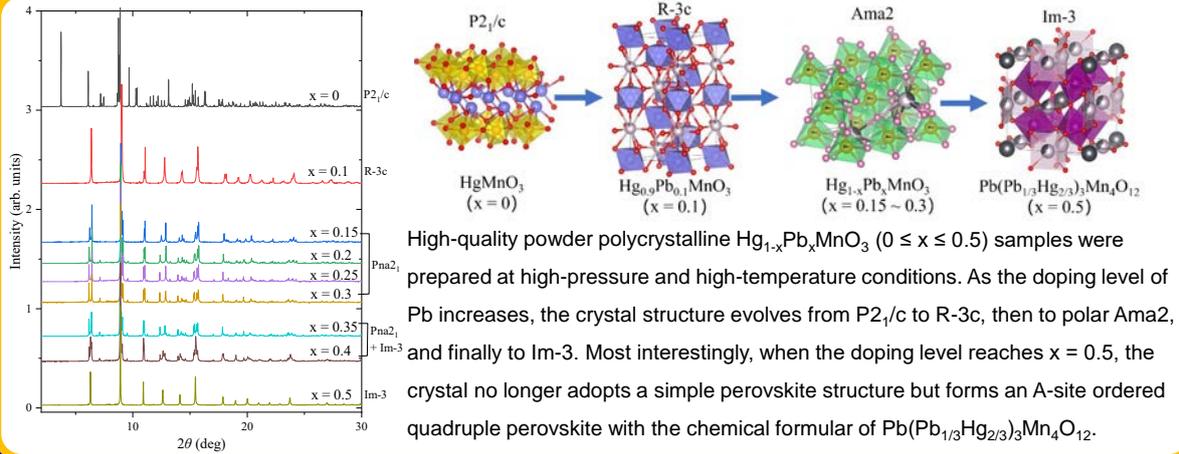
Project Coordinator Name: Youwen Long (Institute of physics, CAS)

MSL Faculties: Masaki Azuma

- Aims of Research -

The aim is to use synchrotron X-ray diffraction to analyze the specific structures of these compounds, and to understand the internal evolutionary relationships and the physical mechanisms behind them.

- Results -



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

一般研究B(2024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)

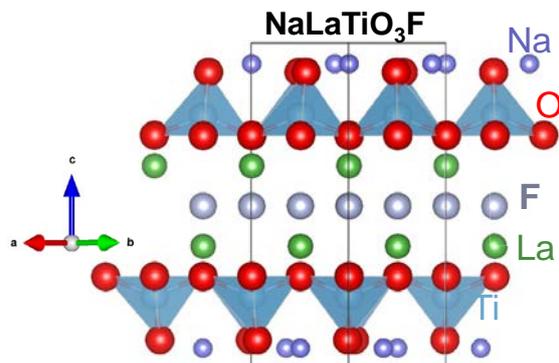
共同研究対応教員: 大場 史康

— 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 —

本研究では、Ruddlesden-Popper類縁酸フッ化物  $NaLaTiO_3F_2$  の電気化学的脱フッ素化を検討した。第一原理計算により、配位八面体頂点位置のFが抜けた極性空間群  $Pca2_1$  の結晶構造が安定であることが予測された。その電気化学合成を試みたところ、 $NaLaTiO_3F_2$  よりも長軸の格子定数の大きさに相が生成していることが明らかになった。しかし、電気化学反応は完全には進行しておらず、セル構成の工夫を検討する必要がある。



一般研究B(2024年度)

## 「金属伝導性配位結合水素化物の創製」

研究代表者：飯村杜史(NIMS)

共同研究対応教員：平松秀典

### 一 研究目的 一

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<sup>-</sup>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研究を行う。

### 一 研究成果・効果 一

令和6年度は後周期遷移金属 (ITM) とアルカリ金属/アルカリ土類金属/希土類金属を含む金属間化合物に注目した。特に後者からの電子ドーピングによってITMの電子構造がホウ素やアルミニウムの様に $ns^2np^1$ となる化合物を選び出した。次に、水素化前後の全エネルギー変化を第一原理計算から評価し、水素化すると予想される化合物を最終候補とした。このようにして選んだ化合物を実際に固相法により合成し、水素化後の水素位置は中性子回折から同定し、第一原理計算から予想したサイトを水素が占有していることを確かめた。

得られた水素化物はdiborane(4)と同じHOMOとLUMOを持ち、水素化後はdiboraneと似た電子構造を取ることも明らかになり、狙っていた、隣接するルイス酸点とヒドリドを持つ金属伝導性固体と言える。

一般研究B(2024年度)

## 「免震装置における熱・力学連成挙動への対策」

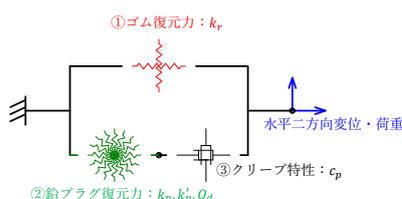
研究代表者：石井建(北海道大学大学院工学研究院)

共同研究対応教員：吉敷祥一

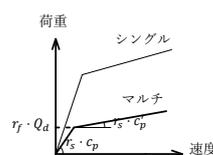
### 一 研究目的 一

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。

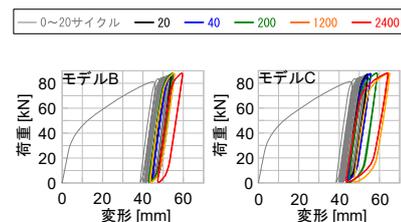
### 一 研究成果・効果 一



水平二方向に拡張した粘弾性力学モデル



マルチダッシュポット要素に適用する非線形特性



LRBのクリープ挙動と熱・力学連成挙動の同時再現

関連論文:

石井ほか、角型鉛プラグ入り積層ゴムの風荷加重振実験(その3)粘弾性モデルを用いたシミュレーション解析、日本建築学会大会学術講演梗概集、構造II, pp. 611-612, 2023.9.

一般研究B(2024年度)

## 「志賀火山における噴火履歴および噴火過程の解明」

研究代表者：石崎泰男(富山大学学術研究部都市デザイン学系)  
共同研究対応教員：寺田暁彦

### 一 研究目的 一

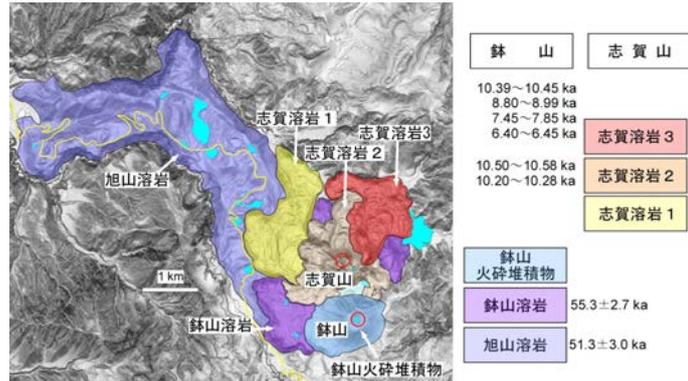
志賀火山の噴火履歴を可能な限り詳細に把握した上で、各噴火の過程とマグマ系を理解することを研究目的とする。同火山や隣接する草津白根火山のように火口周辺が観光地化した火山が突然噴火した場合、それが小規模な噴火であっても大きな災害となりうる。そのため、本研究では、志賀火山の噴火履歴(特に噴火年代と噴火様式)の解明と、各噴火噴出物の物質科学的解析をもとにした地下のマグマ供給系の描像を重点的に行った。

### 一 研究成果・効果 一

#### 研究成果

- ①志賀火山では約5万年前と約10000~6500年前にマグマ噴火が発生し、それぞれ鉢山と志賀山の火山体を形成した。
- ②志賀火山のマグマ噴火は主に流出的な溶岩噴火で特徴づけられる。
- ③志賀山のマグマ供給系は、上部地殻(約200 MPa)に存在する単一のデイサイト質マグマ溜りと、その底部に注入した苦鉄質マグマ(活動期で組成が異なる)から構成される。

これらの成果を、今後、**地域が取るべき社会的対応を検討するための基礎情報として地元自治体や気象庁に提供していく**



発表論文・関連論文：Y. Ishizaki, N. Kametani, and W. Numata, Chapter 1 Geology and Eruptive History of Kusatsu-Shirane Volcano, in Active Volcanoes of the World \*Kusatsu-Shirane Volcano, Springer, in press.

一般研究B(2024年度)

## 「電磁探査による草津白根山の地下構造の把握」

研究代表者：石須慶一(九州大学)  
共同研究対応教員：寺田暁彦

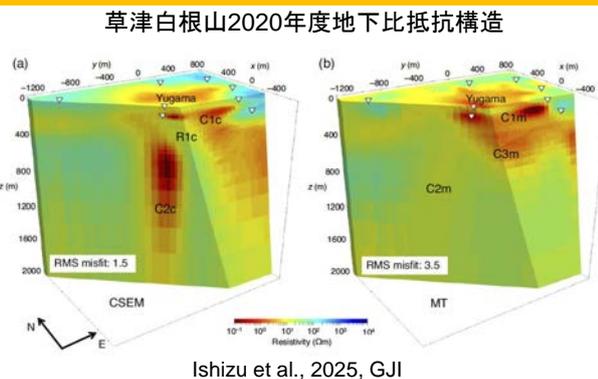
### 一 研究目的 一

水蒸気噴火の発生メカニズム解明には、火山地下の熱水・粘土層・熱源の空間分布およびその空間分布の時間変化を把握する必要がある。水蒸気噴火発生場を電磁探査によりモニタリングすることで、水蒸気噴火発生メカニズム解明に資する熱水・粘土層・熱源の空間分布およびその空間分布の時間変化を把握することが目的である。

### 一 研究成果・効果 一

湯釜火口から4km離れた石津硫黄鉱山跡地から電流を送信し、湯釜火口に設置する8台の電磁場受信機によって、2024年5月から10月の間、電磁探査モニタリングデータを取得した。

本地域では、電磁モニタリング観測を2020年から連続して行ってきた。まずは、時間変動の初期モデルとする地下比抵抗構造を2020年の9月から10月にかけて取得したデータを用いて推定した(Ishizu et al., 2025, GJI)。今後は、2024年度データなどの解析を進め、地下比抵抗構造の時間変化を推定する。



発表論文・関連論文：

Ishizu, K., et al. (2025). Controlled-source electromagnetic survey in a volcanic area: relationship between stacking time and signal-to-noise ratio and comparison with magnetotelluric data. *Geophysical Journal International*, 240(2), 1107-1121.

一般研究B(2024年度)

# 「強結合電子・格子系における光励起量子多体ダイナミクスへの量子情報論的アプローチ」

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。そこで、各時刻におけるランク変動を考慮したSchmidt分解による新規計算法を導出し、特異ベクトルの時間発展を追跡することによる新たな次元削減法を検討する。

## 研究成果・効果

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、特異値分解を行う

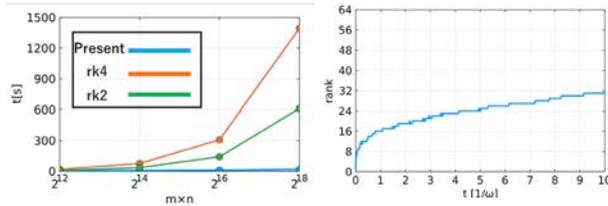
$$|\Phi(t)\rangle = \sum_{n=1}^{r(t)} \lambda_n |\eta_n(t)\rangle |\theta_n(t)\rangle$$

ランク $r(t)$ の時間変化を求める手法を確立した



$|\Phi(t)\rangle$ ではなく $|\eta_n(t)\rangle, |\theta_n(t)\rangle$ の時間発展を追うことによって次元削減を行った

計算結果



新計算法と従来法の計算時間比較

ランクの時間変化

波動関数の仮定なしに大幅な時間削減が可能となった

関連論文：K. Ishida and F. Sunaga, Dynamics of photoinduced entanglement in electron-phonon systems, Progress in Ultrafast Intense Laser Science XVII, 119 (2024).

一般研究B(2024年度)

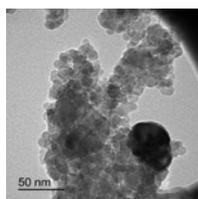
# 「鉄系酸化物磁気ナノ微粒子の形状制御と磁気及び熱力学的特性分析」

研究代表者：一柳優子(横浜国立大学・大学院・工学研究院)  
共同研究対応教員：川路均

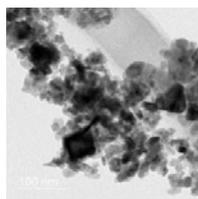
## 研究目的

これまでに当研究室では、独自の湿式混合法を用いて3d遷移金属をドーブした鉄系酸化物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。本研究では $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ナノ微粒子について、粒子の形状を変化させる作製方法を試み、形状の違いによる保磁力などの磁気パラメータの変化を調べるとともに、異方性定数を評価することを目的とした。

## 研究成果・効果

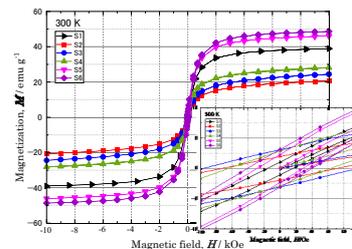


球状粒子



直方、棒状粒子

6種類のサンプルを作製し、TEMにより球、直方、棒状の粒子が生成されていることを確認



試料名	$K_{111} / \text{Jm}^{-3}$	$K_{112} / \text{Jm}^{-3}$	$K_{113} / \text{Jm}^{-3}$
S1(球)	$1.003 \times 10^4$	0	$1.003 \times 10^4$
S2(球・棒状)	$3.168 \times 10^4$	$4.594 \times 10^4$	$7.762 \times 10^4$
S3(直方・棒状)	$4.056 \times 10^4$	$5.950 \times 10^4$	$10.006 \times 10^4$
S4(球・直方)	$3.445 \times 10^4$	$2.380 \times 10^4$	$5.825 \times 10^4$
S5(球)	$1.169 \times 10^4$	0	$1.169 \times 10^4$
S6(球・直方)	$2.198 \times 10^4$	$3.174 \times 10^4$	$5.327 \times 10^4$

SQUID磁束系による磁化測定により形状が棒、直方の粒子を含むものが磁気異方性の増大とともに保磁力も増大することを確認。飽和漸近則からの解析により、結晶磁気異方性よりも形状異方性のほうが有効磁気異方性に大きく影響していることが判明

一般研究B(2024年度)

### 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 —

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 —

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。今年度の目的は以下の3点。

- ① 衝撃力と擁壁との接触時間から計算される力積を用いた上部構造に加わる衝突エネルギー算定式の提案
- ② 多数のパラメトリックスタディによる力積推定式の提案
- ③ 上部構造を弾性1質点系とした簡易モデルによる最大応答変位の予測および応答制御効果の検討

#### — 研究成果・効果 —

【衝突エネルギー】

$$W_{col} = -\frac{I}{2} \left( 2v_0 + \frac{I}{M} \right)$$

力積Iは負の値  
(衝突直前の運動方向とは  
逆方向に作用するため)

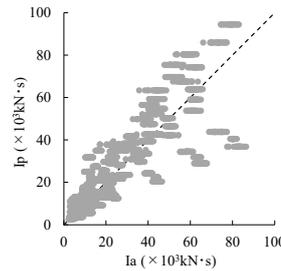
【上部構造への入力エネルギー】

$$E_{sup} = \begin{cases} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} k_i \delta_i^2 - \frac{I}{2} \left( 2v_0' + \frac{I}{M} \right) \times \frac{T_f}{2T_c} : \frac{T_f}{2T_c} \leq 1 \\ \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} k_i \delta_i^2 - \frac{I}{2} \left( 2v_0' + \frac{I}{M} \right) : \frac{T_f}{2T_c} > 1 \end{cases}$$

$T_f$ : 上部構造固有周期  $T_c$ : 擁壁との接触時間

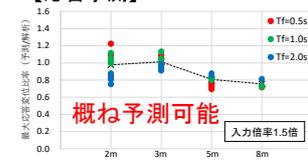
【力積推定式】

$$I_p = I_0 \cdot \alpha_w \cdot \alpha_{v_{col}} \cdot \alpha_{H_w} \cdot \alpha_{t_w} \cdot \alpha_{p_t} \cdot \alpha_c$$

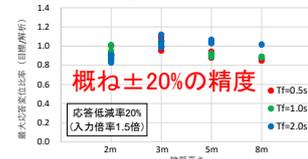


推定力積と解析結果の比較  
(50パーセンタイル:  $V_{col} = 1.0\text{m/s}$ )

【応答予測】



【応答制御】



一般研究B(2024年度)

### 「ピリジニウム誘導体塩の比熱測定」

研究代表者：上田康平(阿南工業高等専門学校 創造技術工学科)

共同研究対応教員：川路均

#### — 研究目的 —

分子性導体R-PyH [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の金属—絶縁体相転移は、置換基Rの大きさを変えると、相転移に伴う、電気伝導度変化の様相が変化し、この相転移にR-PyHの回転自由度が関係している可能性が高い。転移エントロピーを決定すれば、回転自由度を評価できるはずである。そこでPPMSを用いて、PyH塩、MePyH塩、EtPyH塩の比熱測定を行うことで、傘高い置換基の導入で相転移がどのように制御されたかを明らかにする。

#### — 研究成果・効果 —

PyH塩、MePyH塩、EtPyH塩の比熱を系統的に測定することが出来た。電気伝導度測定から、予想されていた通り、PyHへの置換基の導入で相転移機構が変化するさまが、熱異常の大きさと有無によって観察された。

特に、EtPyH塩については、傘高い置換基の導入で、相転移が抑制されたことが分かった。PyH塩とMePyH塩に関しても、熱異常の大きさの違いから、機構の変化があることが分かった。今後、転移エントロピーの大きさを求めることで、相転移機構を明らかにすることにつなげたい。

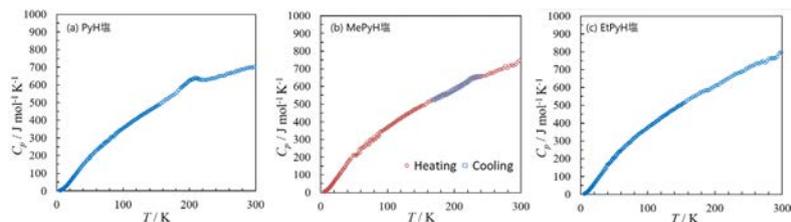


図1 各種R-PyH [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>の比熱

一般研究B(2024年度)

## 「赤外光デバイス応用のための新規半導体材料の開発」

研究代表者：上原日和(自然科学研究機構 核融合科学研究所)

共同研究対応教員：片瀬貴義

### — 研究目的 —

本研究では、代表者の有する赤外光源技術や計測技術と、貴所・片瀬貴義氏の材料開発研究とを融合することで、従来にない光応答性を有する新規半導体材料の開発を目指す。

片瀬氏は、環境調和元素からなる熱電材料開発にも従事しており、今年度は特に、代表者および核融合研・能登裕之助教と協働で、HIP(熱間静水圧加圧)装置を活用した熱電・光電変換半導体材料合成を精力的に推進しており、両機関のプラットフォームを大いに活用した材料緻密化、それに伴った熱電性能向上を目指す。

### — 研究成果・効果 —

核融合研の熱間静水圧加圧(HIP)装置を用いて、ペロブスカイト型硫化物熱電材料( $\text{BaZrS}_3 \cdot \text{BaHfS}_3$ )を焼結し、その物性評価を行った。HIP装置で焼結を行うことによって、密度90%を超える緻密なバルク焼結体を作製することができた。得られた焼結体の熱伝導率を計測したところ、 $\text{BaZrS}_3$ の熱伝導率は室温で約1.1 W/(mK)であり、 $\text{BaHfS}_3$ では0.7 W/(mK)と更に低く、熱電材料として非常に有望であることを実験的に明らかにした(図1)。酸化物の $\text{SrTiO}_3$ では強固なTi-O結合が骨格を形成するため、格子熱伝導率が高くなってしまふ。一方で、比較的結合力の弱いZr-S(Hf-S)結合が骨格を形成するため、低い熱伝導率を実現できることを明らかにした。

その後、電子ドーピングを行うために、Laをドーピングした $\text{BaZrS}_3 \cdot \text{BaHfS}_3$ の合成、焼結、物性評価までを行った。Laを添加することでn型伝導性を示し、添加濃度の増加に伴って電気伝導度を向上させることに成功した。これらの研究成果について、片瀬氏が中心となり、日本セラミックス協会秋季シンポジウムや国際会議STAC14で成果発表を行った。

一般研究B(2024年度)

## 「単分散チタニア球合成におけるアンコンシャスプロセス因子の解明」

研究代表者：榎本尚也(有明工業高等専門学校)

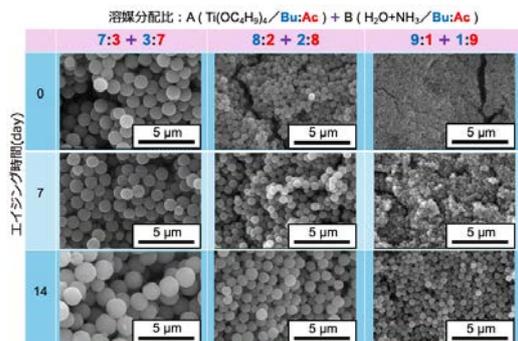
共同研究対応教員：松下伸広

### — 研究目的 —

アンコンシャスプロセス因子とは、ものづくりにおいて論文報告等に詳述されないが生成物に影響を与える条件を指す。本研究では、チタニア球合成の出発溶液(溶質 $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ; 溶媒1- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH} + \text{CH}_3\text{CN}$ )を調製してからの経過時間(エイジング)および溶媒分配に着目し、球径制御因子としての役割を明らかにするとともに、単分散球の核生成に対する影響について検討した。

### — 研究成果・効果 —

溶媒分配比、縦方向にエイジング時間(0, 7, 14 d静置)を変えて得られたチタニア球のSEM像を示す。TBOT側のBu/AN比が低いほど、エイジング時間が長いほど、球径は顕著に増大する傾向を認めた。これは溶媒中の微量水分によりTBOTモノマーが極微量反応して球の核生成挙動を大きく変えたものと推察される。液相合成実験において、いわゆるStock溶液を予め作製して同じシリーズの実験を行うことは珍しくない。特に球径制御が求められる単分散球合成では通常意識されづらい因子についても精査する必要がある。今後は、微量水分を定量し、溶液中で起きている現象を明らかにしていく予定である。



関連論文: N. Enomoto et al., "Unconscious factors affecting physical characteristics of sol-gel-derived monodispersed silica spheres", *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 104, 512-518, (2022)

一般研究B(2024年度)

### 「3D積層造形で作製したアルミナセラミックス内部欠陥形成機構の放射光X線CT観察」

研究代表者：大熊 学 (物質・材料研究機構)

共同研究対応教員：山本 隆 (現・京都大学) 東 正樹

#### — 研究目的 —

本研究では、乾式と湿式の混合プロセスであるBJ法で形成される成形体の内部構造や後工程の焼結中に生じる欠陥の成長過程を包括的に理解し、メソスケール欠陥構造の変化の背後にある粒子スケール構造変化のメカニズムを解明することを目的とする。このために、ナノCTによる粒子スケールでの解析とマイクロCTによるメソスケールでの解析を組み合わせ、BJ法による積層造形体中の欠陥構造と焼結中の構造変化をマルチスケールで観察する。

#### — 研究成果・効果 —

積層造形試料は某社と共同研究において開発したものであるため、論文発表が終了するまで研究成果を公表することはできないが、本研究の概要を説明する。

まず、積層造形体(グリーン体)の品質はバインダー量とインク滴下量に起因するため、試行錯誤の実験が不可欠となる。本研究は焼結中の欠陥形成機構を解明するためのモデル実験であり、グリーン体は最適条件から少し外れた条件で作製し、各焼結段階において微構造の組織観察を行った。本研究の位置付けを模式図1に示す。今回の組織観察と破壊強度の測定結果から、強度は単純に相対密度に依存する訳ではなく、焼結前段階のグリーン体内部の欠陥分布やその後の焼結過程における欠陥成長or収縮によって決定されるものであるということが明らかになった。本研究は、共同利用一般Bの他、2024年度東京工業大学末松賞の基金の支援を受けて実施したものであり、本研究をさらに飛躍させるための科研費基盤研究(B)にも採択された。科研費の研究課題は2025年度より4年間かけて実施する予定で、既に2025A期のSPring-8のマンタイムも確保している。追加の実験データを取得後、某社と協議の上で、本研究課題で得られた成果も論文発表を予定しており、その際に、研究成果の詳細な公表を行うことを予定している。

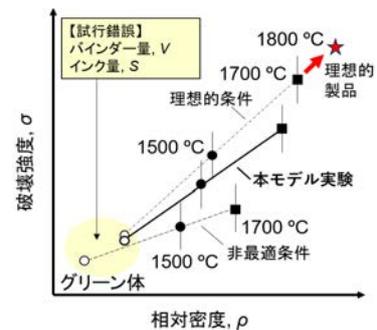


図1. 本研究の位置付けを示した模式図

2024年度末松賞「革新的価値創造の基礎と展開」、放射光X線CTその場観察による3D積層造形セラミックス内部欠陥形成機構の解明、受賞

一般研究B(2024年度)

### 「火山ガス分析に基づく草津白根山の浅部熱水系活動モニタリング」

研究代表者：大場武 (東海大学理学部)

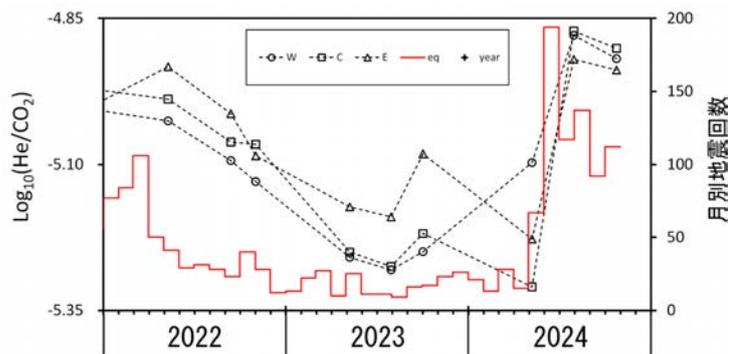
共同研究対応教員：寺田 暁彦

#### — 研究目的 —

草津白根山では、水蒸気噴火が頻繁に発生している。水蒸気噴火の発生メカニズム解明は学術的に価値があり、噴火活動の予測は地域防災に貢献する。本研究では草津白根山で繰り返し火山ガス採取・分析し、化学組成の時間変化を検出する。これらのデータと地震活動を比較し、浅部熱水系の活動状態を評価する。

#### — 研究成果・効果 —

採取した火山ガスのHe/CO<sub>2</sub>比に着目すると、2023年まで低い値で示していたが、2024年5月から7月にかけて、急激に上昇した。この変化は、マグマ起源のHeの増加を意味している。マグマから発生する高温のガスが浅部熱水系に供給されており、その流量が上昇したことを示唆する。He/CO<sub>2</sub>比の変化と地震回数の変化はほぼ同期しており、火山活動の活発化が今後、懸念される。



一般研究B(2024年度)

### 「ペロブスカイト型強誘電体をベースとした新規負熱膨張材料の研究」

研究代表者：岡 研吾(近畿大学 理工学部 応用化学科)

共同研究対応教員：東 正樹

#### 一 研究目的 一

温めると縮む負熱膨張材料は、通常の正の熱膨張を抑制することで、熱膨張による熱応力などの問題を解決する手段として大きな注目を集めている。本研究では、強誘電転移に伴う負熱膨張現象を示すPbTiO<sub>3</sub>に対し、カチオンサイトとアニオンサイトの置換を同時に行い、その負熱膨張を示す温度や、相転移挙動を化学的に制御することを目的とし実験を行った。

#### 一 研究成果・効果 一

固相反応法を用いて、PbTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-xX</sub> (X = F, Cl, I) の合成を行った。その結果、x = 0.3までの組成で正方晶ペロブスカイト相が得られることを確認した。これらの試料の焼結体を用いて、試料片長さの温度変化の測定を行った。その結果をFig. 1に示す。なお、参照試料として、PbTiO<sub>3</sub>の試料片長さ温度変化も合わせて測定した。

測定した試料片長さの温度変化は、ハロゲン元素によって大きく異なることがわかった。Cl置換およびI置換をした試料では、熱膨張率に変化が見られる温度がPbTiO<sub>3</sub>のものより下がったものの、負熱膨張は観測されなかった。一方で、F置換した試料では、X = 0.2の置換量で、全体的な長さ変化量はPbTiO<sub>3</sub>と同等であるが、室温から大きく負熱膨張を示す振る舞いが観測された。以上より、負熱膨張挙動は置換するハロゲン種に大きく依存することがわかった。

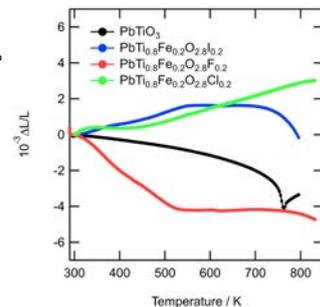


Fig. 1 PbTi<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>3-xX</sub> (X = F, Cl, I) の試料片長さ温度変化

一般研究B(2024年度)

### 「3次元構造をもつ有機ホウ素化合物の合成と光増感作用に関する研究」

研究代表者：小野克彦(名古屋工業大学 大学院工学研究科)

共同研究対応教員：伊澤誠一郎

#### 一 研究目的 一

地球温暖化対策として、軽量でフレキシブル、低照度環境でも機能する有機薄膜太陽電池が注目されている。この太陽電池は複数の材料で構成され、界面での電子・エネルギー移動に関する研究が進んでいる。しかし、材料開発は平面構造の物質に集中し、3次元構造の物質は十分に研究されていない。本研究では、3次元構造をもつ有機ホウ素化合物を合成し、有機薄膜太陽電池への応用を目指した。

#### 一 研究成果・効果 一

##### 【研究目標】

3次元構造を有する有機ホウ素化合物(3CB-DPAと3CB-Cz)を有機薄膜太陽電池の増感剤として利用する。

##### 【太陽電池デバイス】

ITO/PEIE/Active layer (BHJ)/MoO<sub>3</sub> (10 nm)/Ag (100 nm)

Active layer: PTB7-Th:PC<sub>61</sub>BM (1:1.5):sensitizer

Device	Sensitizer	Conc. (wt%)	PCE (%)
1	無	—	6.62
2	3CB-DPA	1	6.09
3	3CB-Cz	1	6.91
4	3CB-Cz	1.5	7.52
5	3CB-Cz	2	7.42

##### 【測定結果】

上記太陽電池デバイスの光電変換効率(PCE)を表に示す。増感剤を使用しないデバイス1と比較して、3CB-DPAを1wt%添加したデバイス2では、PCEが大幅に低下した。一方、3CB-Czを1wt%添加したデバイス3では、デバイス1と比較してPCEが向上し、3CB-Czの増感作用が観測された。また、デバイス4でPCEが最高値を示したことから、3CB-Czの最適添加量は1.5wt%付近であると考えられる。この増感作用によるPCEの上昇率は14%に達した。

学会発表

中野賢信、小野克彦 「3次元構造を有する有機ホウ素化合物とその光増感作用に関する研究」 第55回中部化学関係学協会支部連合秋季大会、名古屋、11月。

一般研究B(2024年度)

## 「シリカおよびシリケートの構造と物性」

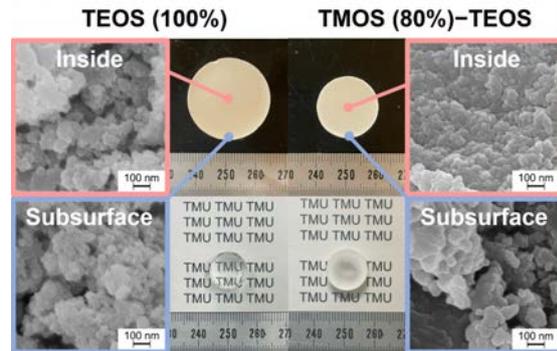
研究代表者：梶原浩一(東京都立大学大学院都市環境科学研究科環境応用化学域)  
共同研究対応教員：平松秀典

### 一 研究目的 一

シリカおよびシリケートはSi-O結合を主要な骨格とする化合物群で、O以外の非金属軽元素とも強い結合を形成することに加え、非晶質化も容易であるなど構造自由度が高い。本研究では、組成がSiO<sub>2</sub>である結晶や非晶質(シリカガラス)、およびSi-O結合とSi-C結合の両方を含む有機-無機ハイブリッドなど、多種のシリカ・シリケートの構造と物性との関係および合成条件の影響を種々の分光法・測定法を用いて明らかにすることを目的とした。

### 一 研究成果・効果 一

- ✓ シリカガラスの液相合成での代表的な前駆体であるテトラエトキシシラン(TEOS)とテトラメキシシラン(TMOS)の混合溶液からシリカガラス前駆体用の多孔質シリカゲルの無共溶媒ゾル-ゲル合成を行い、TMOSの割合が大きい溶液ではゲル化が起こる際の加水分解時の発熱が大きいため、ゲル内に温度勾配が生じて細孔径の空間分布が大きくなりやすく、シリカガラスの前駆体として適した多孔質ゲルは得にくいこと、ゆえに多孔質シリカゲル作製のケイ素源としてはTEOSが適していることを示した。



発表論文・関連論文：H. Koreeda, M. Ishijima, K. Kajihara, "Cosolvent-free sol-gel synthesis of macroporous silica gels from tetramethoxysilane-tetraethoxysilane mixtures," *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **113**, 48-55 (2025)

一般研究B(2024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

### 一 研究目的・概要 一

東京科学大学フロンティア材料研究所の真空蒸着装置を有効利用して諸材料を加熱し、各種計測装置により、高温下での表面損耗量等を測定する。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、近く再開する高密度エネルギー放射に耐える先進材料開発のために、継続中の関連計測装置の整備と新規な方法の調査・提案をした。

### 一 研究成果・効果 一

研究成果を項目別に下に列挙する。

- 1 多種レーザー変位計の検討と新規調達 より変位計遠距離設置の可能性と、より絶対値の大きな損耗量測定のために、或いは変位計と被測定材料との間に、例えば窓板などの隔壁が入ってくる場合の測定のために、O社の変位計の併用を試みた。(図1)
- 2 制御と計測用PC機器の整備 ネット接続時のセキュリティ向上と新変位計を稼働するためのソフトウェア使用を目的とする併用ポータブルPC系1式を新規に整備した。(図2)
- 3 新しい提案(単純変位計測からOCT計測へ) より進化した方法として、OCTの準備調査を開始した。
4. 国際会議の日本開催準備計画 高パワーレーザー装置の開発と応用に関する第23回国際会議の日本開催の準備を進めた。



図1 O社の変位計の追加による計測器の整備



図2 可搬型計測制御PC系の整備

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, 27, 1, 158-159, 2024. 2) *ibid.*, 東工大・フロンティア材料研共同利用研究報告書, 28, 1, 93-95, 2024.

一般研究B(2024年度)

「分子形成を生じる無機固体における圧力誘起構造相転移の探索」

研究代表者：片山 尚幸(名古屋大学大学院工学研究科)  
共同研究対応教員：笹川 崇男

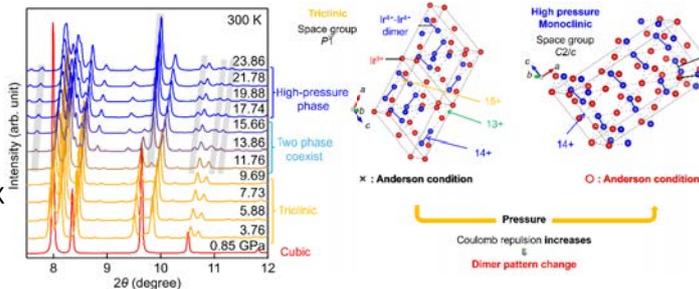
一 研究目的 一

パイロクロア格子を形成するBサイトに電荷自由度をもつスピネル化合物は多数存在するが、これらはいずれも圧力印加により絶縁体化を生じるという共通した特徴が存在する。これらの物質系に共通する圧力下の物理を高圧下放射光X線構造解析により明らかにすることを目的とする。

一 研究成果・効果 一

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。電気抵抗測定により純良試料であることも確認した

得られた試料を用いた高圧下放射光X線構造解析により、25 GPa以下の高圧力領域において2度の構造相転移が生じることを突き止めた。構造最適化計算を駆使して、候補となる高圧下構造を突き止めた。



CuIr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の300 Kにおける2度の圧力誘起構造相転移

圧力下で現れる電荷秩序/二量体分子配列

T Hara, N Katayama, S Kitou, K Kojima, S Kawaguchi, H Sawa, Physical Review B 110 (2), L020103  
N Katayama, K Kojima, Journal of the Physical Society of Japan 93 (11), 111004

一般研究B(2024年度)

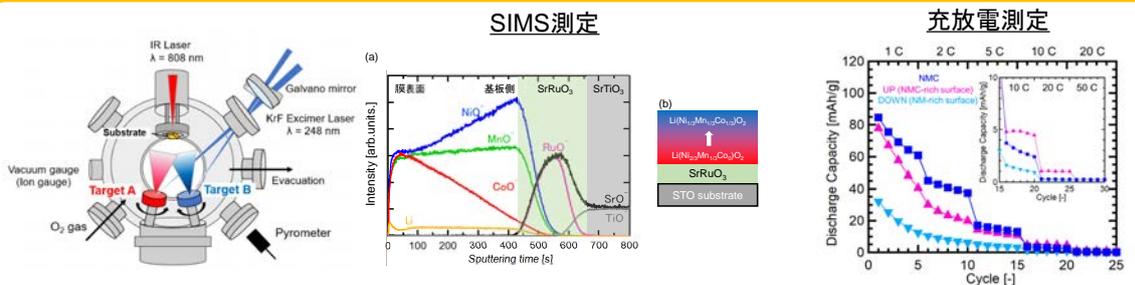
「傾斜組成構造を導入したリチウムイオン二次電池エピタキシャル薄膜の性能評価」

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

一 研究目的 一

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LiNi<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>(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検討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。

一 研究成果・効果 一



東北大独自開発のガルバノミラー走査型パルスレーザ堆積装置<sup>[1]</sup>によるNMC傾斜組成エピタキシャル薄膜の作製

傾斜構造の導入により高レート特性が向上

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

一般研究B(2024年度)

### 「白根火砕丘群の噴火履歴とマグマ-熱水系の時間変化の解明」

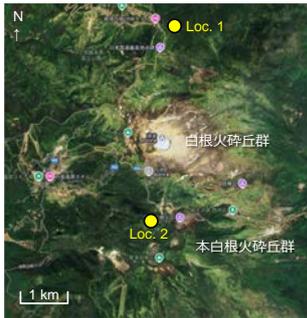
研究代表者：亀谷 伸子(山梨県富士山科学研究所)  
共同研究対応教員：寺田 暁彦

#### — 研究目的 —

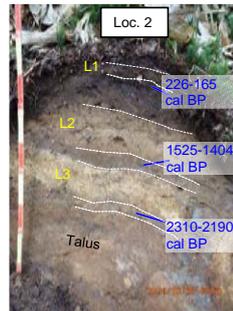
草津白根火山は歴史時代以降に水蒸気噴火を繰り返している活火山であり、今後も再噴火が懸念されている。本研究では同火山の噴火履歴を高分解能で復元し、噴火の規模・頻度およびマグマ-熱水系の時間変化を明らかにすることが目的である。

#### — 研究成果・効果 —

草津白根山で地質調査を実施し、最近の噴火で堆積した火山灰層を複数枚確認することができた。



Loc. 1では、白根火砕丘群起源の火山灰層が複数枚見られた。最下位の厚いものは比較的大きな水蒸気噴火によるものと考えられる。火山灰層直下の土壌の<sup>14</sup>C年代から、約7700年前から水蒸気噴火を繰り返していたことが示唆される。



Loc. 2では、本白根火砕丘群起源の火山灰層が複数枚見られた。本白根火砕丘群の水蒸気噴火は約2200年前以降に複数回発生していたことが示唆される。火口からの距離と層厚を考慮すると、噴火規模は白根火砕丘群よりも小さいと考えられる。

一般研究B(2024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」

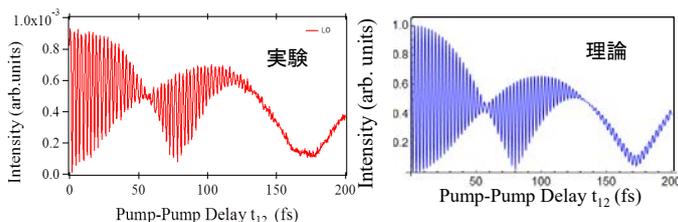
研究代表者：萱沼洋輔(大阪公立大学理学研究科)  
共同研究対応教員：中村一隆

#### — 研究目的 —

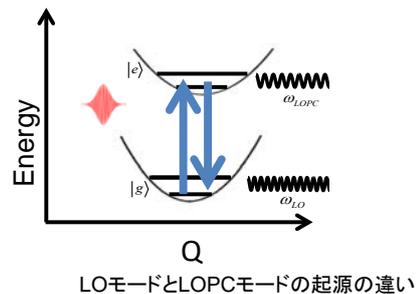
半導体・絶縁体などの結晶におけるコヒーレントフォノンの生成・観測メカニズムの解明を理論的側面から明らかにする。固体という舞台の上で演じられるフォトン・電子・フォノンという素励起の超高速ダイナミクスを、量子経路干渉の視点から解き明かし、実験データの解析を行う。とくに今期はGaAs結晶におけるLOモードとLOPCモードの共存の問題を、その起源にさかのぼり解明する。

#### — 研究成果・効果 —

遅延時間アト秒制御2連ポンプパルス励起によるコヒーレントフォノン生成強度



LOフォノン生成強度の2連ポンプ遅延時間依存性から誘導ラマン過程で生成されることが確定。また、LOフォノンとLOPCモードの起源を解明した  
発表論文: Phys. Rev. B110, 024314 (2024)



LOモードとLOPCモードの起源の違い

一般研究B(2024年度)

## 「衝撃荷重下の機械的材料特性における衝撃誘起構造相転移の影響」

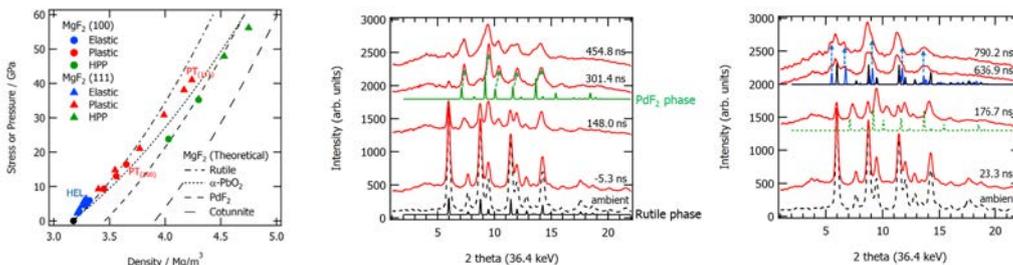
研究代表者：川合伸明(防衛大学校 応用科学群 応用物理学科)

共同研究対応教員：中村一隆

### 一 研究目的 一

本研究は、衝撃荷重下における物質の機械的特性に関して、衝撃応力波誘起による構造相転移が与える影響を評価しようとするものである。衝撃波伝播を伴うような強い衝撃荷重に対する機械的特性は、天体衝突問題・スペースデブリ衝突問題など、理工学の様々な分野で必要とされる情報である。本年度においては、地球惑星科学において重要な物質であるSiO<sub>2</sub>の高圧相と同じルチル型構造であることから、衝撃超高压に対する相転移挙動に関心が持たれているMgF<sub>2</sub>を対象物質として用い、衝撃波プロファイル測定および衝撃圧縮下実時間X線回折測定により、マクロ・ミクロの両面から衝撃圧縮挙動の評価を行った。

### 一 研究成果・効果 一



MgF<sub>2</sub>の衝撃圧縮下における圧力-密度関係および、衝撃圧縮-解放過程における実時間X線回折パターン

- 衝撃圧縮過程において、ルチル型構造からPdF<sub>2</sub>型構造へと構造相転移することを確認
- PdF<sub>2</sub>型構造への転移圧が、結晶方位に対する衝撃波伝播方向に強い依存性を有することを確認
- 衝撃解放過程において、PdF<sub>2</sub>型構造は、ルチル型構造とα-PbO<sub>2</sub>型構造の混合相へと逆転移することを確認
- ◆ それぞれの構造相転移は100 ns程度の時間スケールで進行しており、転移機構が変異型であると示唆される

一般研究B(2024年度)

## 「様々な基板上に作製した逆ペロブスカイト型マンガン基窒化物薄膜における輸送特性」

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

### 一 研究目的 一

これまでにMn<sub>3</sub>(Ge,Mn)N単相薄膜のエピタキシャル成長に成功しているが、得られた薄膜では異常ホール効果は観測されなかった。この原因として、Mn<sub>3</sub>Snで見られたように、異常ホール効果の磁場印加方位依存性がMn<sub>3</sub>(Ge,Mn)Nにもある可能性を考えた。そこで本研究では、これまでの(001)面外配向薄膜と異なる、(111)面外配向Mn<sub>3</sub>(Ge,Mn)Nエピタキシャル薄膜を作製し、そのMn<sub>3</sub>(Ge,Mn)N薄膜の磁場下輸送特性の調査を目的とした。

### 一 研究成果・効果 一

XRDの結果、GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)基板上およびMgO(111)基板上では(111)面外配向したMn<sub>3</sub>(Ge<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>)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。次に、ホール効果測定を行ったところ、どちらの薄膜でも異常ホール効果は観測されなかった。Y. Youらによって報告されたMn<sub>3</sub>Sn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が異常ホール効果発現に必要であると主張している。今回得られた薄膜では格子歪は小さく、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。

磁気抵抗効果(MR)も測定したところ、MgO(111)基板上の薄膜では2 KにおいてもMRは1%未満しかなかったが、GaN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上の薄膜では、最大で約80%(7 T, 150 K)のMRを発現した。30 K以下では負のMR、40 K以上で正のMRとなり符号反転も見られた。また抵抗率の温度依存性も異なり、GaN上の薄膜では150 K以下で半導体的な振る舞いを示した。混合キャリアの場合、補償効果によりMRが大きくなるのが理論的に示されており、今回の結果をある程度説明することができる。ただし、MRや抵抗の温度依存性はそれだけでは説明できず、その他の原因、例えばGaNとの界面反応やGaNとのキャリアの交換などを考慮して議論をする必要がある。

一般研究B(2024年度)

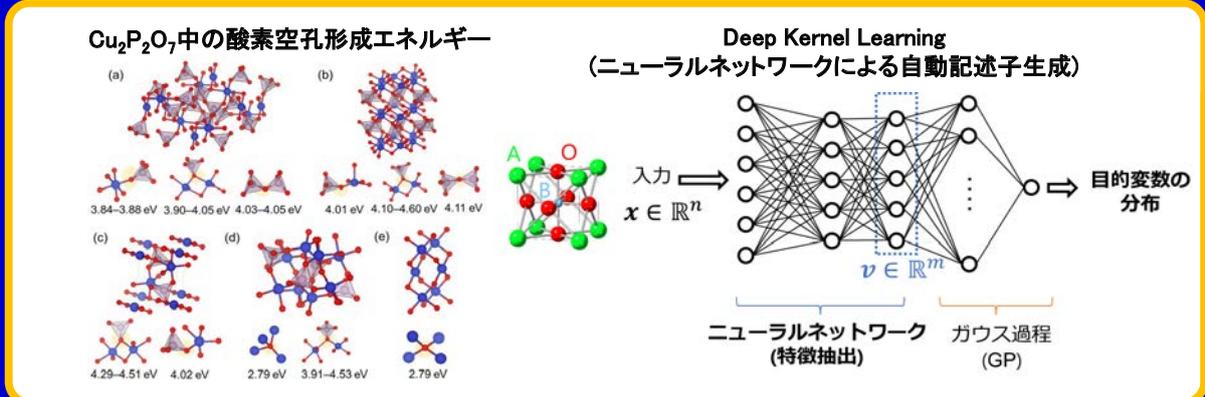
### 「多元素複合酸化物触媒の酸素欠陥形成エネルギー評価」

研究代表者：清原慎(東北大学金属材料研究所)  
共同研究対応教員：鎌田慶吾

#### — 研究目的 —

材料探索において、酸素空孔形成エネルギーやバンドギャップなど様々な物性を最適化することは極めて重要である。本研究では、触媒中の酸素空孔形成エネルギーと触媒活性との相関性の解明に取り組んだ。また、材料探索そのものを加速させるため、ニューラルネットワークとベイズ最適化を組み合わせた手法を開発した。

#### — 研究成果・効果 —



発表論文・関連論文：Oxygen Defect Engineering of Hexagonal Perovskite Oxides to Boost Catalytic Performance for Aerobic Oxidation of Sulfides to Sulfones, K. Wachi, M. Makizawa, T. Aihara, S. Kiyohara, Y. Kumagai, K. Kamata, *Advanced Functional Materials*, in press  
Copper phosphate nanostructures as catalysts for the direct methane oxidation, A. Matsuda, T. Aihara, S. Kiyohara, Y. Kumagai, M. Hara, and K. Kamata, *ACS Applied Nano Materials* 7 (9), 10155-10167, 2024. 清原慎, 熊谷悠, ディープカーネルラーニングを用いたベイズ最適化による材料探索, 第72回応用物理学会要旨

一般研究B(2024年度)

### 「登山者の求める火山情報と登山者に役立つ火山情報の分析」

研究代表者：金 幸隆(名古屋大学大学院環境学研究所)  
共同研究対応教員：寺田暁彦

#### — 研究目的 —

近年、噴火警報が発表される前に火山が噴火し、火口周辺にいた登山者や観光客が噴火に巻き込まれる災害が発生している。御嶽山の2014年噴火や草津白根山の2018年噴火はその代表例である。本研究では、アンケート調査に基づき登山者がどのような火山情報を求めているのかを定量的に解明し、さらに登山者にとって実際に役立つ火山活動の情報が何かを明らかにすることを目的とした。

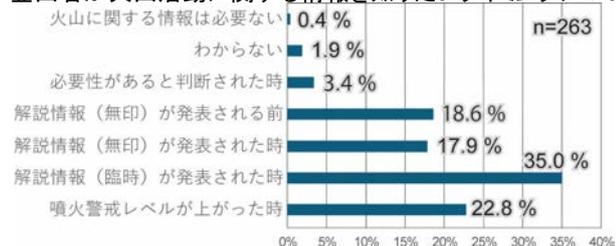
#### — 研究成果・効果 —

火口から約1km程度の安全な場所でアンケートを実施した時(9月28日)の写真



調査結果の一例：

登山者が火山活動に関する情報を知りたいタイミングについて



登山者は登山中の火山情報に関心を持ち、噴火警戒レベルの存在を認識しているものの、登山中の情報取得の減少、火口位置の認識不足が課題として明らかになった。一方、リアルタイム情報への高いニーズがあり、地震の発生状況をグラフで提示することで、登山者のリスク意識が向上する可能性が示唆された。

一般研究B(2024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効果がスズ含有14族混晶半導体(ゲルマニウムスズ、シリコンスズ)の“薄膜”で発現することを見出したが、極低温領域に限られている。IoTセンサの駆動電源応用展開を目指すためにも、発現温度の室温化が強く望まれている。本年度は、フォノンドラッグ効果の発現温度を高温化するための指針を得るべく、下地基板の効果を検証した。

#### — 研究成果・効果 —



フォノンドラッグ効果によるゼーベック係数

$$S_g = \frac{m^* v_{ph}^2 \tau_{ph}}{\tau_e e T}$$

デバイ温度が高い材料ほどフォノン群速度  $v_{ph}$  が大きくなり、 $S_g$  の増強がより高温まで及ぶはず。



Seebeck coefficient  
 $|S|$  ( $\mu\text{V/K}$ )

- 4H-SiC/4H-SiC substrate
- $\text{Si}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}/\text{Si}$  substrate
- ◆  $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}/\text{GaAs}$  substrate

Temperature  $T$  (K)

基板のデバイ温度 (GaAs: 344 K, Si: 636 K, SiC: 1300 K) 順に、薄膜の  $S_g$  のピーク温度が高温化することを明らかにした。

一般研究B(2024年度)

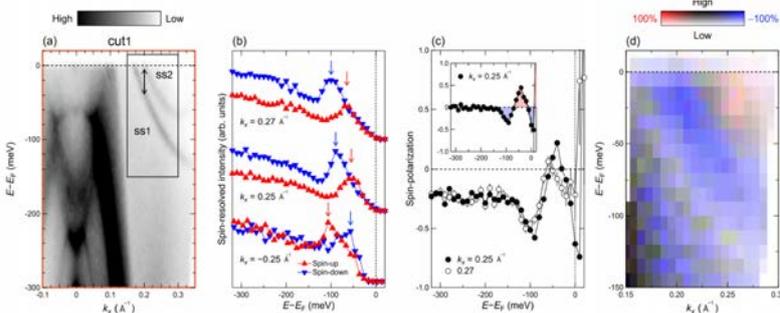
### 「少数キャリア希土類モノプニクタイトにおける新奇電子相関物性の開拓」

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が報告されている。本研究では、NdBi で予言されている反強磁性状態における電子構造のスピンスplittingを直接明らかにすることを目的として、レーザーを用いた Spin-ARPES を用いた電子スピンの直接観察を行った。

#### — 研究成果・効果 —



(a) 反強磁性状態で形成される表面バンド分散 (ss1 と ss2) をレーザー ARPES で観測した。

(b) Spin-ARPES を行って、スピンスplittingスペクトルを取得したところ、ss1 と ss2 がスピンスplittingしていることが明らかとなった。

(c, d)  $k_x=0.25$  および  $0.27 \text{ \AA}^{-1}$  に対応するスピンスplittingスペクトルとスピンスplittingバンドマップまで行った。

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)., 黒田, 山本 他: "Spin splitting in the surface electronic structure of antiferromagnet NdBi" Phys. Rev. Res. in press

一般研究B(2024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。今年度からは、CrMnFeCoNi合金よりも硬質なHEAであるCrFeCoNiMo合金をWC-HEA超硬合金に適用することを試みる。今年度はまずCrFeCoNiMo合金のみでL-DED加工を行い、L-DED加工条件が造形材の組織や機械的性質に及ぼす影響を調査した。

### — 研究成果・効果 —

CrMnFeCoNi合金に比較してCrFeCoNiMo合金のL-DED加工時の造形性は悪いが、高出力条件では造形性が改善された。CrFeCoNiMo合金の造形性の悪さは主としてMnをMoに置換したことによる融点の上昇によるものと考えられ、今後CrFeCoNiMo合金をWC-HEA超硬合金に適用して加工する際には、高出力条件で加工していく必要があることが明らかにされた。またX線回折の結果、FCC相に加えてσ相等が同定され、ビッカース硬度はレーザ出力の上昇に伴い向上し、最高で768HVを示した。この値はCrMnFeCoNi合金のおよそ200HVに比較して顕著に高く硬質であり、WC-HEA超硬合金の結合材としての適用が期待できる。

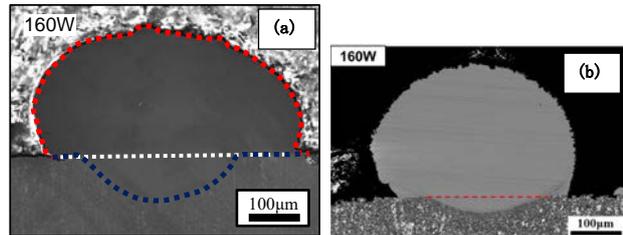


図1. レーザ出力160 Wで造形した(a)CrMnFeCoNi合金及び(b)CrFeCoNiMo合金のビード断面。

関連論文：K.A. Ilman, Y. Yamashita and T. Kunimine, Journal of Advanced Joining Processes, 11 (2025), 100288.

一般研究B(2024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 大学院理工学研究科)  
共同研究対応教員：平松 秀典

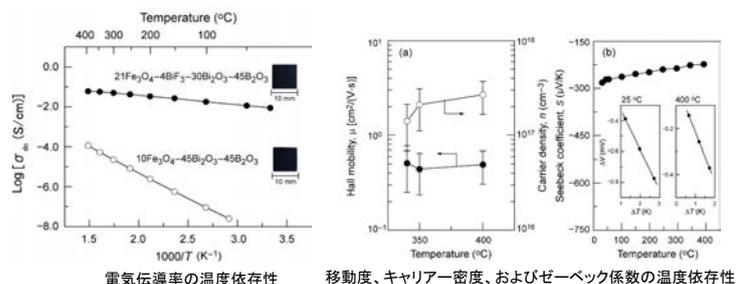
### — 研究目的 —

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<sup>10</sup>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスがあり、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を含み、n型ドーピングを目的として、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とフッ素を導入したn型Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-BiF<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ガラスを見出した。

・10Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-45Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-45B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>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<sup>2+</sup>およびFe<sup>3+</sup>)間のホッピング伝導と結論付けている。



K. Mitsui, R. Matsumoto, M. Mori, Z. Hu, T. Katase, H. Hiramatsu, and A. Saitoh, "Enhancement of n-type electronic conductivity in bismuth iron borate glasses by fluorine addition", J. Appl. Phys., 136, 235104 (2024).

一般研究B(2024年度)

## 「スピン状態転移型負熱膨張材料の開発」

研究代表者：酒井雄樹(総合科学研究機構)

共同研究対応教員：東正樹

### — 研究目的 —

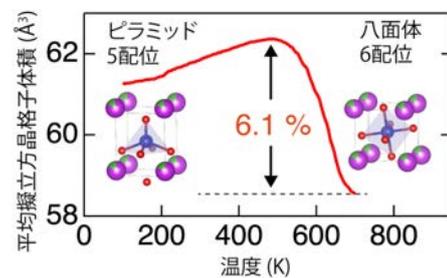
ナノテクノロジーの分野で問題となっているサーマル・マネジメントの手法として、昇温により体積が収縮する負熱膨張材料が近年注目されている。本研究では、 $\text{Co}^{3+}$ 高スピン状態をとる $\text{CoO}_5$ ピラミッドから $\text{Co}^{3+}$ 低スピンまたは中間スピン状態をとる $\text{CoO}_6$ 八面体への配位状態の変化によって体積が縮む、ペロブスカイト型酸化物 $\text{BiCoO}_3$ ベースの非鉛巨大負熱膨張材料の開発を目的とする。

### — 研究成果・効果 —

ピラミッド型配位を安定化させている、 $\text{Bi}^{3+}$ の孤立電子対による立体障害効果を低減させるため、BiサイトへのLa置換を行い、これまでに負の熱膨張の発現に成功している。

本研究では、La以外のランタノイド元素を置換した際の、負の熱膨張特性について調査した。

Nd置換体が最も大きな体積収縮率を示し、非鉛の負熱膨張材料では最大の6.1%に達した。今後は、CoサイトやOサイトへの元素置換も試み、体積収縮率のさらなる増加を目指す。



一般研究B(2024年度)

## 「スティショバイト型Al, H:SiO<sub>2</sub>の超イオンH<sup>+</sup>伝導の解明に向けた単結晶薄膜の作製」

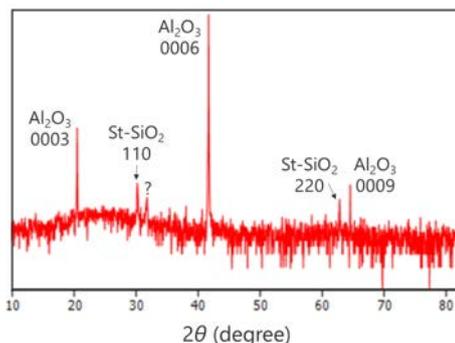
研究代表者：笹原 悠輝(京都大学)

共同研究対応教員：東正樹

### — 研究目的 —

$\text{SiO}_2$ 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 $\text{SiO}_2$ 中の $\text{H}^+$ 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 $\text{SiO}_2$ 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、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 基板上に $\text{Si}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{2-x}(\text{OH})_x$ 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:SiO<sub>2</sub>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 —



~50 nmの非晶質 $\text{SiO}_2$ 薄膜を  
15.6 GPa, 1200 °Cで高压処理

↓  
(110)配向したスティショバイト型  
 $\text{SiO}_2$ によく合致するピークを観測

↓  
今後は厚膜(~500 nm)での合成、  
物性評価を目指す

一般研究B(2024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おらず、引き続きの検討が必要である。これまで、建物と地盤との動的相互作用を考慮した解析モデル(SRモデル)に対して、同等のせん断力応答が得られる基礎固定系の減衰モデルと減衰定数を選定・抽出するために、SRモデルと基礎固定系モデルの最大応答層せん断力係数の二乗平均平方根誤差(R.M.S.E.)を用いて評価を行った。

本研究では、SRモデルと基礎固定系モデルのR.M.S.E.が最小となるケースの時刻歴応答についての比較を行い、基礎固定系モデルにおける減衰モデルと減衰定数の妥当性について検証を行う。

## 一 研究成果・効果

検討対象とする上部構造は、5層のRC造で、各層重量および階高は同一とし、基礎は直接基礎である。解析モデルは、上部構造が線形のSRモデルと基礎固定系モデルと、層間変位が1/150の時の等価剛性を0.25K1(K1:初期剛性)、層せん断力を降伏せん断力Qyとなる骨格曲線を設定した非線形モデルとした。

SRモデルの上部構造の内部粘性減衰は、各次モードに対して1%の減衰定数とし、基礎部に地盤のせん断弾性波速度Vsが400、200(m/s)の時のSRバネを用いた。

基礎固定系モデルの上部構造の内部粘性減衰は剛性比例型減衰、レーリー減衰、質量比例型減衰とし、非線形モデルでは瞬間剛性比例型を追加している。解析に用いた地震波は、解放工学的基礎上で神戸位相、八戸位相、乱数位相の告示波3波とした。

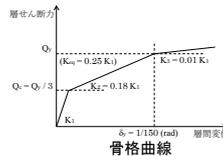
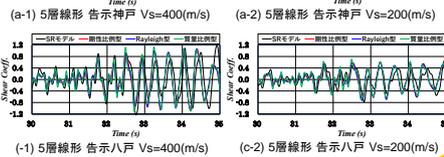
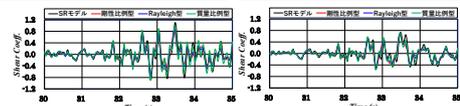


表1 R.M.S.E.最小時の減衰定数(%)

減衰モデル	(a) Vs=400m/s				(b) Vs=200m/s			
	剛性比例	Rayleigh	質量比例	層間変位	剛性比例	Rayleigh	質量比例	層間変位
告示神戸	4.0	4.0	4.5	—	10.0	11.0	12.0	—
告示八戸	1.5	2.0	2.0	5.5	4.0	4.5	4.5	11.0
告示乱数	5.0	5.0	5.0	—	11.0	11.0	12.0	—
告示神戸	1.0	2.0	2.5	3.5	4.0	4.5	5.5	12.0
告示八戸	4.5	5.0	5.5	—	11.0	11.0	12.0	—
告示乱数	1.5	1.5	2.0	4.6	3.5	4.0	4.0	11.0



Vs=400(m/s)の線形モデルで、R.M.S.E.が最小となる減衰定数は、4-5.5%、Vs=200(m/s)で10-12%となっている。Vs=400(m/s)の非線形モデルでは、瞬間剛性比例型を除いたモデルで1-2%、Vs=200(m/s)で3.5-5.5%となっており、履歴によるエネルギー吸収のため、せん断波速度の違いによる減衰定数の差は小さくなっている。瞬間剛性比例型のVs=400(m/s)では3.5-5.5%、Vs=200(m/s)では11%-12%となっており、減衰定数の比は2.5倍程度となっている。1次モードの影響が比較的大きなモデルのため、瞬間剛性比例型を除いた減衰モデルの差は小さく、高次モードの影響が大きくなるモデルになれば、その差が大きくなる。そして、いずれの減衰モデルについても、適切な減衰定数を設定してやれば、ほぼ同等の応答値を示すとともに、その設定値の違いについて、剛性比例型減衰では、高次モードに比例して減衰定数が大きくなるため、質量比例型減衰やレーリー減衰の1次モードでは減衰定数をやや大きく設定する必要がある。告示神戸では減衰タイプによる時刻歴波形のばらつきはほとんどない。告示八戸では若干の位相差が確認できるが、いずれの入力地震波についても、応答層せん断力係数の時刻歴はSRモデルと一致していることが確認できる。

一般研究B(2024年度)

# 「ケイ素架橋π共役化合物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)

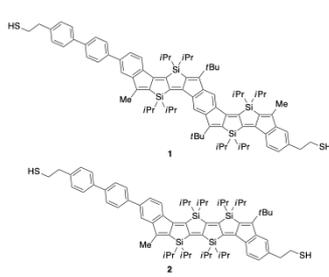
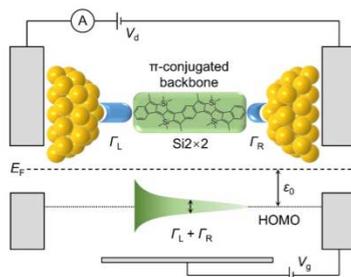
共同研究対応教員：真島 豊

## 一 研究目的

単分子を用いた電子デバイスは、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いる。空気中帯電状態でも再現性よく安定に動作するデバイスの構築には、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ならびに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π共役分子の骨格として、ケイ素架橋π共役分子であるSi2x2を中心に検討し、その両端に様々なリンカーを介してチオール部位をもたせた分子をヘテロエピタキシャル球状無電解金めっき白金ナノギャップ電極に固定化した。とくに、左右非対称で末端にエチレン鎖を導入したリンカーをもつ分子1を用いた場合に、急峻なSS(subthreshold swing)を示すデバイスを作製することができた。また、π共役分子骨格としてSi2x2の代わりにSi4からなる有機分子2を新たに合成し、これを用いたデバイスの作製および導電性測定においても一定の成果を挙げることができた。



発表論文：Adv. Electron. Mater. 2025, 11, 2400390.

一般研究B(2024年度)

### 「ヘリウム同位体に基づくマグマ起源流体の検出」

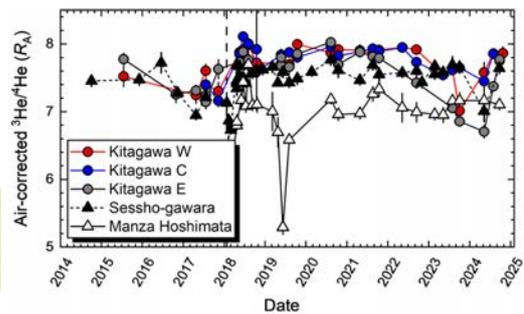
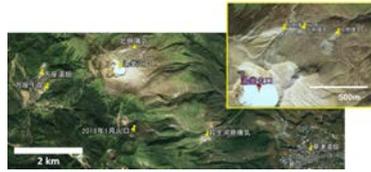
研究代表者：角野浩史(東京大学先端科学技術研究センター)  
共同研究対応教員：寺田暁彦

#### 一 研究目的 一

有史以来、多数の水蒸気噴火が記録されている草津白根山では、白根山山頂の湯釜付近で2014年3月から9月にかけて群発地震が、2018年1月に本白根山で水蒸気噴火が発生した。2018年4月以降には湯釜付近で火山性地震が活発化しており、地下深部に存在するマグマの活動が活発化している可能性がある。本研究では、草津白根山の各所で試料ガスを採取し精密分析することで、 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比をマグマ起源流体の寄与率の指標として、近年の活動活発化の背景および今後の活動の見通しを評価することを目的とした。

#### 一 研究成果・効果 一

2014年10月以来継続してきた、草津白根山の噴気や周辺の温泉遊離ガスの $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比観測を今年度も継続した。湯釜火口北部地熱地帯の噴気(北側噴気)は全地点で最も高い $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比を示し、相対的に $^3\text{He}$ に富む、マグマ起源の火山ガス成分が卓越している。そのほかの地点では $^3\text{He}/^4\text{He}$ がやや低く、相対的に $^4\text{He}$ に富む地殻起源の成分がより多く含まれていることを示している。2023年5月以降、北側噴気で $^3\text{He}/^4\text{He}$ 比がやや低下したため、マグマ起源成分の寄与がやや下がっていた可能性が考えられるが、2024年7月以降は従前とほぼ等しい、 $7.9 R_A$ 前後の値が観測されていることから、やはり草津白根山全体として、活動度が高い状態が維持されていると考えられる。



2014年10月～2024年10月の噴気の $^3\text{He}/^4\text{He}$ の経時変化

発表論文：

Sumino H. (2025) Spatial and temporal variations in noble gas isotopic compositions of fumaroles and hot/cold spring gases at Kusatsu-Shirane volcano. in: Ohba T and Terada A. (Eds.), Kusatsu-Shirane volcano (Active Volcanoes of the World (IAVCEI)), Springer, 印刷中.

一般研究B(2024年度)

### 「プラズマ支援反応性スパッタリングによる新規酸化物半導体薄膜形成技術の開発」

研究代表者：節原 裕一(大阪大学接合科学研究所)  
共同研究対応教員：井手 啓介

#### 一 研究目的 一

本研究では新規AOSを用いたTFT作製を念頭に、マグネトロン放電に重畳した誘導結合プラズマを独立に制御することにより、スパッタ粒子の供給束と反応性の独立制御が可能なプラズマ支援反応性スパッタリング法による製膜と、プラズマアニールを用いた低温後工程により、AOS薄膜の低温形成およびそれらの薄膜をチャネル層として用いるTFTの高性能化に向けた製膜プロセス開発を目的とする。

#### 一 研究成果・効果 一

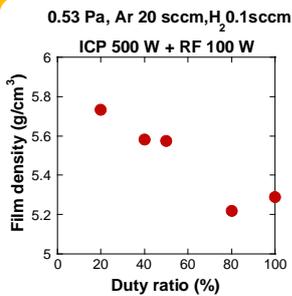


Fig.1 a-GaO薄膜膜密度のDuty比依存性

プラズマ支援スパッタリング製膜法を用いて製膜したa-GaO薄膜膜密度のターゲット電圧のDuty比依存性をFig.1に示す。Duty比の減少に伴い、膜密度が増加することが確認された。これはターゲットON時間に堆積された薄膜表面に、OFF時間に誘導結合プラズマで生成されたAr<sup>+</sup>イオンがプラズマ電位程度のエネルギー(~20eV)で照射されることから、OFF時間の増加によりイオン照射による表面マイグレーションが促進され、膜密度が増加するためであると考えられる。

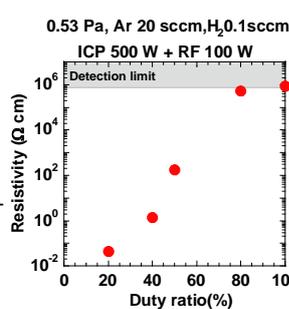


Fig.2 a-GaO薄膜抵抗率のDuty比依存性

抵抗率のDuty比依存性をFig.2示す。Duty比の減少に伴い、抵抗率は減少することが確認された。これは、Duty比が低いほど、ON時間中にターゲットからのスパッタ粒子供給後に、OFF時間中のプラズマ照射が長くなり、プラズマ照射に伴うイオン衝撃により酸素欠陥が増加することが導電性の向上に寄与したことが一因として考えられる。

ターゲット電圧のパルス化による製膜プロセスの時間制御で、a-GaO薄膜の抵抗率を導体から絶縁体まで大きく変化させることが可能であることが示唆された。

発表論文・関連論文：

(1)Hydrogen-included plasma-assisted reactive sputtering for conductivity control of ultra-wide bandgap amorphous gallium oxide, K. Takenaka, H. Komatsu, T. Sagano, K. Ide, S. Toko, T. Katase, T. Kamiya and Y. Setsuhara, Jpn. J. Appl. Phys. 63(4) 04SP65(2024).

一般研究B(2024年度)

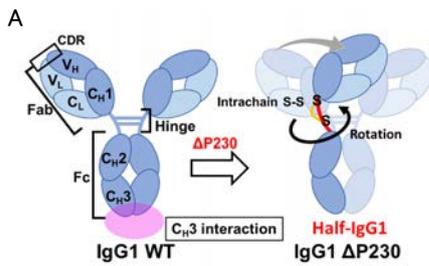
### 「IgG1のヒンジ改変体の作出とFc $\gamma$ RI受容体の相互作用解析」

研究代表者：妹尾暁暢(九州大学)  
共同研究対応教員：谷中冴子

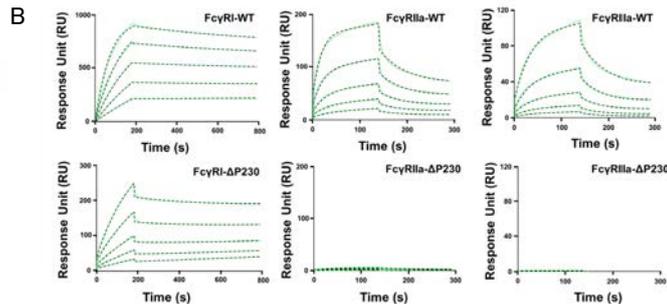
#### — 研究目的 —

IgG分子はヒトの体内において主に体液性免疫に関わる重要な分子であり、創薬モダリティとして研究開発が進められている。本研究では、IgG-Fc $\gamma$ RI相互作用に対するIgGのヒンジ領域の寄与を明らかにすることを旨し、分子の作出と相互作用解析を実施した。

#### — 研究成果・効果 —



IgGのヒンジ下部領域に存在するPro230を欠損させた $\Delta$ P230変異体は半分子として存在することが判った。



種々のFc $\gamma$ 受容体とIgG  $\Delta$ P230変異体の相互作用解析。 $\Delta$ P230変異体はFc $\gamma$ RIとの選択的な相互作用能を獲得していた。

一般研究B(2024年度)

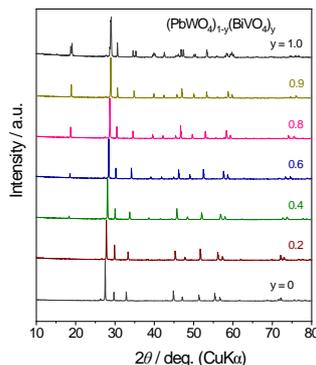
### 「PbWO<sub>4</sub>添加BiVO<sub>4</sub>の構造相転移」

研究代表者：高井茂臣(京都大学)  
共同研究対応教員：川路均

#### — 研究目的 —

混晶系酸化物イオン伝導体の母体である、PbWO<sub>4</sub>添加BiVO<sub>4</sub>の正方晶と単斜晶の領域を明らかにするとともに、同様の混晶系PbWO<sub>4</sub>-LaNbO<sub>4</sub>系の正方晶と単斜晶の相図を作製し、今後の酸化物イオン伝導体合成の基礎データを得る。

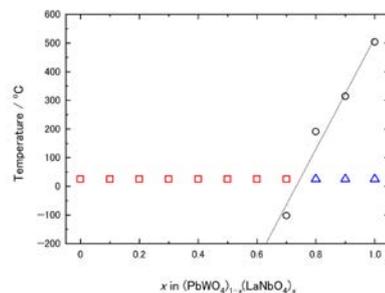
#### — 研究成果・効果 —



$y = 1.0$ のBiVO<sub>4</sub>のみ単斜晶。  
 $0 \leq y \leq 0.9$ の領域で正方晶  
灰重石型構造の単一相を形成。

PbWO<sub>4</sub>-BiVO<sub>4</sub>系は、室温では広い領域で正方晶灰重石型構造を示す。

PbWO<sub>4</sub>-LaNbO<sub>4</sub>系では、下図のように相図が得られた。



一般研究B(2024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：山崎 義弘

### — 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、劣化度合いの評価や、劣化後の構造部材の耐震性能を適切に把握し、ひび割れ補修や断面修復工法により性能を回復させる必要がある。しかし、補修効果に関しては不明な部分も多い。昨年度、鉄筋コンクリート(RC)梁を断面修復して、主筋の引き抜き実験(付着実験)を行い、さらに付着強度式を提案した。本研究ではこの実験で得られた付着—すべり挙動を再現することを目的とする。

### — 研究成果・効果 —

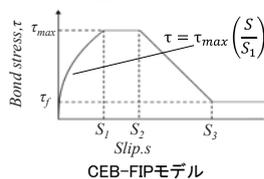
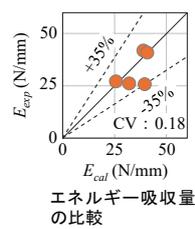
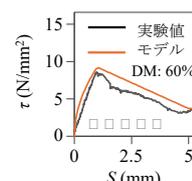
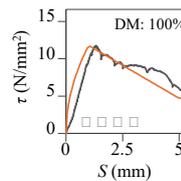
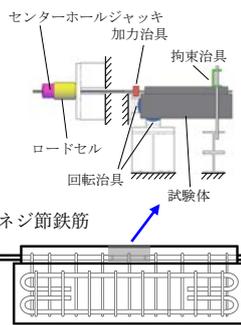
付着実験のパラメータ

- 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(全面補修)

付着実験の加力方法



提案付着強度式(菅野他2024)とCEB-FIPモデルを組み合わせることで、付着すべり挙動をモデル化した。

実験値とモデルのエネルギー吸収量を比較した結果、変動係数18%の精度で再現できた。

発表論文・関連論文：菅野雄斗, 中村遼太郎, 朱俊彦, 高瀬裕也: 断面修復面に配筋された鉄筋コンクリート梁主筋の付着—すべりモデル, コンクリート構造物の補修, 補強, アップグレード論文集, Vol.24, pp.65-70, 2024.10

一般研究B(2024年度)

## 「電極材料を指向した新規ヒドリド・電子混合導電体の開発」

研究代表者：竹入史隆(近畿大学)

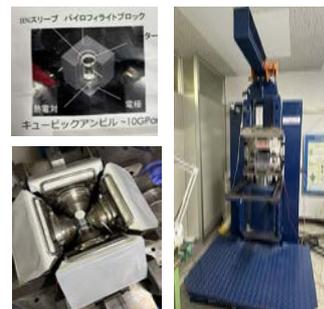
共同研究対応教員：山本隆文、東正樹

### — 研究目的 —

ヒドリド(H)を電荷担体種とした電気化学デバイスの肝となる電極材料には、ヒドリドおよび電子の混合導電性が求められる。本研究では、メカノケミカル法によって新規ヒドリド化合物を探索し、その輸送特性を明らかにしたうえで、実際にデバイス作成まで展開する。

### — 研究成果・効果 —

本共同利用の申請後に研究代表者の異動が生じ、大気非暴露環境が求められるヒドリド材料の開発が困難となった。そこで研究ターゲットを大気下でハンドリングが可能な酸フッ化物へと変更し、新規リチウムイオン導電体の探索を実施した。具体的には、リチウムを含む酸化物と適切なフッ化物を混合し、6 GPaの高圧力下において焼成をおこなった。生成物を粉末XRDによって評価したところ、ねらった結晶構造は得られず、既知の酸フッ化物および酸化物に起因するXRDパターンが得られた。現在この知見をもとに、化学組成や結晶構造の最適化に取り組んでいる。



700トンプレス装置

一般研究B(2024年度)

## 「異方性負熱膨張の起源解明と機能開発」

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

### 一 研究目的 一

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。なかでも、熱膨張に大きな異方性、すなわち、ある結晶軸方向の熱膨張が正、別の結晶軸方向の熱膨張が負となる物質群は、セラミック体特有の「材料組織効果」により、結晶学的なユニット・セルの負熱膨張を超えて、バルク焼結体が大きな負熱膨張を示すことがある。その微視的な機構の解明と新たな物質群の開拓を目指す。

### 一 研究成果・効果 一

#### ① $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_7$ の放射光X線回折実験

- ・ $x=0$ から2までの全組成域、110 Kから760 Kの温度域
- ・ $x$ 組成による結晶構造変化を同定

#### ② Le Bail 解析による格子定数の導出

- ・各軸長  $a, b, c$ 、結晶角  $\beta$ 、ユニット・セル体積  $v$  を評価

#### ③ ユニット・セルの異方的熱変形を定量的に評価

- ・異方性指数  $R$  の導入： $R = a(T)/b(T)$  で定義  
 $a$  軸は負熱膨張、 $b$  軸は正熱膨張
- ・ $\Delta R/R$  を  $\Delta v/v$  やバルク体積の熱膨張  $\Delta V/V$  と比較  
 $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x\text{V}_2\text{O}_7$  の研究で、バルク体積の負熱膨張  $\Delta V/V$  は  $\Delta R/R$  によくスケール

#### 構造相転移

- ・リン濃度が高まるにつれて  
 $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  型  $\rightarrow$   $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  型  $\rightarrow$   $\beta\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  型  
 と構造変態

#### 異方性指数

- ・リン濃度が増し、結晶構造が上述のように変化すると  
 つれて、異方性指数の温度変化  $\Delta R/R$  は小さくなる  
 $\rightarrow$  材料組織効果はリン濃度が増えると小さくなる

#### 今後の課題

- ・信頼できる焼結体の熱膨張評価
- ・より詳細な構造解析により、ユニット・セルの異方的熱変形の微視的起源の探求

発表論文 M. Kawakita et al., Appl. Phys. Lett. 126 (2025) 091902.

一般研究B(2024年度)

## 「材料のひずみ・応力状態に基づくプレストレストコンクリート部材の曲げ挙動のモデル化」

研究代表者：谷 昌典(京都大学)  
共同研究対応教員：河野 進

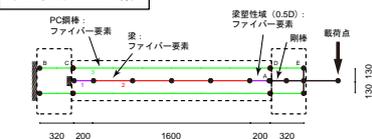
### 一 研究目的 一

PC部材の曲げ復元力特性の骨格曲線について、使用材料の実現象に対応した特性点の設定、評価法の提案を目指した検討を行う。具体的には、ファイバーモデルで梁・柱部材の数値解析モデルを作成し、パラメトリックスタディを行い、コンクリート要素、普通鉄筋要素、PC鋼材要素の応力状態に基づき、骨格曲線の特性点を評価する方法について検討を行う。得られた知見に基づき、骨格曲線の折れ点の実用評価式の提案を目指す。

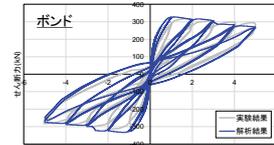
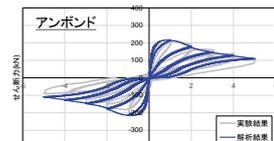
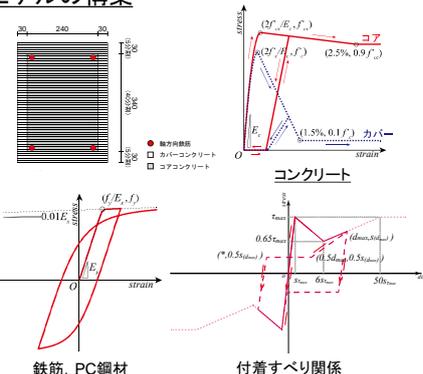
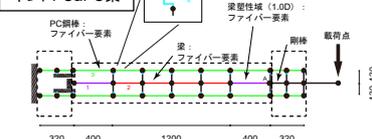
### 一 研究成果・効果 一

#### ファイバーモデルを用いた数値解析モデルの構築

##### アンボンドPCaPC梁



##### ボンドPCaPC梁



既往の実験結果を  
良好な精度で追跡

一般研究B(2024年度)

### 「チタン石型化合物における新規反強誘電体の開発」

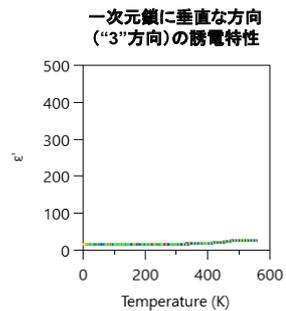
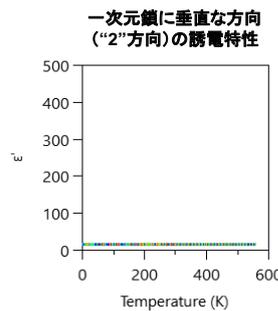
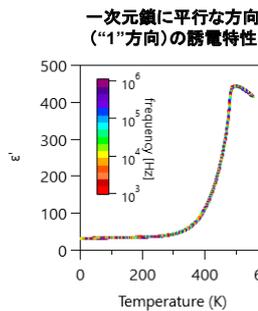
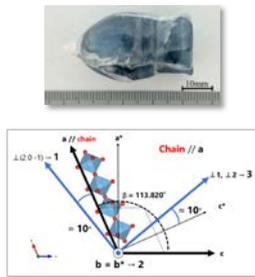
研究代表者：谷口博基(名古屋大学大学院理学研究科)  
共同研究対応教員：安井伸太郎

#### 一 研究目的 一

チタン石型化合物は、反強誘電体探索の新鉱脈として期待される物質系である。本研究では、代表的なチタン石型化合物であるCaTiSiO<sub>5</sub>を軸とした網羅的な材料合成と構造/物性評価によって、優れた非線形誘電特性を有する新しい反強誘電体を創出するとともに、本物質系における反強誘電性の発現機構解明に取り組む。

#### 一 研究成果・効果 一

チタン石型CaTiSiO<sub>5</sub>の単結晶と面方位



CaTiSiO<sub>5</sub>における誘電特性の異方性を解明

Unconventional Polarization Response in Titanite-Type Oxides due to Hashed Antiferroelectric Domains, H. Taniguchi et al, ACS Nano **18**, 14523–14531 (2024).  
Antiferroelectricity of Titanite-type Oxide SrTiGeO<sub>5</sub> and Its Potential for Power Electronics Applications, T. Uohashi et al., Appl. Phys. Lett. **124**, 182901 (2024).

一般研究B(2024年度)

### 「コンクリートの表層品質が各種保護材料の躯体保護性能に及ぼす影響」

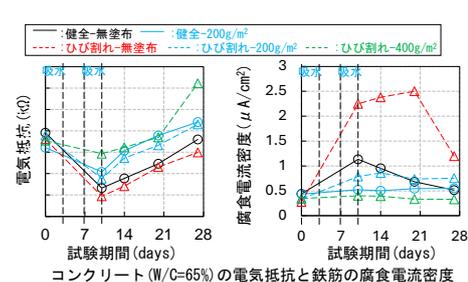
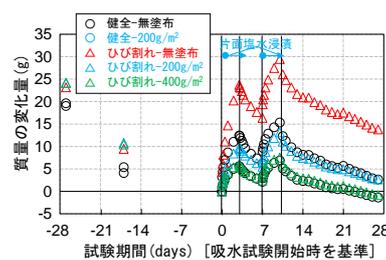
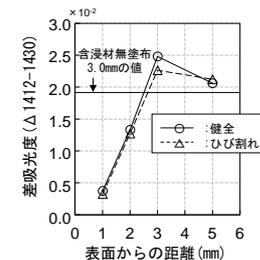
研究代表者：塚越 雅幸(福岡大学 工学部 建築学科)  
共同研究対応教員：吉敷 祥一

#### 一 研究目的 一

コンクリートに生じたマイクロクラックは目視での発見が難しく、見過ごされているケースがある。そこで、表面に塗布するだけでコンクリート中の水酸化カルシウムと反応し、C-S-Hを生成することで、コンクリート表層の細孔構造を緻密化させ、劣化因子の浸入を抑制する効果が期待できるケイ酸塩系含浸材に着目した。研究では、含浸材の浸透状況と、その後の劣化因子の浸入と鉄筋腐食速度に及ぼす影響について明らかにすることを目的とする。

#### 一 研究成果・効果 一

コンクリートへのマイクロクラックの発生は吸水量を大幅に増加させる。それに伴い、鉄筋の腐食電流密度も上昇し、鉄筋付近が腐食環境にあると推測された。ただし、含浸材を塗布することでコンクリートのW/Cによらず吸水量が抑制され、腐食電流密度は健全なコンクリートと同程度まで抑制された。



発表論文・関連論文：Ayuka Morita, Masayuki Tsukagoshi, Nami Urakawa, Kazuhide Nakayama, Influence of Pore Structure on the Penetration Efficiency of Surface Impregnating Agents in Concrete, 10th International Conference on Advanced Materials Development & Performance 2024. 9  
※受賞 Best Oral Award, 10th International Conference on Advanced Materials Development and Performance

一般研究B(2024年度)

## 「界面制御による高性能氧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

### 一 研究目的 一

24GHzミリ波照射加熱法：

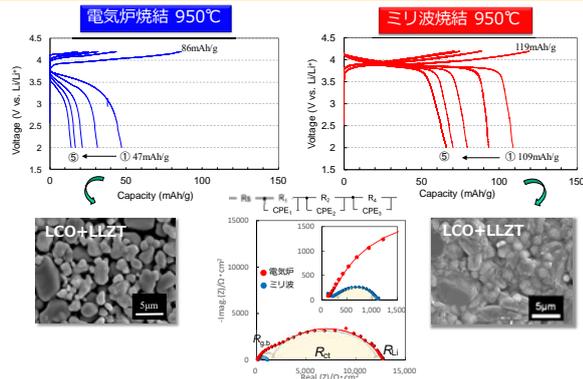
- ・照射電磁波とイオン結晶の相互作用に伴う自己発熱様式：均質加熱・焼結活性向上
- ・非熱平衡プロセスによる特異効果



非熱平衡プロセスである24GHzミリ波焼結法により、電極と電解質(SE)間の界面高抵抗相を抑制しつつ高密度化させ、高性能なバルク型一体焼結電池を作製する。

### 一 研究成果・効果 一

同焼結条件で電気炉焼結とミリ波焼結を比較した(950°C)。ミリ波焼結においては、界面高抵抗相  $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$  の生成が抑制し、かつ界面の緻密化が促進した。界面高抵抗相の生成抑制は、構成イオンのうち、 $\text{La}^{3+}$  の拡散係数が、ミリ波照射下において大幅に抑制されたことが要因であることが分かった。また、一体焼結電池において、電気化学評価を行った。通常電気炉に比べて、ミリ波焼結電池においては、界面電荷移動抵抗( $R_{ct}$ )が効果的に低減し、結果、優れた電池性能を示した。



発表論文・関連論文：A. Kishimoto, Y. Kamakura, T. Teranishi, H. Hayashi, Mater. Chem. Phys. 139, 825-829 (2013)., A. Kishimoto, H. Hasunuma, T. Teranishi, H. Hayashi, J. Alloy. Compd. 648, 740-744 (2015)., T. Teranishi, N. Akiyama, K. Ayano, H. Hayashi, A. Kishimoto, Appl. Phys. Lett. 100, 242903 (2012)., 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(2024年度)

## 「イオン交換反応で得られる非平衡半導体ナノ粒子の電子物性評価」

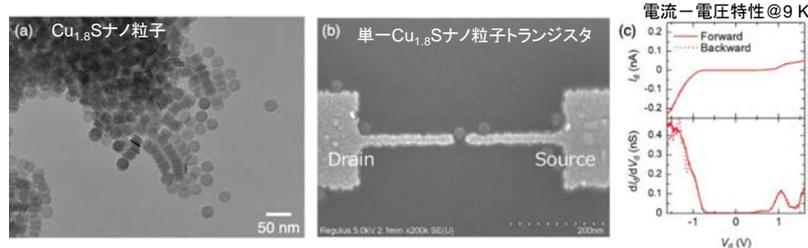
研究代表者：寺西利治(京都大学)  
共同研究対応教員：真島豊

### 一 研究目的 一

本共同研究では、ナノギャップ電極間に固定した $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ 半導体ナノ粒子のイオン交換を行うことにより、平衡・非平衡構造半導体ナノ粒子の室温共鳴トンネルトランジスタ挙動を系統的に検討することにより、これら半導体ナノ粒子の電子物性を明らかにすることを目的とする。

### 一 研究成果・効果 一

ディスク状 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ナノ粒子の合成と単一ナノ粒子トランジスタの作製・電子構造評価



粒径 $27 \pm 1.4$  nm、厚さ $5.1 \pm 0.5$  nm単分散なディスク状 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ナノ粒子を用い、単一 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ナノ粒子トランジスタ、および、カチオン交換反応による積層非平衡 $\text{CoS}$ ナノ粒子トランジスタの作製に成功し、それぞれの電子構造を明らかにした。

発表論文：G. Ohkatsu, T. Nishinobo, M. Saruyama, T. Teranishi, and Y. Majima, "Resonant tunneling in a colloidal CdS semiconductor quantum-dot single-electron transistor based on heteroepitaxial-spherical Au/Pt nanogap electrodes", *Nanoscale Adv.* 2024, 6, 4346-4351.

一般研究B(2024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」

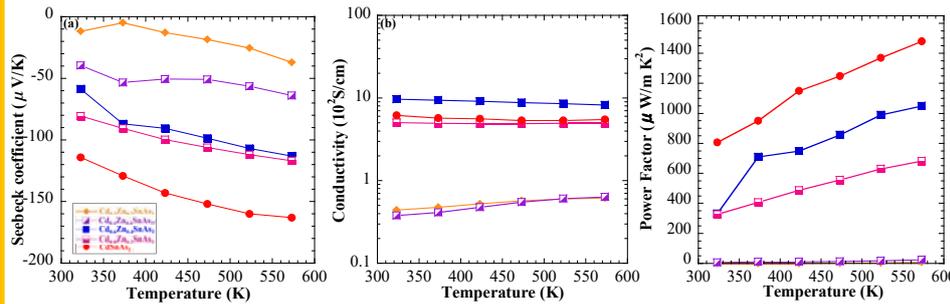
研究代表者：永岡章(宮崎大学 工学部 工学科 電気電子工学プログラム)

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、前年度に高い出力因子を達成しているp型ZnSnAs<sub>2</sub> (ZTA)に対応するn型熱電材料に注目した。将来的な熱電モジュール化に向けたCd混晶による(Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>)SnAs<sub>2</sub> (ZCTA)のn型伝導型制御と熱電特性について調査した。

— 研究成果・効果 —



Zn/Cd比を変化させたZCTA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

- ・ZCTA (x = 0.3-1)で、ゼーベック係数が負の値を示したためn型半導体であることを確認した。
- ・ZCTA (x = 0.6)は、10<sup>19</sup> cm<sup>-3</sup>の高い電子濃度によって電気伝導性が著しく向上し、375 Kで710 μW/m<sup>2</sup>K<sup>2</sup>の出力因子を示した。

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：

K. Nakashima, S. Miura, H. Ienaga, K. Nomoto, S. Yasui, K. Yoshino, K. Nishioka, A. Nagaoka, "Thermoelectric chalcopyrite compound ZnSnAs<sub>2</sub> with high power factor for low-grade waste-heat recovery" (submitted)

中島 康貴, 平井 優一, 西岡 賢祐, 永岡 章: (Zn<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>)SnAs<sub>2</sub>の伝導型制御および熱電特性の向上, 2024年度多元系化合物・太陽電池研究会 年末講演会

一般研究B(2024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。2024年度は、増打ちコンクリート部を対象とした要素実験のデータ分析を行い、補修部におけるアンカーボルトの軸部剛性について検討した。

— 研究成果・効果 —

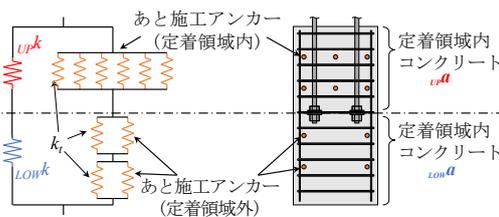


図1 補修部における軸部剛性の力学モデル

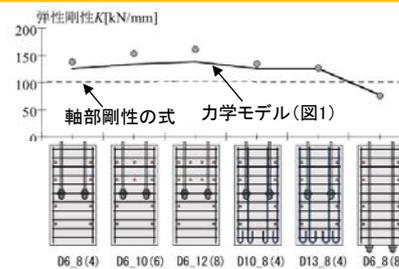


図2 軸部剛性の評価結果

補修部における軸部剛性の力学モデルを図1、その評価結果を図2に示す。軸部剛性の式は、実験値を概ね評価できているが、定着領域“内”のあと施工アンカーの増加に伴う、KRの増加が再現できていない。一方、図1の力学モデルは、実験値を過小評価しているものの、その傾向を再現できている。

高橋淳平, 仲田章太郎: 増打ち補強した露出柱脚の剛性と耐力に関する基礎的検討, 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, 2025.9 (発表予定)

一般研究B(2024年度)

「穴あきシリコンナノシートの合成と物性評価」

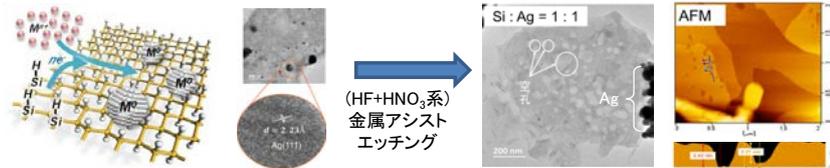
研究代表者：中野秀之(近畿大学理工学部応用化学科)  
共同研究対応教員：真島豊

— 研究目的 —

シリコンはリチウムイオン二次電池の負極活物質として期待されているが、リチウムの挿入・脱離に伴い4倍以上の体積変化が生じ、電極劣化が激しい事が実用化の課題となっている。本研究では、シリコンナノシートへ穴を空け、リチウムの吸着サイトを創ると共に、二次元シートへの欠陥導入によるホール伝導も付与したLIB用Si負極活物質の合成し、充放電特性の評価を目的とした。

— 研究成果・効果 —

シリコンナノシートへAg金属アシストエッチングを行い細孔を形成し、その物性評価を検討



SiHへのAg担持方法(左)と担持後のTEM像(右)

穴あきシリコンナノシートのTEM像(左)とAFM像(右)

シリコンナノシート(SiH)の還元性を利用して、数nm～数十nmサイズの銀粒子をシート表面に担持できた。これを触媒として、金属アシストエッチングを行い、銀粒子と同程度の細孔をシートに形成する事も出来た。シートの厚さはAFM像より2.3nmであり、SiHシートが約8層積層している事も確認できた。一方、細孔を形成したシートには、銀粒子が残存しており、これが電池特性に悪影響を与えるため、電気化学評価は未着手となった。

一般研究B(2024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」

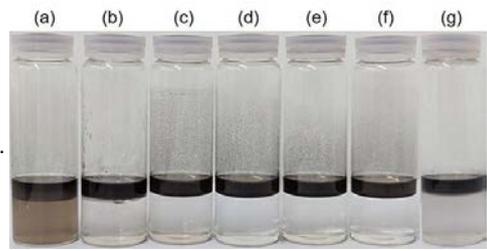
研究代表者：中村 貴宏(株式会社illuminus)  
共同研究対応教員：真島 豊

— 研究目的 —

本研究では、ナノギャップ電極とナノ粒子の単電子島から構成される単電子トランジスタ (SET) の構造安定化を目的とし、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、ドデカンチオールを用いた相間移動法による表面修飾の際に、溶液のpH制御が及ぼす影響について検討を行った。

— 研究成果・効果 —

レーザー誘起還元法により作製した金-白金合金ナノ粒子コロイド水溶液と、ドデカンチオール分散ヘキサン溶液との相間移動法による表面修飾では一部表面修飾が確認されたものの、多くのナノ粒子が未修飾のまま水中に残存した(図(a))。これに対して、ナノ粒子の合成時に前駆体水溶液のpHを制御することによって、作製された合金ナノ粒子の相間移動法による表面修飾効率が大幅に改善された(図(b)-(g))。



Appearance of the solution after the phase transfer protocol under each condition.

国際会議発表：R. Kuroda et al., "Effect of Additives on Efficiency of Gold Nanoparticles Formation by Laser-Induced Reduction Method" The 7<sup>th</sup> International Conference on Advanced Nanoparticle Generation and Excitation by Lasers in Liquids (ANGEL) (2024.5)  
国際会議招待講演：T. Nakamura, "Highly efficient synthesis of solid-solution alloy nanoparticles by laser-induced reduction for industrial applications", SPIE Photonics West (2025.1)  
発表論文：R. Kuroda, T. Nakamura et al., "Effect of Additives on Synthesis Efficiency of Nanoparticles by Laser-Induced Reduction Method" Beilstein Journal of Nanotechnology, (2025, in press)

一般研究B(2024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：河野進, 西村康志郎

### 一 研究目的 一

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<sup>1)</sup>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。限界変形角(水平力が最大耐力の80%まで低下したときの部材角)を対象として、主筋量や軸力比およびせん断補強指標<sup>2)</sup>に着目して変形性能に関わる条件を検討する。更に、主筋とせん断補強筋および軸力の影響を考慮した「せん断補強・主筋軸力比指標」についても検討する。

### 一 研究成果・効果 一

本研究で対象としたせん断破壊型RC柱試験体の限界変形角(部材角)は0.3%から6.8%であった。

曲げ破壊型RC柱の終局的な変形性能を判断するせん断補強指標<sup>2)</sup>について、分母のコンクリート強度に関する部分を、コンクリートの影響を除いた指標である主筋軸力比 $\eta_s$ (軸力を主筋総断面積と主筋降伏強度の積で除したのもの)に変更したものを「せん断補強・主筋軸力比指標」とし、「 $(p_w \cdot \sigma_{we}) / \eta_s$  (N/mm<sup>2</sup>)」で表す。ここで、 $p_w$ はせん断補強筋比、 $\sigma_{we}$ はせん断補強筋降伏強度(N/mm<sup>2</sup>)、である。

せん断補強・主筋軸力比指標と限界変形角の関係を図に示す。図はコンクリート軸力比 $\eta$ で分類して示す。両者の間には強い正の相関が見られ、相関係数は0.72であった。限界変形角2%以上となるのは、せん断補強・主筋軸力比指標がおおむね4 N/mm<sup>2</sup>以上となる場合である。なお、この範囲の試験体はいずれも $\eta$ が0.33以下であった。

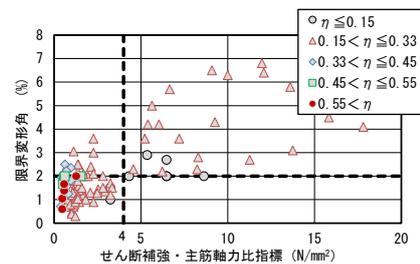


図 せん断補強・主筋軸力比指標-限界変形角関係

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

一般研究B(2024年度)

## 「成長環境制御による化合物半導体の物性制御とデバイス応用」

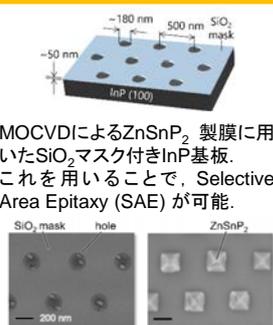
研究代表者：野瀬嘉太郎(京都大学大学院工学研究科)

共同研究対応教員：大場史康

### 一 研究目的 一

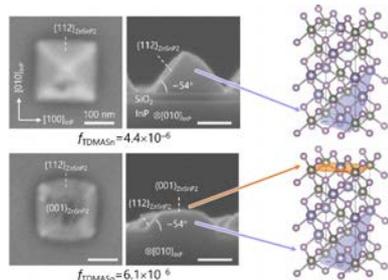
本研究では、結晶成長時の環境を精密に制御することで、物性の制御を試みる。我々がこれまでに取り組んできたリン化物、硫化物半導体を対象とし、熱力学的解析や第一原理計算との連携することで、従来とは異なる結晶成長技術、および物性制御手法の構築を目指す。さらに温度以外の環境パラメータを導入し、結晶成長プロセスへの影響を詳細に検討する。

### 一 研究成果・効果 一

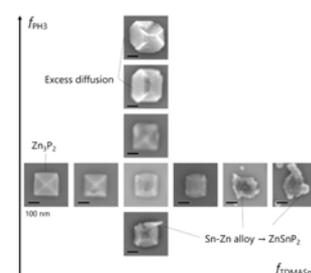


MOCVDによるZnSnP<sub>2</sub> 製膜に用いたSiO<sub>2</sub>マスク付きInP基板。これを用いることで、Selective Area Epitaxy (SAE)が可能。

製膜前後のSEM像。マスクの穴の部分にZnSnP<sub>2</sub>結晶が成長。



ZnSnP<sub>2</sub> [110] (001) // InP [100] (001) の関係。Sn原料の供給レートを上げるとピラミッド形状が崩れ、ファセットが不明瞭に。  
→ Zn-Sn合金の優先形成が要因。



Sn原料(横軸)およびリン原料(PH<sub>3</sub>, 縦軸)の供給レートが結晶形状に与える影響。結晶性の向上には、リンのレートを上げることが重要であることを新たに見出した。

発表論文・関連論文：M. C. Spadaro, S. E. Steinvall et al., *Nanoscale* **13**, 18441-18450 (2021). 住吉 他, 第72回応用物理学会春季学術講演会, 15a-K302-11 謝辞 MOCVDの製膜はスウェーデンのLund大学で行われました。Simon E. Steinvall 博士, Kimberly A. Dick 教授, 他関係者に感謝いたします。



一般研究B(2024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」

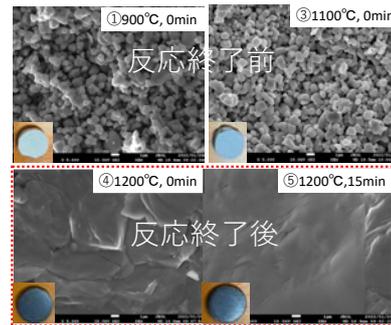
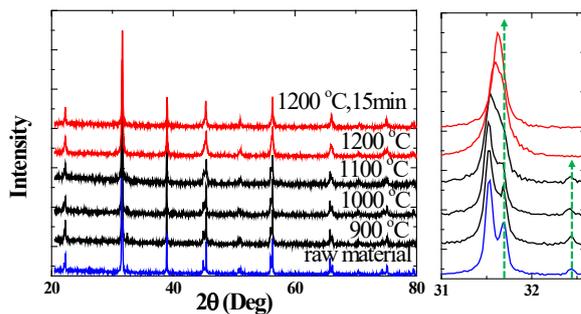
研究代表者：符徳勝（静岡大学）

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<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>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BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub>固溶体の形成過程では、N<sub>2</sub>雰囲気、印加圧力50 MPa、昇温速度100°C/分の条件下で1200°C(保持時間ゼロ)に達する段階において、BaTiO<sub>3</sub>とSrTiO<sub>3</sub>間の固相反応が完了し、高い緻密性を有するセラミックスが形成された。

一般研究B(2024年度)

### 「希土類酸水素化物の半導体物性に対するヒドライ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工学域）

共同研究対応教員：半沢 幸太

#### — 研究目的 —

希土類酸水素化物は半導体物性とヒドライドイオン(H<sup>-</sup>)伝導性をあわせ持つ材料である。これらの物性は相互に影響することから、本材料を活用するうえで両物性に対する知見が必要となる。本研究は希土類酸水素化物のH<sup>-</sup>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した。

#### — 研究成果・効果 —

- ◆ デバイス応用の一例として酸水素化ランタン(LaH<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub>)を用いた燃料電池を構築(図1)
- ✓ 開放電圧の極性・流通ガスの切り替えに伴う電圧変化 → H<sup>-</sup>伝導により燃料電池として動作(図2(a))
- ✓ 燃料電池の出力特性がLaH<sub>3-2x</sub>O<sub>x</sub>の半導体物性・イオン伝導性を反映(図2(b))  
→ デバイス応用では双方の物性に対する理解・最適化が必要

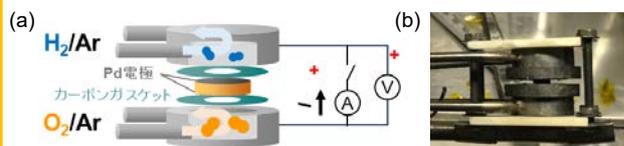


図1 構成した燃料電池の模式図(a)と外観写真(b).

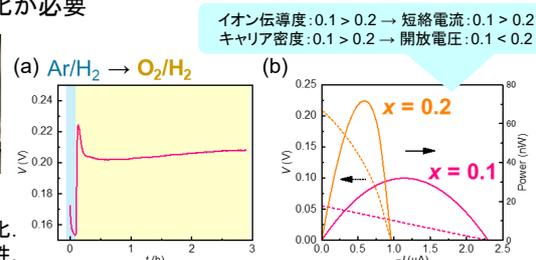


図2 (a) 流通ガスの切り替えに伴う開放電圧の変化。(b) 燃料電池の電流-電圧曲線および出力特性。

一般研究B(2024年度)

### 「配位性低分子アシスト液相法で合成されたナノ階層構造体の機能調査」

研究代表者： 瀧上輝顕(名古屋工業大学)

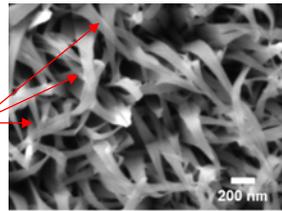
共同研究対応教員： 松下伸広

#### — 研究目的 —

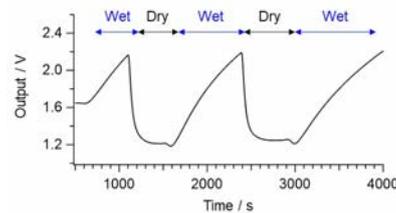
IoT化の急速な進展により、センサにはより一層の高い性能が必要とされる。触媒材料を反応層とするセンサにおいては、材料にウニ状などの複雑な構造を付与することで、サイズ効果による反応性と、安定性や物質拡散性が確保され、高いセンサ特性が期待される。本研究では、種々の材料に対するシングルナノオーダーの構造制御を目的とした。特にガスセンサや湿度センサの材料として期待されるCuOを対象として、基板上への直接析出とセンサ特性の調査を試みた。

#### — 研究成果・効果 —

重なり合ったリボン状CuOナノ結晶の、後方の結晶が透過している様子が観られる。



Ti箔上に析出したCuO結晶のSEM像



リボン状CuO/Ti箔複合センサの湿潤センサ特性

エチレングリコールを添加したアンモニア水溶液中に硝酸銅を溶解させ、Ti箔を浸漬させ120°Cで水熱処理することで、短軸径200 nm以下のリボン状ナノ構造を有するCuOをTi箔上に直接析出することに成功した。電子線の透過の様子から、厚さはシングルナノスケールであることが予想される。リボン状CuO/Ti箔複合センサの出力電圧は湿潤空気流通下で増加し、pn接合界面の形成が示唆された。今後、各種センサ用の材料としての応用が期待できる。

一般研究B(2024年度)

### 「BiFeO<sub>3</sub>薄膜のマルチフェロイック特性と微構造の相関解明に関する研究」

研究代表者： 北條 元(九州大学大学院総合理工学研究院)

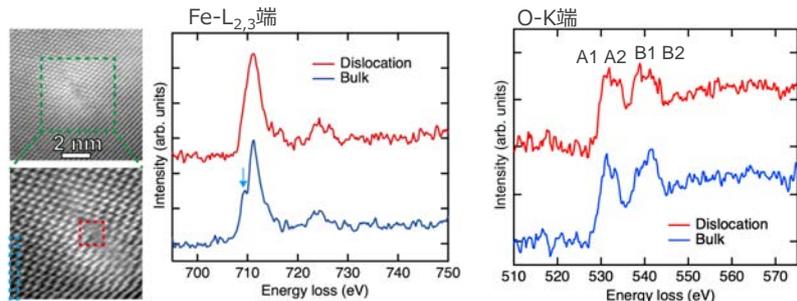
共同研究対応教員： 東 正樹

#### — 研究目的 —

BiFeO<sub>3</sub>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。SrTiO<sub>3</sub>(111)上のBiFeO<sub>3</sub>薄膜はバルクと同じ菱面体晶構造を持つが、室温で0.01 μB/Fe程度の飽和磁化をもった超常磁性的な挙動を示す。昨年度までの研究により、SrTiO<sub>3</sub>(111)面上のBiFeO<sub>3</sub>薄膜では、貫通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。本研究ではBiFeO<sub>3</sub>が超常磁性的な挙動を示す機構を明らかにすることを目的とし、BiFeO<sub>3</sub>薄膜の微構造解析を行った。

#### — 研究成果・効果 —

プランビュー方向からBiFeO<sub>3</sub>薄膜中の貫通転位近傍でEELS測定を行った。その結果、BiFeO<sub>3</sub>薄膜中の貫通転位コア領域では、Fe<sup>3+</sup>が一部Fe<sup>2+</sup>へと還元されていること、そしてFeリッチな組成となっていることが示唆された。今後はローレンツTEM法などにより、転位領域における磁気シグナルの直接観測を試みる。



BiFeO<sub>3</sub>薄膜中の貫通転位近傍でのFe L<sub>2,3</sub>端とO K端のEELSスペクトル

一般研究B(2024年度)

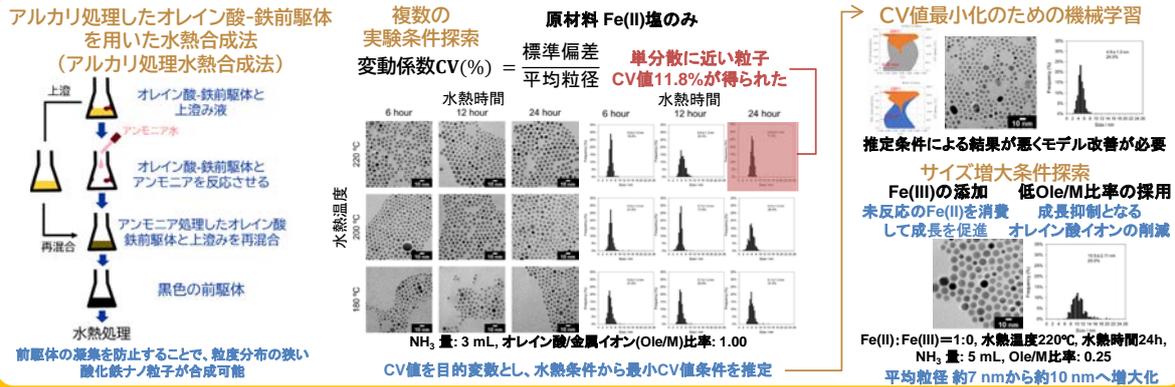
# 「熱放出型ドラッグデリバリーシステム用フェライト粒子の機械学習を併用したサイズ制御」

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：久保田 雄太, 秋山 理子

## 一 研究目的 一

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。この熱放出の効率には、磁性ナノ粒子の粒子サイズと粒度分布が重要となることが想定され、発熱効率の高い20nm前後のサイズかつ狭い分布(低CV値)を持つ粒子が望ましいと考えられる。そこで本研究では、機械学習を活用し、フェライトナノ粒子のサイズ制御(サイズの均一化およびその合成方法におけるサイズ増大化)のための合成条件最適化を試みた。

## 一 研究成果・効果 一



一般研究B(2024年度)

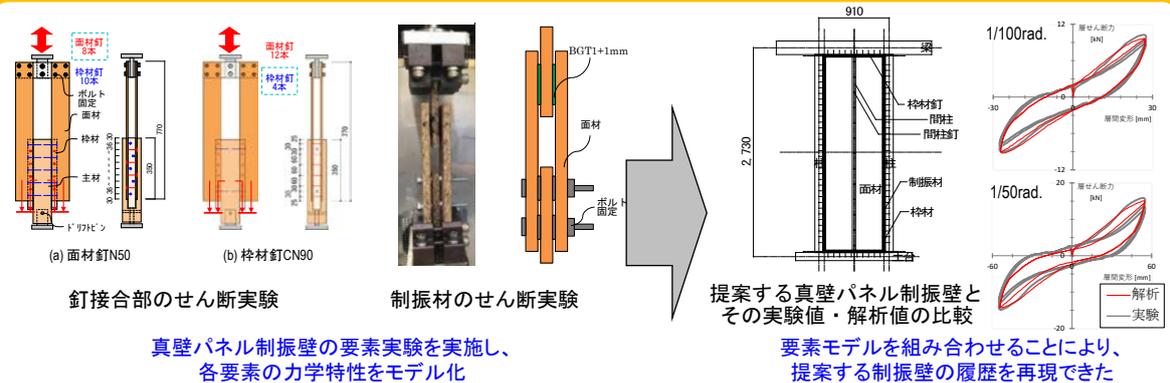
# 「耐震性・施工性・断熱性に優れた木質制振壁の開発」

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

## 一 研究目的 一

真壁形式のパネル内に予め断熱材や制振材(ダンパー)を組み込むことで、現場での施工性を高めた制振壁を開発することが可能と思われる。前年度に、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したが、荷重変形関係における包絡線のみを対象としていたため、本年度は繰り返し挙動を含めた精度検証を行う。

## 一 研究成果・効果 一



発表論文：松田和浩, 荻谷碧斗, 増田顕, 吉原大瑛, 清水敦夫: 真壁パネル制振壁の釘とダンパー効果に着目した力学モデル作成手法 (その4)真壁パネル制振壁の力学モデル提案, 日本建築学会大会学術講演, 構造Ⅲ, 九州, 2025年9月  
2024年7月に日本免震構造協会から住宅制振設計マニュアル(著者: 笠井和彦, 坂田弘安, 松田和浩, 山崎義弘)を刊行

一般研究B(2024年度)

## 「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」

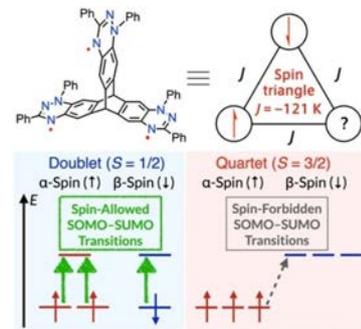
研究代表者：松田建児(京都大学 大学院工学研究科)  
共同研究対応教員：真島豊

### — 研究目的 —

分子内のスピンのとる複数のスピン状態がエネルギー的に近いマルチラジカルでは、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に変化する。分子エレクトロニクスの手法を用い1つの分子の物性を個別に観測することができれば、分子集団では統計的な平均でしか観測できないスピン状態間の分子物性を、個別に計測することができる。本研究では、そのようなトリラジカルの挙動の解明を目的とした。

### — 研究成果・効果 —

トリピチセン骨格に3つのBlatterラジカルを配した、プロペラ型の $C_{3v}$ および $O_h$ 対称のトリラジカルを合成し、その物性を検討した。このトリラジカルは、 $J/k_B$ が約-120 Kの反強磁性正三角形スピン系であり、室温で二重項状態と四重項状態が約4:6で存在することが分かった。トリラジカルは 1000 nm に達する特徴的な NIR 吸収帯を示したが、これは吸収スペクトルの温度変化測定と量子化学計算によって二重項状態のトリラジカルにのみ起因するものであることが分かった。光励起により二重項状態のトリラジカルはsymmetry-breakingな電荷移動を起こし、四重項状態のトリラジカルはモノラジカルと似た励起状態になることを見出した。このことは過渡吸収スペクトルの測定によっても確かめられた。



発表論文 T. Aoki, H. Sotome, D. Shimizu, H. Miyasaka, K. Matsuda, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202418655. Doi: 10.1002/anie.202418655.

一般研究B(2024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」

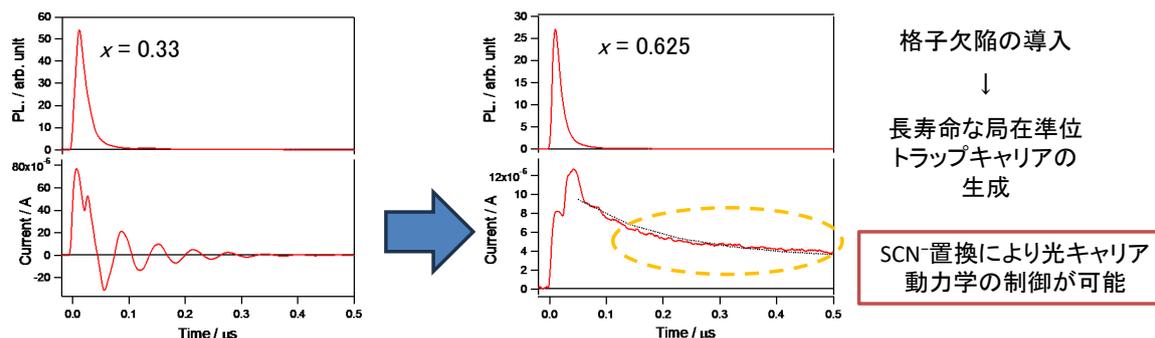
研究代表者：三浦 智明(新潟大学理学部)  
共同研究対応教員：山本 隆文、東 正樹

### — 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 $FAPbI_3(FA^+ : CH(NH_2)_2^+)$ 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、 $SCN^-$ アニオン置換ペロブスカイト薄膜の光励起により生じる光電流と発光の時間分解測定を行うことにより、アニオン置換により生じた格子欠陥が光電子物性に与える影響を明らかにする。

### — 研究成果・効果 —

$FA_{1-x}Pb_{1-x}I_{3-1.5x}(SCN)_{0.5x}$  の欠陥構造制御と光電子物性(x: Pb欠陥量)<sup>[1],[2]</sup>



関連論文：[1] T. Ohmi, M. Azuma, T. Yamamoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 19759, 2023.  
[2] T. Ohmi, W. Taniguchi, M. Azuma, T. Yamamoto, et al., *ACS Mater. Lett.* **6**, 1913, 2024.

一般研究B(2024年度)

## 「トポロジカル量子デバイスの作製と評価」

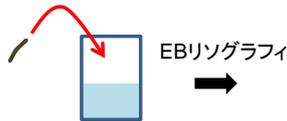
研究代表者：三澤哲郎(産業技術総合研究所)  
共同研究対応教員：笹川崇男

### — 研究目的 —

NiBi<sub>3</sub>はトポロジカル表面状態を持つ超伝導体であると考えられている。本研究ではNiBi<sub>3</sub>における新奇超伝導現象の観測を目指し、NiBi<sub>3</sub>のマイクロデバイス化とその評価に取り組んだ。NiBi<sub>3</sub>はNiがジグザグに連なった擬一次元的な結晶構造を持つことから結晶が繊維状にほぐれやすく、容易にマイクロメートル程度の太さを持つ細線結晶を得られる。本研究では、NiBi<sub>3</sub>細線結晶に電極構造を形成しマイクロデバイスとし測定・評価することで、トポロジカル表面状態と超伝導の相互作用に起因する新奇物性の観測を目指した。

### — 研究成果・効果 —

液中における超音波分散によりNiBi<sub>3</sub>の細線結晶を得て、電子線リソグラフィ法によりマイクロデバイスを作製した。デバイス化による超伝導特性の劣化は非常に小さいことが分かった。今後、さらに細い細線結晶をデバイス作製を行うことにより、トポロジカル表面電子状態の電界制御およびトポロジカル量子現象の観測を目指していく。



NiBi<sub>3</sub>単結晶を液中で  
超音波処理(40 kHz, 1 h)

作製したデバイスの走査型電子顕微鏡像

抵抗の温度依存性。内相図は超伝導転移点近傍を拡大したもの。

一般研究B(2024年度)

## 「固体表面への金属錯体・金属ナノ粒子の精密配置と触媒反応の高効率化」

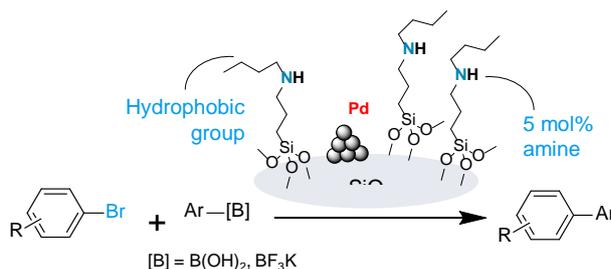
研究代表者：本倉 健(横浜国立大学)  
共同研究対応教員：鎌田慶吾

### — 研究目的 —

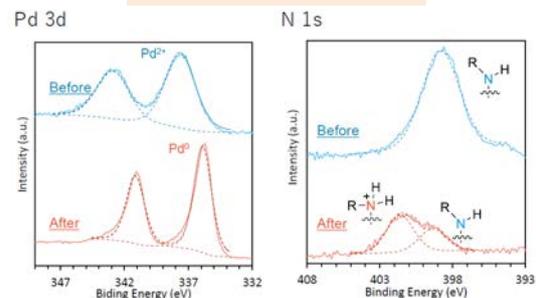
鈴木-宮浦カップリング反応(アリールハライドとアリールホウ酸のカップリング反応)において外部からの塩基の添加を必要としない触媒反応系を開発する。具体的の方針としては、シリカ表面に疎水性のアミノ基とPdナノ粒子が共存する触媒を開発し、含水溶媒系での反応を実施する。

### — 研究成果・効果 —

疎水性アミノ基とPdナノ粒子を固定した触媒による、  
添加塩基非存在下での鈴木-宮浦カップリング反応



### 反応前後の触媒のXPS



- ・反応中にPd(0)粒子が形成
- ・酸と相互作用していないアミノ基が残存

一般研究B(2024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、2元機能物質 $\text{Li}_2\text{S}-\text{V}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 系正極活物質の充放電メカニズムを明らかにするため、最も優れた充放電特性を示す $90(0.75\text{Li}_2\text{S}\cdot 0.25\text{V}_2\text{S}_3)\cdot 10\text{LiI}$ に対して透過型電子顕微鏡(TEM)観察を行い、充放電時の微細構造変化を調べた。

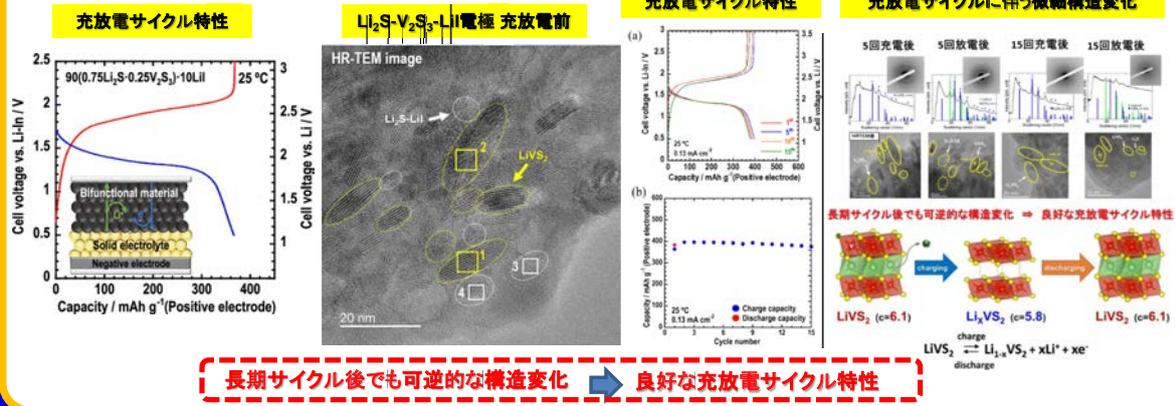
— 研究成果・効果 —

**二元機能物質**：活物質と電解質の両方の機能を持つ材料

→ 固体電解質と導電助剤の両方を添加する必要がないため、高いエネルギー密度が期待できる。

◆  $\text{Li}_2\text{S}-\text{V}_2\text{S}_3-\text{LiI}$ 系正極は正極活物質として利用すると高容量を示す性質がある

◆ 本電極材を用いた全固体セルは良好なサイクル特性を示す。



一般研究B(2024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(愛知工業大学工学部電気学科)

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。ペロブスカイトの結晶構造を、ポリマーを利用することで自発的に相分離させ、効果的な結晶成長の開発を目指した。ポリスチレンナノ粒子を利用して結晶配向を実現する。

— 研究成果・効果 —

事前調査

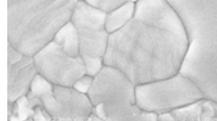
- ・純水添加による膜質 ⇒ 低下?
- ・ナノ粒子分散性 ⇒ 凝集?

期待した結晶成長



ポリスチレンナノ粒子の凝集による $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ の結晶成長

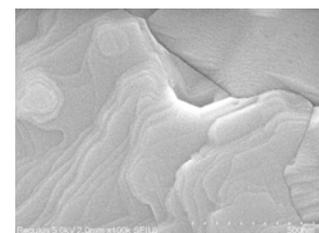
無添加ペロブスカイト



水添加ペロブスカイト



φ 10nmPSナノ粒子添加ペロブスカイト



影響なし

フィルタによりナノ粒子の凝集はなくなったが、微小なため結晶に取り込まれた

一般研究B(2024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は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、候補物質の純良な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 —

候補物質 $AB_2X_4$  ( $A, B = 3d$ 元素)のうち特に $Fe(Ti,Fe)_2S_4$ の純良な単結晶育成に成功した。育成手法により図1左のように同組成でありながらもわずかに軸長の異なる2種類の結晶が得られた。特に軸長の短い結晶において、正味の磁化が $0.1 \mu_B/F.U.$ 程度と小さいながらもヒステリシスを伴う大きな異常ホール効果の観測をした(図1右)。通常の磁場に対して線形の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。この物質では磁化は徐々にヒステリシスが小さくなるだけの温度依存性であるのに、異常ホール効果はある温度でヒステリシスが反転した。これは単純な磁化による異常ホール効果ではなく、物質が内因的にもつベリ-曲率と呼ばれる仮想磁場によって異常ホール効果が引き起こされていることを示しており、新たな有力物質の開発に成功した。

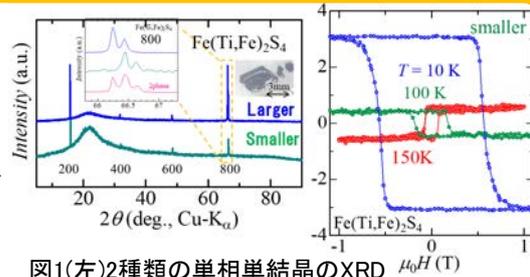


図1(左)2種類の単相単結晶のXRD (右)軸長が短い単結晶の各温度におけるホール抵抗率の磁場依存性。100-150 K間で異常ホール効果のヒステリシスが反転している。

関連論文：R. Yano et al., The Journal of Chemical Physics, 160, 184708 (2024). 関連発表：矢野力三ら, 日本物理学会第79回年次大会(2024年), 16aE310-13

一般研究B(2024年度)

## 「パルスレーザー堆積法による室温形成化合物極薄膜の高均一化かつ緻密化の検討」

研究代表者：藪田 久人 (九州大学大学院システム情報科学研究院)

共同研究対応教員：井手 啓介

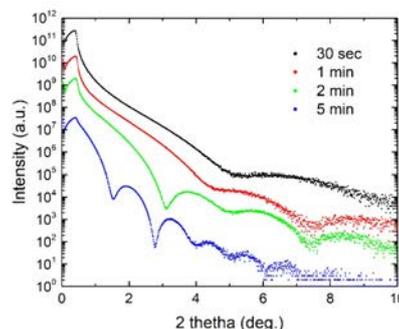
### — 研究目的 —

パルスレーザー堆積法(PLD)法はターゲットを用意することで所望の組成の薄膜を得ることができ、島状でない平坦で均一な極薄膜を得るのに適した成膜手法と考えている。しかし、成膜パラメータ(雰囲気、圧力、レーザーパワーなど)により膜質や均一性が大きく変化することがわかっており、成膜条件の最適化が必要である。本共同研究課題では、PLD法による均一かつ緻密な化合物極薄膜を形成する条件を得ることを目的とする。

### — 研究成果・効果 —

PLDにより形成したSi基板上の膜厚1~数nmの酸化物半導体極薄膜を用意し、強力X線回折装置(9 kW Cu回転対陰極X線源)を用いたX線反射率測定により評価した。

強力X線源を用いたことにより、およそ8桁のダイナミックレンジのX線反射強度データを取得することができた。これにより、膜厚が1 nm程度であってもX線反射率プロファイルにKiessigフリンジが観測され、極薄膜の膜厚評価が可能であることが確認できた。



一般研究B(2024年度)

### 「白金微粒子を堆積したイオンビーム照射炭素材料の構造評価」

研究代表者：八巻徹也(量子科学技術研究開発機構 高崎量子技術基盤研究所)  
共同研究対応教員：中村一隆

#### 一 研究目的 一

本研究は、イオンビーム照射によって誘起された空孔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、高速レーザー分光測定を用いてイ炭素担体中の空孔導入によるPtナノ微粒子の高活性化のメカニズム解明を目指す。特に、フェムト秒時間分解分光計測によって、フォノン・電子ダイナミクスにおける空孔の影響を調べる。

#### 一 研究成果・効果 一

Arイオンビーム照射によって空孔導入したGC基板の時間分解過渡反射率計測を行い、グラファイト面内のコヒーレントフォノン振動の観測に初めて成功した。加えて、理論計算によって、グラファイト面間振動モードを再現できるようになったため、GC基板の結果をさらに解析を深めて空孔導入した理論計算との比較を行うことでORR活性向上とPt担持させた空孔導入GCの界面構造との相関を議論できるようになってきた。

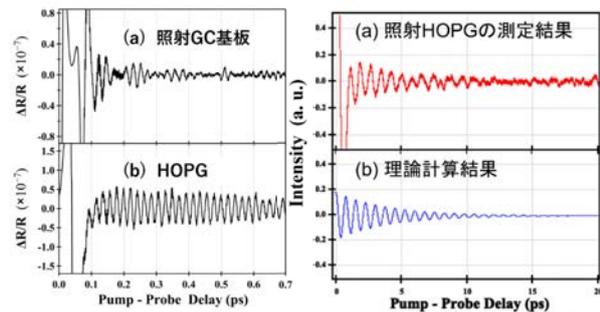


図1 (a)イオンビーム照射GC基板および (b)HOPGの過渡反射率計測結果  
図2 (a)イオンビーム照射HOPGの過渡反射率計測結果と空孔導入グラファイトの理論計算結果

発表：T. Yamaki, T. Kimata, "Platinum Nanoparticle Electrocatalysts on Ion-Beam-Irradiated Carbon Support: Oxygen Reduction Reaction Performance and Mechanistic Studies", The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC14); T. Kimata, S. Kato, T. Kobayashi, S. Yamamoto, T. Yamaki, T. Terai, "Nanoparticle Catalysts for Fuel Cell Applications Prepared from Pt-Ion-Implanted Glassy Carbon Substrates", 2024 MRS Fall Meeting & Exhibit

一般研究B(2024年度)

### 「風荷重算定時における免震建物の減衰定数に関する研究」

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

免震建物の耐風検討では、風荷重に対して時刻歴応答解析が必要とされる場合がある。建物諸元については、設計段階において、重量と剛性は得られるが、減衰は、免震層を固定としたモデルの1次固有周期に対して、減衰定数を仮定しているだけであり、厳密な減衰モデルは不明である。そこで、本研究では、免震層を固定とした各次固有モードに対して、風速再現期間1年の居住性評価で用いられる減衰定数を一律1%とした内部粘性減衰を仮定し、風荷重レベルや建物のアスペクト比、免震層の歪レベルに応じて、どのように変化するのが検討を行う。本研究では、免震建物の概要と風荷重の設定方法について説明し、風応答解析を行う。

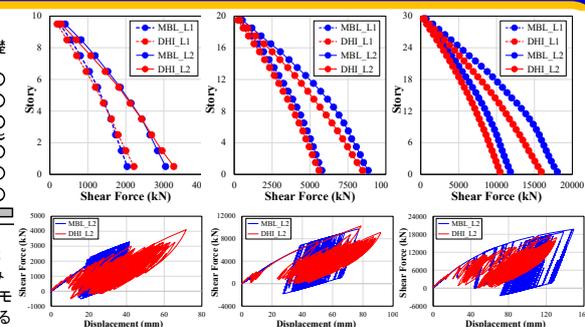
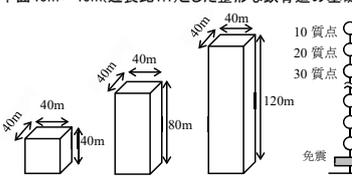
#### 一 研究成果・効果 一

上部構造は、図に示すような、10、20、30階建て、階高4m(高さ40m、80m、120m)、長辺方向・短辺方向ともに、8mスパン、平面40m×40m(辺長比1:1)とした整形な鉄骨造の基礎免震建物である。

解析モデルは、それらを質点系に変換した等価せん断型線形モデルである。各質点の重量は、約10kN/m<sup>2</sup>であり、初期剛性はA<sub>1</sub>分布に基づくものとし、建物の固有周期を表1に示す。上部構造の内部粘性減衰は、モード別減衰とし、各次モードに対して一律1%とする。

免震部材は、高減衰ゴム系積層ゴム支承(以下、「HDRJ」)で構成し、X0.6Rタイプ、ゴム総厚200mm、せん断弾性率G<sub>0</sub>=0.620N/mm<sup>2</sup>、等価減衰定数h<sub>eq</sub>=0.240であり、せん断ひずみ250%で等価周期が5秒程度となるように設定した。HDRの復元力特性は、修正バイリニアモデル(以下、「MBLモデル」)ならびに、HDRの変位依存性や風外乱の平均成分により生じる水平クランプ特性を表現できる変形履歴積分型弾塑性復元力モデル(以下、「DHIモデル」)を用いる。免震部材の内部粘性減衰は0%とした。

風応答解析に用いる風力波形は、東京工芸大学風工学研究センターにて公開されているデータベースより、幅：奥行・高さ=1:1:1、1:1:2、1:1:3とし、鉛直方向のベキ指数1/4の風係数データに、各質点の負担面積と基準風速V<sub>0</sub>=34m/s、地表面粗度区分IVから得られる速度圧を乗じて作成する。風外力は、レベル1(再現期間50年相当)と、レベル2(再現期間500年相当)の2ケースとする。今回の解析では、風方向のみを対象に、1方向入力とした。継続時間は、評価時間を600秒(10分間)、入力初期に50秒の導入部を加えている。



(a)10質点系モデル (b)20質点系モデル (c)30質点系モデル  
最大応答せん断力ならびに免震層の履歴性状

免震層のMBLモデルとDHIモデルの違いに着目すると、10質点系では、同程度の応答となるが、20、30質点系のように高層免震モデルとなると、MBLモデルの最大応答せん断力が大きくなり、その差異も大きくなる。また、10、20質点系ではMBLモデルよりDHIモデルのほうが免震層の変形が大きく、30質点系と高層になるほど、免震層の変形は、MBLモデルのほうが大きくなり、その結果、最大応答せん断力の差異となる。また、履歴面積もモデルによって差異がみられる。

一般研究B(2024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

鉄系高温超伝導体BaFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub>(Ba122)は上部臨界磁場が高いため、強磁場磁石材料として期待されている。本研究では、粒界ネットワーク形成に着目し、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、電気的磁気的特性を評価した。2段階でスパークプラズマ焼結を行った試料ではc軸粒界ネットワークドメインの形成が観察され、従来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。

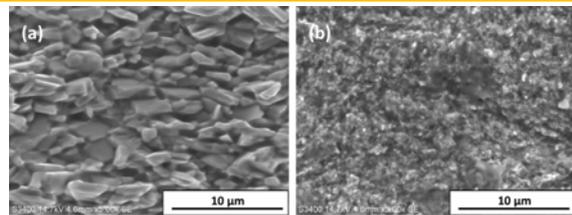


Fig. 1 Secondary electron images of fractured surface. (a) two step sintering. (b) one step sintering.

発表論文：A. Yamamoto, S. Tokuta, A. Ishii, A. Yamanaka, Y. Shimada & M. D. Ainslie, Super-strength permanent magnets with iron-based superconductors by data- & researcher-driven process design, NPG Asia Materials vol. 16, art# 29 1-12 (2024).

一般研究B(2024年度)

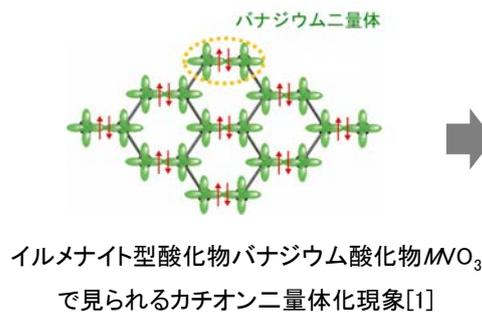
## 「イルメナイト型遷移金属酸化物の構造と物性II」

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

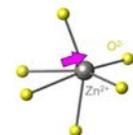
### 一 研究目的 一

超高压合成法で得られるイルメナイト型バナジウム酸化物に注目し、カチオン二量体化現象に関連した新たな電子相の探索を進めてきた。本年度は新規物質ZnVO<sub>3</sub>とハイエントロピー化した(MgMnCoNiCu)VO<sub>3</sub>に注目し、結晶構造歪みとV-V二量体状態の関係について調べた。

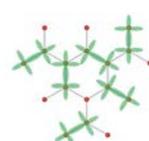
### 一 研究成果・効果 一



・ZnVO<sub>3</sub>: 高温まで堅牢なV-V二量体[2]



・(MgMnCoNiCu)VO<sub>3</sub>: 局所的に存在するV-V二量体[3]



発表論文・関連論文：[1] Hajime Yamamoto et al., Journal of the American Chemical Society 144, 3, 1082-1086 (2022). [2] Hajime Yamamoto, Masaki Azuma et al., Dalton Transactions, 53, 16195-16201 (2024). [3] 投稿準備中

一般研究B(2024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

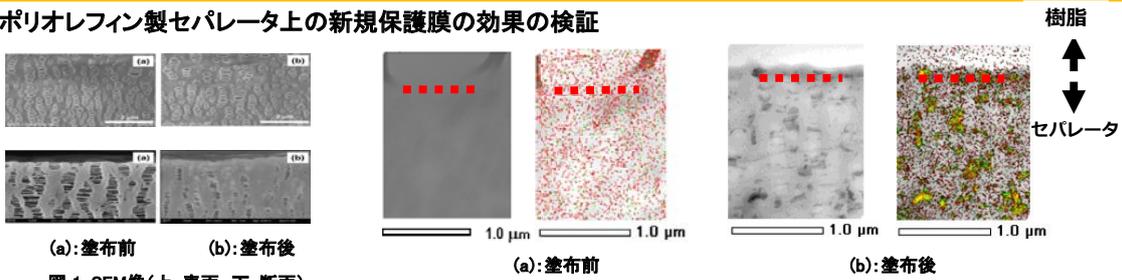


図 1: SEM像(上:表面、下:断面)

図 2: TEM/EDX像(左:TEM、右:EDX)

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。塗布後のセパレータ内部にコントラストが観察され、コントラストとAlとOのマッピングが一致している。

一般研究C(2024年度)

### 「小振幅で水平2方向荷重を受ける角形鋼管柱の繰返し変形性能」

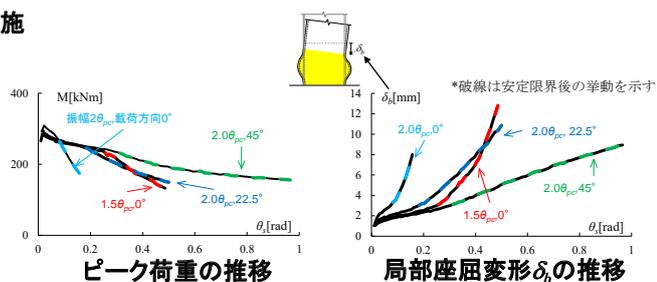
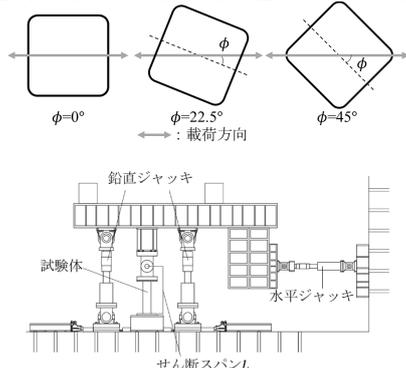
研究代表者：石田孝徳(横浜国立大学)  
共同研究対応教員：吉敷祥一

#### 研究目的

構造部材は、長時間継続地震動により小振幅で多数回の繰返し変形を受ける。また、設計時に推奨される全体崩壊形では1層の柱脚に塑性ヒンジが生じるため、柱の挙動を理解することが必要となる。一方、地震時には柱に水平2方向荷重が作用する。そこで本研究では、水平荷重の作用方向(載荷方向)に着目し、載荷方向を固定とした条件での角形鋼管柱の小振幅繰返し載荷実験を行い、耐力劣化挙動に及ぼす影響を検討する。

#### 研究成果・効果

##### 載荷方向に着目した小振幅繰返し載荷実験を実施



載荷方向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  
既往の構面内挙動における知見(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(2024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)

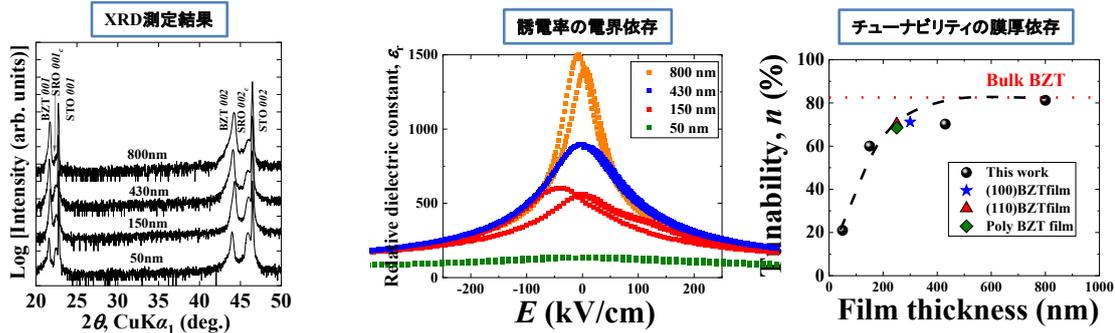
共同研究対応教員：安井 伸太郎

### — 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Ba(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)O<sub>3</sub>(BZT)膜に着目し、SrTiO<sub>3</sub>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BZT膜を作製し、結晶構造及び電気的特性を評価する。

### — 研究成果・効果 —

50-800 nmの単配向BZT膜の作製に成功 膜厚増加に伴い電界印加時の誘電率変化(チューナビリティ)は増加



発表論文：R. Takahashi, Y. Hamasaki, S. Sawai, N. Novak, S. Yasui, H. Funakubo, Y. Ehara, K. Nishida, J. Ceram. Soc. Jpn (accepted)  
 学会発表：[1]高橋 良・江原 祥隆・濱寄 容丞・澤井 真也・安井 伸太郎・舟窪 浩・西田 謙、第41回強誘電体会議、2024年6月、14pm-03  
 [2]高橋 良・江原 祥隆・濱寄 容丞・澤井 真也・安井 伸太郎・舟窪 浩・西田 謙、日本セラミクス協会第37回秋季シンポジウム、2024年9月、1PC15pm  
 [3] R. Takahashi, Y. Ehara, Y. Hamasaki, S. Sawai, S. Yasui, H. Funakubo, K. Nishida, IEEE Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency control joint symposium, EL03. 10. 11 (2024.9)  
 [4] R. Takahashi, Y. Ehara, Y. Hamasaki, S. Sawai, S. Yasui, H. Funakubo, K. Nishida, US-Japan seminar on dielectric and piezoelectric ceramics, E-P-11 (2024.11)

一般研究C(2024年度)

## 「部分的板厚減少を有する鋼矢板の弾性座屈荷重」

研究代表者：大塚貴弘(名城大学理工学部)

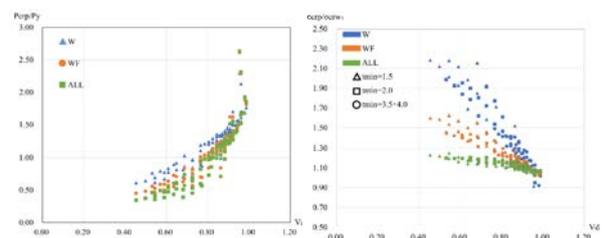
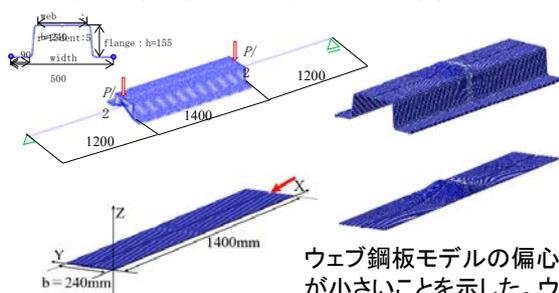
共同研究対応教員：石原直

### — 研究目的 —

腐食を部分的板厚の減少として捉え、腐食を有するハット型鋼矢板に対して曲げ耐力を算出する際、一般化幅厚比で整理するとこれまでの鋼板の座屈荷重と同様に評価することができる。しかしながら腐食を有する鋼矢板に対して有効な一般化幅厚比を算出する手法が確立されていない。腐食を有する鋼矢板の曲げ耐力を評価する有効な指標を算出するため、弾性座屈荷重に対する種々の影響を数値解析により分析する。

### — 研究成果・効果 —

対象とする鋼矢板モデルおよびウェブ鋼板モデル



ウェブ鋼板モデルの偏心の有無の解析を比較することで、腐食による偏心の影響が小さいことを示した。ウェブ鋼板モデルと鋼矢板モデルを比較することで、指標Vdではウェブ座屈に対してフランジ拘束効果を評価できていないことを示した。

発表論文・関連論文：井上かほ、大塚貴弘、断面欠損を有する鋼矢板の弾性座屈荷重に対する数値解析的検討、日本建築学会大会学術講演会(2024関東)

一般研究C(2024年度)

### 「複雑な形状を含む内装材の力学性能の解明」

研究代表者：沖 佑典(建築研究所)

共同研究対応教員：黒澤 未来

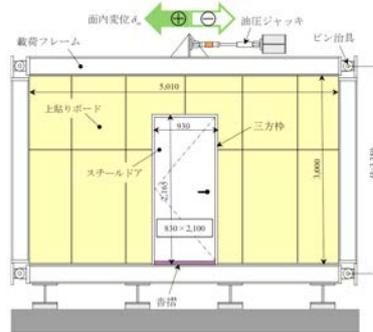
#### — 研究目的 —

内装材、特に軽量鉄骨(LGS)下地とせっこうボード等で構成される乾式間仕切り壁(以下「LGS壁」という。)の被害により、建物自体の継続使用に支障が出た例があったことを踏まえ、建築物の継続使用性評価において重要な要素であるLGS壁等内装材に関する耐震性能の評価体系構築を目指し、複雑な形状を含むLGS壁の力学挙動を把握することを目的とする。本課題では特に、開口を含む形状のLGS壁における力学挙動を実験的に検討する。

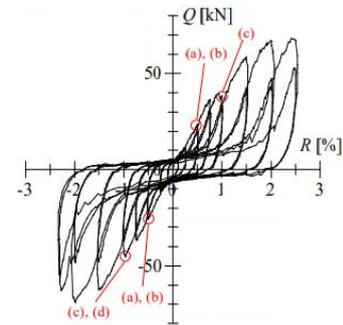
#### — 研究成果・効果 —

これまでLGS壁のみについて実施してきた実験機構を活用し、開口部を有するLGS壁における面内の静的載荷実験を実施した。併せて、扉の開閉難易度に係る試験も実施した。

開口部の有無による損傷の差異を把握したほか、与えた層間変形角に対する開扉に関する定量的なデータを収集した。



実験機構及び開口付きLGS壁試験体のセットアップ



実験結果の一例：荷重変形関係(両面張り、SDあり)

一般研究C(2024年度)

### 「溶液プロセスを用いた電気化学応用センサの開発」

研究代表者：片柳雄大(群馬大学共同教育学部)

共同研究対応教員：松下伸広

#### — 研究目的 —

糖尿病治療において用いられる血糖値の測定用として、酵素を用いない、Cu酸化物によるグルコースセンサが注目されている。本研究では、Cu酸化物薄膜のグルコースセンサとしての性能の向上に資するため、Cu酸化物薄膜とグルコースの電気化学反応について測定を行い、センサとしての特性の把握と性能の向上を図ることを目的とした。

#### — 研究成果・効果 —

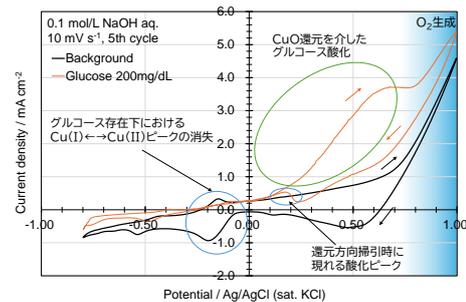
グルコース無し溶液では、 $-0.15\text{ V}$ の辺りにCu(II)の酸化還元<sup>[1]</sup>と考えられるピークが見られた。このピークはグルコース有り溶液ではほぼ消失した。

グルコース有り溶液では、酸化方向への掃引の際に、 $0.0\text{ V}$ から $+0.7\text{ V}$ にかけてCuO還元を介したグルコース酸化に起因<sup>[1]</sup>と考えられる酸化電流が増加した。

また、グルコース有り溶液では、還元方向への掃引の際に、 $0.2\text{ V}$ 付近に酸化ピークが出現した。

今後、詳しく電気化学反応を調べ、Cu酸化物のセンサの改良を行っていく予定。

Ref. [1] Chenlin Lu, et al., *Sensors*, **19**, 2926(2029)



Electrochemical performance of Cu<sub>2</sub>O film electrode.

Y. Fujita, A. Yamasaki, R. Nitta, Y. Kubota, Y. Katayanagi, and N. Matsushita:

“Cu<sub>2</sub>O films without impurities fabricated via the mist spin spray technique using a mixed alkaline solution for flexible glucose sensors”, *Thin Solid Films*, **787**, 140123(2023).

一般研究C (2024年度)

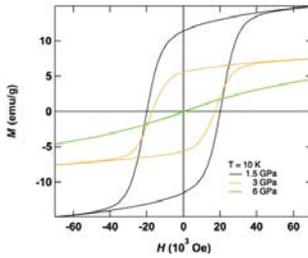
### 「次世代ナノ記録材」

研究代表者：小林 斉也(株式会社Future Materialz)  
共同研究対応教員：東 正樹

#### — 研究目的 —

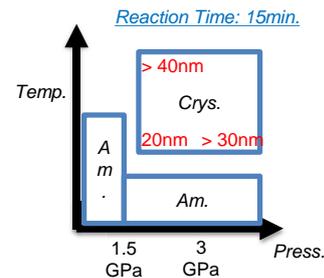
磁気テープの記録密度が増大し、情報担体の磁性体はどんどん微細になってきており、ついには十ナノスケールの領域に入ってきている。次世代の磁気記録磁性体材料を得るため昨年度よりガラス中でのナノ記録材作製の検討を継続している。今年度はより圧力が低い領域での反応及びその生成物の確認を行い、最適な高圧処理条件を探索した。

#### — 研究成果・効果 —



より、低圧の1GPaでナノ記録材の合成を試みた。

しかしながら、非晶質な状態の試料しか、生成されなかった。反応時間の不足が懸念されるので、今後の課題とする。



1.5GPa、3GPa、6GPaにて作製したサンプル(各サンプルの結晶子サイズ=一次粒子サイズは、16nm、38nm、85nm)は、低圧ほど保磁力、磁化ともに大きく、圧力が増加するほどこれらが小さくなった。特に6GPaでは、粉末X線回折(XRD)測定よりナノ記録材の生成はあるものの、XRDピークはかなりブロードで、構造はかなり歪んでいると考察される。

ナノ記録材の生成領域、及び、結晶子サイズの大凡の目安。(Am.=非晶質相)

一般研究C(2024年度)

### 「ひずみに着目した鋼構造梁部材及び鋼材の塑性変形能力の検討」

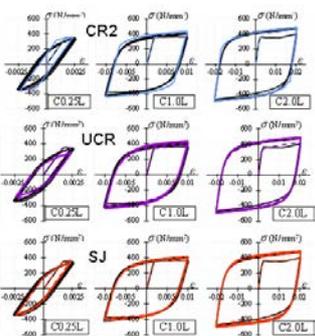
研究代表者：焦瑜(東京都市大学)  
共同研究対応教員：吉敷 祥一

#### — 研究目的 —

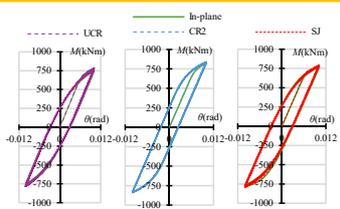
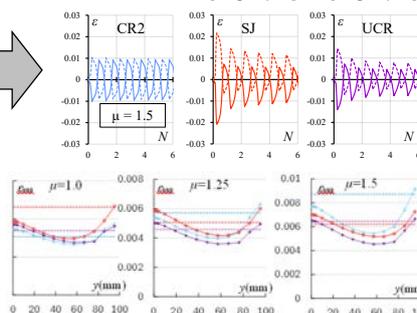
精度の高い効率的な解析方法を用いて、梁端フランジの破断箇所における歪振幅と繰り返し回数の関係を検討するため、3種類の材料構成則と既往の材料試験の結果を比較し、各モデルによる鋼材の繰返し挙動の予測精度を確認した上、面内解析と有限要素解析を用いて繰返し载荷を受ける鉄骨梁の挙動を予測し、材料構成則の違い及び解析方法による影響を確認した。

#### — 研究成果・効果 —

##### 3種類材料構成則の精度確認



##### 梁面内解析 & 有限要素解析 実験結果との比較



・材料構成則及び解析方法は部材の荷重変形関係に与える影響は比較的小さいが、ひずみ履歴に対しては有意な差が見られた。  
・梁全体のひずみ分布を詳細に分析し、要因を解明する必要がある。

・小倉ら、小振幅繰返し载荷を受ける鉄骨梁の数値解析における材料構成則の比較検討 その1-2, 2024年度日本建築学会、関東支部研究報告集、2025年3月  
・Mario Ogura et al. Comparison of Material Constitutive Models for Simulating Cyclic Behavior of Steel Beams Under Small Amplitude Loading, IABSE Symposium 2025  
・石川ら、小振幅繰返し载荷を受ける鉄骨梁の数値解析における材料構成則の比較検討 その3, 2025年度日本建築学会大会(九州)、2025年9月

一般研究C(2024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

### 一 研究目的 一

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。しかし、それらの多くは低温でのみその特性を示すため、室温で動作する物質の開発が求められている。本研究では、鉄酸フッ化ビスマス単結晶薄膜を作製し、それらの室温マルチフェロイック特性を調査した。また、反応温度の違いが薄膜の結晶構造および化学組成に与える影響についても調べた。

### 一 研究成果・効果 一

$\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$  薄膜、200, 350 °Cでフッ化した薄膜の明視野および暗視野STEM像

トポケミカルフッ化反応による  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$  薄膜の結晶構造変化

- $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )の単結晶薄膜を作製することに成功した。
- $x = 0.2, 0.3$ 薄膜が室温でマルチフェロイック特性を示すことが確認された。
- 反応温度の違いにより、ペロブスカイト型構造からAurivillius型構造に変化することを明らかにした。

研究業績:

- Mizuho Sano, Akiko Kamigaito, Yusuke Wakayama, Kei Shigematsu, Tsukasa Katayama, Yasushi Hirose, and Akira Chikamatsu, "Topochemical Fluorination of Epitaxial Thin Films of Barium-Doped Bismuth Iron Oxyfluoride", *Cryst. Growth Des.* **24**, 9344 (2024).
- 近松 彰, 上垣外 明子, 佐野 瑞歩, 重松 圭, 出村 郷志, 片山 司, 廣瀬 靖, "鉄酸フッ化ビスマス単結晶薄膜の作製と室温マルチフェロイック特性", 第48回日本磁気学会学術講演会, 秋田大学 (秋田県秋田市), 2024年9月, 27aE-5. (口頭)

一般研究C(2024年度)

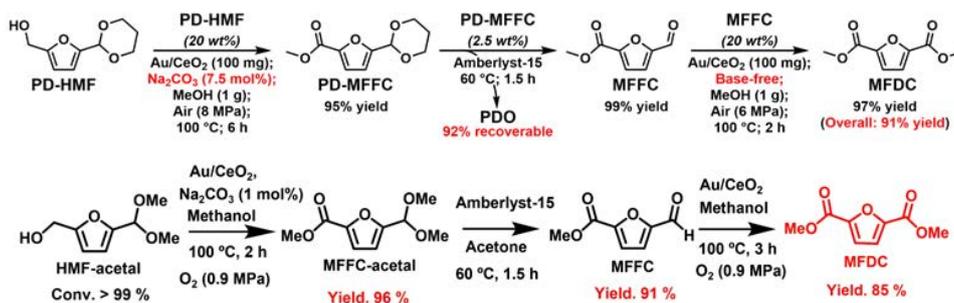
## 「バイオマス変換用担持金属触媒の構造解析」

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

### 一 研究目的 一

HMFジメチルアセタールの酸化的エステル化反応を検討し、塩基添加量の大幅に抑制しつつ目的生成物であるフランジカルボン酸ジメチルを高効率で合成できる環境調和型触媒反応プロセスの構築に取り組んだ。2つの酸化的エステル化反応では高濃度溶液を活用し、生産性の高いプロセス設計を目指した。

### 一 研究成果・効果 一



HMFジメチルアセタールの酸化的エステル化反応を検討し、HMFの6員環アセタールによる反応系と同等のMFDC生産性(高濃度溶液の利用)を維持し、更なる塩基添加量の低減と保護剤リサイクルの簡素化を達成した。

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(2024年度)

### 「層状シリケート型Bi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>強誘電体多結晶薄膜の構造解析と強誘電性評価」

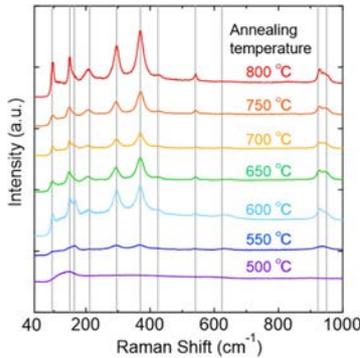
研究代表者：永沼 博(東北大学/名古屋大学)

共同研究対応教員：安井伸太郎

#### — 研究目的 —

熱処理温度に対する結晶構造、配向性をX線回折により精密に評価し、さらに第一原理計算により自発分極を予想し、実際に得られた強誘電性の結果と比較検討することにより、自発分極発現の起源と工業的な利用価値を明らかにすることを目的とする。

#### — 研究成果・効果 —



#### 種々の温度で焼成したBi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>膜のRamanピーク

500°C以下の焼成温度では142, 313, および623cm<sup>-1</sup>にブロードなピークが観測されているがBi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>に起因したピークではなく、おそらくBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のβ相とδ相であることが示唆された。

左図に示すように、500°Cのとき～142cm<sup>-1</sup>の幅広いピークが観測され、550°C以上のときBi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>に関連したピークがあらわれた。従って、550°C以上の焼成温度がBi<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>の形成には必要であることが分かった。

600°Cで焼成した試料について、自発分極があらわれたことから、本試料についてX線吸収スペクトルを測定し、電子構造を明らかにするとともに、第一原理計算により自発分極の起源について、解析を進めているところである。

一般研究C(2024年度)

### 「高強度鉄筋を使用したRC部材の開発」

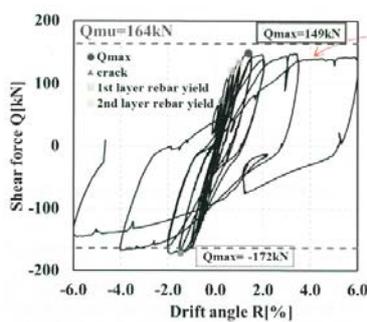
研究代表者：中野 洋之(高周波熱錬株式会社)

共同研究対応教員：河野 進

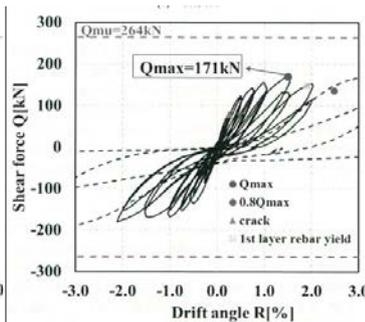
#### — 研究目的 —

- コンクリート構造物の高層化に伴い、梁に2段配筋が必要な場合が増加傾向にあり、その場合、2段目の鉄筋をカットオフ鉄筋とすることで、配筋作業を容易にすることができる。
- しかし、高強度せん断補強筋を使用した際にも、現行の設計式を用いてカットオフ鉄筋の設計をできるか等に関して知見が不足している。
- そこで、カットオフ梁における高強度せん断補強筋を使用した際のせん断耐力式の妥当性検証および損傷制御式のせん断スパン比適用範囲の拡大を目的に実験的研究を行った。

#### — 研究成果・効果 —



曲げ破壊型試験体



せん断破壊型試験体

#### 曲げ破壊型試験体:

予想通りの結果が得られたため、高強度せん断補強筋を使用したカットオフ式で設計を行えば、**十分な変形性能が得られること、必要カットオフ長さを確保**していれば、付着破壊が生じないことを確認。

#### せん断破壊型試験体:

予想通り付着破壊が生じたものの、実験値が設計値を満足できず、**更なる検討が必要**。

一般研究C(2024年度)

「超音波霧化ミストの精密制御によるスピンスプレー法で調製されるグルコースセンサの高精度化」

研究代表者：二井 晋(鹿児島大学)

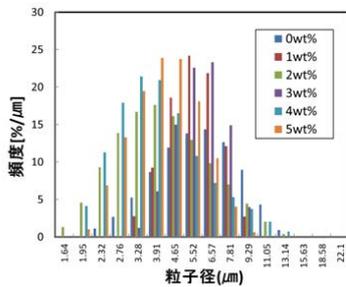
共同研究対応教員：松下伸広

— 研究目的 —

超音波霧化ミストを用いるスピンスプレー法で形成される亜酸化銅(Cu<sub>2</sub>O)などの薄膜は、ミスト径やミストの化学組成を変化させることで、薄膜物性の精密制御が期待される。超音波霧化ミスト径を変化させるパラメータとして、超音波周波数や溶液の濃度がミスト径に及ぼす影響を実験的に明らかにするとともに、ミスト径の推算式であるLang式の適用可能性を検討することを目的とする。

— 研究成果・効果 —

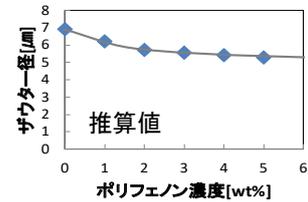
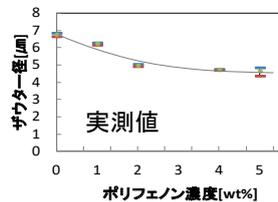
ポリフェノン水溶液を1.6 MHzで霧化して生成したミスト径の粒度分布を実測



溶液物性と超音波条件から生成ミスト径を推算する修正Lang式

$$d_m = 0.34 [8\pi\sigma/\rho f^2]^{1/3} (\mu/\mu_w)^{-0.18}$$

修正Lang式により精度良くミスト径を推算できること示された



一般研究C(2024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)

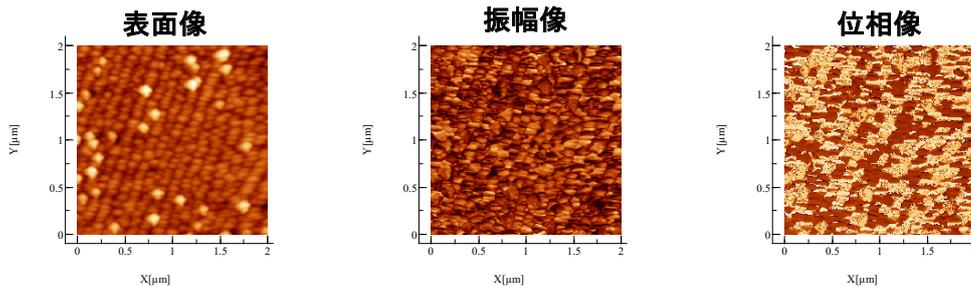
共同研究対応教員：安井 伸太郎

— 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、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<sub>4</sub>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 —

圧電応答顕微鏡(PFM)



圧電応答顕微鏡測定より直方晶LaTaO<sub>4</sub>エピタキシャル薄膜の強誘電性ドメインの観察を行った。

一般研究C(2024年度)

## 「酸窒化物人工超格子薄膜の強誘電性評価」

研究代表者：廣瀬靖(東京都立大学)  
共同研究対応教員：重松圭

### 一 研究目的 一

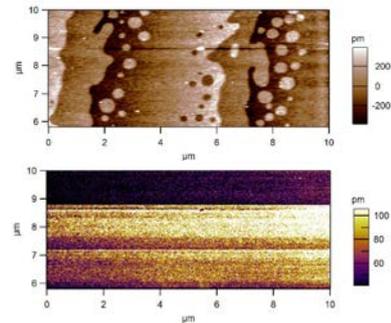
強誘電体の光起電力効果は、バンドギャップを超える起電力の発生や外部電圧による極性のスイッチングが可能なることから、次世代の太陽電池や光センサーへの応用が期待されている。本研究では、可視光応答可能な強誘電体の開発を目的として、許容因子が異なるペロブスカイト酸窒化物からなる人工超格子薄膜の合成とハイブリッド間接型強誘電性の発現を試みる。

### 一 研究成果・効果 一

許容因子の異なる2種類のペロブスカイト型酸窒化物として  $\text{LaTiO}_2\text{N}$  (LTON)および  $\text{GdTiO}_2\text{N}$  (GTON)を選択した。基板には空間群  $Pnma$  をもつペロブスカイト型酸窒化物  $\text{NdGaO}_3$  の  $(001)_{\text{ortho}}$  面を用いた。原子レベルで平坦化した基板の上に、窒素プラズマ支援パルスレーザー堆積法を用い、RHEED振動を観察しながら  $[(\text{LTON})_n / (\text{GTON})_n]$  人工超格子薄膜 ( $n=5$ ) を合成した。

X線回折測定において明瞭な超格子ピークが確認された薄膜について、圧電応答顕微鏡(MFP-3D)を用いて面直及び面内方向の圧電応答を評価したところ、予想に反して圧電応答は観測されなかった(右図)。断面TEMによる微式的構造解析の結果、基板からの  $\text{MX}_6$  八面体の回転およびそれに伴うAサイトカチオンの変位の伝搬が界面から数nmに留まっており、これが強誘電性の消失の原因であることが示唆された。

超格子薄膜 ( $n=5$ ) の(上) AFM像, (下) LPFM像



一般研究C(2024年度)

## 「新奇セラミックス材料上での精密金クラスター活性点の構築による環境調和型反応の開拓」

研究代表者：増田晋也(東京大学大学院理学系研究科化学専攻)  
共同研究対応教員：相原健司

### 一 研究目的 一

金触媒はサイズ特異的な触媒能を示し、触媒担体と協奏的に作用することで他の貴金属を凌駕する触媒性能の発現が期待される。本研究では、研究代表者の研究室が持つ配位子保護金クラスターの精密組成制御技術と、共同研究者の持つ新奇セラミックス材料を組み合わせることで金クラスター担持触媒を合成することで、新奇な反応特性の開拓やその機構解明を目的とする。

### 一 研究成果・効果 一

前駆体:  $\text{Au}_{25}(\text{BaET})_{18}$   
担体: ペロブスカイト材料

2-(Boc-amino)ethanethiol (BaET-H)

金クラスターの活性化のために配位子除去が必要

× 過度な焼成はクラスターの凝集を促す  
ある程度以上のサイズを持つ粒子が示す  
局在表面プラズモン共鳴を基に凝集具合を判断(左図)  
⇒真空下、275 °C、12時間が最適条件

アルコール酸化活性:  $\text{SrTiO}_3 > \text{SrMnO}_3 > \text{CaTiO}_3$   
⇒今後、反応開拓や反応活性差の起源解明を目指す

Reaction scheme:  $\text{Au}_{25}(\text{BaET})_{18} + \text{Support} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Au}_{25}(\text{BaET})_{18}/\text{Support}$

Reaction conditions:  $\text{Au}_{25}(\text{BaET})_{18}/\text{Support}$  (Au 0.33 mol%), NaOH (300 mol%), Water (1 mL),  $\text{O}_2$  (1 atm), 30 °C.

(a) KM function vs Wavelength (nm) for  $\text{Au}_{25}(\text{BaET})_{18}/\text{CaTiO}_3$  at various conditions: 175 °C 12 h air, 225 °C 12 h vac, 250 °C 12 h vac, 275 °C 12 h vac, 300 °C 12 h vac, 350 °C 12 h vac.

(b) Conversion & Yield (%) for  $\text{CaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ , and  $\text{SrMnO}_3$  at 275 °C, 12 h, vacuum.

Support	Conversion (%)	Yield (%)
$\text{CaTiO}_3$	~40	~40
$\text{SrTiO}_3$	~75	~75
$\text{SrMnO}_3$	~55	~55

一般研究C(2024年度)

### 「深紫外および真空紫外光アニーリングによる酸化物薄膜の結晶成長と構造制御」

研究代表者：松田晃史(東京科学大学 物質理工学院 材料系)

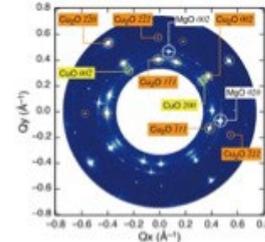
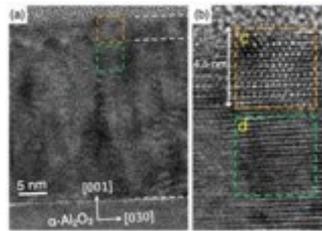
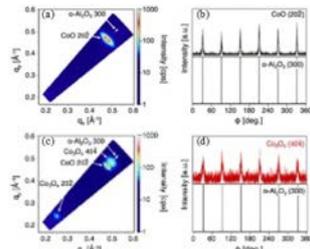
共同研究対応教員：重松圭

#### 一 研究目的 一

酸化物結晶に対する紫外光照射による活性化学種との反応を介した構造・物性制御は、非加熱の成膜後処として電子機能性酸化物の積層デバイス形成や新奇材料探索の薄膜制御プロセスとしての展開が期待できる。本研究は3dブロック遷移金属酸化物のエピタキシャル薄膜を用い、高光子エネルギーの真空紫外光(VUV)照射による構造変化を明らかにし、化学状態・物性の変化との相関を見出すことを目的とした。

#### 一 研究成果・効果 一

酸化コバルト系・酸化銅系エピタキシャル薄膜のPLD成長およびXe2\*エキシマランプを用いたVUV光( $\lambda=172\text{ nm}$ )照射により、配向構造を維持した結晶構造変化を見出した。この反応について、薄膜表面からの $\text{O}_3\cdot\text{O}(\text{D})$ など活性酸素種の拡散を介した化学状態変化を駆動力としており、構造の変化が薄膜表面からの前駆体薄膜結晶内の酸素イオン配列の相似性に基づくモデルを創出した。



VUV光照射により、表面近傍の一部 $\text{Co}^{2+}$ から $\text{Co}^{3+}$ へのカチオン酸化を伴う、岩塩型 $\text{CoO}$  ( $\text{Co}^{2+}$ )からスピネル型 $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ )へトポタクティク構造制御を得た。

VUV光照射により、 $\text{Cu}_2\text{O}$  ( $\text{Cu}^+$ )から $\text{CuO}$  ( $\text{Cu}^{2+}$ )へのトポタクティク構造変化と抵抗率低減を得た。

- 発表論文・関連論文：[1] Y. Qiao, K. Kaneko, I. Osawa, S. Kaneko, M. Yoshimoto, A. Matsuda, J. Ceram. Soc. Jpn. 132, 381–386 (2024).  
 [2] K. Kaneko, Q. Yuchi, S. Kaneko, M. Yoshimoto, A. Matsuda, Appl. Surf. Sci. 689, 162405 (2025).  
 [3] K. Kaneko, Q. Yuchi, S. Kaneko, A. Matsuda, J. Phys. Chem. C 129, 3264–3271 (2025). 他

一般研究C(2024年度)

### 「コンクリートスラブ-梁継手高力ボルト摩擦接合部間のシアコネクティブ性能に関する解析的研究」

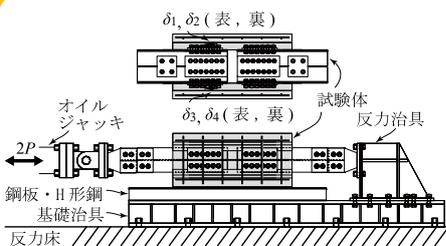
研究代表者：松田頼征(工学院大学 建築学部建築学科)

共同研究対応教員：佐藤大樹

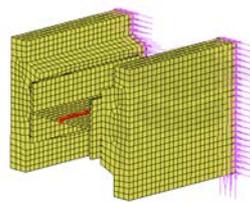
#### 一 研究目的 一

本研究の目的は、梁継手部によるスラブ-鋼梁間のせん断力伝達機構の解明に資することである。本年度は、申請者らが実施した押抜き実験のずれ剛性を再現できる解析モデルを作成し、載荷初期におけるせん断力伝達機構について考察する。

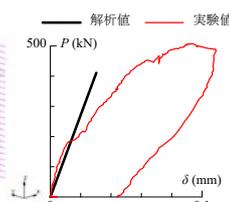
#### 一 研究成果・効果 一



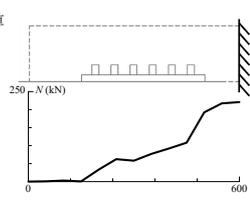
実験概要



解析概要



実験と解析の比較



スラブの軸力の推移

既往の実験を有限要素解析で再現した。解析モデルは鋼梁・梁継手・スラブを6面体ソリッド要素を用いて分割した。

解析モデルの初期勾配は実験値の0.89倍であり、本解析モデルで載荷の初期段階を考察できる。スラブの軸力は、特に固定端側の第1ボルトとスライズプレート端部で顕著に増加している。

一般研究C(2024年度)

### 「ハイレントロピー熱電材料の開発」

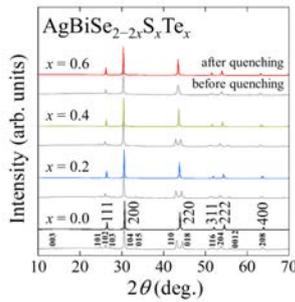
研究代表者：水口佳一(東京都立大理学研究科)  
共同研究対応教員：片瀬貴義

#### 一 研究目的 一

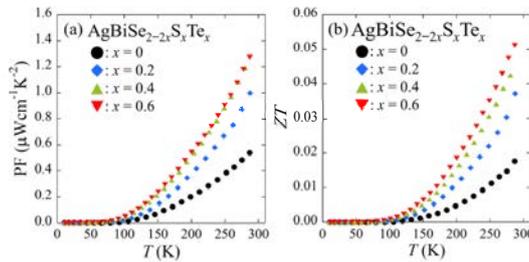
AgBiSe<sub>2</sub>熱電材料を多元素固溶したハイレントロピー型AgBiSe<sub>2-2x</sub>S<sub>x</sub>Te<sub>x</sub>を合成し、アイスクエンチによって高温相(NaCl型)を室温で安定化させることを目的とした。また、熱電物性評価およびホール測定からハイレントロピー化が本系の無次元性能指数(ZT)に及ぼす影響を明らかにし、その機構を議論することを目的とした。

#### 一 研究成果・効果 一

多元素固溶とアイスクエンチの効果によるNaCl型相の安定化



xの増加による出力因子(PF)とZTの上昇



xの増加によりNaCl型構造が室温で安定化し、アイスクエンチを行うことですべての試料がNaCl型となった。また、xの増加で出力因子(PF)とZTが上昇した。その起源は、キャリア濃度の増加や移動度の増加で説明できることがわかった。今後は、ハイレントロピー化による電子状態と熱電物性の変化をさらに解析する。

発表論文：A. Seshita et al., Dalton Trans. 53 (2024) 14830  
関連論文：A. Seshita et al., J. Alloys Comps. 1004 (2024) 175679

一般研究C(2024年度)

### 「コンジット材料におけるフラクタルネットワーク形成とその輸送特性へのマルチフィラー添加効果」

研究代表者：宗像文男(東京都市大学 理工学部)  
共同研究対応教員：川路 均

#### 一 研究目的 一

圧電センサ・アクチュエータ用の機能性材料として用いる場合、誘電特性のみならず熱伝導性の向上も求められる。そこで、強誘電体チタン酸バリウム(BaTiO<sub>3</sub>:BT)と高熱伝導窒化ケイ素(β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>:SN)を圧電材料ポリフッ化ビニリデン(PVDF)に添加し、高誘電特性と高熱伝導性を併せ持った材料組織を構築することを目指す。

#### 一 研究成果・効果 一

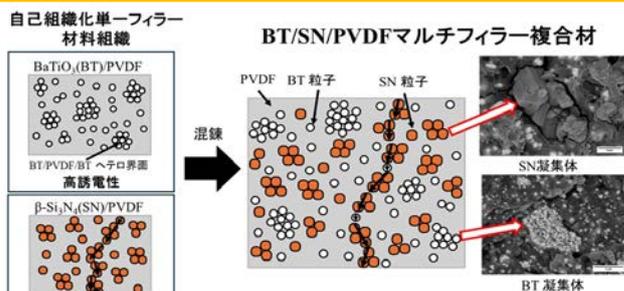
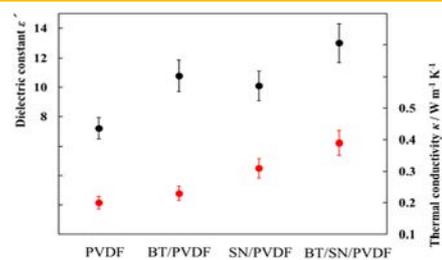


図1 BT/SN/PVDFマルチフィラー材料組織の模式図と得られた各フィラー凝集体のSEM画像



● PVDF母材中で、BT及びSNの各粒子が独立に存在し、凝集体を形成した。  
○ BT及びSN粒子群の形成により、熱伝導性と誘電特性の両立が図られた。

発表論文・関連論文：Taigo Ogiya\*, Yoshihiro Sato, Suguru Kitani, Hitoshi Kawaji, Fumio Munakata. Compatibility study of dielectric properties and thermal conductivity of self-assembled PVDF composites with BaTiO<sub>3</sub> and β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Materials letters. 385(2025)138120.

国際ワークショップ(2024年度)

## 「The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC14)」

開催日時: 2024年10月8日～10日

場所: 東京科学大学すずかけ台キャンパス

研究代表者: 瀬川 浩代(物質・材料研究機構)

共同研究対応教員: 東 正樹

### － 研究目的 －

2024年10月8日～10日に東京科学大学すずかけ台キャンパスにおいて、STAC14—The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics)が開催された。STACはセラミックス材料の科学から応用までを広く扱う日本発の国際会議で、今回は東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所が中心組織として企画した。

### － 研究成果・効果 －

学会には中国、オーストリア、スペイン、韓国、アメリカ、イギリス、フィリピン、カナダ、台湾、フランス、インドからの研究者が参加し、国際色豊かな会となった。招待講演31件、口頭発表41件、ポスター発表50件の計122件の論文発表があり、162名が参加した。日本の研究プレゼンスを示すことができたことに加え、国内外で活躍する様々な分野の海外研究者と交流を深めることができた。また、学生を含む若手研究者が英語で活発に質疑応答する様子が見られ、若手研究者が中心となったポスター発表は特に盛会であった。若手研究者育成の場として良い機会となった。



<http://conf.msl.titech.ac.jp/Conference5/STAC14/wiki/>

国際ワークショップ(2024年度)

## 「The 8th Joint Workshop on Building / Civil Engineering between Tongji and Tokyo Tech」 & 「The 25<sup>th</sup> Japan-Korea-Taiwan Joint Seminar on Earthquake Engineering for Building Structures」

開催日時: 2024. 6. 6-7 &amp; 2024. 10. 11-12 場所: 同济大学, ソウル大学 (SEEBUS)

研究代表者: 三井和也(東京科学大学 環境・社会理工学院 建築学系)

共同研究対応教員: 河野進

### － 研究目的 －

建物の構造安全性を確保することは、人命保護のみならず、財産を守る上でも極めて重要である。特に地震活動が盛んな地域では、不確実性が高い極稀に発生する地震に対して建物が倒壊することを防止する必要がある。耐震設計に対する考え方は、それぞれの国の社会的・文化的背景によっても異なってくることから、諸外国との研究交流を定期的に進めることは、お互いの考え方を理解する機会となり、耐震工学の発展に不可欠と言える。

### － 研究成果・効果 －

同济大学とのワークショップでは教員および学生の発表が合計32件あり、活発な質疑応答が行われた。SEEBUSでは、合計32件の発表(基調講演:1件, 研究発表:32件, 参加機関:14機関)であった。日本は耐震工学において先進的に研究を進めてきた国の一つであり、革新的な技術開発を行ってきたと言える。同様に、参加した各国においても経験した地震被害から被害軽減を目的として、研究・開発が進められてきた。



同济大学とのワークショップ



SEEBUSの集合写真

発表論文・関連論文: Abstracts of Joint Workshop for Building and Civil Engineering between Tokyo Tech & Tongji 2024  
Abstracts of 25th SEEBUS 2024

ワークショップ(2024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:2024年9月28日、2025年2月23日

場所:東京科学大学 すずかけ台キャンパス R3棟会議室

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

## - 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6回ナノ材料研究会] 講演3件、参加者:14名、参加機関:10機関

[第8回ナノ材料研究会] 講演3件、参加者:13名、参加機関:9機関

(2)本年度は研究会を2回、対面開催することができ、それぞれ昨年度(11名)よりも参加者が増加した。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、今年度も合計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8回ナノ材料研究会における集合写真



# 建築物の応答特性を踏まえた非構造部材の耐震性能評価

東京科学大学 石原直

## 1 はじめに

地震後の建築物の継続使用に関する要求は年々高まってきており、構造躯体の耐震性が一定程度確保されつつある現在では、非構造部材の地震被害を抑制することが重要となっている。非構造部材の耐震設計では、様々な建築物の応答特性が必ずしも十分には考慮されずに、慣用的な設計用地震力や目標変形などを目安に耐震性が確認されることが多く、不十分な設計目標となっている可能性がある。本研究では、建築物の応答特性を踏まえた非構造部材の地震時の応答・挙動を検討し、耐震性能を評価する。

## 2 研究目的と方法

非構造部材や特定天井の耐震設計では、偏心による構造躯体のねじれ振動の影響は明示的には考慮されていない<sup>1), 2)</sup>。ねじれ振動によって非構造部材等の外力は大きくなる可能性が考えられ、研究例<sup>3)</sup>はあるものの、増幅の程度や支配パラメータ等は未だ十分に明らかにされていないと思われる。

今年度は、基礎的な検討として2層偏心建物を対象として、上下層で偏心が異なる場合を含めて、ねじれ振動が最大加速度に与える影響を検討する。

図1に本稿で対象とする2層1軸偏心建物のモデル<sup>4)</sup>を示す。重心は2層とも平面の $xy$ 座標の原点( $z$ 軸)にあり、重量偏心はないとする。各層の質量を $m$ 、回転半径を $i$ とする。各層の剛性の配置を図1(b)に示している。重心(原点)位置に $y$ 方向並進剛性 $k$ 、回転剛性 $i^2\kappa k$ があり、 $x$ 軸の $i\varepsilon_I$  ( $I=1, 2$ , 層番号(下から付番))の位置に $y$ 方向並進剛性 $\alpha k$ がある。 $\kappa$ と $\alpha$ は両層で共通とするが、偏心の大きさを表す $\varepsilon_I$ は層ごとに設定する。偏心に関わる剛性関係のパラメータは、各層で $\kappa$ ,  $\alpha$ ,  $\varepsilon_I$ の3つである。

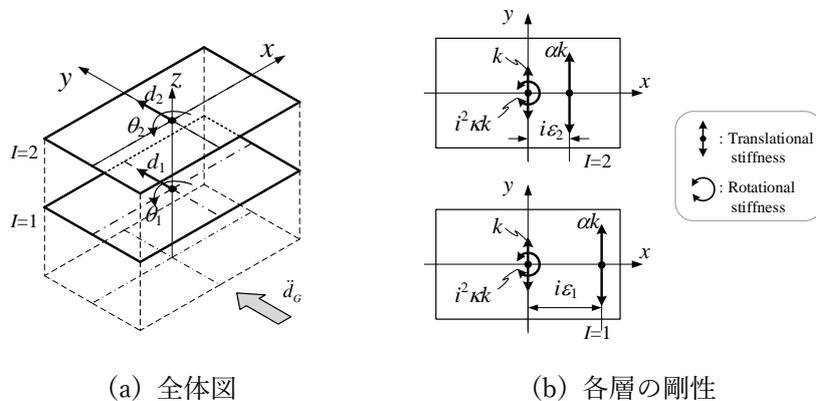


図1 2層1軸偏心モデル

表 1 に示すとおり，剛性偏心の系列として，S1+S2，S1，S2，S1-S2 の 4 種類を考える．また，偏心なしを S0 とする．

表 1 偏心の系列

名称	偏心の設定
S1+S2	1 層と 2 層に同じ偏心. $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$
S1	1 層のみ偏心, 2 層偏心なし. $\varepsilon_1 = \varepsilon, \varepsilon_2 = 0$
S2	2 層のみ偏心, 1 層偏心なし. $\varepsilon_1 = 0, \varepsilon_2 = \varepsilon$
S1-S2	1 層と 2 層に同じ大きさで, 逆向きの偏心. $\varepsilon_1 = \varepsilon, \varepsilon_2 = -\varepsilon$
S0	無偏心. $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$

### 3 研究成果

応答スペクトル法で合成に CQC 法を適用することにより，ピーク応答加速度  $A$  を推定する．簡単のため，加速度一定領域にあると仮定して，全てのモードのピーク加速度を  $S_{a0}$  とする．

図 2 にピーク加速度比  $A/S_{a0}$  を示す．横軸は偏心率  $Re$ ，縦軸はピーク加速度比であり，1 層と 2 層の位置  $x = \pm i$  での値を示している．偏心による増減は S1+S2 や S1 で大きく，S2 や S1-S2 では比較的小さい．詳細は省略しているが，1 次の刺激関数に近く，1 次が支配的であることが分かる．

図 3 に偏心なし (S0) に対する比を示す．図 2 で示した 1 層と 2 層の位置  $x = \pm i$  での比に加えて，対応する単層の値を破線と一点鎖線で示している．偏心の異なる層が混在する場合 (S1, S2, S1-S2) に比べて共通の偏心がある場合 (S1+S2) の方が，偏心による増減が概ね大きくなっている．共通偏心の S1+S2 は単層と同じであり，それ以外の S1, S2, S1-S2 も一部を除いて概ね単層の変化の範囲に収まっている．偏心が異なる層が混在する場合 (S1, S2, S1-S2) も，共通の偏心がある場合 (S1+S2) とみなして偏心による加速度の増加を考えておけば，概ね安全側 (外力が大きめ) になると考えられる．また，共通の偏心がある場合は単層と同じになるので，単層で偏心の影響を把握しておけばよいと言える．検討した範囲では最大で偏心なしの 1.2 倍程度であった．

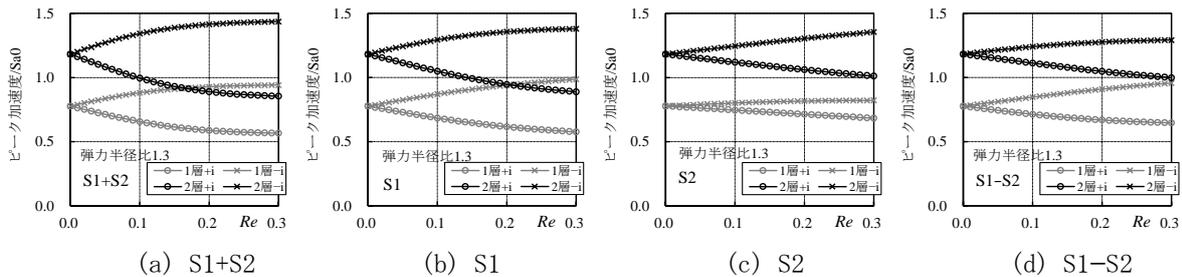


図 2 ピーク加速度比  $A/S_{a0}$  ( $x = \pm i$ )

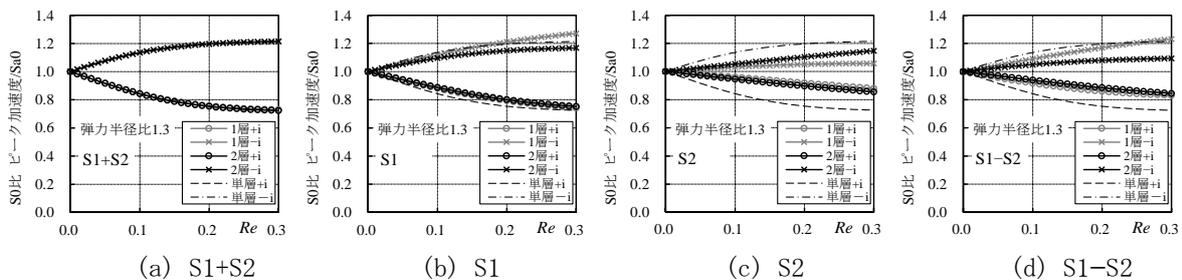


図 3 偏心なしに対するピーク加速度比 ( $x = \pm i$ )

#### 4 ま と め

2層偏心建物を対象として、ねじれ振動が最大加速度に与える影響を検討した。得られた知見は次のとおりである。

- [1] 上下層で共通の偏心がある場合 (S1+S2) の加速度は、偏心の異なる層が混在する場合 (S1, S2, S1-S2) に比べて偏心による増減が概ね大きくなる。
- [2] S1+S2 の加速度の増減割合は単層と同じになるので、単層で偏心の影響を把握しておけばよいと言える。検討した範囲では最大で偏心なしの1.2倍程度であった。

以上により、偏心建物における非構造部材の耐震設計に資する基礎的な特性を明らかにした。

なお、今年度は簡単のため2層に限定し、応答スペクトルが加速度一定であると仮定したが、より多くの層数の場合、速度一定などの他の条件や時刻歴応答解析との比較による妥当性検証などが今後の課題として残されている。

#### 参考文献

- 1) 日本建築学会：非構造部材の耐震設計施工指針・同解説および耐震設計施工要領，2003.
- 2) 国土交通省国土技術政策総合研究所，ほか：建築物における天井脱落対策に係る技術基準の解説(平成25年10月版)，2013. <https://www.seinokyo.jp/tenjou/mokuji/25/> (参照 2024-10-30)
- 3) Yang, Y.-B., Huang, W.-H.: Seismic response of light equipment in torsional buildings, *Earthquake Engineering & Structural Dynamics*, Vol. 22, No. 2, pp. 113-128, 1993.
- 4) 滝澤春男：線形のエクリチュール 構造物振動論教程，鹿島出版会，pp.400-405，2010.

# 計算・データ科学に基づいた電子材料の機能解明と設計

東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所 大場史康

## 1 はじめに

電子材料の真の理解と的確な設計には、機能の起源となる原子・電子スケールの構造まで掘り下げた評価と考察が不可欠である。その際、種々の実験手法に加えて、計算・データ科学手法が有効と考えられる。昨今の手法開発の進展がスーパーコンピュータの演算能力向上と相俟って、計算・データ科学手法によるアプローチは材料研究・開発において重要な役割を果たすようになってきた。また、実験・計算・データ科学手法を融合させたマテリアルズインフォマティクスは、材料研究・開発のデジタルトランスフォーメーションのための基盤技術としても期待を集めている。

## 2 研究目的

上記の背景を踏まえ、第一原理計算をはじめとした最先端の計算手法ならびにデータ科学手法を駆使して、電子材料を主な対象として、その原子・電子構造と機能の相関を解明することを目的とする。また、得られた知見をもとに電子材料の俯瞰的な理解及び設計へと展開することを目指す。

## 3 研究成果

これまでに開発してきた電子材料の基礎物性及び格子欠陥特性の高精度計算手法を基盤として、材料特性の系統的な予測手法の開発を進めた。また、その手法を酸化物や複合アニオン化合物等の様々な半導体・絶縁体に適用した。研究成果の一例として、4元系層状オキシカルコゲナイド n 型半導体である  $\text{La}_2\text{SnO}_2\text{S}_3$  [参考文献 1] について、第一原理計算により予測された特異な 2 電子セルフトラップ状態とその S 空孔及び格子間水素不純物との複合状態を図 1 に示す[発表論文 1]。計算は、VASP コード[参考文献 2, 3] に実装された平面波基底 projector augmented-wave 法[参考文献 4] と Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) ハイブリッド汎関数[参考文献 5, 6] を用いて行った。また、vise コード[参考文献 7] と pydefect コード[参考文献 7] により、スーパーセルを用いた電子セルフトラップ及び点欠陥の計算をハンドリングした。

本物質中では図 1 に示す 2 電子セルフトラップ及びその点欠陥との複合状態が安定化することにより、キャリア電子密度が制約されることが予測された。この結果は、 $\text{La}_2\text{SnO}_2\text{S}_3$  が低い n 型伝導性を示し、それ以上の伝導度向上が困難であること[参考文献 1、発表論文 1]、低い n 型伝導性を示す多結晶試料において 0.3 at% ( $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  に相当) もの高濃度の水素不純物が昇温脱離ガス分析法により検出されていること[発表論文 1]と整合している。

以上の第一原理計算による予測結果は、 $\text{La}_2\text{SnO}_2\text{S}_3$  及び関連物質のキャリアの生成・補償並びにトラップの機構を理解・設計する上で重要な指針になると考えられる。

その他、新材料設計の支援に向けて、機械学習に基づいて、注目する物性と組成・結晶構造を同時に

考慮して物質を分類する手法の開発等を行った[発表論文2]。

#### 4 ま と め

第一原理計算を主体とした計算科学手法の開発並びにデータ科学手法との連携を進め、様々な無機電子材料の特性の起源の解明や物質・材料探索に応用した。本研究において手法の高度化・汎用化を進めたことで、より現実的な物質・材料探索に向けた計算機中での候補物質のハイスループットスクリーニングが可能になるとともに、材料設計・探索に関わる知見の獲得につながったと考えている。

#### 参考文献

1. K. Ueda, H. Hiramatsu, M. Hirano, T. Kamiya, and H. Hosono, *Thin Solid Films* **496**, 8 (2006).
2. G. Kresse and J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).
3. G. Kresse and D. Joubert, *Phys. Rev. B* **59**, 1758 (1999).
4. P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 17953 (1994).
5. J. Heyd, G. E. Scuseria, and M. Ernzerhof, *J. Chem. Phys.* **118**, 8207 (2003).
6. A. V. Krugau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, *J. Chem. Phys.* **125**, 224106 (2006).
7. Y. Kumagai, N. Tsunoda, A. Takahashi, and F. Oba, *Phys. Rev. Mater.* **5**, 123803 (2021).

#### 発表論文

1. T. Nagafuji, K. Osuna, K. Hanzawa, T. Gake, S. Bae, Z. Hu, T. Katase, A. Takahashi, H. Hiramatsu, and F. Oba, *J. Mater. Chem. C* **12**, 12015 (2024).
2. N. Sato, A. Takahashi, S. Kiyohara, K. Terayama, R. Tamura, and F. Oba, *Adv. Intell. Syst.* **6**, 2400253 (2024).

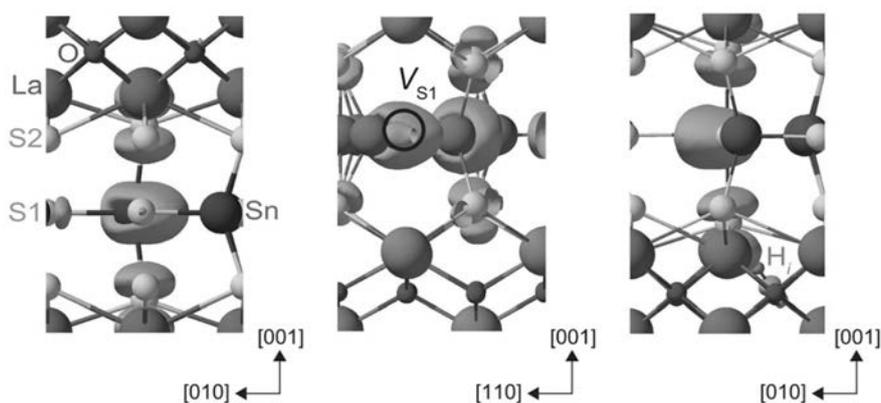


図1. 第一原理計算により予測された  $\text{La}_2\text{SnO}_2\text{S}_3$  中の2電子セルフトラップ（左）とそのS空孔との複合状態（中央）及び格子間水素不純物との複合状態（右）の原子・電子レベルの構造。

# 多元素複合酸化物の触媒設計による新反応場創出

東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所 鎌田 慶吾

## 1 はじめに

温暖化に代表されるように地球環境を取り巻く状況は年々悪化しており、持続可能な社会構築のためにも、様々な化学製品を低エネルギーで作る CO<sub>2</sub> 排出量を削減することは急務である。金属酸化物は、酸塩基・酸化還元の全ての反応要素をもつため、天然ガス（酸化、脱水素）・バイオマス（脱水、酸化還元）・CO<sub>2</sub>（還元）などの炭素資源変換反応に優れた触媒となり得る。近年の超導電材料やハイエントロピー合金に代表されるように、革新的機能の創出には元素複合化が必須である。プロピレンからのアクロレイン合成触媒（シリカ担持された Mo-Bi-Fe-Co-K-P-O）に代表されるように、実用触媒も複雑な組成を有しているが、その構造・元素の効果を厳密には理解されずに使用されているのが実情である。したがって、真に炭素循環型社会の構築のためには、多様な高難度反応における複雑系触媒の元素・構造の役割に関する物理化学・無機化学的理解を深め、元素複合化による革新的機能をもつ多元機能触媒を自在に設計・合成する方法論を確立する必要がある。<sup>1)</sup>

## 2 研究目的

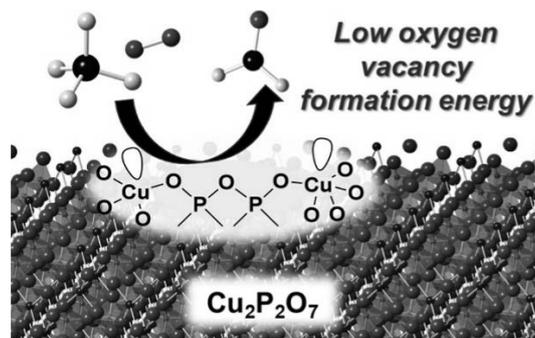
本研究課題では、これまでに培ってきたナノサイズの金属酸化物に関する設計技術を基盤とし、温和な条件での不活性結合の直接変換に関する革新的機能創出と多元機能触媒の新たな設計指針・学理の構築を目的とする。元素複合化による触媒活性点の高機能化・集積化により、単一あるいは2成分系では達成困難な特異な構造・原子価・活性点密度をもつ多元機能触媒を設計し、酸素分子のみを酸素源とした含酸素化合物合成や高密度酸・塩基点あるいは金属との協奏触媒作用を可能とする反応場構築と機能創出を目指す。

## 3 研究成果

### 3-1. リン酸銅触媒によるメタンからホルムアルデヒドへの直接酸化<sup>2)</sup>

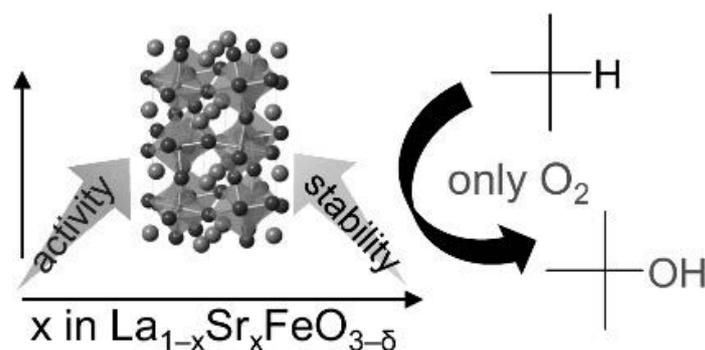
メタン (CH<sub>4</sub>) の選択的変換を可能とする不均一系触媒の開発は、部分酸化生成物の選択性保持と強固な C-H 結合活性化の両立が困難なため、今なお高難度な研究課題である。分子状酸素 (O<sub>2</sub>) のみを酸化剤とした CH<sub>4</sub> からホルムアルデヒド (HCHO) への直接酸化に対する様々な金属リン酸触媒の効果を固定床流通系反応装置を用いて検討し、リン酸銅触媒の有効性を確認した。異なる Cu 配位構造と Cu/P 比を持つ 4 種類の結晶性銅リン酸 (Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、Cu<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、Cu<sub>2</sub>(P<sub>4</sub>O<sub>12</sub>)、Cu<sub>4</sub>O(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) を Cu(OAc)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O と (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> から合成した。CH<sub>4</sub> 酸化への構造依存性を検討したところ、Cu/P モル比は酸化触媒作用に強く影響し Cu/P モル比の増加に伴い CH<sub>4</sub> 転化率は増加したが、HCHO 選択性は低下した。検討した Cu ベースの触媒と金属リン酸ナノ粒子 (FePO<sub>4</sub> および BiPO<sub>4</sub>) のうち、Cu/P 比が 1/1 の単斜晶系 Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> が最も高い HCHO 収率を示した。また銅源を Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O に変更することで、Cu<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の触媒活性は向

上した。触媒効果、速度論、同位体標識、パルス反応実験、および吸着プローブ分子の赤外分光分析を含む反応機構の検討より、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の表面格子酸素種が  $\text{CH}_4$ と反応して主生成物である  $\text{HCHO}$  を与え、 $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の表面酸化還元活性をルイス酸  $\text{Cu}^{2+}$ サイトと弱塩基性リン酸ユニットが、それぞれ C-H 活性化と  $\text{CO}_2$  への過酸化の抑制に重要な役割を果たすことが明らかとなった。DFT 計算より、触媒反応条件下での  $\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の相転移によって形成された  $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の酸素サイトは、空孔形成エネルギーが  $\alpha$ - $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ よりも低いことが明らかになった。このような優れた酸素移行能力は、 $\text{CH}_4$ から  $\text{HCHO}$ への酸化に対する  $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$ の高い触媒性能と耐久性に寄与していると考えられる。



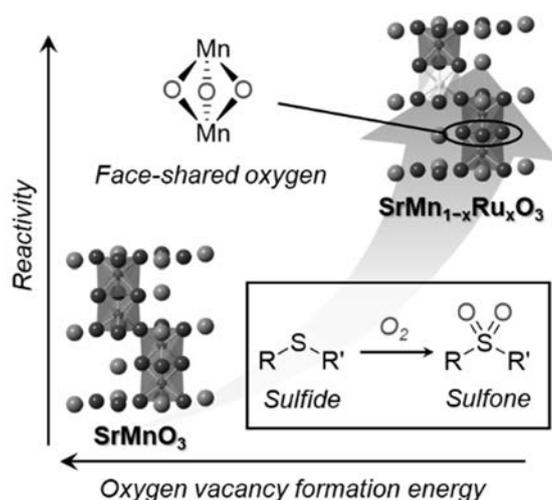
### 3-2. 鉄系ペロブスカイト酸化物触媒によるイソブタンから *tert*-ブチルアルコールへの液相酸化<sup>3)</sup>

天然に豊富に存在する金属元素に基づく再利用可能な固体触媒を用いて、温和な条件下で低級アルカンをアルコール類やカルボニル化合物などの含酸素化合物へ液相選択酸化する反応開発は、難易度が高い研究課題である。本研究では、アスパラギン酸を用いたゾル-ゲル法によりさまざまなペロブスカイト酸化物ナノ粒子を合成し、A サイトおよび B サイト金属カチオンの違いが、 $\text{O}_2$ のみを酸化剤として用いたイソブタンの *tert*-ブチルアルコールへの液相酸化反応に与える影響を検討した。 $\text{Fe}^{4+}$ を含む鉄系ペロブスカイト酸化物 ( $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ 、 $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ 、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ) は、他の  $\text{Fe}^{3+}$ および  $\text{Fe}^{2+}$ を含む鉄酸化物や Mn、Ni、Co を含むペロブスカイト酸化物よりも優れた触媒性能を示した。 $\text{LaFeO}_3$ 中の  $\text{La}^{3+}$ を  $\text{Sr}^{2+}$ で部分置換すると、触媒性能および再利用性が著しく向上した。特に、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ は、ろ過により容易に回収でき、触媒性能を損なうことなく複数回再利用が可能であった。一方、回収した  $\text{BaFeO}_{3-\delta}$ および  $\text{SrFeO}_{3-\delta}$ はほとんど活性を示さず再利用出来なかった。 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_{3-\delta}$ は、温和な条件 ( $60^\circ\text{C}$ ) 下においてもイソブタン酸化を促進し、その活性はハロゲン化金属ポルフィリン錯体などの均一系触媒と同程度であった。 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ 中の Sr 置換が表面の酸化還元反応に及ぼす影響などを用いた反応機構の検討より、本反応がラジカル種を介した酸化機構により進行し、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ナノ粒子の表面に存在する  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{4+}$ の混合原子価状態が、イソブタンの C-H 結合活性化および *tert*-ブチルヒドロペルオキシドの分解の促進に重要な役割を果たしていることが明らかとなった。



### 3-3. 六方晶ペロブスカイト酸化物触媒によるスルフィドからスルホンへの液相酸化<sup>4)</sup>

金属酸化物における酸素欠陥エンジニアリングは、表面格子酸素を関与させた触媒酸化反応において高効率な活性点を設計するための有望なアプローチである。本研究では、 $ABO_3$ 六方晶ペロブスカイト酸化物における酸素サイトの構造（面共有型 vs. 角共有型）およびBサイト置換に着目した複合的アプローチを検討した。 $Ru$ を部分置換した $SrMn_{1-x}Ru_xO_3$ ナノ粒子（ $SrMn_{1-x}Ru_xO_3$ ）は、チオアニソールのスルホンへの酸素酸化反応を $30^\circ C$ という低温においても高い選択性（ $>99\%$ ）で効率的に促進した。これまで報告されてきた $Mn$ 系および $Ru$ 系酸化物触媒系の反応温度（ $80\text{--}150^\circ C$ ）と比較しても低温酸化が可能であり、極めて少量の $Ru$ の導入（ $x=0.01$ ）でも反応が進行することからも、本系の高い触媒性能を示唆している。本触媒は5回の再使用が可能であり、広範なスルフィドからスルホンへの酸化反応に適用可能であった。反応機構の検討より、 $SrMn_{1-x}Ru_xO_3$ の表面格子酸素がスルフィドの酸化に関与するとともに、スルホキシドが表面に強く吸着することが、スルホキシド中間体の逐次酸化を促進していることが明らかとなった。触媒の酸化力評価および密度汎関数理論（DFT）計算により、 $Ru$ 添加により面共有型 $Mn^{4+}\text{--}O\text{--}Mn^{4+}$ 種の酸素移動能の向上が高い触媒性能の発現に寄与していると考えられる。



## 4 ま と め

本研究課題で目的とした多元素複合酸化物の触媒設計による新反応場創出に基づき、メタンやイソブタンなどの低反応性アルカンの直接酸化やスルフィドからスルホンへの低温酸化を可能とする多元素複合酸化物触媒の開発に成功した。また、実験および理論計算を用いた反応機構の検討より、温和な条件での不活性結合の直接変換に関する新たな設計指針を明らかとした。

- (1) K. Kamata, T. Aihara, K. Wachi, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 11483–11499.
- (2) A. Matsuda, T. Aihara, S. Kiyohara, Y. Kumagai, M. Hara, K. Kamata, *ACS Appl. Nano Mater.* **2024**, *7*, 10155–10167.
- (3) M. Yamamoto, T. Aihara, K. Wachi, M. Hara, K. Kamata, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2024**, *16*, 62244–62253.
- (4) K. Wachi, M. Makizawa, T. Aihara, S. Kiyohara, Y. Kumagai, K. Kamata, *Adv. Funct. Mater.* DOI: 10.1002/adfm.202425452.

# 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

東京科学大学 総合研究院 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、メモリスタについて報告する。そのほか、GaO・IGOX などの新規材料について報告する。

## 2 研究目的

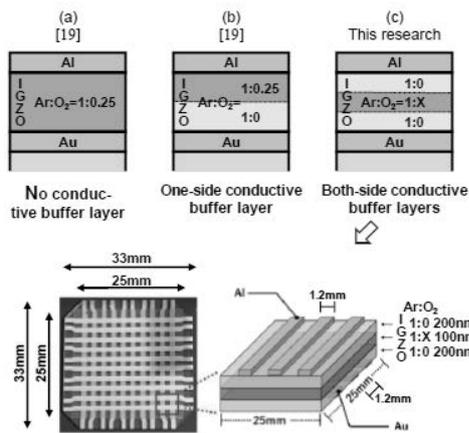
研究代表者らは、これまで、アモルファス酸化物半導体 (AOS) の新規材料研究や新規応用提案を行ってきた。最近では、レアメタルを含まない Ga-Sn-O (GTO) を用いた薄膜トランジスタを開発し、代表的な AOS である In-Ga-Zn-O (IGZO) に迫る初期特性と経時安定性を確認している。2023 年度は、新規 AOS として Ga-Al-O (GAO) の研究を続けるとともに、引き続いてメモリスタのアナログ特性の特性向上・特に最大印加電圧に対するコンダクタンスの依存性を確認した。いっぽうで、近年は特に注目を集めている人工知能分野への応用として、ニューラルネットワークをハードウェア化したニューロモーフィックシステムへの応用を試みている。2023 年度は、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の単体の動作確認・シミュレーションによる動作確認に成功している。本研究では、昨年度にひきつづき、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、GaO・IGO などの新規材料の評価も行う。

## 3 研究成果

### [導電性バッファ層による IGZO 薄膜メモリスタの特性向上] [1]

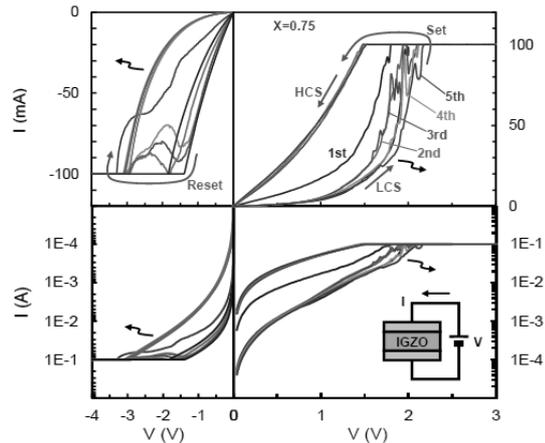
In-Ga-Zn-O (IGZO) 薄膜メモリスタ (TFM) のメモリスタ特性を導電性バッファ層によって改善した。IGZO TFM は、導電性バッファ層をコンダクタンス変化膜と電極膜の間に挿入することにより作製され、それはスパッタリングガスの流量比の差で作られる。デバイス構造は、IGZO 膜を上下の電極で挟むという極めてシンプルなもので、流量の変化はガスバルブの調整だけで得られる。上下の導電性バッファ層が擬似電極膜として機能し、ショットキー障壁や、金属-酸化物絶縁膜の形成による電流減少などの好ましくない影響を隠すため、スイッチング比は大幅に改善された。電流経路の構成要素の候補は H-であると決定され、複数の導電性フィラメントが生成されることが示唆された。提

案手法は、様々な種類の TFM に対しても、メモリー特性の改善に有効であると期待される。



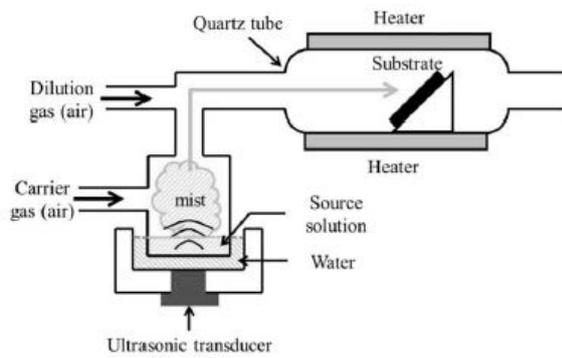
導電性バッファ層をもつIGZO TFM

両側導電性バッファ層をもつIGZO TFMのメモリスタ特性

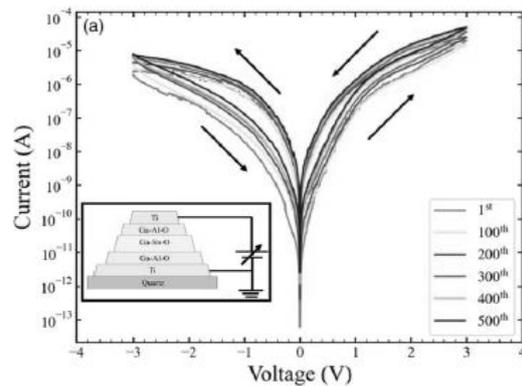


[ミスト CVD 法で作製された GAO/GTO/GAO 積層デバイスのメモリスタ特性の実現] [2]

近年、人間の脳を模倣したニューロモーフィックコンピューティングシステムが注目を集めている。ニューロモーフィックコンピューティングシステムのシナプス素子には、高集積化・低消費電力化・低コスト化が求められている。我々は、ミスト化学気相成長法(ミスト CVD 法)を用いて Ga-Al-O/Ga-Sn-O/Ga-Al-O スタック素子のメモリスタ特性を実現した。ミスト CVD 法は、安全で装置構成が簡単・低コストで環境負荷の少ない薄膜作製技術である。メモリスタ特性のヒステリシス I-V 曲線が確実に得られ、高抵抗状態(HRS)と低抵抗状態(LRS)の電気抵抗が 500 回以上安定に繰り返されることがわかった。この結果は、ミスト CVD 法による Ga-Sn-O 系薄膜が、ニューロモーフィックコンピューティングシステムのキーコンポーネントとなる可能性を示唆している。



ミストCVD法



メモリスタ特性

[IGO TFT の移動度モデリングと自己発熱シミュレーション] [3]

発表前であるため、ここでの説明は控える。

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、まず、導電性バッファ層によ

る IGZO 薄膜メモリスタの特性向上に成功した。また、ミスト CVD 法で作製された GAO/GTO/GAO 積層デバイスメモリスタ特性の実現に成功した。そのほか、GaO・IGO などの新規材料の評価も行った。

- [1] Tsuguyoshi Nakaso, Tokiyoshi Matsuda, Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura, Improvement of Memristive Characteristic of In-Ga-Zn-O Thin-Film Memristor by Conductive Buffer Layers, IEEE Trans. Electron Devices, Vol. 71, Issue 10, pp. 6456-6459, Oct. 2024, DOI: 10.1109/TED.2024.3438117
- [2] Sumio Sugisaki, Ryo Ito, Tokiyoshi Matsuda, , Hidenori Kawanishi, and Mutsumi Kimura, Memristor Characteristics of a Ga-Al-O/Ga-Sn-O/Ga-Al-O Stack Device fabricated using Mist Chemical Vapor Deposition, Jpn. J. Appl. Phys., to be published
- [3] Mutsumi Kimura, Masato Hiramatsu, Toshio Kamiya, Koji Yamaguchi, Emi Kawashima, and Yuki Tsuruma, Poly-IGO TFT with Field-Effect Mobility over 40 cm<sup>2</sup>/Vs – Mobility Modeling and Self-Heating Simulation –, Display Week 2025, May 2024

# (Seismic isolation for buildings in earthquake areas)

Project Coordinator Name: Andreea CASUTA

Affiliation: Technical University of Civil Engineering Bucharest (UTCB)

## 1 Introduction

So far, in many critical situations, the applicant was supported by her experience in Japan and also by her former Japanese supervisors and colleagues. This brought a change in the current Romanian system, at least at the level of UTCB. Although the change was small, it improved greatly the way people think of research within the Romanian university. People used to think it is very hard to make research and almost impossible to make experiments, but with the support of Japanese professors and colleagues from Tokyo Tech, experiments were possible in UTCB and they were also successful. So, professors and students in UTCB started to like and be interested in experimental testing. Thus, within this collaboration project steps ahead can be done in developing the research mindset within professors and students of UTCB, by acknowledging that Japanese way of doing research is possible also in small technical universities in developing countries, like UTCB in Romania.

In a similar way, people in Romania are still reluctant to apply seismic isolation although they hear about the method. Practical design examples and experimental results can influence the future generations of Romanian engineers to apply this technology, hopefully before another big earthquake occurs.

## 2 Aims of Research

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. This project will be a continuation of the successful collaboration between the two countries. The purpose of the project is to share information on the seismic isolation topic, studied and applied extensively in Japan, while in Romania it is still in the beginning. Romania's recorded earthquakes show a pulse-like accelerogram, and for this reason, specific requirements are necessary to apply seismic isolation to both new and existing buildings.

By showing research results and behavior of real buildings with seismic isolation in earthquakes to students and design engineers in Romania, in the future, hopefully before the next big earthquake, they will be more familiar with seismic isolation and will be able to adopt it correctly.

### 3 Results

Last October the applicant organized in UTCB an international conference, where 10 seismic isolation and damping devices manufacturers were invited and also local design engineers who applied seismic isolation in Romania. In the beginning of the event, the applicant presented the technology of seismic isolation. The event gathered around 40 professionals from the Romanian engineering market. The main design companies joined.

After this event, where the applicant presented videos and information from Japanese research on seismic isolation, she was invited to join a course for design professionals, to teach them about principles and design of seismic isolation together with colleagues from industry who already designed buildings with such systems. The course gathered about 30 participants, and practical design examples are presented and solved during this course.

During the applicant's visit in Japan she had the chance to visit manufacturing companies for seismic isolation and damping technologies devices. The interesting things learned during the visits, such as how to make and test such devices and many details about such devices were then shown to professional engineers and students. Another example was the difference between high damping rubber and natural rubber, for isolators.

Within the ISO committee, WG 13, together with a design company, the applicant developed a design example for a building already constructed in Romania, showing the design procedure specific to Romania. The ISO TR 21259 draft will be published (hopefully) in March 2026, and will be available worldwide for engineers to understand the main differences among design methods in seismic countries related to seismic isolation applications.

### 4 Conclusion / Summary

The promotion and knowledge transfer are of tremendous importance in order to adopt new effective technologies for seismic protection of buildings. Especially as it is in the case of Romania where the earthquake is strong, but rather rare (every almost 40-50 years). As researchers and engineers, we must do our duty to inform and promote the best practices among engineers, although the adoption rate is quite small. As it happened in Japan, only after Kobe earthquake, people realized that seismic isolation is effective and adopted it at large scale.

In the same sense, Romania benefits of up to date information from the country with the best research on this topic (Japan) on effective protection systems for buildings, both new and existing.

# Symmetry-Operation Assisted Materials Design and Novel Ferroelectric Materials Realization with High Pressure Synthesis Techniques

Project Coordinator Name: Wei-Tin Chen

Affiliation: Center for Condensed Matter Sciences, National Taiwan University

## 1 Introduction

The exploration of fascinating functionalities and phenomena of novel materials is essential in modern condensed matter sciences which is motivated much by the succession needs of novel technology applications. High pressure synthesis techniques are one of most important methods in preparation of novel functional materials, that the high pressure high temperature (HPHT) condition is essential to realize metastable phases which cannot be prepared under ambient condition. In this project, we are especially interested in novel functional materials that exhibit intriguing physical properties such as ferroelectrics (FE), multiferroics (MF), or negative thermal expansion (NTE).

## 2 Aims of Research

With considering crystallographic symmetry requirements for functionalities such as ferroelectrics and negative thermal expansion, we aim to realize target functional oxides by utilizing high pressure synthesis techniques. The first target system is BiNiO<sub>3</sub> related system which shows NTE effect with various A- or/and B-site doping under different temperature and pressure environment. With exhaustive investigation with high pressure synchrotron x-ray and neutron diffraction, we aim to derive a comprehensive P-T phase diagram of parent BiNiO<sub>3</sub> compound. The second materials system is double perovskite that may exhibit magnetoelectric coupling through an intermediary non-polar structural distortion. It is targeted to prepare A-site ordered double perovskite, with antipolar A-site displacement and also antiferromagnetism. Previous attempt was made with CeBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> double perovskite.

## 3 Results

The first target system is BiNiO<sub>3</sub>, which exhibits rich charge behavior as a function of pressure and temperature. These P- and T-induced charge transitions are accompanied by colossal NTE effect. The phase pure polycrystalline powder BiNiO<sub>3</sub> was synthesized with high pressure high temperature solid-state method. The charge proportionated state Bi<sup>3+</sup><sub>0.5</sub>Bi<sup>5+</sup><sub>0.5</sub>Ni<sup>2+</sup>O<sub>3</sub> at ambient condition will be “melted” a with a charge transfer when pressurized ~ 3.5 GPa into a metallic Bi<sup>3+</sup>Ni<sup>3+</sup>O<sub>3</sub> state. When the sample is pressurized above 4 GPa and cooled down, a unique phase transition was observed. Considering the “valence-skipping” nature of bismuth, it was concluded that a pressure-induced charge amorphization is related a random distribution of Bi<sup>3+</sup> and Bi<sup>5+</sup> cations on the A site (Fig. 1). Such pressure-induced charge glass state was indicated earlier in Pb related systems such as PbCrO<sub>3</sub> and PbFeO<sub>3</sub> systems, and is firstly

reported in the Bi perovskite. With exhaustive synchrotron x-ray and neutron examination with various pressure and temperature, a pressure-temperature phase diagram was derived. The results of collaborative project were successfully published at *Nature Communications* **16**, 2128 (2025). Although we attempted to generate PDFs from previous synchrotron x-ray and neutron scattering data, the lack of background measurements at associated pressures, and the limited counting statistics of the data, prevented the sufficient data analysis. The BiNiO<sub>3</sub> project will be continued and we aim to conduct a further high pressure neutron PDF experiment to detailed investigate the local structure and short-range correlation in pressure-induced charge glass state.

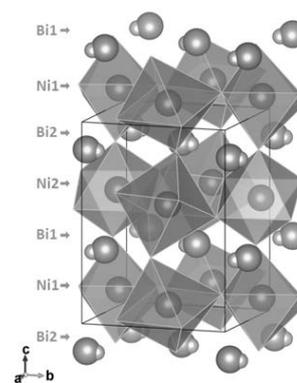


Fig. 1 BiNiO<sub>3</sub> charge glass state.

From previous work, we have demonstrated the potential magnetoelectric effect from trilinear coupling terms defined as  $Q(X^+) P Q(X^-)$  and  $Q(X^-) M Q(mX^-)$ , where  $X^+$ ,  $X^-$ , and  $mX^-$  symmetry modes in a double perovskite which respectively originated from layered A-site ordering, antipolar A-site displacement, and A-type antiferromagnetic ordering. CeBaMn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> was prepared with high pressure conditions. Although no obvious Ce and Ba layered ordering was observed, higher synthesis pressure tend to make samples with more apparent anomaly in magnetic susceptibility. It was concluded that the close atomic number of Ce and Ba cation make it difficult to differentiate them from x-ray diffraction, and the similar scattering length in neutron scattering also prevents such potential ordering be evident from neutron diffraction. Interestingly, A-site layered ordering from a (Ca/Hg)<sub>2</sub>MnTeO<sub>6</sub> double perovskites was observed unexpectedly. Although Ca and Hg has rather similar atomic size and are both divalent cations, the differences in scattering factor between Ca and Hg cations provide strong contrast to observe the existence of their arrangement. With incompatible symmetry of Ca and Hg parent compounds, phase coexistence was always observed at solid solution boundary (Fig. 2). The incompatibility, in fact, may be the reason to form the unexpected A-site layered ordering. Further symmetry modes analysis and examination is ongoing, and symmetry-motivated modification will be adapted for further materials design.

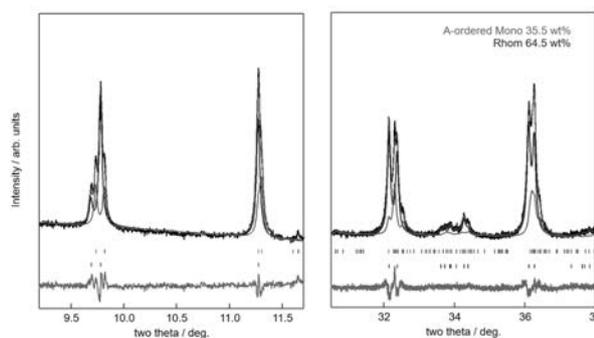


Fig. 2 Phase coexistence in (Ca/Hg)<sub>2</sub>MnTeO<sub>6</sub> double perovskite.

#### 4 Conclusion / Summary

With the CRP project, we have demonstrated the successful collaboration utilizing strength of high pressure synthesis and symmetry-adapted approach. In addition to prestigious journal publication, further functional materials design and realization are in schedule. Moreover, high pressure neutron PDF experiment is proposed, and we aim to continue the collaboration for advancing our understanding of novel materials.

# Research on Seismic Performance and Design Method of Rocking Steel Frame with Column Uplift

Project Coordinator Name: CUI Yao

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

## 1 Introduction

Due to the releasing constraint between the column bottom and the foundation on structures, the rocking structure can control the distribution of the drift over the height of the building through rigid body rotation, and mitigate the damage of primary structural elements caused by the soft-story failure. Energy dissipation devices, which are strategically placed at the column bases or at the interfaces between rocking and non-rocking frame components, are used to improve the energy dissipation capacity and to further control the drifts.

The key characteristic of the rocking steel frame is the sufficient restoring capacity under the rocking motion. There are generally two ways to achieve the self-centering behavior of rocking steel frames. The most common choice is to adopt post-tension (PT) strands to achieve the restoring force [1-3]. However, prestressed forces required for PT strands are relatively high, and thus causing large structural member sizes. Besides, post-tensioning wire fracture may occur inside the anchorages, limiting the lateral strength and self-centering capability of the structure [4].

The other choice is to use the gravity load directly to achieve the self-centering force by changing the connection between the column bottom and the foundation [5-7], which can also reduce construction costs. Relying on gravity to control rocking however implies uplift displacements of the column base, which may have detrimental consequences such as high column loads as well as additional moments and shears caused by column impacts [8]. In a design guide for the rocking frame [9], the column impact effects are suggested to be considered, but no specific design provisions are given to the issue.

## 2 Aims of Research

To improve the existing seismic design methods for rocking steel frames, this study initially proposes a preliminary performance-based design approach for Gravity-controlled Rocking Steel Frames (GRSFs) with column uplift. Subsequently, the performance-based design method is applied to a reference facility, and its seismic performance is evaluated. Finally, the column impact effects on the dynamic response of GRSFs is analyzed to optimize the design method.

## 3 Results

### 3.1 Performance-Based Design Method for GRSFs

The study presents the design objectives for GRSFs as shown in Fig. 1. Before the service level earthquake (SLE, with a probability of exceedance of 63% in 50 years), all the structural elements remain elastic and the GRSF reaches the immediate occupancy (IO) performance objective. From SLE to the maximum considered earthquake (MCE, with a probability of exceedance of 2% in 50 years), the GRSFs are designed to achieve a rapid return (RR) performance objective by the replacement of the energy dissipation devices and coupling beams. After the MCE, both rocking column bases and coupling beams experience inelastic response continuously, while the main elements remain elastic. The GRSFs are expected to achieve the collapse prevention (CP) performance objective.

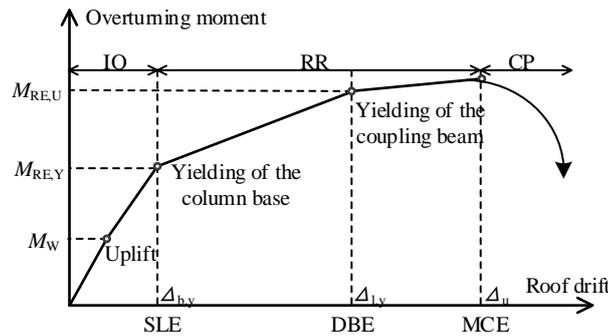


Fig. 1 The design objectives for GRSFs

Based on the performance objectives, a performance-based design method for the GRSF is proposed, as shown in Fig. 2. The rocking column bases and coupling beams are designed at the SLE and DBE levels, respectively. At the MCE level, the main elements (columns, beams, and braces) are designed. Finally, dynamic time-history analysis is performed to verify whether the structure meets the expected performance objectives.

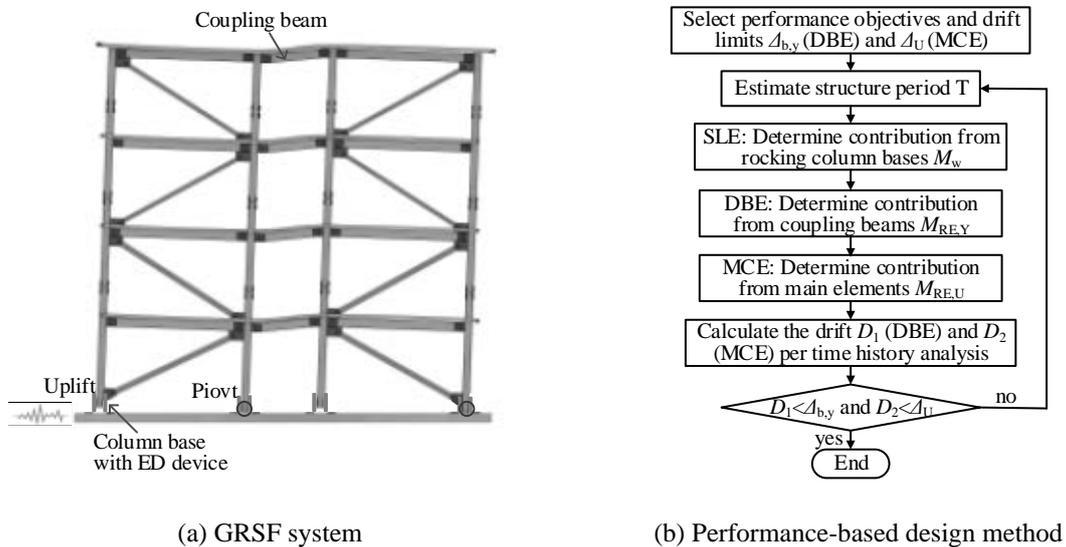


Fig. 2 GRSF construction and design method

### 3.2 Seismic Performance Evaluation of GRSFs

This section establishes a numerical model for a 4-story GRSF to conduct time history analysis at DBE and MCE levels. A suite of the 22 far-field ground motion records identified by the FEMA P695 [10] is used. The dynamic response results of the GRSF are analyzed to assess its performance.

Fig. 3 illustrates the distribution of peak interstory drift of each floor. The uniform distribution of the peak interstory drifts over the height of the GRSF is observed. The mean interstory drift and the mean plus one standard deviation can meet the design targets, which are 0.5% and 1% at DBE and MCE levels, respectively. The GRSF designed using the performance-based design method can achieve the expected performance objectives.

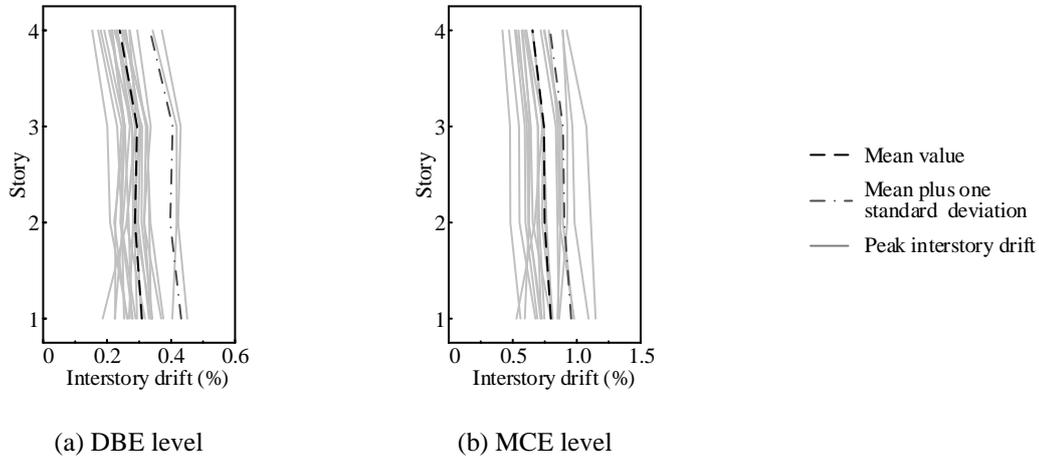


Fig. 3 Peak interstory distribution for the GRSFs

### 3.3 Effect of column impact

The base shear, column base axial force, and first-story component forces of the GRSF at the DBE and MCE levels are obtained. To determine the effect of column impact, the ratio of the corresponding mean values to their design values is calculated, as shown in Fig. 4.

At the DBE level, the ratios of base shear, column base axial force, and component forces are less than 1.0, indicating that the effect of column impact can be neglected, as the uplift displacement is relatively small. At the MCE level, the ratios of base shear, column, beam, and coupling beam forces are all less than 1.0, while the ratios of column base axial force and brace axial forces are 1.06 and 1.12, respectively. Therefore, the effect of column impact on the column base and first-story brace must be considered, and a force amplification factor of 1.1 is recommended.

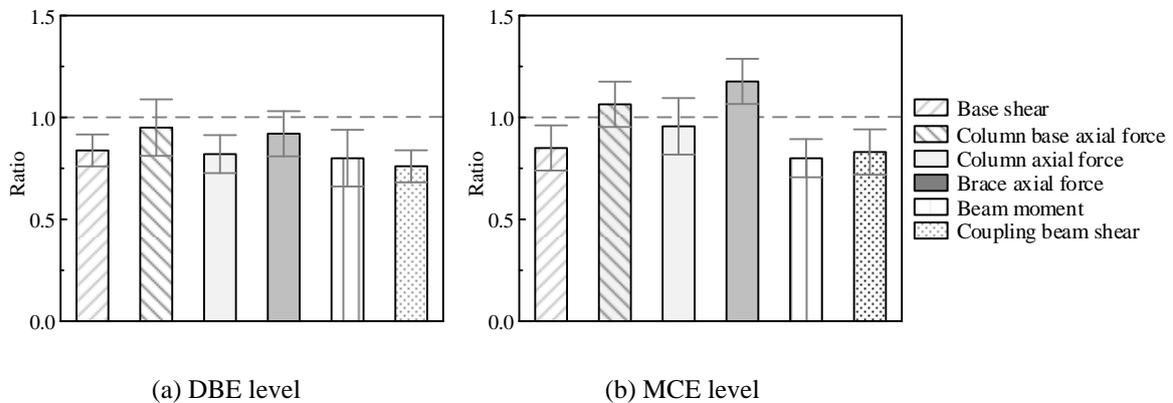


Fig. 4 Ratios of mean values to design values

#### 4 Conclusion / Summary

This study introduces a performance-based design method for GRSFs. A 4-story GRSF is designed using the proposed method, and its seismic performance is numerically evaluated. Additionally, the effect of column impact is analyzed to optimize the proposed method. The specific findings are as follows:

- (1) Performance objectives and a performance-based design method for GRSFs are proposed. At the SLE level, the rocking of the GRSF is triggered, and the yielding of column bases occurs; at the DBE level, the yielding of coupling beams occurs to dissipate energy; at the MCE level, the main elements remain elastic.
- (2) The GRSF designed using the proposed method can achieve the expected performance targets. The peak interstory drifts does not exceed the limits, which are 0.5% and 1% at the DBE and MCE levels, respectively.
- (3) The effect of column impact on the column base and first-story brace should be considered, and a force amplification factor of 1.1 is recommended to optimize the proposed method.

#### References

- [1] Roke D. Damage-free seismic-resistant self-centering concentrically-braced frames[D]. Bethlehem, PA: Lehigh University, 2010.
- [2] Eatherton M, Hajjar J. Hybrid simulation testing of a self-centering rocking steel braced frame system[J]. Earthquake engineering & structural dynamics, 2014, 43(11): 1725-1742.
- [3] Steele T C, Wiebe L D A. Large-scale experimental testing and numerical modeling of floor-to-frame connections for controlled rocking steel braced frames[J]. Journal of Structural Engineering, 2020, 146(8): 04020163.
- [4] Chi H, Liu J. Seismic behavior of post-tensioned column base for steel self-centering moment resisting frame[J]. Journal of Constructional Steel Research, 2012, 78: 117-130.
- [5] Midorikawa M, Azuhata T, Ishihara T, et al. Shaking table tests on seismic response of steel braced frames with column uplift[J]. Earthquake engineering & structural dynamics, 2006, 35(14): 1767-1785.
- [6] Wang F, Cui Y, Chen T. Design concepts and seismic behavior of ductile linked rocking steel frames[J]. Soil Dynamics and Earthquake Engineering, 2021, 146: 106757.
- [7] MacRae G A, Jia L J, Yan Z, et al. The ROBUST steel building response[C]//International Conference on the Behaviour of Steel Structures in Seismic Areas. Cham: Springer Nature Switzerland, 2024: 562-578.
- [8] Mottier P, Tremblay R, Rogers C. Seismic retrofit of low-rise steel buildings in Canada using rocking steel braced frames[J]. Earthquake Engineering & Structural Dynamics, 2018, 47(2): 333-355.
- [9] Wiebe L, Sidwell G, Gledhill S. Design guide for controlled rocking steel braced frames[M]. Steel Construction New Zealand Incorporated, 2015.
- [10] P695 FEMA, Quantification of building seismic performance factors. WashingtonD.C: Applied Technology Council for Federal Emergency Management Agency, 2009.

# Innovative retrofit solution for existing RC structures

Project Coordinator Name: Marco Di Ludovico

Affiliation: University of Naples Federico II, Italy

## 1 Introduction

Existing RC structures designed with obsolete codes usually suffer several deficiencies, such as the lack of details for the transverse reinforcement and a strong beam-weak column strength hierarchy. Furthermore, existing RC structures are often affected by ageing deterioration, and can suffer damage during earthquakes of moderate intensity. FRCCs are high-performance composite materials with great potential for the upgrading of existing RC structures, due to their durability properties, fire resistance and capability to withstand extreme loads.

An innovative solution for the repair, flexural strengthening and seismic retrofit of existing RC columns has recently been investigated at University of Naples Federico II. The solution consists in a FRCC light jacketing coupled with a High-Performance steel reinforcement, that works both as an anchorage system for the jacket (RFRCC) and as additional transverse reinforcement for the column. The goal of such a technique is to improve the resistance of existing RC columns against the migration of aggressive agents with a thin jacketing, and thus to increase the service life of a structure and at the same time to increase the member flexural capacity.

## 2 Aims of Research

The project investigates the use of the RFRCC light jacket for improving the flexural and shear capacity of reinforced concrete (RC) structures. The project adopts analytical models to estimate the effectiveness of the solution and its limitations. To this aim, models validated on experimental results are built for reinforced concrete columns. A methodology for the design of such strengthening solution is then proposed.

## 3 Results

The main result of the project is the proposal of an analytical formulation for the design of RFRCC light jackets for the flexural upgrade of existing RC columns. Such model is of paramount importance for the application of the proposed innovative system in the current construction practice in Italy, Japan and worldwide.

For the design of the flexural strengthening, a sectional analysis is performed according to the stress-block method, as per Eurocode 2. The stress-strain behavior of FRCC in tension and compression is then computed following the recommendations of the Italian guideline CNR-DT204/2006 for fibre reinforced concrete. The assumption of perfect bond between the existing concrete substrate and the FRCC is made, based on experimental observations. Through the equilibrium equation between internal and external actions, the neutral axis depth is computed. The additional HP-reinforcement is not explicitly considered in the equilibrium, as it is implicitly included in the tensile contribution of the FRCC. Indeed, the effective tensile capacity of the FRCC

$f_{t, FRCC, eff}$  is computed as follows:

$$f_{t,FRCC,eff} = \min ( f_{t,FRCC,u} ; f_{s,u} A_s / t p )$$

where  $f_{t,FRCC,u}$  is the maximum tensile capacity of FRCC from direct tensile tests,  $f_{s,u}$  is the ultimate tensile capacity of the HP longitudinal reinforcement,  $A_s$  is the section area of the longitudinal reinforcement,  $t$  is the thickness of the FRCC and  $p$  is the spacing between HP longitudinal bars.

The proposed analytical approach provides estimates of experimental data with less than 10% error.

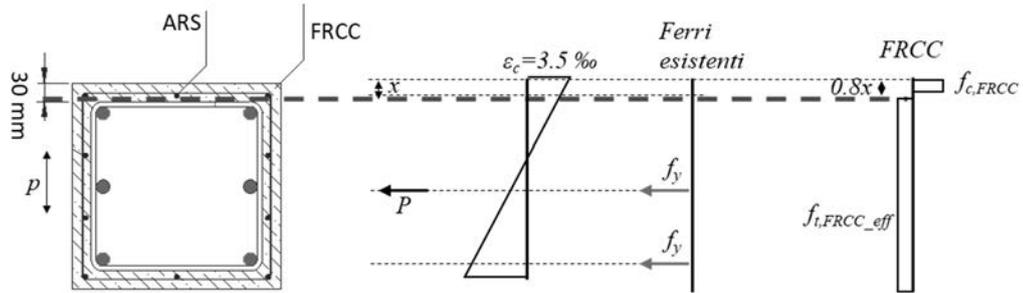


Fig. 1 Sectional analysis

#### 4 Conclusion / Summary

An analytical approach for the design of the RFCC system for the flexural upgrade of existing RC structures has been developed and proposed. Such tool will support designers for the application of this innovative strengthening solution.

# Effect of Seismic Pounding on Self-centering Wall-Frames

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

Affiliation: University of Peradeniya

MSL Faculties: Susumu Kono

## 1 Introduction

Self-centering (SC) precast wall structures have emerged as earthquake-resilient structural systems with excellent seismic performances characterized by low damage as well as negligible post-earthquake residual deformation. The lateral deformation of Self-centering systems is larger than their equivalent monolithic systems. Therefore, Self-centering systems are vulnerable to seismic pounding. Various aspects of Self-centering (SC) precast wall structures have been investigated during the past research through nonlinear static and dynamic analysis procedures. Inadequate gaps in the adjacent buildings with different dynamic characteristics sometimes oscillate out of phase during earthquake events. It causes pounding between the buildings. Various studies on effects of earthquake on buildings have shown that, pounding causes significant damages to each other. It is worth to note that, effect of seismic pounding on self-centering structures with adjacent buildings has not been investigated in the literature.

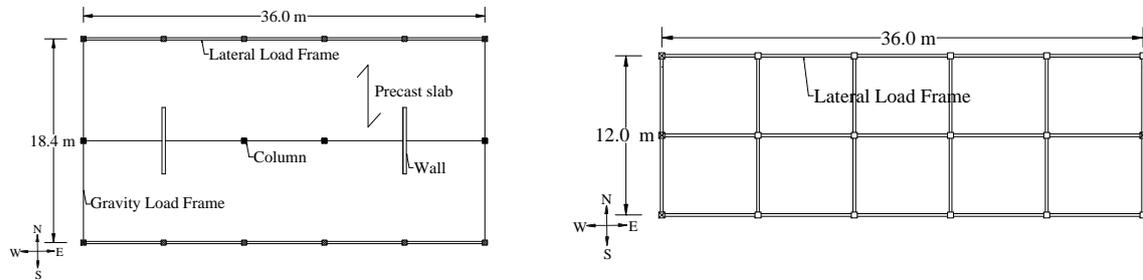
## 2 Aims of Research

Seismic pounding analysis of post-tensioned hybrid (PH) precast wall buildings with an adjacent buildings will be carried out with a view to investigate the influence of seismic pounding on the *structural performance of PH precast wall buildings*. In particular, seismic pounding analysis of (i) 4-story PH precast wall building with 4-story moment-resisting frame (MRF) building will be studied. A modified Kelvin-Voigt impact force model is used to calculate pounding force between impacting nodes. The structural performance of buildings is evaluated considering various separation distances under risk-targeted maximum considered earthquake ( $MCE_R$ ) level ground motions.

## 3 Results

Nonlinear finite element models of the buildings are developed by considering both material and geometric nonlinearity using OpenSees. Nominal material properties for concrete and steel are

used in the analysis. The  $P-\Delta$  effects are included using the geometric stiffness of all vertical elements, i.e., the column and wall elements. In OpenSees this is implemented using the “P-Delta Transformation” which performs a linear geometric transformation of beam stiffness and resisting force from the local coordinate system to the global coordinate system, considering second-order  $P-\Delta$  effects.



Building plan view of PH precast wall building and RC shear wall building. Building plan view of moment-resisting frame building

Fig. 1. Building plan views.

Seven ground motions used in this study are identical to the fault-normal (FN) components of the ground motion used.

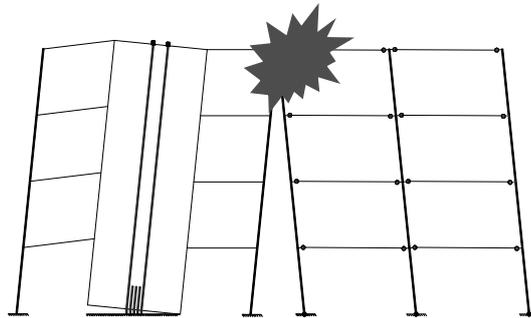


Fig. 2. Pounding of Configuration: PH precast wall building with MRF building.

Results for Pounding of Configuration A are presented in this report. Fig. 3. Inter-story drift ratio of buildings in Configuration A when subjected to pounding under  $MCE_R$ -level ground motions. Residual inter-story drift ratio of buildings in Configuration A when subjected to pounding under  $MCE_R$ -level ground motions is shown in Fig. 4.

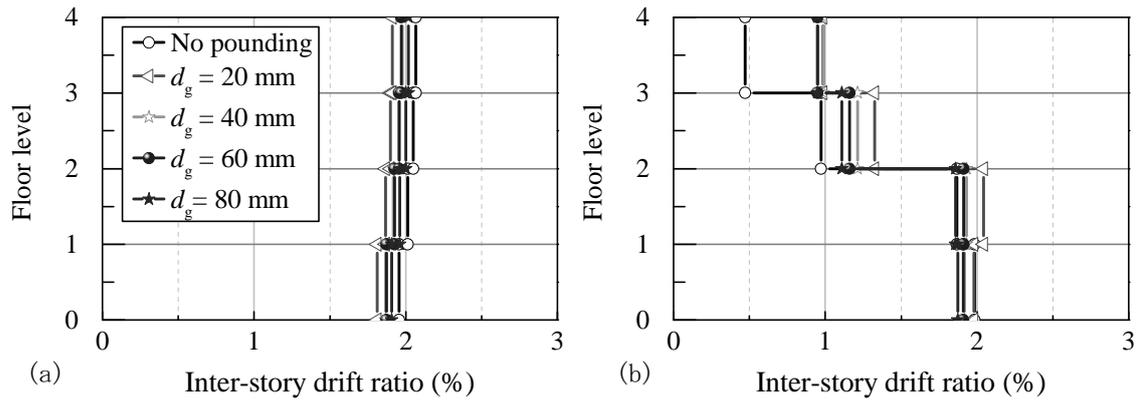


Fig. 3. Inter-story drift ratio of buildings in Configuration A when subjected to pounding under  $MCE_R$ -level ground motions: (a) PH precast wall building; (b) MRF building.

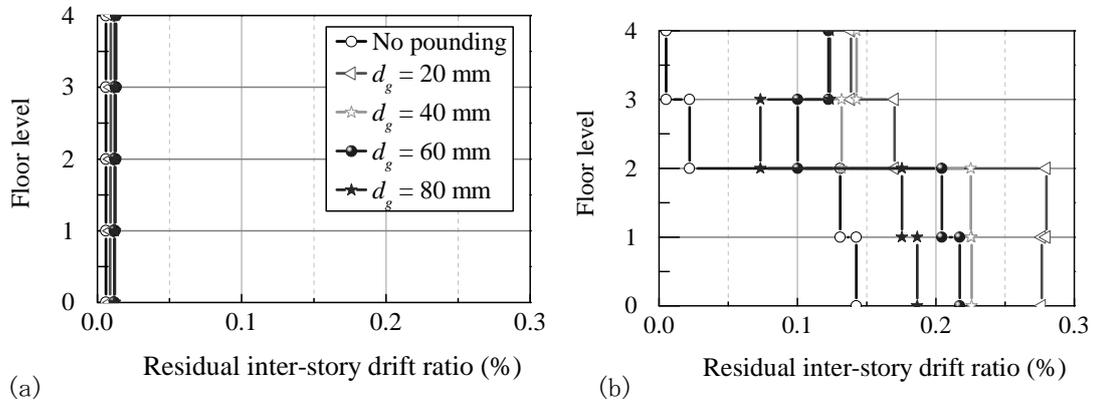


Fig. 4. Residual inter-story drift ratio of buildings in Configuration A when subjected to pounding under  $MCE_R$ -level ground motions: (a) PH precast wall building; (b) MRF building.

#### 4 Conclusion / Summary

The variation of inter-story drift (IDR) due to pounding is less for PH precast wall building. Pounding results in a significant change to IDR of MRF building in the vicinity of impact.

The pounding showed no significant effects on the residual IDR of PH precast wall building. However, pounding caused larger residual IDR in both RC shear wall buildings and MRF buildings.

# Ultrafast coherent phonon dynamics in topological materials

Jianbo HU

Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics

## 1 Introduction

Topological materials have emerged as a frontier in condensed matter physics due to their unique electronic structures, such as Dirac and Weyl points, and their potential for novel quantum phenomena. Among them, kagome lattice materials, like  $\text{GdV}_6\text{Sn}_6$ , offer a compelling platform to study interactions between electrons, phonons, and magnetism. The kagome structure, characterized by a hexagonal lattice with triangular motifs, hosts non-trivial band crossings and flat bands near the Fermi level, leading to electron correlations and topological states.

Phonons play a critical role in mediating interactions between these subsystems. Previous studies have highlighted phonon-driven charge instabilities and electron-phonon coupling in related materials. However, the ultrafast dynamics of phonons in topological kagome magnets, particularly their coupling to magnetism on femtosecond timescales, remain poorly understood.

## 2 Aims of Research

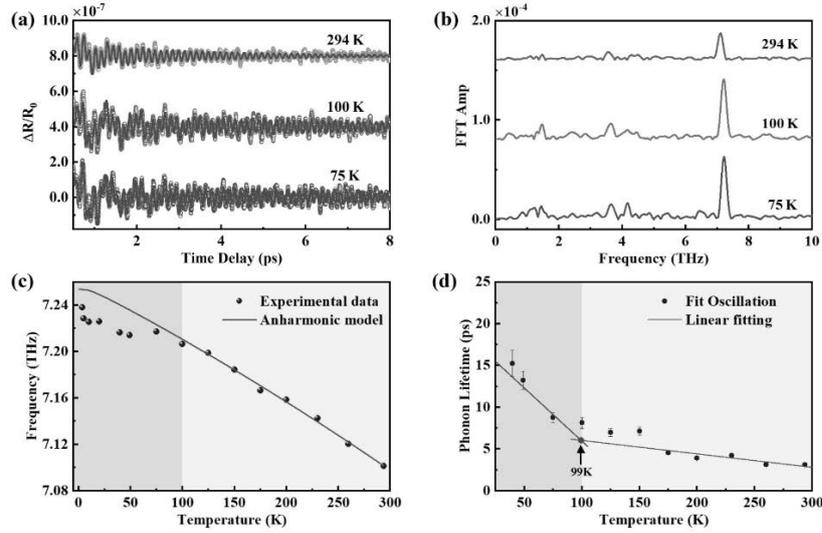
The primary goal of this study is to systematically investigate the temperature-dependent coherent phonon dynamics in the topological kagome magnet  $\text{GdV}_6\text{Sn}_6$ . Specifically, the research aims to:

- i. Identify characteristic temperature points, where phonon behavior may deviate from anharmonic models.
- ii. Understand the origins of phonon anomalies (softening/hardening and lifetime changes) near these temperatures, linking them to electronic structure changes (e.g., van Hove singularities, DOS near the Fermi level) and magnetic ordering.
- iii. Reveal the role of phonons in mediating electron-magnon interactions by analyzing phonon frequency and decay rate modifications under magnetic order.

## 3 Results

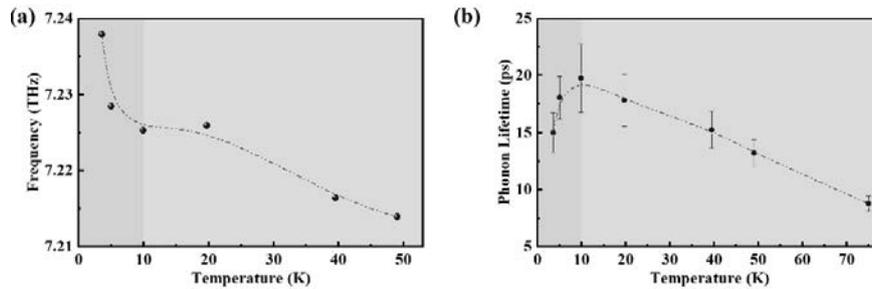
- i. Using femtosecond-resolved coherent phonon spectroscopy, four  $A_g$  phonon modes were identified in  $\text{GdV}_6\text{Sn}_6$ , with frequencies at 1.5, 3.7,  $\sim 4.1$ , and  $\sim 7.2$  THz.
- ii. Below  $T_c$ , the frequency of the  $A_g^4$  mode deviates from the anharmonic model, and its phonon lifetime suddenly increases near  $T_c$ , also indicating a reduction in electron-phonon scattering. These effects are attributed to changes in the density of states near the Fermi level, possibly stemming from the

interaction between the van Hove singularity and the Fermi surface, thus weakening the electron-phonon coupling.



**Figure 1.** The interaction between the van Hove singularity and the Fermi surface affects electron-phonon coupling.

- iii. Near 10 K, the frequency shifts again, exhibiting hardening, while the phonon lifetime significantly decreases. This is attributed to new scattering channels caused by magnon-phonon interaction, leading to renormalization of the phonon energy.



**Figure 2.** Coupling between phonons and magnetic order, where both frequency and lifetime exhibit anomalies near  $T_c$ .

#### 4 Conclusion / Summary

This study reveals ultrafast interactions between electrons, phonons, and magnetism in the topological kagome magnet  $\text{GdV}_6\text{Sn}_6$ . Using femtosecond-resolved spectroscopy, we observe anomalous phonon behavior near 100 K and 10 K, attributed to changes in the electronic density of states and the establishment of magnetic order, respectively. These results provide crucial insights into the understanding of multi-degree-of-freedom coupling and lay the foundation for designing phonon-controlled quantum devices.

# **Earthquake Ground Motion Parameters for the Monument Zones of the World Heritage Site of the Kathmandu Valley**

Project Coordinator Name: Prem Nath Maskey

Affiliation: Tribhuvan University

MSL Faculty: Susumu Kono

## 1 Introduction

The Kathmandu Valley, with many monumental and heritage structures lies in a zone of high seismic risk due to the neo-tectonic activities in the Himalayan region and the unconsolidated soil sediment of the Valley. The conservation of the monument zones against the possible future earthquakes has been an issue of global concern. A probabilistic method to simulate the seismic ground motion parameters specific to the sites lying in earthquake prone region with a limited earthquake records is presented. The seismic hazard curves, risk consistent spectral shapes and corresponding power spectral density functions are obtained using empirical relationships, and ground acceleration time histories are simulated using Monte Carlo technique. One dimensional wave propagation analysis, with consideration of both linear and nonlinear behavior of soils, is carried out to obtain the free field ground motion and the input response spectra for the structures. The method is illustrated by determination of the site-specific seismic ground motion of the three cities of the Kathmandu Valley. The significant influence of linear or nonlinear behavior of soil in the free field ground motion is observed in the monument zones.

## 2 Aims of Research

The proposed research was aimed at the determination of the earthquake ground motion at the surface of the World Heritage Site of the Kathmandu Valley. The principal objectives are to:

1. Determine the level of the seismicity at the bedrock of the Kathmandu Valley World Heritage Site in a probabilistic format.
2. The Seismic Hazard Curve in a probabilistic format will be prepared in terms of PGA as a result of Probabilistic Seismic Hazard Analysis considering the different seismic faults in the vicinity of the Kathmandu Valley.
3. The spectral acceleration at the bedrock of the Kathmandu Valley World Heritage Site will be determined.
4. Determination of the free field earthquake ground motion considering the soil sediment at the prominent sites of the monument zones of the Kathmandu Valley. For the purpose, one dimensional wave propagation analysis will be carried out considering the linear as well as the non-linear properties of the soil sediment layers.
5. Preparation of earthquake ground motion in terms of PGA, spectral acceleration and the amplification factors for the prominent monument zones of the Kathmandu Valley World Heritage Site

## 3 Results

The study facilitates the determination of ground motion parameters at different Monument Zones of the Kathmandu Valley required for the seismic assessment of the different Monument Zones and the monumental and historical structures located in the monument zones. It will facilitate in identifying principles and strong base for formulating the seismic/structural design approach conducive to the monumental and historical structures in the Monument Zones of the Kathmandu Valley. The interaction in Japan also had facilitated in developing the seismic hazard values at the monument zones and how these are included in the relevant codes and the guidelines/manuals. This study and interaction have highlighted on the strengths and weaknesses of the present Nepalese Standards and the rational ways to enhance it.

#### 4 Conclusion / Summary

The study and the interaction with Prof. S. Kono and other personalities participating in the collaborative research along with the participants from the Laboratory for Materials and Structures have become very much helpful vide discussions on the methods and possible damages during earthquake, and incorporation of them in the Vulnerability assessment of the monumental and the historical structures. 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.

# Development of Alternative Material for Round River Stone Masonry Housing

Project Coordinator Name: Prof. Gokarna Bahadur Motra

Affiliation: Tribhuvan University, Institute of Engineering, Nepal

MSL Faculty: Prof. Susumu Kono

## 1 Introduction

Nepal, located in seismic active Himalaya Range, experiences large earthquakes. On Nov. 3, 2023 (2080/07/17) at 23:47- midnight, an Earthquake of local magnitude ( $M_L$ ) 6.4 occurred around Ramidanda of Jajarkot district of Karnali Province. Along the Veri River round stones are abundantly available, so these stones as cheap local material are used in building construction. Random rubble stone masonry (RRSM) walls in mud mortar without any earthquake force resistive elements suffer heavy damage during the recent earthquake through Wythe delamination, gable wall out-of-plane collapse, corner separation, in-plane wall damage and others.



## 2 Aims of Research

The main objective of this study is to find the effectiveness of precast stone masonry blocks in context of Nepal. An attempt has been made to find the optimum stone content based on the strength and economy. Different proportion of concrete used in block and variability in terms of percentage volume of stone are studied and the strength of those is tested.

**Work Methodology:** In this work, metal forms of size 290x140x140 mm inside dimensions were used with the provision of opening them in two pieces. Different trials have been carried out to establish proper water cement ratio (0.45-0.55), slump (8-12mm). In a higher water-cement ratio, the cementitious slurry tend to escape through the open ends at the bottom of the steel mold. Conversely, if a lower water-cement ratio is utilized, it lead to honeycombing. One or two large stone pieces of 120-250 mm in size are placed at the bottom of each mould. Then the spaces between the stone pieces and the mould are filled with lean cement concrete. Smaller stone pieces (50-100 mm) are then placed in the upper portion of the mould. The maximum volume of stone pieces should be used to fill the mould, taking care that minimum concrete cover of 15-20 mm is available around every stone piece to provide an adequate cushion. It should be taken care that there is no direct contact between two stone pieces and that the gap between two stone pieces shall be filled with concrete for that to happen adequate compaction is ensured. After 24 to 48 hours, depending upon the weather, the blocks are

lightly pushed horizontally to break their bond with the surface of the casting and taken for curing. They are placed in stacks at ground level and cured for two weeks, and then air-cured for another two weeks.

Blocks can be made of nominal length 300mm and height 150 mm and of width 100,150 and 200mm according to IS:12440-1988 (Reaffirmed 2020). According to IS: 12440-1988 Specification for Precast Concrete Stone Masonry Blocks, the cement concrete mix for concrete stone masonry blocks shall not be richer than one part by volume of cement to 9 parts by volume of combined fine and coarse aggregates, and shall not be leaner than one part by volume of cement to 13 parts by volume of combined fine and coarse aggregates. Average volume of stone spalls used should generally be between 25 to 30 percent.



### 3 Results

The final test matrix of the blocks is as follows.

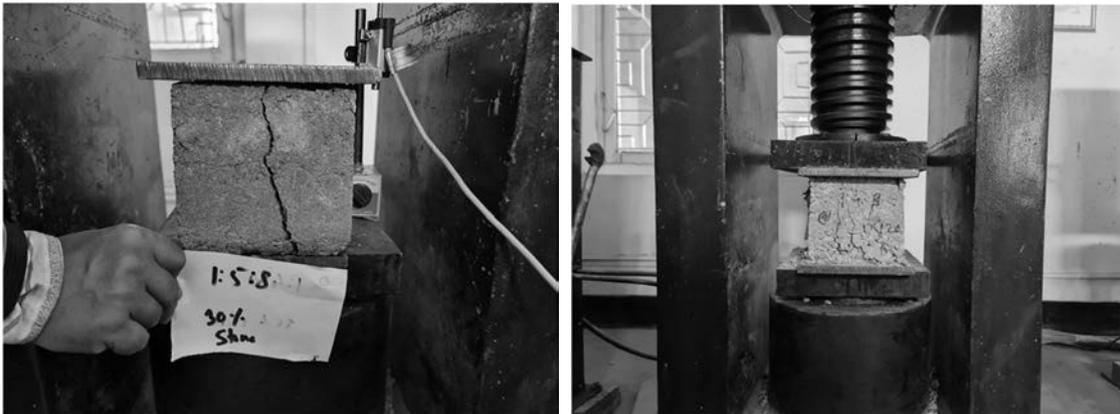
**Table 1: The Test matrix of proportion of mixes in terms of weight**

Block Type	Mix proportion	Stone (Wt%)	Cement (Wt%)	Sand (Wt%)	Aggregate (Wt%)
Block Type 1	1:5:8	32.60	3.62	18.26	29.22
Block Type 2	1:5:8	30.80	3.81	19.23	30.76
Block Type 3	1:5:8	27.07	4.20	21.23	33.97
Block Type 4	1:4:9	27.07	4.20	16.98	38.21
Block Type 5	1:4:8	27.07	4.53	18.29	36.58
Block Type 6	1:4:7	30.80	4.44	17.95	31.41
Block Type 7	1:4:7	27.07	4.90	19.82	34.68
Block Type 8	1:3:6	27.07	5.89	17.84	35.67

Among stone content of different percentages, the stone content of 30% has yielded significant improvements in the standard deviation of the compressive strength. This indicates a more consistent and predictable performance across the tested samples. Despite the leaner mix, which typically has a lower cement-to-water ratio, only two out of the tested samples exhibited compressive strengths below the desired value of 5MPa. This outcome is encouraging, as it suggests that the adjusted stone content has effectively contributed to enhancing the overall strength characteristics of the blocks. The reduction in stone content likely allowed for better distribution and interaction of the cementitious materials within the mixture, resulting in improved strength outcomes.

The sample (1:4:8) with 30% stones has exhibited excellent performance. Despite being leaner than the 1:4:7 mix blocks, it demonstrates higher strength with very less variation in standard deviation. Factors such as the placement of stones, workmanship, and the curing method likely contributed to the higher strength observed in these blocks.

The primary cause of block failures is predominantly observed at the interface between the concrete and stones. Cracks in the stones can also be observed in certain samples. It has been noted that as the percentage of stones increases, the mean compressive strength decreases while the standard deviation increases. Blocks with stone content exceeding 30% by volume have not exhibited satisfactory performance. Therefore, it is recommended to limit the stone content to 30% for blocks with a width of 140 mm. However, for blocks with dimensions of 290x190x140 mm, the stone content can be increased. Based on the test results and cost considerations, block type 7 with a 1:4:8 ratio and 30% stone content is recommended for construction. It is crucial to carefully control the water content in these blocks. Insufficient water content leads to underutilization of cement and inadequate adhesion. Conversely, excessive water content causes the cement slurry to escape from the bottom of the mold. Therefore, the water content must be controlled within



A half-scale one room prototype building model (3.16m x 2.1m x 1.50m) was constructed in the shock table facility available in the Institute of Engineering, Pulchowk premises. Openings in the wall of the prototype buildings are as follows: 1 Door (1.1m\*0.6m), 2 windows (0.57m\*0.57m). In the model, horizontal, vertical bands are provided.

#### **4 Conclusion / Summary**

It is crucial to carefully control the water content in the blocks. Recommended water-cement ratio is 0.45 to 0.55. At the same time, good compaction is also required. Hand compaction can also be adopted but the masons need to be trained beforehand. Blocks with stone content exceeding 30% by volume exhibited satisfactory performance. Therefore, it is recommended to limit the stone content to 30% for blocks with a width of 140 mm. Based on the test results and cost considerations, block type 7 with a 1:4:8 ratio and 30% stone content is recommended for construction. The prototype building has shown good performance during shock table testing. However, the horizontal bands and vertical reinforcements as per the codal provisions are required to be provided.

# Development of numerical constitutive model for confined concrete

Project Coordinator Name: David Mukai

Affiliation: University of Wyoming

MSL Faculty: Susumu Kono

## 1 Introduction

It is not always possible or practical to carry out physical experiments on structural concrete members. Even when experiments are possible there are instances where we cannot observe what is happening to the concrete as in the case of steel-encased concrete piles. For this reason, it is desirable to develop models to simulate concrete experiments and structural responses. These models can be used to carry out many virtual experiments to conduct parametric studies to see the effects of various factors. These models can also be used to model experiments to clarify what is happening to the concrete in cases such as steel-encased concrete piles.

A key component of these models is the constitutive model used to model the behavior the concrete as a material. Concrete behavior is very complex: it behaves differently in tension and compression, it accumulates damage, it responds to cyclic loading differently than monotonic loading, and it is heavily influenced by confinement. Thus, it is important to develop an accurate and reliable concrete constitutive model that can model all of these complexities.

## 2 Aims of Research

This project aims to develop a concrete damage plastic model, based on the combination of damage mechanics and plasticity, to analyze the failure of concrete structures confined by shear reinforcement and/or steel tube. For the compressive damage regime, exponential stress-inelastic strain law is used. For high-strength concrete, a parameter is proposed to represent brittle damage in the post-peak region, where a sudden drop in capacity happens. The effect of the parameter on the concrete compressive response will be discussed.

## 3 Results

A model developed by Grassl et al. (CDPM2: A damage-plasticity approach to modelling the failure of concrete) was discovered and used to develop the concrete model. This model is based on damage mechanics and plasticity and handles all the complexities mentioned in the introduction. Key features of the model is that it tracks accumulated damage via strain and has a plasticity model that includes the effect of confinement and the differing tension and compressive behavior. Key concrete parameters such as peak stress in compression, tension, and triaxial compression are used in this model.

Using this model, Priyana Rajbhandari was able to successfully model concrete walls and determine strain indicators for performance levels used in Japan. These strain indicators are useful for numerical modeling. Also, Clarissa Jasinda has been able to develop design equations for steel-encased high-strength concrete piles.

Another constitutive model that has been useful has been a model that is normalized with respect to concrete crushing energy. While the CDPM2 model is implemented in Finite Element codes, the normalized concrete constitutive model has been useful in fiber section analyses, which are very efficient computationally. This constitutive model has been used in models that very accurately simulate the global behavior of concrete specimens.

#### 4 Conclusion / Summary

We are finding that the CDPM2 is very robust and can handle a wide range of applications in Finite Element analyses. We also find that the concrete crushing energy normalized concrete constitutive models are very efficient for fiber-based analyses. These results have been very useful in carrying out simulations of experiments both in the Kono lab and those found in the literature.

# Development of ultra-high-performance concrete using various waste resources

(Interface transition zone properties of lightweight aggregate high-strength mortar with waste resources)

Project Coordinator Name: Jeongsoo Nam

Affiliation: Chungnam National University, Korea

## 1 Introduction

Lightweight aggregate (LWA) has been shown to help maintain the moisture content within concrete. LWA exhibits a high moisture absorption rate. Its effectiveness in maintaining an internally moist state can be attributed to the following factors: a) the even distribution of fine aggregate in the entire mortar matrix improves the efficiency of internal curing (IC); b) it improves the overall moisture supply and reduces the risk of local dryness; c) it enables effective storage and release of moisture through its high specific surface area; and d) the use of fine aggregate does not require maintenance because moisture release is gradual. The maintenance and measurement of RH can monitor the environment inside the mortar to maintain its hydration state. This can be positive for the expression of properties and the improvement of the interface transition zone (ITZ) by estimating the IC state.

## 2 Aims of Research

Different types of LWA (Vermiculite (V), Waste glass beads (WGB)), the development of ITZ between the cement matrix and aggregate, and the heterogeneity characteristics were examined via time series analysis. Based on the results, the timing of moisture release in the LWA types was analyzed for curing times of 3, 7, 28, 56, and 90 days. Finally, the improvement in the nanostructures and the development of strength in an IC environment were systematically analyzed using LWA/sand (L/S) and the moisture state of the mortar.

## 3 Results

Figure 1 illustrates a comparison of the measured compressive strength and L/S at time points ranging from 3 to 90 days. The compressive strength of PL increased linearly until the 28th day. In mortar specimens with V and W, owing to the low mechanical strength of LWA, the starting point of compressive strength of the LWA mortar decreased as L/S increased. However, the compressive strength of all samples increased gradually to a maximum at 90 days. Despite the low mechanical strength of LWA, the strength may increase with the progress of mortar hardening. According to the previous L/S [40], when a different type of LWA is substituted at the same level, regardless of the characteristics of the LWA, it is presented with the same L/S based on the mixing ratio. However, if the L/S is presented with the absorption characteristics of LWA considered, it is possible to assess the moisture storage properties of LWA based on it. The total amount of saturated moisture increases with an increase in L/S, allowing for a uniform RH level. Thus, the hydration reaction of the LWA mortar was consistently sustained. In particular, the saturation characteristics of LWA reduce moisture loss in

the matrix system during the early stages of curing, thereby enabling efficient cement hydration and contributing to long-term strength development. The microstructural changes at the ITZ between the LWA and cement matrix play a significant role in the strength development of the mortar, and these effects may become more pronounced over time. Consequently, the mortar specimens with LWA may exhibit a lower initial mechanical strength, but their long-term stability and strength are expected to be high.

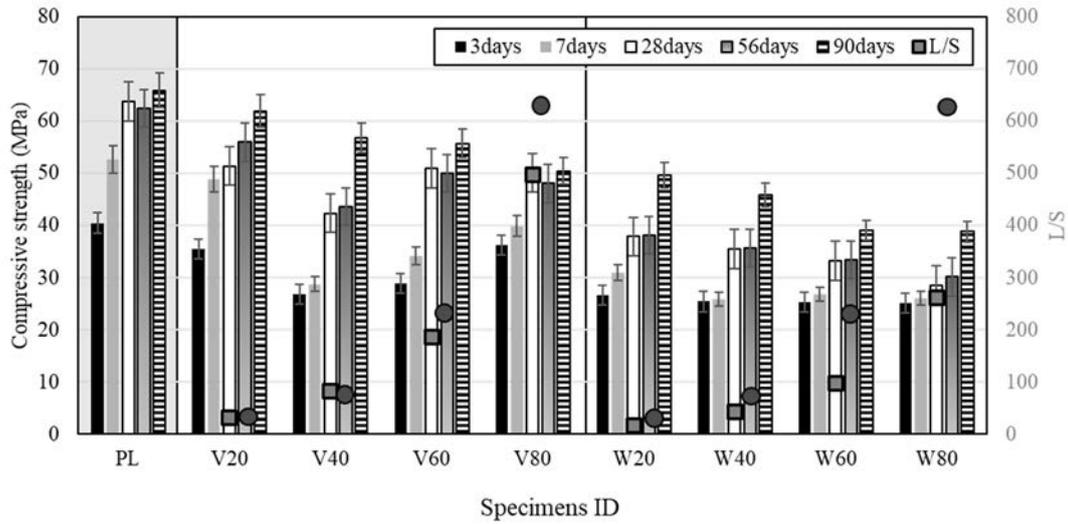


Figure 1. Expression of compressive strength and L/S

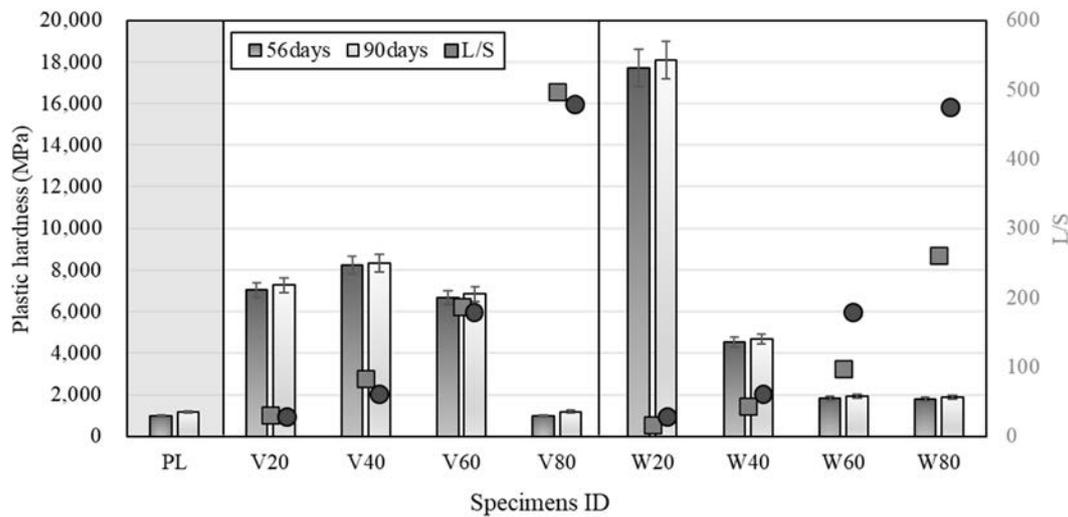


Figure 2. Expression of plastic hardness per specimen

Figure 2 illustrates the plastic hardness and L/S of the ITZ region surrounding the LWA, measured using a nano-indentation tester. The plastic hardness of the ITZ increased in all samples as the curing progressed from 56 to 90 days. For mortars with V addition, V40 exhibited the highest plastic hardness, regardless of the L/S. For the mortars with WGB addition, W20 exhibited a high plastic hardness of 18,000 MPa, and the plastic hardness decreased with an increase in the L/S value.

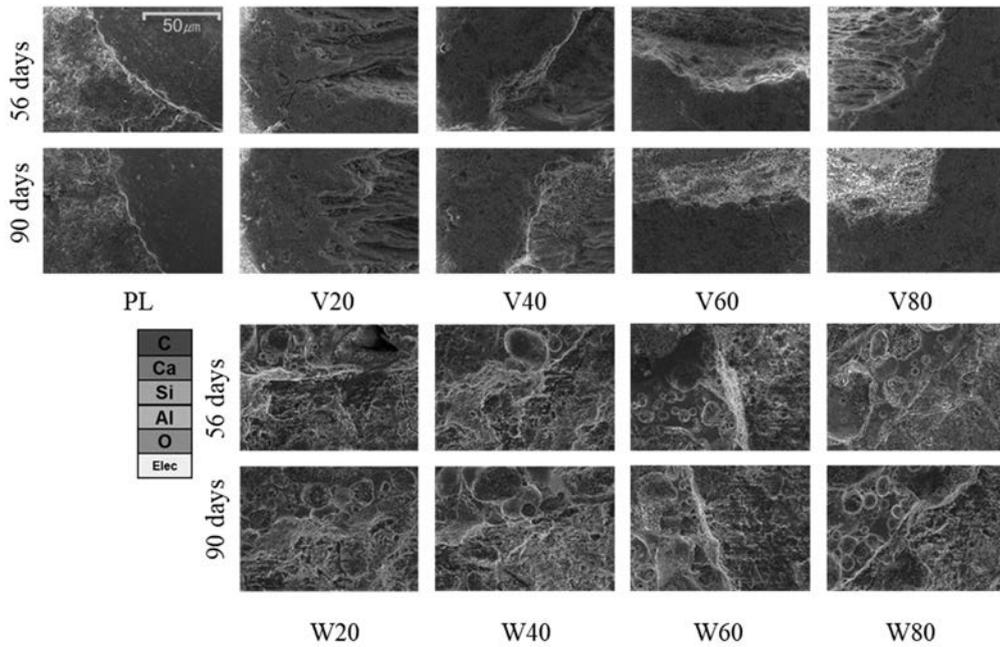


Figure 3. EDS analysis of the ITZ, the bonding zone between the particles of LWA or sand and the cement paste

The internal structure of cement mixtures in the vicinity of LWA was visually examined via SEM analysis. As shown in Figure 3, the cement particles around the LWA exhibited a richer crystalline distribution. The formation and distribution of hydration products from the LWA surface to the cement matrix were observed, and their dependence on curing time was examined. If the RH is not extremely high, a uniform and abundant distribution of hydrate formation can be obtained. L/S is expected to further enhance the distribution of moisture and hydration products. Considering the results detailed in previous sections, the results of SEM analysis are expected to help model the hydration products and improve the performance of cement mixtures. These factors are expected to provide a better understanding of the interaction of L/S within the mortar.

#### 4 Summary

The compressive strength expression of the mortar increased linearly with curing time as the L/S increased. During the early curing stage, the moisture retained by LWA continuously supported the hydration reaction in the ITZ, contributing to strength expression. With an increase in the L/S value, a clear tendency for moisture consumption was observed in the ITZ. It was possible to determine the level of moisture voxels consumed in the ITZ as the moisture within the LWA moved along the direction of the cement paste. This was attributed to the variation in the total amount of moisture among the different types of LWA of the same quantity. The plastic hardness of the ITZ increased as the curing progressed from 56 days to 90 days. The moisture released from the LWA facilitated the hydration reaction as it moved into the cement paste. The Ca/Si ratio in the mortar with LWA increased with curing time. This reflects the structural characteristics of C-S-H formed during hydration within the cement paste, where the low-density C-S-H gels developed dense and uniform microstructures.

# Hydrogen-Induced TFT Operational Transformation in 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 regarded as a promising for next-generation electronics, particularly flexible and wearable devices, owing to its excellent manufacturability and compatibility with low-temperature processing. As a result, oxide-TFTs now dominate mainstream TFT technology in displays and are actively being explored for broader device applications. However, despite substantial progress in oxide-TFT development, critical semiconductor technologies—such as carrier doping, defect passivation, and polarity control—remain underdeveloped due to the lack of a complete understanding of oxide material properties. In particular, the lack of high-performance p-channel TFTs is widely regarded as the most critical challenge in oxide-TFT technology. Furthermore, while hydrogen impurities are known to significantly influence the properties of many oxides, their role in p-type oxides remains poorly understood. Thus, a thorough investigation of hydrogen's impact in oxide semiconductors is essential for advancing oxide-TFT technology

## 2 Aims of Research

In our previous study, hydrogen doping in SnO was found to convert p-type SnO into an ambipolar state. The present work further investigates the influence of hydrogen impurities on the electrical characteristics of SnO-based TFTs, with particular emphasis on their impact on TFT operation modes. Moreover, Hall-effect measurements will be conducted to verify the carrier type(s) in hydrogen-doped SnO.

## 3 Results

Inverter-staggered type of SnO-TFT was fabricated using thermally-oxidized SiO<sub>2</sub> / n<sup>+</sup>-Si substrate. The SnO channels were deposited by pulsed laser deposition (PLD) with KrF excimer laser at room temperature (RT). The as-deposited SnO films were amorphous, requiring thermal annealing at 260° C to induce crystallization. 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) shows typical transfer characteristics of the pristine SnO-TFTs. The drain currents (I<sub>DS</sub>) are increased by increasing negative gate bias (V<sub>GS</sub>), 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<sup>-5</sup> 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 (10-50 W). We observed significant variations in the TFT characteristics following hydrogen treatment of the SnO-TFTs. The devices treated at low RF power exhibited ambipolar transport behavior, with both electrons and holes contributing to channel conduction. It is well-known that SnO channel involves a high density of oxygen vacancy ( $V_o$ ) defects near the valence band maximum (VBM), leading to strong Fermi-level pinning. Despite narrow bandgap (0.8-1.0 eV) of SnO channel, this defect-dominated behavior typically restricts conduction to p-channel mode only. Reducing the oxygen vacancy ( $V_o$ ) defect density enhances the gate-field responsiveness of the Fermi level. Therefore, these findings can be attributed to defect termination, particularly the passivation of  $V_o$  through hydrogen incorporation in the SnO channel. Furthermore, as the RF power increased, n-channel conduction became dominant, ultimately causing the device to transition from ambipolar behavior to purely n-channel operation. The origin of this transition remains unclear. While hydrogen primarily passivates oxygen vacancies ( $V_o$ ), excess hydrogen that does not participate in defect termination may additionally act as an electron donor, contributing to the n-type behavior.

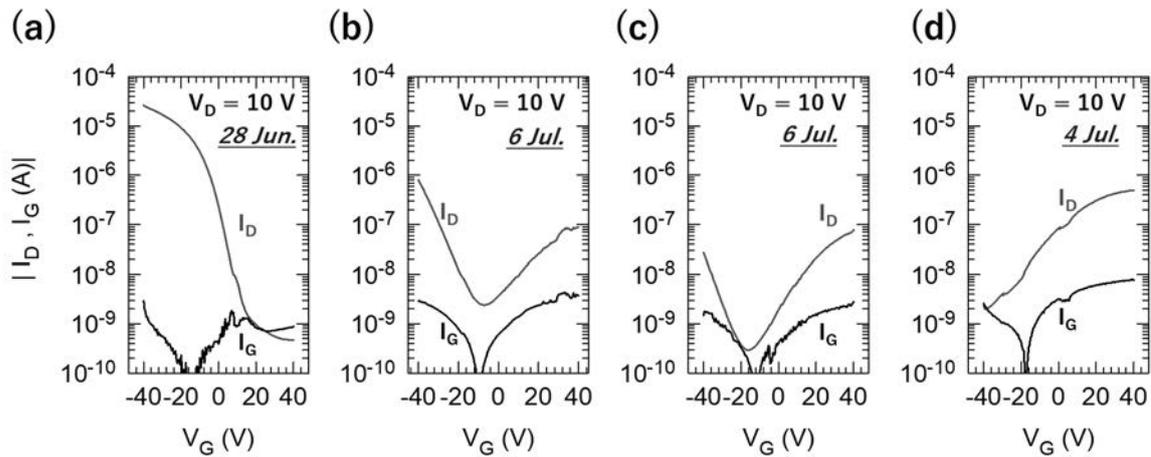


Fig.1 Variation of transfer characteristics by hydrogen plasma treatment with different RF powers (a) Pristine, (b) 10 W, (c) 30W, and (d) 50W for the p-channel SnO-TFTs. The treatment duration was 10 sec.

Room-temperature Hall-effect measurements revealed that the pristine SnO exhibited p-type conductivity with a hole concentration of  $7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , showing good agreement in the corresponding TFT devices. Following RF-hydrogen plasma treatment, while the majority carriers remained holes, a weak Hall-effect sing anomaly emerged. This observation suggests that hydrogen incorporation may induce ambipolar behavior in SnO. However, no carrier type transition to n-type conduction has been confirmed in Hall-measurement yet.

#### 4 Conclusion / Summary

The influence of hydrogen impurities on p-channel SnO-TFT's device characteristics was investigated through RF hydrogen plasma treatment. It demonstrated that hydrogen incorporation into the SnO channel layer modified the TFT operation mode, transforming the device from p-channel mode to n-channel mode

through ambipolar operation. This transition is primarily attributed to hydrogen passivation of oxygen vacancy defects in the SnO layer. Future studies should focus on elucidating the detailed mechanism behind these transitions through comprehensive experimental investigations, including structural analysis and charge transport characterization.

# InGaN/GaN 量子井戸の超高速光応答

King Abdullah University of Science and Technology 大川和宏  
東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所 中村一隆

## 1 はじめに

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

## 2 研究目的

本研究では、フェムト秒光パルスを用いた InGaN/GaN 量子井戸の超高速光応答計測を用いて、キャリアフォノン散乱やフォノン欠陥散乱のダイナミクスを調べることを研究目的とする。InGaN/GaN 量子井戸構造および GaN を試料として用い、レーザーパルス励起による光応答過程をポンプ・プローブ型の過渡反射率・透過率計測を用いて調べる。パルス幅 10fs 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。また、実験結果の解析に関連して、超高速光応答に関する理論計算を行う。

## 3 研究成果

2023 年度までに、近赤外サブ 10fs レーザーを用いて、GaN 単結晶試料（厚さ 350 μm 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。約 4THz と 17THz の 2 モードのコヒーレントフォノン振動を計測した。また、パルス対励起により、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。2024 年度は、GaN におけるフォノン 2 モードのコヒーレント励起に関する量子理論計算を行ない、過渡反射率計測結果の解析を行なった。

電子 2 準位系と 2 モードフォノン系のハミルトニアンを

$$H_0 = \epsilon|e\rangle\langle e| + \sum_{i=1,2} \hbar\omega_i b_i^\dagger b_i + \sum_{i=1,2} \alpha_i (b_i^\dagger + b_i) |e\rangle\langle e|$$

とした。ここで  $\epsilon$  はバンドギャップエネルギー (3.5 eV)、 $|e\rangle$  は

電子励起状態を表し、 $\omega_i$  は  $i$  モードのフォノン角周波数、 $b_i^\dagger$  と  $b_i$

は  $i$  モードフォノンの生成消滅演算子である。右辺第 3 項は電子

フォノン相互作用を表す。光電子相互作用については、双極子相

相互作用と回転波近似を用い、励起パルスは 10fs パルス幅のガウス関数形状とした。Lindblad 型量子

マスター方程式を用いて密度演算子の時間発展を計算した。励起光は近赤外であり、バンドギャップ

エネルギーよりも十分小さいため、瞬間的誘導ラマン散乱過程によるフォノン生成が支配的と考えら

れる。図 1 は、電子基底状態での原子変位の期待値の時間変化であり、過渡反射率計測結果をよく再現

することができた。

## 4 まとめ

GaN におけるフォノン 2 モードのコヒーレント励起に関する量子理論計算を行い、過渡反射率計測結果をよく再現できた。

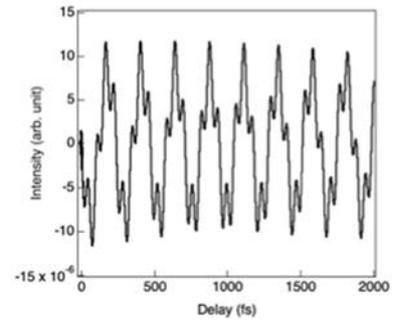


図 1 10fs 近赤外光パルスで励起した GaN のコヒーレント励起された 2 モードフォノン振動の振幅期待値の理論計算

# Seismic response analysis of base-isolated structures under long-period ground motions

Project Coordinator Name: Zhe Qu

Affiliation: Institute of Engineering Mechanics, China Earthquake Administration

## 1 Introduction

Long-period characteristics of the strong ground motions in the 2024 M7.6 Noto Peninsula Earthquake were evaluated. The performance of the base-isolated buildings under the recorded intensive long-period shaking was evaluated by numerical simulations. According to the analysis, the functionality of the isolation layer would be compromised and the rubber bearings could have been severely damaged due to excessive shear strain and tensile stress. To further investigate the potential unfavorable state of isolation bearing, another set of numerical simulations was conducted considering the soil-structure-interaction (SSI) and effect of nonlinear soil layer response on the amplification of seismic motions. Our study indicates that while base isolation remains effective in reducing horizontal responses of the superstructure, the long-period components of seismic motions can be significantly amplified by the soil layers. This amplification increases the risk of tensile-shear failure in isolation bearings due to excessive overturning moments from the superstructure.

## 2 Aims of Research

The aim of this research is to evaluate the long-period characteristics of seismic motions recorded during the 2024 M7.6 Noto Peninsula Earthquake and to assess their impact on the performance of base-isolated buildings. Through numerical simulations, the study investigates the potential risks to isolation bearings, particularly the adverse effects of excessive shear strain and tensile stress under intense long-period shaking. Additionally, the research explores the role of soil-structure interaction (SSI) and nonlinear soil response in amplifying seismic motions and examines their influence on isolation system performance. The ultimate goal is to enhance base isolation design by providing recommendations to mitigate risks associated with long-period ground motions and ensuring the reliability of isolation bearings under extreme conditions, laying the groundwork for the development of super-long-period base-isolated buildings in the future.

## 3 Results

On January 1, 2024, an earthquake of a moment-magnitude  $M_w$  7.5 (Japan Meteorological Agency magnitude  $M_{JMA}$  7.6) struck the Noto Peninsula of Ishikawa Prefecture, Japan. While it imposed significant damage on many residential buildings, no damage was observed on the base-isolated buildings in the vicinity of the epicenter. The strong motion recorded by the K-NET and KiK-net stations were analyzed. According to the long-period ground motion level classification method proposed by Japan Meteorological Agency (JMA), the long-period ground motion level at each station was obtained as shown in Figure 1. Multiple stations in near-fault region recorded Level 4 long-period ground motions. Base-isolated buildings near the epicenter are marked in Figure 1.

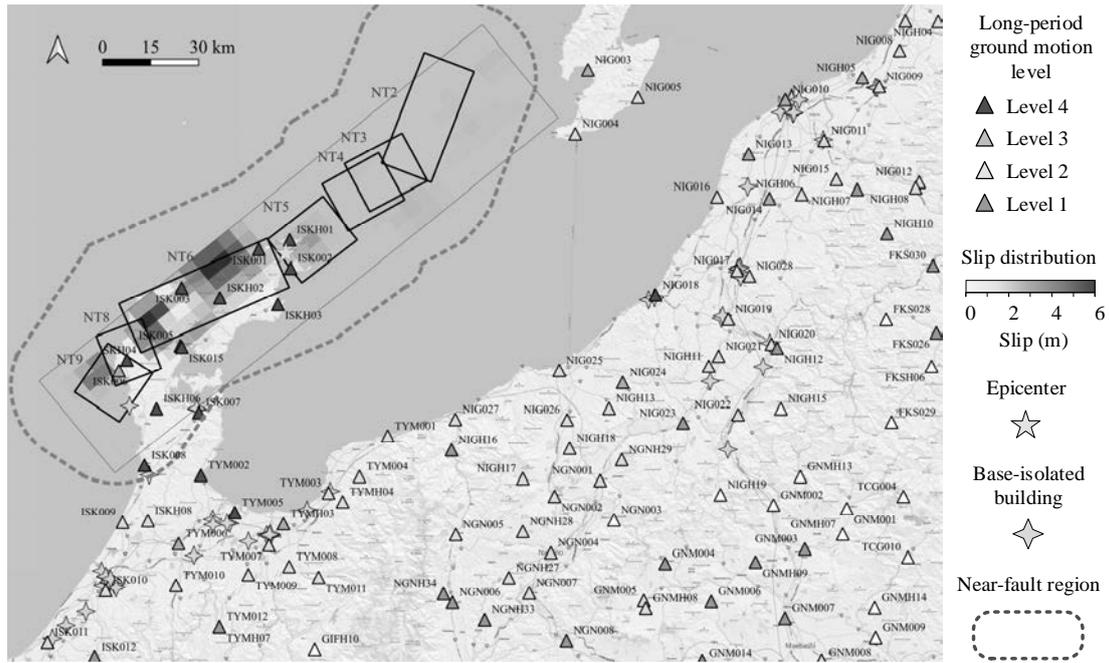


Figure 1. Distribution of active faults, K-NET and KiK-net stations, nearby seismically base-isolated buildings (BI), and characteristics of the recorded ground motions.

Numerical simulations were conducted to examine the possible reason for the satisfactory performance of base-isolated buildings despite the significant long-period characteristics of the ground motions. The shear strain and tensile stress of two corner bearings are plotted together in Figure 2 to evaluate the most critical strain-stress state of the bearing during the earthquake. The result showed that the base-isolated buildings functioned well in this earthquake simply because the seismic demands of their respective nearby ground motion records were merely moderate. However, the ground motions in some other near-fault regions, where, very fortunately, there were no base-isolated buildings, had the potential to impose severe damage on the isolation bearings of base-isolated structures if there were any in the region.

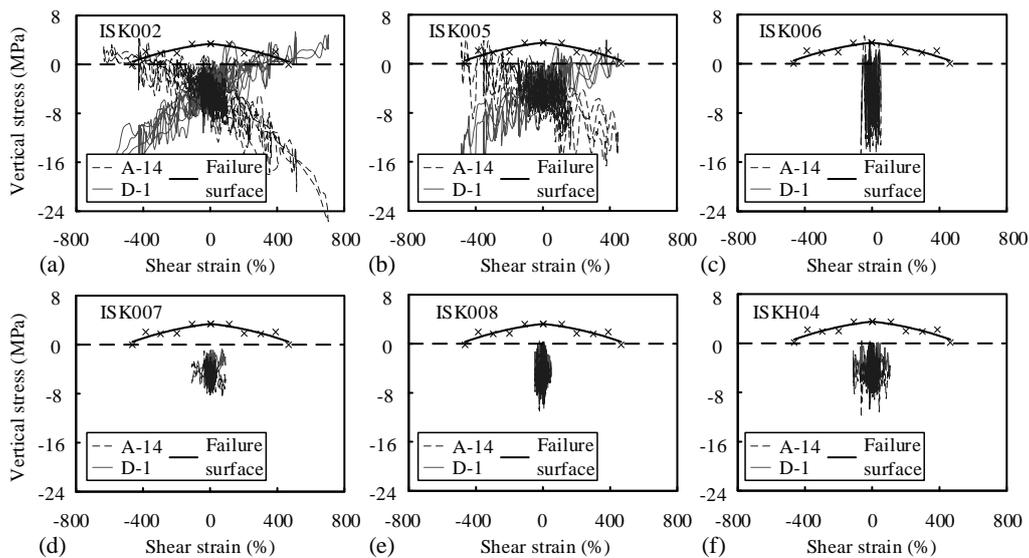


Figure 2. Shear strain and vertical stress in rubber bearings at corner under (a) ISK002, (b) ISK005, (c) ISK006, (d) ISK007, (e) ISK008, (f) ISKH04 ground motions.

Additional numerical simulations on a high-rise base-isolated building were conducted considering the soil-structure-interaction (SSI) and effect of nonlinear soil layer response on the amplification of seismic motions to further investigate the potential unfavorable state of isolation bearing, as shown in Figure 3. The result of shear strain and tensile stress of corner bearings under the maximum considered earthquake are shown in Figure 4. The calculation results indicate that accounting for the amplification effects of nonlinear soil layer responses is essential. For high-rise base-isolated buildings constructed on soft soil, such as the example analyzed, there is a risk of tensile-shear failure in rubber bearings. It is therefore necessary to implement additional measures to reduce the overturning moments of the superstructure and the displacement response of the isolation layer or to enhance the tensile capacity of the bearings themselves.

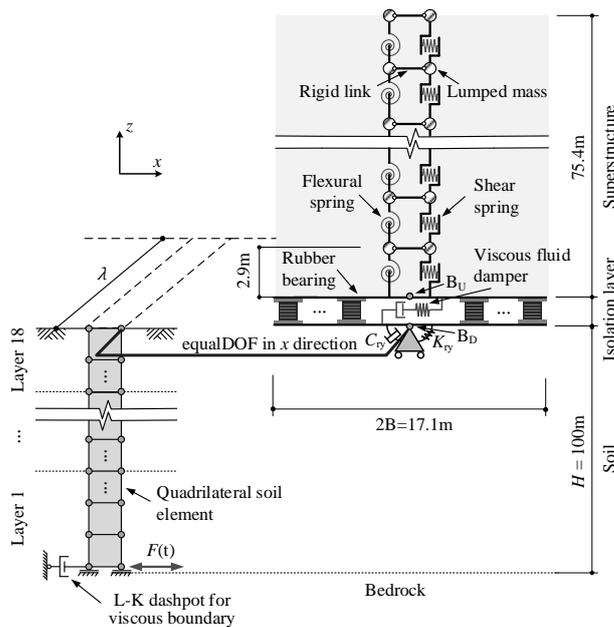


Fig. 3 Schematic representation of the numerical model.

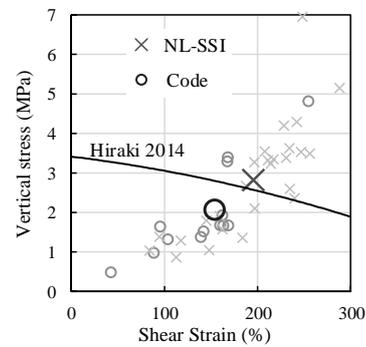


Fig. 4 Shear strain and vertical stress in rubber bearings at corner

#### 4 Conclusion / Summary

The results of this study revealed that the 2024 M7.6 Noto Peninsula Earthquake exhibited pronounced long-period characteristics, significantly impacting the seismic response of base-isolated structures. Numerical simulations demonstrated that under intensive long-period shaking, the functionality of the isolation layer could be compromised, with rubber bearings at high risk of severe damage due to excessive shear strain and tensile stress. When soil-structure interaction (SSI) and nonlinear soil response were considered, soft soil layers were found to significantly amplify the long-period components of seismic motions, exacerbating the displacement and rocking responses of the isolation layer. This amplification further increased the risk of tensile-shear failure in isolation bearings due to excessive overturning moments from the superstructure. These findings underscore the need for enhanced tensile capacity of isolation bearings or additional control measures to limit displacement and overturning moments, ensuring the reliability and safety of base-isolated systems under long-period ground motions.

# Development of high-performance carbon neutral seismic force resisting system

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

## 1 Introduction

With increasing demand to use timber as the structural material for high-rise building construction, a novel self-centering balloon-type cross-laminated timber (CLT) shear wall system, named the dual-pinned self-centering coupled CLT shear wall (DSCW), is proposed in study.

## 2 Aims of Research

The aim of the research is to develop a high-performance CLT shear wall system which can be used for high rise applications.

## 3 Results

Figure 1a shows the novel DSCW system developed in this study. DSCW consists of two sets of CLT shear walls that are coupled to one another using the self-centering friction dampers (SCFD) shown in Figure 1b. In addition, the base of the DSCW is designed to sit on V-shaped truss assemblies.

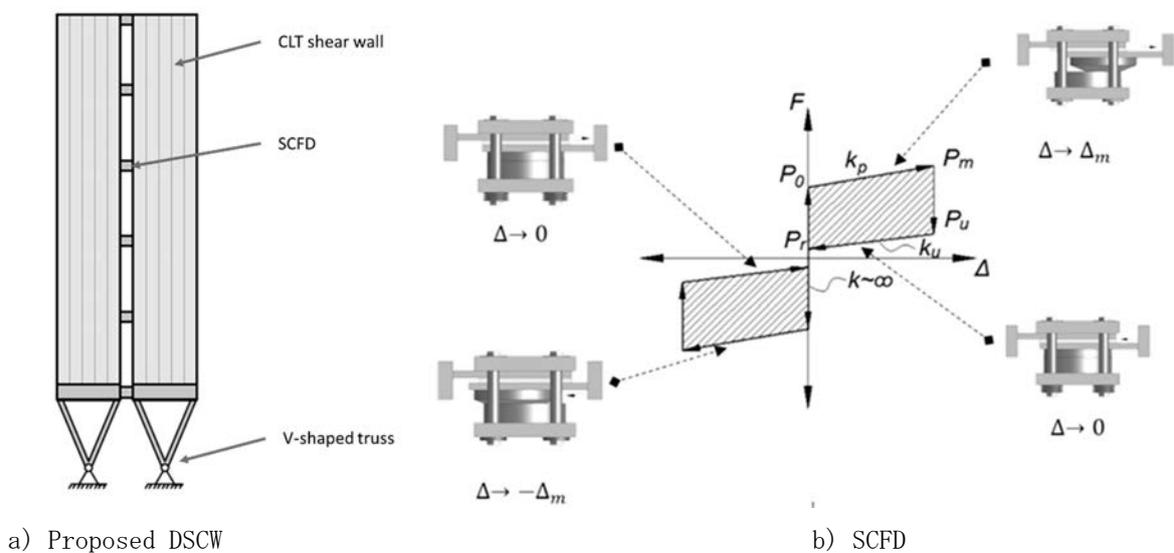


Figure 1

Figure 2 shows the expected behavior of the proposed DSCW under the cyclic loads.

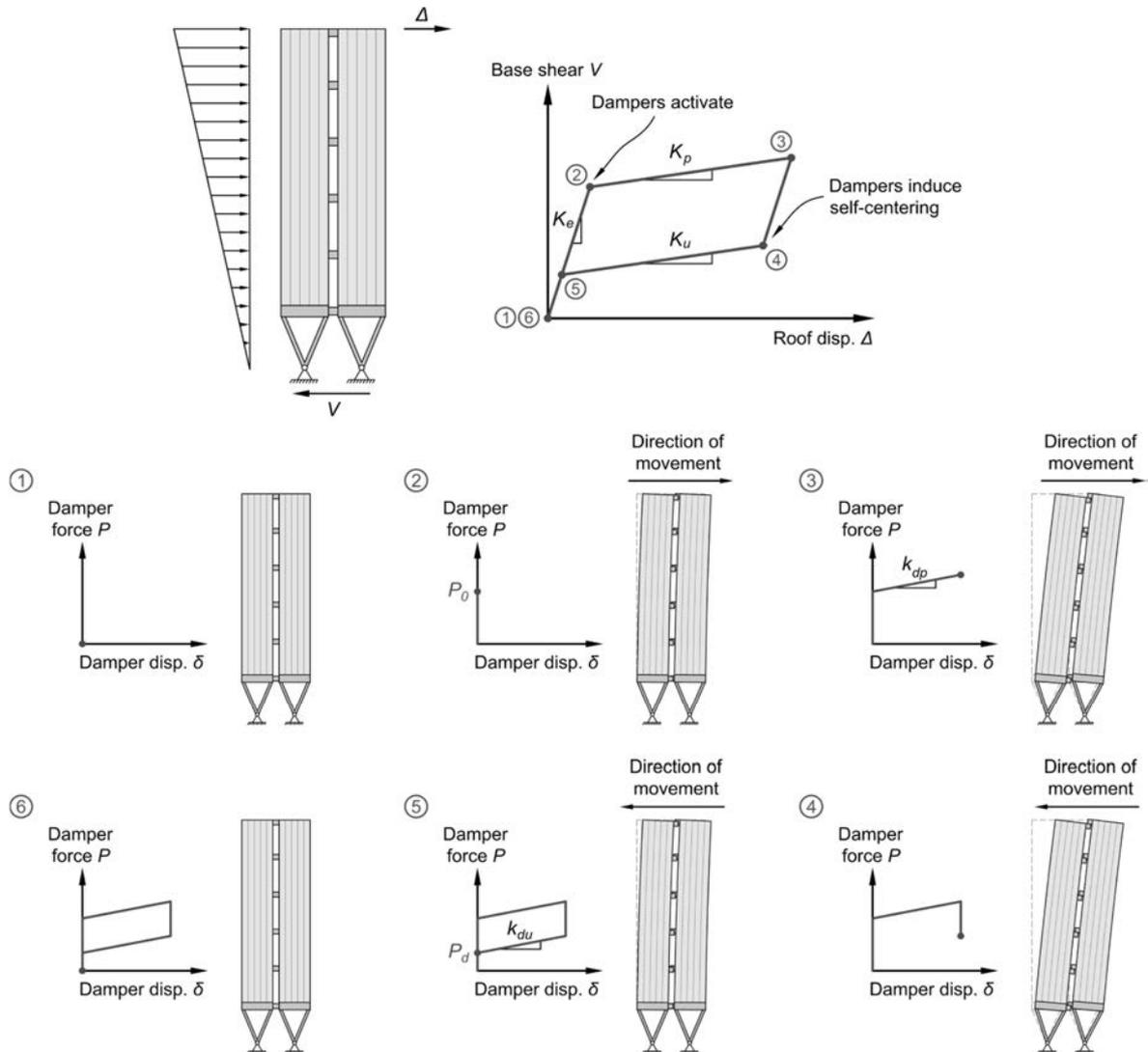


Figure 2: Intended force-deformation response of the proposed DSCW.

Figure 3 shows the final design of a DSCW system.

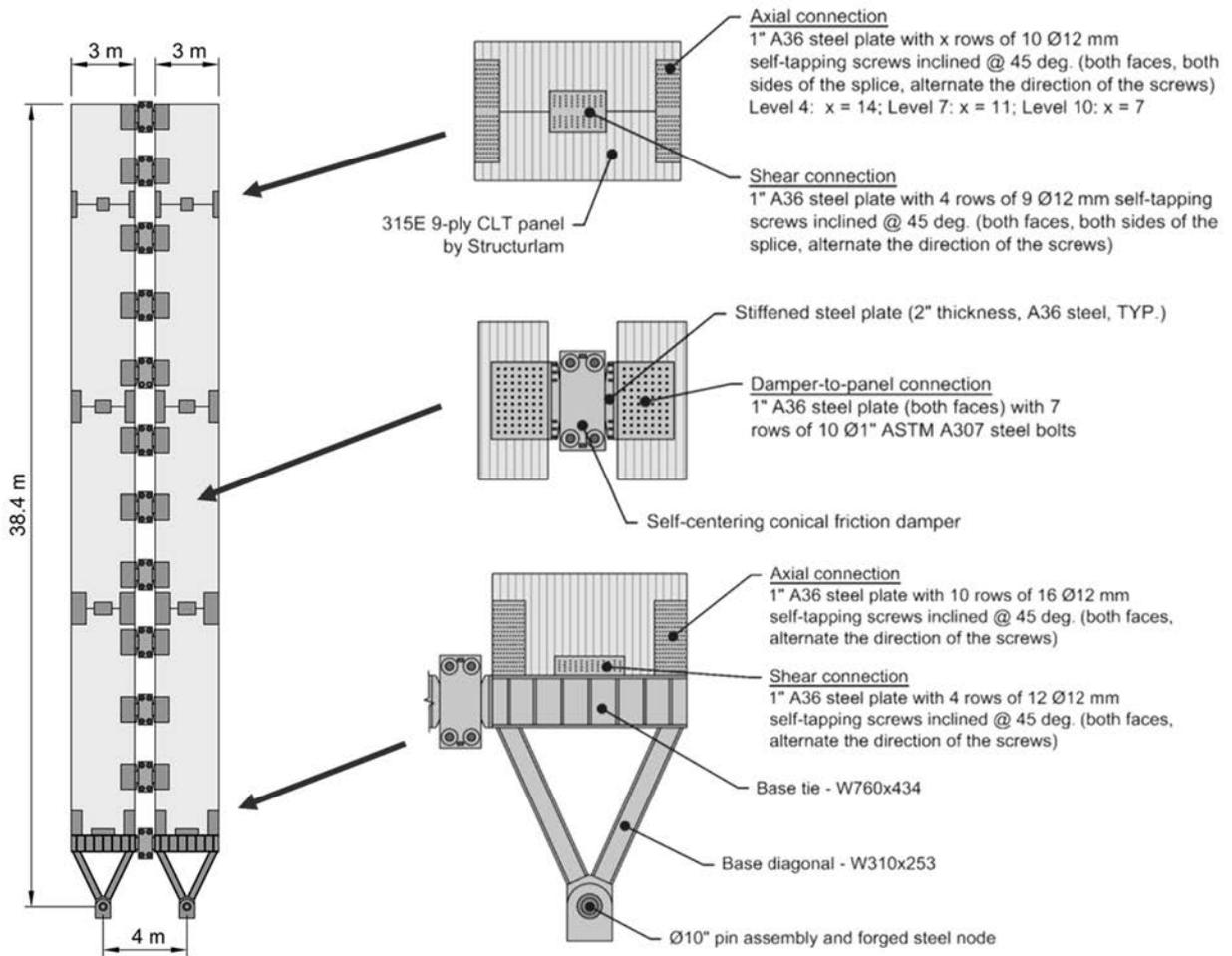


Figure 3: Final design of the proposed DSCW system.

#### 4 Conclusion / Summary

In this study, a novel self-centering balloon-type CLT shear wall system that can be used in tall building applications is proposed. This system is named the dual-pinned self-centering coupled CLT shear wall (DSCW). It consists of two sets of CLT panels that are pinned at their base and coupled to one another using self-centering friction dampers. Optional V-shaped truss assemblies can also be used at the base of CLT panels. This study adopted the equivalent energy design procedure (EEDP) to design the DSCW which allows the DSCW to achieve meets different performance objectives at various earthquake intensities.

# High-pressure synthesis and complex structural evolution of $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ )

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

Affiliation: Masaki Azuma

## 1 Introduction

It is reported that  $\text{HgMnO}_3$  and  $\text{PbMnO}_3$  exhibit polymorphism and are highly sensitive to pressure, meaning that different crystal structures can be formed under varying synthesis pressures. Therefore, these two materials can serve as ideal candidates for studying crystal structure evolution and the correlation between structure and related physical properties. Moreover, introducing chemical doping to induce chemical pressure can further simulate different pressure environments, allowing for fine-tuning of the structure and in-depth exploration and revelation of the underlying physical principles. In our previous studies, a perovskite-like oxide  $\text{Hg}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$  with a  $3d^3 \text{Mn}^{4+}$  state was synthesized by using high pressure and high temperature methods. This compound exhibits an unusually large octahedral distortion enhanced by approximately 2 orders of magnitude compared with that observed in other  $3d^3$  perovskite systems like  $\text{RCr}^{3+}\text{O}_3$  (R = rare earth). Essentially different from centrosymmetric  $\text{HgMnO}_3$  and  $\text{PbMnO}_3$ , the A-site doped  $\text{Hg}_{0.75}\text{Pb}_{0.25}\text{MnO}_3$  presents a polar crystal structure with the space group  $\text{Ama}2$  and a substantial spontaneous electric polarization arising from the off-center displacements of A- and B-site ions. After that, a series of Pb-doped compounds,  $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ), were synthesized by using high pressure and high temperature methods. We found that these compounds exhibit complex structural evolutions. Therefore, clarifying the types of structures and their evolution patterns will be highly meaningful.

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  $\text{PbCoO}_3$  in 2018, high-pressure synthesis of  $\text{PbFeO}_3$  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 on  $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ .

## 2 Aims of Research

We have successfully prepared a series of Pb-doped samples of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) by using high pressure and high temperature methods. However, it is difficult to analyze the structures of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  by using lab XRD due to the complexity of structure and the low resolution of lab XRD, the Synchrotron XRD study is needed. The aim of the project is to use synchrotron X-ray diffraction and low-temperature electron diffraction to analyze the specific structures of these compounds, and to understand the internal evolutionary relationships and the physical mechanisms behind them.

### 3 Results

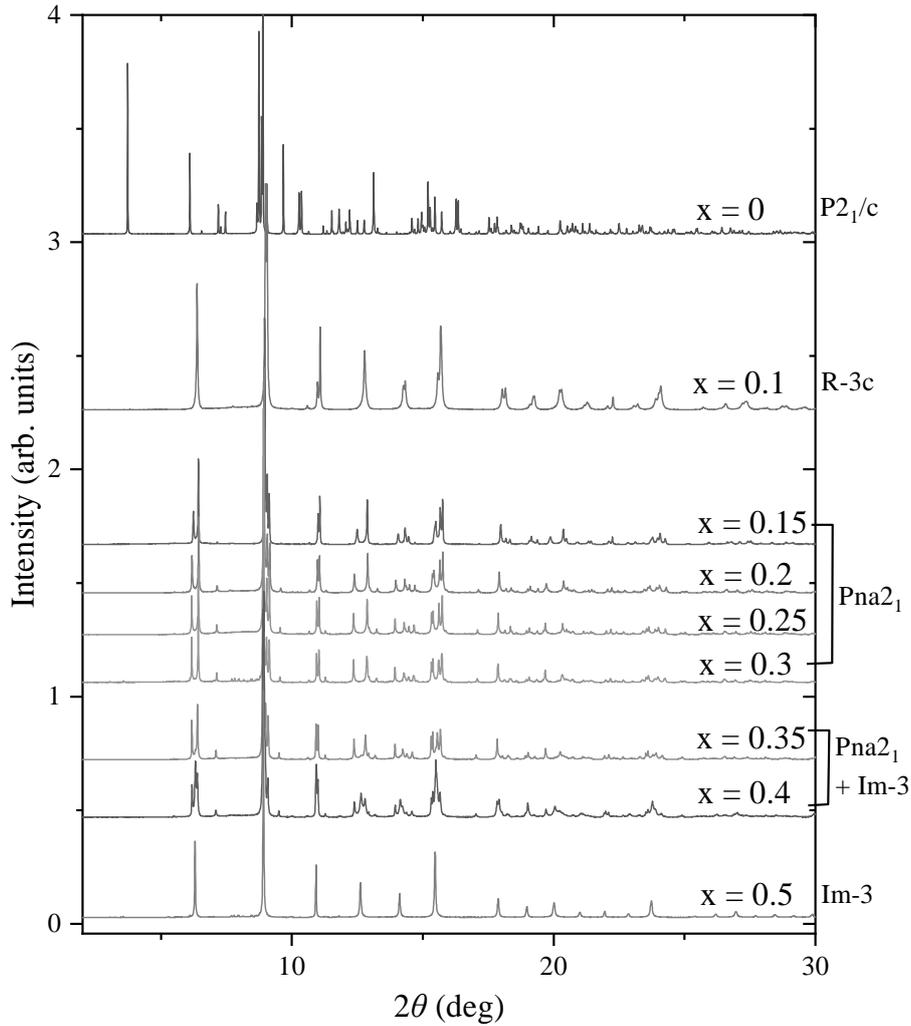


Figure 1. SXRD patterns of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) at room temperature.

The samples of  $\text{Hg}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) were synthesized using the high pressure and high temperature techniques with the conditions of 15 ~ 18 GPa and 1200 °C. In order to analyze the structure, 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 at room temperature, the SXRD patterns are displayed in Figure 1. When  $x = 0.1$ , the structure changes from  $P2_1/c$  to  $R-3c$ . When  $0.15 \leq x \leq 0.3$ , the structure

belongs to the polar space group of  $Pn2_1$ . The samples have two coexisting phases of  $Pn2_1$  and  $Im-3$  at  $0.35 \leq x \leq 0.4$ . More interestingly, when  $x = 0.5$ , some superstructure diffraction peaks appear, and the compound has a quadruple perovskite structure with the space group of  $Im-3$ . The chemical formula can be written as  $Pb(Pb_{1/3}Hg_{2/3})_3Mn_4O_{12}$ . Figure 2 shows the structure evolutions of  $Hg_{1-x}Pb_xMnO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ). This system has four different crystal structures.

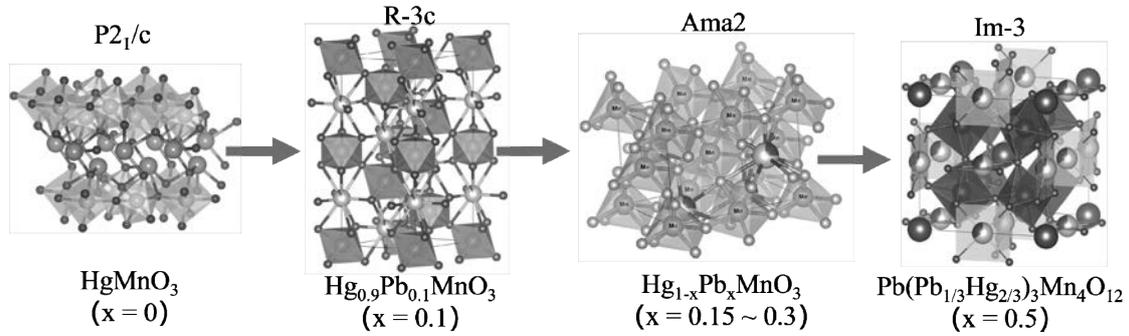


Figure 2. Schematic diagram of structure evolution of  $Hg_{1-x}Pb_xMnO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) at room temperature.

#### 4 Conclusion / Summary

High-quality powder polycrystalline  $Hg_{1-x}Pb_xMnO_3$  ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) samples were prepared at high-pressure and high-temperature conditions. As the doping level of Pb increases, the crystal structure evolves from  $P2_1/c$  to  $R-3c$ , then to polar  $Ama2$ , and finally to  $Im-3$ . Most interestingly, when the doping level reaches 0.5, the crystal no longer adopts a simple perovskite structure but forms an A-site ordered quadruple perovskite with the chemical formula of  $Pb(Pb_{1/3}Hg_{2/3})_3Mn_4O_{12}$ .

# 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  $\text{NaLaTiO}_4$  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。著者らはこれまでにフッ素含有ポリマーとの混合焼成により、 $\text{NaLaTiO}_4$  へのフッ化物イオンを導入に成功し、空間群  $P-42_1m$  の  $\text{NaLaTiO}_3\text{F}_2$  を得ることに成功している。本研究では、電気化学的手法により  $\text{NaLaTiO}_3\text{F}_2$  の脱フッ素化を行うことを目的とする。第一原理計算を用いた  $\text{NaLaTiO}_3\text{F}_2$  の結晶構造の予測ならびに電気化学的手法を用いた試料合成を行った。

## 3 研究成果

DFT 計算により、 $\text{NaLaTiO}_3\text{F}$  の最安定構造は  $\text{NaLaTiO}_3\text{F}_2$  から配位八面体頂点位置の F が抜けた構造であることが予測された (図 1)。その結晶構造は極性空間群  $Pca2_1$  に属する。

電気化学セルに関しては、 $\text{NaLaTiO}_3\text{F}_2$  | LBF | Bi-BiF<sub>3</sub> セルのバルク+粒界抵抗値は非常に高かったため ( $\sim 10^5 \Omega$ )、 $\text{NaLaTiO}_3\text{F}_2$  に導電助剤として  $\text{BaF}_2$  ナノ粒子 (nBF) とカーボンブラック (CB) を添加し、抵抗を  $10^2 \Omega$  程度に軽減させた。更に、Bi-BiF<sub>3</sub> にも導電助剤を加えた。図 2 に  $\text{NaLaTiO}_3\text{F}_2 + \text{nBF} + \text{CB}$  | LBF | Bi-BiF<sub>3</sub> + LBF セルの電位-容量曲線

(0.01C) を示す。2.4-2.7 V の範囲では緩やかな電位の上昇に伴い容量も増加し、2.7-2.9 V においてプラトー領域が現れ、 $\text{NaLaTiO}_3\text{F}$  への脱フッ素化に対応する容量 ( $187 \text{ mAh g}^{-1}$ ) に達した。充電後の XRD パターンから、 $\text{NaLaTiO}_3\text{F}_2$  よりも長軸の格子定数の大きさに相が生成していることが明らかになった。しかし、その相の重量分率は 40%程度であり、副反応が起きている可能性が示唆された。

#### 4 ま と め

本研究では、Ruddlesden-Popper 類縁酸フッ化物  $\text{NaLaTiO}_3\text{F}_2$  の電気化学的脱フッ素化を検討した。第一原理計算により、配位八面体頂点位置の F が抜けた極性空間群  $Pca2_1$  の結晶構造が安定であることが予測された。その電気化学合成を試みたところ、 $\text{NaLaTiO}_3\text{F}_2$  よりも長軸の格子定数の大きさに相が生成していることが明らかになった。しかし、電気化学反応は完全には進行しておらず、セル構成の工夫を検討する必要がある。

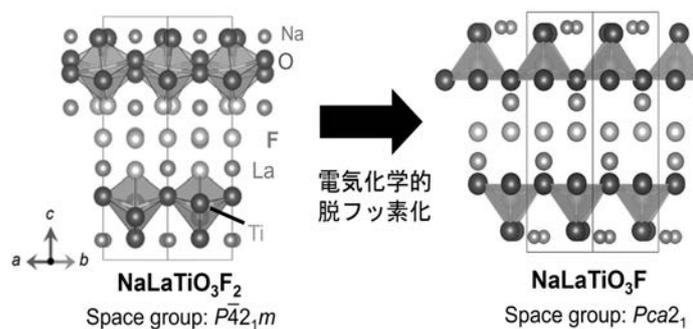


Fig. 1.  $\text{NaLaTiO}_3\text{F}_2$  (実験) および  $\text{NaLaTiO}_3\text{F}$  (理論予測) の結晶構造。

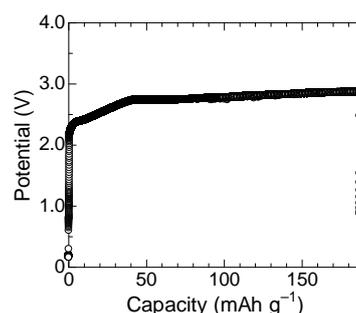


Fig. 2.  $\text{NaLaTiO}_3\text{F}_2 + \text{nBF} + \text{CB}$  | LBF | Bi-BiF<sub>3</sub> + LBF セル電位-容量曲線。

# 金属伝導性配位結合水素化物の創製

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6年度は後周期遷移金属 (*ITM*) とアルカリ金属/アルカリ土類金属/希土類金属を含む金属間化合物に注目した。特に後者からの電子ドーピングによって *ITM* の電子構造がホウ素やアルミニウムの様に  $ns^2np^1$  となる化合物を選び出した。次に、水素化前後の全エネルギー変化を第一原理計算から評価し、水素化すると予想される化合物を最終候補とした。このようにして選んだ化合物を実際に固相法により合成し、水素化後の水素位置は中性子回折から同定し、第一原理計算から予想したサイトを水素が占有していることを確かめた。

得られた水素化物は diborane(4) と同じ HOMO と LUMO を持ち、水素化後は diborane と似た電子構造を取ることも明らかになり、狙っていた、隣接するルイス酸点とヒドリドを持つ金属伝導性固体と言える。

## 4 まとめ

当初目的としていた化合物の合成に成功した。来年度は、得られた化合物の  $CO_2$  に対する反応性を評価する。

# 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鉛プラグ挿入型積層ゴム（以下 LRB とする）に対して 2022 年度に開発された粘弾性モデル[2]をさらに拡張し、以下のようにより高度化した。

モデル A：粘弾性モデルの各部を水平二方向の要素で構成する。図 1 のモデル各部について、①は LRB のゴム部分の復元力特性を表す弾性ばね、②は鉛プラグ部分の復元力特性を表す弾塑性ばね(MSS)、③はクリープ挙動を表現する目的で導入するダッシュポットである。①の復元力特性は線形と考慮して 2 本のばねで表し、②には等方的な弾塑性が現れるように MSS の本数を 8 本とした。

モデル B：上記のモデル A に、LRB のクリープ特性の荷重振幅依存性が再現されるように、非線形ダッシュポット特性を適用する。このとき、非線形の荷重-速度関係が水平二方向面内で等方的に発現するように、図 2 のように調整した減衰特性を持つ 8 本のダッシュポットを 22.5° 間隔で配置する。この非

線形特性を持つダッシュポットを図1のモデルのように鉛プラグの復元力特性を持つばねと直列接続すると、鉛プラグが二次剛性を発揮するときとダッシュポットの減衰係数が二次勾配になるときとがおおよそ対応し、力学モデルにおいて剛性比例型の減衰行列と似たような挙動を示す。

モデルC：上記のモデルBに、図3のLRBの熱・力学連成挙動解析を導入する。地震時応答と同様に、長時間の風荷重が作用するときにも鉛プラグの発熱による降伏荷重低下が見られるため、より現実に近い解析結果を得られると期待できる。

LRBの風荷重加振実験に対するシミュレーション解析結果の例を図4に示す。モデルBを用いた場合に、装置の粘弾性特性によるクリープ変形が現れている。さらに、モデルCを用いた場合には、鉛プラグの熱・力学連成挙動によって降伏荷重が低下し、ゴム部分の変形が徐々に大きくなるような挙動も再現されている。

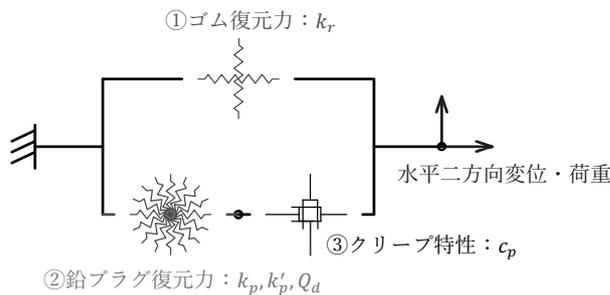


図1 水平二方向に拡張した粘弾性力学モデル

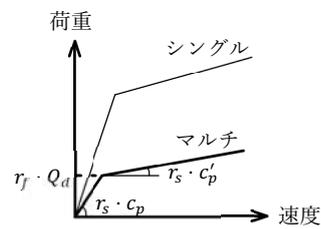


図2 非線形ダッシュポット特性



図3 LRBの熱・力学連成挙動解析

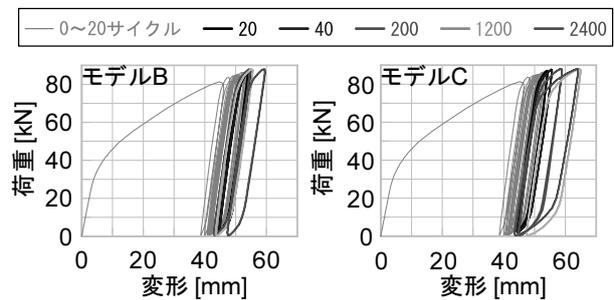


図4 シミュレーション解析結果

#### 4 まとめ

LRBを対象として、水平二方向の地震応答解析および風応答解析に両用可能な数値解析モデルを開発した。また、開発したモデルを用いて風荷重加振実験のシミュレーション解析を行った。解析結果において、(1)装置の粘弾性特性によるクリープ変形と、(2)鉛プラグの熱・力学連成挙動による降伏荷重の低下が、同時に生じるような力学挙動が再現された。

#### 参考文献

- [1] Open System for Earthquake Engineering Simulation - Home page, <https://opensees.berkeley.edu/> (2025年3月27日アクセス)。
- [2] 石井ほか, 角型鉛プラグ入り積層ゴムの風荷重加振実験(その3)粘弾性モデルを用いたシミュレーション解析, 日本建築学会大会学術講演梗概集, 構造II, pp. 611-612, 2023.9.

# 志賀火山における噴火履歴および噴火過程の解明

富山大学

石崎泰男

## 1 はじめに

志賀火山は、2018年に水蒸気噴火を起こした草津白根火山の北方に位置する火山である。同火山の噴火履歴についてはこれまで不明な点が多かったが、最近富山大学を中心に行われた噴火履歴調査により、最近1万年間に噴火を起こした“活火山”であることがわかってきた（宮城ほか，2023）。この“見逃されていた活火山”において、各噴火の時期・規模・タイプについて検討をすすめることで、今後地域社会が取るべき社会的対応を検討するための基本情報を提供することができる。

## 2 研究目的

本研究では、志賀火山の噴火履歴を可能な限り詳細に把握した上で、各噴火の過程とマグマ系を理解することを目的とする。志賀火山や草津白根火山のように火口周辺が観光地化した火山が突然噴火した場合、それが小規模な水蒸気噴火であっても大きな災害となりうる。そのため、本研究では、志賀火山の噴火履歴（特に噴火年代と噴火様式）の解明と、各噴火噴出物の物質科学的解析をもとにした地下のマグマ供給系の描像を重点的に行った。

## 3 研究成果

### （1）志賀火山の噴火履歴

志賀火山でのマグマ噴火は2回起きており、最初の噴火が鉢山で、最後の噴火が鉢山の北方1 kmに位置する志賀山で発生した。マグマ噴出物は、下位から順に鉢山から噴出した旭山溶岩、鉢山溶岩、鉢山火砕堆積物、志賀山から噴出した、志賀溶岩1、志賀溶岩2、志賀溶岩3からなる。鉢山火砕堆積物のみが爆発的噴火の産物であり、他は流出的な溶岩噴火による産物である。

鉢山の活動年代は、旭山溶岩と鉢山溶岩から得られた熱ルミネッセンス年代（それぞれ $51.3 \pm 3.0$  ka,  $55.3 \pm 2.7$  ka）から約5万年前であることが明らかになった（1 ka = 1000 年前）。志賀山の活動年代は、溶岩の古地磁気方位を琵琶湖湖底堆積物から得られた永年変化曲線（Alli et al., 1999）と比較することで推定した。推定噴火年代の候補を、志賀溶岩2では10.50～10.58, 10.20～10.28 ka, 志賀溶岩3では10.39～10.45, 8.80～8.99, 7.45～7.85, 6.40～6.45 kaに絞ることができた。これらの候補年代値から、志賀山のマグマ噴火の時期は10000～6500年前の間であると推測された。

### （2）志賀火山のマグマ供給系

全ての噴出物にマグマ混合を示唆する組織（汚濁帯をもつ斜長石）や非平衡な斑晶組合せ（石英とコラン石）が確認されることから、志賀火山は活動全体を通してデイサイト質マグマと苦鉄質マグマが

混合して噴出したと推測される。全岩化学組成を解析したところ、マグマ組成が安山岩側で発散し、デイサイト側で収束する2つのマグマ混合トレンドが検出できたことから、志賀火山の地下には単一のデイサイト質マグマと複数の苦鉄質マグマ（おそらく玄武岩質マグマ）の存在が示唆された。鉱物圧力計から、このデイサイト質マグマ溜まりは、流動性をもたない“マッシュ状”のマグマ溜まりとして地下約200 MPa に存在し、噴火時期ごとに組成の異なる苦鉄質マグマの供給されることにより流動性を獲得し、噴火に至ったことが推測される。

#### 4 ま と め

- ① 志賀火山では約5万年前と約10000～6500年前にマグマ噴火が発生し、それぞれ鉢山と志賀山の火山体を形成した。
- ② 志賀火山のマグマ噴火は主に流出的な溶岩噴火で特徴つけられる。
- ③ 志賀山のマグマ供給系は、上部地殻（約200 MPa）に存在する単一のデイサイト質マグマ溜りと、その底部に注入した苦鉄質マグマ（活動期で組成が異なる）から構成される。

# 電磁探査による草津白根山の地下構造の把握

九州大学

石須 慶一

## 1 はじめに

草津白根山ではこれまで小規模な水蒸気噴火が発生してきた。水蒸気噴火により火口周辺で死者が出る被害が発生している。水蒸気噴火の発生メカニズム解明には、火山地下の熱水・粘土層・熱源の空間分布およびその空間分布の時間変化を把握する必要がある。そこで、草津白根山の湯釜火口下の比抵抗構造モニタリング調査を実施する。具体的には、湯釜火口から4km離れた石津硫黄鉱山跡地から電流を送信し、湯釜火口に設置する数台の電磁場受信機によってその電磁場レスポンスを取得する。

## 2 研究目的

水蒸気噴火発生場を電磁探査によりモニタリングすることで、水蒸気噴火発生メカニズムの解明に資する熱水・粘土層・熱源の空間分布およびその空間分布の時間変化を把握することが目的である。

## 3 研究成果

湯釜火口から4km離れた石津硫黄鉱山跡地から電流を送信し、湯釜火口に設置する8台の電磁場受信機によって、2024年5月から10月の間、電磁探査モニタリングデータを取得した。11月以降は積雪のため観測は行っていない。本調査地域では、電磁モニタリング観測を2020年から連続して行ってきた。まずは、時間変動の初期モデルとする地下比抵抗構造を2020年の9月から10月にかけて取得したデータを用いて推定した(Ishizu et al., 2025, GJI)。特筆すべき結果としては、これまで湯釜火口の比抵抗構造調査で用いられたMT法では検出できなかった蒸気卓越熱水の空間分布を明らかにできた点である。さらに、この2020年のモデルからの比抵抗構造の時間変動を推定するために、2020年から2021年まで取得してきたデータの時系列処理を進めた。その結果、2020年10月データと2021年5月データを用いて計算された電磁場レスポンスを比較することで、位相が数度変化していることが分かった。数度の位相時間変化は、比抵抗構造の時間変化が地下で起こっていることを示唆している。

## 4 まとめ

今年度は、地下比抵抗構造時間変動推定のための逆解析入力に必要な2024年度の電磁探査データを取得できた。今後、本取得データを解析することで草津白根山の湯釜火口下の比抵抗構造時間変化を推定し、水蒸気噴火発生メカニズムの解明を行っていく。

# 強結合電子・格子系における光励起量子多体ダイナミクスへの 量子情報論的アプローチ

宇都宮大学 石田邦夫

## 1 研究目的

われわれは、光照射下にある物質の量子ダイナミクスについて、電子・格子系のモデルを用いた理論構築を目指してきた。その際、光の量子化による電子・格子・光子複合状態の議論が重要な役割を果たすが、このような状態については系の自由度が大きく、膨大な計算機資源が必要となる。これまで、特異値分解を用いた系統的な次元削減法について検討を進めてきたが、電子間相関についての仮定が前提となっていた。今年度はこうした仮定なしに議論ができる新たな次元削減法について検討を行った。

## 2 研究手法

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、 $\sigma_j^k$  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

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

を数値的に解くが、各ステップにおいて全系の波動関数  $|\Phi(t)\rangle$  を電子・格子系 (以下物質系) と光子系の 2 系に Schmidt 分解

$$|\Phi(t)\rangle = \sum_{n=1}^{r(t)} \lambda_n(t) |\eta_n(t)\rangle |\theta_n(t)\rangle$$

を行うことを考える。この時、各時刻においてランク  $r(t)$  は異なる値を持つ。本手法では、 $|\Phi(t)\rangle$  の代わりに  $|\eta_n(t)\rangle, |\theta_n(t)\rangle$  という特異ベクトルを保持しながら計算を進めることが特徴となる。それぞれの次元を  $m, n$  としたとき、 $|\Phi(t)\rangle$  の次元は  $mn$  であるが、特異ベクトルの成分の総和は高々  $m + n$  程度となり、大幅な計算機資源の節約が可能となる。特異値分解による近似については、量子情報理論の進展によって系統的な近似理論を展開できることが示されており、これを本研究では過渡ダイナミクスに適用することを狙っている。ただし、ランク  $r(t)$  が時間とともに変化するため、単純に特異ベクトルの変化のみを追跡することでは、この計算は不可能である。特に  $r(t)$  は物質・光子間の量子もつれの指標となる量であり、この量を適切に評価することが必要である。そこで、今回は  $|\Phi(t)\rangle$  を求めることなしに  $r(t)$  を適切に評価する方法について検討を進めた。

まず、ハミルトニアンのうちランク変動に寄与するのは、双極子相互作用  $\mathcal{H}_I = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^3 \sigma_x^j \mu_i (c_i^\dagger + c_i)$

のみであることから、相互作用表示を用いて $\mathcal{H}_I$ についての時間発展演算子を、

$$\exp(-iH_I t) \sim 1 - iH_I t - H_I^2 t^2/2,$$

と近似することにより、微小時間についての時間発展を求めた。こうして得られた物質系・格子系ベクトルを特異値分解することにより、直交化された新たなベクトルが得られる。

この手法の特徴は、全状態空間に属する次元 $mn$ のベクトルを全く用いることなしに時間発展の計算が可能なことであり、特にランク $r(t)$ が $m, n$ のいずれよりも十分に小さいときには有効な手法であると考えられる。

### 3 計算結果

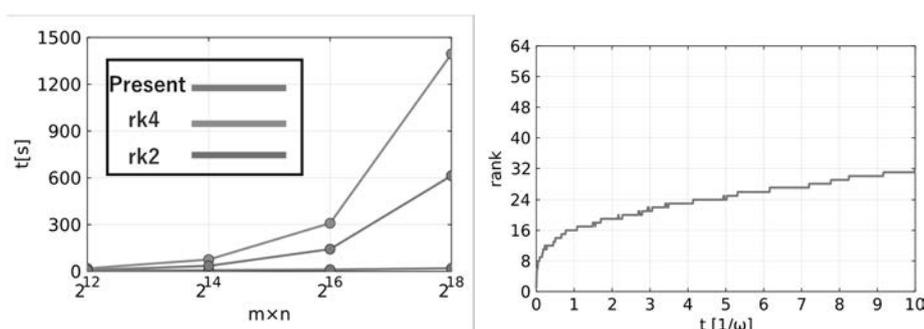


図1  $N = 1$ の場合の本方法とルンゲ・クッタ法による計算時間の比較 (左)。2次 (rk2)、4次 (rk4) と比較して、100 倍近い加速が得られた。右図は時間によるランクの変動。数十本程度の特異ベクトルによって系の状態の記述が可能であることが示されている。

上図に、 $N = 1$ の場合の計算結果を示す。通常用いられるルンゲ・クッタ法は、全空間のベクトルを用いて計算する手法であり、精度は問題なく得られる。今回、同程度の精度を得るために必要な計算時間は  $1/100$  程度まで抑えられている。この値は系の規模が大きくなればなるほど向上していくことが期待され、少なくとも  $N = 4$  までの適用が可能なのが今回確認された。

### 4 まとめ

物質系・光子系 2 系への分解による新たな次元削減法の検討を行った。両系の量子もつれおよびその時間変化が重要となる場合には、Schmidt 分解のランクが時間によって変化することが問題となるが、今回の手法はこうしたランクの時間変動を取り込むことが可能である。

本手法は、低ランク近似がよい状況では精度良く計算できることが期待されるが、さらに規模の大きな系に適用する際には十分とは言えない。 $N = 8$  以上の系への適用については、2023 年度に検討した手法と今回の手法の組み合わせを考えると有効であると思われる。その他、行列積状態 (MPS) の利用やテンソルネットワークによる記述など、いくつかの候補が挙げられるが、その有効性についてはモデルとの関係が重要であることが考えられる。このとき、本研究で用いた局在電子系だけではなく遍歴電子系や励起子系、特に強相関電子系への適用も視野に入れる必要があるが、当面は各モデルでの有効な計算法を検証していくことから始めていくことになると考えている。

# 鉄系酸化物磁気ナノ微粒子の形状制御と磁気及び熱力学的特性分析

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。本報告では様々なサイズの形状変化させた磁気ナノ微粒子を作製し、東京科学大学の保有する SQUID 磁束計を用いて磁化測定を行い、様々なサイズの形状変化させた磁気ナノ微粒子の磁気特性の評価を行った。

## 2 研究目的

鉄系酸化物はナノサイズ化することで、超常磁性を示し、磁気緩和や高調波が大きく増加する。この特性を利用し、磁気ハイパーサーミアや MPI などの医療応用が期待されている。当研究室では従来まで様々な 3d 遷移金属をドーブした鉄系酸化物磁気ナノ微粒子を作製し、ナノ微粒子の磁性や発熱特性について研究してきた。本研究では、発熱機構の一つであるヒステリシス損失に着目する。ヒステリシス損失は異方性定数と密接な関係を持ち、その制御が発熱特性の最適化に寄与すると考えられる。特に異方性の一要素である形状異方に着目し、その影響を明らかにすることで効率的な発熱特性の設計指針を得ることを目的とする。当研究室で確立した湿式混合による独自の製法では、粒子は球状で生成される。しかし、界面活性剤の使用や溶液に圧力を加えて作製することで、粒子の形状を変化させ、異方性や保磁力などの磁気パラメータを調整できる可能性がある。本報告では同程度の体積を持つ異なる形状の磁気ナノ微粒子を作製し、SQUID 磁束計による磁化測定を行い、形状と磁化および異方性定数の関係を評価した。

## 3 研究成果

作製した  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ナノ微粒子について粉末 X 線解析および透過型電子顕微鏡による撮影・分析を行った。その結果、全てのサンプルが単相のスピネル型結晶構造を持つことが確認された。また、それぞれのサンプル名と形状は S1.球状、S2.球状と棒状の混合、S3.キューブ状と棒状の混合、S4.球状とキューブ状の混合である。これらのサンプルについて SQUID 磁束計を用いた磁化測定を行い、それぞれの磁気特性を比較した。その結果、S1 と比較して S2、S3、S4 のサンプルでは保持力の増加が確認された。これは、粒子の形状変化により、粒子が持つ容易軸の方向と磁気モーメントの方向にずれが生じ、磁気異方性定数が増大したためであると考えられる。そこで、飽和漸近則などを用いて異方性定数を求めたところ、異方性定数の増加が確認された。磁化測定の結果のグラフ、各パラメータをまとめた表および異方性定数の表を Fig.1, 2, Table 1, Table 2 に示す。

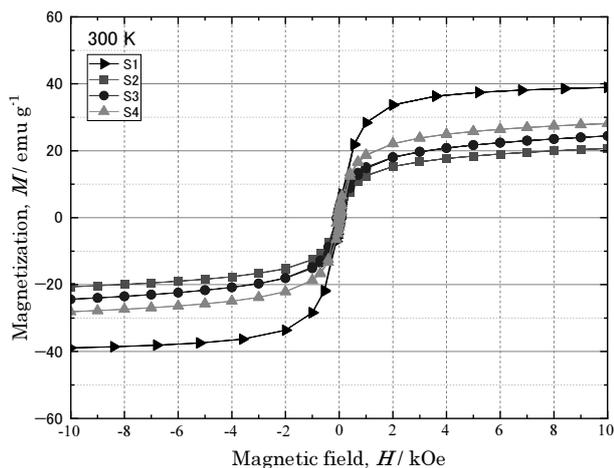


Fig.1 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ナノ微粒子 (S1-S4) の磁化曲線  
(磁場領域：-10 kOe-10 kOe)

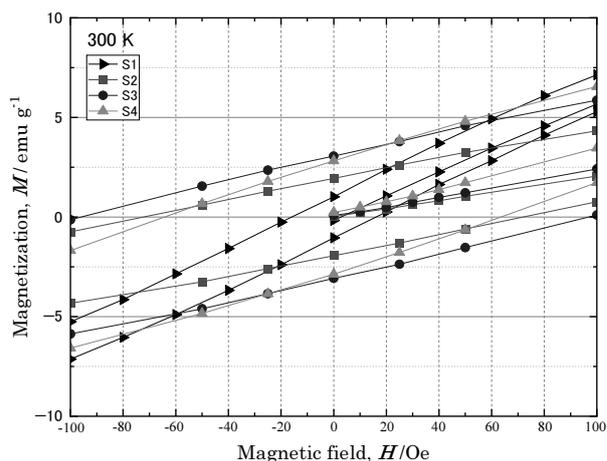


Fig2. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ナノ微粒子 (S1-S4) の  
低磁場領域の磁化曲線  
(低磁場領域：-100 Oe-100 Oe)

Table 1 磁化曲線から見積もられたサンプル(S1-S4)の飽和磁化  $M_s$  と保磁力  $H_c$

サンプル名	$M_s / \text{emu g}^{-1}$	$H_c / \text{Oe}$
S1	38.90	16.2
S2	20.69	72.3
S3	24.73	97.6
S4	28.12	62.3

Table 2 磁化曲線から算出された NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> サンプルの磁気異方性  
(結晶磁気異方性  $K_{\text{cry}}$ , 形状磁気異方性  $K_{\text{sh}}$ , 有効磁気異方性  $K_{\text{eff}}$ )

サンプル名	$K_{\text{cry}} / 10^4 \text{ J m}^{-3}$	$K_{\text{sh}} / 10^4 \text{ J m}^{-3}$	$K_{\text{eff}} / 10^4 \text{ J m}^{-3}$
S1	1.003	0	1.003
S2	3.168	4.594	7.762
S3	4.056	5.950	10.01
S4	3.445	2.380	5.825

#### 4 まとめ

本研究では、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ナノ微粒子の形状を制御して作製し、磁化測定を行うことで、形状異方性が磁気特性に与える影響を評価した。測定の結果、粒子の形状変化に伴い、形状異方性の増大による保持力の増加が確認された。また、磁化曲線から算出された異方性定数の比較の結果、形状磁気異方性が結晶磁気異方性より大きく、粒子形状が異方性定数に大きく影響することが明らかとなった。さらに、異方性定数の制御により、ヒステリシス損失の最適化が可能なが示唆される。この結果は、磁気ハイパーサーミアや MPI などの医療応用において、効率的な発熱特性の設計指針となる可能性がある。

# 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

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いが、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。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、上部構造の応答制御技術が必要である。

#### 2 研究目的

本研究では、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、まず、衝突位置における力積を用いた上部構造に加わる衝突エネルギーの算定式を提案する。次に、免震建物の上部構造を弾性 1 質点系とした簡易なモデルを用いて、エネルギーの釣合いに基づく方法により、上部構造最大応答変位の予測および必要ダンパー量算定の検討を行う。

#### 3 研究成果

##### 3.1 擁壁衝突時に上部構造部に加わる衝突エネルギーの算定式

上部構造を剛体と仮定した場合、衝突前後での免震建物の運動エネルギーの変化が、擁壁衝突によって免震建物の運動を変化させるために加えられたエネルギー（免震建物に加わる衝突エネルギー） $W_{col}$ と考えると、力積 $I$ を用いて下式のように表すことができる。

$$W_{col} = \frac{1}{2} M v_0^2 - \frac{1}{2} M \widetilde{v}_0^2 = \frac{1}{2} M v_0^2 - \frac{1}{2} M (v_0 + \Delta v)^2 = -\frac{I}{2} \left( 2v_0 + \frac{I}{M} \right) \quad \because M \widetilde{v}_0 - M v_0 = I$$

上部構造が剛体でない場合は、衝突直前における上部構造の運動エネルギーの総和から等価な衝突速度 $v_0'$ を求め、 $v_0'$ を用いて評価した衝突エネルギー $W_{col}$ に衝突直前の上部構造のひずみエネルギーの総和を加えた値を上部構造への入力エネルギー $E_{sup}$ と考える。

また、擁壁との衝突による時刻歴衝撃力 $F(t)$ は、力積に着目すると、正弦波の半波長に近似できる。そこで、擁壁との接触時間を $T_c$ とすると、一般的なエネルギー法におけるエネルギースペクトル（ $T_f$ - $V_E$ 関係）を参考に、 $T_f \leq 2T_c$ となる場合には衝突エネルギー $W_{col}$ に $T_f/2T_c$ の補正係数を導入する。

$$\frac{T_f}{2T_c} \leq 1 \text{ の場合} : E_{sup} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} k_i \delta_i^2 - \frac{I}{2} \left( 2v_0' + \frac{I}{M} \right) \times \frac{T_f}{2T_c}$$
$$\frac{T_f}{2T_c} > 1 \text{ の場合} : E_{sup} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} k_i \delta_i^2 - \frac{I}{2} \left( 2v_0' + \frac{I}{M} \right)$$

### 3.2 力積の推定式の提案

力積は建物や擁壁部の力学特性、衝突速度により変化する。そこでそれらを変数としたパラメトリックスタディを行い、力積 $I$ の推定式を提案する。図1に解析モデルを示す。動的相互作用ばねおよび衝突ばねの復元力特性、ダッシュポットの減衰係数の算定には、研究代表者が提案している擁壁部水平抵抗簡易評価法を用いる。免震層高さおよび免震層直上大梁幅は1.0mで一律とし、免震層直上大梁せいは擁壁高さ $H_w$ から免震層高さを差し引いた長さとする。入力加速度は2周期分の正弦波（2周期目の振幅は1周期目の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。

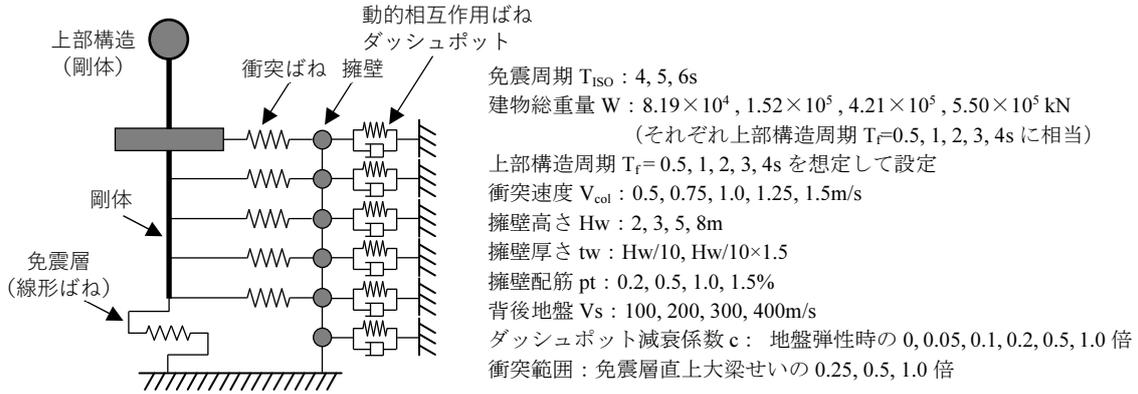


図1 パラメトリックスタディに用いる解析モデル

本検討結果から、力積推定式として下式を提案する。標準となる力積 $I_0$ に各パラメータの影響係数(表1)を乗じることで力積 $I_p$ を推定する。 $I_0$ は、 $W=8.19 \times 10^4$  kN,  $V_{col}=1.0$ m/s,  $H_w=2$ m,  $t_w=0.2$ m,  $p_t=0.2\%$ ,  $V_s=100$ m/s,  $C=0$ ,  $CR=1.0$  のケースの解析で得られた力積(2452 kN・s)である。

$$I_p = I_0 \cdot \alpha_W \cdot \alpha_{V_{col}} \cdot \alpha_{H_w} \cdot \alpha_{t_w} \cdot \alpha_{p_t} \cdot \alpha_{V_s} \cdot \alpha_c \cdot \alpha_{CR}$$

各パラメータの影響係数の設定にあたって、50, 75, 90 パーセントイルに着目する。そして、50 パーセントイルの値から算定した影響係数を用いて推定した力積 $I_p$ と、時刻歴応答解析で得られた力積 $I_a$ の比較を図2に示す。図中の破線は $I_p = I_a$ となる場合である。ばらつきはあるものの推定した力積 $I_p$ は概ね破線付近に分布していることから、提案した力積推定式の妥当性が確認できる。なお、75 パーセントイルと 90 パーセントイルの値から算定した影響係数を用いた場合の結果は示していないが、いずれも $I_p$ が $I_a$ を大きく上回るケースが多く見られた。

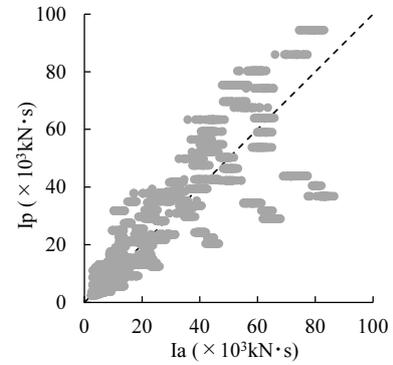


図2 推定力積と解析結果の比較  
(50PCTL :  $V_{col}=1.0$ m/s)

### 3.3 上部構造を弾性1質点系とした場合の最大応答変位の予測および必要ダンパー量算定の検討

上部構造を弾性1質点系とした場合、上部構造のエネルギーの釣合い式は下式となる。

$$fW_e + hW_d = \frac{1}{2}k \cdot x_{max}^2 + n_1(\pi \cdot c \cdot \omega_0 \cdot x_{max}^2) = E_{sup}$$

ここで、 $k$ は上部構造水平剛性、 $x_{max}$ は上部構造最大変位、 $n_1$ は等価繰返し数、 $c$ は減衰要素の減衰係数、 $\omega_0$ は上部構造1次固有円振動数である。この式を $x_{max}$ について解くことで最大応答変位を予測することができる。また、この式で $x_{max}$ を目標変位 $x_t$ に置き換え、減衰係数 $c$ について解くことで、応答制御に必要なダンパー量を算定することができる。ここでは、ダンパー無しの上部構造の $x_{max}$ に対して、 $x_t = 0.8x_{max}$  (応答低減率 20%) および $x_t = 0.9x_{max}$  (応答低減率 10%) の2ケースについて考

表 1 各影響係数の算定式

係数	パラメータ	50 パーセンタイル	75 パーセンタイル	90 パーセンタイル
$\alpha_w$	建物重量(kN)	$0.613\{(W/81900) - 1\} + 1$	$0.815\{(W/81900) - 1\} + 1$	$0.885\{(W/81900) - 1\} + 1$
$\alpha_{V_{col}}$	衝突速度	$0.940(V_{col} - 1) + 1$		
$\alpha_{H_w}$	擁壁高さ	$\alpha_1 \cdot \alpha_2$		
	$\alpha_1$	$-0.150(H_w - 2)^2 + 2.03(H_w - 2) + 1$	$-0.188(H_w - 2)^2 + 2.96(H_w - 2) + 1$	$-0.191(H_w - 2)^2 + 3.64(H_w - 2) + 1$
	$\alpha_2$	$\{-2.205(t_w/H_w) + 0.2205\}(H_w - 2) + 1$		
$\alpha_{t_w}$	擁壁厚さ	$5.34\{(t_w/H_w) - 0.1\} + 1$	$17.8\{(t_w/H_w) - 0.1\} + 1$	$34.0\{(t_w/H_w) - 0.1\} + 1$
$\alpha_{p_t}$	引張鉄筋比(%)	$-0.184(p_t - 0.2)^2 + 0.384(p_t - 0.2) + 1$	$-0.299(p_t - 0.2)^2 + 0.822(p_t - 0.2) + 1$	$-0.412(p_t - 0.2)^2 + 1.29(p_t - 0.2) + 1$
$\alpha_{V_s}$	背後地盤	1		
$\alpha_c$	減衰係数	1		$0.104c + 1$
$\alpha_{CR}$	衝突範囲	1		

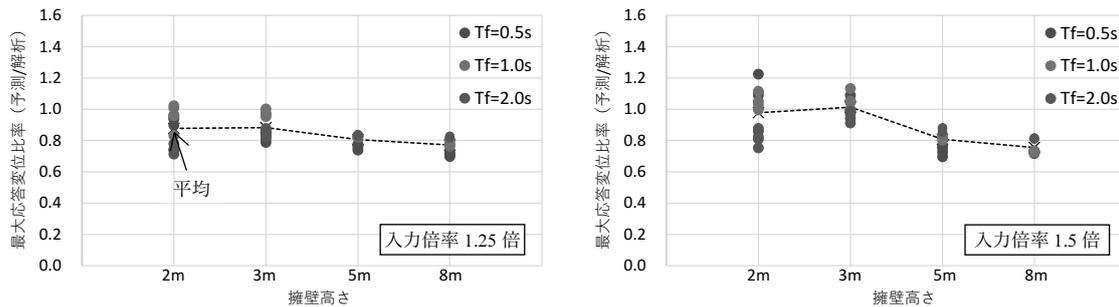


図 3 最大応答変位の応答予測精度

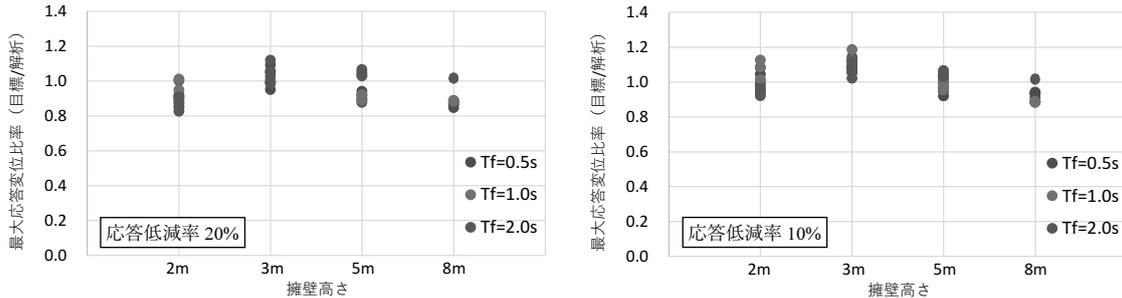


図 4 最大応答変位の応答制御精度 (入力倍率 1.5 倍)

える。まず上式から応答制御に必要な減衰係数を算定し、それを上部構造に与えた時刻歴応答解析により最大応答変位を求める。そして、目標値／解析値を算定しダンパー設計法の精度を検討する。検討に用いる解析モデルは図 1 と同様とする。入力加速度としてリッカー波 (入力 1.0 倍時で最大加速度 100gal) を用いる。なお、 $x_{max}$  にダンパーを付加しない場合の解析結果を用い、等価繰返し数はダンパーを付加しない場合の衝突終了時での解析値 ( ${}_R W_d$ ) を用いて評価した。

最大応答変位の応答予測精度の一例を図 3 に示す。擁壁高さ (擁壁厚さ) が大きい場合の予測値は危険側の評価となっているが、最大応答変位は概ね予測できると考えられる。また、応答制御精度の一例を図 4 に示す。応答低減率 10% に比べて応答低減率 20% の方がばらつきは大きく、また入力倍率が大きくなるほどばらつきが大きくなる傾向が確認できる。しかし、目標値／解析値は多くが 0.8~1.2 の範囲内に分布しており、比較的精度良くダンパー量を算定できていると思われる。

#### 4 まとめ

本年度の研究では、力積を用いた衝突エネルギー算定式を構築した。また、建物重量や擁壁部力学特性、衝突速度を用いた力積推定式を提案した。そして、エネルギーの釣合いに基づく方法により、弾性 1 質点系の上部構造の最大応答変位を予測した結果、概ね予測可能であった。さらに、上部構造の最大応答変位を目標変位とするために必要な減衰係数を算定した結果、概ね±20%の精度で制御できた。

# ピリジニウム誘導体塩の比熱測定

阿南高等工業専門学校 上田康平

## 1 はじめに

分子性導体は、比較的小さな圧力によって、磁性、伝導性等の電子的な性質が大きく変化する。これは、分子間力が比較的弱い相互作用であるために、構成する分子の配置、配列、配向が外場によって容易に変化可能である事に因っており、分子性導体の特徴である。分子性導体 PyH [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (PyH=Pyridinium, dmit=S<sub>5</sub>C<sub>3</sub>) は、200 K 前後で二次の相転移として金属-絶縁体相転移を示す。この相転移は分子双極子である、PyH の配向秩序化を伴うことから、その配向変化が伝導層へ大きな影響を与えている可能性があり興味深い。一方で、PyH に傘高い置換基を導入することで、相転移温度や相転移そのものを制御できる可能性がある。先行して行った電気伝導度測定では、Me 基を導入(MePyH)すると相転移に過冷却が観測されるようになった。また、Et 基を導入(EtPyH)すると明瞭な相転移が観測されなくなった。このことは、PyH 配向の回転自由度が阻害されたことによって相転移の次数など転移機構が変化したことが示唆される。しかしながら、電気伝導度測定からはその機構について議論できなかった。

## 2 研究目的

分子性導体 R-PyH [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の金属-絶縁体相転移に PyH の回転自由度が関係している可能性が高く、置換基 R を変えると電気伝導度から観測される相転移の様相が変化することを見出している。しかし、置換基導入による転移機構の変化や、そもそも PyH の回転自由度がどの程度あるのかは未知である。比熱測定から転移エントロピーを決定すれば、回転自由度を評価できるはずである。本系は、十分な大きさの単結晶が得られず、比熱測定が行えなかったが、川路研究室では微小試料をペレット化して PPMS で比熱測定を行う技術を有している。そこで、PPMS を用いて、ペレット化した PyH 塩、MePyH 塩、EtPyH 塩の各試料の比熱測定を行うことで、傘高い置換基の導入で相転移がどのように制御されたか、また転移機構はどのように変化したかを明らかにする。

## 3 研究成果

図 1 に、本研究で求めた R-PyH [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の比熱の比熱を示す。PyH 塩は、電気伝導度測定の結果と整合した、160-220 K に二次相転移を示す大きな熱異常が観測された。今後、熱異常から求めた転移エントロピーをもとに、相転移の機構に迫れるものと期待される。特に、高温相で PyH の配向がどれだけの自由度を有するのか、この相転移で、PyH 配向自由度と電子自由度がどの様に関係しているのかを明らかにできるものと期待できる。MePyH 塩の比熱には、220 K 付近に、金属絶縁体転移に関係する比較的小さな熱異常が観測された。電気伝導度測定からは、この相転移は、降温・昇温でヒステリシスが見られたが、PPMS の比熱測定にはヒステリシスが見られなかった。これは、測定速度の違いによるものと考えられる。PyH 塩の相転移に比べて、観測された熱異常の大きさが、だいぶ小さいことがわ

かった。EtPyH 塩の比熱には、明確な熱異常が観測されなかった。このことは、配向秩序化が大きい置換基を入れたことによる回転自由度の制限により抑制されたとの仮定を支持している。電気伝導度の温度依存性は、50 K 付近で、金属から絶縁体への変化が観測されていたが、この温度域に一切の熱異常が観測されず、50 K の変化が、相転移ではなくクロスオーバーであることが分かった。

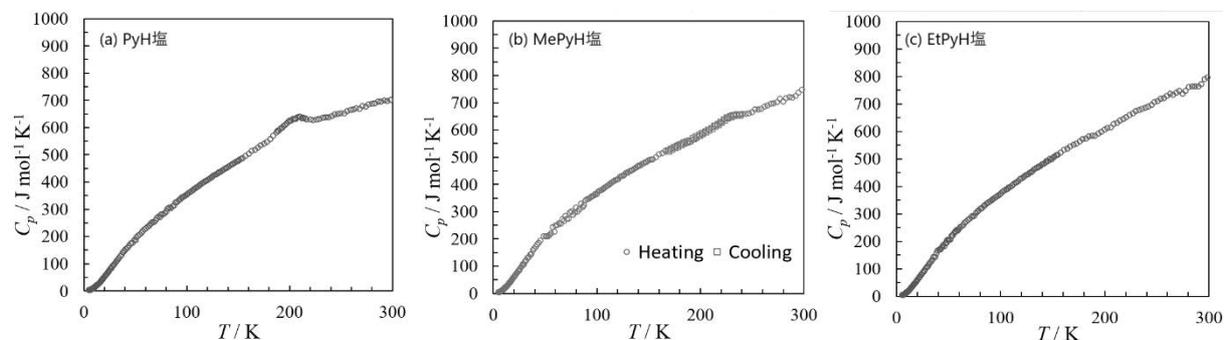


図1 各種 R-PyH [Pd(dmit)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> の比熱

#### 4 まとめ

PyH 塩、MePyH 塩、EtPyH 塩の比熱を系統的に測定することが出来た。電気伝導度測定から、予想されていた通り、PyH への置換基の導入で相転移機構が変化するさまが、熱異常の大きさの有無によって観察された。特に、EtPyH 塩については、傘高い置換基の導入で、相転移が抑制されたことが分かった。PyH 塩と MePyH 塩に関しても、熱異常の大きさの違いから、機構の変化があることが分かった。今後、転移エントロピーの大きさを求めることで、相転移機構を明らかにすることにつなげたい。

# 赤外光デバイス応用のための新規半導体材料の開発

自然科学研究機構核融合科学研究所 上原日和

## 1 はじめに

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

特に、本研究では、代表者所属機関が保有する高度な加圧焼結装置や顕微鏡設備を併用することで、開発した材料の光電変換・熱電変換効率の向上を図る。これによって、双方向での利用に基づいた強固な共同研究基盤も形成される。

## 2 研究目的

本研究では、代表者の有する赤外光源技術や計測技術と、貴所・片瀬氏の材料開発研究とを融合することで、従来にない光応答性を有する新規半導体材料の開発を目指す。

片瀬氏は、環境調和元素からなる熱電材料開発にも従事しており、今年度は特に、代表者および弊所・能登裕之助教と協働で、HIP（熱間静水圧加圧）装置を活用した熱電・光電変換半導体材料合成を精力的に推進しており、両機関のプラットフォームを大いに活用した材料緻密化、それに伴った熱電性能向上を目指す。

## 3 研究成果

令和6年度研究では、片瀬氏が中心となり、第一原理計算による発光半導体材料の探索に取り組み、高性能半導体候補として見いだされた化合物の詳細な計算解析と実験による試料作製に取り組んだ。今後は、代表者保有の設備で、光物性の評価を進めていく予定である。

また、弊所の熱間静水圧加圧 (HIP) 装置を用いて焼結したペロブスカイト型硫化物熱電材料 ( $\text{BaZrS}_3 \cdot \text{BaHfS}_3$ ) の物性評価を行った。HIP 装置で焼結を行うことによって、密度 90% を超える緻密なバルク焼結体を作製することができた。得られた焼結体の熱伝導率を計測したところ、 $\text{BaZrS}_3$  の熱伝導率は室温で約  $1.1 \text{ W}/(\text{mK})$  であり、 $\text{BaHfS}_3$  では  $0.7 \text{ W}/(\text{mK})$  と更に低く、熱電材料として非常に有望であることを実験的に明らかにした (図 1)。酸化物の  $\text{SrTiO}_3$  では強固な  $\text{Ti-O}$  結合が骨格を形成するため、格子熱伝導率が高くなってしまふ。一方で、比較的結合力の弱い  $\text{Zr-S}$  ( $\text{Hf-S}$ ) 結合が骨格を形成するため、低い熱伝導率を実現できることを明らかにした。その後、電子ドーピングを行うために、 $\text{La}$  をドーピングした  $\text{BaZrS}_3 \cdot \text{BaHfS}_3$  の合成、焼結、物性評価まで行った。

$\text{La}$  を添加することで  $n$  型伝導性を示し、添加濃度の増加に伴って電気伝導度を向上させることに成功した。これらの研究成果について、片瀬氏が中心となり、日本セラミックス協会秋季シンポジウムや国際会議 STAC14 で成果発表を行った。

#### 4 ま と め

令和 7 年度は、上記研究を継続し、HIP 処理による熱電半導体の緻密化による飛躍的性能向上を図るとともに、片瀬氏が中心となって論文発表を進めていく予定である。また、本課題目標である赤外光検出用の光電変換半導体を対象とした材料開発を行う計画である。また、赤外光検出器用半導体開発においても、HIP 処理を導入して性能向上を目指すとともに、分光学的手法による特性評価法に関する研究を継続して進める。

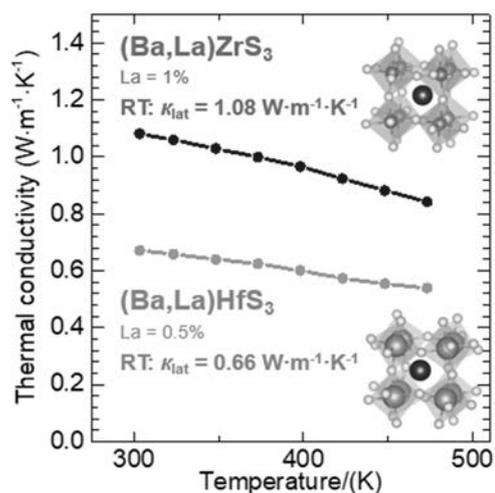


図 1.  $\text{La}$  添加  $\text{BaZrS}_3$  と  $\text{BaHfS}_3$  バルク焼結体の熱伝導率の温度変化

# 単分散チタニア球合成におけるアンコンシャス プロセス因子の解明

有明工業高等専門学校 榎本 尚也

## 1 はじめに

ものづくりにおいて「通常は気に留めない因子」あるいは「論文に必ずしも詳述されないが生成物に影響を与えうる実験条件」をアンコンシャスプロセス因子 (UPF; unconscious process factor) と定義する。研究代表者は、これまで単分散シリカ球合成において出発溶液のエイジング、すなわち溶液調製後の経過時間によって、球径が増大することを示してきた。単分散球合成において球径制御は極めて重要である。シリカ球の原料となるケイ素アルコキシドは比較的加水分解速度が遅く反応制御が容易であるのに対し、それ以外の金属アルコキシドは反応性が高く、単分散球生成は容易でない。

## 2 研究目的

本研究では、チタンブトキシド (TBOT) と水 (W) の反応による単分散チタニア球合成において、出発溶液の溶媒分配、反応前のエイジング効果等の UPF を精査した。すなわち、共溶媒として 1-ブタノール (Bu)、アセトニトリル (AN) を用い、「TBOT/(Bu+AN)」(出発溶液 A) および「W/(Bu+AN)」(出発溶液 B) の 2 液を混合したときの濃度を一定とし、A, B 溶液の溶媒比をそれぞれ Bu/AN = 7/3, 8/2, 9/1、Bu/AN = 3/7, 8/2, 9/1 としたものを等量混合した。また、それぞれの出発溶液を種々の条件でエイジングした後に反応させた。これらの溶媒分配およびエイジングが微粒子核生成挙動、球径に与える影響を調べた。

## 3 研究成果

図 1 の横方向に溶媒分配比、縦方向にエイジング時間 (0, 7, 14 d 静置) を変えて得られたチタニア球の SEM 像を示す。TBOT 側の Bu/AN 比が低いほど、エイジング時間が長いほど、球径は顕著に増大する傾向を認めた。これは溶媒中の微量水分により TBOT モノマーが極微量反応して球の核生成挙動を大きく変えたものと推察される。なお、エイジング後／反応前の出発溶液はレーザーポインタによるチンダル現象を示さず、いわゆる「普通の透明溶液」であったことは敢えて付記したい。

## 4 ま と め

液相合成実験において、いわゆる Stock 溶液を予め作製して同じシリーズの実験を行うことは珍しくない。特に球径制御が求められる単分散球合成では通常意識されづらい因子についても精査する必要がある。今後は、微量水分を定量し、溶液中で起きている現象を明らかにしていく予定である。

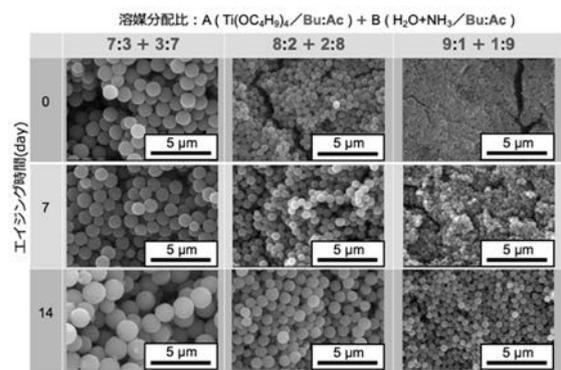


図 1 チタニア球径に対する溶媒分配およびエイジングの影響

# 3D 積層造形で作製したアルミナセラミックス内部欠陥形成機構の放射光 X 線 CT 観察

物質・材料研究機構

大熊 学

## 1 はじめに

近年、粉体成形技術の一つとして 3D 積層造形技術が注目されている。金属、高分子分野では、レーザーで熔融させて高強度部材を実現でき、工業製品として普及した。セラミックスに対してもレーザーを用いた 3D 積層技術の適用は試みられているが、融点が高く熔融による部材製造は極めて困難である。これを解決する方法として、「粉末の乾式成形法」と「液滴の浸み込みによる湿式法」を組み合わせたバインダージェット(BJ)法の開発が進んでいる(図 1)。BJ 法は、粉体積層毎に結合剤を溶解させた液体バインダーをインクジェットプリンターで製品断面形状を描くように

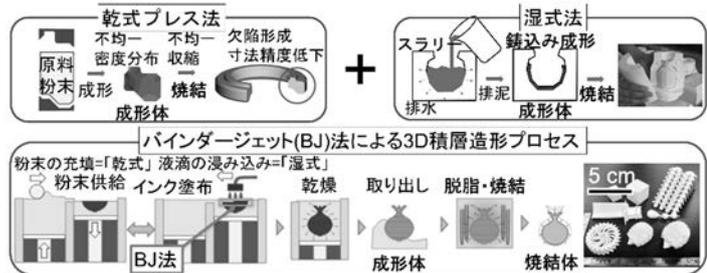


図1. バインダージェット(BJ)法は、「乾式」と「湿式」を組み合わせた技術であり、大きさや形態の異なる多種多様な欠陥構造を含んでいる。

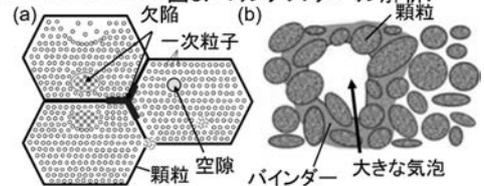


図2. (a)顆粒の乾式成形に起因する様々な欠陥、(b)バインダーの不均一浸透に起因する残留気泡

噴射し 3D 成形体を造形する手法であり、バインダー除去(脱脂)・焼結を経て最終製品となる。他方、原料として顆粒と呼ばれる一次粒子の造粒体を充填するが、顆粒自体がマルチスケールの階層構造を持ち、(1)成形体中には顆粒間の隙間、顆粒内の空隙や一次粒子間の隙間等の初期欠陥(図 2a)が存在し、焼結後も様々なき裂欠陥や気孔として残存する[業績 7(6 頁記載)]。さらに、顆粒の不均一充填によりバインダーの浸透も不均一となり、(2)局在したバインダーが大きな気泡として残留(図 2b)[Zhuo, 2014]することが問題である。この問題解決のためには、原料顆粒中の欠陥およびプロセス中に生じる欠陥を含めた多種多様な欠陥構造を明確化すること、およびそれらが後工程の焼結プロセスでいかに変形(収縮 or 成長)するかを解明することが重要となる。これには高温 *In-situ* 観察により成形時の粒子充填構造を基に、粒子配置の 3D 変化をリアルタイムで整理・モデル化し、多種多様な欠陥の成長を個別に理解することが有用である。近年、放射光 X 線 CT の発達により高速かつ高分解能での撮像が可能となり、焼結過程の 4D *In-situ* 観察が実現可能となりつつある。

## 2 研究目的

本研究では、乾式と湿式の混合プロセスである BJ 法で形成される成形体の内部構造や後工程の焼結中に生じる欠陥の成長過程を包括的に理解し、メゾスケール欠陥構造の変化の背後にある粒子スケール構造変化のメカニズムを解明することを目的とする。このために、ナノ CT による粒子スケールでの解析とマイクロ CT によるメゾスケールでの解析を組み合わせ、BJ 法による積層造形体中の欠陥構造と焼結中の構造変化をマルチスケールで観察する。

### 3 研究成果

積層造形試料は某社と共同研究において開発したものであるため、論文発表が終了するまで研究成果を公表することはできないが、本研究の概要を説明する。

まず、積層造形体（グリーン体）の品質はバインダー量とインク滴下量に起因するため、試行錯誤の実験が不可欠となる。本研究は焼結中の欠陥形成機構を解明するためのモデル実験であり、グリーン体は最適条件から少し外れた条件で作製し、各焼結段階において微構造の組織観察を行った。本研究の位置付けを模式図3に示す。今回の組織観察と破壊強度の測定結果から、強度は単純に相対密度に依存する訳ではなく、焼結前段階

のグリーン体内部の欠陥分布やその後の焼結過程における欠陥成長 or 収縮によって決定されるものであるということが明らかになった。本研究は、共同利用一般 B の他、2024 年度東京工業大学末松賞の基金の支援を受けて実施したものであり、本研究をさらに飛躍させるための科研費基盤研究 (B) にも採択された。科研費の研究課題は 2025 年度より 4 年間かけて実施する予定で、既に 2025A 期の SPring-8 のマシンタイムも確保している。追加の実験データを取得後、某社と協議の上で、本研究課題で得られた成果も論文発表を予定しており、その際に、研究成果の詳細な公表を行うことを予定している。

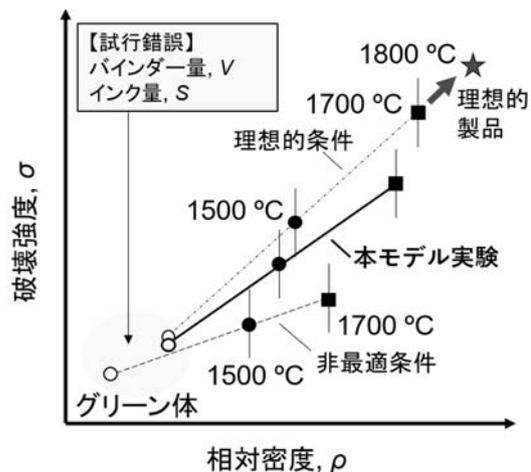


図3. 本研究の位置付けを示した模式図

# 火山ガス分析に基づく草津白根山の浅部熱水系活動モニタリング

東海大学理学部 大場武

## 1 はじめに

草津白根山では、水蒸気噴火が頻繁に発生している。水蒸気噴火の発生メカニズム解明は学術的に価値があり、噴火活動の予測は地域防災に貢献する。水蒸気噴火は地下の熱水溜まりの爆発により発生すると考えられている。地下浅部に発達する熱水溜まりは、地下水と高温の火山ガスが混合して形成される。熱水溜まりでは蒸気相と熱水相が共存しており、蒸気相の一部は火山ガスとして地表に出現する。火山ガスに含まれる成分として、地下水起源成分、熱水系起源成分、マグマ起源成分が考えられる。火山活動の盛衰に伴い、これらの成分の相対比率が変化する。本研究で計画している火山ガスの地球化学的モニタリングにより、これらの成分間の比率の変化を捉えることが期待される。このような地球化学的観測では、例えば電磁気的な探査で得られる比抵抗構造のような地下の三次元的な構造を推定することはできないが、各成分の起源を特定することが可能であり、浅部熱水系活動の解釈・現象の理解において威力を発揮する。東京科学大学が草津白根山で実施している多項目の観測研究に、当研究で想定している成果を付け加えることで、浅部熱水系活動の解釈・現象の理解が進展し、火山噴火予知研究と地域防災に寄与することが期待される。

## 2 研究目的

本研究では、水蒸気噴火の可能性がある草津白根山に赴き、繰り返し火山ガスを採取・分析し、化学組成の時間変化を検出する。分析で得られたデータと地震活動を比較し、浅部熱水系の活動状態を評価する。

## 3 研究成果

2024年に草津白根山山頂火口湖の北山麓に発達する地熱地帯において現地観測を3回実施した。5月8日、7月31日、10月24日に、火山ガスを三か所の噴気孔から直接採取し、その化学組成について分析した。既存の研究から火山ガスの $\text{He}/\text{CO}_2$ 比は地震活動と良く相関することが知られている。調査の結果、 $\text{He}/\text{CO}_2$ 比は2022年5月から2024年5月まで長期的に減少し、2023年まで低い値で停滞していたが、2024年5月から7月にかけて、急激に上昇した。この変化は2024年5月から始まった地震活動の活発化とほぼ同期していた。 $\text{He}/\text{CO}_2$ 比は2024年7月から10月にかけて高い値を保った。

## 4 まとめ

水蒸気噴火が想定される草津白根山において火山ガスを繰り返し採取・分析し、浅部熱水系活動の評価を行った。火山ガスの $\text{He}/\text{CO}_2$ 比に着目すると、2023年まで低い値を示していたが、2024年5月から7月にかけて、急激に上昇した。この変化は、マグマ起源の $\text{He}$ の増加を意味しており、浅部熱水系に対するマグマ性高温ガスの供給流量が上昇したことを示唆する。 $\text{He}/\text{CO}_2$ 比の変化と地震回数の変化はほぼ同期しており、草津白根山における火山活動の活発化が今後、懸念される。

# ペロブスカイト型強誘電体をベースとした 新規負熱膨張材料の研究

近畿大学 理工学部 応用化学科 岡 研吾

## 1 はじめに

温めると縮む負熱膨張材料は、通常の正の熱膨張を抑制することで、熱膨張による熱応力などの問題を解決する手段として大きな注目を集めている。近年、サイト間電荷移動や強誘電転移などに伴う巨大な体積収縮を応用した材料が、その負熱膨張の度合いの大きさから大きな注目を集めている。これら新しい負熱膨張材料の大きな特徴の一つが、組成制御により負熱膨張の温度範囲や大きさをコントロールできることである。負熱膨張の起源となる相転移の一つに、強誘電転移がある。体積変化の大きな強誘電—常誘電転移を応用することにより、非常に大きな負熱膨張を実現することが可能であることが報告されている。本研究では、代表的な強誘電材料である  $\text{PbTiO}_3$  に着目した。 $\text{PbTiO}_3$  は、高温領域で、強誘電相から常誘電相への構造相転移に由来する体積収縮を示すが、高温までただらかに体積減少が起こるため、負熱膨張の度合いが小さくなってしまいうという欠点がある。本研究では、 $\text{PbTiO}_3$  に対し、カチオンサイトとアニオンサイトの置換を同時に行い、その負熱膨張特性を改良することを目的とし実験を行った。

## 2 研究目的

本研究では、新しい負熱膨張材料として、 $\text{PbTiO}_3$  の Ti サイトと O サイトへ同時に元素置換した材料の検討を行った。 $\text{Ti}^{4+}$  を  $\text{Fe}^{3+}$  および  $\text{O}^{2-}$  を 1 価のハロゲンアニオン ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) で置換し、全体としてのチャージバランスを維持しながらの合成を行った。純粋な  $\text{PbTiO}_3$  は 760 K 付近で、強誘電相から常誘電相への構造相転移をし、それに伴って体積収縮が観測される。本研究では、 $\text{PbTiO}_3$  をベースとして元素置換を行い、構造相転移する温度を室温に近い領域まで下げることが目的として研究を行った。本研究課題を利用し、得られた試料の試料片長さ温度変化を、熱機分析装置で測定した。

## 3 研究成果

固相反応法を用いて、 $\text{PbTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-x}X_x$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{I}$ ) の合成を行った。その結果、 $x = 0.3$  までの組成で正方晶ペロブスカイト相が得られることを確認した。これらの試料の焼結体を用いて、試料片長さの温度変化の測定を行った。その結果を Fig. 1 に示す。なお、参照試料として、 $\text{PbTiO}_3$  の試料片長さ温度変化も合わせて測定した。

測定した試料片長さの温度変化は、ハロゲン元素によって大きく異なることがわかった。 $\text{Cl}$  置換および  $\text{I}$  置換をした試料では、熱膨張率に変化が見られる温度が  $\text{PbTiO}_3$  のものより下がったものの、負熱膨張は観測されなかった。一方で、 $\text{F}$  置換した試料では、 $x = 0.2$  の置換量で、全体的な長さ変化量は  $\text{PbTiO}_3$  と同等であるが、室温から大きく負熱膨張を示す振る舞いが観測された。全体的にハロゲンの置換量が増えると、負熱膨張の度合いが小さくなる傾向が見いだされた。これは、置換量を多くする

と、室温でより常誘電相（立方晶相）が安定化されることと結びついていると考えられる。本来は、試料片長さの温度変化を測定する前に、粉末 XRD パターンの温度変化を測定し、相転移挙動を調べておくべきであったが、所有している加熱装置の故障により、測定が間に合わなかった。加熱装置が修理から戻って来次第、粉末 XRD パターンの温度変化を測定し、結晶相の温度変化と試料片長さの温度変化の振る舞いを比較検討する予定である。

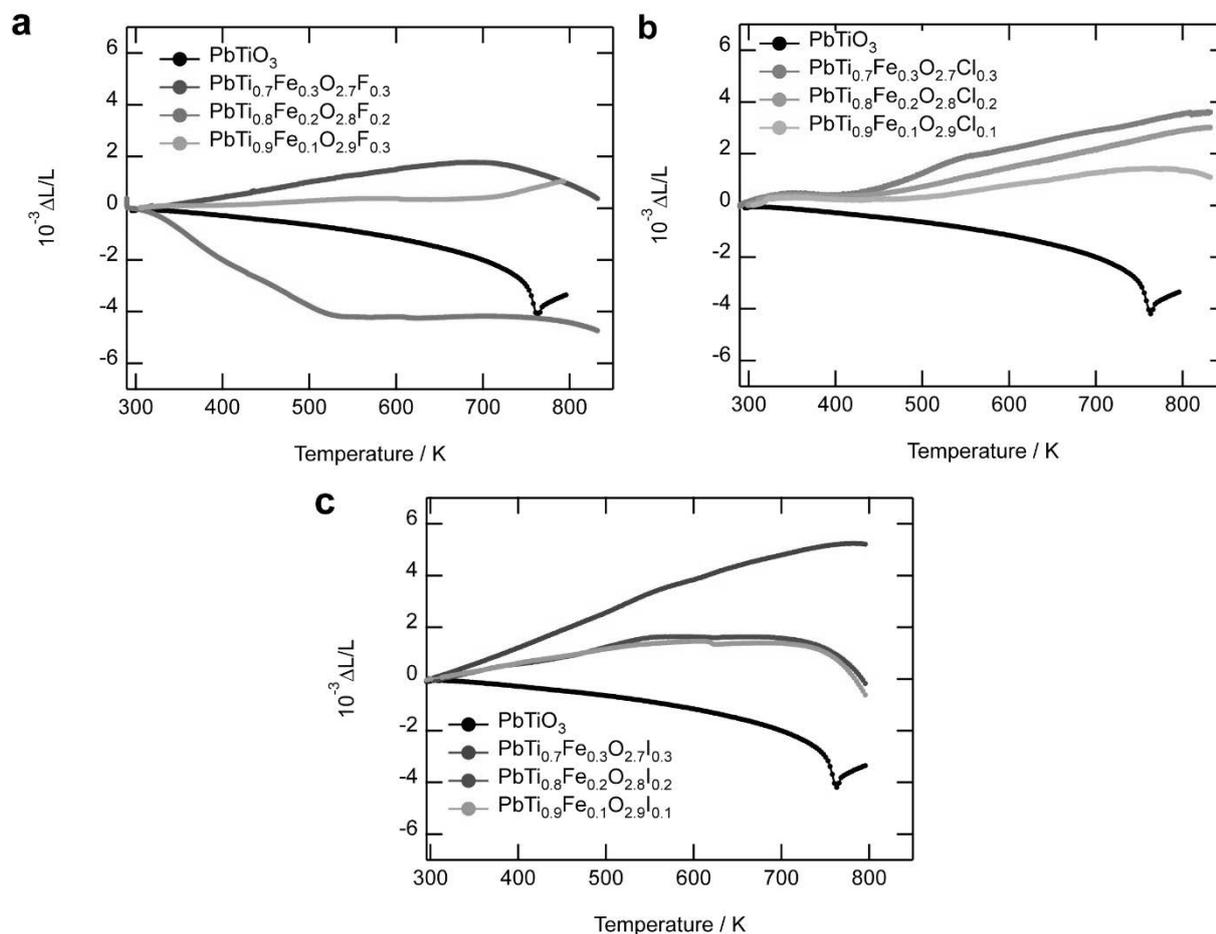


Fig. 1  $PbTi_{1-x}Fe_xO_{3-x}X_x$  ( $X =$  (a) F, (b) Cl, (c) I) の試料片長さの温度変化。  
 $PbTiO_3$  の試料片長さの温度変化を参照データとして合わせてプロットしている。

#### 4 まとめ

強誘電体である正方晶ペロブスカイト  $PbTi_{1-x}Fe_xO_{3-x}X_x$  ( $X = F, Cl, I$ ) の合成を行い、試料片長さの温度変化を測定した。その結果、熱膨張挙動は置換するハロゲン種に大きく依存することがわかった。ハロゲンイオンは単純にチャージバランスを補償する役割だけではなく、ハロゲンイオンと周囲のカチオンとの相互作用が、相転移挙動に大きく寄与していることを示唆する結果である。今後は、粉末 XRD パターンの温度変化を測定し、結晶構造を精密に解析することにより、構造相転移と負熱膨張挙動の関係を明らかにしていく。

# 3次元構造をもつ有機ホウ素化合物の合成と光増感作用に関する研究

名古屋工業大学 大学院工学研究科 小野 克彦

## 1 はじめに

近年、地球温暖化の深刻化に伴い、化石燃料に代わる持続可能なエネルギー源として太陽電池の重要性が高まっている。有機薄膜太陽電池は、軽量でフレキシブルであるうえ、印刷・塗布による製造が可能であり、高いシースルー性を有する。また、室内光などの低照度環境下でも優れた性能を発揮することから、さまざまな場所や用途での応用が期待されている。一方、学術的には、太陽電池が複数の材料で構成されるため、物質間やドメイン界面での電子移動やエネルギー移動に関する研究が活発に行われている。材料開発の面では、これまで主に平面構造を有する物質に焦点が当てられてきたが、3次元構造をもつ化合物の研究はほとんど進んでいない。そのため、物質の次元性とデバイス特性に関する知見は、特定の化合物群に偏っているのが現状である。本研究では、3次元構造を容易に構築できる有機ホウ素化合物に着目し、それを用いた太陽電池の作製と評価を行った。

## 2 研究目的

昨年度の研究により、本研究で開発した有機ホウ素化合物はキャリア輸送性が低いことが明らかとなった。そこで本研究では、これらの化合物を増感剤として用いた太陽電池を作製し、その特性を明らかにすることを目的とした。さらに、物質の次元性がデバイス特性に与える影響について考察し、新たな増感剤の設計指針を探ることを試みた。

## 3 研究成果

本研究では、有機ホウ素化合物を増感剤として用いることで、太陽電池の光電変換効率 (PCE) の向上を目指した。具体的には、ジフェニルアミン部位を有する **3CB-DPA** およびカルバゾール部位を有する **3CB-Cz** を増感剤として用い、太陽電池の特性評価を行った。

具体的には、3次元有機ホウ素化合物である **3CB-DPA** および **3CB-Cz** を合成した。物性評価の結果、両化合物は高い集光性と適切なエネルギー準位を有することが確認された。そこで、これらを増感剤として既存の太陽電池デバイスに添加し、PCEの向上を検討した。デバイス構成はITO/PEIE/Active layer (BHJ) /MoO<sub>3</sub> (10 nm) /Ag (100 nm) を基本とし、アクティブ層には2種類のブレンド系を用いたセル A およびセル B について評価を行った。また、アクティブ層に対して **3CB-DPA** または **3CB-Cz** を 0~2 wt% の範囲で添加したデバイスを作製した。

セル A は、**P3HT** と **PC<sub>61</sub>BM** を重量比 1:0.8 でブレンドし、クロロベンゼンとクロロホルム (体積比 1:1) を溶媒とする濃度 18 mg/mL の溶液を調整し、スピコート法により活性層を作製した。一方、セル B は、**PTB7-Th** と **PC<sub>61</sub>BM** を重量比 1:1.5 でブレンドし、クロロベンゼンを溶媒とする濃度

25 mg/mL の溶液を用いて、同様に活性層を作製した。

セル A における太陽電池特性を表 1 に示す。増感剤を添加しないデバイス 1 と比較して、**3CB-DPA** を 1 wt% 添加したデバイス 2 では、光電変換効率の平均値 ( $PCE_{AVE}$ ) が大幅に低下した。一方、**3CB-Cz** を 1 wt% 添加したデバイス 4 では、デバイス 2 ほどの低下は見られなかった。そこで、**3CB-Cz** の添加濃度を 0.5~2 wt% (デバイス 3~6) で変化させたところ、デバイス 5 で光電変換効率の最高値 ( $PCE_{MAX}$ ) がデバイス 1 を上回った。さらに、デバイス 6 では  $PCE_{AVE}$  と  $PCE_{MAX}$  の両方がデバイス 1 の値を超え、**3CB-Cz** の添加によって性能が向上することが確認された。 $PCE_{MAX}$  の上昇率は 7% であり、この改善には短絡電流密度 ( $J_{sc}$ ) の上昇が寄与していたと考えられる。

表 1. 太陽電池特性 (セル A)

デバイス	増感剤	濃度(wt%)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$PCE_{AVE}$ (%)	$PCE_{MAX}$ (%)
1	無	—	5.005	0.545	0.667	1.817	2.019
2	<b>3CB-DPA</b>	1	3.193	0.535	0.689	1.194	1.900
3	<b>3CB-Cz</b>	0.5	4.385	0.540	0.656	1.559	1.900
4	<b>3CB-Cz</b>	1	4.655	0.540	0.637	1.604	1.792
5	<b>3CB-Cz</b>	1.5	5.031	0.554	0.648	1.793	2.082
6	<b>3CB-Cz</b>	2	5.724	0.555	0.651	2.066	2.158

セル B の太陽電池特性を表 2 に示す。増感剤を添加しないデバイス 1 について、表 1 のセル A と比較すると、セル B の方が全体的に高い性能を示した。デバイス 1 に対して **3CB-DPA** を 1 wt% 添加したデバイス 2 では、表 1 と同様に PCE が大幅に低下した。一方、**3CB-Cz** を 1 wt% 添加したデバイス 4 では PCE が上昇し、1 wt% 添加により **3CB-Cz** の増感効果が確認された。 $PCE_{MAX}$  の最大値はデバイス 5 で、 $PCE_{AVE}$  の最大値はデバイス 6 で観測された。これらの結果から、 $PCE_{MAX}$  の値に基づく最適添加量は 1.5 wt% であると考えられる。**3CB-Cz** による増感効果は最大で 14% の PCE 向上をもたらし、セル B ではセル A よりも高い上昇率が得られた。この性能向上には、フィルファクタ (FF) の増加が寄与していたと考えられる。

表 2. 太陽電池特性 (セル B)

デバイス	増感剤	濃度(wt%)	$J_{sc}$ (mA cm <sup>-2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF (%)	$PCE_{AVE}$ (%)	$PCE_{MAX}$ (%)
1	無	—	14.661	0.814	0.547	6.527	6.616
2	<b>3CB-DPA</b>	1	13.505	0.792	0.548	5.859	6.091
3	<b>3CB-Cz</b>	0.5	9.965	0.795	0.568	4.494	5.632
4	<b>3CB-Cz</b>	1	14.901	0.801	0.568	6.780	6.906
5	<b>3CB-Cz</b>	1.5	12.837	0.805	0.613	6.337	7.515
6	<b>3CB-Cz</b>	2	14.144	0.810	0.599	6.887	7.421

**3CB-Cz** のみに増感作用が観測された点について、現在、分子構造および物性の観点から調査を進め

ている。**3CB-Cz**と**3CB-DPA**のLUMO準位を比較した結果、**3CB-Cz**の方がより深いエネルギー準位を有することが分かった。現時点では、この差異がキャリア輸送性や電荷再結合挙動に影響し、増感効果の有無として現れたと推測している。

#### 4 ま と め

本研究で開発した3次元有機ホウ素化合物は優れた光吸収特性を示し、有機薄膜太陽電池に添加することでPCEを約14%向上させた。この性能向上は、ホウ素化合物による増感効果に起因すると考えられる。得られた結果は、3次元有機ホウ素化合物が有機エレクトロニクス分野における機能性材料として有望であることを示唆している。さらに、本研究の成果を分子設計にフィードバックすることで、今後の3次元有機化合物の設計指針の拡充が期待される。今後の研究の進展により、3次元構造の特性を活かした新たな材料開発がさらに促進されることが考えられる。

# シリカおよびシリケートの構造と物性

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

シリカおよびシリケートはSi-O結合を主要な骨格とする化合物群である。Siには価電子が4個あり、またSiはO以外の非金属軽元素とも強い結合を形成することから、最近接原子との結合による局所構造およびより長距離の三次元的な網目構造ともに自由度が大きく、非晶質化による構造多様性も有する。これらの化合物群の構造と物性との関係の理解は、これらを光学材料をはじめとする機能材料として応用する際に不可欠である。

## 2 研究目的

本研究では、組成が $\text{SiO}_2$ である結晶や非晶質(シリカガラス)、およびSi-O結合とSi-C結合の両方を含む有機-無機ハイブリッドなど、多種のシリカおよびシリケートの構造と物性との関係を種々の分光法・測定法を用いて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シリカガラスが合成できる無共溶媒ゾル-ゲル法によって、シリカゲル前駆体である多孔質シリカゲルの合成に関する研究を行った。ゾル-ゲル法でのシリカガラス合成での典型的ケイ素源であるテトラエトキシシラン(TEOS)とテトラメトキシシラン(TMOS)、およびそれらの混合物が、本手法による多孔質シリカゲルの形態に与える影響の解明に取り組んだ。

## 3 研究成果

シリカガラスの液相合成での代表的な前駆体であるテトラエトキシシラン(TEOS)とテトラメトキシシラン(TMOS)の混合溶液からシリカガラス前駆体用の多孔質シリカゲルの無共溶媒ゾル-ゲル合成を行い、TMOSの割合が大きい溶液ではゲル化が起こる際の加水分解時の発熱が大きいため、ゲル内に温度勾配が生じて細孔径の空間分布が大きくなりやすく、シリカガラスの前駆体として適した多孔質ゲルは得にくいことを見出した。この結果、無共溶媒ゾル-ゲル法による多孔質シリカゲル作製用のケイ素源にはTEOSが適していることが明らかとなった。

## 4 まとめ

無共溶媒法による、多孔質シリカゲルを経由したシリカガラス合成では、ゾル-ゲル法でのシリカガラス合成での典型的ケイ素源であるテトラエトキシシラン(TEOS)とテトラメトキシシラン(TMOS)のうち、前者が適していることを明らかにした。その理由として、ゲル化反応時の発熱という、従来見過ごされていたケイ素源の性質が重要であることが確認された。

## 高密度エネルギー放射に耐える先進材料の計測と応用開発

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 東京科学大学フロンティア材料研究所の真空蒸着装置を有効利用して諸材料を加熱し、各種計測装置により、高温下での表面損耗量等を測定する。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、近く再開する高密度エネルギー放射に耐える先進材料開発のために、継続中の関連計測装置の整備と新規な方法の調査・提案をした。

### 3. 研究成果

#### 3-1 多種レーザー変位計の検討と新規調達

以前の材料損耗研究、損耗開始閾値の詳細測定には、かなり少量の損耗量・絶対値を測定するために、K社の変位計の使用が便利で役に立ち、現在プラズマ対向壁・核融合材料第1候補となっているタングステンの高エネルギー密度入射による損耗閾値の我々のグループの先行成果が、世界的にも注目された。現在もこの種の研究は、さらに、より有望なタングステン合金について、検討中で、近く、A社との共同研究を開始予定である。

但し、より変位計遠距離設置の可能性と、より絶対値の大きな損耗量測定のために、或いは変位計と被測定材料との間に、例えば窓板などの隔壁が入ってくる場合の測定のために、K社以外の変位計の併用を計画した。そこで、O社の変位計が、最近の研究・開発の結果として、新製品が出ていることが判明したので、これらの基幹部品を発注し、入荷直後の初期試験結果を収得した(図1)。O社変位計対応部が図1の中央から左半部で、すでに稼働済のK社変位計対応部が図1の中央から右半部である。O社変位計ヘッドが、図1の左端青色部分にあり、同社簡易スタンド上に載っている。すぐ右横は臨時使用のK社電源部であり、引き続きO社変位計通信ユニット、同社アンプユニットがあり、アンプユニット上端コネクターからO社ヘッドへケーブル接続となっている。



図1 新規に取り揃えたO社の変位計(より長距離のその場変位計測のため)

#### 3-2 制御と計測用PC機器の整備

長年使ってきた同上機器のOSは、多くがMS Windows XPであり、近年のPC基本OSに比べて旧式であり、特に2025年10月予定のWin10サポート終了後は、セキュリティ確保上から、新OSで稼働するPC機器への切り替えが必須である。そこで、我々もとりあえず、1系統のみ切り替えのために、ポータブルPCを発注し、現在、検収後の使用を完了した(図2)。

同図下半部に新PCが、蓋を開いた状態で示されており、右上コーナー部に画面拡大表示用液晶モニターがある。PCのOS対応は両者ともWindows11であるが、研究費総額内に装置費用を収めるために、1つ前のバージョン仕様の機器であり、新規稼働に最新バージョンの場合よりも、多くの時間と努力を要した。



図2 変位と厚さ測定法改良のための可搬PCシステムの整備

これらの機器が揃ったので、新変位計による損耗量測定と、大型核融合装置プラズマ対向壁の損耗対策安全モニター向けの研究を開始した。

### 3-3 新しい提案（単純変位計測から OCT 計測へ）

単層並びに多層複合材料へ OCT（光コヒーレントトモグラフィ）計測法を適用できれば、より高精度かつ厳しい環境下の材料測定ができる。但し、例えばタングステンなどの可視域不透明材料の場合には、光源自体の開発と随伴干渉計測法の開発が必要であるが、将来的に有望となる可能性が大きい。

4. 謝辞 本研究は、東京科学大学（旧・東京工業大学）・フロンティア材料研究所と九州大学応用力学研究所との共同研究経費の援助を受けた。また、前所の共同研究支援職員、後所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<sup>A,B</sup>、井澤靖和<sup>B</sup>、徳永和俊<sup>C</sup>、川路 均<sup>D</sup>、平等拓範<sup>E,F</sup>、野上修平<sup>G</sup>、  
<sup>A</sup>応用ながれ研究所、<sup>B</sup>レーザー技術総合研究所、<sup>C</sup>九州大学応用力学研究所、  
<sup>D</sup>東京科学大学（旧・東京工業大学）・フロンティア材料研究所、<sup>E</sup>分子科学研究所、  
<sup>F</sup>理化学研究所、<sup>G</sup>アライドマテリアル。

6. 国際会議の日本国開催準備計画 本共同研究テーマに関連の深い国際会議を日本で開催してほしいとの依頼が急遽 2025 年 3 月に入り、根回しを含む実現可能性の検討を開始した。本報告書の報告者は、40 年以上にわたり高パワーレーザー装置の開発と応用に関する隔年開催の国際会議の国際組織委員として、毎回の会議運営と報告論文の出版に尽力している。コロナウィルスの蔓延や、世界各地における戦争勃発と和平未解決状態の継続状態で、当該国際会議の開催も近年は以前と異なりかなり不規則となっているが、何とか持ちこたえて、継続の努力を続けている。次回開催はフランスの予定であったが、諸般の事情によりこれが不可能となり、ごく最近、フランスより日本の国際組織員会会員宛てに、日本開始の可能性の打診があった（参考資料 1）。そこで本共同研究報告者は、以前に日本開催の提案をしていたこともあり、次回委員長最適任者の選定や開催地の決定を含む以後の会議開催に向けた立ち上げ業務を進行中である。

### 7. 参考情報

7-1 前回会議（ハイパワーレーザーシステムとアプリケーションに関する XXIII 回国際シンポジウムの日本開催について、急遽、当初予定のフランス機関（予定委員長）から依頼があった。諸般の事情でフランス開催が難しくなったので、日本で開催を引き受けてほしいとのことで、引き受けるのがよさそうであるので、実現可能性を諸委員などにも根回しすることを開始した。

（報告書完成・提出日は 2025 年 3 月 31 日）

# 分子形成を生じる無機固体における圧力誘起構造相転移の探索

名古屋大学大学院工学研究科 片山尚幸

## 1 はじめに

スピネル格子系は、高い格子対称性に由来した電子自由度の縮退、幾何学フラストレーションに由来した電子自由度のせめぎ合いなど、多くの要素が絡み合うことで興味深い電子物性や機能を多数発現する物性物理のフロンティアである。こうしたスピネル化合物に創出する電子物性として、電荷自由度を持つ系で現れる圧力誘起金属-絶縁体転移に着目する。重い電子系で知られる  $\text{LiV}_2\text{O}_4$  や、超伝導体  $\text{CuRh}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuRh}_2\text{Se}_4$  など、パイロクロア格子を形成する B サイトに電荷自由度をもつスピネル化合物は多数存在するが、これらはいずれも圧力印加により絶縁体化を生じるという共通した特徴が存在する。絶縁体化の起源として、圧力下で電荷秩序が誘発されたことが考えられるが、電荷自由度をもついずれのスピネル格子系物質においても電荷秩序絶縁体相の結晶構造を解明した例は報告されていない。本研究では、これらの物質系に共通する圧力下の物理を高圧下放射光 X 線構造解析により明らかにすることを目的とする。

## 2 研究目的

単結晶試料を用いた放射光 X 線精密構造解析を行うため、化学気相輸送法を用いて  $\text{LiV}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuRh}_2\text{S}_4$ ,  $\text{CuRh}_2\text{Se}_4$  および  $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  の単結晶試料の育成を行う。ヨウ素を輸送剤として 2 ゾーン炉を用いて温度勾配をつけることにより、低温側に大型単結晶を育成することができる。得られた試料に対しては MPMS による磁化測定と PPMS による電気抵抗測定を行い、キャラクタリゼーションを行う。その後、あいちシンクロトロン BL5S2 や SPring-8 BL02B2 における粉末回折実験、SPring-8 BL02B1 における単結晶 X 線回折実験で常圧下における結晶構造の温度依存性を詳しく調べ、最終的に圧力下での回折実験を BL10XU で行う。25 GPa 以下の回折実験を予定しており、その間に生じる高圧相の構造をリートベルト解析や理論計算を利用することで明らかにする。

## 3 研究成果

笹川研究室の電気炉を用いた化学気相輸送法より、 $\text{CuIr}_2\text{S}_4$  の大型単結晶試料を得ることに成功した。本年度には高圧下单結晶回折実験の下準備として、BL10XU で高圧下での粉末回折実験を行った。25 GPa までの圧力印加の過程で 2 度の構造相転移が現れることを明らかにした。低圧相は常圧低温で現れる結晶構造を仮定することで問題なく解析することができたが、高圧相はユニットセルの体積が倍になっており、リートベルト解析ではリファイナブルパラメータが多すぎることから局所解に陥ってしまい、正しい構造を得ることができない。ユニットセルから推察される高圧相構造の特徴を踏まえて最小限のリートベルト解析を行い、高圧相構造解析のための初期構造を構築し、構造最適化計算を行うことで高圧相の候補構造を構築した。得られた構造から計算されたシミュレーションパターンはリファインを行うことなく高圧下での回折パターンをよく再現した。このことは、得られた結晶構造が信頼のおけるも

のであることを示している。

得られた結晶構造は、低圧力領域(常圧低温相)で現れるものとは異なる電荷秩序/分子形成パターンを形成していた。大きな違いは、低圧力領域(常圧低温相)で形成される電荷秩序パターンはパイロクロア格子における”Anderson 条件”を満たしていないのに対して、高圧下での電荷秩序パターンはパイロクロア格子における”Anderson 条件”を満たしている点である。このことは、圧力下でクーロン反発の影響が増強されたことが高圧下での構造相転移の引き金になっていることを示唆している。

#### 4 ま と め

以上のように、CuIr<sub>2</sub>S<sub>4</sub>において圧力下での2度の構造相転移を確認し、高圧構造を解き明かすことに成功した。2025年度に予定している高圧下单結晶 X 線回折測定により、温度因子や正確な原子位置を含むより定量的な評価が可能になると期待している。

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2本の論文として成果をまとめた。さらに3本の論文を現在投稿中である。

T Hara, N Katayama, S Kitou, K Kojima, S Kawaguchi, H Sawa

Physical Review B 110 (2), L020103

N Katayama, K Kojima

Journal of the Physical Society of Japan 93 (11), 111004

# 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

レアメタル元素である Co の使用量削減は、持続可能なリチウムイオン電池の開発における重要課題のひとつである。この課題に対し、Co の一部を地殻中に豊富に存在する Ni と Mn で置換した 3 元系正極材料  $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$  (NMC) が有望視されている。さらに、NMC のコアシェル構造において、粒子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、電池特性が向上することが報告されている[1]。しかし、既往研究は結晶粒界や多形の影響を含むバルク多結晶体を対象としており、傾斜組成構造と電池特性との本質的な相関の解明には至っていない。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ー堆積(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

試料作製には、パルスレーザー堆積法 (PLD) を採用した。SrTiO<sub>3</sub> (100) 基板の上に SrRuO<sub>3</sub> 下部電極層を 50 nm 成膜後、基板温度 520°C、酸素分圧 500 mTorr、レーザーフルエンス 0.57 J/cm<sup>2</sup> の条件下で、NMC 均一組成膜(NMC)、および Co の濃度勾配方向の異なる UP(NMC 表面)・DOWN (NM 表面) 2 種類の NMC 傾斜組成膜を 130 nm 製膜した。傾斜組成膜の作製には、仕込組成  $\text{Li}_{1.4}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  (NMC) と  $\text{Li}_{1.4}\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (NM) の 2 種のターゲットを高速で交互に照射することで、基板側から膜表面側にかけて NM(NMC) から NMC(NM) へと連続的に組成が変化する構造を実現した。作製した薄膜は、X 線回折 (XRD) および二次イオン質量分析 (SIMS) により構造および組成評価を行なったところ、膜表面側から基板側に向かうにつれて Ni 組成の線形増加 (減少)、Mn 組成の一様性、Co 組成の線形減少 (増加) が確認され、設計通りの傾斜組成構造が形成されていた。

Fig. 1 は均一組成(NMC)および傾斜組成(UP・DOWN)の NMC エピタキシャル薄膜における放電容量のサイクル特性評価結果を示している。均一組成の NMC と比較して、傾斜組成の UP は低レート条件下において放電容量が単調減少する傾向を呈したが、1C レートにおいては同等の高い放電容量を維持した。一方、表面が NM となる DOWN については、UP と比較して放電容量が半減以下となっていた。特筆すべきは、10C 以上の高レート条件下において UP の放電容量が NMC を上回った点であり、これは UP の化学的安定性に起因する優れたサイクル特性を示唆する結果である。

#### 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、これらの薄膜を用いた電池性能評価を行なったところ、均一組成の NMC と同程度の充放電容量と高レート充放電条件下における優れた化学的安定性が確認された。その発現機構の起源として、これらの傾斜組成構造特有の電子状態分布が寄与している可能性が考えられる。今後の研究展開として、深さ分解能を有する XANES 測定を実施し、安定性向上のメカニズムの検証を進める予定である。

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

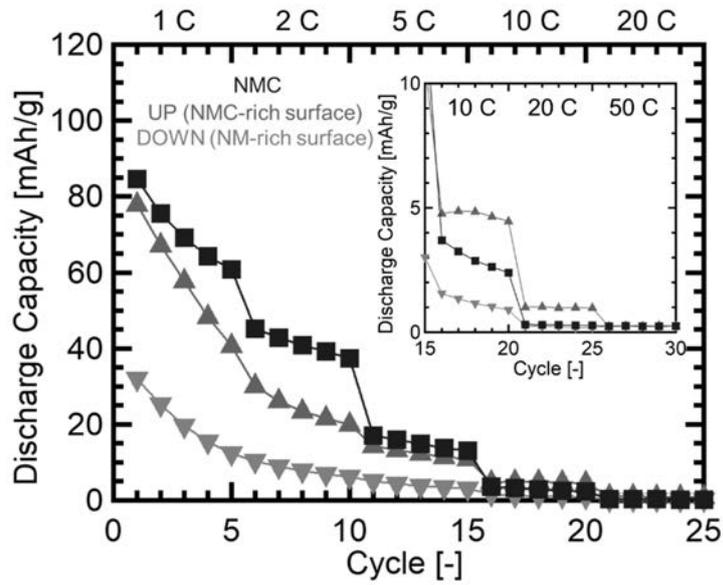


Fig.1 Cycle performance of discharge capacity between NMC (blue), UP (pink), and DOWN (light blue). Inset shows the magnified views in high-C rates.

# 白根火砕丘群の噴火履歴とマグマ―熱水系の時間変化の解明

山梨県富士山科学研究所 亀谷 伸子

## 1 はじめに

草津白根火山は歴史時代以降、水蒸気噴火を10回以上発生している国内有数の活火山である。これら歴史時代の噴火は、2018年噴火を除き、全て白根火砕丘群周辺で発生しているため、今後も再噴火が懸念されている。小規模な噴火であっても、火口近傍では大きな被害が生じる可能性があるため、過去の詳細な噴火履歴に基づいて噴火ポテンシャル評価をおこない、効果的な観測体制整備や火山防災対策をおこなう必要がある。

## 2 研究目的

本研究は、噴出物の地質調査および物質科学的解析をおこない、草津白根火山の北側を構成する白根火砕丘群の噴火履歴を高分解能で復元し、噴火の規模・頻度およびマグマ―熱水系の時間変化を明らかにすることを目的とする。

## 3 研究成果

東京科学大学草津白根火山観測所を拠点として、草津白根山において2回の地質調査を実施した。その結果、白根火砕丘群の北側の渋峠周辺において7枚の火山灰層(L1~L6)が堆積していることを確認できた。最下位の厚い水蒸気噴火の火山灰層の直下から約7700年前頃の放射性炭素年代が得られた。同火山灰層は上位の火山灰層よりも層厚が大きいため、比較的規模の大きな水蒸気噴火であると考えられ、この頃から白根火砕丘群は水蒸気噴火を繰り返していたことが示唆される。また、本白根火砕丘群の登山道沿いでは、3枚の火山灰層(L1~L3)が堆積していることが確認でき、最下位の水蒸気噴火の火山灰層直下の土壌から約2200年前の放射性炭素年代が得られた。本白根火砕丘群ではこの頃から水蒸気噴火が複数回発生していたと考えられる。これまでに得られた他の地点での火山灰層の分布をふまえ、火口からの距離と層厚を考慮すると、本白根火砕丘群よりも白根火砕丘群のほうが水蒸気噴火の規模は大きいと考えられる。

## 4 まとめ

白根火砕丘群と本白根火砕丘群周辺の地質調査の結果、それぞれの火砕丘群起源と考えられる水蒸気噴火の火山灰層が複数枚認められた。白根火砕丘群では約7700年前以降、本白根火砕丘群では約2200年前から水蒸気噴火が繰り返し発生しており、その規模は本白根火砕丘群よりも白根火砕丘群のほうが大きいことが示唆される。今後は物質科学的な解析をおこない、熱水系の性質についても合わせて検討していく。

# 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

結晶中のフォノンは、固体比熱のアインシュタインモデルやデバイモデルに見られるように通常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（ポンプ・プローブ分光法）。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。

本研究課題をめぐっては、前年度までに数編の論文に成果をまとめてきているが、2024年度の成果として、とくに GaAs 結晶におけるコヒーレント振動を生み出す縦型光学フォノンの役割について明らかにしたので、その概要を以下に述べる[1]。

n-型の GaAs 結晶を中心波長 800nm のレーザーパルスで叩くと、約 800THz 近傍に 2 本の過渡反射率ピークが観測される。この 2 本の過渡反射率変動のうち、高エネルギー側(8.7THz)は LO フォノンの振動によるものであることが、2 連パルス励起法などから分かっている。それに対して、低エネルギー側（7.5THz）に存在する振動成分は LO フォノンがプラズモンと合体した LOPC モードのそれに等しい。すなわち、GaAs 結晶のバンドギャップを越える光パルス照射により、Fig.1 のように光吸収に伴う過程と光散乱に伴う過程が起きていて、それぞれに LOPC モードと LO モードの発生が伴っているのである。

この同定が正しいことは、2 連パルス励起法による実験的検証、振動強度の励起光強度依存性、振動の位相の違いなどからも確認されている

一般にコヒーレントフォノンの生成過程をめぐっては固体表面近傍とバルクでの違いなどを強調する議論なども存在するが、ここでの発見はその問題にも一石を投ずるものになるであろう。

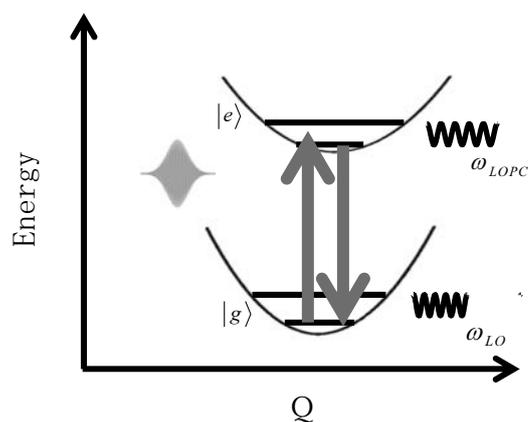


Fig. 1

[1] Dual role of longitudinal optical phonons for generation of coherent oscillations in gallium arsenide under optical pumping, Phys. Rev. B 110, 024314 (2024), Editors Suggestion.

# Quantum Theoretical Model for Coherent Excitation of the Electron-Phonon Coupled Systems

Project Coordinator Name: Yosuke Kayanuma

Affiliation: Faculty of Sciences, Osaka Metropolitan University

## 1 Introduction

In solid state semiconductors and insulators, irradiation of optical pulses upon its surface often results in the excitation of coherent phonon oscillations. This is generally called the *coherent phonons* and attracted much interest on its origin of generations. We are interested in this problem, and carried out experimental studies on the creation mechanism combined with the theoretical investigations. Since the existence of coherent oscillations in the lattice system induces the periodic changes of the reflection or absorption probability of the crystal after the pumping light, the experimental observation has been done as the so-called pump-probe experiment.

## 2 Aims of Research

In 2024, we focused our attention on the problem of the existence of the two modes of coherent phonons in the case of n-GaAs crystals. At low temperatures, the n-GaAs exhibit the two modes of coherent oscillations in the reflectance of probe pulses after the excitation. By our previous works, it was clear that the LO phonons are generated by the resonance Raman process in the ground state. Therefore, we considered that the  $L_-$  mode is generated in the *electronically excited state* of the crystal. Based on this idea, we have carried out extensive studies on the origin of the two branches of the coherent modes, namely the LO mode and the LOPC i.e.  $L_-$  mode. In 2024, we focused our attention on the problem of the existence of the two modes of coherent phonons in the case of GaAs crystals.

## 3 Results

The LO phonons are created in the ground state after the stimulated Raman emission, while the LOPC mode is created in the excited state after optical absorption. This picture is indicated schematically in the Fig.1.

## 4 Summary

We have shown that the optical excitation of the GaAs crystal leads to two types of excitation of the LO phonon-like modes, the bare LO mode in the ground state and the  $L_-$  mode in the excited state. This work has been published in Phys Rev B 110, 024314 (2024) as an Editors Suggestion.

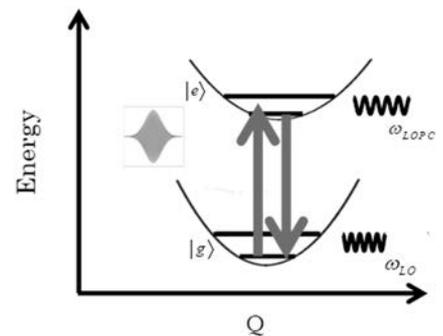


Fig. 1

# 衝撃荷重下の機械的材料特性における 衝撃誘起構造相転移の影響

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

物質内部に衝撃波が誘起されるような強い衝撃荷重に対する機械的特性は、惑星科学における天体衝突問題、航空宇宙工学における宇宙機とスペースデブリの超高速衝突問題、機械工学における爆発・衝突荷重に対する構造体の損傷評価・耐衝撃設計など、様々な理工学分野において必要とされる情報である。しかしながら、現象の普遍性とは相反した実験技術的な特殊性から、そのような強い衝撃荷重に対しての機械的特性と各種材料特性との関係性は未だ十分な理解に至っていないのが現状である。

## 2 研究目的

本研究では、物質固有の特性として衝撃誘起構造相転移に着目し、その衝撃圧縮挙動への影響を評価することを目的とした。衝撃誘起構造相転移は、天体関連物質や機械・構造材料を含め多くの物質で生じ、材料特性に不連続的な変化を与える現象である。そのため、衝撃荷重に対する機械的特性への影響も強く現れると予想される。

## 3 研究成果

本年度においては、フッ化マグネシウム( $MgF_2$ )を対象材料とし用い、平面衝撃波により衝撃圧縮された状態を、衝撃波プロファイル測定および、実時間 X 線回折測定により評価した。 $MgF_2$ は、典型的なイオン結晶であり、高圧力下における構造相転移を含む、様々な固体物性の理論的研究のモデル物質となっている。また、 $MgF_2$ の常圧下における結晶構造が、地球科学において重要な物質である  $SiO_2$  の高圧相であるステショバイトと同じルチル型構造であることから、 $MgF_2$  の高圧相構造に関して強い関心を持たれている。単結晶試料に対して実施した衝撃波プロファイル測定により、衝撃圧縮下において、 $MgF_2$  がルチル型構造から  $PdF_2$  型構造と同程度の密度の相に転移していることが示された。また、その相転移圧は、 $[100]$ 方向の圧縮では 16 GPa、 $[111]$ 方向の圧縮では 41 GPa と、顕著な結晶方位依存性を示すことが明らかとなった。多結晶試料に対して実施した衝撃圧縮下の実時間 X 線測定により、高圧相転移後の結晶構造が、確かに  $PdF_2$  型であることが確認された。また、圧力解放過程において、圧縮前のルチル型構造単相ではなく、ルチル型構造と  $\alpha$ - $PbO_2$  型構造の混合相状態に逆転移することも明らかとなった。

## 4 ま と め

本研究で確認された、衝撃圧縮・解放過程における  $MgF_2$  の一連の相転移は、100 ns 程度という非常に短い時間スケールで進行したものである。また、同相転移は顕著な結晶方位依存も確認されている。これらのことから、一連の相転移機構は、再編型ではなく変位型であると結論付けられる。

# 様々な基板上に作製した逆ペロブスカイト型 マンガ窒化物薄膜における輸送特性

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。その中でも、 $Mn_3Sn$  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、 $\Gamma_{4g}$  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。これまでに我々は  $MgO(001)$  基板上への  $Mn_3(Ge,Mn)N$  単相薄膜のエピタキシャル成長に成功しているが、得られた薄膜では異常ホール効果は観測されなかった。この原因として、 $Mn_3Sn$  で見られたように、異常ホール効果の磁場印加方位依存性が  $Mn_3(Ge,Mn)N$  にもある可能性を考えた。そこで本研究では、これまでの  $(001)$  面外配向薄膜と異なる、 $(111)$  面外配向  $Mn_3(Ge,Mn)N$  エピタキシャル薄膜を作製し、その  $Mn_3(Ge,Mn)N$  薄膜の磁場下輸送特性の調査を目的とした。

## 3 研究成果

$Mn_3(Ge,Mn)N$  薄膜はパルスレーザー堆積(PLD)法を用いて作製した。 $Mn_2N_{0.66}$ ,  $Ge$  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  $Mn_3(Ge_{0.6}Mn_{0.4})N$  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  $4 \times 10^{-5}$  Pa、基板温度  $500^\circ C$  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  $MgO(111)$ 、 $Al_2O_3(0001)$ 、 $GaN/Al_2O_3(0001)$  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、輸送特性測定には MPMS-3(カンタムデザイン社)の抵抗測定オプションを用いた。

XRD の結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  基板上では薄膜由来の配向ピークは見られなかった。大きな格子不整合性による多結晶化か、あるいは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  表面の酸素と反応して酸化物を形成した可能性が考えられる。一方、 $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (0001)基板上および  $\text{MgO}(111)$ 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、 $\text{MgO}(111)$  基板上の薄膜では微量の  $\text{MnO}$  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。 $\text{MnO}$  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  $\text{MgO}$  基板表面の水酸化物との反応由来であると考えられる。

次に、ホール効果測定を行ったところ、どちらの薄膜でも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  $\text{Mn}_3\text{SnN}$  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が異常ホール効果発現に必要であると主張している。今回得られた薄膜では格子歪は小さく、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。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、 $\text{Mn}_3\text{GeN}$  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。

さらに今回、現行の磁気デバイスで利用されている磁気抵抗効果(MR)も測定したところ、 $\text{MgO}(111)$  基板上の薄膜では 2 K においても MR は 1%未満しかなかったが、 $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 基板上の薄膜では、最大で約 80%(7 T, 150 K)の MR を発現した。30 K 以下では負の MR、40 K 以上で正の MR となり符号反転も見られた。また抵抗率の温度依存性も二つの薄膜で振る舞いが異なった。一般的に MR は極低温ほど大きい、150 K が最大となり、300 K でも 5%程度(7 T)の MR を示しており興味深い。2 K-350 K の抵抗測定の結果、 $\text{MgO}(111)$ 基板上の薄膜では 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。これはバルク試料と近い振る舞いである。一方、 $\text{GaN}$  上の薄膜では 300 K 付近ではサブ  $\text{m}\Omega\text{cm}$  の抵抗率を示し、150 K 付近までは金属的に減少したが、150 K 以下では半導体的に上昇に転じ、2 K までに 3 桁抵抗率が上昇した。正常ホール効果も強く温度依存性が見られ、150 K 以下では磁場に比例しない振る舞いも見られた。これはフェルミ準位近傍のバンド構造が大きく変化しており、正孔・電子混合キャリアであることを示唆している。混合キャリアの場合、補償効果により MR が大きくなることが理論的に示されており、今回の結果をある程度説明することができる。ただし、MR や抵抗の温度依存性はそれだけでは説明できず、その他の原因、例えば  $\text{GaN}$  との界面反応や  $\text{GaN}$  とのキャリアの交換といった機構を考慮して議論をする必要がある。

#### 4 ま と め

PLD 法を用いて、 $\text{MgO}(111)$ 基板および  $\text{GaN}/\text{Al}_2\text{O}_3(0001)$ 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、(111)面外配向エピタキシャル成長していることが確認された。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。一方、抵抗率および MR の測定から  $\text{GaN}$  上の薄膜でのみバルクと異なる振る舞いが見られ、MR は最大で 80%(7 T, 150 K)と比較的大きな値が見られた。これは一般的な機構では説明できず、より詳細な調査が必要であることが分かった。

# 多元素複合ペロブスカイト酸化物触媒の酸素欠陥形成エネルギー 評価

東北大学金属材料研究所 清原慎

## 1 はじめに

格子欠陥とは、結晶材料中に存在する原子配列の乱れの総称である。これらの格子欠陥は、実用材料中に必ず存在し、半導体中の点欠陥に代表されるように、時にバルクでは実現できない機能を材料に付与することが可能である。材料科学においては、バルク結晶構造の物性や機能に関する研究が長年にわたり集中的に行われており、現在では多くの物性が理論・実験の両面から詳細に理解されている。一方、格子欠陥に着目した研究は、バルク構造に比べると体系的な知見の蓄積が遅れている。しかし、近年の研究により、格子欠陥を適切に制御することが、新たな材料機能の創出や材料開発において極めて重要であることが明らかとなってきている。

## 2 研究目的

材料探索において、酸素空孔形成エネルギーやバンドギャップなど様々な物性を最適化することは極めて重要である。本研究では、触媒中の酸素空孔形成エネルギーと触媒活性との相関性の解明に取り組んだ。また、材料探索そのものを加速させるため、ニューラルネットワークとベイズ最適化を組み合わせた手法を開発した。

## 3 研究成果

### ・酸素空孔形成エネルギーと触媒活性との相関性に関して

第一原理計算により、六方晶ペロブスカイト型酸化物  $ABO_3$  において、Ru を添加することで酸素空孔形成エネルギーが下がることが分かった。これにより、酸素の移動性が増し、結果的に参加が促進されることで触媒機能が向上することが分かった。

### ・ニューラルネットワークとベイズ最適化を組み合わせた手法

ニューラルネットワークと GP を統合した Deep Kernel Learning (DKL) をベイズ最適化に応用した。922 件の酸化物データセット(バンドギャップ、イオン誘電率、電子の有効質量など)および 610 件の実験的な有機-無機ハイブリッドペロブスカイト合金のバンドギャップデータにおいて、DKL モデルは従来の GP と比較して同等以上の探索効率を示した。

## 4 まとめ

本研究では、酸素空孔形成エネルギーが触媒機能に与える影響を第一原理計算により明らかにするとともに、機械学習とベイズ最適化を融合させた新たな材料探索手法を開発した。これにより、格子欠陥の設計指針と探索手法の両面から、次世代材料開発の加速に貢献する成果が得られた。

# 登山者の求める火山情報と登山者に役立つ火山情報の分析

名古屋大学大学院環境学研究科附属地震火山研究センター

名古屋大学御嶽山火山研究施設 金 幸隆

## 1 はじめに

近年、噴火警報が発表される前に火山が噴火し、火口周辺にいた登山者や観光客が噴火に巻き込まれる災害が発生している。御嶽山の2014年噴火や草津白根山の2018年噴火はその代表例である。多くの噴火では、発生前に火山性地震や地殻変動といった前兆現象が観測されることがある一方で、シグナルがあっても噴火に至らないケースも多く、噴火予測は困難を伴う。気象庁が運用する噴火警戒レベルは、レベルが上がると自治体による入山規制が行われ、人々の行動が制限されるが、レベル1では規制がなく登山や観光が可能である。しかし、レベル1の段階でも地下で火山活動が進行している可能性があり、登山者にとって有用な情報を事前に把握できるかどうかは防災上重要となる。したがって、登山者が求める火山活動に関する情報と登山者に役立つ情報を定量的に

## 2 研究目的

本研究では、登山者がどのような火山情報を求めているのかをアンケート調査を通して定量的に明らかにするとともに、登山者にとって実際に役立つ火山活動の情報が何かを解明することを目的とする。調査地域は2014年噴火災害で死者58名と行方不明者5名を伴った御嶽山とした。本調査は、2024年9月28日に地獄谷火口から1km程度と距離的に近い王滝頂上と黒沢十字路の2か所において、剣ヶ峰から下山した登山者263名を対象にアンケート調査を実施した。調査項目は、火山の認知度、火山の活動状況に関する情報収集の実態、噴火警戒レベルと想定火口位置の認知度、観測データの理解度について評価した。

## 3 研究成果

### (1) 火山の認知度と噴火リスクの意識

御嶽山を訪れた登山者は、全員(100%)が「御嶽山が火山である」ことを認識していた。また、「登山中に噴火が発生する可能性」を意識していた登山者の割合は、「常に考えていた」「時々考えていた」と回答した人を合わせると、剣ヶ峰では約85.6%、登山道では約81.4%であった。このことから、多くの登山者が登山中に火山リスクを少なからず意識していることが明らかとなった。

### (2) 火山活動情報の収集状況

登山前に火山活動の情報を調べた登山者は約73.4%であったが、登山中に継続して情報を得た登山者は約52.9%に減少した。登山者は出発前には火山情報を確認するものの、登山中の情報取得する人は著しく減少することが分かった。

### (3) 噴火警戒レベルおよび想定火口域の認知度

気象庁の噴火警戒レベルを「よく知っている」「やや知っている」と回答した登山者は約80.3%であった。一方、「あまり知らない」「まったく知らない」と回答した登山者も約19.8%存在していた。代

わって、想定火口域の位置を正しく把握していた登山者は 35.0%にとどまった。噴火警戒レベルの認知度はあるものの、想定火口の地理的な空間認識など、火山のリスクに関する理解が十分ではないことが示された。

#### (4) 登山中の火山活動情報の関心度と火山観測データの理解度

火山活動に関する情報を「気象庁の火山情報が発表されたら知りたい」と回答した登山者は約 25%に過ぎなかったが、「気象庁の情報に限らず、火山性地震の発生数などのリアルタイム情報を知りたい」と回答した登山者の割合は約 71%に達した。これは、登山者が気象庁による公式な噴火警報だけでなく、火山活動の兆候を示すリアルタイムデータへの関心が高いことを示していると考えられる。

そこで、一般の登山者が火山の観測データをどの程度理解できるのかテストを行った。2022 年 2 月 23 日に噴火警戒レベル 2 に引き上げられた際の地震波形・傾斜計データについて、正しい画像を選択できた登山者の割合は約 19%にとどまった。一方で、火山性地震の日別発生数の推移をグラフで示した場合、登山者の火山活動状況や登山道での防災への意識が向上する可能性が見えてきた。

#### 4 ま と め

本調査の結果、登山者の多くは登山中の火山情報に関心を持ち、噴火警戒レベルの存在を認識しているものの、登山中の情報取得の減少、具体的な火口位置の認識不足、リアルタイム情報提供への高いニーズが課題として明らかになった。特に、火山性地震の発生状況をグラフで提示することで、登山者のリスク意識が向上する可能性が示唆された。今後、分かりやすい情報伝達の仕組みを構築することが求められる。

# 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

熱電性能向上に向けた新しいアプローチとして、フォノンドラッグ効果の活用が期待されている。フォノンドラッグは古くから Si や Ge などの IV 族半導体バルクで観測され、理論的にも議論されてきたが、その発現は極低温領域に限られている。IoT センサの駆動電源応用展開を目指すためにも、発現温度の室温化が強く望まれている。

## 2 研究目的

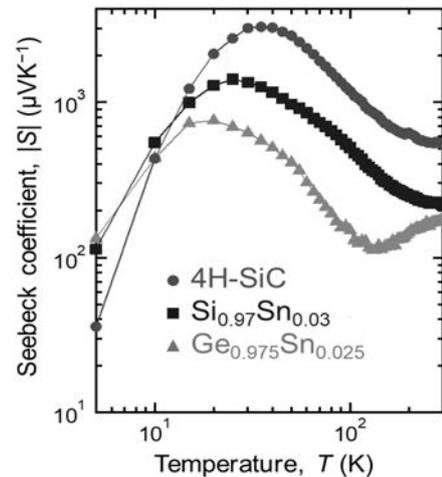
これまでの共同利用推進で、IV 族半導体 (GaAs 基板上 n 型  $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$  薄膜および Si 基板上 n 型  $\text{Si}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  薄膜) において、フォノンドラッグ起因と考えられるゼーベック係数の増大を観測した。ゼーベック係数のピーク温度はそれぞれ 15 K および 25 K であった。フォノンドラッグ効果により増大するゼーベック係数は  $S_g = (m^* v_{\text{ph}}^2 \tau_{\text{ph}}) / (\tau_e e T)$  で定式化されており、フォノン群速度  $v_{\text{ph}}$  が高いほど  $S_g$  は増強される。デバイ温度  $\theta$  (GaAs: 344 K, Ge: 374 K, Si: 636 K) が高い材料であるほど  $v_{\text{ph}}$  が高く、 $S_g$  の増強がより高温まで及ぶため、 $S_g$  のピーク温度も高温化する傾向にあると理解できる。そこで、本年度は、更にデバイ温度の高い材料として 4H-SiC ( $\theta = 1300$  K) を研究対象とし、フォノンドラッグ効果に与える影響を調査した。

## 3 研究成果

イオン注入法を用い、4H-SiC 基板表面に n 型のドーピング層を形成した。4H-SiC 薄膜試料 (Hall 電子濃度:  $3.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  @ 300 K) のゼーベック係数  $|S|$  の温度依存性を Fig. 1 に示す。比較のため図中には、電子濃度が同程度の  $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$  および  $\text{Si}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  薄膜の結果も示す。4H-SiC 薄膜では、巨大な  $|S|$  のピークが 35 K に観測され、その裾野は優に 300 K に届いている。この  $|S|$  の増大は、 $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$  および  $\text{Si}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  薄膜と同様に、フォノンドラッグ起因であると考えられる。また、 $|S|$  のピーク温度は、デバイ温度順に高温化していることがよく分かる。詳細は割愛するが、冒頭で述べた IV 族半導体バルクとの大きな違いは、高キャリア濃度においてもフォノンドラッグ効果が消失しない点 (つまり、高パワーファクタに結実する点) がある。

#### 4 ま と め

フォノンドラッグ効果の発現温度を高温化する指針 (デバイ温度の高い基板を利用すること) を得ることに成功した。



**Fig.1** Temperature dependence of Seebeck coefficient  $|S|$  obtained from different group-IV thin films: 4H-SiC (red circle),  $\text{Si}_{0.97}\text{Sn}_{0.03}$  (blue square), and  $\text{Ge}_{0.975}\text{Sn}_{0.025}$  (green triangle). The Hall electron concentrations in the films were about  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ .

# 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

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。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 4*f* 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).]。近年, NdBi において, ネール温度  $T_N=24$  K での反強磁性 (AFM) 転移に伴う表面状態の出現と, バンド分裂の進展が報告されている。密度汎関数理論 (DFT) 計算によると, これはバンド折り畳みによるハイブリッド化バルクギャップ内に形成されたスピン分裂した表面状態に起因すると示唆されている。これまで NdBi の電子スピン構造に関する情報は, 円偏光二色性 (CD) を用いて推定されてきた。しかし, ARPES における CD 信号は本質的にスピン情報よりも軌道自由度を検出する傾向がある。したがって, スピン分裂を確実に決定するためには, スピン分解 ARPES (Spin-ARPES) の活用が不可欠であった。

## 2 研究目的

本研究では, NdBi の AFM 状態における電子構造のスピン自由度を直接明らかにすることを目的とした。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, レーザーを用いた Spin-ARPES を用いた電子スピン構造の直接観察を行った。

## 3 研究成果

レーザー ARPES により, 表面状態 (ss1, ss2) のバンド分裂が観測され, 温度低下とともにエネルギーギャップが増大することが確認された [図 1 (a)]。次に, 研究の核心であるこれらのスピン自由度をべためるために spin-ARPES を行った。図 1 (b) では, ヘリカルスピン成分に対応する  $S_y$  成分の spin-ARPES スペクトルを代表的な  $k_x$  点で観測したものである。 $k_x=0.25\text{\AA}^{-1}$  で取得した spin-ARPES スペクトルを確認すると, スピンアップとスピンドアウンのスペクトルは, それぞれ異なるエネルギー位置に単一のピークを持つことが矢印で示されている。同様の傾向は  $k_x=0.27\text{\AA}^{-1}$  でも見られるが, ピーク位置はより低エネルギー側へシフトしており, 我々のレーザー spin-ARPES がバンド分散をスピン情報とともに正確に追跡できていることを示している。ss1 と ss2 の 2 つの表面バンドがスピンアップとスピンド

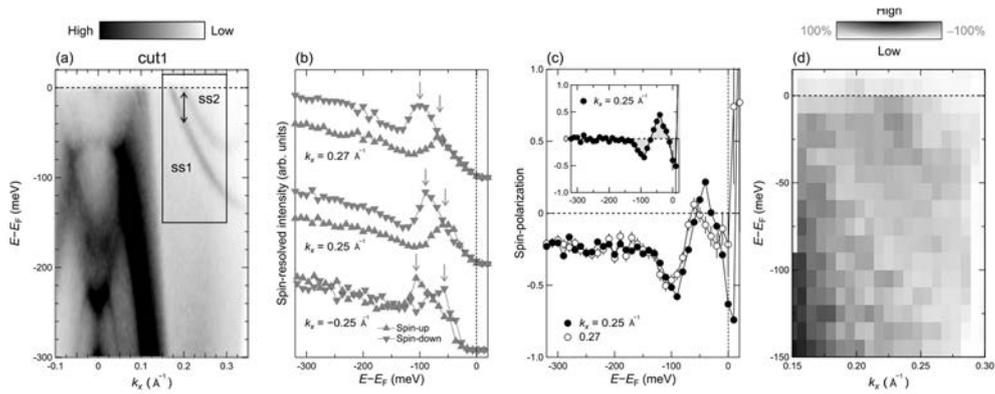


図 1: (a) 反強磁性 (AFM) 状態で形成される表面バンド分散 (ss1 と ss2)。二重矢印は ss1 と ss2 の間の分裂を示す。(b) 代表的な波数点 ( $k_x = -0.25, 0.25, 0.27 \text{ \AA}^{-1}$ ) における spin-ARPES スペクトル。(c)  $k_x = 0.25$  および  $0.27 \text{ \AA}^{-1}$  に対応するスピン偏極スペクトル。スピン分極のバックグラウンドを差し引いた結果を挿入図に示す。(d)  $E-k_x$  領域 [(a) の矩形で示された範囲] で取得したスピン分極バンドマップ。

ウン状態に帰属されることから、これらはスピン縮退の破れによって生じたものであると結論づけられる。スピン分裂に加えて、 $k_x = 0.25 \text{ \AA}^{-1}$  および  $k_x = 0.27 \text{ \AA}^{-1}$  で取得されたスペクトルのほとんどのエネルギー範囲で負のスピン分極が確認された [図 1(c)]。SARPES の特有の複雑さにより、このスピン分極したバックグラウンドの原因を明確に解釈することは困難だが  $p$  偏光光励起下におけるスピン依存の光電子放出行列要素の影響による可能性が高い。バックグラウンドがエネルギーに依存しないと仮定し、観測されたスピン分極からオフセット成分を差し引くことで、初期状態のスピン分極成分を抽出した。その結果を図 2(c) の挿入図に示す。同様の解析を各  $k_x$  点で適用して ss1 と ss2 のスピン分極をスピン分極バンドマッピングとして図 1(d) に示した。

ここで、AFM 状態における ss1 と ss2 のスピン分裂の起源について考察すると、それが時間反転対称性の破れによるものなのか、それとも空間反転対称性の破れによるものなのかという疑問が生じる。この 2 つの可能性を検証するために、逆運動量側  $k_x = -0.25 \text{ \AA}^{-1}$  でのレーザー spin-ARPES スペクトルを取得した [図 2(b) 下部]。  $k_x > 0$  のデータと比較すると、 $k_x = -0.25 \text{ \AA}^{-1}$  におけるスピニアップとスピンドアウンのピーク位置が入れ替わっている。したがって、ss1 と ss2 のスピン状態は運動量 ( $k=0$ ) に関して反対称であることが分かる。この特徴は、空間反転対称性の破れの結果であることを示唆している。

#### 4 まとめ

我々はレーザー Spin-ARPES を用いて、AFM 状態における NdBi のスピンおよび電子構造を調査した。本研究の実験により、表面状態におけるスピン分裂の決定的な証拠が得られた。さらに、スピン分極の運動量依存性を確認することで、このスピン分裂が時間反転対称性の破れではなく、空間反転対称性の破れに起因することを示した。

# レーザー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、または積層造形 (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、レーザー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ーを基材、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り異なる種類の材料を切り替えながら造形可能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、高出力のレーザー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。

昨年度までは HEA として最も研究されている CrMnFeCoNi 合金を使用し、L-DED で造形した WC-HEA 超硬合金の組織や機械的性質を調査してきた。今年度からは、CrMnFeCoNi 合金よりも硬質な HEA である CrFeCoNiMo 合金を WC-HEA 超硬合金に適用することを試みる。今年度はまず CrFeCoNiMo 合金のみで L-DED 加工を行い、L-DED 加工条件が造形材の組織や機械的性質に及ぼす影響を調査した。

## 3 研究成果

種々のレーザー加工条件でビードと面を造形し、断面組織観察、X 線回折による相同定、ビッカース硬度試験等を実施した。ビードはレーザー出力 80 W から 200 W で造形し、面は 120 W から 180 W で造形した。これらのレーザー加工条件は、過去に我々が実施した CrMnFeCoNi 合金の造形結果[4]をもとに設定した。CrFeCoNiMo 合金を L-DED で造形した結果、上記のレーザー出力における低出力条件ではビー

ドと基材間の溶接による接合が不十分となり、部分的に剥離する領域が見られた。図 1 にレーザー出力 160 W で造形した (a) CrMnFeCoNi 合金[4]及び (b) CrFeCoNiMo 合金のビード断面を示す。160 W においても CrFeCoNiMo 合金の造形時に基材へ形成された溶融池の断面積は CrMnFeCoNi 合金のそれよりも小さいことが確認され、またビード断面の基材との接触角も大きいことが確認できることから、CrMnFeCoNi 合金に比較して CrFeCoNiMo 合金の造形性の悪さが示された。高出力条件では造形性が改善されたことから、CrFeCoNiMo 合金の造形性の悪さは主として Mn を Mo に置換したことによる融点の上昇によるものと考えられる。今後 CrFeCoNiMo 合金を WC-HEA 超硬合金に適用して加工する際には、高出力条件で加工していく必要があることが明らかにされた。また X 線回折の結果、FCC 相に加えて  $\sigma$  相等が同定され、ビッカース硬度はレーザー出力の上昇に伴い向上し、最高で 768HV を示した。この値は CrMnFeCoNi 合金のおよそ 200HV に比較して顕著に高く硬質であり、WC-HEA 超硬合金の結合材としての適用が期待できる。

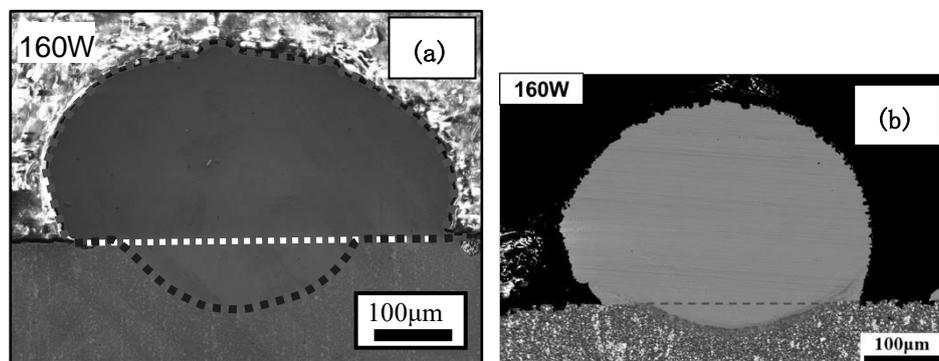


図 1. レーザ出力 160 W で造形した (a) CrMnFeCoNi 合金[4]及び (b) CrFeCoNiMo 合金のビード断面。

#### 4 ま と め

CrMnFeCoNi 合金に比較して CrFeCoNiMo 合金の L-DED 加工時の造形性は悪いが、高出力条件では造形性が改善された。CrFeCoNiMo 合金の造形性の悪さは主として Mn を Mo に置換したことによる融点の上昇によるものと考えられ、今後 CrFeCoNiMo 合金を WC-HEA 超硬合金に適用して加工する際には、高出力条件で加工していく必要があることが明らかにされた。また X 線回折の結果、FCC 相に加えて  $\sigma$  相等が同定され、ビッカース硬度はレーザー出力の上昇に伴い向上し、最高で 768HV を示した。この値は CrMnFeCoNi 合金のおよそ 200HV に比較して顕著に高く硬質であり、WC-HEA 超硬合金の結合材としての適用が期待できる。

#### 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. Hohenwarter, D. Catoor, E.H. Chang, E.P. George and R.O. Ritchie, Science, 345 (2014), 1153–1158.
- [4] K.A. Iلمان, Y. Yamashita and T. Kunimine, J. Adv. Join. Process., 11 (2025), 100288.

# 透明電子伝導性酸化物ガラス材料の開発

愛媛大学 大学院理工学研究科 斎藤 全

## 1 はじめに

酸化物ガラス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  $\text{Sn}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$  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  $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  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<sup>1</sup>。一方、酸化物ガラスでは、遷移金属を多量に含み、電子を伝導キャリアとする  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-P}_2\text{O}_5$  ガラス<sup>2</sup> や  $\text{CdO-GeO}_2$ <sup>3</sup> が報告されており、電子伝導メカニズムは、前者はホッピング伝導<sup>2</sup>、後者はバンド伝導である<sup>3</sup>。これまでに、非晶質  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  に  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  をドーピングすることで電子伝導が発現したことを報告した<sup>4</sup> が、本研究ではさらなる電子輸送特性の向上を試みて、フッ素を一部に添加した上記非晶質物質を作製した。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。本年度は、前年度の成果<sup>4</sup>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

急冷凝固法によって、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  とフッ素ドーピングした非晶質  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$  (組成:  $x\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}y\text{BiF}_3\text{-}(55-x-y)\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}45\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $x = 10\text{-}20$ ,  $y = 20\text{-}45 \text{ mol}\%$ ) 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  $T_{\text{auc}}$  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、キャリアー濃度、キャリアー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  $400^\circ\text{C}$  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  $T_{\text{auc}}$  プロットから、光学バンドギャップは  $3.1 \text{ eV}$  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  $\text{Fe}^{3+}$  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、ショットキー障壁が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  $2.5 \times 10^{-1}$  cm<sup>2</sup>/(V·s)であり、キャリアー濃度は  $2.7 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>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。非晶質物質に観察されることがある、ホール係数とゼーベック係数の間の符号反転は観察されなかった。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。ドーピングした Fe<sup>2+</sup>と Fe<sup>3+</sup>のホッピング混合によって電子が発生する電子伝導のメカニズムをベースとして、フッ素添加によってキャリアーが増加したメカニズムが有力であると考えられる。以上の結果は、文献5に記載されている。

#### 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、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>)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。フッ素が添加された非晶質  $21\text{Fe}_3\text{O}_4-4\text{BiF}_3-30\text{Bi}_2\text{O}_3-45\text{B}_2\text{O}_3$  は、25–400°Cの範囲でn型電子伝導性が向上する。これは、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>(Fe<sup>2+</sup>、Fe<sup>3+</sup>)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、同時にフッ素添加により生成された電子とともにホッピング伝導、あるいはBi<sup>3+</sup>の6s軌道が一部寄与した伝導帯への熱励起されることに由来し、電子が非局在化されるモデルを提案した。具体的には、400°Cにおいてホール移動度が $\sim 0.5$  cm<sup>2</sup>/(V·s)、キャリアー密度が $\sim 3 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>、ゼーベック係数が $-220$  μV/Kであった。いずれもフッ素を添加しない非晶質組成と比べて電子輸送特性が向上している。本研究で特記すべき点は、フッ素添加によって非晶質物質においても電気伝導度が6桁と大幅に増加することを実証したところにある。

- (1) K. Nomura *et al.*, “Room-temperature fabrication of transparent flexible thin-film transistors using amorphous oxide semiconductors” *Nature*, **432**, 488 (2004).
- (2) E. P. Denton *et al.*, “Vanadate glasses” *Nature*, **173**, 1030 (1954).
- (3) S. Narushima, *et al.*, “Electronic transport and optical properties of proton-implanted amorphous 2CdO-GeO<sub>2</sub> films” *J. Non-Cryst. Solids*, **274**, 313 (2000).
- (4) K. Mitsui, Z. Hu, K. Hanzawa, T. Katase, H. Hiramatsu, and A. Saitoh, “Effect of iron substitution on electronic conductivity of bismuth sesquioxide glasses” *J. Appl. Phys.*, **134**, 0751011 (2023).
- (5) K. Mitsui, R. Matsumoto, M. Mori, Z. Hu, T. Katase, H. Hiramatsu, and A. Saitoh, “Enhancement of n-type electronic conductivity in bismuth iron borate glasses by fluorine addition”, *J. Appl. Phys.*, **136**, 235104 (2024).

# スピン状態転移型負熱膨張材料の開発

一般財団法人 総合科学研究機構 酒井雄樹

## 1 はじめに

ナノテクノロジーの分野で問題となっているサーマル・マネジメントの手法として、昇温により体積が収縮する負熱膨張材料が近年注目されている。これまでで最大の体積収縮を示す負熱膨張材料は、 $c/a$ 比 1.23 の巨大正方晶歪みを有する  $\text{PbVO}_3$  を母物質としたペロブスカイト型酸化物である。 $\text{Pb}^{2+}$ の孤立電子対による立体障害効果と  $d^1$  電子配置を取る  $\text{V}^{4+}$ の  $d_{xy}$  軌道秩序により安定化される、 $\text{VO}_5$  ピラミッド型配位が  $\text{PbVO}_3$  の巨大正方晶歪みの起源であり、元素置換により立体障害効果の強さと  $d_{xy}$  軌道秩序の安定性を弱めることで、 $\text{VO}_5$  ピラミッドから  $\text{VO}_6$  八面体への配位状態の変化を伴う、正方晶から立方晶への温度誘起相転移を引き起こすことが可能である。この際に、正方晶歪み解消による  $c$  軸長の収縮が  $a$  軸長の熱膨張よりも大きいため、昇温により 9.3%も体積が収縮する。しかし、この物質群は有害な鉛を含んでいることから、同様のメカニズムにより体積が縮む、非鉛巨大負熱膨張材料の開発が求められている。

## 2 研究目的

ペロブスカイト型酸化物  $\text{BiCoO}_3$  も、 $\text{Bi}^{3+}$ の孤立電子対による立体障害効果と  $d^6$  電子配置の  $\text{Co}^{3+}$ の  $d_{xy}$  軌道秩序を有し、 $\text{CoO}_5$  ピラミッド型配位による巨大正方晶歪み ( $c/a=1.27$ ) を示す。高圧下で軌道秩序が融解する際には、 $\text{Co}^{3+}$ 高スピン状態をとる  $\text{CoO}_5$  ピラミッドから  $\text{Co}^{3+}$ 低スピン状態をとる  $\text{CoO}_6$  八面体へと配位状態が変化し、 $\text{PbVO}_3$  よりも大きな 13%もの体積収縮を示すことから、非鉛巨大負熱膨張材料の母物質として注目されている。我々はこれまでに、 $\text{Bi}^{3+}$ の立体障害効果を減少させるため、Bi サイトへの La 置換を行い、実際に負の熱膨張の発現に成功している。しかし、La 置換体では、低密度相から高密度相への相転移が完全には進行しないため、観測された体積収縮率は 2.6%と、 $\text{BiCoO}_3$  が持つポテンシャルから考えると非常に小さい値であった。そこで、本研究では  $\text{BiCoO}_3$  に対して様々な種類の元素を置換し、相分率変化量の増加や相転移の急峻化、相転移温度の低減といった、負熱膨張特性の改善を目指すことを目的とした。

## 3 研究成果

$\text{BiCoO}_3$  の Bi サイトへの La 以外のランタノイド元素置換体を、マルチアンビル装置を用いた高圧合成法により作成した。得られた試料に対して、放射光施設 SPring-8 で放射光 X 線回折測定を行い、格子体積の温度依存性から熱膨張特性を評価した。Nd 置換体が最も大きな体積収縮率を示し、非鉛の負熱膨張材料では最大の 6.1%に達した。

## 4 まとめ

Bi サイトに置換するランタノイド元素の種類を変えることで、体積収縮率を大きく増加させることに成功した。今後は、Co サイトや O サイトへの元素置換も試み、体積収縮率のさらなる増加を目指す。

# ステイショバイト型 Al, H:SiO<sub>2</sub> の 超イオン H<sup>+</sup>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

SiO<sub>2</sub>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。ステイショバイト型 Al ドープ SiO<sub>2</sub> 中の H<sup>+</sup>は超高压超高温条件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イショバイト型 Al ドープ SiO<sub>2</sub> 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。そのような中、研究代表者は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上にステイショバイトと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、また、同装置を用いてステイショバイト型 SiO<sub>2</sub> を合成できることも報告されている。そこで、昨年度(2022 年度共同研究 採択番号 75)は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上にスピコートした SiO<sub>2</sub> 薄膜を対象に高圧合成実験を行ったが、薄膜界面の接着性の悪さから薄膜がはがれてしまうことを確認した。

## 2 研究目的

本年度は、薄膜への高圧合成が成功した実績がある PLD 法を用い、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 基板上に SiO<sub>2</sub> 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、~1500 K で超高压処理することでステイショバイト型 SiO<sub>2</sub> の大型単結晶薄膜の合成を行うことを目的とする。

## 3 研究成果

PLD 法を用い、非晶質 SiO<sub>2</sub> 薄膜(~50 nm)を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0001)基板上に堆積し、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。回収した試料には基板ピークに加えて新たに 3 つのピークが観測された。そのうち 2 つは(110)配向したステイショバイト型 SiO<sub>2</sub> と良く合致するため、合成に成功したと考えている。今後はより詳細な構造解析とともに~500 nm 程度の膜厚の試料の合成も検討を進める。

## 4 ま と め

本年度は PLD 成膜した SiO<sub>2</sub> 薄膜への超高压処理により、~50 nm の薄い高圧相ステイショバイト型 SiO<sub>2</sub> のエピタキシャル薄膜合成に成功した。次年度は詳細な構造解析と、物性評価可能な~500 nm 程度の膜厚を有するステイショバイト型 SiO<sub>2</sub> のエピタキシャル薄膜合成を目指す。

# 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。これまで、建物と地盤との動的相互作用を考慮した解析モデル(SR モデル)に対して、同等のせん断力応答が得られる基礎固定系の減衰モデルと減衰定数を選定・抽出するために、SR モデルと基礎固定系モデルの最大応答層せん断力係数の二乗平均平方根誤差(R.M.S.E.)を用いて評価を行った。

本研究では、SR モデルと基礎固定系モデルの R.M.S.E.が最小となるケースの時刻歴応答についての比較を行い、基礎固定系モデルにおける減衰モデルと減衰定数の妥当性について検証を行う。

## 2 研究方法

検討対象とする上部構造は、5 層の RC 造で、各層重量および階高は同一とし、基礎は直接基礎である。解析モデルは、上部構造が線形の SR モデルと基礎固定系モデルと、層間変位が  $1/150$  の時の等価剛性を  $0.25K_1$  ( $K_1$ : 初期剛性)、層せん断力を降伏せん断力  $Q_y$  となる骨格曲線を設定した非線形モデルとした。図 1 に非線形モデルの骨格曲線を示す。

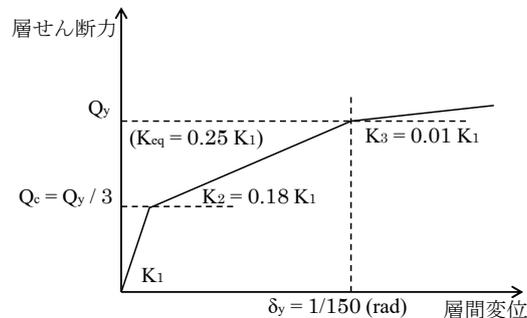


図 1 骨格曲線

SR モデルの上部構造の内部粘性減衰は、各次モードに対して 1%の減衰定数とし、基礎部に地盤のせん断弾性波速度  $V_s$  が 400、200(m/s)の時の SR バネを用いた。

基礎固定系モデルの上部構造の内部粘性減衰は剛性比例型減衰、レーリー減衰、質量比例型減衰とし、非線形モデルでは瞬間剛性比例型を追加している。解析に用いた地震波は、解放工学的基盤上での神戸位相、八戸位相、乱數位相の告示波 3 波とした。

SR モデルと基礎固定系モデルの最大応答層せん断力係数の R.M.S.E.算出にあたり、上部構造の内部粘性減衰定数を 0.5%または 1%ごとに变化させ、R.M.S.E.と減衰定数の関係を求めた。この R.M.S.E.が最小となるときの減衰定数を求める減衰定数とし、SR モデルと基礎固定系モデルの応答層せん断力の時刻歴を比較する。

### 3 研究成果

図2(a),(b)に、線形モデルと非線形モデルに対する R.M.S.E.と減衰定数の関係を、表1に R.M.S.E.が最小となる減衰定数をそれぞれ示す。

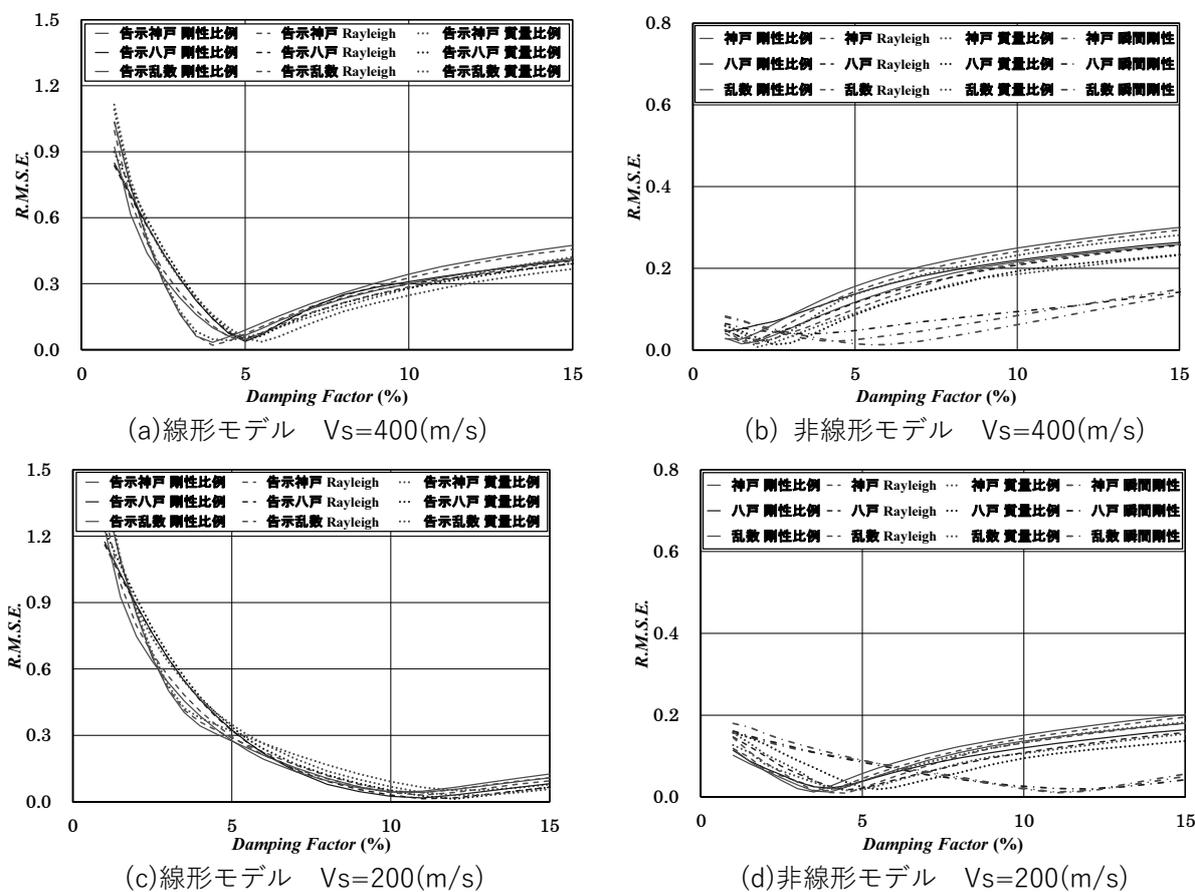


図2 R.M.S.E.と減衰定数の関係

表1 R.M.S.E.最小時の減衰定数(%)

(a)  $V_s=400\text{m/s}$

$V_s=400(\text{m/s})$		剛性比例	Rayleigh	質量比例	瞬間剛性比例
告示神戸	線形	4.0	4.0	4.5	—
	非線形	1.5	2.0	2.0	5.5
告示八戸	線形	5.0	5.0	5.0	—
	非線形	1.0	2.0	2.5	3.5
告示乱敷	線形	4.5	5.0	5.5	—
	非線形	1.5	1.5	2.0	4.5

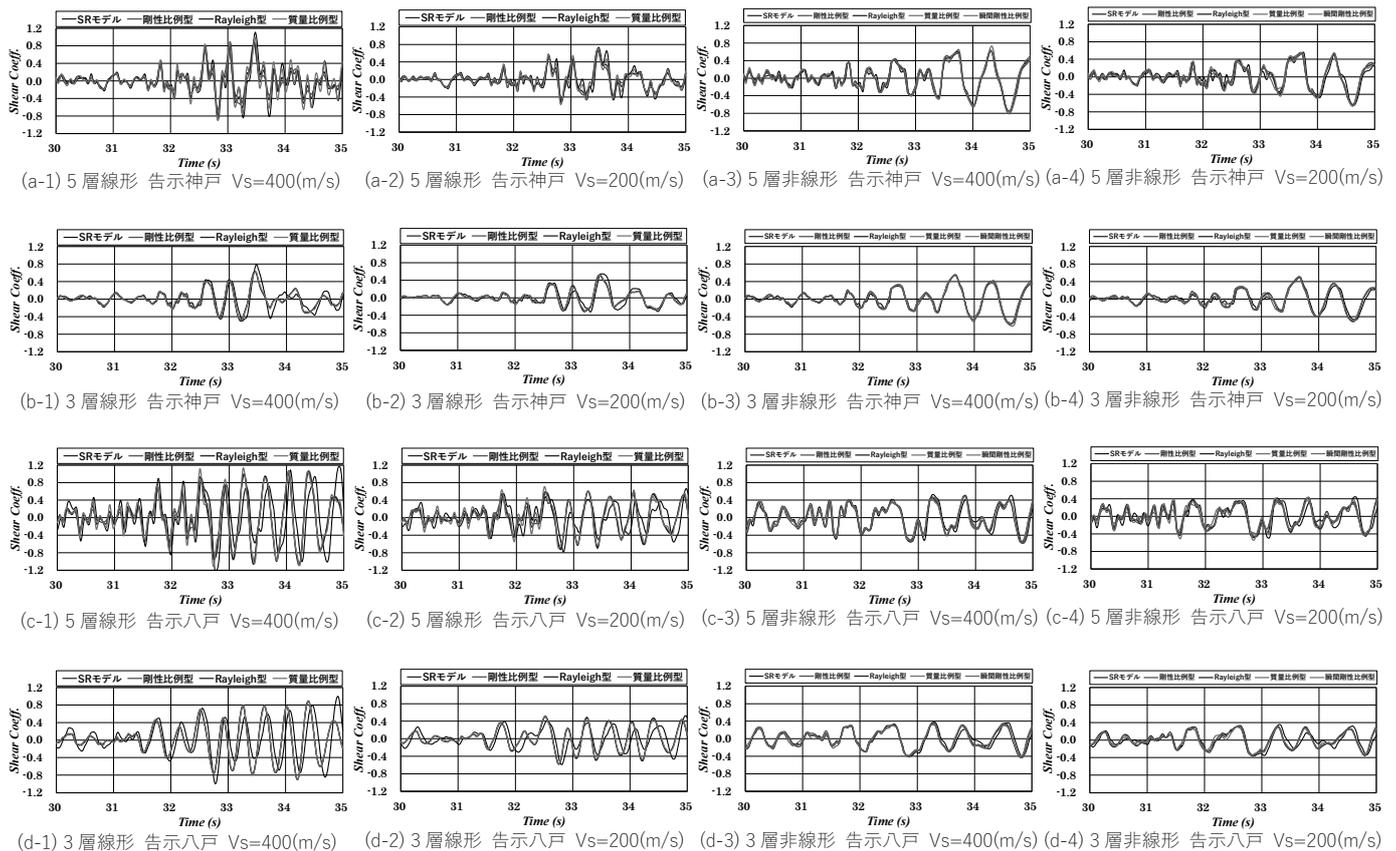
(b)  $V_s=200\text{m/s}$

$V_s=200(\text{m/s})$		剛性比例	Rayleigh	質量比例	瞬間剛性比例
告示神戸	線形	10.0	11.0	12.0	—
	非線形	4.0	4.5	4.5	11.0
告示八戸	線形	11.0	11.0	12.0	—
	非線形	4.0	4.5	5.5	12.0
告示乱敷	線形	11.0	11.0	12.0	—
	非線形	3.5	4.0	4.0	11.0

これらの図より、 $V_s=400(\text{m/s})$ の線形モデルで、R.M.S.E.が最小となる減衰定数は、4.0~5.5%、 $V_s=200(\text{m/s})$ で10.0~12.0%となっている。 $V_s=400(\text{m/s})$ の非線形モデルでは、瞬間剛性比例型を除いたモデルで1.0~2.0%、 $V_s=200(\text{m/s})$ で3.5~5.5%となっており、履歴によるエネルギー吸収のため、せん断波速度の違いによる減衰定数の差は小さくなっている。そして、瞬間剛性比例型の $V_s=400(\text{m/s})$ では3.5~5.5%、 $V_s=200(\text{m/s})$ では11.0%から12.0%となっており、せん断波速度の違いに対する減衰定数の比は2.5倍程度となっている。

本検討で用いた上部構造は、5層RC造であり、1次モードの影響が比較的大きなモデルとなるため、瞬間剛性比例型を除いた減衰モデルの差は小さく、高次モードの影響が大きくなるモデルになれば、その差が大きくなる。そして、いずれの減衰モデルについても、適切な減衰定数を設定してやれば、ほぼ同等の応答値を示すとともに、その設定値の違いについて、剛性比例型減衰では、高次モードに比例して減衰定数が大きくなるため、質量比例型減衰やレーリー減衰の1次モードでは減衰定数をやや大きく設定する必要がある。

図3(a-1)~(d-4)に、告示神戸波、告示八戸波について、5層RC造の3層および5層の応答層せん断力係数の主要動に相当する30秒から35秒の時刻歴を示す。



これらの図より、告示神戸では減衰タイプによる時刻歴波形のばらつきはほとんどない。告示八戸では若干の位相差が確認できるが、いずれの入力地震波についても、応答層せん断力係数の時刻歴はSRモデルと一致していることが確認できる。

#### 4 まとめ

本検討では、RC造5層建物について、SRモデルと同等のせん断力応答が得られる基礎固定系の減衰モデルと減衰定数を二乗平均平方根誤差(R.M.S.E.)により抽出した。

#### 参考文献

- 1) 清水英 他：地盤との動的相互作用効果を考慮した基礎固定系建物の減衰モデルと減衰定数(その9), 日本建築学会大会学術講演梗概集, 2024.

# ケイ素架橋 $\pi$ 共役化合物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

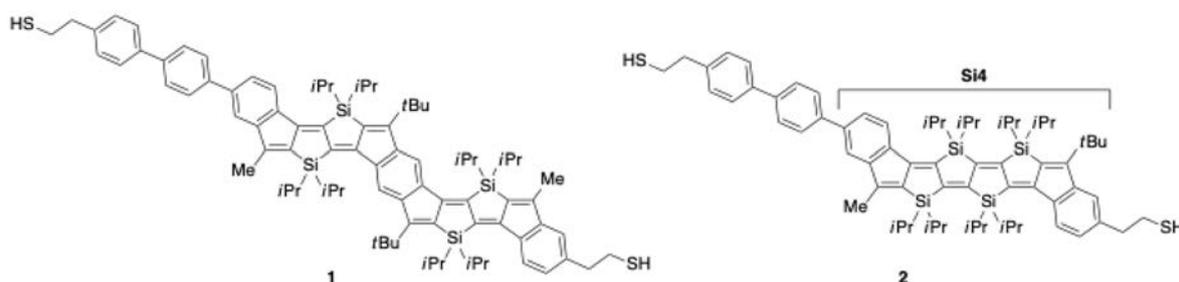
熱や光、電圧などによって導電性の変調・制御が可能な半導体は、現代社会において不可欠な材料である。一般には、シリコンに代表される無機半導体を用いられているが、柔軟性・軽量性・デザイン性などに優れた有機半導体に関する研究も近年盛んに行われており、いずれの場合においても、これらの材料は、集合体としてのバルクでの機能発現に基づいている。これに対し、年々その重要性が増しているナノテクノロジーの分野が大きく進歩するためには、バルクではなく単分子レベルでのデバイス構築が必須であり、単分子デバイスによる導電性の発現・制御に関する研究および開発が強く求められている。一方、これまでに代表者は、独自の有機合成手法の開発を通じて、新規  $\pi$  共役有機化合物であるケイ素架橋ポリエン類の効率的な合成に成功している。また、これらの化合物はいずれも通常の条件下（室温空気下）において高い安定性を有しており、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  $\pi$  共役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

単分子からなる電子デバイスは、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の利用を指向して様々な  $\pi$  共役有機化合物が合成されてきた。しかしながら、多くの  $\pi$  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、デバイスにおける耐久性や再現性を獲得する上で課題を有している。したがって、空気下帯電状態において再現よく動作するデバイスの構築には、安定性の高い  $\pi$  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、それを用いて作製し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  $\pi$  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類縁体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・アンカーの構造とそのデバイス特性との関係を明らかにするとともに、優れた単分子有機半導体の開発を目指している。

### 3 研究成果

これまでの共同研究によって、右に示すような **Si2x2** を母骨格とする  $\pi$  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いる。本研究では、前年度までの研究成果をもとに、この分子の左右に様々なリンカーを導入した誘導体をいくつか合成し、それらを用いた単分子デバイスの作製およびその導電性についての調査を行った。その結果、左右非対称で、かつ、アンカー基となるチオール部位との間に柔軟性を有するエチレン鎖を導入した分子 **1** を用いたデバイスにおいて、急峻な SS (subthreshold swing) を有する  $I_d$ - $V_g$  特性を観測することに成功した。また、 $\pi$  共役分子骨格として **Si2x2** の代わりに **Si4** からなる有機分子 **2** を新たに合成し、これを用いたデバイスの作製および導電性測定においても一定の成果を挙げることができた。



### 4 ま と め

今年度の共同研究により、母骨格となる **Si2x2** の両側に、長さが異なり、以前よりも柔軟性をもつリンカー部位を有する分子 **1** が単分子デバイスの有機素子として有効に機能することを明らかにした。また、これまで用いていた **Si2x2** とは異なる構造の **Si4** を母骨格とする分子も単分子デバイスの有機素子として利用できることを見出した。今回作製したデバイスの多くは電極の片側にのみ化学吸着したものであり、当初の目標であるナノギャップ電極間を化学結合によって架橋したデバイスの作製効率のさらなる改善が期待される。今後は、引き続き母骨格となる  $\pi$  共役分子とチオール部位との間のリンカーの長さ・対称性・剛直性/柔軟性などを調節することで、リンカーがデバイスの機能に与える影響を調べるとともに、架橋構造の効率的な構築の実現に向けた検討を行い、分子構造とデバイス性能の相関を理解することで、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。

# ヘリウム同位体に基づくマグマ起源流体の検出

東京大学先端科学技術研究センター 角野浩史

## 1 はじめに

ヘリウム (He) などの希ガスは、化学的に不活性であり化学反応に関与しないため、その同位体比 ( $^3\text{He}/^4\text{He}$  比) は地下深部からの移動過程で変動しにくく、起源の異なる複数の供給源からの寄与率の違いを反映する。 $^3\text{He}$  は地球形成時から存在する始原的成分がほとんどを占めている一方、 $^4\text{He}$  では始原的成分に加えて、U や Th の放射壊変によって生成された成分 (放射壊変起源成分) も多く存在している。この始原的成分と放射壊変起源成分の寄与率の違いを反映して、大気、マントル、地殻の  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比は大きく異なる。大気の  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比の絶対値 ( $R_A = 1.4 \times 10^{-6}$ ) を基準とすると、マントルの値は  $8 R_A$  程度であり相対的に始原的成分に富んでいる一方で、地殻の値は  $0.02 R_A$  以下であり、放射壊変起源成分が卓越している。このことから、 $^3\text{He}/^4\text{He}$  比をマグマ起源流体の寄与率の指標として利用すると、マグマ活動度が評価できると期待される (例えば角野, *質量分析*, 2015)。

## 2 研究目的

有史以来、多数の水蒸気噴火が記録されている草津白根山では、白根山山頂の湯釜付近で 2014 年 3 月から 9 月にかけて群発地震が、2018 年 1 月に本白根山で水蒸気噴火が発生した。2018 年 4 月以降には湯釜付近で火山性地震が活発化しており、地下深部に存在するマグマの活動が活発化している可能性がある。本研究では、草津白根山の各所で試料ガスを採取し精密分析することで、 $^3\text{He}/^4\text{He}$  比をマグマ起源流体の寄与率の指標として、近年の活動活発化の背景および今後の活動の見通しを評価することを目的とした。

## 3 研究成果

図 1 に示した地点のうち、湯釜火口北方山麓の地熱地帯の噴気：北側噴気地帯の 3 つの噴気孔と、殺生河原噴気地帯、草津湯畑温泉、万座干俣噴気地帯において、真空コック付きのガラス製容器に噴気あるいは温泉遊離ガスを採取し、希ガス質量分析計を用いて  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比と、ヘリウムとネオン濃度の比 ( $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  比) を測定した。過去に  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比の報告例がある万座湯畑温泉でも試料採取を試みたが、温泉遊離ガスが極微量であったため採取を断念した。

試料に含まれるヘリウムには、表層付近にガスが上昇した際、あるいは試料採取時に大気から混入したヘリウムや、地下水に大気から溶け込んだヘリウムが含まれている。これらの大気起源ヘリウムの寄与率は、 $^4\text{He}/^{20}\text{Ne}$  比をもとに見積もられる。本報告で示す  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比はすべて、大気起源ヘリウムの寄与を除いた  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比 (Air-corrected  $^3\text{He}/^4\text{He}$ ) である。図 2 に本研究と、過去の研究で得られた噴気 (北側噴気、殺生河原、万座干俣)、図 3 に温泉遊離ガス (草津湯畑) の  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比の経時変化を示す。

北側噴気では 2018 年以来 2022 年 9 月まで、全地点で最も高い  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比 ( $7.9 R_A$  前後) が継続して観測され、相対的に  $^3\text{He}$  に富む、マグマ起源の火山ガス成分が北側噴気で卓越していることを示して

いと解釈されてきたが、2023年には7.0~7.6 R<sub>A</sub>というやや低い値が観測され、マグマ起源成分の寄与がやや下がっていることが示唆されていた。しかし本研究期間の2024年7月以降は、従前とほぼ等しい7.9 R<sub>A</sub>前後の値が観測されたことから、やはり活動度は高い状態が維持されていると考えられる。

殺生河原と草津湯畑温泉では、2017年までそれぞれ6.9~7.7 R<sub>A</sub>と6.5~6.9 R<sub>A</sub>の一定した<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He比が観測されていたが、2018年1月の本白根山の噴火からそれぞれ3週間後と3ヶ月後に、一旦6.0~6.5 R<sub>A</sub>程度まで減少した後に上昇に転じ、とくに殺生河原では今年度に至るまで、北側噴気に迫る高い値(7.5~7.8 R<sub>A</sub>)が継続して観測されている。2023年から2024年にかけても、北側噴気のような<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He比の低下はみられなかった。草津湯畑では大気混入率が比較的大きく、その補正に伴う不確かさのため<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He比が精度よく求められていないが、やや低い、概ね一定の6.9~7.2 R<sub>A</sub>という値が観測されている。

西山麓の万座干俣噴気地帯でも同様に2018年3月以降に<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He比の上昇が見られ、2018年6月~8月に7 R<sub>A</sub>程度の最高値に達した後、他の観測点に比べてやや上下動は激しいものの、6.6~7.2 R<sub>A</sub>程度のやや低い値で推移している。

#### 4 まとめ

2014年10月以来継続してきた、草津白根山の噴気や周辺の温泉遊離ガスの<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He比観測を今年度も継続した。湯釜火口北部地熱地帯の噴気(北側噴気)は全地点で最も高い<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He比を示し、相対的に<sup>3</sup>Heに富む、マグマ起源の火山ガス成分が卓越している。そのほかの地点では<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>Heがやや低く、相対的に<sup>4</sup>Heに富む地殻起源の成分がより多く含まれていることを示している。2023年5月以降、北側噴気で<sup>3</sup>He/<sup>4</sup>He比がやや低下したため、マグマ起源成分の寄与がやや下がっていた可能性が考えられるが、2024年7月以降は従前とほぼ等しい7.9 R<sub>A</sub>前後の値が観測されていることから、やはり草津白根山全体として、活動度が高い状態が維持されていると考えられる。

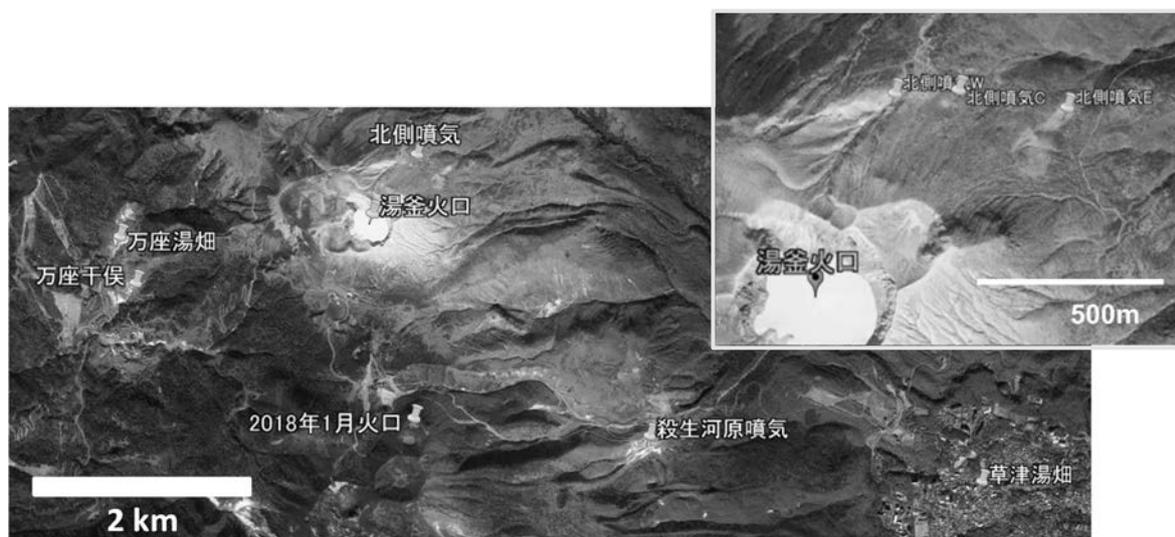


図1. 試料を採取した噴気地帯(北側、殺生河原、万座干俣)と温泉(草津湯畑)の位置。本研究では万座湯畑温泉は対象としていない。湯釜火口と2018年1月の本白根山火口の位置も示している。背景図としてGoogle Earthを使用した。

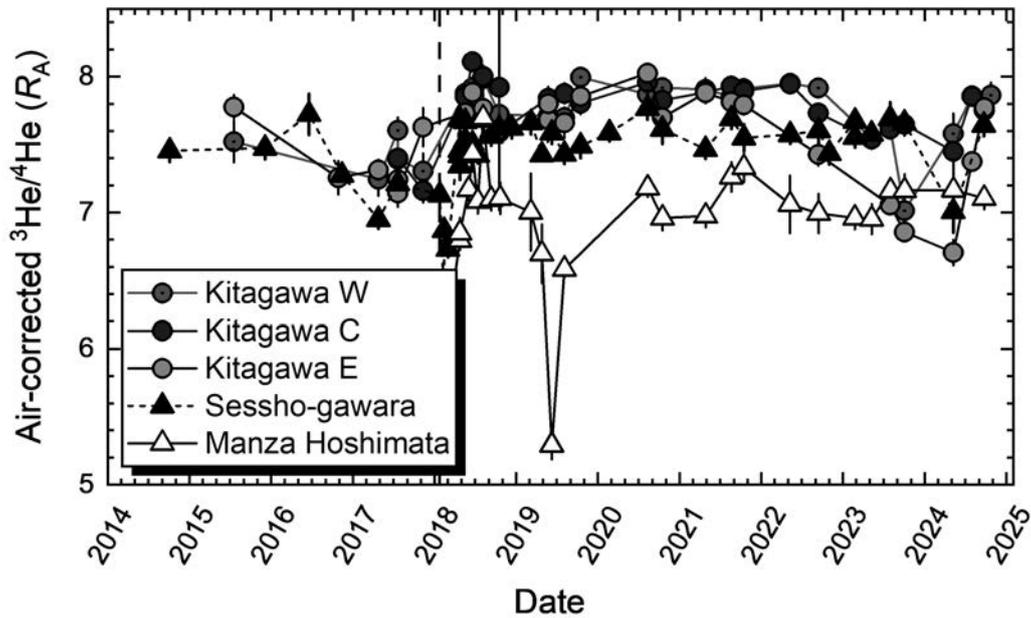


図 2. 北側噴気地帯の 3 噴気孔（西：W、中央：C、東：E）、殺生河原噴気、万座干俣噴気の 2014 年 10 月～2024 年 10 月の  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比（大気ヘリウムの混入は補正済み）。誤差は  $1\sigma$  で、測定誤差と大気ヘリウム混入の補正に伴う誤差を含む。縦の破線は 2018 年 1 月 23 日の本白根山の水蒸気噴火を示す。

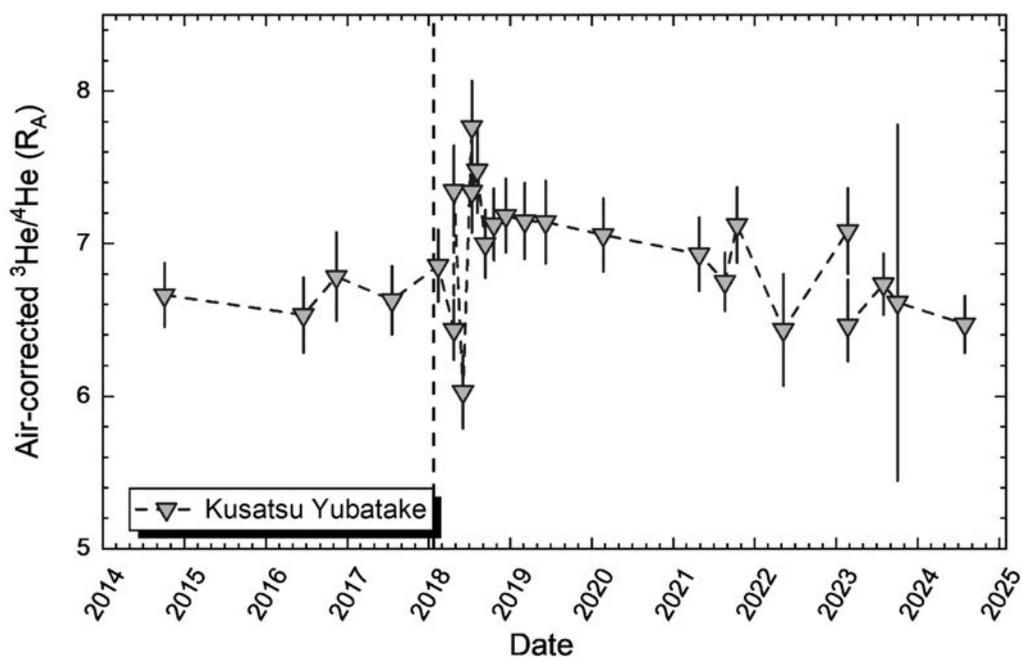


図 3. 草津湯畑温泉の 2014 年 10 月～2024 年 7 月の  $^3\text{He}/^4\text{He}$  比（大気ヘリウムの混入は補正済み）。誤差は  $1\sigma$  で、測定誤差と大気ヘリウム混入の補正に伴う誤差を含む。縦の破線は 2018 年 1 月 23 日の本白根山の水蒸気噴火を示す。

# プラズマ支援反応性スパッタリングによる 新規酸化物半導体薄膜形成技術の開発

大阪大学接合科学研究所 節原 裕一

## 1 はじめに

大面積ディスプレイや有機 EL ディスプレイをはじめとした、次世代デバイスの高性能化に伴って、高移動度を有する薄膜トランジスタ (thin-film transistor, TFT) を低温で作製することが要求されている。これらの要求を満たす TFT のチャネル層材料の候補として、高移動度を有し大型化や量産にも適性があるアモルファス酸化物半導体 (Amorphous Oxide Semiconductor: AOS) が有望視されている。そこで、本研究では新規 AOS を用いた TFT 作製を念頭に、マグネトロン放電に重畳した誘導結合プラズマを独立に制御することにより、スパッタ粒子の供給束と反応性の独立制御が可能なプラズマ支援反応性スパッタリング法による製膜と、プラズマアニールを用いた低温後工程により、AOS 薄膜の低温形成およびそれらの薄膜をチャネル層として用いる TFT の高性能化に向けた製膜プロセス開発を目的とする。

## 2 研究目的

近年、ディスプレイの分野では、4K・8K 対応ディスプレイやフレキシブルディスプレイなどの大画面・高精細のディスプレイ開発に向けて、駆動素子である薄膜トランジスタ (TFT) の高性能化が要求されている。そこで、従来用いられてきたアモルファスシリコンに代わり、アモルファス酸化物半導体 (AOS) がこれらの要求を満たす有望な材料として注目されている。本研究では AOS の中でも超ワイドバンドギャップをもつアモルファス酸化ガリウム (a-GaO) に着目した。当研究室ではこれまでに、マグネトロン放電に高周波誘導結合型プラズマを重畳したプラズマ支援スパッタリング製膜法を用い、製膜プロセスガスへの水素ガス添加による反応性制御を行うことで a-GaO 薄膜の膜質制御を実現している。本研究では、a-GaO 薄膜の膜質のさらなる向上を目指し、ターゲットに印加する高周波電圧をパルス化することにより、製膜中のスパッタ粒子供給とプラズマ照射の比率を制御し、製膜した a-GaO 薄膜の特性評価を行った。

## 3 研究成果

プラズマ支援スパッタリング製膜法を用いて製膜した a-GaO 薄膜膜密度のターゲット電圧の Duty 比依存性を Fig.1 に示す。Duty 比の減少に伴い、膜密度が増加することが確認された。これはターゲット ON 時間に堆積された薄膜表面に、OFF 時間に誘導結合プラズマで生成された Ar<sup>+</sup>イオンがプラズマ電位程度のエネルギー (~20eV) で照射されることから、OFF 時間の増加によりイオン照射による表面マイグレーション

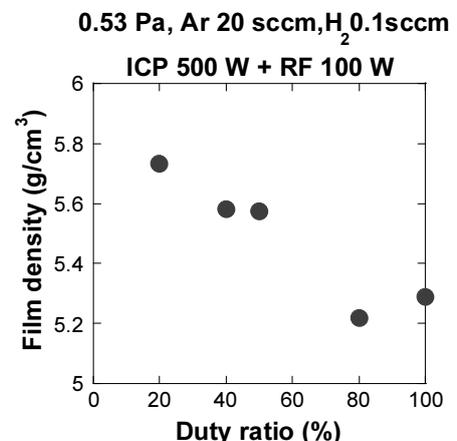


Fig.1 a-GaO 薄膜膜密度の  
Duty 比依存性

ンが促進され、膜密度が増加するためであると考えられる。

また、抵抗率の Duty 比依存性を Fig.2 示す。Duty 比の減少に伴い、抵抗率は減少することが確認された。これは、Duty 比が低いほど、ON 時間中にターゲットからのスパッタ粒子供給後に、OFF 時間中のプラズマ照射が長くなり、プラズマ照射に伴うイオン衝撃により酸素欠陥が増加することが導電性の向上に寄与したことが一因として考えられる。

このように、ターゲット電圧のパルス化による製膜プロセスの時間制御で、a-GaO 薄膜の抵抗率を導体から絶縁体まで大きく変化させることが可能であることが示唆された。

また、上述の方法で製膜した a-GaO 薄膜をチャンネル層に用いて作製した TFT の I-V 特性を測定した結果、Duty 比 20%で作製した TFT において約  $10^4$  倍の電流の ON-OFF 比とスイッチング特性を確認した。

これらの結果から、プラズマ支援スパッタリング製膜法においてターゲット電圧をパルス化して製膜することで、膜質を精密に制御し、TFT のチャンネル層としての使用可能な a-GaO 薄膜を形成できることから、次世代デバイス開発に向けた高機能薄膜形成に有効なプロセスであることが示唆された。

#### 4 ま と め

マグネトロン放電に高周波誘導結合型プラズマを重畳したプラズマ支援スパッタリング製膜法を用い、製膜プロセスガスへの水素ガス添加による反応性制御を行うことで a-GaO 薄膜の膜質制御をおこなった。ON-OFF 制御(バースト発振)することにより膜密度が増加することが確認された。またターゲット電圧のパルス化による製膜プロセスの時間制御で、a-GaO 薄膜の抵抗率を導体から絶縁体まで大きく変化させることが可能であることが示唆された。

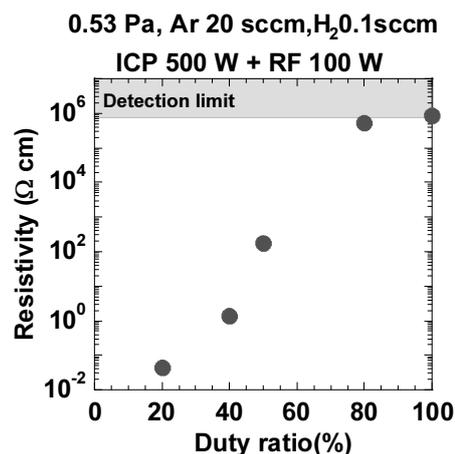


Fig.2 a-GaO 薄膜抵抗率の Duty 比依存性

# IgG1 のヒンジ改変体の作出と Fc $\gamma$ RI 受容体の相互作用解析

九州大学 妹尾暁暢

## 1 はじめに

免疫グロブリン G(IgG)分子はヒトの体内において主に体液性免疫に関わる重要な分子であり、創薬モダリティーとして研究開発が進められている。IgG 分子は抗原を認識する Fab 領域、Fc 受容体や補体系と相互作用することで免疫系を活性化する Fc 領域、それら二つの機能領域をつなぐヒンジ領域から構成される。IgG 分子はヒンジ領域が持つ柔軟性の影響で構造解析が困難であり、分子全体としての作用機序は不明な点が多い。その一方で、ヒンジ領域は抗原認識とエフェクター機能の発動を結びつける重要な役割を担っていると考えられている。

## 2 研究目的

本研究ではヒンジ領域の役割を明らかにするために、IgG1 のヒンジ領域の下部に注目して変異を導入し、IgG1 と高い親和性で相互作用することが知られている Fc 受容体の Fc $\gamma$ RI との相互作用を評価する。

## 3 研究成果

ヒンジ領域下部の Pro230, Ala231, Pro232, Glu233, Leu234 のそれぞれを欠失させた変異体の調製を哺乳細胞発現系により行った。その結果、Pro230 を欠失させた変異体( $\Delta$ P230)においてのみ IgG の重鎖間のジスルフィド結合が開裂し、重鎖内ジスルフィド結合を優先的に形成するようになる性質を有することが明らかになった。さらに、この半分子化によって Fc $\gamma$ RI 受容体との相互作用能がどのように変化しているかを表面プラズモン共鳴(SPR)法によって測定した。その結果、野生型 IgG と比較すると親和性は低下していたものの、 $\Delta$ P230 変異体は 24 nM の解離定数で Fc $\gamma$ RI 受容体と相互作用することが明らかになった。Fc $\gamma$ RIIa および Fc $\gamma$ RIIIa 受容体に対する親和性評価も同時に行ったところ、野生型 IgG ではおよそ 50-100 nM の解離定数を示すのに対して  $\Delta$ P230 変異体はこれらの受容体への結合活性はほとんど失うことが明らかになった。

## 4 ま と め

本研究では、IgG のヒンジ変異体の作出に成功したとともに中でも  $\Delta$ P230 変異体に着目して種々の相互作用解析を実施した。たったひとつのアミノ酸の欠失によって IgG の会合状態が劇的に変化することを明らかにした他、Fc $\gamma$ 受容体への相互作用能も大きく変化することが明らかになった。本研究によって得られた知見を活用することによって、ある種の Fc $\gamma$ 受容体への選択的な相互作用に基づきエフェクター活性を制御可能な新たな創薬モダリティーの開発が期待される。

# PbWO<sub>4</sub> 添加 BiVO<sub>4</sub> の構造相転移

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 PbWO<sub>4</sub> は Pb の一部を La で置換すると格子間酸化物イオンを形成し、高温で高い酸化物イオン伝導性を示す。灰重石型構造を示す酸化物イオン伝導体は、近年いくつかの系で見いだされてきており、このうち LaNbO<sub>4</sub> や BiVO<sub>4</sub> は単体では室温で単斜晶を示し、LaNbO<sub>4</sub> は 504°C で、BiVO<sub>4</sub> は 255°C で高温相の灰重石型構造に相転移する。(PbWO<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(LaNbO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> 混晶系では、室温で  $x \leq 0.7$  の領域で灰重石型構造を示すため、504°C の相転移が PbWO<sub>4</sub> の添加とともに連続的に低温側へシフトするものと考えた。そこで本研究では高精度の DSC でこの相転移を見出し、交渉系酸化物イオン伝導体の母体の相関係を確立することにした。昨年度の共同利用研究では (PbWO<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(LaNbO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> 系について実験を開始し、LaNbO<sub>4</sub> 単体でなんとか DSC 曲線のジャンプが観測できた。そこで本年度はこの系の残りを測定し、さらに (PbWO<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(BiVO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> 系についても同様の実験を試みた。後者の (PbWO<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(BiVO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> 系は  $x = 0.9$  ですでに室温で灰重石型構造を示し、極めて狭い範囲でのみ単斜晶を示すことから、ここでは前者の (PbWO<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(LaNbO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> 系の相図について報告する。

## 2 研究方法

試料は PbO, H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を出発物質として通常の固相反応法で合成した。得られた試料は粉末 X 線回折により単一相であることを確認した。これらについて熱流束型 DSC (Q100) を用いて相転移温度の検出を試みた。

## 3 研究成果

Fig. 1 に (PbWO<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(LaNbO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> 系の  $x = 0.7$  の DSC チャートを示す。明瞭な吸熱現象は見られなかったが、ベースの傾きの変化はみられた。これを相転移温度として、Fig. 2 の相図に示す。室温 X 線回折で、正方晶は□、単斜晶は△で表した相関係と比較すると、この相転移温度の組成依存性は妥当なものと考えられた。したがって LaNbO<sub>4</sub> に PbWO<sub>4</sub> を添加すると、正方晶-単斜晶の相転移温度が低下し、正方晶が安定に存在するものと考えられた。

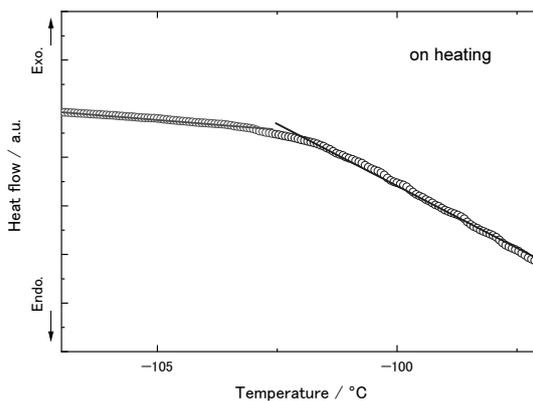


Fig. 1 DSC chart of (PbWO<sub>4</sub>)<sub>0.3</sub>(LaNbO<sub>4</sub>)<sub>0.7</sub> measured in the heating direction.

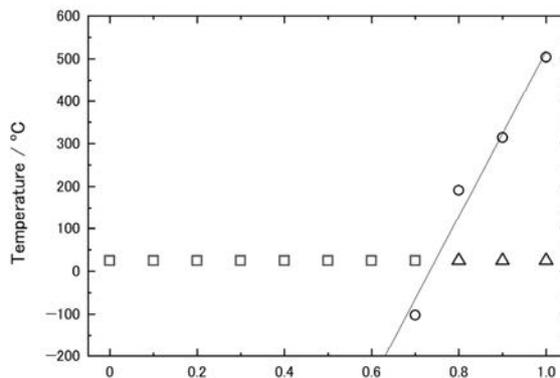


Fig. 2 Phase diagrams of (PbWO<sub>4</sub>)<sub>1-x</sub>(LaNbO<sub>4</sub>)<sub>x</sub> system. □ and △ : tetragonal and monoclinic phases, ○ : phase transition temperature.

# 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<sub>2</sub>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、昨年度、鉄筋コンクリート (RC) の梁主筋の引き抜き実験 (付着実験) を実施した。本報告では、この実験結果を対象に付着すべりモデルを構築する。

## 3 研究成果

### (1) 実験概要

上述した通り、実験自体は既に報告済みであることから、簡潔に記述する。図-1 に付着実験の概要を、表-1 に付着試験体パラメータの一覧を示す。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されている。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。

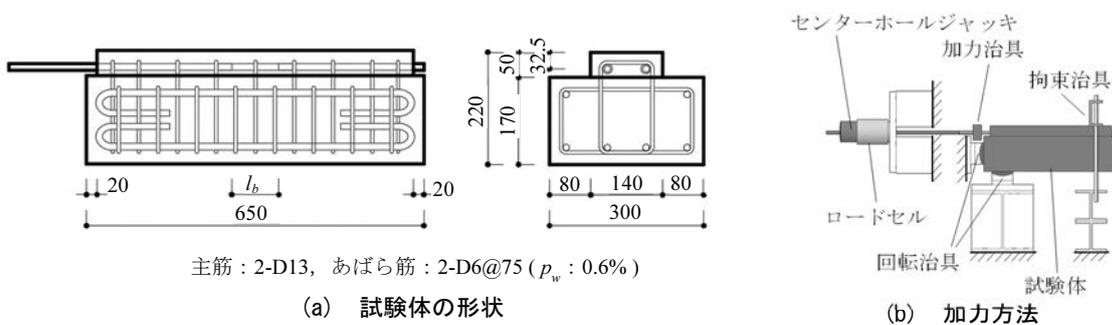


図-1 付着実験の概要

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、液体窒素を用いた手法で試験体に凍結融解作用<sup>1)</sup>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、かぶりのみ補修した試験体と、主筋裏側まで補修した試験体の2ケースとした。試験体名は、相対動弾性係数 (100%，80%，60%)，定着長さ (10d または 7d；d は公称径)，補修の有無 (R：補修あり，N：補修なし) で構成される。

表-1 付着試験体パラメータの一覧

ID	$f_c$ (N/mm <sup>2</sup> )	$E_c$ (kN/mm <sup>2</sup> )	$f_p$ (N/mm <sup>2</sup> )	$E_p$ (kN/mm <sup>2</sup> )	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	〃	〃	〃	〃	〃	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, (A): かぶりのみ補修, (B): 主筋の裏側まで補修

## (2) モデル化

図-2 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  $\tau_{smax}$  (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  $\tau_{c,max}$  が得られる。

$$\tau_{c,max} = 0.7\tau_{smax} + 7.8 \quad (1)$$

ここで未補修試験体の  $\tau_{smax}$  は、コンクリートの二面せん断試験から  $3.24 \text{ N/mm}^2$ ，補修界面では既報<sup>1)</sup>から、以下の式で算出する。

$$\tau_{smax} = 50.4G_{fb} - 1.6, \quad (2)$$

$$G_{fb} = 0.02\sqrt{f_c} \quad (3)$$

ここに、 $G_{fb}$  は修復界面の破壊エネルギーである。図-3 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、 $\tau$ - $S$  曲線をモデル化するため、図-4(a) に示す、コンクリートの付着すべり挙動を記述する CEB-FIP Model<sup>3)</sup>を基に、先に提案した

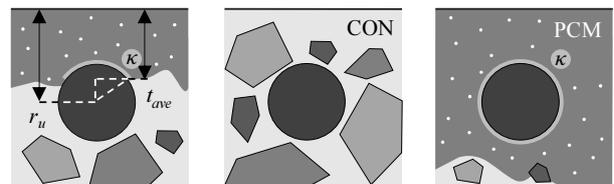
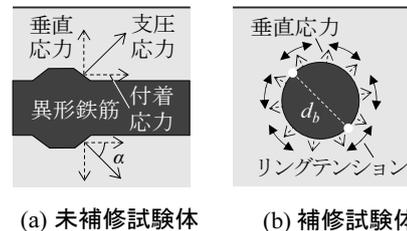


図-2 リングテンション効果のイメージ

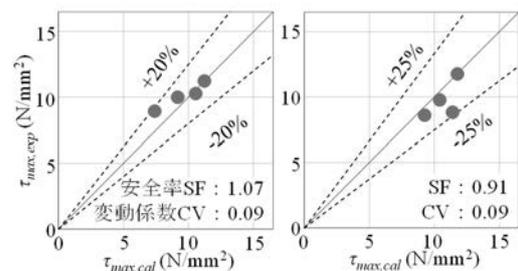


図-3 提案式と実験値の比較

付着強度式を適用し、実験値に適合するようにパラメータを調整した。

$S=0$  mm から  $S_I$  までの挙動は CEB-FIP Model と同様に次式を適用する。

$$\tau = \tau_{\max} \left( \frac{S}{S_1} \right)^\gamma \quad (4)$$

ここで、累乗係数  $\gamma$  は図-4(b)に示す通り  $S = 0$  mm から  $S_I$  までの  $\tau-S$  曲線と  $x$  軸で囲まれた面積（エネルギー吸収量）を比較し、最小二乗法により  $\gamma=0.5$  とした。本実験結果より、最大付着応力度以降、急速に荷重変位曲線が降下することから CEB-FIP Model で考慮されている塑性変形区間分 ( $S_I \leq S \leq S_2$ ) を考慮せず、 $S_I = S_2$  とする。これに伴い  $S_3$  も D13 の鉄筋の節間隔 7 mm から塑性変形区間分の 2 mm を減じ 5 mm とする。

### (3) モデルの適合性

図-5 に実験値と提案モデルの  $\tau-S$  曲線を示す。図-6 にエネルギー吸収量の比較を示す。図-5(a)と(b)は、それぞれ純粋なコンクリートと PCM における付着すべり挙動であり、最大値が 10 N/mm<sup>2</sup> を超えている。一方、同図(c)と(d)は DM が 60%まで低下した試験体であるが、実験値もモデルも最大値が 10 N/mm<sup>2</sup> を下回り、実験の傾向を再現できてい

る。また図-6より、 $S=0$  mm から 5 mm までのエネルギー吸収量について実験結果とモデルを比較すると、平均安全率が 0.92、変動係数が 0.18 となり良好に追跡できた。

## 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結果に基づいて、付着すべりモデルを構築した。その結果、リングテンション効果から構築した付着強度式  $\tau_{c,max}$  によって、補修の有無に関わらず変動係数 0.09 と高い精度で実験結果を評価できた。次いで、CEB-FIP モデルを応用して、付着-すべりモデルを再現した結果、変位 5 mm までのエネルギー吸収量が、変動係数 0.18 の精度で実験結果に適合した。

### 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) Tepfers R.: Lapped tensile Reinforcement Splices, ASCE, Journal of Structural Division, Vol.108, No.ST1, pp.283-301, 1982.1
- 3) CEB FIP Model Code 1990 First, Comite Euro-International du Beton, 1990.

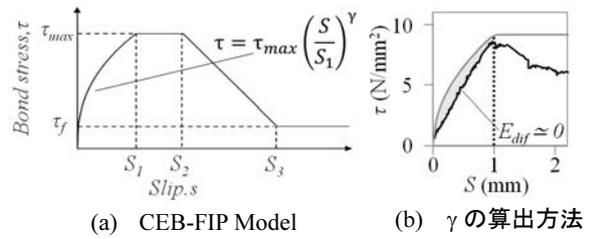


図-4 付着すべり挙動のモデル化

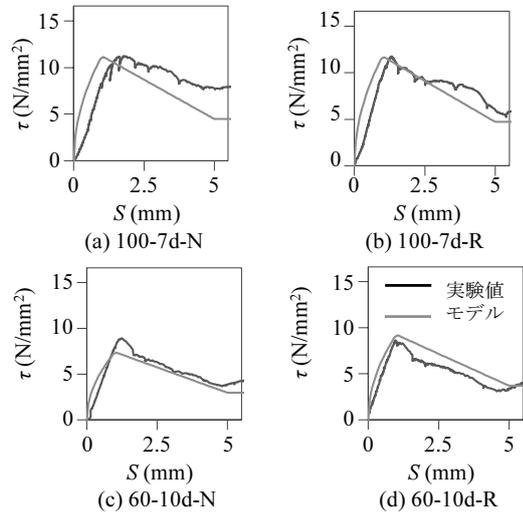


図-5 付着すべり関係の実験値とモデルの比較

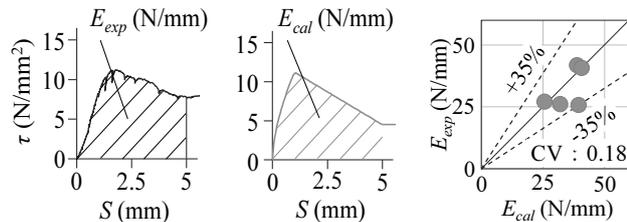


図-6 付着強度の実験値と計算値

# 電極材料を指向した新規ヒドリド・電子混合導電体の開発

近畿大学 竹入史隆

## 1 はじめに

この10年ほどの間に、ヒドリドイオン導電体(電解質)の物質開発は大きく進展し、電気化学的な水素の利活用における新たな選択肢として注目されている。一方で、実際に電気化学デバイスを構築するにあたっては、電解質のほかに電極材料の開発が欠かせない。研究代表者らは、ヒドリド・電子混合導電性を示すペロブスカイト型酸水素化物  $\text{BaTiO}_{3-x}\text{H}_x$  のメカノケミカル合成に成功し、その水素透過電極特性を報告した (J. Mater. Chem. A, 9, 20371-20374 (2021))。現在、その元素選択性を拡張した物質探索による電極開発を実施している。本共同利用研究では、得られたヒドリド化合物の電子物性(電子伝導性・磁性)の評価や、700t プレスを用いた超高压環境下での新物質合成を当初のモチベーションとして研究申請をおこなった。その後、研究代表者の異動が生じ、大気非暴露環境が求められるヒドリド材料の開発が困難となったため、目的を以下に変更し、高压合成による新物質探索を実施した。

## 2 研究目的

高いリチウムイオン伝導度を示す新規酸フッ化物の合成

## 3 研究成果

リチウムを含む酸化物と適切なフッ化物を混合し、6 GPa の高压力下において焼成をおこなった。生成物を粉末 XRD によって評価したところ、ねらった結晶構造は得られず、既知の酸フッ化物および酸化物に起因する XRD パターンが得られた。現在この知見をもとに、化学組成や結晶構造の最適化に取り組んでいる。

## 4 まとめ

異動直後のために合成設備が限られていたため、本共同利用によって高压合成装置を用いることができ、大変有意義であった。また、研究室に配属された4年生にとっては、最先端の研究環境を知る機会となり、大いに刺激を受けたようである。ハード・ソフトの両面から共同利用に深く感謝する。

# 異方性負熱膨張の起源解明と機能開発

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。いくつかの材料は、熱膨張に大きな異方性、すなわち、ある結晶軸方向の熱膨張が正、別の結晶軸方向の熱膨張が負となる。このような異方性熱膨張が出現する背景には、例えば電子軌道の整列など、特異な物理機構が存在する場合が多い。様々な異方性負熱膨張材料の機構を探求し、それに基づく材料機能開発を行うことで、新規の高機能負熱膨張材料の開発につなげる。

## 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、このような異方性負熱膨張材料の起源を明らかにし、その知見に基づいて、これらの材料群の負熱膨張機能を高める。

## 3 研究成果

異方性負熱膨張を示す物質の中には、結晶粒と空隙からなる、セラミック特有の材料組織効果により、結晶学的なユニット・セルの負熱膨張を超えて、バルク体の負熱膨張が増強されるものがある。その中でも代表的なピロバナジン酸リン酸塩  $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  について、リン濃度  $x$  にともない、結晶構造と負熱膨張がどのように発展してゆくかを、放射光 X 線回折による構造解析をもとに検討した[1]。図には、 $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  焼結体について構造解析から見積もった、ユニット・セルの体積熱膨張  $\Delta v/v$  (黒色) とユニット・セルの異方的熱変形の度合いを示す異方性指数  $R$  の温度依存性  $\Delta R/R$  (青色) を示す。ここで、 $R$  は、正の熱膨張を示す  $b$  軸と、負の熱膨張を示す  $a$  軸との軸長比  $a(T)/b(T)$  で定義される。背景色は構造解析から判別される結晶構造を表し、桃色が  $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  型 ( $C2/c$ )、緑色が  $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  型 ( $C2/c$ )、水色が  $\beta\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  型 ( $C2/m$ ) を表す。ここで、信頼できる焼結体のデータがあるバナジン酸塩  $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$  については、焼結体の線熱膨張  $\Delta L/L$  から見積もったバルクの体積膨張  $\Delta V/V=3\Delta L/L$  (赤色) も示す。

特徴的なのは、バナジン酸塩  $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_2\text{O}_7$  において、結晶学的な負熱膨張と、バルク焼結体の負熱膨張が一致せず、後者が前者より 3 倍程度大きいことである。そして、バルクの負熱膨張は、異方性指数の温度変化と対応している。これが材料組織効果の表れであり、材料組織効果の度合いは  $\Delta R/R$  から評価できる。そのように考えると、まだ信頼できる焼結体の熱膨張評価ができていない  $x$  の組成においても、材料組織効果について、次のように考えることができる。 $\Delta R/R$  は結晶構造に大きく依存し、リン濃度が高まって、 $\beta\text{-Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$  型(桃色)  $\rightarrow$   $\alpha\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  型(緑色)  $\rightarrow$   $\beta\text{-Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  型(水色)となるに

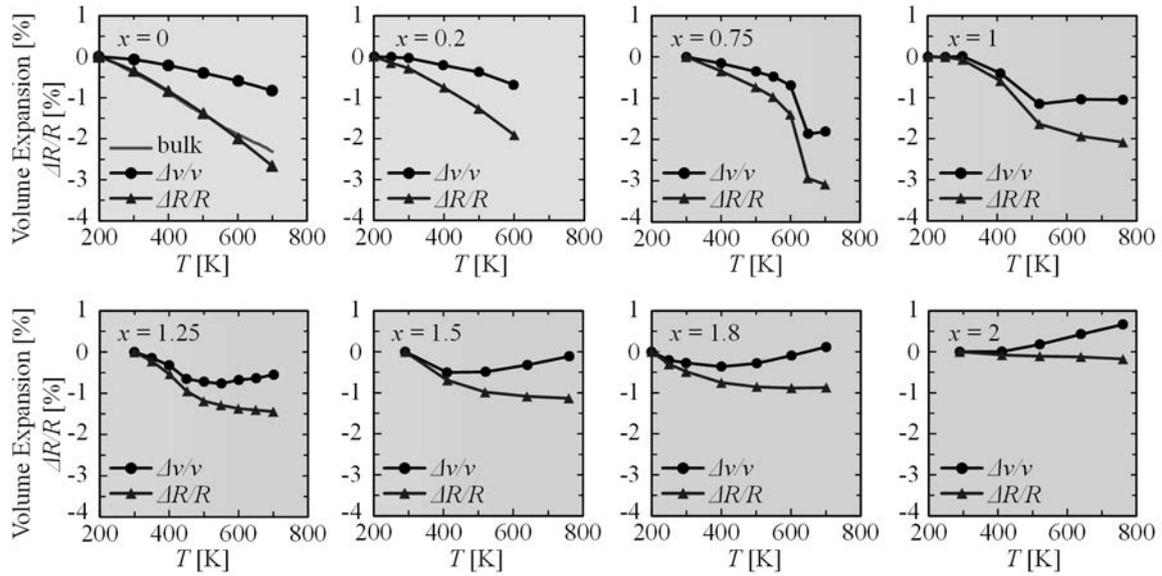


図  $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$  の結晶学的ユニット・セルの体積膨張  $\Delta v/v$ , 焼結体の熱膨張から見積もられる体膨張  $\Delta V/V=3\Delta L/L$ , ユニット・セルの異方的熱変形の度合いを示す異方性指数  $R$  の温度依存性  $\Delta R/R$ .

従い、小さくなってゆく。このことは、リン濃度変化にともなうこの結晶構造変化に従って材料組織効果による負熱膨張も弱まってゆくことを示唆する。材料組織効果の観点で注意深く見てみると、 $\beta$ - $\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$  型(水色)となる  $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{P}_2\text{O}_7$  において、ユニット・セルの熱膨張  $\Delta v/v$  は正であるが、 $\Delta R/R$  の温度依存性は負になっていることである。この結果は、この組成で焼結体は材料組織効果により負熱膨張を発現してもよいことを示唆している。実際我々の予備的な結果では、焼結体が負熱膨張を示している [2]。今後詳細な焼結体の熱膨張評価の結果が待たれる。材料組織効果に重要なユニット・セルの異方的な熱変形を決めているのが結晶構造のどの部分なのかを、今後詳細な構造解析から明らかにする必要がある。

#### 4 ま と め

結晶学的なユニット・セルの異方的熱変形による材料組織効果は、結晶格子自体が正の熱膨張でも、バルク体としては負の熱膨張を示すことがあるという点で、特筆すべきものである。この 10 年で負熱膨張材料の研究が爆発的に進展したとはいえ、負熱膨張を、結晶格子、すなわち結晶学的なユニット・セル自体の負熱膨張に限定して考えるなら、依然として極めて限定されており、よりすぐれた機能を持つ、あるいは新たな機構・材料群での、負熱膨張材料の探索が活発になされている。「ユニット・セルが異方的熱変形を示す物質群」は、負熱膨張材料にとっての有望な鉱脈と言える。

[1] M. Kawakita et al., Appl. Phys. Lett. **126** (2025) 091902.

[2] K. Takenaka et al., Appl. Phys. Express **15** (2022) 025504.

# 材料のひずみ・応力状態に基づく プレストレストコンクリート部材の曲げ挙動のモデル化

京都大学 谷 昌典

## 1 はじめに

プレストレストコンクリート（PC）構造は、高い復元性や損傷制御性から地震後の継続使用性に優れた構造である。PC 部材の曲げ挙動（曲げモーメントと材端回転角の関係）は、曲げひび割れ、曲げ降伏、曲げ終局などの特性点を有する折れ線で骨格曲線を評価することが一般的であるが、現行の学会指針の評価式では、これら特性点の物理的な意味には曖昧な点が多く、耐力・変形の予測精度も一部において十分ではない。そこで、本研究では、材料のひずみ・応力状態に基づく物理的な意味を有する特性点の設定方法について検討を行う。

## 2 研究目的

構造計算で使用する PC 部材の曲げ復元力特性の骨格曲線について、使用材料の実現象に対応した特性点の設定、評価法の提案を目指した検討を行う。具体的には、マルチスプリング（MS）モデルやファイバーモデルで梁・柱部材の数値解析モデルを作成し、パラメトリックスタディを行い、コンクリート要素、普通鉄筋要素、PC 鋼材要素の応力状態に基づき、骨格曲線の特性点を評価する方法について検討を行う。得られた知見に基づき、骨格曲線の折れ点の実用評価式の提案を目指す。詳細な計測データが存在する梁・柱試験体の実験データで限界状態も含めた検証を行い、骨格曲線だけの実験データとの整合性も確認する。2024 年度は、パラメトリックスタディに向けて解析モデルの完成度を高めることを目的に、既往の PC 梁部材の実験試験体（アンボンド、ボンド各 1 体）の数値解析モデルをファイバーモデルにより作成し、実験結果と比較することで解析モデルのキャリブレーションを行った。

## 3 研究成果

### 3.1 検討対象試験体

本検討では竹中らの PCaPC 梁試験体 2 体（No.2：アンボンド、No.4：ボンド）<sup>1)</sup>を対象とした。梁断面は 300mm×400mm、梁内法長さは 2000mm で、逆対称曲げ载荷を受ける試験体である。PC 鋼より線（277.1mm<sup>2</sup>/ケーブル）は断面四隅に対称配置され、初期緊張力 315kN/ケーブル（プレストレストレベル 0.2）が導入されている。コンクリート圧縮強度はアンボンド試験体（No.2）：54.2MPa、ボンド試験体（No.4）：55.2MPa である。

### 3.2 解析モデル概要

本検討では、OpenSees<sup>2)</sup>のファイバーモデルを用いた数値解析により、先述の検討対象試験体の実験結果の追跡を試みた。解析モデルを図 1 に示す。PCa 梁部材、PC 鋼材をファイバー要素でモデル化し、ボンド試験体については PC 鋼材とコンクリートの付着すべりを模擬するスプリング要素を設定

し、これらを剛棒で接続することでモデルを構築した。端部の拘束条件は、左側梁要素端点を完全固定とし、右側スタブ側の梁端部 A 点は回転のみ拘束した。PC 鋼材については、両試験体ともに左側スタブ定着端 B 点は完全固定、右側スタブ定着端 E は剛棒で PCa 梁部に接続した。また、PCa 梁断面は、図 2(a)に示す通りカバーコンクリートとコアコンクリートを区別し、カバーコンクリートは 5 分割、コアコンクリートは 40 分割とした。PC 鋼材もファイバー要素でモデル化を行い、図 2(b)に示すように半径方向に 4 分割、円周方向に 8 分割とした。

解析に用いたコンクリートおよび PC 鋼材、軸方向組立筋の応力-ひずみ関係、および PC 鋼材と PCa 梁要素間の付着-すべり関係を図 3 にそれぞれ示す。コンクリートの応力上昇域には Kent-Scott-Park モデル<sup>3)</sup>を用い、除荷剛性および再載荷剛性には Karsan-Jirsa モデル<sup>4)</sup>を用いた。コンクリートの引張応力負担は無視した。コアコンクリートの圧縮強度は NewRC モデル<sup>5), 6)</sup>によりせん断補強筋による拘束効果を考慮した。鉄筋および PC 鋼材の応力-ひずみ関係は Menegotto-Pinto モデル<sup>7)</sup>を用い、降伏後剛性は初期剛性の 0.01 倍とした。PC 鋼材と PCa 梁要素間の付着-すべり関係には足立らのモデル<sup>8)</sup>を用いた。繰り返しの履歴は Pinching4 (Lower et al.のモデル<sup>9)</sup>)を用いた。各特性値は是永らのモデル<sup>10)</sup>から求め、各モデルの材料定数はそれぞれ材料試験結果を用いた。また、解析における荷重履歴は実験時と同様とした。収束計算には Newton 法を用いた。

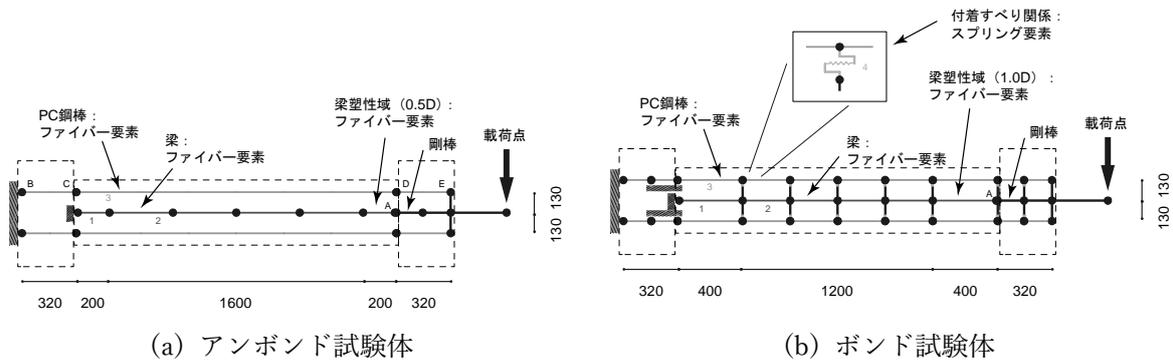
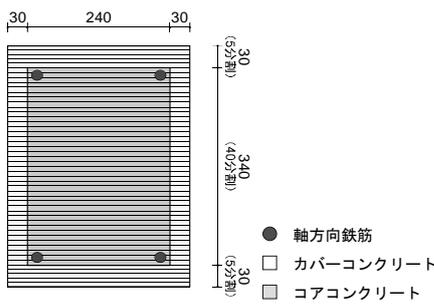
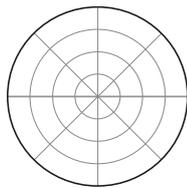


図 1 解析モデル (単位: mm)

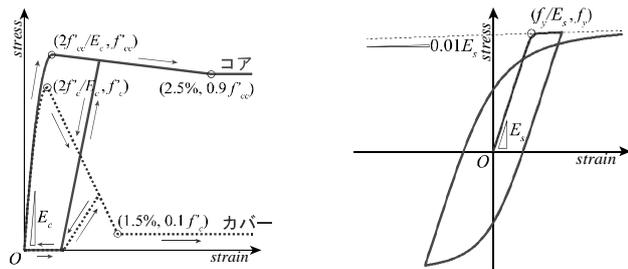


(a) PCa 梁部材



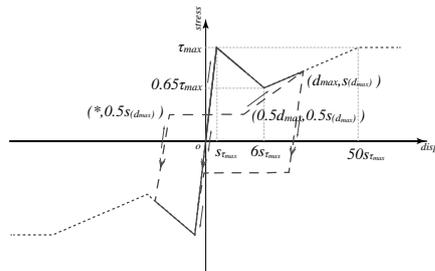
(b) PC 鋼材

図 2 断面要素分割



(a) コンクリート

(b) 鉄筋, PC 鋼材



(c) 付着すべり関係

図 3 材料構成則

### 3.3 解析結果

せん断力-変形角関係の解析結果と実験結果を図4に示す。いずれの試験体も、最大耐力後の耐力低下の度合いも含めて、実験結果の包絡線を精度よく追跡している。アンボンド試験体において解析結果の方がやや細かいループを描いたのは、実験装置等の摩擦などの影響が考えられる。一方、ボンド試験体については繰り返し時の性状も比較的精度良く追跡できた。次に、解析から得られたPC鋼材緊張力-変形角関係を図5に示す。アンボンド試験体では、緊張力の変動は小さく、PC鋼材は降伏に至らず、緊張力はほとんど低下しなかった。また、ボンド試験体では、比較的早期にPC鋼材の塑性化が生じて緊張力が頭打ちとなった実験結果の傾向を概ね追跡できた。

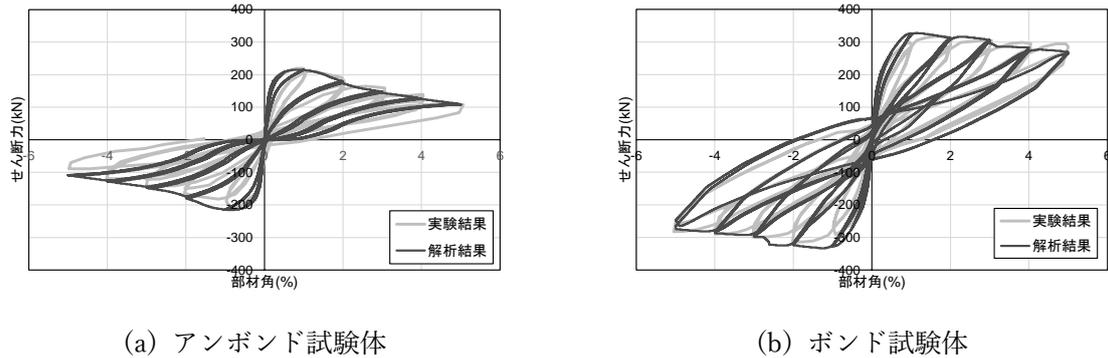


図4 せん断力-部材角関係

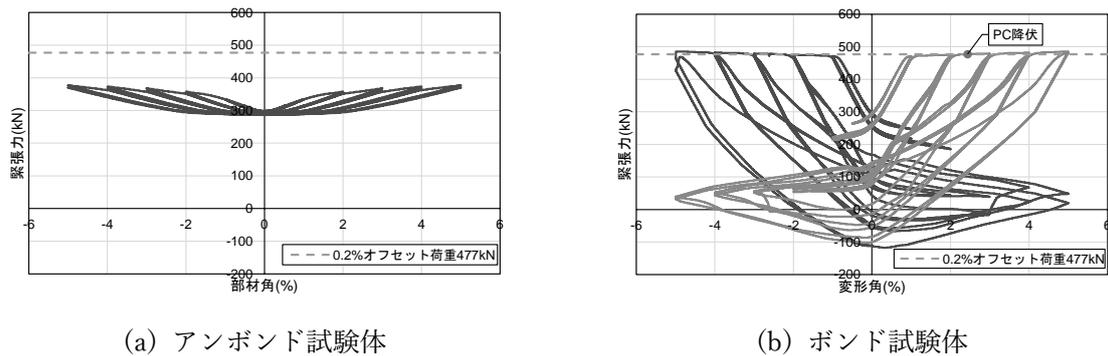


図5 PC鋼材緊張力-部材角関係

## 4 まとめ

既往のPC梁部材の実験試験体（アンボンド、ボンド各1体）の数値解析モデルをファイバーモデルにより作成し、実験における試験体挙動を良好な精度で追跡できることを示した。これにより、今後のパラメトリックスタディを可能とする解析モデルを構築することができた。

### 参考文献

- 1) 竹中啓之ほか：多数回繰り返し荷重を受けるPC梁に関する実験的研究，日本建築学会大会学術講演梗概集（東海），構造IV，pp.919-920，2012.9.
- 2) Open System for Earthquake Engineering Simulation - Home Page, <https://opensees.berkeley.edu/>, 2024.
- 3) B. D. Scott, R. Park, and M. J. N. Priestley: Stress-Strain Behavior of Concrete Confined by Overlapping Hoops at Low and High Strain Rates. ACI Journal, Vol.79, Issue 1, pp.13-27, 1982.
- 4) I.D. Karsan, J.O. Jirsa: Behavior of Concrete Under Compressive Loadings. Journal of the Structural Division, ASCE, Vol.95 Issue 12, pp.2535-2563. 1969.
- 5) 日本建築学会：鉄筋コンクリート造建物の靱性保証型耐震設計指針・同解説，1999.
- 6) 田福勝ほか：拘束RC柱の曲げ圧縮性状に及ぼす断面ひずみ勾配の影響，構造工学論文集，vol.43B, pp.191-198, 1997.
- 7) F. C. Filippou, E. P. Popov and V. V. Bertero: Effects of Bond Deterioration on Hysteretic Behavior of Reinforced Concrete Joints, Report EERC 83-19, Earthquake Engineering Research Center, University of California, Berkeley, 1983.
- 8) 足立将人ほか：PC鋼より線とグラウト材間の付着特性モデル（その1，2），日本建築学会大会学術講演梗概集，構造IV，pp.1009-1012，2000.
- 9) Laura. N. Lowes, et al.: A Beam-Column joint Model for Simulating the Earthquake Response of Reinforced Concrete Frames, PEER Report 2003-10, Pacific Earthquake Engineering Research Center, University of California, Berkeley, CA., 2003.
- 10) 是永健好，渡辺英義：PC鋼より線とグラウト材の付着特性評価，日本建築学会大会学術講演梗概集，構造IV，pp.1083-1084，1999.

# チタン石型化合物における新規反強誘電体の開発

名古屋大学大学院理学研究科 谷口 博基

## 1 はじめに

地殻に豊富に存在する高クラーク数元素の酸化物（ユビキタス酸化物）に着目し、新たな機能性材料の開発に取り組む。特に本研究では申請者のこれまでの成果に基づいて酸素四面体系酸化物、特にシリケート/アルミネート系酸化物に着目し、優れた誘電・圧電特性を備えた新規物質系の探索を実施する。本研究の成果によって、優れた機能性と高い環境親和性を共に備えた革新的な酸化物誘電体材料の創出が見込まれる。

## 2 研究目的

チタン石型化合物( $ABMO_5$ )は、反強誘電体探索の新鉱脈として期待される物質系である。本研究では、代表的なチタン石型化合物である  $CaTiSiO_5$  を軸とした網羅的な材料合成と構造/物性評価によって、優れた非線形誘電特性を有する新しい反強誘電体を創出するとともに、本物質系における反強誘電性の発現機構解明に取り組む。

## 3 研究成果

今年度はチタン石型化合物における新規反強誘電体の網羅的探索を実施するとともに、本物質系における機能性の設計指針構築に向けて、特に異方的な誘電特性の解明に重点的に取り組んだ。新規反強誘電体の網羅的探索では、 $Sr(Ti_{1-x}Sn_x)GeO_5$ 、 $Sr(Ti_{1-x}Zr_x)GeO_5$ 、 $[Ca_{1-x}(La_{0.5}Na_{0.5})_x]TiSiO_5$ 、 $[Ca_{1-2x}(Bi_{0.5}Na_{0.5})_{2x}]TiSiO_5$ 、 $(Ca_{1-x}Pb_x)TiGeO_5$ 、 $(Ca_{1-x}Bi_x)Ti(Si_{1-x}Al_x)O_5$  の組成系の系統的な合成と物性評価を行った。一方、異方的誘電特性の解明に関しては、チョクラルスキー法によって  $CaTiSiO_5$  の大型高品質単結晶試料を育成し、酸素八面体一次元鎖に平行な面と垂直な2つの面でそれぞれ切り出した3種類の試料を作製した。さらに、それぞれの試料に対して4.2Kから550Kの温度範囲で誘電率の温度依存性を測定した。その結果、一次元鎖に平行な方向において反強誘電性相転移に由来する顕著な誘電異常が生じ、一次元鎖に垂直な方向では誘電異常が全く生じないことを明らかにした。この結果は、チタン石型化合物では酸素八面体の極性内部変形に起因する電気双極子モーメントが一次元鎖に沿った方向に強い強相関を有していること、またそれによって生じた巨視的分極が反強誘電性を有することを示しており、これらによって反強誘電性が生じると考えられる。

## 4 まとめ

本研究によって得られた成果は、誘電体材料科学に関する新たな基礎学理を切り拓くものであるとともに、新しい反強誘電体の設計・開発の指針創出を通して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ものである。

# コンクリートの表層品質が 各種保護材料の躯体保護性能に及ぼす影響

福岡大学 工学部 建築学科 塚越 雅幸

## 1 研究の背景と目的

コンクリートに生じたマイクロクラックは目視での発見が難しく、見過ごされているケースがある。そこで、ケイ酸塩系含浸材に着目した。本材料は、コンクリート中の水酸化カルシウムと反応し、C-S-H を生成することで、コンクリート表層の細孔構造を緻密化させ、劣化因子の浸入を抑制する効果が期待できる。本研究では、マイクロクラックが発生したコンクリートへのケイ酸塩系含浸材の浸透状況および、その後の塩水の浸入と鉄筋腐食速度に及ぼす影響について明らかにすることを目的とする。

## 2 研究成果

### 2.1 試験の概要

#### (1) 供試体の作製

コンクリート供試体は  $10 \times 10 \times 10$  cm とし、かぶり厚さ 30mm の位置に D13 鉄筋を 1 本配した。コンクリート打ち込み翌日に脱型し、 $23^{\circ}\text{C}$  環境下で 56 日間封緘養生した。

コンクリートの養生後 6 面全体を  $23^{\circ}\text{C}$ 、60%R.H. 環境下で乾燥させた。乾燥後、載荷装置によって圧縮力をコンクリートの破壊荷重の  $2/3$  まで載荷し、コンクリートにマイクロクラックを発生させた。直ちに試験面には、固化型ケイ酸塩系含浸材を  $200\text{g}/\text{m}^2$  または  $400\text{g}/\text{m}^2$  塗布した。

#### (2) 1 面塩水浸漬試験

供試体の試験面側を濃度 3.0% の塩化ナトリウム溶液を 2.0mm の深さで張った桶に 3 日間浸漬させ、その後、試験面を上面にして乾燥の、吸水・乾燥の繰り返し試験を行った。

#### (3) 電気化学的モニタリングによる腐食状況の測定

鉄筋の腐食環境として、かぶりコンクリートの電気抵抗、鉄筋の分極抵抗を測定した。測定を行う際、照合電極には飽和銀塩化銀電極 (Ag/AgCl) を、対極にはチタン板を用いた。

### 2.2 塩水浸漬・乾燥試験結果

供試体の封緘養生後から、吸水と乾燥による質量の変化を図 1 に電気化学的モニタリング結果を図 2 と 3 に示す。マイクロクラックを発生させた  $W/C=65\%$  のコンクリートで、かつ含浸材無塗布の場合、マイクロクラックの影響によって塩水の移動が促進された。そのため、塩化物イオンが鉄筋付近まで達したことで鉄筋の不動態被膜を破壊し、鉄筋の腐食が開始し腐食電流密度が急激に上昇したものと考えられる。ただし、含浸材を塗布したものは腐食電流密度の値はほぼ横ばいであり、クラックなしの無塗布のコンクリートの値以下となっている。これは、含浸材によるコンクリート表層の緻密化によって塩水の浸入が抑制された結果、鉄筋の腐食抑制効果が得られたものと推測される。

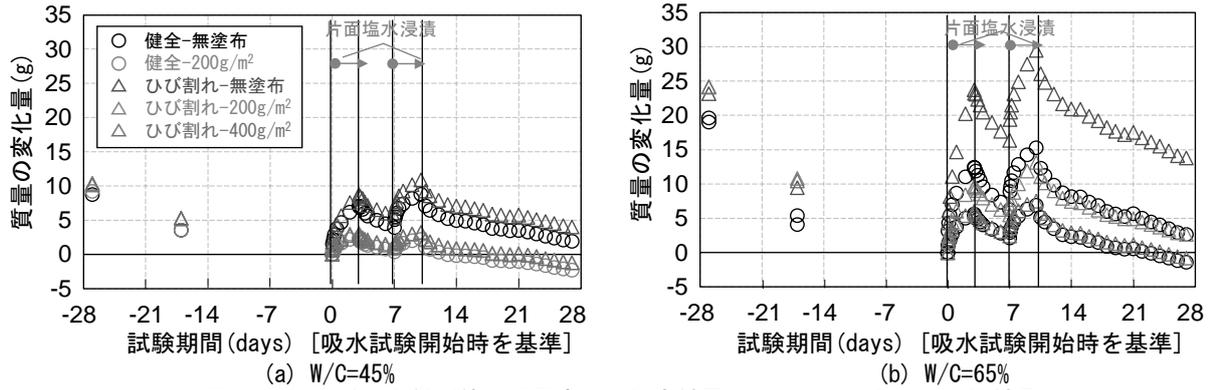


図1 コンクリート供試体の質量変化の測定結果とシミュレーション予測結果

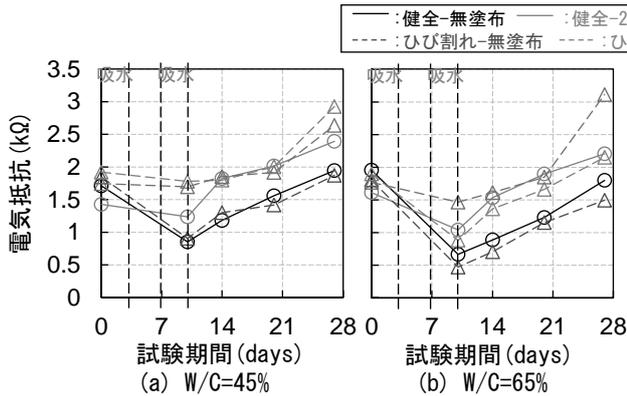


図2 かぶりコンクリートの電気抵抗

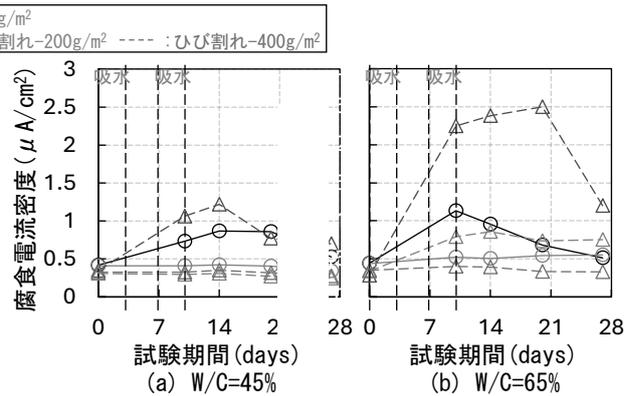


図3 鉄筋の腐食電流密度

### 3 ま と め

- (1) 含浸材の浸透深さを、近赤外分光法を用いて測定した結果、W/C=45%では3mm付近、65%では2~3mm付近まで浸透していると推測された。
- (2) マイクロクラックの発生により吸水量は増加したが、W/Cの違いによらず含浸材の塗布により健全なコンクリートと同程度まで吸水量が抑制された。
- (3) 鉄筋の腐食電流密度は、特にW/C=65%のコンクリートにマイクロクラックを発生させた試験体では大きく上昇し、鉄筋付近が腐食環境にあると推測された。ただし、含浸材を塗布することで吸水量が抑制され、腐食電流密度は健全なコンクリートと同程度まで抑制された。

### 4 成 果

- (1) Ayuka Morita, Masayuki Tsukagoshi, Nami Urakawa, Kazuhide Nakayama, Influence of Pore Structure on the Penetration Efficiency of Surface Impregnating Agents in Concrete, 10th International Conference on Advanced Materials Development & Performance 2024. 9

※受賞 Best Oral Award, 10th International Conference on Advanced Materials Development and Performance

- (2) 森田歩花, 塚越雅幸, 山川和輝, 中山一秀, マイクロクラックの発生したコンクリートへのケイ酸塩系含浸材塗布が吸水性に及ぼす影響, 2024年度第64回日本建築学会九州支部研究発表会, pp.105-108, 2025. 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

従来の液系リチウムイオン(液系 LIB)電池は高温作動時における発火のリスクが課題であり、近年、熱的安定性の高い固体電解質(SE)を用いた全固体電池が注目されている。特に酸化物系全固体電池は、その高い耐電圧によってエネルギー密度の大幅な向上が見込めるため、次世代電池の筆頭候補の一つに挙げられる。バルク型電池においては、正極-SE間の良好な界面形成のためには、高温で共焼成する必要がある。しかし、高温焼成に伴う正極-SE界面の相互拡散相の生成により、界面の電荷移動抵抗は著しく増大する。

R5年度は、SE支持型電池をベースとして、我々がこれまでに取り扱ってきた人工的な固体電解質界面として誘電体酸化物ナノ粒子を用いることで、固体界面における電荷移動を促進させることを目的とした。しかし、検討した一連の系においては、液系LIBのような、誘電体界面による顕著な電荷移動促進効果は確認されなかった。他方、我々はこれまで、交流周波数 24 GHz ミリ波焼結法に着目し、検討を進めている。照射電磁波とセラミックス試料の相互作用に伴う自己発熱により、従来の電気炉焼結に比べ、均質加熱、焼結活性の向上が望める[1, 2]。実際、こうしたミリ波特有の非熱的効果を利用することで、ガーネット系SEの $\text{Li}_{6.5}\text{La}_3\text{Zr}_{1.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_{12}$ (LLZT)において、電気炉焼結に比べ、100°C程度焼結温度の低下を確認できている。さらに、電磁波の吸収係数の違いによって選択的に材料が加熱されるため、複数相から構成されるバルク型全固体電池において、難焼結性材料を優先的に加熱させることも可能となる[3]。

## 2 研究目的

熱的非平衡電磁波焼結のメリットを利用することで、高抵抗界面相を抑制した高密度なバルク型電池を作製することを目的とする。全固体電池構造は一体焼結型電池とし、正極は $\text{LiCoO}_2$  (LCO)、固体電解質としてLLZT、負極にLiを用いた。電磁波エネルギーから物質拡散エネルギーへの変換効率はポンドロモーティブ力 $F$ で与えられる。ポンドロモーティブ力式における、価数 $z$ とイオン質量 $m$ からなる $z^2/m$ 値はイオン種に依存する因子である。まず、電極とSEに含まれる各種カチオンに対して、拡散係数測定を行い、界面反応相の生成機構を考察した。さらに、合材電極とSEからなる一体焼結電池を24GHzミリ波焼結により作製し、電池特性を評価した。

## 3 研究成果

正極材料にはLCO(日本化学工業、セルシードC-8hV)を用い、電解質にはLLZT粉末を用いた。重量比で1:1になるように秤量し複合電極を得た。LLZT 40mgと上記複合電極 10mgからなる厚さ約200 $\mu\text{m}$ の二層ペレットを成形した。続いてミリ波照射焼結を行った。二層ペレットをAuシートで挟

み、さらにそれをアルミナ板で挟んだ構造とした。ミリ波加熱条件は 900°C~950°C 1h 保持、昇温速度 100°C/min の迅速焼結とした。比較のため通常の電気炉焼結も行った。電気炉焼結では 900°Cにおいて反応相  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  が確認された。電気炉 900°C焼結においては、電解質表層から Li が揮発し、Li が不足した結果  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  相が生成したものと推察した。また、950°C焼結においては電解質 LLZT と LC の拡散相である  $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$  が生成した。一方、ミリ波焼結では、900°C、950°C共に LC と LLZT のみの二相共存相状態で上記界面反応相は確認されなかった。さらに、電気炉に比べミリ波焼結においては電解質、電極側いずれも高密度化しており、ミリ波により焼結促進された。

Boltzmann-Matano 法により、LCO-LLZT 界面の拡散係数測定を行った。結果、LCO-LLZT 界面における反応相生成においては、 $\text{La}^{3+}$  の拡散が律速しており、ミリ波焼結により La の拡散が抑制できていることが明らかとなった(Fig.1 参照)。すなわち、界面相  $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$  の生成抑制は、La の拡散が抑制されたことによると結論付けた。電磁波エネルギーを物質拡散エネルギーに変換する効率はポンドロモティブ式で与えられる。本式中のカチオン種依存因子( $z^2/m$ )について、La の  $z^2/m$  が他のカチオン種に比べて大幅に小さいことが、拡散が抑制した直接要因と考察した。

ミリ波 950°C焼結試料と電気炉 950°C焼結試料を用いて全固体セルを作製し、電池評価を行った。対極 Li、ポリマー電解質を用いて電池試験を行った。充放電試験はレート：0.01C(10.2  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 1C=160mA/g)、温度：80°C、電位範囲：2.0~4.2V で行った。ミリ波試料セルの初回放電容量は 109 mAh/g であり、電気炉試料セルの初回放電容量 47 mAh/g に比べて特性が向上した。このことは、ミリ波焼結による界面反応相の消失と界面高密度化の両者によるものと結論づけた。

#### 4 ま と め

同焼結条件で電気炉焼結とミリ波焼結を比較した。ミリ波焼結においては、界面高抵抗相  $\text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$  の生成が抑制し、かつ界面の緻密化が促進した。界面高抵抗相の生成抑制は、構成イオンのうち、 $\text{La}^{3+}$  の拡散係数が、ミリ波照射下において大幅に抑制されたことが要因であることが分かった。また、一体焼結電池において、電気化学評価を行った。通常電気炉に比べて、ミリ波焼結電池においては、界面電荷移動抵抗( $R_{ct}$ )が効果的に低減し、結果、優れた電池性能を示した。バルク型酸化物系全固体電池に対するミリ波照射加熱の有効性が示された。

[1] A. Kishimoto, Y. Kamakura, T. Teranishi, H. Hayashi, *Mater. Chem. Phys.* **139**, 825-829 (2013).

[2] A. Kishimoto, H. Hasunuma, T. Teranishi, H. Hayashi, *J. Alloy. Compd.* **648**, 740-744 (2015).

[3] T. Teranishi, N. Akiyama, K. Ayano, H. Hayashi, A. Kishimoto, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 242903 (2012).

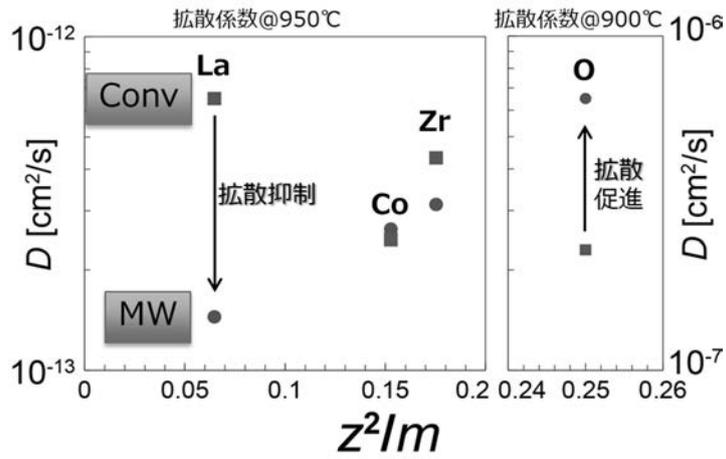


図1 ミリ波焼結および電気炉焼結時の各構成元素の拡散係数

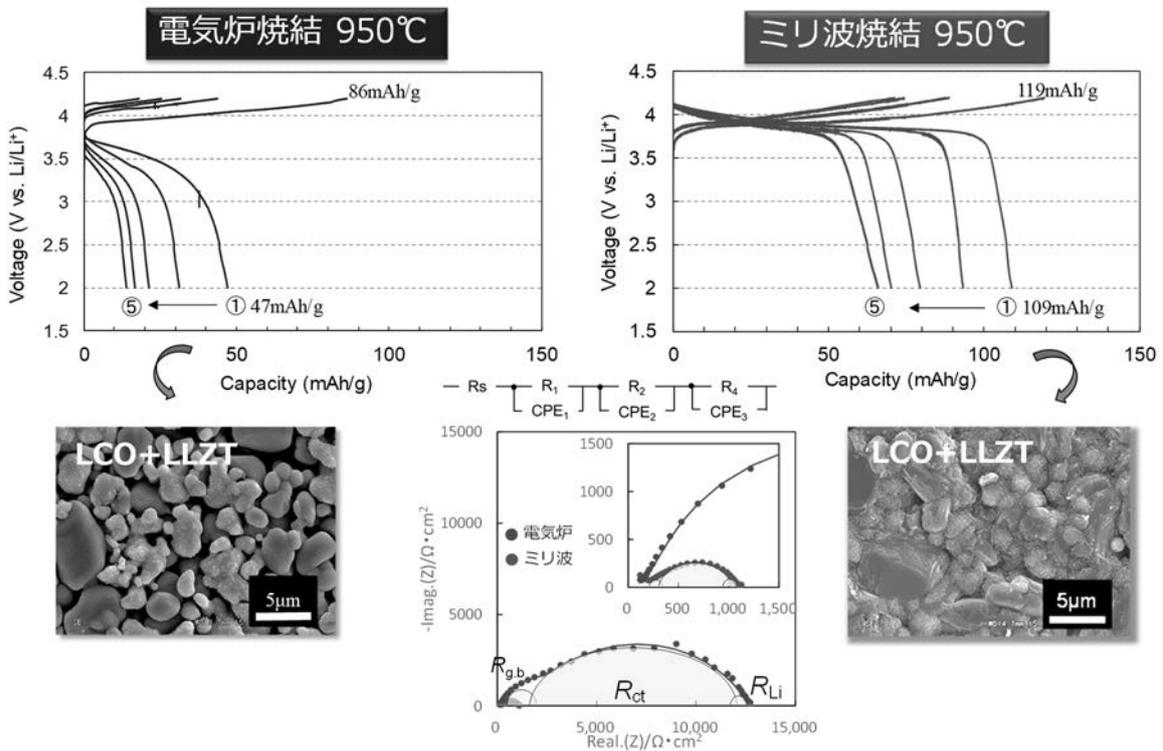


図2 ミリ波焼結，電気炉焼結により作製した全固体電池の各種特性比較

# イオン交換反応で得られる非平衡半導体ナノ粒子の電子物性評価

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、熱力学的に安定な平衡相のみならず準安定な非平衡相ナノスケール物質の電子物性測定が可能になる。我々は最近、熱力学的に安定な平衡相からなる  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  半導体ナノ粒子のカチオン交換反応において、熱力学的に準安定な非平衡相をもつ  $\text{CoS}$  ナノ粒子等が生成することを見出した (*Science* **2021**, 373, 332)。ナノギャップ電極間に固定した  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  半導体ナノ粒子のイオン交換を行うことにより、平衡・非平衡構造半導体ナノ粒子の室温共鳴トンネルトランジスタ挙動を系統的に検討し、これらの電子物性を解明することは意義深い。

## 2 研究目的

我々は真島教授と、JST さきがけ研究（「組織化と機能」國武総括）採択時より 20 年余りに渡り、室温単電子トンネルトランジスタに関する共同研究を推進している (*J. Phys. Chem. C* **2019**, 123, 25877 を含む共著 30 報)。本共同研究では、ナノギャップ電極間に固定した  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  半導体ナノ粒子のイオン交換を行うことにより、平衡・非平衡構造半導体ナノ粒子の室温共鳴トンネルトランジスタ挙動を系統的に検討することにより、これら半導体ナノ粒子の電子物性を明らかにすることを目的とする。

## 3 研究成果

本年度はまず、ナノギャップ電極への挿入の容易さを考慮し、比較的サイズが大きくイオン交換が容易な  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ナノ粒子を合成した。具体的には、オレイルアミン+オクチルエーテルに  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  を溶解させ、 $80^\circ\text{C}$  で真空脱気後  $180^\circ\text{C}$  まで昇温し、二硫化ジ-tert-ブチル (S 源) を添加し  $200^\circ\text{C}$  で反応を行った。得られたナノ粒子の透過電子顕微鏡像を図 1 a に示す。粒径  $27 \pm 1.4$  nm、厚さ  $5.1 \pm 0.5$  nm の非常に単分散なディスク状  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ナノ粒子が生成していることが分かった。

次に真島グループにて、電子線リソグラフィによりナノ粒子のサイズにギャップ長、電極幅を制御したオーダーメイド Pt ナノギャップ電極を作製し、ナノギャップ間に  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ナノ粒子を化学吸着した、単一  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ナノ粒子トランジスタを作製した (図 1 b)。単一  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ナノ粒子トランジスタのドレイン電流-ドレイン電圧特性を図 1 c に示す。さらに、 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ナノ粒子厚さ方向に厚さ方向にした  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ナノ粒子トランジスタを  $\text{Co}^{2+}$  でカチオン置換し、非平衡  $\text{CoS}$  が厚さ方向に積層した  $\text{CoS}$  ナノ粒子トランジスタのトランジスタ特性の測定も行った。単一  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ナノ粒子トランジスタおよび非平衡  $\text{CoS}$  ナノ粒子が積層したトランジスタは、非常に類似した微分コンダクタンス特性が得られた。単一  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ナ

ノ粒子は、ナノギャップ間に短いアルカンジチオールを介して片側吸着しており、ドレイン電極にナノ粒子のエネルギー準位はピンングされている。コンダクタンスの立ち上がり電圧は、 $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ナノ粒子では $-0.75\text{ V}$ と $0.80\text{ V}$ であったことから、バンドギャップエネルギーは $1.55\text{ eV}$ となり、バルクよりやや小さい値であった。一方、積層した非平衡 $\text{CoS}$  ナノ粒子では、 $-0.70\text{ V}$ と $0.70\text{ V}$ であった。積層部分での電圧ドロップが無いと仮定すると非平衡 $\text{CoS}$  ナノ粒子のバンドギャップは、 $1.40\text{ eV}$ と見積もられた。正電圧側は伝導体側と考えられ、電流が立ち上がった後、コンダクタンスピークが $1.05\text{ V}$  ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ナノ粒子)と $0.95\text{ V}$  (非平衡 $\text{CoS}$  ナノ粒子)に見られた。これらの結果より、伝導帯側の準位は量子

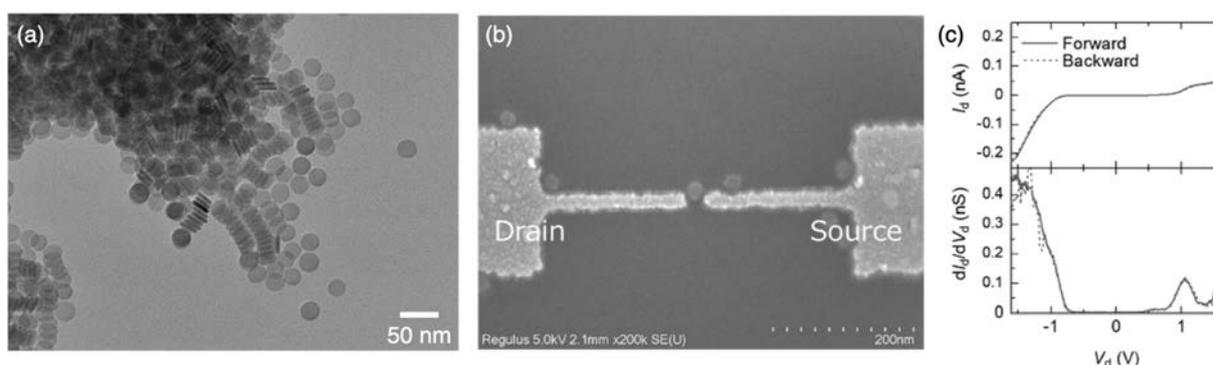


図 1. (a) ディスク状  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ナノ粒子の透過電子顕微鏡像、(b, c) 単一  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ナノ粒子のトランジスタの (b) SEM 像と(c) 電流-電圧特性 (9 K)

化しており次の準位までのエネルギー差が大きいことを明らかにした。

#### 4 ま と め

粒径  $27 \pm 1.4\text{ nm}$ 、厚さ  $5.1 \pm 0.5\text{ nm}$  単分散なディスク状  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ナノ粒子を用い、単一  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ナノ粒子トランジスタ、および、カチオン交換反応による積層非平衡  $\text{CoS}$  ナノ粒子トランジスタの作製に成功し、それぞれの電子構造を明らかにした。 $\text{Cu}_{2-x}\text{E}$  ナノ粒子が一旦ナノギャップ電極間に固定されると、固定状態を維持したままイオン交換を行うことにより、種々の平衡・非平衡構造半導体ナノ粒子の室温共鳴トンネルトランジスタ挙動を系統的に検討することができ、とりわけ非平衡構造半導体ナノ粒子の電子構造を世界で初めて解明することができた。本共同研究で再現性ある共鳴トンネルトランジスタの常温動作が実現できれば、共鳴トンネルトランジスタを次世代の電子デバイス候補の一つとして世の中に認識させ、実用化に向けた研究開発を内外において開始するきっかけをつくることになり、その意義は極めて大きい。

(発表論文)

G. Ohkatsu, T. Nishinobo, M. Saruyama, T. Teranishi, and Y. Majima

“Resonant tunneling in a colloidal  $\text{CdS}$  semiconductor quantum-dot single-electron transistor based on heteroepitaxial-spherical  $\text{Au/Pt}$  nanogap electrodes”

*Nanoscale Adv.* **2024**, *6*, 4346–4351.

# 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 電気電子工学プログラム 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。

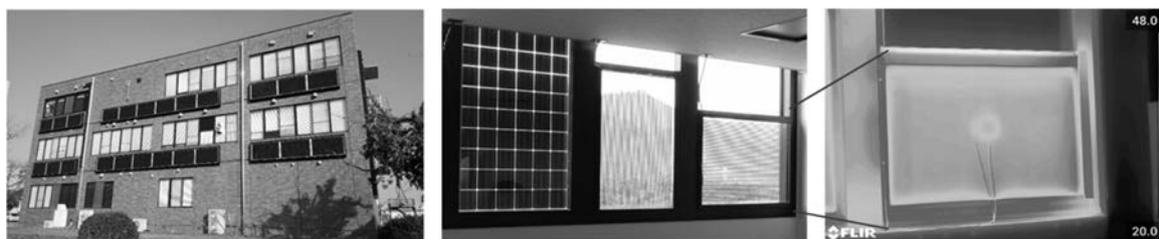


図1 宮崎大学における ZEB 施設：壁面と窓型太陽電池

## 2 研究目的

図1の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℃ 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℃ 以下で高効率を示す熱電材料開発を目的としている。

本研究で扱う新規 II-IV-V<sub>2</sub> 族正方晶カルコパイライト化合物はジnkブレンド構造を  $c$  軸方向に 2 つ積み重ねた構造である（図2）。我々は前年度に p 型 ZnSnAs<sub>2</sub> (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）を示すことを明らかにしている。結果として、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 ZTA は 375 K で高い出力因子 2890  $\mu\text{W}/\text{mK}^2$  を達成した。今年度は、パイ型熱電モジュール実現のために、p 型 ZTA と対になる n 型熱電材料の開発を行った。

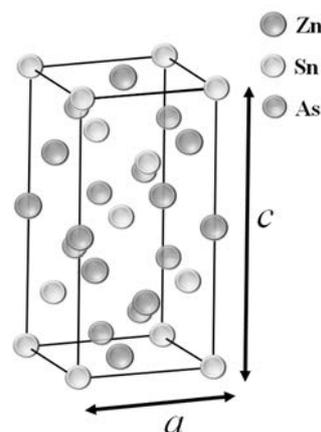


図2 正方晶カルコパイライト構造

### 3 研究成果

本研究では熱電モジュール化に向けた Cd 混晶による  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)\text{SnAs}_2$  (ZCTA)の伝導型制御と熱電特性について調査した。図3に Zn/Cd 比を変化させた ZCTA の粉末 XRD 測定の結果を示す。Cd 含有量の増加に伴い (112)面ピークが低角度側にシフトしていることが確認された。低角度側へのシフトの原因は、原子半径が Zn に比べ大きい Cd が置換されることによって格子間隔が大きくなるためであると考えられる。Cd 組成  $x = 0.1 \sim 0.3$  においては、 $\text{ZnSnAs}_2$  相と  $\text{CdSnAs}_2$  相の相分離が確認された。

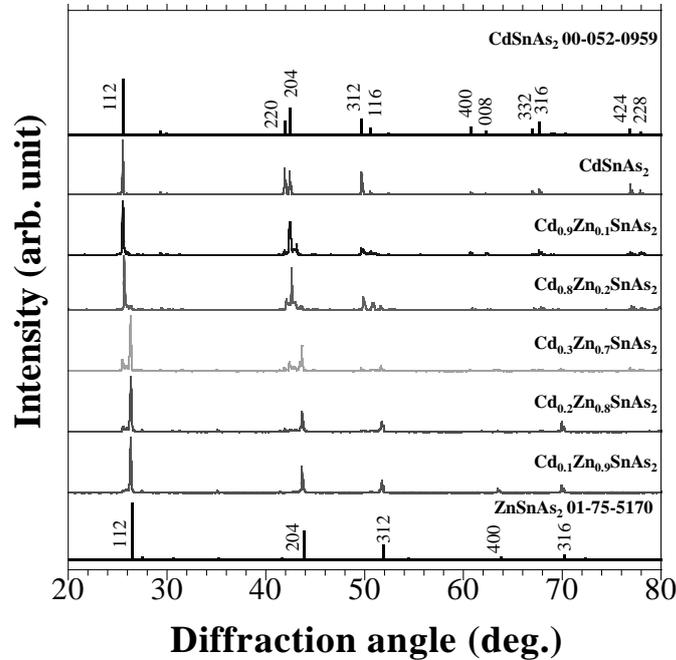


図3 Zn/Cd 比を変化させた ZCTA の粉末 XRD 結果

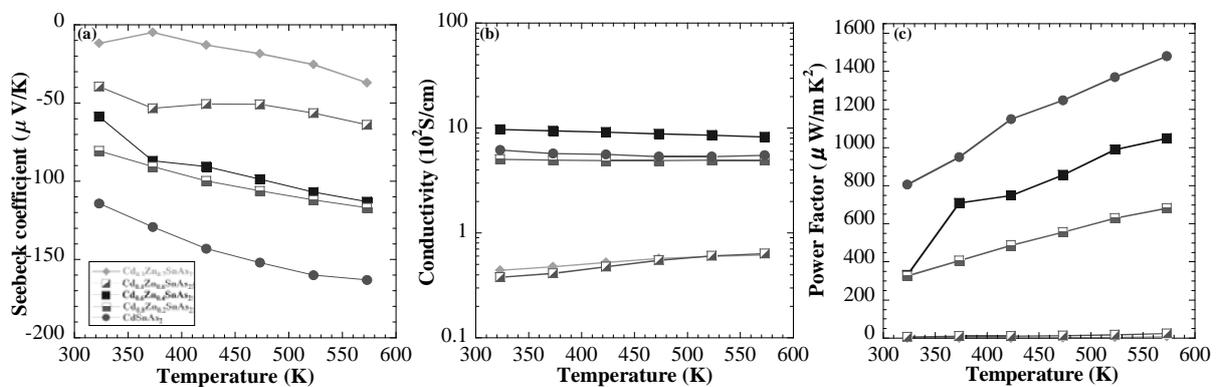


図4 ZCTA の(a) ゼーベック係数、(b) 電気伝導率、(c) パワーファクターの温度変化

図4に測定温度 323-573 K における Zn/Cd 比を変化させた ZCTA の (a)ゼーベック係数、(b)電気伝導率、(c)出力因子：パワーファクター ( $\sigma S^2$ )の温度変化を示す。ZCTA ( $x=0.3-1$ )のゼーベック係数は n 型を示した。ZCTA ( $x = 1$ )のゼーベック係数 573 K で  $-160 \mu\text{V/K}$  を示した。ホール効果測定より、ZCTA ( $x=1$ )では  $5100 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  という高いキャリア移動度が得られた。この高い移動度は、物質における電子の有効質量が小さい ( $m^* = 0.04 m_0$ ,  $m_0$  は電子の静止質量) [1] ことに加えて、結晶中の格子欠陥の密度が低いことによりキャリア散乱が減少することに起因している [2]。ZCTA ( $x=0.6$ )では、組成変化による点欠陥制御とキャリア濃度の最適化によって電子濃度が  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  となり、電気伝導率が著しく向上し、375 K で  $710 \mu\text{W/mK}^2$  の出力因子を示した。ZCTA ( $x = 1$ )において、出力因子が 573 K で最大  $1480 \mu\text{W/mK}^2$  示し

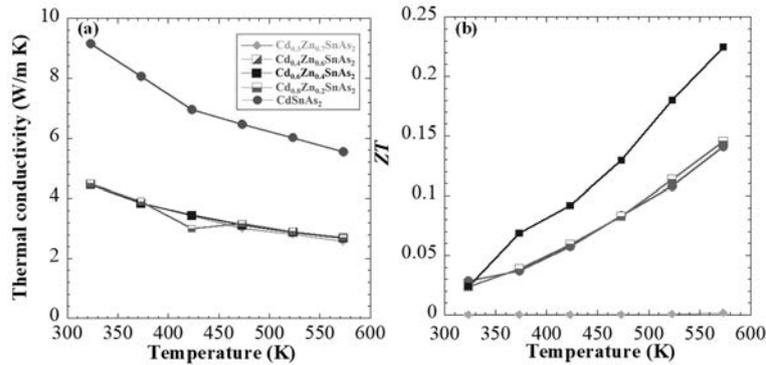


図5 ZCTA の(a) 熱伝導率、(b) 熱電性能指数  $ZT$  の温度変化

た。Cd 含有量が増加するとドナー欠陥である Cd サイト Sn ( $\text{Sn}_{\text{Cd}}$ ) が支配的であると示唆される [3]。一方、Zn サイト Sn ( $\text{Sn}_{\text{Zn}}$ ) もドナー欠陥として寄与しており、Cd 含有量増加に伴うキャリア型変化に一定の影響を与えていることが示唆される。

図5に測定温度 323-573 K における ZCTA の (a)熱伝導率  $\kappa$  と (b)熱電性能指数  $ZT$  の温度変化を示す。熱伝導率は温度の逆数  $T^{-1}$  依存性を示し、ウムクラップ散乱が支配的であることが示唆された。 $ZT$  の温度変化から、組成変化による点欠陥制御とキャリア濃度の最適化によって、ZCTA ( $x=0.6$ ) で  $ZT=0.2$  を示した。熱伝導率の理論的な下限を示す Debye-Cahill モデル [4] に基づき、CTA の理論上最小格子熱伝導率は約 0.35 W/mK と算出される。この値を踏まえると、格子熱伝導率を低減させることで  $ZT$  値の向上が期待できる。

#### 4 ま と め

ZEB といったスマートビルディングにおける 100 °C 以下の排熱の有効活用に適した熱電材料開発を行った。Cd を混晶する事で、ZTA をベースとした伝導型制御に成功した。ZCTA ( $x=0.6$ ) は、 $10^{19} \text{ cm}^{-3}$  の高い電子濃度によって電気伝導性が著しく向上し、375 K で  $710 \mu\text{W/mK}^2$  の出力因子を示した。このことから n 型 ZCTA が低温域における排熱回収に高いポテンシャルを有していることを明らかにした。同一の材料において両伝導型ともに同じ温度域で高い出力因子を示したことから、長期安定性を示す熱電モジュール化が今後の目標となる。

#### 引用文献

- [1] Y. Nakashima *et al.*, J. Phy. Soc. Jpn., **56** 3248 (1987).
- [2] L. Liu *et al.*, Mater. Sci. Eng. Rep., **37**(3), 61-127 (2002).
- [3] S. Nakatsuka *et al.*, J. Phys. Chem. C, **121** 1040 (2017).
- [4] Z. Chen *et al.*, Nat. Sci. Rev., **5**(6) 888-894 (2018).

# 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

2024年度は、前年度に実施した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のデータ分析を行った。さらに、本データ分析に基づいて実大の補修試験体を設計した。

## 3 研究成果

まず、補修部の軸部剛性  $K_R$  について説明する。 $K_R$  は、コンクリート界面の剛性  $K_c$  とあと施工アンカー群の剛性  $K_t$  が並列結合するモデル(図1)を仮定し、次式で表す。

$$K_R = K_c + K_t \quad \dots (1)$$

ここで、コンクリート界面の剛性  $K_c$  は、定着領域“内”におけるコンクリート界面のせん断剛性  $UPk$  と“外”におけるコンクリート界面のせん断剛性  $LOWk$  の直列結合とする。また、定着領域“内”と“外”におけるコンクリート界面のせん断剛性は、試験体 D6\_8(8)におけるアンカーボルトの軸部剛性の実験値  $k_c$  を用いて、補修部と既存部の接着面積に比例すると仮定し、次式となる。

$$K_c = (UPa / A_c \times k_c) + (LOWa / A_c \times k_c) \quad \dots (2)$$

$UPa$ : 定着領域“内”の補修部と既存部の接着面積       $LOWa$ : 定着領域“外”の補修部と既存部の接着面積  
 $A_c$ : 試験体全体の補修部と既存部の接着面積

一方、あと施工アンカー群の剛性  $K_t$  は、定着領域ごとに設定したばねモデルを用いて計算する。具体的には、 $K_t$  は、定着領域“内”のあと施工アンカーを全て並列結合、“外”のあと施工アンカーを直列ばねと並列ばねの組み合わせとして考え、次式となる。

$$K_t = (1/n_1 k_t + 1/n_2 k_t + 1/n_3 k_t)^{-1} \quad \dots (3)$$

$$k_t = G \times a_t / l_t / 1000 \quad \dots (4)$$

$k_t$ : あと施工アンカー1本あたりのせん断剛性       $n_1$ : 定着領域“内”のあと施工アンカー本数  
 $n_2$ : 定着領域“外”の定着板側あと施工アンカー本数       $n_3$ : 定着領域“外”の最下部のあと施工アンカー本数  
 $G$ : せん断剛性係数       $a_t$ : 軸部断面積  
 $l_t$ : 補修部定着長さ+ナットの長さ

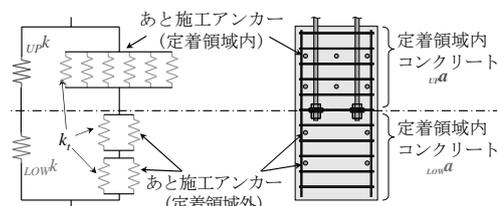


図1 軸部剛性の力学モデル

各試験体の軸部剛性  $K_R$  の比較として図2を示す。図の縦軸は補修部の軸部剛性  $K_R$ 、横軸は試験体の種類である。図中、マーカーは実験値である。一方、実線は(1)式、破線は次式で得られる計算値である。

$$k_D = E \cdot A_b \cdot n_t / l_b \quad \dots (5)$$

ここで、 $E$ はヤング係数、 $A_b$ はアンカーボルトの軸断面積、 $n_t$ はアンカーボルトの有効本数、 $l_b$ はベースプレート上の座金上部から定着板下部までの長さである。

(5)式は、実験値を概ね評価できているが、定着領域“内”のあと施工アンカーの増加に伴う、 $K_R$ の増加が再現できていない。一方、(1)式は、実験値を過小評価しているものの、その傾向を再現できている。たとえば、試験体 D6\_8(4)、D6\_10(6)、D6\_12(8)を見ると、 $K_R$ は、定着領域“内”のあと施工アンカーが増加するほど大きくなる。また、試験体 D6\_8(4)、D10\_8(4)を見ると、計算値と実験値は、約126kN/mm となり概ね同じ値となった。つまり、(1)式は、あと施工アンカーを考慮した補修部の軸部剛性  $K_R$  を評価できると言える。

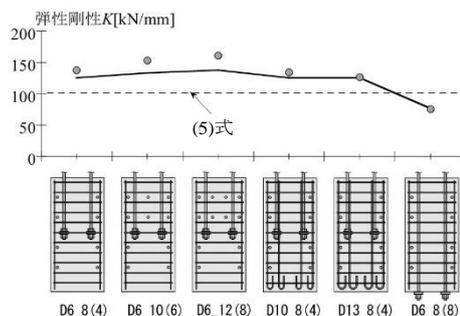


図2 軸部剛性の評価

#### 4 まとめ

2024年度は、増し打ちした露出柱脚の軸部剛性について評価した。また、これを元に、実大露出柱脚の試験体を設計した。

# 穴あきシリコンナノシートの合成と物性評価

近畿大学理工学部応用化学科 中野秀之

## 1 はじめに

リチウムイオン二次電池 (LIB) の負極活物質には黒鉛が用いられているが、更に高容量化を目指す場合の候補としてシリコン (Si) が挙げられる。しかし、Si はリチウムの挿入・脱離に伴い 4 倍以上の体積変化が生じるため、集電体から電極が崩落する事が実用化への壁となっている。また、電子伝導性が低いことから、高密度の電流を流す事ができない課題もある。これらを解決するために、Si のナノ材料 (粒子、ワイヤーなど) や炭素との複合化の研究が盛んに行われている。<sup>1)</sup>

## 2 研究目的

本研究では、①シリコンナノシートへ穴を明け、リチウムの吸着サイトの増加を図ると共に、欠陥導入によるホール伝導も付与した LIB 用 Si 負極活物質の合成、②リチウム吸蔵前後のシート形状を大気に晒すこと無く、SEM 像 (分解能 2nm 以下) と EDS (10nm で元素マッピング) により穴形状と電池特性の考察を目的とした。

## 3 研究成果

層状ポリシラン (SiH) は既報に従い  $\text{CaSi}_2$  と濃塩酸の反応により合成した。<sup>2-3)</sup>得られた SiH の結晶構造を図 1 A、B に示す。シリコンは Si(111)面と同じ原子配列を取っており、全てのシリコンは水素で終端されている。この水素基による還元能を利用して貴金属イオンを金属へ還元することが報告されている (図 1 C)。<sup>4)</sup>本研究では  $\text{AgNO}_3$  水溶液との反応によりシート表面に銀粒子を担持させた。図 2 に Si と  $\text{AgNO}_3$  の混合比を変化させた場合の XRD パターンを示す。Ag の担持量が少ない場合には、SiH の (001)面に帰属される  $15^\circ$  付近のピークが確認され、層状構造保持されていることが示されたが、Si:Ag = 1:1 の場合には、 $15^\circ$  付近のピークが消失し、層構造が崩壊したことが分かった。この結果は、Si-H 結合が  $\text{Ag}^+$  の還元サイトである事を示している。

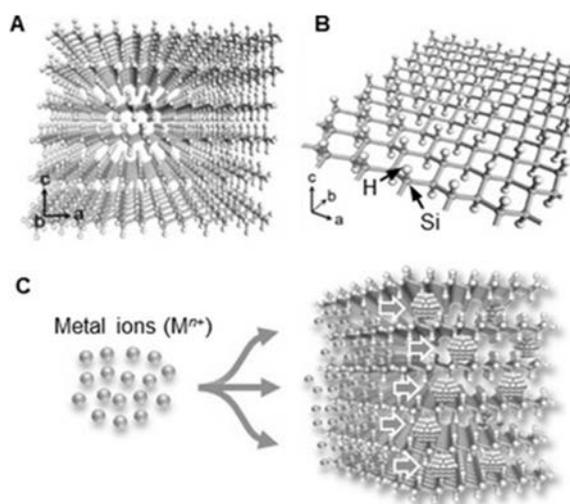


図 1. A 層状ポリシラン SiH の結晶構造、B シリコンナノシートのモデル構造、C 貴金属担持スキーム

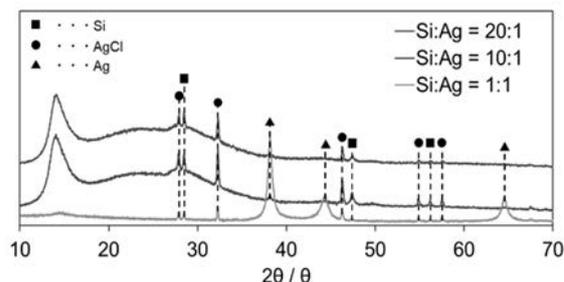


図 2. Ag 反応量に依存した Ag 担持後の XRD パターン

図3Aに銀粒子を担持させたシートのTEM像を示す。数nm~数十nmサイズの粒子が確認できた。この粒子の高分解TEMの格子像より、Agであることを確認した(図3B)。続いて、これを触媒としてフッ酸と硝酸の混合水溶液中で金属アシストエッチングを行い細孔の形成を試みた。その結果を図3C, Dに示す。銀粒子のサイズと同程度の空洞の形成が観察できたが、黒色の粒子も同時に確認できた。この粒子はXRD測定より銀であることを確認した。

LIBはLiイオンが正・負極の電極間を移動するため、他の可動イオンが電極に含まれている場合、悪影響を及ぼすことがある。今回の系では、Agがエッチング後にシート上に残存していた。

これが電池性能に影響を及ぼすため硝酸で除去を試みたが、完全な除去が出来なかったため電極評価は未実施である。

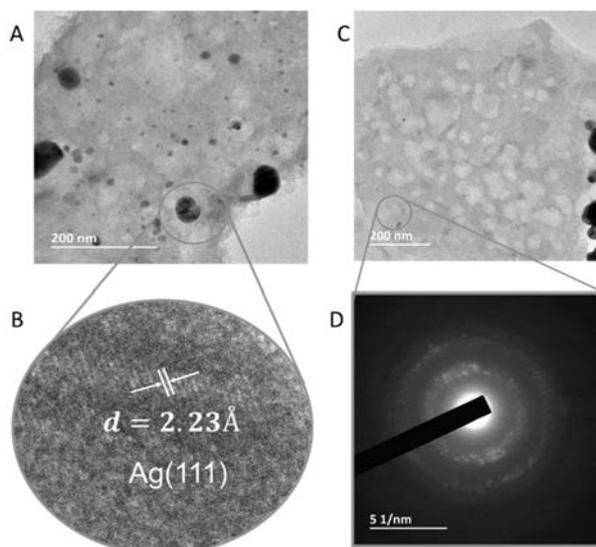


図3. A; Ag担持後のTEM像、B; 粒子の電子線回折パターン、C; エッチング後のTEM像、D; シートの電子線回折パターン

#### 4 まとめ

シリコンナノシートへ100nm以下の細孔の形成に成功した。しかし、Agはシート表面に残存しておりLIBの電極評価には至らなかった。

#### 参考文献

- 1) W. Lee, *et al. Energy Environ. Sci.* **2014**, 7, 621–626.
- 2) R. Yaokawa, H. Nakano, M. Ohashi, *Acta Materialia* **2014**, 81, 41–49.
- 3) H. Nakano, M. Ishii, H. Nakamura, *Chem. Commun.* **2005**, 2945–2947.
- 4) M. Ohashi, R. Yaokawa, Y. Takatani, H. Nakano, *ChemNanoMat* **2017**, 3, 534 – 537.

# 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ナノ粒子や分子の単電子島、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<sup>1</sup>と、研究代表者の独自手法であるレーザー誘起還元法<sup>2</sup>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単電子島のナノ粒子は有機表面修飾剤のチオール分子を用いた修飾により安定化しているが、レーザー誘起還元法によるナノ粒子の高効率合成のために水溶液に対してアルコールなどの添加剤を加えた場合には、その後の相間移動法<sup>3</sup>によるナノ粒子の表面修飾が十分に行われれないという課題が生じた。

## 2 研究目的

これまでの共同研究では、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てきた。既に、構造安定化が確認されている金-白金合金ナノ粒子のレーザー誘起還元法を用いた高効率合成のためにアルコール等の添加剤を加えたところ、作製された合金ナノ粒子コロイド水溶液と表面修飾剤分散有機溶液とを用いた相間移動法による表面修飾において、添加剤を加えていない場合と異なり、全ての合金ナノ粒子の表面修飾には至らなかった。チオールによる金属ナノ表面の修飾では、金属ナノ粒子表面の原子とチオール分子末端の SH 基とが結合するが、溶液中の pH が高い場合にはチオール末端の SH 基が解離することで S<sup>-</sup>となる分子が増えること、さらに、レーザー誘起還元法により作製される金属ナノ粒子がプロセス上の特徴から負に帯電していることから、金属ナノ粒子表面とチオール分子との間に生じる静電反発力により効率的な表面修飾に至らなかったものと推察した。そこで本研究では、ドデカンチオールを用いた相間移動法による表面修飾の際に、溶液の pH 制御が及ぼす影響について検討を行った。

## 3 研究成果

濃度  $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  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。作製された金-白金合金ナノ粒子コロイド水溶液に対して、ドデカンチオールを濃度  $6.5 \times 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$  で分散した *n*-ヘキサン溶液を加えて激しく攪拌することで相間移動法による金-白金合金ナノ粒子の表面修飾を試みた。その際、金-白金合金ナノ粒子コロイド水溶液に  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の塩酸を規定量加えることで溶液の pH を制御した。各条件による相間移動後のコロイド溶液を比較することで金-白金合金ナノ粒子の表面修飾のための最適条件について検討を行った。

合金ナノ粒子水溶液の pH ならびに相間移動法によるナノ粒子コロイドの水相から *n*-ヘキサン相への移動にかかる時間 (すなわち表面修飾にかかる時間) との関係を表 1 に、相間移動後の溶液の外観を図 1 にそれぞれ示す。水溶液に塩酸を添加しない場合、相間移動後の溶液ではもともと無色透明であった *n*-ヘキサン相の色が茶色へと変化していることから、合金ナノ粒子コロイドの表面修飾と *n*-ヘキサン相への移動が確認されたが、水相の色も茶色であることからナノ粒子が一部水相に残存していることが示唆された (図 1 (a))。これに対し、水溶液に塩酸を加えて pH を酸性とした場合には、*n*-ヘキサン相の色が茶色へと変化することに加え、水相の色が無色透明となったことから、金-白金合金ナノ粒子がドデカンチオールにより修飾され、*n*-ヘキサン相へと移動したことが示された (図 1 (b)-(f))。また、相間移動にかかる時間も短縮されていることがわかり (表 1 (b)-(f))、pH 制御により表面修飾が効率的に行われていることが示された。一方で、*n*-ヘキサン相へ移動した粒子はガラス容器の壁面 (水相と有機溶液相の液-液界面) で凝集しているものが確認される (図 1 (b)-(f))。これは水溶液への塩酸の添加によって pH がアルカリ性から酸性へと大幅に変動することで粒子の帯電状態が変化し、相間移動前に一部粒子が凝集したためであると考えた。そこで、ナノ粒子分散コロイド水溶液の pH の変動を抑制することを目的に、金属イオンの前駆体溶液の pH を制御した後レーザー照射によりナノ粒子合成し、

Table 1. pH of each solution and time for surface modification of nanoparticles (NPs) using phase transfer protocol.

No.	粒子合成時pH	HCl添加量 (μl)	表面修飾前pH	相間移動時間 (min)
(a)	9.79	0	9.59	>30
(b)	9.79	60	5.30	30
(c)	9.79	120	3.75	20
(d)	9.79	180	3.14	20
(e)	9.79	240	2.79	10
(f)	9.79	300	2.58	10
(g)	6.42	-	6.42	10

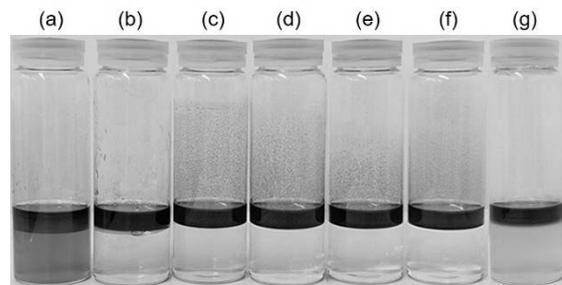


Figure 1. Appearance of the solution after the phase transfer protocol under each condition.

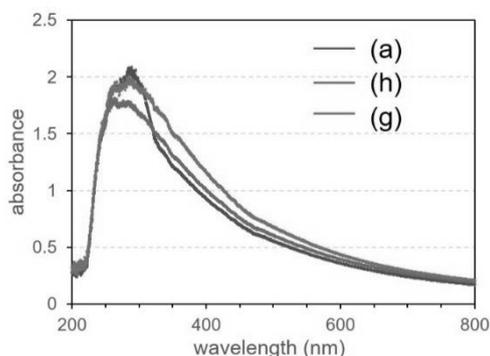


Figure 2. UV-visible absorption spectra of hexane colloidal solutions after phase transfer protocol for each condition.

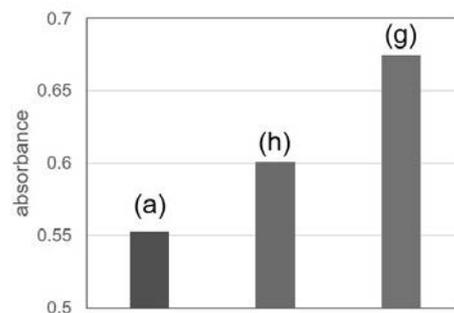


Figure 3. Absorbance at a wavelength of 500 nm in the UV-visible absorption spectrum (Fig. 2).

そののち相間移動法による表面修飾を行った。その結果、ナノ粒子の表面修飾にかかる時間は約 10 分程度 (表 1 (g)) と pH を制御していない場合 (表 1 (a)) に比べて大幅に短縮され、かつ液-液界面に凝集粒子が見られなかった (図 1 (g))。また、pH を制御せずに合成したコロイド粒子、レーザー照射後に pH を制御したコロイド粒子、レーザー照射時に pH を制御して作製したコロイド粒子それぞれに対して相間移動を行ったヘキサン溶液の紫外-可視光吸収スペクトルを測定したところ (図 2) レーザー照射時に pH を制御して作製したコロイド粒子の場合波長 500 nm 付近の吸光度が最も高く (図 3)、ナノ粒子の有機溶液への抽出効率も最も高いことが示された。これらのことから、レーザー誘起還元法によるナノ粒子の合成時に前駆体溶液の pH を制御することで、その後の相間移動法によるナノ粒子の表面修飾の効率が改善できることが示された。

#### 4 ま と め

単電子島として用いるナノ粒子の熱安定性を向上することを目的に、当社独自手法のレーザー誘起還元法により作製した熱耐性に優れる金-白金合金ナノ粒子を対象とし、ドデカンチオールを用いた相間移動法による表面修飾を試みた。レーザー誘起還元法による高効率合成のために添加剤を加えた金-白金合金ナノ粒子コロイド水溶液と、ドデカンチオール分散ヘキサン溶液との相間移動法による表面修飾では一部表面修飾が確認されたものの、多くのナノ粒子が未修飾のまま水中に残存した。これに対して、レーザー誘起還元法によるナノ粒子の合成時に前駆体水溶液の pH を制御することによって、作製されるナノ粒子の相間移動法による表面修飾効率が大幅に改善された。

#### 参考文献

1. Y. Y. Choi, Y. Majima et al., Appl. Phys. Express, **12** (2019) 125003.
2. 例えば T. Nakamura et al., J. Nanopart. Res., **14** (2012) 785.
3. 例えば A. Kumar et al., J. Coll. Inter. Sci., **264** (2003) 396.

# 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

鉄筋コンクリート(RC)部材に対して、文献 1)では過去の部材実験の結果を整理・分析しデータベースを作成し、実験値と既往の設計式による計算値の比較による式の精度検証等が行われている。本研究では、その発展的な検討として、実験データベースに含まれる多数の実験結果を整理・分析することにより、従来設計式の適用範囲外となっていた新たな知見(せん断破壊型部材の靱性能等)を獲得し、設計時に役立つ資料を作成することを目的とする。

## 2 研究目的

せん断破壊型 RC 部材は設計で用いられることが非常に少なく、用いられたとしても最大耐力以降の大変形領域には期待しないため、最大耐力後の耐力低下領域の変形性能を調べることは過去にほとんど行われていない。しかし、せん断破壊型 RC 部材に対して、耐力低下領域の変形性能を把握するための基礎的検討を行うことは設計資料の蓄積という観点から意味があると考えられる。そこで本研究では、曲げ破壊型 RC 柱で終局的な靱性能の評価に用いられる限界変形角(水平力が最大耐力の 80%まで低下したときの部材角)に着目し、過去に実施された実験データを基にして、せん断破壊型 RC 柱の限界変形角を調べる。

## 3 研究成果

次の条件に当てはまるせん断破壊型 RC 柱試験体を対象として、文献 1)~5)に掲載された柱試験体を選定した。対象は柱のみの試験体とし、袖壁付柱試験体、補強された試験体および特殊な試験体は除外した。条件として主筋は異形鉄筋、せん断補強筋は異形鉄筋または丸鋼、加力形式は両端固定式で軸力一定、載荷履歴は単調載荷または繰り返し載荷である試験体を選択した。また、引張軸力及び軸力ゼロの試験体は除外した。以上の条件よりせん断破壊型 RC 柱全 161 体を抽出し、検討に用いた。ここで、限界変形角(本研究では部材角で示す)の抽出結果を示すと、その値は 0.3%から 6.8%と幅が大きかった。また、限界変形角と各パラメータの関係を相関係数  $r$  で評価し、 $|r| < 0.2$  で相関なし、 $0.2 \leq |r| < 0.4$  で弱い相関あり、 $0.4 \leq |r| < 0.7$  で中程度の相関あり、 $0.7 \leq |r| \leq 1.0$  で強い相関あり、とみなす。

### 主筋比と限界変形角の関係

主筋比  $p_g$ (柱断面積に対する主筋総断面積の比)と限界変形角の関係を図 1 に示す。 $p_g$ と限界変形角の相関係数は 0.60 であり、中程度の正の相関が見られた。この理由は後述する。

### せん断補強筋比と限界変形角の関係

せん断補強筋比  $p_w$ と限界変形角の関係を、主筋比  $p_g < 2\%$ 、 $2\% \leq p_g < 4\%$ 、 $4\% \leq p_g < 6\%$ 、 $6\% \leq p_g < 8\%$ 、 $8\% \leq p_g$ に分けて図 2 に示す。 $p_w$ と限界変形角の相関係数は 0.47 であり、中程度の正の相関

が見られた。ここで、建築基準法での下限値である  $p_w$  が 0.2%未満の試験体は旧耐震基準による柱を想定したもので試験体数が多いが、当然ながら脆性破壊するため限界変形角はすべて 2%未満であった。また、 $p_w$  が 0.5%強の試験体で限界変形角がばらついているが、これは前述した主筋比の影響が大きく、同じ  $p_w$  でも主筋比が大きいと限界変形角が大きい傾向が見られた。

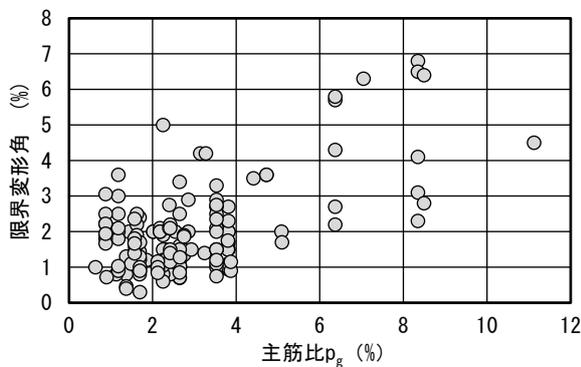


図1 主筋比—限界変形角関係

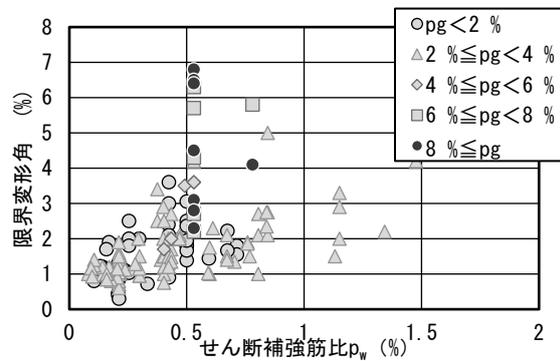


図2 せん断補強筋比—限界変形角関係

### コンクリート軸力比と限界変形角の関係

コンクリート軸力比  $\eta$  (コンクリートのみを考慮した、通常用いられる軸力比) と限界変形角の関係を、主筋比  $p_g < 2\%$ ,  $2\% \leq p_g < 4\%$ ,  $4\% \leq p_g < 6\%$ ,  $6\% \leq p_g < 8\%$ ,  $8\% \leq p_g$  に分けて図3に示す。図3より、 $\eta$  が約 0.4 以上では限界変形角がすべて 2%以下の小さな値になるものの、 $\eta$  が約 0.2 から 0.3 の範囲では同じ  $\eta$  でも限界変形角のばらつきが大きく、相関が見られなかった(相関係数-0.16)。これは前述した  $p_g$  の影響が大きく、同じ  $\eta$  でも  $p_g$  が大きいと限界変形角が大きい傾向があるためである。

### 主筋軸力比と限界変形角の関係

主筋軸力比  $\eta_s$  と限界変形角の関係を、せん断補強筋比  $p_w < 0.2\%$ ,  $0.2\% \leq p_w < 0.4\%$ ,  $0.4\% \leq p_w < 0.6\%$ ,  $p_w \geq 0.6\%$  に分けて図4に示す。ここで、 $\eta_s$  は主筋のみを考慮した軸圧縮耐力に基づく軸力比とし、式(1)で表す。これはせん断破壊による変形が大きくなると、せん断ひび割れ面付近のコンクリート破壊が進み、軸力の大部分が主筋に支持されることから設定された指標である。

$$\eta_s = N / (a_g \cdot \sigma_y) \quad (1)$$

ここで、 $N$ :軸力 (N),  $a_g$ :主筋総断面積 ( $\text{mm}^2$ ),  $\sigma_y$ :主筋降伏強度 ( $\text{N}/\text{mm}^2$ ) とする。

図4より、 $\eta_s$  が大きくなるほど限界変形角が小さくなった。両者の相関係数は-0.23であり、弱い負の相関が見られた。ただし  $\eta_s$  が小さくとも限界変形角が小さいものが数多くあり、これらは前述のように  $p_w$  が 0.2%未満の試験体が多いが、さらに検討する必要がある。

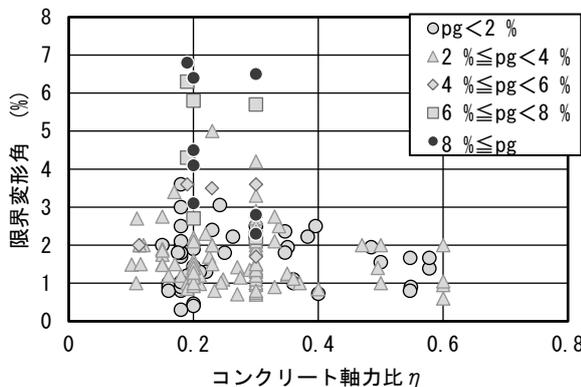


図3 コンクリート軸力比—限界変形角関係

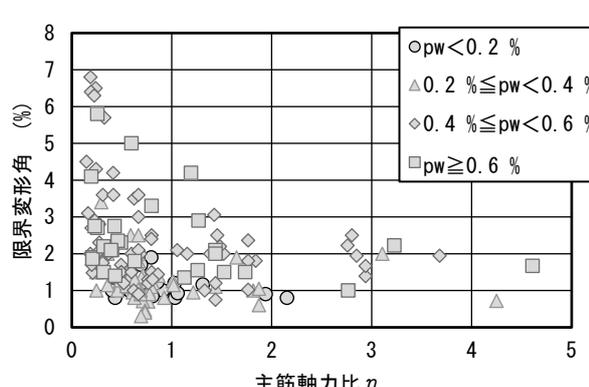


図4 主筋軸力比—限界変形角関係

## せん断補強・主筋軸力比指標と限界変形角の関係

文献 6) では曲げ破壊型 RC 柱の多数の実験結果を分析した結果、終局的な変形性能を判断できる指標としてせん断補強指標が提示されている。ここで、前述のように主筋軸力比  $\eta_s$  と限界変形角に相関があったことから、せん断補強指標の分母のコンクリート強度に関する部分を、コンクリートの影響を除いた指標である主筋軸力比  $\eta_s$  に変更したものをせん断補強・主筋軸力比指標とし、式(2)で表す。ここで、 $\sigma_{we}$  はせん断補強筋降伏強度(N/mm<sup>2</sup>)である。

$$\text{せん断補強・主筋軸力比指標} = (p_w \cdot \sigma_{we}) / \eta_s \quad (\text{N/mm}^2) \quad (2)$$

せん断補強・主筋軸力比指標と限界変形角の関係を図 5 に示す。図はコンクリート軸力比  $\eta$  で分類して示す。なお、図 5 では取り扱う試験体の材料強度の条件を文献 6) と同じとし、試験体数を 96 体に絞っている。図 5 より、両者の間には強い正の相関が見られ、相関係数は 0.72 であったが、これは本研究で検討した指標のうちで最も大きな値であった。ここで、文献 6) では曲げ破壊型 RC 部材で限界変形角 2% 以上を建築基準法における部材種別 FA と同等の変形性能を有する柱部材としている。参考までに、図 5 のせん断破壊型 RC 柱で限界変形角 2% 以上となるのは、せん断補強・主筋軸力比指標がおおむね 4 N/mm<sup>2</sup> 以上となる場合である。なお、この範囲の試験体はいずれも  $\eta$  が 0.33 以下であった。

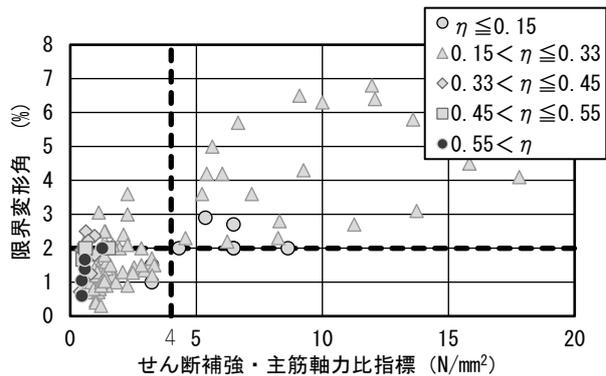


図5 せん断補強・主筋軸力比指標－限界変形角関係

## 4 まとめ

- (1) 主筋比およびせん断補強筋比と限界変形角の間にはそれぞれ中程度の正の相関が見られた。
- (2) コンクリート軸力比と限界変形角の間には明確な相関は見られなかった。一方、主筋の影響を考慮した主筋軸力比と限界変形角の間には弱い負の相関が見られた。
- (3) 主筋とせん断補強筋および軸力の影響を考慮したせん断補強・主筋軸力比指標と限界変形角の間には強い正の相関が見られ、相関係数は 0.72 であったが、これは本研究で検討した指標のうちで最も大きな値であった。

## 参考文献

- 1) 向井智久, 田尻清太郎, 谷昌典, 福山洋, 田才晃, 楠浩一, 石川裕次, 磯雅人, 楠原文雄, 坂下雅信, 渡邊秀和, 西村康志郎, 中村孝也: 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, No.197 号, 2020.3
- 2) 富田尚輝, 庄司優, 佐藤航, 中村孝也: 主筋量の多いせん断破壊型 RC 柱の変形性能に関する実験的検討, コンクリート工学年次論文集, 第 45 巻, 第 2 号, pp.337-342, 2023
- 3) 加藤大介, 李柱振, 中村友紀子, 本多良政: 配筋詳細に着目した RC 造せん断破壊柱の軸力保持性能に関する実験, 日本建築学会構造系論文集, 第 610 号, pp.153-159, 2006.12
- 4) 菅野秀人, 櫻井真人, 藤井賢志, 西田哲也: 周期特性の異なる地震波を連続入力した鉄筋コンクリート造柱の擬似動的実験, コンクリート工学年次論文集, Vol.41, No.2, pp.764-768, 2019
- 5) 隈部敦史, 谷昌典, 藤原光太, 向井智久: 熊本地震でせん断破壊した新耐震基準で設計された RC 造ピロティ柱を対象とした実験的研究, コンクリート工学年次論文集, Vol.42, No.2, pp.127-132, 2020
- 6) 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

# 成長環境制御による 化合物半導体の物性制御とデバイス応用

京都大学大学院工学研究科 野瀬嘉太郎

## 1 はじめに

化合物半導体の電気的特性は内因性欠陥に大きく影響するため、物性制御においてはこれらの形成の形成を適切に制御することが重要である。しかし、内因性欠陥を実験的に特定することは困難であり、理論計算との連携が不可欠となる。理論計算においては、成分の化学ポテンシャルを規定し、各種欠陥の欠陥形成エネルギーなどを評価する。化学ポテンシャルを規定することは、実験的には材料作製時の環境条件を制御することに相当する。例えば、フラックス法におけるフラックス組成を制御することは、得られる結晶の化学ポテンシャルを制御することと等価である。実際、我々のグループでは、太陽電池の光吸収半導体である  $\text{ZnSnP}_2$  を  $\text{Sn}$  液相フラックスから晶出させた場合、フラックスの組成によって欠陥形成挙動が変化し、それが少数キャリア寿命や太陽電池特性に影響を与えることを明らかにしている。<sup>1)</sup> 一方、化学ポテンシャル以外の環境条件として温度が考えられる。温度により原子分子の移動（拡散）を制御することで、結晶内の再配列を促進し、結晶性や欠陥密度などの物性に大きな影響を及ぼす。本研究では、このような成長環境を熱力的な視点から捉え直すことにより、内因性欠陥の形成機構の理解と制御指針の構築を目指す。

## 2 研究目的

本研究では、結晶成長時の環境を精密に制御することで、物性の制御を試みる。我々がこれまでに取り組んできたリン化物、硫化物半導体を対象とし、熱力学的解析や第一原理計算との連携することで、従来とは異なる結晶成長技術、および物性制御手法の構築を目指す。さらに温度以外の環境パラメータを導入し、結晶成長プロセスへの影響を詳細に検討する。

今年度はまず、 $\text{ZnSnP}_2$  の気相成長を対象とし、今後の研究の基盤となる原料供給分圧が結晶成長に与える影響を調査した。製膜手法には MOCVD を用い、基板として図 1 に示すようなパターン形成された  $\text{SiO}_2$  マスクを有する  $\text{InP}$  (100) を採用した。この基板により、Frank-van der Merwe (FM) モードを利用した、Selective Area Epitaxy (SAE)<sup>2)</sup> が可能となり、結晶成長の過程を観察するのに適している。

## 3 研究成果

MOCVD における供給原料として、Diethylzinc (DEZn), Tetrakis(dimethylamino)tin(IV) (TDMASn),  $\text{PH}_3$  を用いた。これらの総フローレートを一定に保ちつつ、それぞれのフローレートの比率を変化させ、その影響を調べた。本報告では特に、TDMASn および  $\text{PH}_3$  のフローレート ( $f_{\text{TDMASn}}, f_{\text{PH}_3}$ ) 依存性に着目した結果について述べる。図 2 に  $f_{\text{TDMASn}} = 4.4 \times 10^{-6}$ ,  $f_{\text{PH}_3} = 5.4 \times 10^{-6}$  の条件で製膜した場合の SEM 像を示す。この条件ではファセットを有する  $\text{ZnSnP}_2$  ピラミッド構造が形成されていることが確認された。さらに、基板との方位関係を調べたところ、図 3 に示すように、 $\text{ZnSnP}_2$  [110] (001) //  $\text{InP}$  [100] (001) のエピタキシャル関係を有していると推察された。この関係は、GaAs 基板を用いた場合に報告されてい

る ZTP [100](001) // GaAs [100](001) とは異なっており<sup>2)</sup>, その要因については今後の課題とする. この製膜条件から  $f_{\text{TDMASn}}$  を低下させた場合,  $\text{ZnSnP}_2$  は生成されず, 代わりに  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  のピラミッド状結晶が観察された. 一方で,  $f_{\text{TDMASn}}$  を増加させると,  $\text{ZnSnP}_2$  が優先的に生成されるものの, ピラミッド構造は次第に崩れ, 最終的には Zn-Sn 合金をリン化して得られる組織<sup>3)</sup>に類似した構造観察された. 熱力学的には  $\text{ZnSnP}_2$ ,  $\text{Sn}_4\text{P}_3$  あるいは Sn が生成可能な条件であるが, このような結果から, 速度論的に Zn-Sn 合金の生成が優位であることが示唆される. これらの結果を図 4 にまとめて示す. (横軸が  $f_{\text{TDMASn}}$ ) 次に,  $f_{\text{PH}_3}$  の影響について検討した. 図 4 に示すように,  $f_{\text{PH}_3}$  を増加させることでファセット面が明瞭な  $\text{ZnSnP}_2$  結晶が得られた. これは,  $f_{\text{PH}_3}$  の増加によって  $\text{ZnSnP}_2$  の生成駆動力が大きくなり, 相対的に Zn-Sn 合金の生成駆動力が低下するためであると考えられる. つまり, これらの条件は  $\text{ZnSnP}_2$  が直接核生成可能な条件に近いことが示唆される.

#### 4 ま と め

本研究で実施した製膜のリンのポテンシャルは, これまでの条件からは大きく異なる. つまり, 結晶性の高い  $\text{ZnSnP}_2$  薄膜を得るためには高いリン分圧が必要であるという, 新たな知見が得られた. 今後, 薄膜が得られる条件探索とその物性測定により, 成長環境と物性との相関を明らかにしていく.

MOCVD を用いた SAE はスウェーデンの Lund 大学で行われました. Lund 大学の Simon E. Steinvall 博士, Kimberly A. Dick 教授, 他関係者に感謝する.

#### 参考文献

<sup>1)</sup> I. Sumiyoshi and Y. Nose, *J. Appl. Phys.*, **133**, 235702 (2023). <sup>2)</sup> 例えば M. C. Spadaro, S. E. Steinvall et al., *Nanoscale*, **13**, 18441-18450 (2021). <sup>3)</sup> S. Nakatsuka et al., *Thin Solid Films*, **589**, 66 (2015).

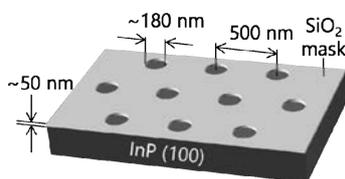


図1. SiO<sub>2</sub> マスクを有する InP 基板.

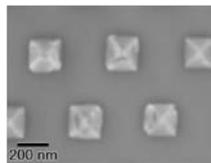


図2. ピラミッド状 ZnSnP<sub>2</sub> 結晶.

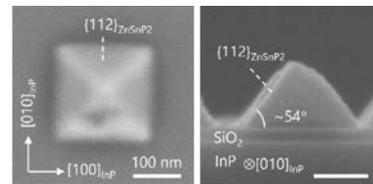


図3. ZnSnP<sub>2</sub> 結晶と InP 基板との方位関係.

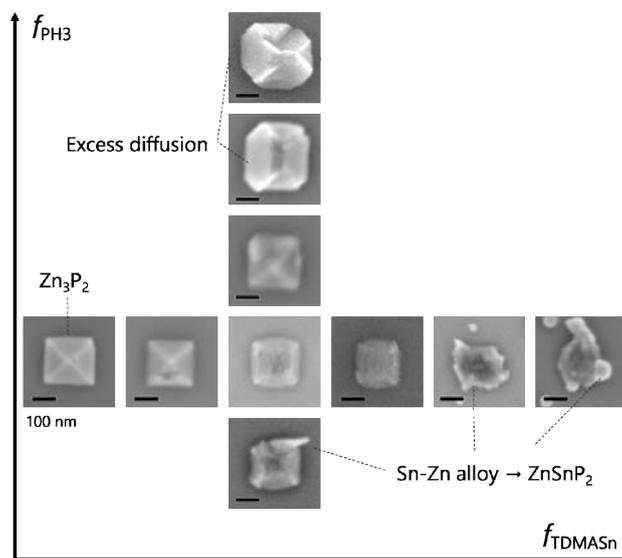


図4. 種々の条件による ZnSnP<sub>2</sub> 結晶形態のまとめ.

# 火山噴火災害における地域住民や登山者・観光客の ハザード理解とリスク認識に関する研究

日本大学危機管理学部 秦康範

## 1 はじめに

火山現象の解明のための研究、噴火予測のための研究、災害誘因予測のための研究の知見を踏まえて、火山噴火ハザードマップが作成され、自治体を通して地域住民に防災マップとして配付されている。ハザードマップは、現状の防災対策における起点として位置づけられており、ハザードマップがどのように理解されているのかは、住民避難や登山者・観光客へのリスク周知を検討する上で極めて重要である。しかしながら、地域住民や登山者・観光客のハザードマップの理解度は必ずしも明らかにされていない。

## 2 研究目的

観光地化された火口を有する火山を対象に地域住民や登山者・観光客のハザード理解とリスク認識を明らかにすることを目的とする。

## 3 研究成果

草津白根火山観測所の観測設備を視察し、寺田暁彦准教授と情報交換した。また、基礎自治体である草津町総務課と、観光関係者である草津温泉女将会「湯の華会」に対してヒアリング調査を実施した。さらに草津町長により災害対策基本法第 63 条の規定により、湯釜火口から半径 500m の範囲の立入規制区域に、寺田准教授とともに湯釜の実地調査を実施した。主な研究成果を下記にまとめる。

- ・ 活火山を抱える自治体、地域における専門家ならびに火山観測施設の役割について検討
- ・ 噴火の脅威は主に登山者や観光客であり、地元住民には直接的なハザードの脅威が小さい草津町の現状把握、観光地である草津町における火山との共生のあり方について議論
- ・ 基礎自治体が火山防災協議会の運営を実施していることの課題点、ならびに火山防災行政を推進する上での課題抽出
- ・ 噴火を想定した観光事業者の実施すべき備え、計画、観光客への情報提供、平時の訓練等の観光地における火山防災上の課題抽出
- ・ 立ち入り規制が実施されている湯釜火口の実地調査を実施し、現地の状況を把握

## 4 ま と め

2024 年度は草津白根火山観測所の観測設備を視察するとともに、寺田暁彦准教授と意見交換を実施した。草津町の置かれた現状を把握するため、草津町、草津温泉女将会へのヒアリング調査を実施するとともに、湯釜火口周辺の実地調査を行った。

# 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

強誘電体材料の物性を深く理解し、それを新たなデバイス開発に展開するためには、ナノスケールにおける分極の振る舞いを解析することが肝要である。研究代表者ら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局所 C-V マッピング法を近年開発した。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。これによりドメイン反転特性の空間分布を反映した大容量データセットが短時間で取得できる。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

局所 C-V マッピング法が開発された一方、強誘電体のナノスケール分析手法としては圧電応答顕微鏡 (Piezoresponse Force Microscopy; PFM) がこれまで広く一般に用いられてきた。PFM は分極方向を三次元的に可視化することが可能といった、局所 C-V マッピング法には無い特長を有する。これに対し、局所 C-V マッピング法は、分極ダイナミクスの空間分布に関する高分解能データセットを短時間で取得できるといった特長を有する。このように、両手法はそれぞれに固有の長所を備えており、相補的な関係にあると考えられる。本研究では、これら両手法を併用することにより、従来の単一手法では得られなかった新たな知見を強誘電体薄膜材料に対して導き出し、当該分野の発展に貢献することを目的とする。

## 3 研究成果

2024 年度は、前年度に開発した局所 C-V マッピング法と PFM の統合計測システム (局所 C-V マッピング法は走査型非線形誘電率顕微鏡 [SNDM] をベースに開発されているので、以下ではこれを SNDM-PFM 統合計測システムと呼称する) を用いて、イットリウム添加  $\text{HfO}_2$  強誘電体薄膜 (Y:HfO<sub>2</sub> 薄膜) の分析を行った。

図 1 に PFM による測定結果を示す。図 1(a) は測定領域における表面形状像、図 1(b) は y 方向分極に関する圧電応答像 (y-LPFM 像) である。図 1(b) からは、Y:HfO<sub>2</sub> 薄膜が不均一なドメイン構造を有することが確認できた。なお HfO<sub>2</sub> は圧電応答が微弱な材料であるが、本研究では PFM 測定においてカンチレバーの共振を利用した手法を材用しており、明瞭なコントラストを有する像を取得することに成功している。

続いて、同一箇所において局所 C-V マッピング測定を行った。図 2 (a)には得られたデータセットのうち、第二高調波像 ( $2\omega$  像) を示す。強誘電体が分極反転を起こす場合、交流バイアス 1 周期の中で分極反転と再反転が生じ、静電容量が 2 回極大を示すため、 $2\omega$  像は分極反転の可否を反映した像として解釈できる。 $2\omega$  像においても面内分布が観察されたことから、この薄膜は不均一な分極反転挙動を示していることが分かる。図 2(b)~(i)は#1~#8 の 8 点における C-V 曲線である。薄膜の不均一性に対応し、多様な C-V 曲線が確認され、場所によって異なる分極反転挙動を示していることが示唆される。

このようにして得られた PFM 像及び局所 C-V データセットを用いて、さらに詳細な解析を行うため、局所 C-V データセットからの特徴量抽出を試みた。図 3(a)に示すように C-V 曲線の面積 (往路  $S_f$ , 復路  $S_r$ ) を特徴量として抽出した。 $S_f+S_r$  は正味の分極反転量を表すパラメータであると考えられる。図 3(b)に y-LPFM 信号強度と  $S_f+S_r$  との関係を二次元ヒストグラムで示す。これらのパラメータ間の相関係数を算出したところ 0.02 であり、両者の間に有意な線形相関は認められなかった。これは、初期分極方向によらず分極スイッチングが起きた可能性を示唆している。一方で、y-LPFM 像および局所 C-V マップは共に結晶方位の影響を受けると考えられるため、両者の間に全く関係性が存在しないとは断定できない。相関係数は 2 つのパラメータ間に線形な関係が存在することを仮定した指標である一方で、y-LPFM 信号強度と  $S_f+S_r$  の間に何らかの関係性が存在していたとしても、それが単純な一次関数的な対応ではない可能性が考えられる。実際、y-LPFM 信号強度が大きい領域は分極が y 方向を向いていると解釈できるが、信号強度が小さい領域については、分極が z 方向を向いている場合に加え、x 方向を向いている場合、あるいは、強誘電性が失われ常誘電相となっている可能性も含まれ、状況は極めて複雑である。本研究では y-LPFM 信号のみを用いた解析であったが、今後、x-LPFM 像や垂直 PFM (VPFM) 像を含めた統合的な解析を行うことで、より明確な関係性の把握が可能になると期待される。

#### 4 ま と め

本研究では、SNDM-PFM 統合計測システムを用いて、Y:HfO<sub>2</sub> 薄膜の分極挙動をナノスケールで解析した。PFM 像からは不均一なドメイン構造が、局所 C-V マッピングからは多様な分極反転特性が観察された。y-LPFM 信号強度と C-V 曲線の特徴量との間に明確な線形相関は見られなかったが、複雑な分極状態の存在が示唆された。今後、x-LPFM や VPFM を含む多次元解析により、分極ダイナミクスの理解がさらに進展すると期待される。

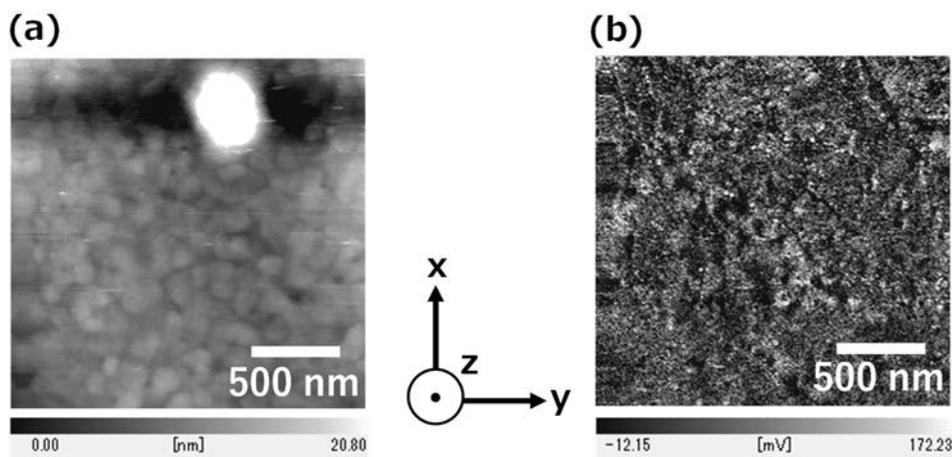


図 1 Y:HfO<sub>2</sub> 薄膜の PFM 測定 (a) 表面形状像 (b) y-LPFM 像

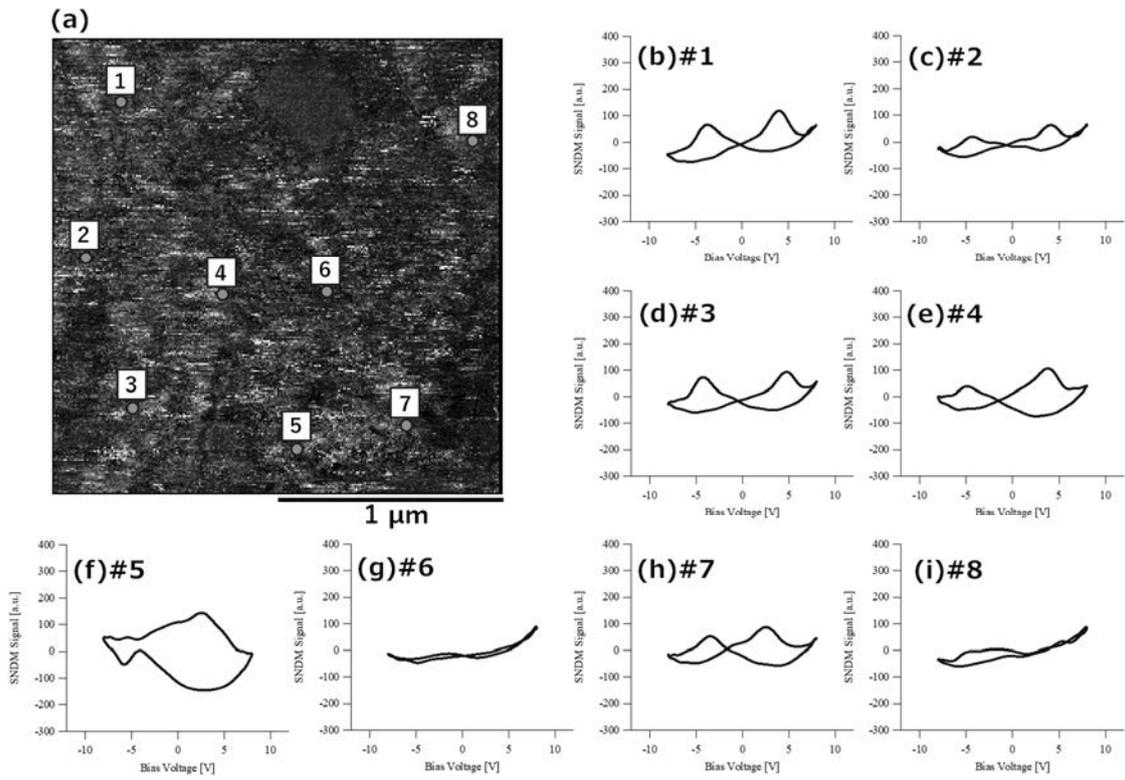


図 2 Y:HfO<sub>2</sub> 薄膜の局所 C-V マッピング測定 (a)  $2\omega$ -SNDM 像 (b)-(i) C-V 曲線

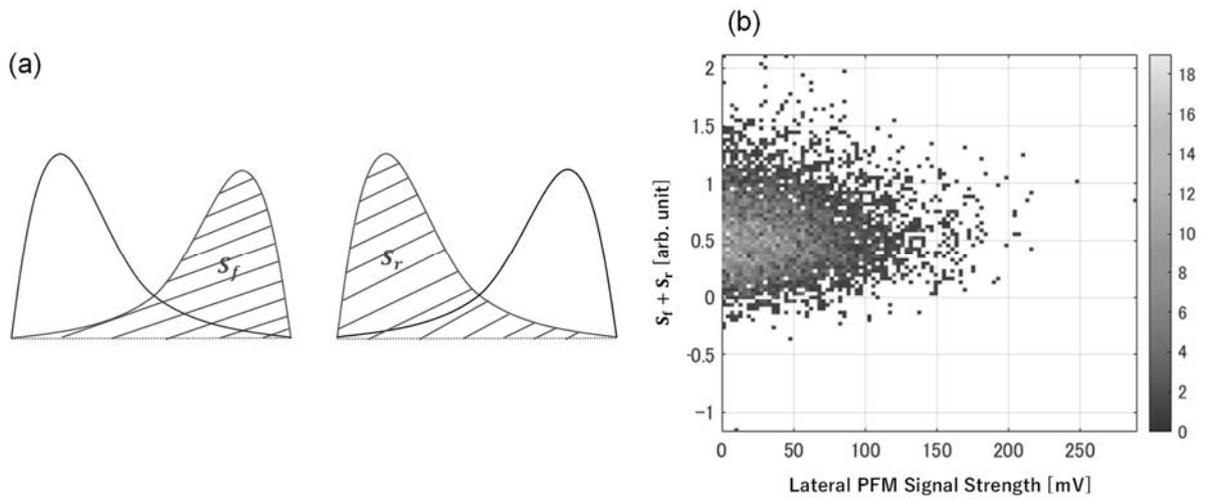


図 3 y-LPFM 信号強度と局所 C-V 曲線から抽出した特徴量  $S_f+S_r$  の関係

# 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

BaTiO<sub>3</sub> (BTO) や Pb(Zr, Ti)O<sub>3</sub> (PZT) に代表される誘電体セラミックスは、高い誘電率と優れた圧電特性を有しており、積層セラミックコンデンサ (MLCC) や圧電セラミックスとして、家電、医療機器、自動車など幅広い分野で利用されている。これらセラミックスの電気特性は、作製プロセスによって大きく左右されることが知られている。BTO 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、まず仮焼結によって結晶相が形成された後、焼結工程によりセラミックスが得られる。一方、反応焼結法では、仮焼結段階を経ることなく、加熱中に結晶相の形成と焼結が同時に進行する。この方法は、従来法と比較してプロセスが簡略化できるという利点を持つ。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、それによって得られる材料特性に関する研究はまだ十分に行われていない。

本研究では、反応焼結法が誘電体セラミックスの結晶構造、微構造、および物性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とする。2023 年度では BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> (BSTO) 固溶体を研究対象として、SPS (スパークプラズマ焼結) を用いた反応焼結法でセラミックスの作製条件を検討した。昇温速度 100°C/分と焼結温度 1200°C の条件で焼結時間と結晶相の形成を調べた結果、0~30 分の焼結時間において、結晶相が形成され、単相の固溶体を得られることが判明した。2024 年度は、1200°C までの昇温過程に着目し、反応焼結による結晶相の形成メカニズムを詳細に調査した。

## 2 研究成果

N<sub>2</sub> 雰囲気下、印加圧力 50 MPa、昇温速度 100 °C/min、焼結時間 0 分の条件において、昇温過程での結晶相形成の変化を Fig. 1 に示す。温度の上昇に伴い、BTO) と SrTiO<sub>3</sub> (STO) 間の固相反応が進行し、焼結温度である 1200 °C に到達する段階で、固相反応が完了していることが確認された。形成された BSTO セラミックスは、熱力学的に安定な正方晶ではなく、擬立方晶のペロブスカイト構造を示した。

Fig. 2 および Fig. 3 には、昇温過程における密度および微構造の変化を示している。温度上昇に伴い反応焼結が完了すると、セラミックスの密度が急激に増加し、粒径が拡大して、セラミックスが高密度化する様子が観察された。固相反応が完了している 1200 °C において、BSTO セラミックスの相対密度は 99.8% に達し、極めて高い緻密性が得られた。

## 3 まとめ

本研究では、SPS を用いた反応焼結法による BaTiO<sub>3</sub>-SrTiO<sub>3</sub> 固溶体の形成過程を調査した。BaTiO<sub>3</sub> および SrTiO<sub>3</sub> を原料として、昇温速度 100°C/分で 1200°C まで加熱した結果、両者の固相反応が完了し、高い緻密性を有する BSTO セラミックスが形成されることを明らかにした。

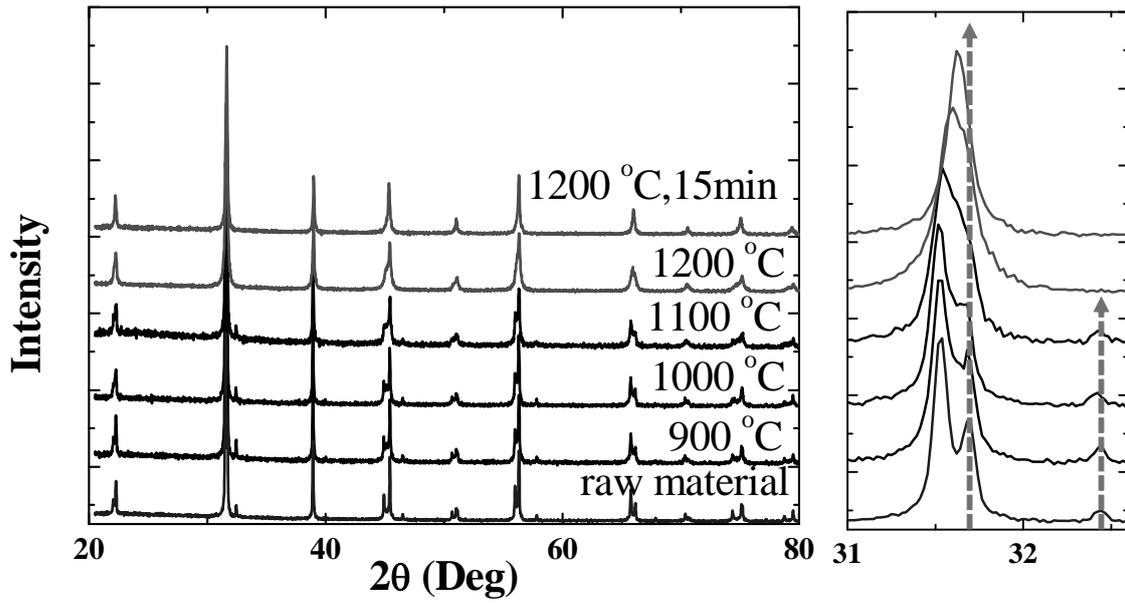


Fig. 1. Changes in X-ray diffraction patterns of ceramic samples prepared from BaTiO<sub>3</sub> and SrTiO<sub>3</sub> powders by SPS reaction sintering at various temperatures (holding time = 0 min).

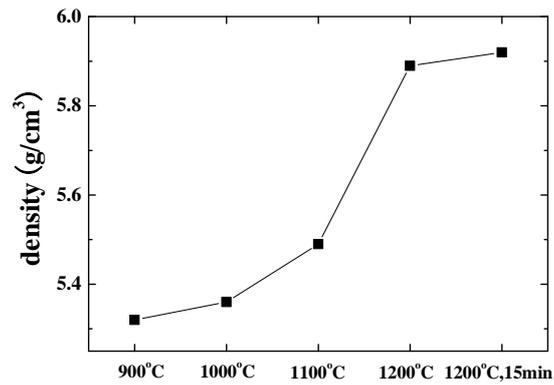


Fig. 2. Density of ceramics samples shown in Fig. 1.

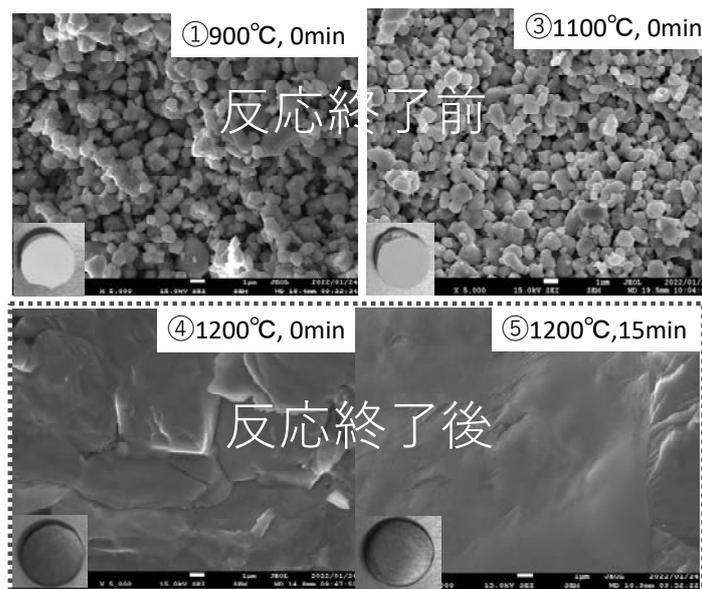


Fig. 2. SEM images of ceramics samples shown in Fig. 1.

# 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工学域 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 ( $\text{H}^-$ ) 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 ( $\text{O}^{2-}$ ) 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  $\text{O}^{2-}$  を  $\text{H}^-$  で置換、また反対に水素化物の  $\text{H}^-$  を  $\text{O}^{2-}$  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、フォトリソミズムなど、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  $\text{H}^-$  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。また、反対に半導体物性が  $\text{REH}_{3-2x}\text{O}_x$  のイオン伝導性や電極反応など固体電解質としての特性に影響を与えることが予測される。

## 2 研究目的

本研究は希土類酸水素化物の  $\text{H}^-$  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

昨年度までの結果から、酸水素化ランタン ( $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$ ) は n 型半導体としての性質を有し、酸素量  $x$  が大きいほどキャリア密度が小さくなることが判明した。また、水素透過性のあるパラジウムを電極として用いたゼーベック係数の雰囲気依存性から、 $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$  では水素欠陥がドナーとしてはたらいっていることが示唆された。さらに、 $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$  の  $\text{H}^-$  伝導度は  $x$  が小さいほど大きくなることが先行研究で明らかとなっている。これらのことから、 $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$  を  $\text{H}^-$  の電解質として用いた場合、そのデバイス特性が半導体物性の影響を受けることが予想される。そこで、本年度は組成の異なる  $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$  を用いて燃料電池を構成し、半導体的性質とデバイス特性の関係について調査した。

図 1 に装置構成の概略および実際の写真を示す。組成  $x=0.1$  と  $0.2$  の  $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$  ペレットの両面に対し、水素透過・酸素還元電極としてパラジウム薄膜をスパッタ法により製膜した。各面に対して異なるガスを供給することができる二気室測定器具に試料を固定し、流通ガスの切り替えに伴う開放電圧の変化を記録した。また、発電時の電流-電圧曲線から出力特性を評価した。なお本実験で用いた  $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$  は室温で十分な  $\text{H}^-$  伝導度を有するため、測定はすべて室温で行った。

図 2 に流通ガスの切り替えに伴う開放電圧の変化を示す。はじめに両面にアルゴンを流した状態か

ら片面を水素に切り替えると水素の濃度差に由来する電圧の増加が観察され、水素側が高電位であることから H<sup>+</sup>として水素が輸送されていることが確認された。次にアルゴン酸素を酸素に切り替え、水素と酸素の組み合わせにしたところ電圧はさらに増加した。このことから、本装置は燃料電池として動作していることが示された。

$x = 0.1$  と  $0.2$  の発電状態における電流—電圧曲線および出力特性曲線を図 2 に示す。短絡電流は  $x = 0.1$  の方が大きい一方で開放電圧は  $x = 0.2$  の方が大きく、最大出力は  $x = 0.2$  の方が大きいという結果となった。電極反応が十分な速度で進行していると仮定すると電流はイオン伝導度に依存するため、より高い H<sup>+</sup>伝導度を示す  $x = 0.1$  の短絡電流が大きくなったと考えられる。一方、開放電圧は電子伝導性が大きい（イオン輸率が小さい）ほど低下することから、酸素量が小さくキャリア密度がより大きな  $x = 0.1$  の開放電圧が小さくなったと推測される。

#### 4 ま と め

H<sup>+</sup>伝導体  $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$  ( $x = 0.1, 0.2$ ) を用いた燃料電池を構成し、半導体物性および固体電解質としての特性がデバイスの機能に及ぼす影響を調査した。燃料電池の出力特性は  $\text{LaH}_{3-2x}\text{O}_x$  の組成によって変化し、各組成における電子伝導性とイオン伝導性によって説明可能であることが明らかとなった。以上のことから、 $\text{REH}_{3-2x}\text{O}_x$  をデバイス応用する際には半導体物性と電解質としての物性の双方を考慮し、求められる特性に対する物性の最適化が必要であるといえる。

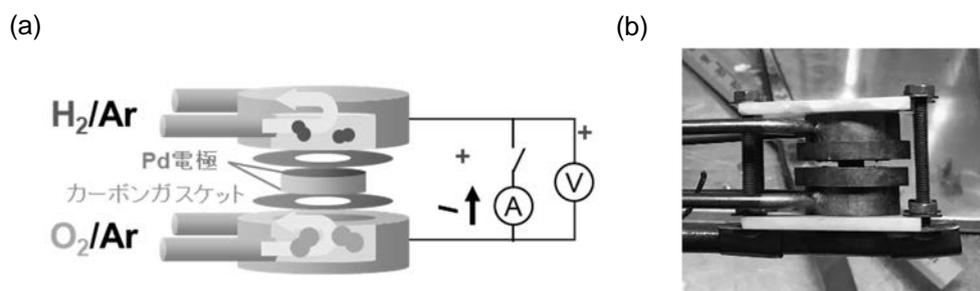


図 1 構成した燃料電池の模式図(a)と外観写真(b).

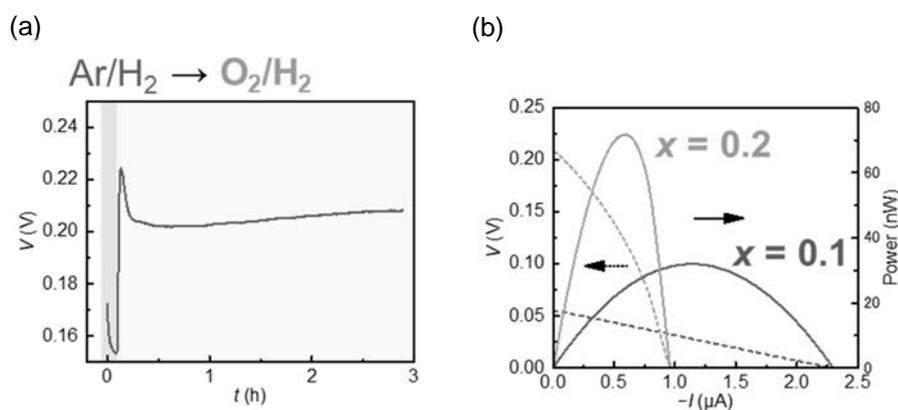


図 2 (a) 流通ガスの切り替えに伴う開放電圧の変化. (b) 燃料電池の電流—電圧曲線および出力特性.

# 配位性低分子アシスト液相法で合成された ナノ階層構造体の機能調査

名古屋工業大学 淵上輝頭

## 1 はじめに

IoT 化の急速な進展により、センサにはより一層の高い性能が必要とされる。触媒材料を反応層とするセンサにおいては、材料である金属酸化物粒子のサイズをシングルナノスケールまで減少させることで、サイズ効果により高い反応性が得られることが分かっている。しかしながら、単純な球状粒子の場合、サイズ減少に伴い安定性や粒子間の物質拡散性の低下により反応性の増大に限界がある。これに対して、ナノ粒子にウニ状や花弁状などの複雑な構造を付与することが有効であり、ナノ構造の精密な制御手法および構造に基づく機能の解明が求められている。

## 2 研究目的

本研究では、構造に基づく物性や特性の調査に向けて、申請者が開発した配位性低分子添加剤を用いた合成手法により、種々の材料に対するナノ構造制御を目的とした。また、少なくとも一次元がシングルナノオーダーのサイズであることを目標とした。特に半導体式ガスセンサや湿度センサの材料としての応用が期待される CuO を対象として、ナノ階層構造の解析およびセンサ特性を調査した。

## 3 研究成果

基板として Ti 箔を 20 mm\*20 mm に加工し、アセトンで溶媒とした超音波洗浄により表面を処理した。エチレングリコールを添加したアンモニア水溶液中に  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  を溶解させ、Ti 箔を浸漬し、120°C で水熱処理した。水熱処理後、Ti 箔表面に黒色の析出物が確認され、XRD パターンから CuO (JCPDS No.00-041-0254) であることが示唆された。図 1 は水熱処理後、蒸留水で洗浄した Ti 箔表面を面直方向から観察した走査型電子顕微鏡 (SEM) 像である。短軸径 200 nm 以下の無数のリボン状の結晶がランダムな方向に成長した様子が観察され、基板から離れるほど短軸径が減少している傾向にあった。また、SEM 像中、白矢印で示した箇所のように、重なった結晶が透けている様子が観られた。これはリボン状結晶の膜厚がシングルナノサイズであることを示唆している。これまでの研究からエチレングリコールを添加せずに合成した場合、マイクロサイズの板状結晶が析出することが分かっている。エチレングリコールの添加により溶解度が減少し、また粘性の増大によりモノマーの拡散が阻害されたことで、板状結晶の粒成長が抑制され、ナノサイズのリボン状結晶が析出したと予想される。

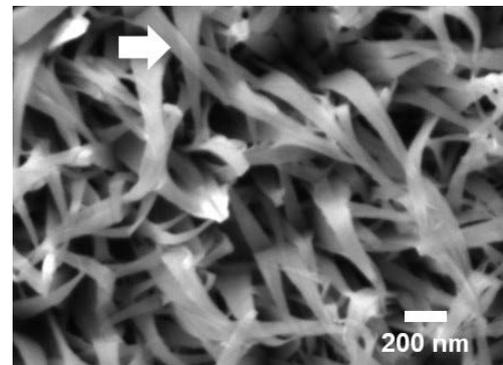


図 1 Ti 箔表面に析出した CuO の SEM 像。面直方向にリボン状結晶が無数に成長している様子が観察された。電子線の透過の様子から厚さはシングルナノサイズであると予想される。

リボン状 CuO ナノ結晶を析出させた Ti 箔に Au 電極を蒸着させ、センサを作製した。リボン状 CuO ナノ結晶/Ti 箔複合センサをガラス管に封入し、定電流下で、乾燥空気 (Dry) および湿潤空気 (Wet) 流通下の電圧値を測定することで湿度センサ特性を評価した。図 2 に出力電圧の時間変化を流通空気種と併せて示す。CuO は p 型半導体のため、定電流下では水分子の吸着により電圧が低下する (抵抗が減少する) が、本実験では湿潤空気中で電圧が増加した。これは、基板である Ti 箔表面の自然酸化膜 ( $\text{TiO}_2$ ) と CuO の間に pn 接合が形成しており、素子全体で n 型半導体として機能していることを示唆している。本研究で用いた配位性低分子添加剤による合成手法が、ナノ構造の形成に加えて、異種材料の接合界面形成に有効であることが示された。

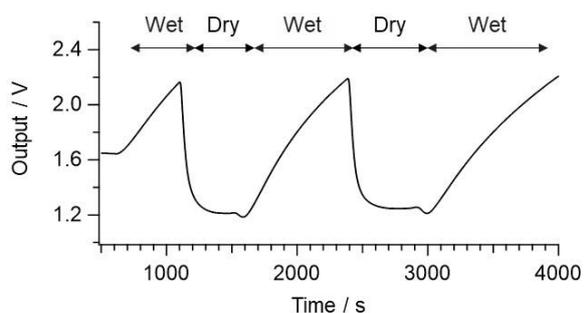


図 2 リボン状 CuO ナノ結晶/Ti 箔複合センサの湿潤センサ特性。湿潤空気 (Wet) 下で出力電圧が増大。乾燥空気 (Dry) と Wet の切替により繰返し応答が確認された。

#### 4 ま と め

本研究ではセンサの高性能化に向けて、金属酸化物にナノ構造を導入する手法を検討し、短軸径 200 nm 以下のリボン状ナノ構造を有する CuO を Ti 箔上に直接析出することに成功した。厚さの評価には至っていないが、電子線の透過の様子から、シングルナノスケールであることが予想された。リボン状ナノ結晶の形成にはエチレングリコールの添加による溶解度の減少および粘性の増大が寄与していると考えられる。リボン状 CuO/Ti 箔複合センサは湿潤空気に対して反応し出力電圧が増加したことから、CuO と Ti 箔の間で pn 接合が形成していることが示唆された。本研究で得られた CuO/Ti 複合センサは湿度センサやガスセンサとしての応用が期待される。本実験では構造に基づく物性や特性の調査に至らなかったが、今後はナノ構造の有無や基板種を選択により、ナノ構造および接合界面の構造と諸特性の相関を調査する。

# BiFeO<sub>3</sub> 薄膜のマルチフェロイック特性と微構造の 相関解明に関する研究

九州大学大学院総合理工学研究院 北條 元

## 1 はじめに

BiFeO<sub>3</sub> 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。SrTiO<sub>3</sub>(111)上の BiFeO<sub>3</sub> 薄膜はバルクと同じ菱面体晶構造を持つが、室温で 0.01 μ<sub>B</sub>/Fe 程度の飽和磁化をもった超常磁性的な挙動を示す<sup>[1]</sup>。昨年度までの研究により、SrTiO<sub>3</sub>(111)面上の BiFeO<sub>3</sub> 薄膜では、貫通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。

## 2 研究目的

本研究では BiFeO<sub>3</sub> が超常磁性的な挙動を示す機構を明らかにすることを目的とし、BiFeO<sub>3</sub> 薄膜の微構造解析を行った。

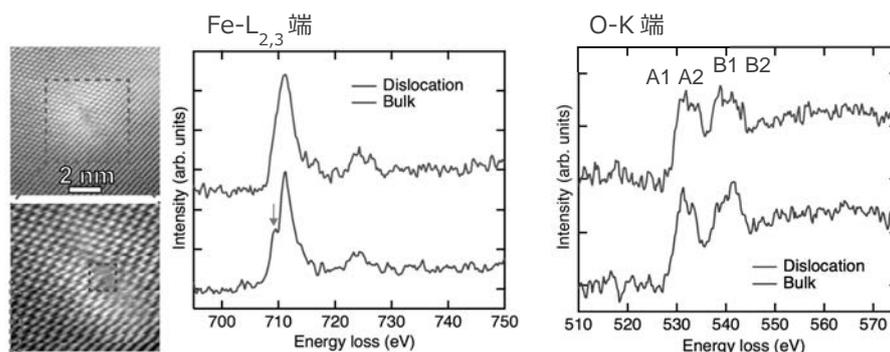
## 3 研究成果

プランビューTEM 観察用の試料加工は、くさび研磨法を用いて面外方向[111]<sub>pc</sub>から約 3°傾斜させて行った。貫通転位コアおよびその周辺領域における Fe L<sub>2,3</sub> 端と O K 端の EEL スペクトルを図 1 に示す。転位の周辺領域からは約 710 eV にショルダーが見られる典型的な Fe<sup>3+</sup>の EEL スペクトルが得られた。一方、転位コアでは同じ位置にショルダーピークが確認できないことがわかる。Fe<sup>2+</sup>はこの位置にピークを持つことが知られており、転位コアで Fe<sup>3+</sup>が一部 Fe<sup>2+</sup>に還元されていることが示唆された。O K 端では、バルク領域と転位コアでは A1 と A2、B1 と B2 の相対強度が異なることがわかった。転位コアにおける EEL スペクトルは BiFeO<sub>3</sub> の Fe

リッチな転位コア  
 デルについて報  
 いるものと類似  
 ことから<sup>[2]</sup>、転位  
 Fe リッチとなっ  
 可能性がある。

## 4 まとめ

EELS 測定によ  
 BiFeO<sub>3</sub> 薄膜中の貫通転位近傍BiFeO<sub>3</sub> 薄膜中の貫通転位近傍でのFe L<sub>2,3</sub> 端とO K 端のEEL スペクトルが得られた。図 1 に示すように、貫通転位近傍では Fe<sup>3+</sup> の EEL スペクトルが得られた。一方、転位コアでは Fe<sup>2+</sup> の EEL スペクトルが得られた。O K 端では、バルク領域と転位コアでは A1 と A2、B1 と B2 の相対強度が異なることがわかった。転位コアにおける EEL スペクトルは BiFeO<sub>3</sub> の Fe リッチな転位コアであることを示している。今後、ローレンツ TEM 法などにより、転位領域における磁気シグナルの直接観測を試みる。



の構造モ  
 告されて  
 している  
 コアは  
 ている可  
 り、

## 参考文献

[1] H. Hojo *et al.*, *Adv. Mater.* **2017**, 29, 163131. [2] P. Agrawal *et al.*, *Phys. Rev. Mater.* **2019**, 3, 034410.

# 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 の機械学習を併用したサイズ制御

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 : 久保田 雄太, 秋山 理子

## 1 はじめに

がん治療におけるドラッグデリバリーシステム(DDS)は、副作用を押さえつつ少量の薬剤で効果を発揮できる治療法として注目されている。中でも磁性ナノ粒子を用いた磁力誘導型 DDS は薬剤を患部に誘導するだけでなく、交流磁場による発熱を利用して薬剤を放出させる「熱放出型 DDS」としての応用が期待されている。この熱放出の効率には、磁性ナノ粒子の粒子サイズと粒度分布がともに重要となることが予想され、発熱効率の高い 20nm 前後のサイズかつ狭い粒度分布 (低 CV 値) を持つ粒子が望ましいと考えられる。そこで本研究では、機械学習を活用し、フェライトナノ粒子のサイズ制御 (サイズの均一化およびその合成方法におけるサイズ増大化) のための合成条件最適化を試みた。

## 2 研究目的

本研究では、フェライトナノ粒子のサイズ制御 (平均粒径の適正化と粒度分布の狭化) を目的とし、機械学習 (サポートベクター回帰) を用いて最適な水熱合成条件の探索を行った。今年度は、すべての合成において、前駆体にアルカリ処理を施した後に水熱反応を行う手法(アルカリ処理水熱法)を採用し、より均一な粒子形成を目指した。この方法で得られたナノ粒子の粒度分布の狭さを表す指標である変動係数(CV 値、標準偏差/平均粒径)を目的変数とし、水熱処理温度、時間、アンモニア水量、Ole/M 比率を説明変数とする回帰分析を行った。さらに粒径が極端に小さくなることを防ぐため、CV 値と粒径に基づく複合評価指標を導入して、最適条件の探索を行った。他方で、平均粒径を増大化させる実験条件探索についても行った。

## 3 研究成果

CV 値の低減に向けた実験は、Fe(II)塩のみを原料とし、オレイン酸イオン (Ole) と金属イオン (M) の比率 (Ole/M) を 1.00 以上に設定した複数条件で実施した。粒子の過剰成長を抑制し、均一な粒子形成を目指した。なかでも最も良好な結果が得られた条件は、水熱温度 220°C、水熱時間 24h、アンモニア水 3mL、Ole/M=1.00 であり、得られたナノ粒子は CV 値 11.8%を示し、単分散に近い粒度分布を達成した。アルカリ処理水熱合成法により合成したフェライトナノ粒子から得られたデータセット (最大 51 点)をもとに、CV 値の低減を目的とした機械学習による回帰分析を行った。初めに CV 値のみを目的変数とする回帰分析では、推定精度が不十分であり、トレーニングデータでの R2 値は 0.702、テストデータでは 0.174 と相関性が非常に低い結果となった。これに対して、CV 値と粒度の複合評価指数(DCV+LimD)を設けたうえで回帰分析を行ったが、実測値を超える評価値は得られなかった。一方で、平均粒径の増大化を目的とした実験では、従来の Fe(II)塩単独系に Fe(III)を添加し、さらに

Ole/M 比率を低減することで、粒子成長を促す条件を設計した。その結果、Fe(II):Fe(III)=1:1、水熱温度 220°C、水熱時間 24h、アンモニア水 5mL、Ole/M=0.25 では粒径が明確に増加し、本手法におけるサイズ制御の新たな手段となりうる知見が得られた。

#### 4 ま と め

本研究では、アルカリ処理水熱合成法を用いて作製したフェライトナノ粒子に対し、サイズ制御を目的とした機械学習による条件最適化を試みた。CV 値の最小化を目的とした解析では、学習モデルの予測精度に課題があり、良好な CV 値のデータ数や各変数との相関の弱さが制約となった。そこで、粒径が極端に小さくなる条件を回避するため、CV 値と粒径に基づく複合評価指標を導入したが、依然として十分な予測精度は得られず、現段階では条件予測には限界があることが示された。さらに、平均粒径の増大化に関しては、従来の Fe(II)塩単独系に Fe(III)を添加し、Ole/M 比率を下げる条件を検討した結果、粒径増加の明確な傾向が得られた。これはアルカリ処理水熱合成法におけるサイズ制御として有力な手法となりえる。今後は、CV 値および粒径の最適化を両立させるため予測精度の高い機械学習モデルの構築を進めつつ、実際の放熱特性評価を試み、熱放出型 DDS への応用に適したナノ粒子設計を目指す。

# 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<sup>1)</sup>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。前年度は荷重変形関係における包絡線を対象として、提案する手法の精度検証を行ったが、本年度は繰り返し挙動を含めた精度検証を行う。

## 3 研究成果

### 3. 1 釘接合具の繰り返しせん断実験とモデル化

釘接合部せん断試験のセットアップを図1に示す。実際の境界条件を極力再現するため、試験機に収まる範囲で加力方向に面材をできるだけ長くし、釘の引き抜けを伴う繰り返しせん断すべり挙動を把握する。試験装置内蔵ロードセルの荷重を試験対象の釘本数で除して釘1本あたりのせん断力を求めた。4章でダンパーが導入される影響を考慮するため N50 面材釘の試験では厚さ 1mm のナフロンシートを面材と主材の間に挟んだ。

図2に釘のせん断実験で得た釘一本当たりのせん断力-すべり関係と、それを再現したモデルを示す。包絡線でみると作成したモデルは精度よく再現できており、繰り返し履歴についても概ね良い精度で再現できている。ただし、使用した履歴則<sup>1)</sup>の特性上、繰り返しによる耐力低下の影響を考慮することができず、2,3ループ目の荷重低下を再現することはできていない。

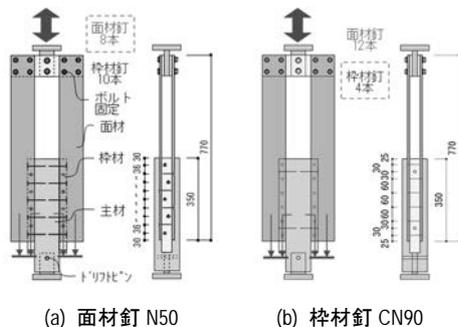


図1 釘接合部のせん断実験セットアップ

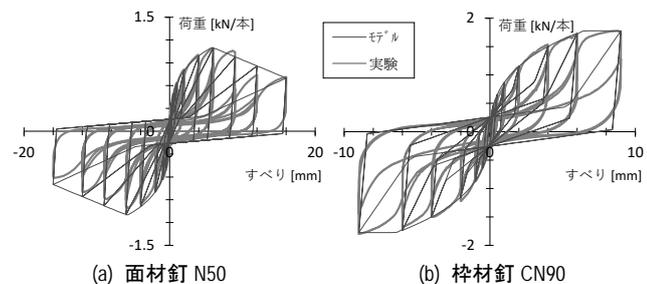


図2 釘のせん断挙動を再現したモデル

### 3. 2 制振材の動的せん断実験

試験はサーボパルサー試験機を用いて正負繰り返し载荷試験を行った(図3)。セットアップ下部はボルトを二本用いて面材が回転しないように十分な強さで固定した。上部は試験部であり、制振材の材種は厚さ2mmのブチルゴムテープ(BGT)である。材料の都合上、1mmのBGTを2枚重ねて作成した。試験は全て20°Cに温度を管理して実施し、目標せん断ひずみ $\gamma$ と目標振動数は表1の○で示した条件で行った。ひずみが150%の場合は0.1~3.0Hzまで全て実施し(振動数依存性)、その他のひずみの場合は、表1の右斜め方向である再現しやすい振動条件で実施した(ひずみ依存性)。

図4にBGTの応力 $\tau$ -ひずみ $\gamma$ 関係とそのモデル化(解析値)を示す。パラメータは実験値と解析値の履歴面積の差が最小となるようにして求めた。なお、実験値は住宅制振設計マニュアル<sup>2)</sup>に準じて始点と終点がほぼ一致し、挙動が安定している2サイクル目を用いる。解析値は実験値を精度高く再現できていることがわかる。

図5に制振材のモデル化に用いる4種のパラメータと振動数の関係を、近似関数と共に示す。赤丸は基準点であり、温度20°C、振動数1.0Hz、せん断ひずみ150%時の値である。任意の振動数においてモデル化ができるように近似関数を求めた。ひずみ依存性についても任意のひずみにおいてモデル化できるように、実験値を解析値で再現し、4つのパラメータから近似関数を求める。その際に表1の△及び矢印で示したように、図5の近似関数を用いて1.0Hzの場合に補正する。図6に1.0Hzに補正した場合の4種のパラメータとひずみの関係を、近似関数と共に示す。

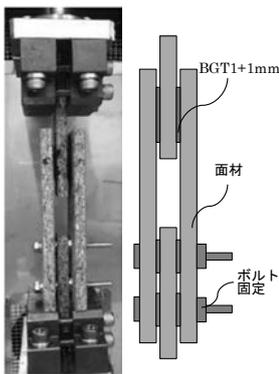


図3 セットアップ

表1 ひずみ(振幅)と振動数に関する制振材試験の条件

	15%	30%	75%	150%	300%	600%
0.1Hz				○		○
0.3Hz				○	○	
1.0Hz	△	△	○	○	△	△
3.0Hz	○	○		○		

・○が試験を実施した条件  
 ・△は後述(3章)の関数で振動数を1.0Hzへ補正したもの

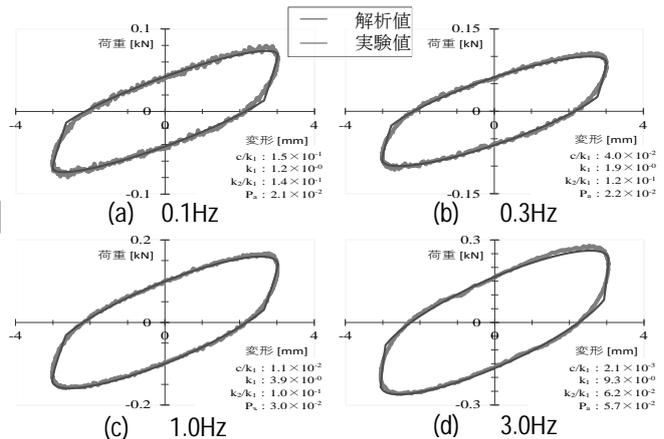


図4 振動数依存に関するグラフの再現と各種パラメータ(20°C, 150%)

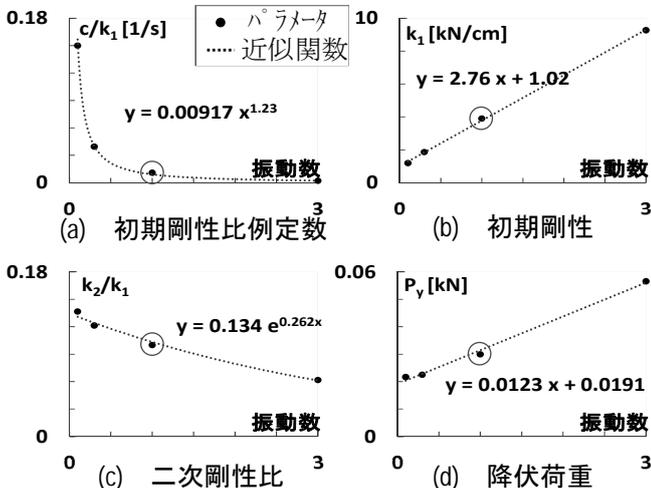


図5 振動数に関する各種パラメータと近似関数

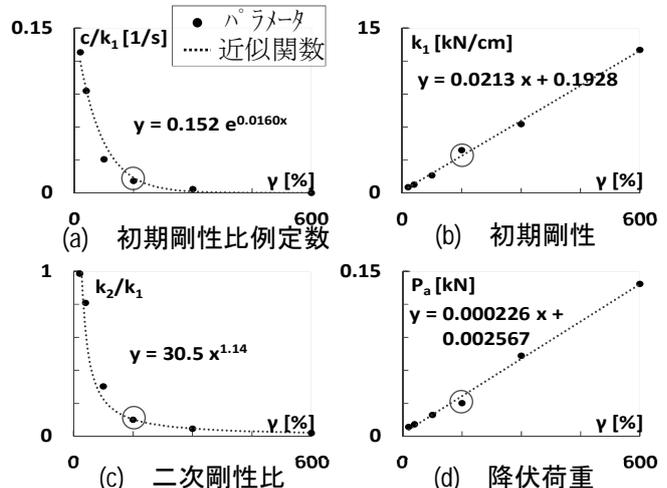


図6 ひずみに関する各種パラメータと近似関数

### 3. 3 真壁パネル制振壁の動的載荷実験と解析精度検証

図7に真壁パネル制振壁試験体の概要を示す。試験体に枠材と同じ幅の30mmで2mm厚の制振材を全周に貼り付ける。試験方法は面内せん断試験の柱脚固定式の方式を採用する。試験体には柱頭・柱脚の接合部が先行破壊しないように30kN用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を3kNとした。図8で示すように、試験体の面外倒れを防ぐために梁材にパンタグラフを設けている。また、制振材の温度依存性による性能のばらつきを抑えるため、図9のように試験体をビニール袋で包み、熱電対で測定しながら各載荷前の温度をスポットクーラーで20°Cに管理する。

図10に真壁パネル制振壁の層せん断力-層間変形関係(実験値)とそれを再現する解析値を示す。解析は図11のように釘や制振材の影響をバネで再現するものとしており、面材釘、枠材釘、制振材の影響挙動を、それぞれの位置に考慮できるものとしている。これは前年度に実施した検討により得られた成果となっている。荷重変形関係の実験値と解析値を比較すると、小変形時の荷重がやや低くなる傾向がみられるものの、繰り返し履歴を含めて、概ね実験結果を再現できていることがわかる。

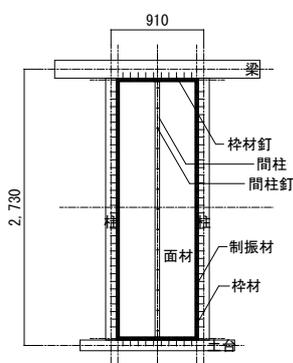


図7 真壁パネル制振壁試験体

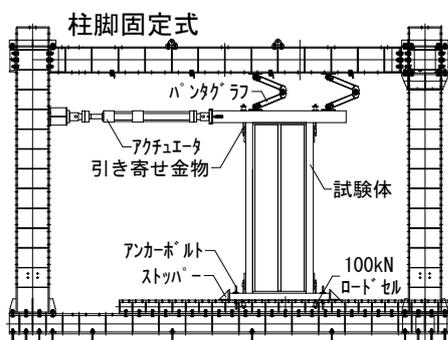


図8 真壁パネル制振壁のせん断実験



図9 温度管理の様子

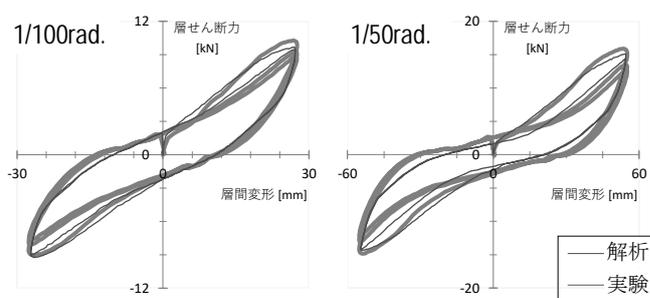


図10 実験値と解析値の比較

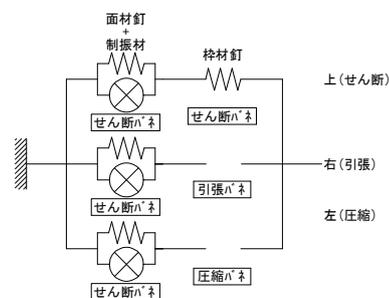


図11 点Uの詳細モデル

## 4 まとめ

要素実験として釘の繰り返しせん断実験、制振材の動的せん断実験を実施し、それらの結果を用いて真壁パネル制振壁の挙動を評価する手法を提案した。提案した手法は、真壁パネル制振壁の荷重変形曲線の繰り返し挙動を精度よく再現できることを確認した。

## 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講の地震応答解析, 日本建築学会構造系論文集, 第76巻, 第661号, pp.609-618, 2011.3

# 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に変化する。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

分子内のスピンがとる複数のスピン状態がエネルギー的に近いマルチラジカルでは、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に変化する。分子エレクトロニクスの手法を用い1つの分子の物性を個別に観測することができれば、分子集団では統計的な平均でしか観測できないスピン状態間の分子物性を、個別に計測することができる。本研究では、そのようなトリラジカルの挙動の解明を目的とした。

## 3 研究成果

トリプチセン骨格に3つの Blatter ラジカルを配した、プロペラ型の  $C_{3v}$  および  $C_s$  対称のトリラジカルを合成し、その物性を検討した。このトリラジカルは、 $J/k_B$  が約  $-120$  K の反強磁性正三角形スピン系であり、室温で二重項状態と四重項状態が約  $4:6$  で存在することが分かった。トリラジカルは  $1000$  nm に達する特徴的な NIR 吸収帯を示したが、これは吸収スペクトルの温度変化測定と量子化学計算によって二重項状態のトリラジカルにのみ起因するものであることが分かった。光励起により二重項状態のトリラジカルは symmetry-breaking な電荷移動を起こし、四重項状態のトリラジカルはモノラジカルと似た励起状態になることを見出した。このことは過渡吸収スペクトルの測定によっても確かめられた。

## 4 ま と め

相互作用が小さい場合は、スピン状態間での物性に違いが出ないことが推測され、大きい場合は、スピン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。真島研究室で単分子コンダクタンスの測定が進行中であり、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。

# 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-無機ハイブリッドペロブスカイト薄膜は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  $\text{MAPbI}_3(\text{MA}^+ : \text{CH}_3\text{NH}_3^+)$  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。 $\text{FAPbI}_3(\text{FA}^+ : \text{CH}(\text{NH}_2)_2^+)$  は  $\text{MAPbI}_3$  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。 $\text{FAPbI}_3$  の安定性をさらに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  $\text{I}^-$  をチオシアン酸イオン ( $\text{SCN}^-$ ) 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。 $\text{SCN}^-$  の添加に伴う結晶構造変化が、薄膜状態での光電子物性に与える影響を詳細に解明することにより、 $\text{FAPbI}_3$  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

$\text{SCN}^-$  置換  $\text{FAPbI}_3$  ペロブスカイト  $\text{FA}_{1-x}\text{Pb}_{1-x}\text{I}_{3-1.5x}(\text{SCN})_{0.5x}$  の Pb 欠陥量  $x$  の変化に伴う結晶構造変化を X 線構造解析により明らかにする。さらに、くし形電極基板上に成膜した薄膜について、分光・電気伝導同時計測法による測定を行い、パルスレーザー励起による発光と光電流を時間分解計測する。これにより、導入された Pb 欠陥が、光生成電荷キャリアや励起子の動力学に与える影響を明らかにする。

## 3 研究成果

$\text{FAPbI}_3(x=0)$  は黒色の立方晶結晶である。 $\text{SCN}^-$  添加条件で固相合成を行ったところ、 $x=0.2$  において格子欠陥が柱状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ている [1]。 $\text{SCN}^-$  の添加量を増加させると、 $x=0.33$  において 2D 構造が得られたことを報告した [2]。さらに増加させると、 $x=0.625$  において 1D 構造が得られることも最近わかった。

溶液法を用いて  $\text{SCN}^-$  置換ペロブスカイトの薄膜形成を試みた。 $x=0.33$  および  $0.625$  において粒径数  $\mu\text{m}$  の微結晶性薄膜が得られたため、これらの試料について分光・電気伝導同時計測法による測定を行った。窒素置換グローブボックス内で、くし形金電極付き石英ガラス基板上にペロブスカイト薄膜を成膜し、石英ガラスとエポキシ樹脂を用いて封止した。電極間距離は  $5 \mu\text{m}$  であるため、電極間ギャップだけでなく、電極を跨ぐ配置の微結晶も存在する可能性がある。

0.3 V の定電圧印可条件で 355 nm のナノ秒パルスレーザー(パルス幅 7 ns, スポット直径 3 mm)を薄膜試料に照射した。発生した光電流を電流アンプで検出し、オシロスコープで時間分解計測した。また、試料から発せられる発光を分光器および光電子増倍管で検出し、オシロスコープの別チャンネルで時間分解計測した。これと別に、レーザーパルスの散乱光を計測し、発光測定の装置応答関数(IRF)とした。

図1下段に  $x = 0.33$  の2D構造における光電流を示す。光電流の大きさは励起光強度に比例したことから、電荷キャリア生成は1光子過程であると考えられる。電流の減衰は装置の応答にほとんど支配されており、10 ns程度のキャリア寿命であると考えられる。拡大図に示すとおり、マイクロ秒領域で電流は観測されなかった。620 nmにおける発光はIRFからわずかに遅れている程度であり、こちらも10 ns程度の発光寿命と考えられる(図2上段)。発光強度は励起光強度に比例し、寿命に対する励起光強度依存性は見られなかった。以上から、光生成した伝導帯の電子および価電子帯の正孔が電気伝導を示すと考えられるが、電子正孔対は単分子的に輻射再結合していると考えられる。

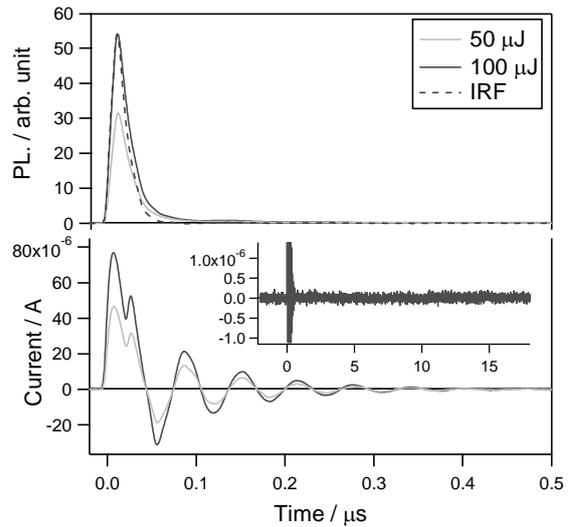


図1. 2D構造( $x = 0.33$ )の光電流(下段)および発光(620 nm, 上段)の時間変化に対する励起光強度の効果。電流に見られる60 ns周期信号はリングングノイズ。

図3a下段に  $x = 0.625$  の1D構造における光電流を示す。2D構造でも観測された10 ns程度の高速減衰に続き、170 nsの減衰と数 $\mu$ s以上の長寿命減衰成分が観測された(図3b)。電流の初期値は2D同様、励起光強度に比例するため、1光子のキャリア生成と考えられるが、数マイクロ秒以上の長寿命減衰が励起光強度増加により顕著に短寿命化した。これは長寿命キャリアの二分子的再結合によるものと考えられる。一方、536 nmにおける発光減衰(図3a上段)は10 ns程度の短寿命成分のみであり、この減衰は2D構造と同様、単分子的輻射再結合によるものと考えられる。一方、170 nsの減衰成分は電流でのみ観測されたことから、価電子帯および伝導帯キャリアによるものとは考えづらく、比較的浅い局在準位間を移動するキャリアの単分子的再結合もしくはトラップ過程によるものと考えられる。さらに、マイクロ秒以降の長寿命電流減衰は冪乗則に従う減衰を示した(図3c)。キャリアが局在準位へのトラップと熱活性的な脱トラップを繰り返しながら移動する際に冪

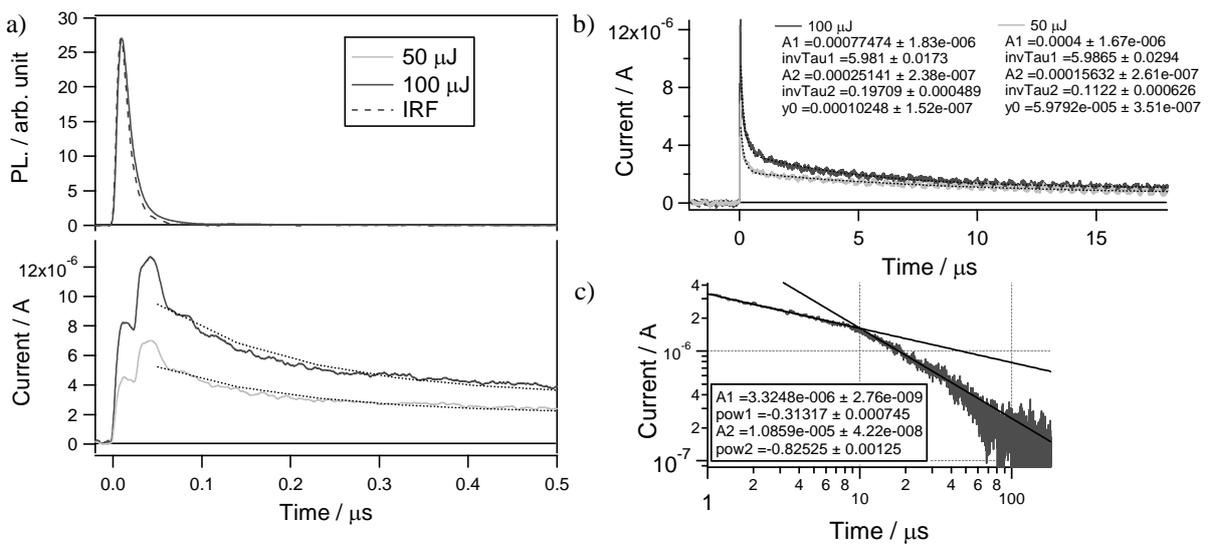


図2. (a) 1D構造( $x = 0.625$ )の光電流(下段)および発光(620 nm, 上段)の時間変化に対する励起光強度の効果。(b) マイクロ秒領域における光電流の時間変化。(c) 数十マイクロ秒領域における光電流の両対数プロット。

乗減衰が見られることがよく知られており<sup>[3]</sup>、深い局在準位のトラップキャリアが長寿命電流を生み出していると考えられる。さらに、10  $\mu\text{s}$  において冪指数の変化が観測された。この変化を電極収集によるものとして TOF 移動度を概算すると、 $0.08 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  となった。この移動度は FAPbI<sub>3</sub> 薄膜の発光消光測定によって得られた報告値(電子移動度  $0.2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 正孔移動度  $35 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[4]</sup> と比べて低いことから、局在準位にトラップされた非発光性キャリアの移動度として矛盾なく説明できる。

$x$  の増大によりトラップキャリア生成が確認されたことから、Pb の欠陥量の低下が局在準位形成に関与している可能性が強く示唆された。今後は印可電圧依存性測定など、より詳細な光キャリア動力学の検討を行う。また、より  $x$  が小さなペロブスカイト薄膜との比較も行うことにより、光キャリア動力学の格子欠陥構造による制御に関する知見が得られるものと期待される。

#### 4 ま と め

SCN<sup>-</sup>置換 FAPbI<sub>3</sub> (FA<sub>1+x</sub>Pb<sub>1-x</sub>I<sub>3-1.5x</sub>(SCN)<sub>0.5x</sub>) 薄膜における発光-光電流同時測定の比較から、Pb の欠陥量の増加に伴い、局在準位にトラップされた長寿命キャリアが増大することが分かった。低移動度のトラップキャリア生成は太陽電池の効率を下げる要因になり得るが、長いキャリア寿命は利点にもなり得る。SCN<sup>-</sup>置換量や置換層の厚さの制御により、高い安定性と光電変換能を両立した素子の開発が期待できる。

#### 【参考文献】

- 【1】 T. Ohmi, M. Azuma, T. Yamamoto, et al., *J. Am. Chem. Soc.* 145, 19759, 2023.
- 【2】 T. Ohmi, W. Taniguchi, M. Azuma, T. Yamamoto, et al., *ACS Mater. Lett.* 6, 1913, 2024.
- 【3】 K. Seki, N. Muramatsu, T. Miura, and T. Ikoma, *J. Chem. Phys.* 158, 114704, 2023.
- 【4】 W. Rehman, L. M. Herz, et al. *Adv. Mater.* 27, 7938, 2015.

# トポロジカル量子デバイスの作製と評価

国立研究開発法人産業技術総合研究所 三澤哲郎

## 1 はじめに

NiBi<sub>3</sub>は、擬一次元的な結晶構造を有する超伝導転移温度が約 4 K の超伝導体である。重い元素であるビスマス (Bi) を含むことから強いスピン軌道相互作用 (SOC) が存在し、NiBi<sub>3</sub>はトポロジカルなバンド構造を持つとされている。このため NiBi<sub>3</sub>単結晶の表面にはトポロジカル表面状態が形成されており、超伝導状態においてはこれら表面状態に超伝導ギャップが開くことによりトポロジカル超伝導やマヨラナ準粒子の実現といった新奇物性が発現すると期待されている。トポロジカル表面に由来するこうした新奇物性を検出・制御するためには、試料物質をマイクロデバイス化することによって表面電子状態が電気伝導に寄与する割合を高めるとともに、電界効果等によって表面状態を外部から制御することが鍵である。

## 2 研究目的

NiBi<sub>3</sub>は、Ni がジグザグに連なった擬一次元的な結晶構造を持っている。この結晶構造に起因して、NiBi<sub>3</sub>の単結晶は繊維状にほぐれやすく、機械的剥離法等により太さ数マイクロメートル程度の細線結晶を得ることが容易に可能である。本研究では、NiBi<sub>3</sub>を細線結晶とした上で基板に移送し、電極構造を形成することでマイクロデバイスとすることを試みた。作製した NiBi<sub>3</sub>マイクロデバイスの精密測定および外部ゲート制御による表面電子状態制御を行うことにより、トポロジカル表面状態と超伝導の相互作用に起因する新奇物性の観測を目指した。

## 3 研究成果

トポロジカル表面状態に起因する超伝導物性の観測を目指すため、はじめに NiBi<sub>3</sub>の単結晶の細線化を行った。スコッチテープ法によっては十分に微細な結晶片が得られなかったため、NiBi<sub>3</sub>の単結晶を液中で超音波を印加する方法を開発し、マイクロメートルレベルの細線結晶を得ることができた。こ

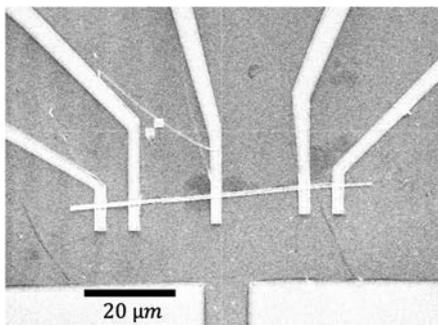


図 1 作製した NiBi<sub>3</sub> デバイスの走査型電子顕微鏡による観察像。

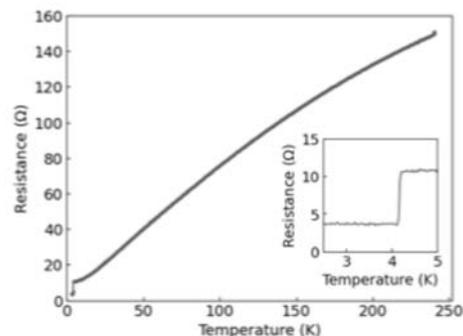


図 2 NiBi<sub>3</sub> デバイスの抵抗の温度依存性。内挿図は超伝導点移転近傍の詳細な測定結果。

れを  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  基板に移送しレジスト (PMMA) 塗布を行い、電子ビームリソグラフィ法によって Au/Ti 電極を形成することで 4 端子測定デバイスを作製した (図 1)。図 1 に示した  $\text{NiBi}_3$  の細線結晶の形状は幅約  $1\ \mu\text{m}$ 、厚さ約  $250\ \text{nm}$  であった。

物理特性評価装置 (PPMS) を用いて  $2\ \text{K}$  までの低温におけるこのデバイスの抵抗の温度依存性測定を行ったところ、約  $4.15\ \text{K}$  において超伝導転移が確認された (図 2)。この転移温度はバルク単結晶の評価結果と同等のものであり、このことは細線結晶デバイスの作製プロセスにおいて  $\text{NiBi}_3$  の劣化が非常に小さいことを示している。なお、図 2 に示した測定結果では、作製したデバイスの電極間に短絡箇所が生じたことで実質的に 3 端子測定となっており、超伝導転移後においても  $4\ \Omega$  程度の抵抗が観測されている。さらに本研究では表面電子状態を電解効果によって外部制御することを目指し、作製したデバイスの  $\text{NiBi}_3$  細線結晶にイオン液体を滴下し、ゲート電極を介して電圧印加 ( $V_g < 1\ \text{V}$ ) を行ったが、これまでのところゲート電圧印加による電気特性変化は見られていない。今後はより精密な測定や磁気輸送特性等の評価にも取り組むとともに、結晶のさらなる微小化も行い、ゲート制御の有効性を検証していくことを目指す必要がある。

#### 4 ま と め

トポロジカル表面状態を持つ新奇超伝導物質  $\text{NiBi}_3$  におけるトポロジカル超伝導やマヨラナ準粒子など観測を目指し、マイクロデバイスの作製を行った。液中における超音波印加により  $\text{NiBi}_3$  単結晶を細線結晶として分散させ、これを基板に移し電極形成することでデバイスとした。デバイス化による  $\text{NiBi}_3$  超伝導特性の劣化は見られず、有効な手法であることが示された。イオン液体を滴下し、電気二重層形成によるトポロジカル表面状態における電解効果の検証を行ったが、ゲート電圧印加による特性変化は見られなかった。今後は測定精度を向上させるとともに、 $\text{NiBi}_3$  結晶のさらなる細線化によるゲート制御の有効化や、磁場中評価等に取り組み、トポロジカル量子現象の観測を目指していく。

# 固体表面への金属錯体・金属ナノ粒子の精密配置と触媒反応の 高効率化

横浜国立大学 本倉 健

## 1 はじめに

パラジウム触媒によるクロスカップリング反応には一般的にアリールハライドが使用され、目的のカップリング生成物の他に副生成物として化学量論量の酸 (HBr 等) が生成する。一般的にはこの酸を中和するため、化学量論量以上の塩基の添加が行われている。しかしながら、塩基を添加することで大量の塩が生成することに加えて、塩基によって容易に分解する基質の使用が困難となる。これらの問題を解決するため、塩基の添加が不要な触媒系の開発が切望されている。そこで本研究では、固体表面に疎水性官能基と Pd 触媒活性点を併せ持つ材料を調製し、塩基の添加が不要な鈴木-宮浦カップリング反応を開発した。

## 2 研究目的

上述の通り、鈴木-宮浦カップリング反応 (アリールハライドとアリールホウ酸のカップリング反応) において外部からの塩基の添加を必要としない触媒反応系の開発を目的とする。これを達成するために、シリカ表面に疎水性のアミノ基と Pd ナノ粒子が共存する触媒を開発し、含水溶媒系での反応を実施した[1]。反応の活性点である Pd 種の周辺に疎水性官能基を配置することで、副生成物である酸が容易に活性点近傍から脱離し、溶媒中へと移動すると推定した。

## 3 研究成果

固体表面にアルキル基をもつアミンをシランカップリング反応によって固定し、酢酸パラジウムを配位させることで固定化 Pd 触媒を調製した。この触媒を用いて、アリールブロミドとフェニルホウ酸の鈴木-宮浦カップリング反応を行ったところ、含水溶媒を用いたとき、外部から塩基を添加することなく反応が進行することが確認された。Pd 基準の触媒回転数 (TON) は 186、固定化したアミノ基を基準としても 18 となり、アミノ基は量論試薬として機能したのではないことがわかる。さらに、反応後の触媒の N1s XPS 測定から、プロトン化されていないアミノ基が残存していることが確認された。また、反応後の溶液の pH は 2.2 となり、生成した HBr が固体表面から溶液中へ脱離していることが確認された。この触媒を用いると、塩基によって容易に分解する F 基をもつアリールボランの反応へも適用が可能であった。

## 4 ま と め

固体表面に疎水性のアミノ基と Pd 種を持つ触媒を開発し、均一系塩基の添加を必要としない鈴木-宮浦カップリング反応を実現した。生成した HBr が溶媒中へ容易に脱離することで、触媒的に Pd 種やアミノ基が機能していると考えられる。

[1] 本田・坂井・長谷川・本倉, 第 135 回触媒討論会, 大阪, 2025.03.19

# 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

近年、安全性の観点から無機固体電解質を用いた全固体リチウムイオン電池が注目されている。全固体電池の電極層には、多量の活物質を導入できるため、高エネルギー密度化が期待されている。このため、高容量の電極材料の開発が重要である。例えば、正極に関しては  $\text{Li}_2\text{S}$  が候補材料として注目されている。 $\text{Li}_2\text{S}$  は  $1167 \text{ mAh g}^{-1}$  という高い理論容量を持つ。しかし、本物質は絶縁体 ( $< 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ ) であるため、活物質として利用するには電子・イオン伝導性を付与する必要がある。そこで、最近では  $\text{Li}_2\text{S}$  の電子・イオン伝導性向上を狙った材料開発が行われている。

本研究では電子・イオン伝導性の発現を狙い、 $\text{Li}_2\text{S}$  に  $\text{V}_2\text{S}_3$  と  $\text{LiI}$  を添加した  $\text{Li}_2\text{S-V}_2\text{S}_3\text{-LiI}$  系正極活物質<sup>1)</sup>に注目した。Fig.1 は、 $90(0.75 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.25 \text{ V}_2\text{S}_3) \cdot 10 \text{ LiI}$  を正極活物質として使用した全固体セルのサイクル特性を示している。 $90(0.75 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.25 \text{ V}_2\text{S}_3) \cdot 10 \text{ LiI}$  は高い初期充電容量 ( $370 \text{ mAh g}^{-1}$ ) を示し、本材料を用いたセルは 100 サイクル可逆的に作動する<sup>2)</sup>。

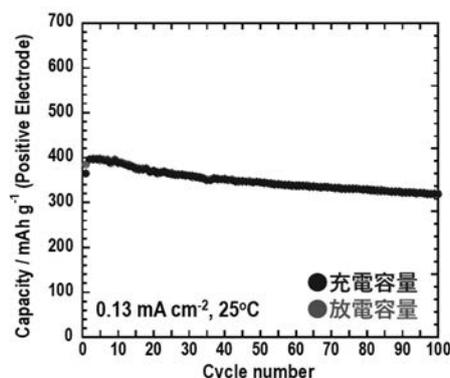


Fig.1 Cycle stability of the all-solid-state cell (Li-In/ $\text{Li}_3\text{PS}_4$  glass/ $90(0.75 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.25 \text{ V}_2\text{S}_3) \cdot 10 \text{ LiI}$ )

## 2 研究目的

本研究では、 $\text{Li}_2\text{S-V}_2\text{S}_3\text{-LiI}$  系正極活物質の充放電メカニズムを明らかにするため、最も優れた充放電特性を示す  $90(0.75 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.25 \text{ V}_2\text{S}_3) \cdot 10 \text{ LiI}$  に対して透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察を行い、充放電時の微細構造変化を調べた。

## 3 研究成果

### 3-1. 実験方法

Ar 雰囲気下で  $\text{Li}_2\text{S}$  と  $\text{V}_2\text{S}_3$  と  $\text{LiI}$  を所定の割合で混合し、メカノケミカル法を用いて  $90(0.75 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.25 \text{ V}_2\text{S}_3) \cdot 10 \text{ LiI}$  試料を作製した。正極層に  $90(0.75 \text{ Li}_2\text{S} \cdot 0.25 \text{ V}_2\text{S}_3) \cdot 10 \text{ LiI}$ 、電解質層に  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  ガラス、負極に  $\text{Li-In}$  を用い、これらを一軸成型することにより全固体セルを組み立てた。室温で充放電を行った後、セルを解体し、正極層のみを取り出した。

### 3-2. 解析方法

本研究では微細構造の特徴を調べるために、TEM (JEM-2100F, 加速電圧 200kV)を用いた。用いた観察手法は、電子回折法、明視野法、ホロコーン暗視野法、高分解能法である。析出相の同定には電子回折図形解析ソフト ProcessDiffraction<sup>3)</sup>を用いた。

### 3.3. 実験結果と考察

Fig.2 は充放電前  $90(0.75\text{Li}_2\text{S}\cdot 0.25\text{V}_2\text{S}_3)\cdot 10\text{LiI}$  の TEM 観察結果を示している。電子回折図形には複数のデバイリングとハローパターンが観察され、その強度プロファイル中には  $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{LiI}$  と  $\text{LiVS}_2$  に帰属されるピークが観測された (Fig.2(a))。Fig.2(b)は、 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{LiI}$  と  $\text{LiVS}_2$  のデバイリングを用いて結像したホロコーン暗視野像である。強度プロファイル中のハイライトで示した回折ピークが結像に使用したデバイリングに対応する。像中の明るい輝点が生ずるよう、試料全体に渡って  $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{LiI}$  と  $\text{LiVS}_2$  のナノ結晶が存在している。ホロコーン暗視野像から粒径分布を解析した結果、 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{LiI}$  と  $\text{LiVS}_2$  の平均粒径はそれぞれ約 8.47 nm と 10.4 nm であることが分かった。Fig.2(c)は、充放電前  $90(0.75\text{Li}_2\text{S}\cdot 0.25\text{V}_2\text{S}_3)\cdot 10\text{LiI}$  の高分解能 TEM 像である。アモルファス母相中に  $\text{LiVS}_2$  と  $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{LiI}$  のナノ結晶がランダムに分散している様子が観察された。以上の TEM 観察結果から、充放電前の微細組織は  $\text{LiVS}_2$  と  $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{LiI}$  のナノ結晶とアモルファスによって特徴付けられることが分かった。

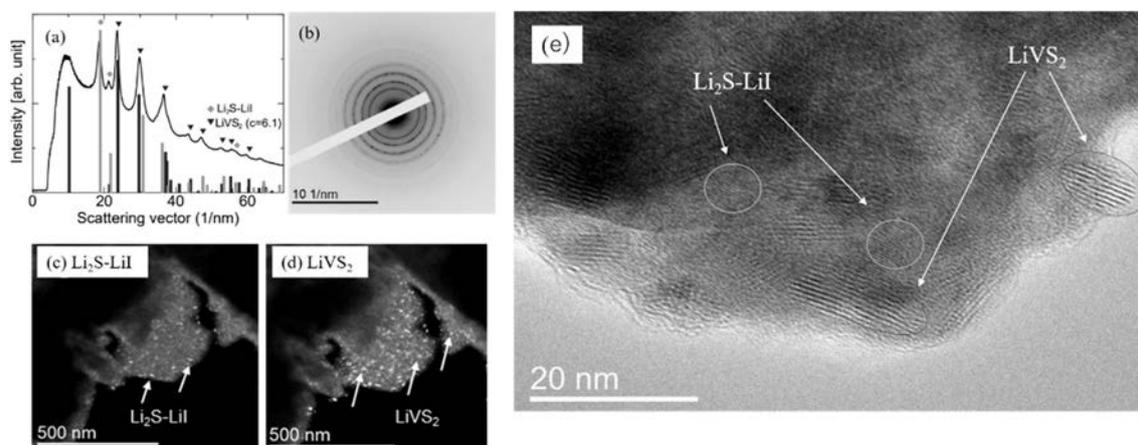


Fig.2 TEM observation results of the pristine  $90(0.75\text{Li}_2\text{S}\cdot 0.25\text{V}_2\text{S}_3)\cdot 10\text{LiI}$  sample. (a) Electron diffraction (ED) pattern and (b) intensity profile. Hollow-cone dark-field images, (c)  $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{LiI}$  and (d)  $\text{LiVS}_2$ . (e) High resolution (HR) TEM image.

Fig.3 は、初期充電後試料の TEM 観察結果を示している。充電後では電子回折図形に変化が見られた。 $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{LiI}$  の回折ピークは消失し、 $\text{LiI}$  に帰属されるブロードなピークと  $\text{Li}_x\text{VS}_2$  に帰属されるピークが観測された (Fig.3(a))。 $\text{Li}_x\text{VS}_2$  のピークは充放電前で見られる  $\text{LiVS}_2$  のピークと比較して高角側にシフトしていたことから、 $\text{LiVS}_2$  から  $\text{Li}$  が脱離し、 $c$  軸が縮小している ( $c: 6.1 \rightarrow 5.8\text{\AA}$ ) ことが分かった。また、高分解能 TEM 像中には  $\text{Li}_x\text{VS}_2$  ナノ結晶がアモルファス母相中に分散している様子が観察された (Fig.3(b))。

Fig.4 は、初期放電後試料の TEM 観察結果を示している。電子回折図形の強度プロファイル中には充放電前と同様に  $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{LiI}$  と  $\text{LiVS}_2$  に帰属されるピークが観測された (Fig.4(a))。高分解能 TEM 像中にはアモルファス母相中に  $\text{LiVS}_2$  と  $\text{Li}_2\text{S}\cdot\text{LiI}$  のナノ結晶が分散している様子が見られ (Fig.4(b))、充放電前の状態が再生していることが分かった。また、5 回、および 15 回充放電後においても同様に可逆的な構造変化を示すことが明らかとなった。

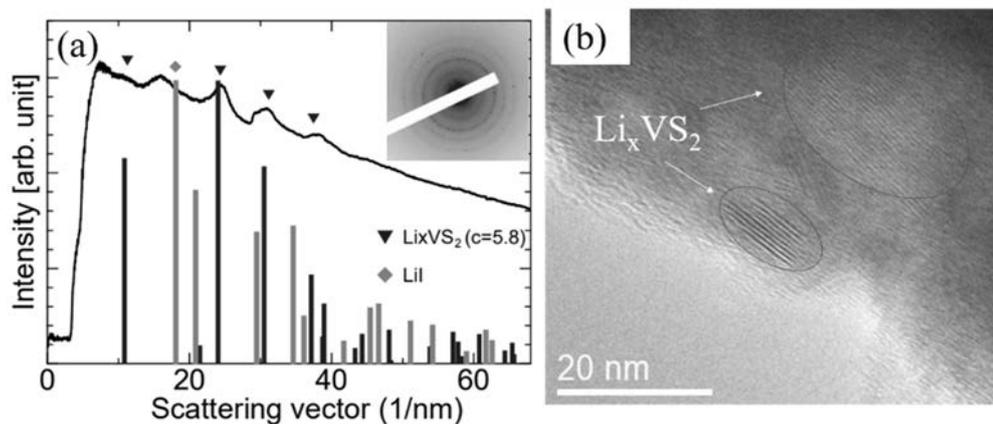


Fig.3 *Ex-situ* TEM observation results of 90(0.75Li<sub>2</sub>S·0.25V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)·10LiI after 1st charge. (a) ED pattern and intensity profile (b) HR TEM image.

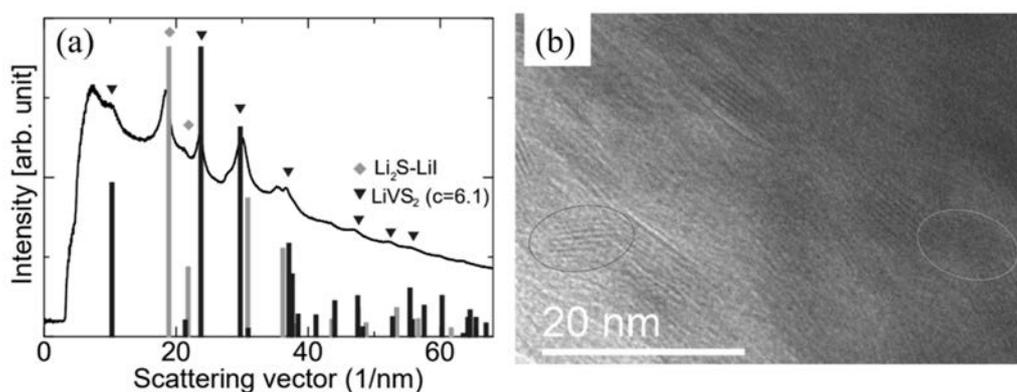


Fig.4 *Ex-situ* TEM observation results of 90(0.75Li<sub>2</sub>S·0.25V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)·10LiI after 1st discharge. (a) ED pattern and intensity profile (b) HR TEM image

#### 4. 結言

本研究では Li<sub>2</sub>S-V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-LiI 正極活物質の充放電機構を明らかにするため、充放電時の微細構造変化を TEM で調べた。本研究で得られた結果を以下に示す。

- (1) Li<sub>2</sub>S-LiI は充電時にアモルファス化し、放電後では充放電前の Li<sub>2</sub>S-LiI 結晶(逆蛍石型構造)が再生する。
- (2) 充放電過程において LiVS<sub>2</sub> の層間で Li<sup>+</sup>の脱挿入が行われる。

以上の実験結果より、Li<sub>2</sub>S-LiI と LiVS<sub>2</sub> の可逆的な構造変化が充放電に寄与していることが明らかとなった。

#### 参考文献

- 1) T. Shigedomi *et al.*, *Chem. Mater.*, **34** (2022) 9745–9752.
- 2) 重富ら, 第60回電池討論会, 2E14 (2022).
- 3) J. L. Lábár, *Ultramicroscopy* 103 (2005) 237–24.

# 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

愛知工業大学工学部電気学科

森 竜雄

## 1 はじめに

カーボンニュートラル実現のために、日本において再生可能エネルギー導入が着々と進んでいる。世界においては、太陽光発電と風力発電がほぼ同程度導入が進んでいるにもかかわらず、日本では前者が主流である。太陽光発電はほぼシリコン太陽電池で賄われているが、その供給は中国であり、今後の導入にはサプライヤーの多角化や新太陽電池の実現が国の安全保障も考慮する必要がある。その中で材料供給を自国で賄える可能性があるペロブスカイト太陽電池に注目が集まっている。

## 2 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。ペロブスカイトの結晶構造を、ポリマーを利用することで自発的に相分離させ、効果的な結晶成長を目指した。

## 3 研究成果

ペロブスカイト膜作製時に原料を混在させた溶液にポリスチレン(PS)を溶解させたのち、ペロブスカイト層を成長させる手法では、相分離ではなく結晶成長時に内部にあったPSを押し出す形成過程となり、キャリア輸送を損なう形となった。今回は不溶性のPSナノ粒子を利用して、それを粒界に配列させることで結晶配向を揃える形を目指した。初めにPSナノ粒子は水分散であるため、ペロブスカイト $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ にとっては害となる水を添加させて高品質な膜が成膜できるかを検討して、高温多湿の夏季においても問題なく作製できることを明らかにした。その後、10nm径のPSナノ粒子を添加させて、成膜を行った。しかしながら、どうしてもPSナノ粒子の凝集化を抑制できなかつたので、やむを得ずフィルタで除去したところ成膜が可能となった。

## 4 ま と め

成膜できたペロブスカイト膜をSEMによって観察したところ、均一に分散され、PSナノ粒子はペロブスカイト結晶の表面付着・内部への取り込みしていることがわかった。本来は結晶粒界で凝集することを期待したが、結晶粒が小さいため、十分効果が見られなかった。今後結晶粒を大きくすることにより改善を目指す。なお、真空蒸着装置のトラブルにより金属蒸着ができない期間があり、素子特性への影響は継続検討中である。

# 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結晶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。物質の表面に特異な電子状態をもつ物質の代表例である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物質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、強磁性体ではなく正味の磁化の小さい  $Mn_3Sn$  という反強磁性体においても非自明なベリー曲率に起因する異常ホール効果などの現象が見つかり注目を集めている[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の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と期待されている(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、外部には実際には磁場は漏れ出てこないとされている。これが正味の磁化が小さい反強磁性体のような磁性体で仮想磁場が大きいような物質へ期待されている一つの理由である。

さらに、そのような磁化の小さい磁性体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も期待できる。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( $s$  波シングレット)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)なペアを形成することなどが期待されている。上述のような仮想磁場が大きい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、超伝導体から近接効果でしみ込んでくる超伝導電流も通常のペアでは存在できず、その結果非従来型の超伝導ペアの実現が期待される(図 2)。非従来型超伝導は物質単体としては実現が難しいため、このような超伝導近接効果を用いた超伝導“接合”によって新奇超伝導状態を作り出す試みが盛んに研究されている[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

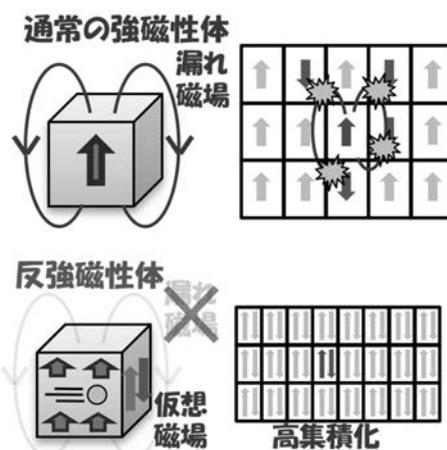


図 1: 磁気メモリでの漏れ磁場の影響



図 2: 超伝導近接効果(接合)の例

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ブ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についても報告した[5]。超伝導近接効果を用いた実験のとりくみとしては、上述した正味の磁化の小さい反強磁性体Mn<sub>3</sub>Snを使用した接合の作製も取り組んでいる。Mn<sub>3</sub>Snはきれいな結晶を育成すると、低温で肝心なベリー曲率を失ってしまう欠点があり、超伝導は低温で発現する効果なので超伝導接合との相性が悪かった。そこで本研究では2種類の磁気相互作用をもつ元素をドーブすることで低温までベリー曲率を保持したMn<sub>3</sub>Snの作製にも成功した[6]。現在この結晶を用いた接合研究も進めている。Mn<sub>3</sub>Sn以外にも正味の磁化の小さい新たな磁性体の探索を行っており、ここではその例としてFe(Ti,Fe)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の研究例紹介を詳しく紹介する。

## 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、スピンの並びが平行や反平行でもないようなスピン配置を持つことが重要であることが分かっている。そこで本研究では反強磁性的なフェリ磁性体に着目して候補物質の探索を行い、AB<sub>2</sub>X<sub>4</sub>というCr<sub>3</sub>S<sub>4</sub>構造の遷移金属カルコゲン化合物に着目した。この物質系はほとんどその輸送特性が分かっておらず、単結晶育成の報告もなかったため、結晶育成の手法確立からとりくんだ。特にここではAサイトにFeを、BサイトにはFeとTiを入れたFe(Ti,Fe)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>の結晶育成確立と結晶の評価を行った。

## 3 研究成果

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複数の手法を用いたが、その結果図3に示すように、軸長がわずかに異なる2種類の結晶が存在することが分かった。条件によっては図3右図のように2種類が混ざって存在する混晶が得られてしまうが、それぞれの独立した単相結晶を得ることができた。元素分析の結果も組成はほぼ同じであったことか

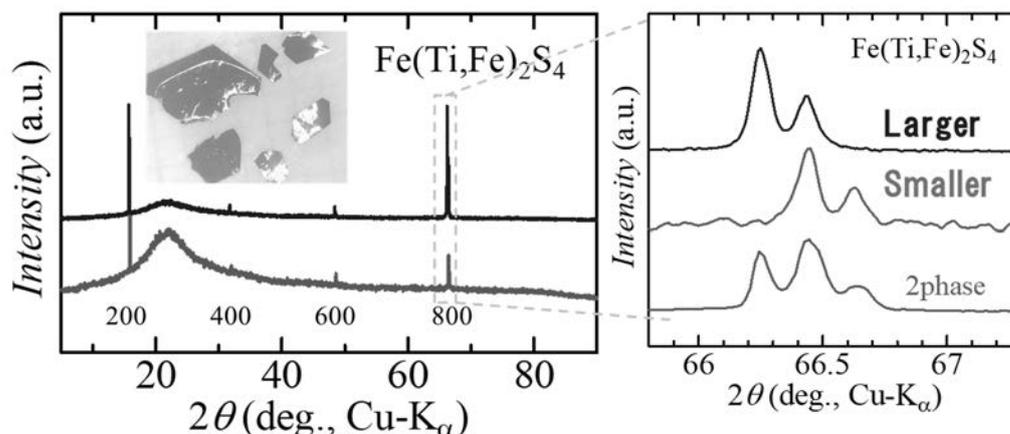


図3：2つの結晶育成法によって得られた板状結晶の広い面に対する粉末XRDの比較。内挿図は得られた結晶の写真で背景のグリット幅は1mm。右図は800ピークの拡大図で、ピーク位置から軸長が長い(青線)結晶と短い(緑線)結晶の2種類があることが分かる。赤線は比較用の混晶結晶。

ら、わずかな A サイトと B サイトの秩序の違いによって生じた 2 種類と考えている。この物質の磁化測定を行ったところ 270 K 付近で磁化を持つが、この転移温度にも違いがあったが、最低温の 10K においてもゼロ磁場では約  $0.1 \mu_B/\text{f.u.}$  程度の磁化しかもたないもつフェリ磁性であることを確認した。磁化の磁場依存性は典型的な強磁性体のヒステリシスに類似他振る舞いを示し、この両者の結晶で磁化の振る舞いに際立った違いはなかった。

一方で、このホール効果の測定では興味深いことに、温度依存性に顕著な違いが得られた。図 4(左)は軸長が長い結晶、(右)は短い結晶のホール抵抗率の温度依存性を示しているが、低温では両者とも磁場に対して負の傾きにヒステリシスを示していることが分かるが、温度を上げていくと徐々にヒステリシスが小さくなっていく傾向は同じであるが、軸長が短い結晶(右)では 100-150 K の間でヒステリシスの負号が逆転していることが分かった。この間磁化の反転は生じていない。これはこのヒステリシスを伴った異常ホール効果が、磁性によって生じた異常ホール効果ではなく、内因的に持つベリー曲率という仮想磁場によって引き起こされていることを示す重要な結果であると考えられる。

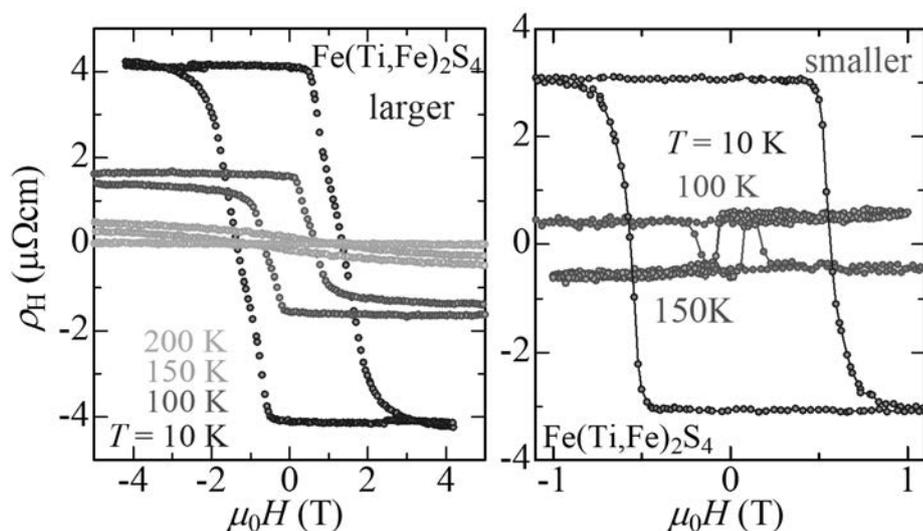


図 4:  $\text{Fe}(\text{Ti},\text{Fe})_2\text{S}_4$  単結晶のうち軸長の長い結晶(左)と短い結晶(右)の各温度のホール抵抗率の磁場依存性。短い軸長を持つ結晶では 100-150 K の間でヒステリシスの上下の反転が生じている。

#### 4 ま と め

正味の磁化の小さいが大きいベリー曲率もつ可能性のある磁性層状化合物の新規開拓に取り組み、 $\text{Fe}(\text{Ti},\text{Fe})_2\text{S}_4$  がその有力候補であることを新たに本研究で発見した。この結晶は図 3 内挿図に示すように板状に成長した結晶であることから、超伝導接合の作製とも相性がよいことが期待されるため、低温においてもベリー曲率をもつと期待される本物質を用いた超伝導接合の実験で非従来型超伝導状態の発現にも期待が持てる結果となった。

#### 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).
- [6] R. Yano *et al.*, The Journal of Chemical Physics, **160**, 184708 (2024).

# パルスレーザー堆積法による室温形成化合物極薄膜の高均一化 かつ緻密化の検討

九州大学大学院システム情報科学研究院 藪田 久人

## 1 はじめに

酸化物半導体などの化合物からなる数ナノメートルまたはそれ以下の極薄膜を室温で形成し、紫外レーザー照射により急速熱処理を施すことで、半導体特性などの機能を発現させた極薄膜を得る、あるいは下地結晶と拡散あるいは反応させて高機能結晶表面を得る、というプロセス開発を行っている。その第一プロセスとして均一で緻密な極薄膜を形成する技術が必要である。パルスレーザー堆積法 (PLD) 法はターゲットを用意することで所望の組成の薄膜を得ることができ、島状でない平坦で均一な極薄膜を得るのに適した成膜手法であり、膜中への不純物混入がほとんどない手法であることから、エピタキシャル薄膜形成手法としてばかりでなく、アモルファス極薄膜形成手法としても注目される[1]。

そこで我々の研究室では PLD 装置の導入計画を進めており、PLD 法を用いた薄膜材料研究で実績のあるフロンティア材料研究所・井手先生に PLD 装置導入および今後の成膜実験についてのディスカッションを頂いている。並行して、PLD 法を用いて成膜したアモルファス極薄膜を用意し、その評価法を検討している。

## 2 研究目的

本研究ではまず、膜厚 1~数ナノメートルの極薄膜の膜厚および表面粗さ等の評価を、フロンティア材料研究所に設置される出力 9 kW の Cu 回転対陰極 X 線源を有する強力 X 線回折装置 (Rigaku SmartLab) 装置を用いた X 線反射率測定にて評価可能であるかを試行した。評価対象は PLD 法で Si 基板上に成膜したアモルファス  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  酸化物半導体極薄膜である。

## 3 研究成果

X 線反射率測定においては入射 X 線にはそれほどの単色性は必要なく、むしろ強度を優先してダイナミックレンジの広いデータを取得する必要がある。そのため、X 線回折装置のセッティングは多層膜ミラーを用いた平行ビーム光学系で分光結晶を用いない中分解能セッティングを用いた。X 線反射率測定は  $2\theta/\theta$  スキャン範囲を 1 から  $10^\circ$  として測定を実施した。

図 1 に PLD 成膜した  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  極薄膜の X 線反射率測定結果を示す。各反射率プロファイルに記した時間はそれぞれの極薄膜の成膜時間であり、30 sec で膜厚約 1 nm、5 min で膜厚約 9 nm に相当する。それぞれの極薄膜試料において膜厚に対応した Kiessig フリンジが観測された。注目すべきは 30 sec 試料においても明瞭な Kiessig フリンジが観測されたことである。これは、回転対陰極を用いた強力 X 線源であることから、 $2\theta/\theta = 10^\circ$  においても X 線反射強度がベースライン強度まで減衰することなく、 $2\theta/\theta$  スキャン範囲  $1\sim 10^\circ$  において約 8 桁のダイナミックレンジが得られたことによる。管球型の多層膜ミラー平

行ビーム光学系 X 線回折装置を用いた測定では 30 sec 試料において X 線反射率プロファイルにフリンジを観測することはできなかった。これにより、強力 X 線回折装置を用いれば、膜厚およそ 1 nm の極薄膜においても膜厚評価可能な X 線反射率プロファイルが得られることを確認できた。

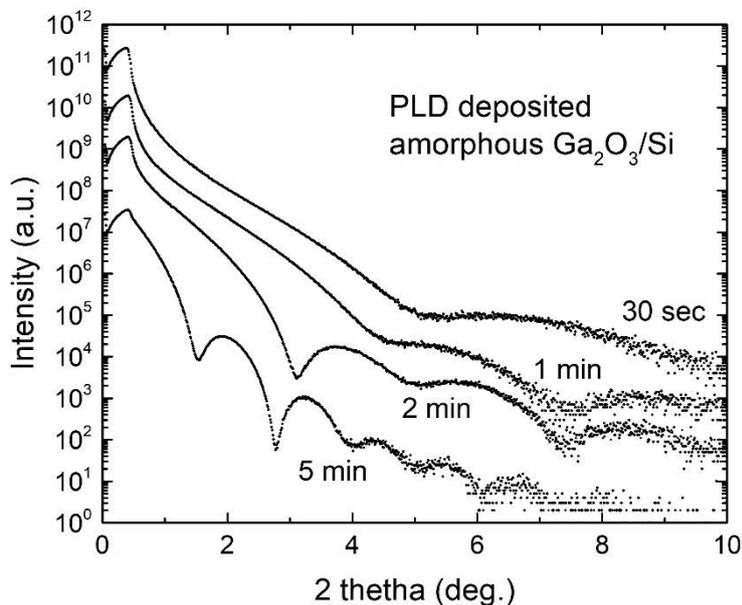


図1 PLD 成膜アモルファス Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 極薄膜の X 線反射率プロファイル

#### 4 ま と め

今年度を実施した実験において、今後検討予定の極薄膜試料の評価法として強力 X 線回折装置を用いた X 線反射率測定が有用であることがわかった。これから立ち上げる PLD 装置を用いて種々の条件において極薄膜試料を作製する予定であるが、本手法を用いた評価により成膜実験に有効なフィードバックが得られると確信している。また、PLD 成膜した極薄膜試料は引き続き紫外レーザー照射による改質検討実験を行う予定であるが、その実験においても強力 X 線回折装置を用いた測定により有用な情報が得られるものと期待する。

#### 参考文献

- [1] H Yabuta, N Kaji, M Shimada, T Aiba, K Takada, H Omura, T Mukaide, I Hirose, T Koganezawa, H Kumomi, J. Phys. Conf. Ser. **518**, 012001 (2014).

# 白金微粒子を堆積したイオンビーム照射炭素材料の構造評価

量子科学技術研究開発機構 高崎量子技術基盤研究所 八巻 徹也

## 1 はじめに

燃料電池自動車向け固体高分子形燃料電池(PEFC)では、酸素還元反応(ORR)を促進するために、炭素材料に担持された白金(Pt)ナノ微粒子触媒が使用されている。しかし、高価な Pt の使用が PEFC を高コスト化させるため、燃料電池自動車は本格的な普及に至っていない。そのため、Pt ナノ微粒子触媒の ORR 活性および耐久性を向上させ、Pt 使用量を低減することが必須である。研究代表者らはこの課題に対して、これまでに、Ar イオン照射したグラッシーカーボン(GC)基板に担持させた Pt ナノ微粒子を作製し、Pt と炭素担体の界面において GC 担体への欠陥導入によって Pt—C 相互作用が増大し[1]、ORR 活性が向上することを見出した[2]。Pt—C 相互作用と ORR 活性に相関があることが予想されるが、そのメカニズム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イオンビーム照射による炭素担体への空孔導入効果について調べることで、Pt—C 相互作用がどのように ORR 活性に作用しているのかを解明する。

## 2 研究目的

本研究では、さらなる高活性 Pt ナノ微粒子の創製に資するために、イオンビーム照射によって導入された炭素担体中の空孔を利用した Pt ナノ微粒子の高活性化の起源を解明する。

## 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[3]により、380 keV の Ar イオンビームを照射した GC 基板のフォノンダイナミクスを調べた。イオンビーム照射は、量子科学技術研究開発機構高崎量子技術基盤研究所イオン照射施設 (TIARA) のイオン注入装置を利用した。

図 1 にイオンビーム照射 GC 基板のグラファイト面内 C-C 振動モードの過渡反射率変化を示す。比較の為に、これまでに測定したイオンビーム照射した高配向熱分解グラファイト (HOPG) も示す。結晶性の高い HOPG では振動数 47.4 THz のきれいな振動が観測されている一方で、結晶性の悪い GC 基板においても同様の振動成分を観測することができた。加えて、これまで観測してきた HOPG のコヒーレントフォノン振動のダイナミクスを再現できるように、デコヒーレンスの効果を含む量子理論モデルの改良を行った。改良モデルにおいて Lingblad 型の量子マスター方程式を解くことにより、HOPG の面間振動モードの振る舞いを理論計算できるようになった (図 2)。

## 4 ま と め

Ar イオンビーム照射によって空孔導入した GC 基板の時間分解過渡反射率計測を行い、グラファイト

ト面内のコヒーレントフォノン振動の観測に初めて成功した。加えて、理論計算によって、グラファイト面間振動モードを再現できるようになったため、GC 基板の結果をさらに解析を深めて空孔導入した理論計算との比較を行うことで ORR 活性向上と Pt 担持させた空孔導入 GC の界面構造との相関を議論できるようになってきた。

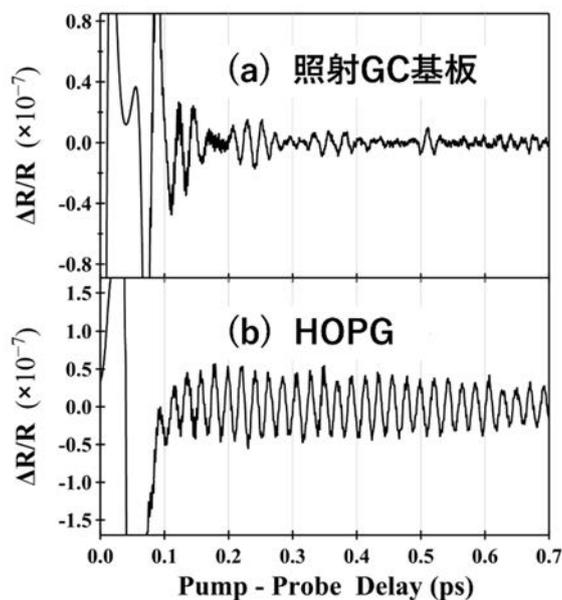


図1 (a)イオンビーム照射 GC 基板および(b)HOPG の過渡反射率計測結果

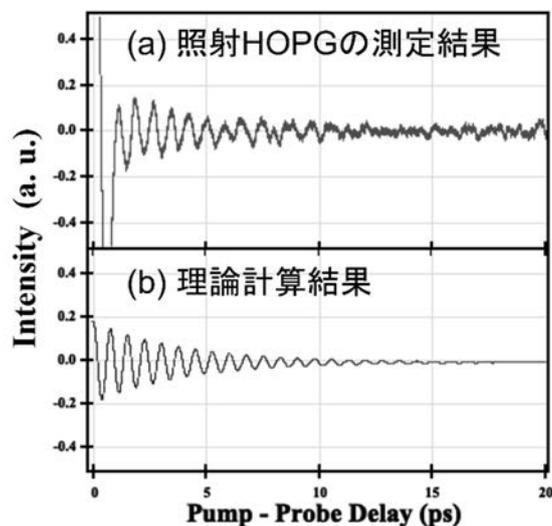


図2 (a)イオンビーム照射 HOPG の過渡反射率計測結果と空孔導入グラファイトの理論計算結果

#### 参考文献

- [1] H. Okazaki *et al.*, “Changes in electronic structure of carbon supports for Pt catalysts induced by vacancy formation due to Ar<sup>+</sup> irradiation”, J. Chem. Phys. 152, 124708 (2020).
- [2] T. Kimata *et al.*, “Activity enhancement of platinum oxygen-reduction electrocatalysts using ion-beam induced defects”, Phys. Rev. Mater. 6, 035801 (2022).

- [3] K. G. Nakamura *et al.*, “Spectrally resolved detection in transient-reflectivity measurements of coherent phonons in diamond”, *Phys. Rev. B* 94, 024303 (2016).

# 風荷重算定時における免震建物の減衰定数に関する研究

DYNAMIC CONTROL DESIGN OFFICE 山下一級建築士事務所 山下 忠道

## 1 はじめに

免震建物の耐風検討では、風荷重に対して時刻歴応答解析が必要とされる場合がある。しかしながら、建物諸元については、設計段階において、重量と剛性は得られるが、減衰は、免震層を固定としたモデルの1次固有周期に対して、減衰定数を仮定しているだけであり、厳密な減衰モデルは不明である。そこで、本研究では、免震層を固定とした各次固有モードに対して、風速再現期間1年の居住性評価で用いられる減衰定数を一律1%とした内部粘性減衰を仮定し、風荷重レベルや建物のアスペクト比、免震層の歪レベルに応じて、どのように変化するのか検討を行う。本研究では、免震建物の概要と風荷重の設定方法について説明し、風応答解析を行う。

## 2 研究方法

上部構造は、図1に示すような、10、20、30階建て、階高4m(高さ40m、80m、120m)、長辺方向・短辺方向ともに、8mスパン、平面40m×40m(辺長比1:1)とした整形な鉄骨造の基礎免震建物である。

解析モデルは、それらを質点系に変換した等価せん断型線形モデルである。各質点の重量は、約10kN/m<sup>2</sup>であり、初期剛性はAi分布に基づくものとし、建物の固有周期を表1に示す。上部構造の内部粘性減衰は、モード別減衰とし、各次モードに対して一律1%とする。

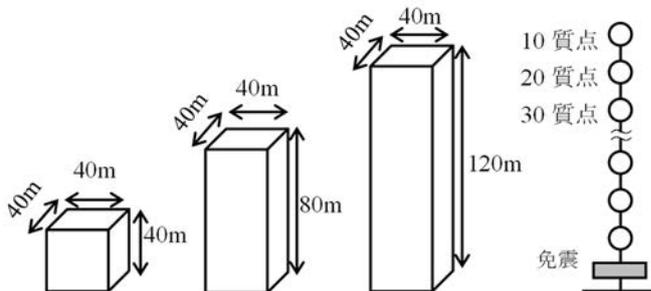


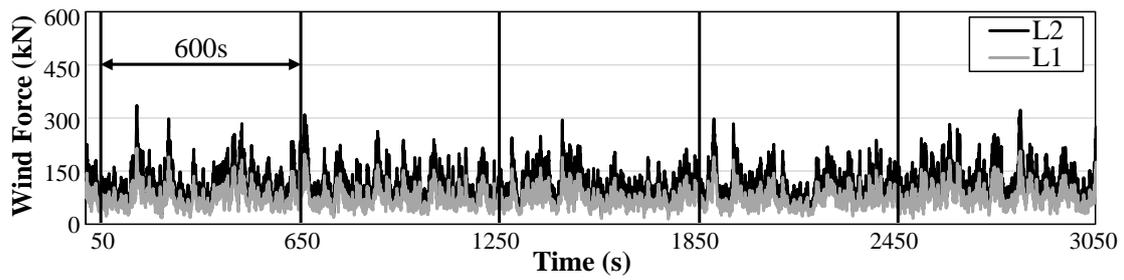
図1 解析モデル概要

表1 上部構造の固有周期

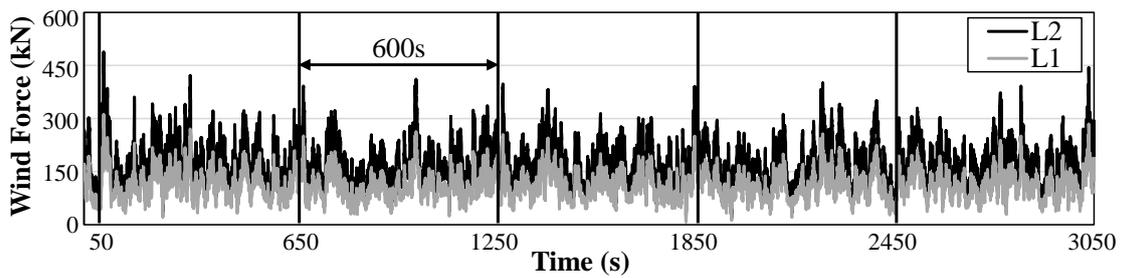
次数	10質点 (s)	20質点 (s)	30質点 (s)
1次	1.954	2.793	3.606
2次	0.708	1.009	1.373
3次	0.436	0.615	0.840
4次	0.321	0.446	0.603
5次	0.258	0.350	0.474

免震部材は、高減衰ゴム系積層ゴム支承(以下、「HDR」)で構成し、X0.6Rタイプ、ゴム総厚200mm、せん断弾性率 $G_{eq}=0.620\text{N/mm}^2$ 、等価減衰定数 $h_{eq}=0.240$ であり、せん断ひずみ250%で等価周期が5秒程度となるように設定した。HDRの復元力特性は、修正バイリニアモデル(以下、「MBLモデル」)ならびに、HDRの変位依存性や風外乱の平均成分により生じる水平クリープ特性を表現できる変形履歴積分型弾塑性復元力モデル(以下、「DHIモデル」)<sup>1)</sup>を用いる。免震部材の内部粘性減衰は0%とした。

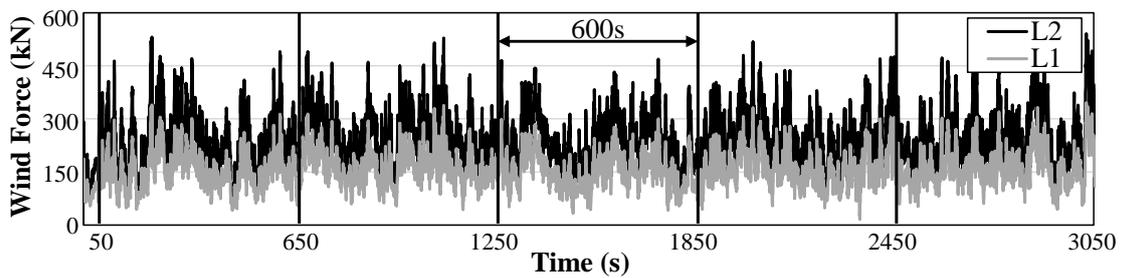
風応答解析に用いる風力波形は、東京工芸大学風工学研究センターにて公開されているデータベース<sup>2)</sup>より、幅：奥行：高さ=1:1:1、1:1:2、1:1:3とし、鉛直方向のべき指数1/4の風圧係数データに、各質点の負担面積と基準風速 $V_0=34\text{m/s}$ 、地表面粗度区分IVから得られる速度圧を乗じて作成する。風外力は、レベル1(再現期間50年相当)と、レベル2(再現期間500年相当)の2ケースとする。今回の解析では、風方向のみを対象に、1方向入力とした。継続時間は、評価時間を600秒(10分間)とし、入力初期に50秒の導入部を加えている。図2(a)~(c)に風方向風力の頂部時刻歴波形を示す。



(a)10 質点系モデル



(b)20 質点系モデル



(c)30 質点系モデル

図 2 風外力の時刻歴波形

### 3 研究成果

図 3(a)~(c)に、免震建物モデルにおける 10、20、30 質点系の最大応答層せん断力(5 波のアンサンブル平均)を示す。これらの図から、免震層の MBL モデルと DHI モデルの違いに着目すると、10 質点系では、同程度の応答となるが、20 質点系、30 質点系のように高層免震モデルとなると、MBL モデルの最大応答層せん断力が大きくなり、その差異も大きくなる傾向にある。

図 4(a)~(c)と図 5(a)~(c)に、風外力レベルの異なる免震層の履歴性状を示す。10、20 質点系では MBL モデルより DHI モデルのほうが免震層の変形が大きく、30 質点系と高層になるほど、免震層の変形は、MBL モデルのほうが大きくなり、その結果、図 3(a)~(c)で示した最大応答せん断力の差異となる。また、履歴面積もモデルによって差異がみられることがわかる。

### 4 ま と め

本件研究では、免震建物概要と解析に用いた風荷重の設定方法について説明するとともに、レベル 1 ならびにレベル 2 を対象とした風応答解析を実施した。

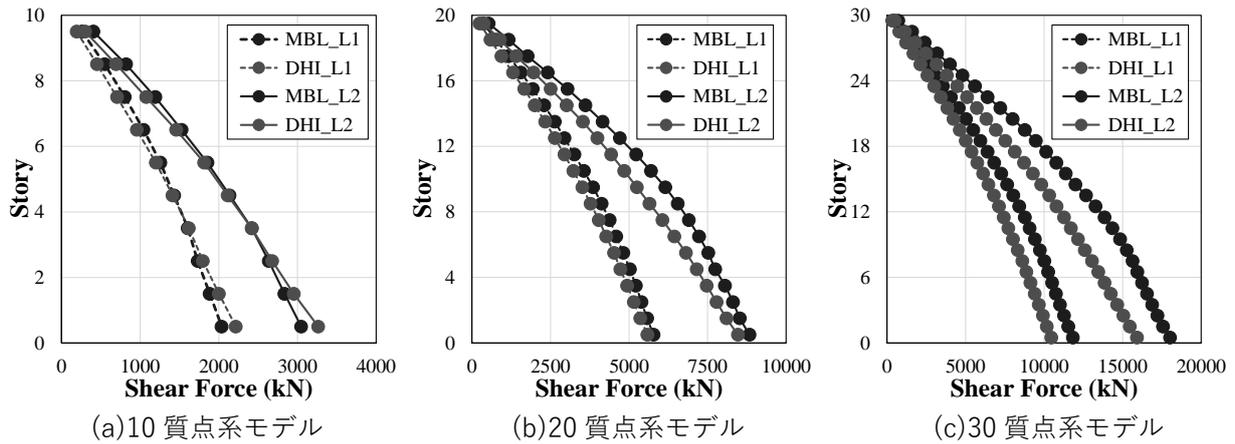


図3 レベル1ならびにレベル2風荷重時における最大応答層せん断力

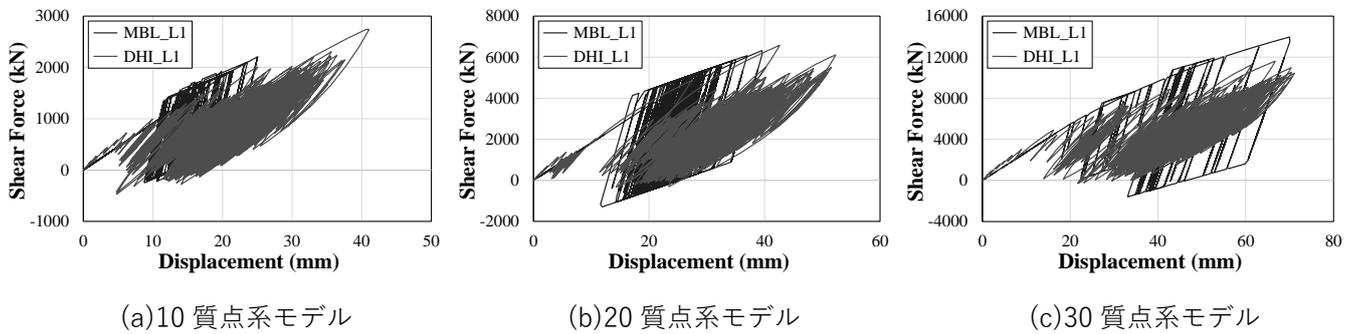


図4 レベル1風荷重時における免震層の履歴性状

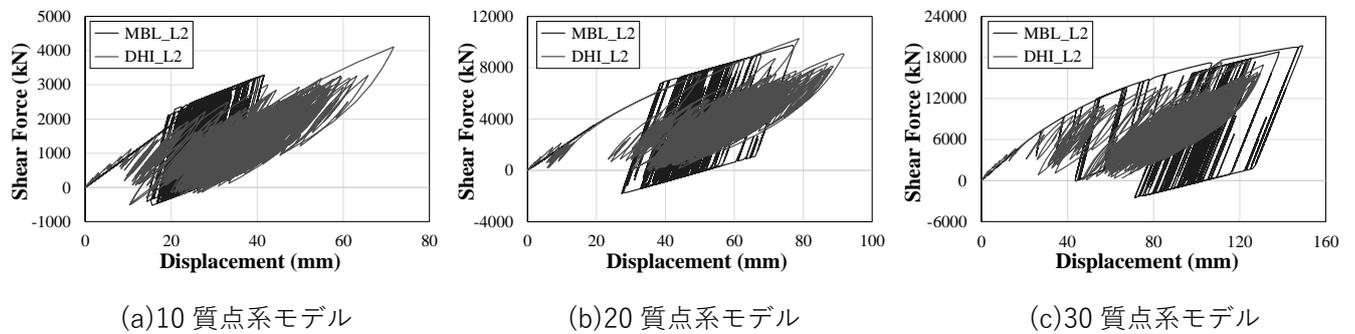


図5 レベル2風荷重時における免震層の履歴性状

謝辞

本研究における免震部材の設定に関して、(株)ブリヂストンの竹内貞光氏にご協力いただきました。ここに記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 森 隆浩 他：風荷重の動的成分が高減衰系積層ゴムの応答特性に与える影響に関する実験的研究及びその解析モデルの検討, 日本建築学会構造系論文集, 第 676 号, pp.823-832, 2012.6
- 2) 東京工芸大学 風工学研究センター <http://www.wind.arch.t-kougei.ac.jp>

# 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<sub>2</sub>As<sub>2</sub> (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 (キャリアドーピング) 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、粒界ネットワーク構造に着目して試料を合成し、それらの電気磁気特性データを取得した。

## 2 研究目的

先端機能材料のハイスループット創出に向けた課題の一つであるインフォマティクス応用に供する、良質な材料特性データベース構築のためのデータ取得を行うことを目的とする。

## 3 研究成果

Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> の化学組成となるように秤量した単体金属粉末を、Ar 雰囲気下で高エネルギーボールミル混合し、メカニカルアロイングにより Ba122 前駆体を合成した。得られた前駆体粉末をスパークプラズマ型に充填し、一軸圧力下において +50°C/min の速度で昇温し、スパークプラズマ焼結温度を 550–900°C、保持時間を 0–30 min と変化させ、直径 10 mm 程度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  $\rho$  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。2 段階でスパークプラズマ焼結を行った試料では  $c$  軸粒界ネットワークドメインの形成が観察され、これまでで最も高い臨界電流密度が得られることが分かった。

## 4 まとめ

本研究では、粒界ネットワーク構造に着目して Ba122 試料を合成し、電気磁気特性データを取得した。独自の高エネルギーボールミル混合法と  $c$  軸粒界ネットワークドメイン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。

# イルメナイト型遷移金属酸化物の構造と物性 II

東北大学多元物質科学研究所 山本孟

## 1 はじめに

採択者のグループでは、10 万気圧以上の圧力を発生する超高压合成法と放射光 X 線や中性子を用いた量子ビーム実験を駆使して、革新的な機能性物質を創出してきた。2022 年にはイルメナイト型構造 (図 1) を持つバナジウム酸化物において、カチオン二量体化現象 [1] を発見した。本年度の研究では、イルメナイト型バナジウム酸化物  $\text{ZnVO}_3$  やハイエントロピー化した  $(\text{MgMnCoNiCu})\text{VO}_3$  を舞台に、新奇なカチオン二量体状態の発見を目指して研究を進めた。

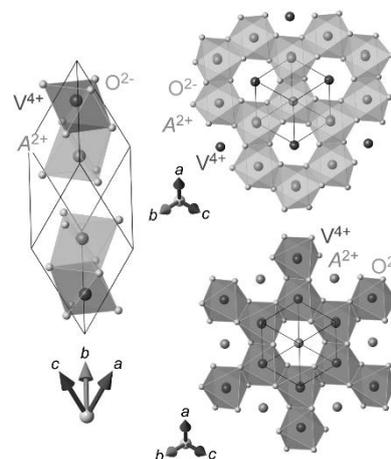


図 1 イルメナイト型バナジウム酸化物

## 2 研究目的

イルメナイト型バナジウム酸化物  $\text{ZnVO}_3$  やハイエントロピー化した  $(\text{MgMnCoNiCu})\text{VO}_3$  に注目し、SQUID 磁力計および物理特性測定システム PPMS を用いた物性評価により、新たな電子相の発見を調べることを目的とした。

## 3 研究成果

### ・ $\text{ZnVO}_3$ : 高温でも存在するロバストな V-V 二量体状態 [2]

イルメナイト型バナジウム酸化物のシリーズとして  $\text{MgVO}_3$ 、 $\text{MnVO}_3$ 、 $\text{CoVO}_3$ 、 $\text{NiVO}_3$ 、 $\text{CuVO}_3$  が知られていたが、 $\text{ZnVO}_3$  の合成の報告は過去に存在しなかった。今年度の研究では、10 万気圧、1300°C、1 時間の条件で、イルメナイト型構造を持つ新物質  $\text{ZnVO}_3$  の合成に成功した。放射光 X 線粉末回折データを用いた結晶構造解析より、 $\text{ZnVO}_3$

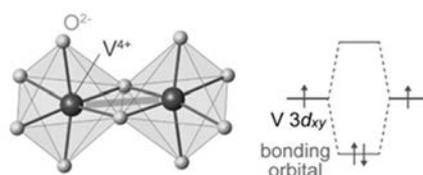


図 2 V-V 二量体と分子軌道の形成

でも  $\text{MgVO}_3$  と同様に V-V 二量体が形成されていることが分かった (図 2)。また 2-350 K までの磁化率測定から、 $\text{ZnVO}_3$  では V-V 結合の形成によりスピン一重項状態となっていることが分かった。

$\text{MgVO}_3$  ではおよそ 500 K 以上で V-V 二量体の消失と菱面体晶相への転移が起こる。V-V 二量体長さや物性の類似性から、 $\text{ZnVO}_3$  でも同様の相転移を期待して温度変化放射光 X 線粉末回折実験を行ったところ、分解温度である 650 K まで V-V 二量体構造が生き残っていることが分かった。これは  $\text{MgVO}_3$  の V-V 二量体消失温度よりも 100 K 以上も高い。

$\text{ZnVO}_3$  における V-V 二量体の高温耐性の起源を、精密に決定した結晶構造から探ったところ、 $\text{Zn}^{2+}$  イオンが重要な働きをしていることが分かった。 $\text{MgVO}_3$  中の  $\text{Mg}^{2+}$  イオンと比較して、 $\text{ZnVO}_3$  中の  $\text{Zn}^{2+}$  イオンは酸素八面体の中心から大きく変位をしている (図 3)。これは  $\text{Zn}^{2+}$  イオンの  $\text{sp}^3$  性や共有結合

性により、六配位八面体よりも四配位四面体の環境を好むためである。Zn<sup>2+</sup>イオンの変位は V-V 二量体相で生じる結晶構造歪み（三斜晶歪み）を安定化することから、V-V 二量体が高温まで存在することができると考えられる。

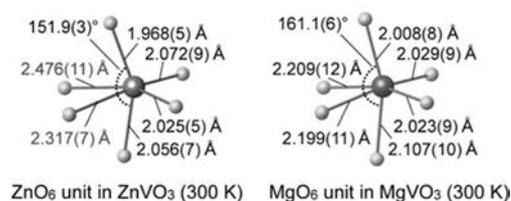


図 3 ZnO<sub>6</sub>(左)と MgO<sub>6</sub>(右)八面体の比較

### ・ハイエントロピー(MgMnCoNiCu)VO<sub>3</sub>：局所的に存在する V-V 二量体の可能性[3]

5 種類以上の元素をほぼ等モル比で混合したハイエントロピー化合物では、局所的な結晶構造歪みの効果や固溶体の安定化を系に導入することができる。本研究では、ハイエントロピー化した(MgMnCoNiCu)VO<sub>3</sub>を合成し、結晶構造や電子状態、物性を評価することで、局所的な結晶構造歪みの導入で出現する新奇な電子状態を調べた。

イルメナイト型(MgMnCoNiCu)VO<sub>3</sub>は 8 万気圧、1100°C、1 時間の条件で合成をすることができた。得られた物質は、V-V 二量体の長距離秩序を持たない菱面体晶構造を持つことが分かった。X 線吸収分光実験から、価数状態は(Mg<sup>2+</sup>Mn<sup>2+</sup>Co<sup>2+</sup>Ni<sup>2+</sup>Cu<sup>2+</sup>)V<sup>4+</sup>O<sub>3</sub>であることが分かった。菱面体晶構造による V3d 軌道の縮退から金属的な伝導性が予想されるにも関わらず、本物質は半導体的な挙動を示した。また温度変化 XRD 測定では 450 K 以下で回折ピークのブロードニングが見られ、何らかの局所構造歪みの存在が示唆された。以上より、本物質では局所的には V-V 二量体が存在する、アモルファス二量体状態が実現していると考えた(図 4)。現在、本成果は国際学術誌に投稿準備中である。

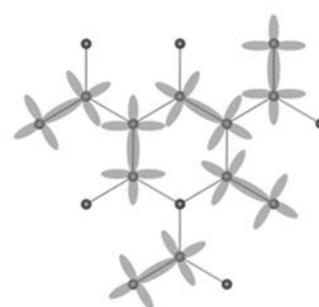


図 4 局所的に存在する V-V 二量体

## 4 ま と め

本年度の研究では、イルメナイト型バナジウム酸化物 ZnVO<sub>3</sub> やハイエントロピー化した(MgMnCoNiCu)VO<sub>3</sub>の結晶構造と電子状態、物性を詳しく調べることで、高温まで生き残る V-V 二量体やアモルファスのような V-V 二量体状態を発見することができた。V-V 二量体は結晶中に形成された「分子」のような存在であるが、その挙動やダイナミクスは結晶構造歪みに応じて多様な状態を持つことが分かってきた。今後はこれらの状態を、放射光 X 線計測を用いて詳しく調べていきたい。

[1] Hajime Yamamoto, Sachiko Kamiyama, Ikuya Yamada and Hiroyuki Kimura, Journal of the American Chemical Society 144, 3, 1082-1086 (2022).

[2] Hajime Yamamoto, Takumi Nishikubo, Shintaro Kobayashi, Kazuki Takahashi, Masaki Azuma, Shogo Kawaguchi, and Tadashi Abukawa. Dalton Transactions, 53, 16195-16201 (2024).

[3] 投稿準備中

# 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進む中、リチウムイオン電池 (LIB) は、スマートフォンや PC、電気自動車などに広く使用され、重要な電力源となっている。特に電気自動車の普及に伴い、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、正極・負極を隔離し内部短絡を防ぐこと、電解液を保持しイオンの移動を確保することであり、安全性や性能に大きく関与する。現在主流のポリエチレン (PE) やポリプロピレン (PP) 製セパレータは、低コストで化学的安定性に優れるが、濡れ性が悪く熱安定性が低いという課題がある。特に高温になると収縮し、短絡を引き起こすリスクがある。

これを改善するため、無機粒子をポリマーバインダーでコーティングする方法が報告されている[1, 2]。このコーティング層は、熱収縮を抑えつつイオン輸送を妨げないが、膜厚が増すとエネルギー密度が低下する懸念がある。また、高温でセパレータが溶融しないよう、低温プロセスでのコーティングが求められる。

## 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) であり、ポリオレフィン製で低コストかつ機械的特性と化学的安定性に優れている。

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、メチルアルミノキサラン (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 溶液を塗布し、セパレータ保護膜としての効果を検証した。

## 3 研究成果

溶液塗布の効果を調査するため、セパレータ温度を 70°C に設定し、MAO/NMP 溶液を塗布した。塗布前後のセパレータの外観写真を図 1 に示す。塗布前のセパレータは平坦であるのに対し、塗布後は全体が塗布面側にカールしていることが確認された。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と考えられる。

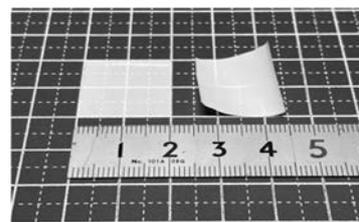
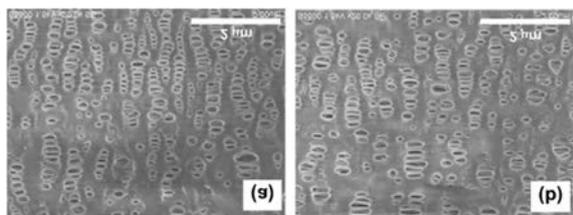


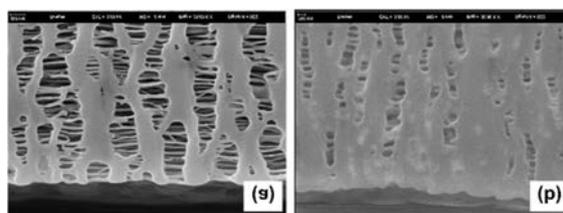
図 1 塗布前後の外観写真

さらに、塗布前後の表面を SEM で観察した (図 2)。塗布前のセパレータ表面には、延伸により形成された微細孔が確認された。塗布後のセパレータ表面には全体を覆う堆積物は見られず、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おり、これは乾式セパレータ特有のシシケバブ構造と呼ばれる[3]。塗布後のセパレータ表面には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観察された。



(a) : 塗布前 (b) : 塗布後

図2 表面 SEM 像



(a) : 塗布前 (b) : 塗布後

図3 断面 SEM 像

さらに TEM/EDX のマッピング画像を解析した結果、セパレータ内部には黒いコントラストが確認され、Al および O のマッピングと一致していた。このことから、黒いコントラストは Al と O の析出によるものであると判断される。塗布前の Al と O の含有量は、それぞれ 0.05% および 0.81% と低かったが、塗布後には 1.07% および 4.07% に増加し、内部に Al と O が析出していることが確認された。

各温度で作製したサンプルの TEM/EDX 像を図 4 に示す。どのサンプルも内部に溶液が浸透し、微細孔側壁に Al と O が析出していることが観察された。また、表面付近では Al と O の量に大きな差はないと考えられる。レーザー顕微鏡および TEM 像の結果から、塗布時の設定温度の増加に伴い、表面のドット状のコントラストが減少し、内部への溶液の浸透が少なくなる傾向が見られた。これは、溶媒の蒸発速度による影響と考えられる。低温では溶媒が蒸発しにくいため、内部に浸透しやすく、ドット状の析出が残りやすい。一方、高温では溶媒が速やかに蒸発するため、内部に浸透しづらく、ドット状の析出が減少する傾向が確認された。

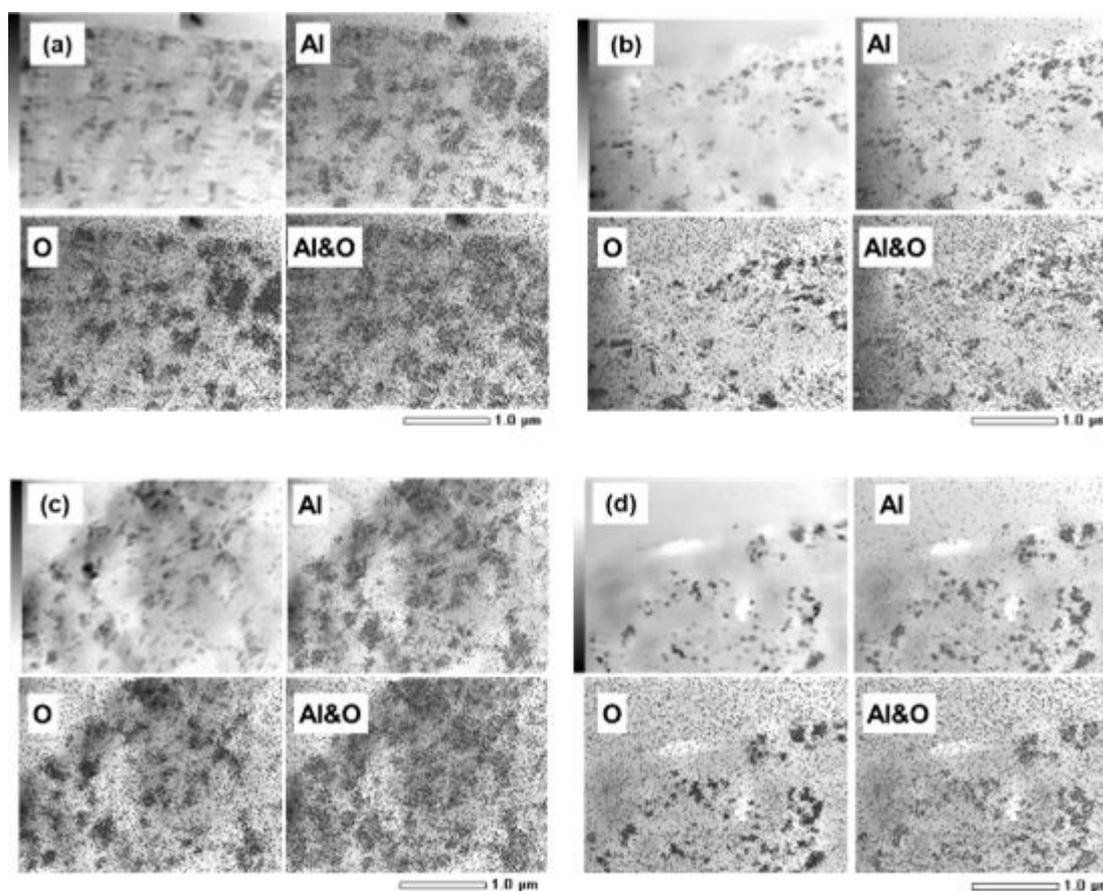


図4 TEM/EDX マッピング ((a) : 80 °C (b) : 90 °C (c) 100 °C (d) 110 °C)

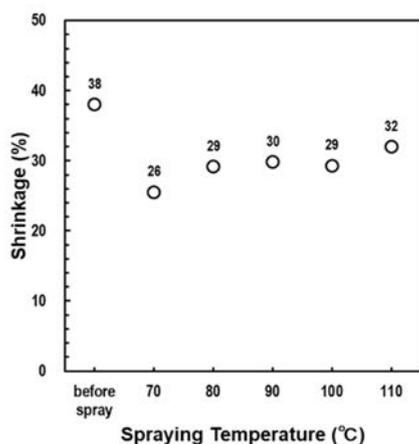


図5 加熱後の収縮率

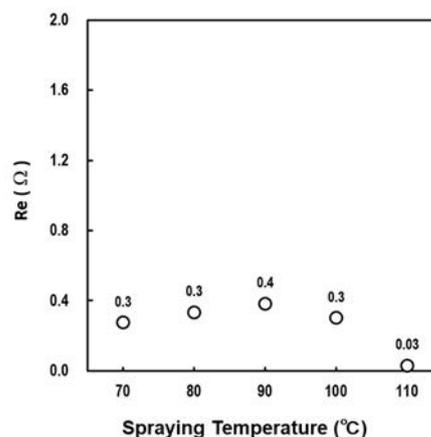


図6 抵抗値の増加量

加熱後の熱収縮率のグラフを図5に示す。各サンプルとも形状を保っていることが確認された。また、70～100°Cで作製したサンプルの熱収縮率は、それぞれ26%、29%、30%、29%を示し、各温度において熱安定性の向上が確認された。一方、110°Cで作製したサンプルは32%と最も高い収縮率を示した。次に、抵抗値の増加量を図6に示す。基板温度による抵抗値の増加はほとんど見られず、70～110°Cでの増加量は、それぞれ0.28Ω、0.33Ω、0.38Ω、0.30Ω、0.03Ωであった。特に110°Cで作製したサンプルの抵抗値は最も低く、塗布前とほとんど変わらない結果が得られた。

#### 4 まとめ

乾式法で製造されたセパレータ (Celgard2400) に、圧縮 N<sub>2</sub>ガスをを用いて MAO/NMP 溶液をスプレー塗布した。SEM 測定の結果、表面を覆う堆積層は形成されず、膜厚の増加がないことが確認された。さらに、TEM および TEM/EDX 測定、アニール処理の結果から、セパレータ内部の細孔壁に微細な Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>多結晶が析出し、深く浸透することで熱安定性が向上することが明らかとなった。また、MAO/NMP 溶液を用いたスプレー塗布は、膜厚を増加させることなく熱安定性を向上させるため、LIB 用セパレータの性能向上に有望な手法であると示された。以上の結果から、本手法は抵抗値を増加させずに熱安定性を向上できるため、LIB のさらなる高性能化に貢献する可能性がある。

#### 参考文献

- [1] Pyoeng Su Kim, Anh Le Mong, Dukjoon Kim, *Journal of Membrane Science*, **612** (2020) 118481.
- [2] Dhruvad 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.

# 小振幅で水平 2 方向荷重を受ける角形鋼管柱の繰返し変形性能

横浜国立大学 石田孝徳

## 1 はじめに

構造部材は、長時間継続地震動により小振幅で多数回の繰返し変形を受ける。また、設計時に推奨される全体崩壊形では 1 層の柱脚に塑性ヒンジが生じるため、柱の挙動を理解することが必要となる。これらの背景から冷間成形角形鋼管柱に小振幅繰返し荷重を与えた研究<sup>1)</sup>が行われているが、構面内挙動のみを対象としている。しかし、地震時には柱に水平 2 方向荷重が作用する。そこで、本研究では水平荷重の作用方向(以下、荷重方向)に着目し、荷重方向を固定とした条件での角形鋼管柱の小振幅繰返し荷重実験を行い、荷重方向の違いが耐力劣化挙動に及ぼす影響を検討する。

## 2 実験計画

試験体には、建築構造用冷間ロール成形角形鋼管□-250×250×9(BCR295、 $B/t=27.8$ )を用いた。本実験のパラメータは荷重方向と荷重履歴である。荷重方向 $\phi$ は図 1 に示すように  $0^\circ$ 、 $22.5^\circ$ 、 $45^\circ$  の 3 種類、荷重履歴は単調荷重および荷重方向における振幅を  $1.4\sim 2.0\theta_{pc}$  とした一定振幅荷重である。ここで $\theta_{pc}$ は、荷重方向  $0^\circ$  の場合の軸力を考慮した全塑性モーメントに対応する弾性回転角である。なお、各試験体の軸力比は 0.2、せん断スパン比は 4.7 である。表 1 に素材引張試験結果を、表 2 に試験体諸元を示す。

実験装置を図 2 に示す。試験体は、上端をピン支持、下端を固定支持とした。荷重は、まず鉛直ジャッキにより所定の軸力を作用させ、軸力を一定に保持した状態で水平ジャッキにより繰返し荷重を行った。水平方向の荷重は試験体の部材角 $\theta$ で制御した。試験体に作用するせん断力と軸力については、各ジャッキに設置したロードセルにより計測し、試験体の変形については、変位計により計測した。図 3 に示すように、局部座屈部の変形を、柱の劣化挙動を確認するために計測した。下部ベースプレートの上面から  $1.25B$  ( $B$ : 柱幅) の位置に変位計を設置し、板要素の軸方向変形 $\delta_b$ を測定した。

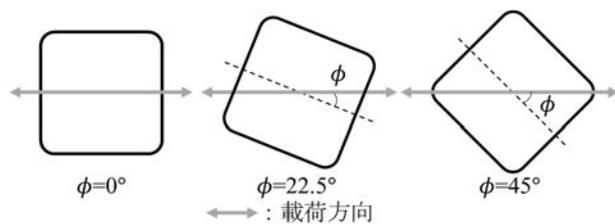


図 1 荷重方向

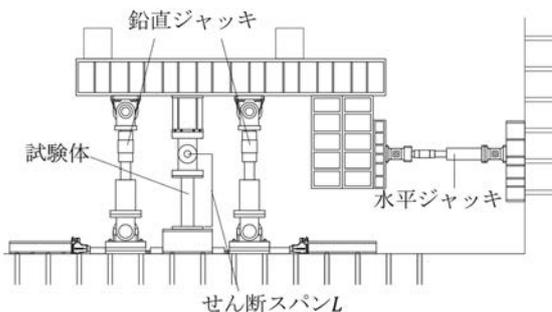


図 2 セットアップ

表 1 素材引張試験結果 (JIS1A 号試験片)

降伏応力度 N/mm <sup>2</sup>	引張強さ N/mm <sup>2</sup>	降伏比 %	破断伸び %
345	418	83	26

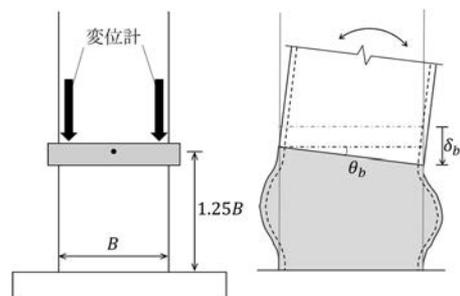


図 3 局部座屈変形の計測

表 2 試験体と実験結果一覧

試験体*	載荷方向 $\phi$	載荷履歴	破壊モード	$N_{cr}$	$N_f$
M 27.8 0.2 0	0°	単調載荷	局部座屈	n/a	n/a
C1.5 27.8 0.2 0		一定振幅 $1.5\theta_{pc}$	局部座屈	38	n/a
C2.0 27.8 0.2 0		一定振幅 $2.0\theta_{pc}$	局部座屈	8	n/a
M 27.8 0.2 22.5	22.5°	単調載荷	局部座屈	n/a	n/a
C1.5 27.8 0.2 22.5		一定振幅 $1.5\theta_{pc}$	溶接止端部の亀裂	n/a	256
C2.0 27.8 0.2 22.5		一定振幅 $2.0\theta_{pc}$	局部座屈	17	n/a
M 27.8 0.2 45	45°	単調載荷	局部座屈	n/a	n/a
C1.4 27.8 0.2 45		一定振幅 $1.4\theta_{pc}$	溶接止端部の亀裂	n/a	281
C2.0 27.8 0.2 45		一定振幅 $2.0\theta_{pc}$	局部座屈	23	n/a

### 3 実験結果と考察

#### 3.1 破壊モード

本実験では、試験体下端に発生した局部座屈により荷重が低下した試験体と、ベースプレートに完全溶込み溶接された試験体下端において、鋼管角部の溶接止端部から亀裂が生じ、荷重が低下した試験体の 2 種類の破壊モードが観察された。表 2 に、各試験体の破壊モード、3.3 節で述べる安定限界に達するまでの繰返し回数  $N_{cr}$ 、亀裂の長さが柱の幅(=250mm)に達した時点での繰返し回数  $N_f$  を示す。

#### 3.2 耐力劣化の様子

図 4 に累積履歴曲線と単調載荷の  $M-\theta$  関係を併せて示す。なお、累積履歴曲線は、縦軸に各サイクルにおける材端モーメント  $M$  のピーク値、横軸に半サイクルごとに部材角を累積させた累積部材角  $\theta_c$  を取ったものである。図 4(a)は載荷方向 22.5°の試験体 3 体について表したものであり、振幅が大きくなるほど単調載荷の結果に近づくことがわかる。図 4(b)はいずれも破壊モードが局部座屈であった振幅  $2.0\theta_{pc}$  の試験体 3 体について示したものであり、載荷方向が鋼管角部を向くにつれて耐力が緩やかに劣化することがわかる。

#### 3.3 安定限界の定義に関する検討

終局状態に至った試験体について、局部座屈が発生する領域の軸方向変形に着目した分析を行う。既往研究<sup>9)</sup>において、局部座屈部のフランジの軸伸縮  $\delta_b$  の進展と柱の耐力劣化に深い関係があることが知られており、 $\delta_b$  に基づき安定した挙動を示す限界（安定限界）が定義されている。図 5 に、安定限界の定義の概念図を示す。図 5(a)は単調載荷の結果であり、上段のグラフは  $M-\theta$  関係を、下段は  $\delta_b-\theta$  関係を表す。図 5(b)は繰返し載荷の結果であり、上段のグラフは累積履歴曲線を、下段のグラフは各サイクルのピーク荷重時における  $\delta_b$  と累積回転角  $\theta_c$  を示す。単調載荷において、最大耐力に達した点の  $\delta_b$  を  $\delta_{b,cr}$  とする。繰返し載荷において  $\delta_b$  の値が  $\delta_{b,cr}$  の値を超えると、急激な耐力劣化と  $\delta_b$  の進展が起こるため、この点を安定限界と定義している。

ここで、既往研究<sup>9)</sup>では載荷方向が 0°であり、フランジ板要素の  $\delta_b$  は板の幅方向によらず一定となる。一方、載荷方向が傾く場合は、板要素の幅方向に位置により、局部座屈が生じる領域における軸方向変形の値が変化する。そこで、安定限界を規定する  $\delta_{b,cr}$  を断面内のどの位置で計測することが妥当であるか検討する。図 6 は、載荷方向を横軸に、平板部中央または角部で計測した  $\delta_{b,cr}$  を縦軸に取り、載荷方向について比較したものである。平板部中央で計測した  $\delta_{b,cr}$  は、角部で計測した場合に比べ載荷方向によらず概ね一定であることがわかる。従って、平板部中央における  $\delta_{b,cr}$  により耐力劣化挙動が支配されていると言える。そこで、平板部中央で計測した  $\delta_b$  が、載荷方向 0°とした試験体の  $\delta_{b,cr}$  に達した時点安定限界と定義する。

図7に局部座屈で終局状態に至った試験体の累積履歴曲線と $\delta_b-\theta_s$ 関係を示し、図中の破線により安定限界後の挙動を示す。安定限界が急激な耐力劣化と $\delta_b$ の進展を捉えられているが、荷重方向が鋼管角部を向くにつれて、安定限界後の耐力劣化度合いが緩やかになることがわかる。

#### 4 まとめ

荷重方向に着目した小振幅繰返し荷重を受ける角形鋼管柱の実験を行った。得られた結果を以下にまとめる。

- 1) 荷重方向が鋼管角部を向くにつれて、耐力劣化や局部座屈変形の進展が緩やかとなった。
- 2) 既往研究の安定限界<sup>1)</sup>を規定する単調荷重下での $\delta_{b,cr}$ は、平板部中央で計測することで荷重方向によらず一定となる。また、荷重方向を変化させた場合においても、平板部中央における $\delta_b$ が、単調荷重下での平板部中央における $\delta_{b,cr}$ に到達すると、耐力劣化と $\delta_b$ の進展度合いが大きくなることがわかった。

#### 参考文献

- 1) Ishida T, Dong Y, Kishiki S, Yamada S, Hasegawa T : Cyclic behaviors of SHS columns subjected to small amplitude loading, Engineering Structures, 252, 113611, 2022.2

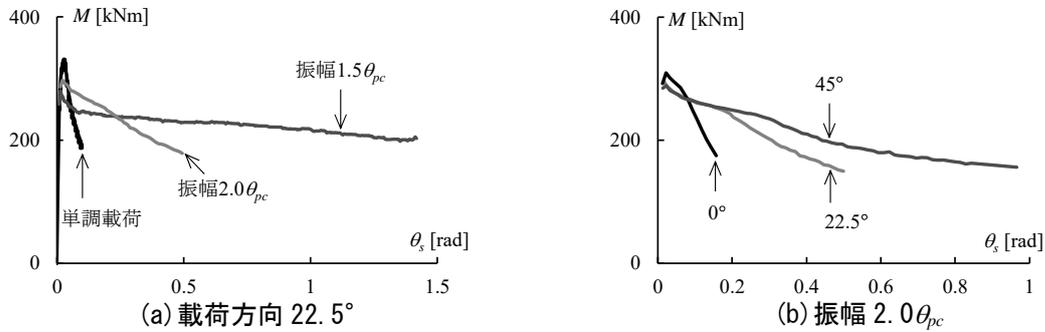


図4 累積履歴曲線の比較

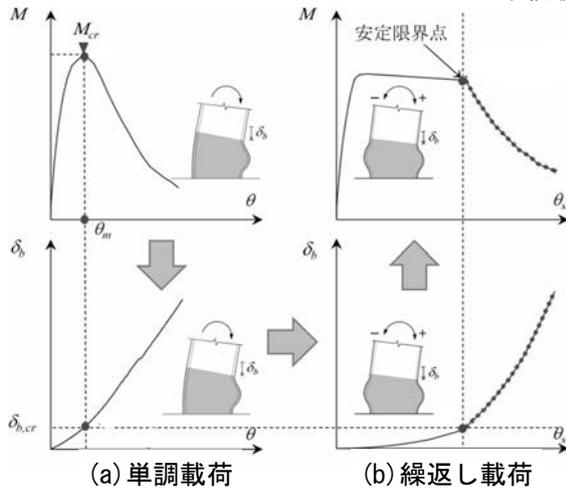


図5 安定限界の定義

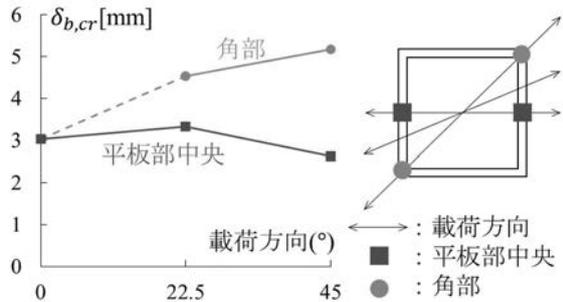


図6  $\delta_{b,cr}$ 計測位置の比較

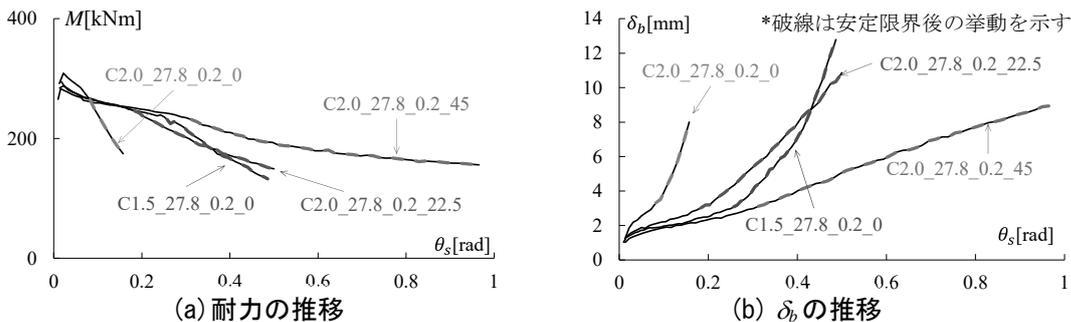


図7 耐力・ $\delta_b$ の推移と安定限界

# 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  $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3(\text{BZT})$  に着目した。Zr が固溶する事で  $\text{BaTiO}_3$  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 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変化（チューナビリティ）が生じる。一方、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が焼結体 BZT と異なることが予想されるため、BZT 膜における結晶構造及び電気特性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、 $\text{SrTiO}_3(\text{STO})$  単結晶基板上にエピタキシャル成長した 50-800 nm の BZT 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 50-800 nm の BZT 膜を STO 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。膜厚増加に伴い、分極-電界カーブの残留分極値と抗電界は減少した。チューナビリティは膜厚増加とともに単調増加し、特に 800 nm の膜に関しては室温時で約 80 % と大きなチューナビリティを示した。誘電率及びチューナビリティの温度依存性より、-100 °C から 100 °C の温度範囲で 70 % 以上のチューナビリティを示した。また共同利用装置の圧電応答顕微鏡(PFM)をもちいて分極ドメイン観察をしたところ、微細な分極ドメイン構造を持つことが確認できた。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、STO 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 1 件の論文発表及び 4 件の学会発表を行った。

# 部分的板厚減少を有する鋼矢板の弾性座屈荷重

名城大学 理工学部 大塚貴弘

## 1 はじめに

鋼矢板は川や海と接することで腐食が進行するが、その腐食形状についての知見は少なく、また腐食を有する鋼矢板の曲げ耐力については定量的な把握ができていないと言われている。研究代表者らは既往の研究において実際の鋼矢板の腐食形状を調査し、測定した腐食形状に合わせて部分的に板厚を減少させたハット型鋼矢板試験体を作成し、4点曲げ実験を実施した。また、有限要素法による数値解析も合わせて実施した。通常、鋼板の座屈応力は幅厚比あるいは一般化幅厚比を用いて整理されることが多いが、鋼矢板の圧縮側となるウェブの座屈応力に対してフランジの拘束効果や部分的に板厚が減少する影響を適切に評価し得る指標が不明であったことから、固有値解析により部分的に板厚が減少する鋼矢板の弾性座屈荷重を求め、数値解析から得られた弾性座屈荷重を用いて鋼矢板の曲げ耐力を整理したところ、一般的な鋼板の座屈応力と同様の関係式が得られた。しかし、弾性座屈荷重を求めるには数値解析を実施する必要があることから、断面欠損領域長さ  $L_d$ 、最小板厚領域長さ  $L_{dc}$ 、最小板厚  $t_{min}$  をパラメータとした数値解析結果からウェブの体積残存率  $V_d$  を評価指標として弾性座屈荷重算出式を提案した。

## 2 研究目的

既往の研究から部分的に板厚が減少する鋼矢板の曲げ耐力を求めるためには座屈対象となるウェブの弾性座屈応力算出が重要となるが、幅厚比が比較的大きな鋼板において部分的に板厚が減少すると座屈モードやフランジの拘束効果に違いが生じるため複雑となる。本研究では、既往の研究で用いた  $L_d, L_{dc}, t_{min}$  といったパラメータに対して適用範囲を拡張したモデルに対して数値解析を実施し、既往の研究における提案式の適用について検討する。また、ウェブ部分のみをモデル化した鋼板モデルを用いて、腐食による偏心の影響やウェブ座屈に対するフランジの拘束効果についても検討を行う。

## 3 研究成果

文献 1)と同様、Fig.1(a)に示すハット型鋼矢板モデルに対して、断面欠損のパラメータとなる断面欠損領域長さ  $L_d$ (=125,250,500,750,1000mm)、最小板厚領域長さ  $L_{dc}$ (=0,125,250,375,500mm)、最小板厚  $t_{min}$ (=1.5,2.0,3.5,4.0mm)の設定数を増やした。材料特性はヤング係数  $E=205\text{GPa}$  の弾性体として線形固有値解析により弾性座屈荷重を求めている。また、ウェブ座屈に対するフランジの拘束効果および片側からの板厚減少による偏心の影響を把握するために Fig.1(b)に示す純圧縮を受けるウェブ鋼板モデルに対しても線形固有値解析を実施した。なお、ウェブ鋼板モデルはフランジとの交線部分の境界条件は幅方向の並進変位を自由にした単純支持とし、鋼矢板モデルと同様、材軸方向にデントを設けている。

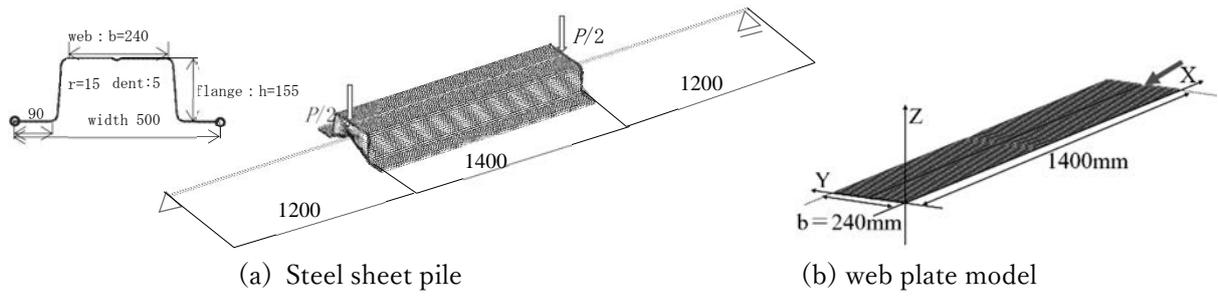


Fig.1 Analytical model

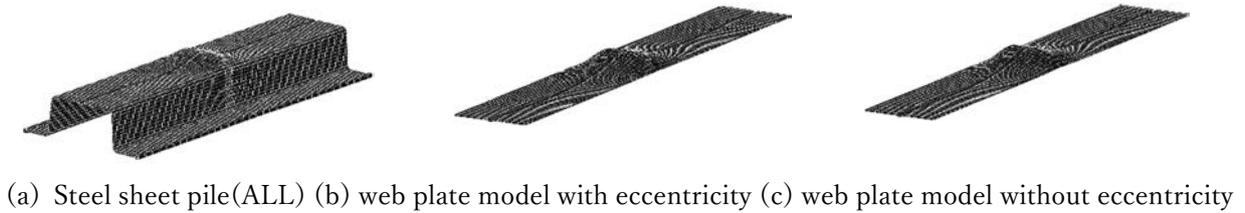


Fig.2 Elastic buckling mode( $L_d=125, L_{dc}=0, t_{min}=1.5$ )

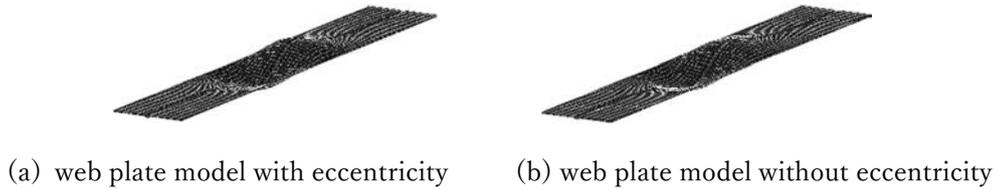


Fig.3 Elastic buckling mode( $L_d=500, L_{dc}=250, t_{min}=3.5$ )

Fig.2,3 に代表的なモデルに対する 1 次モードを示す。また、弾性座屈荷重  $P_{cr}$  と文献 1) で提示した単位幅当たりのウェブ体積残存率  $V_d$  の関係を鋼矢板モデル、ウェブ鋼板モデルに対して Fig.4, Fig.5 にそれぞれ示す。なお、 $V_d$  についてはパラメータが増えていることから文献 1) の算出式の 2b を 4b に置き換えて算出している。

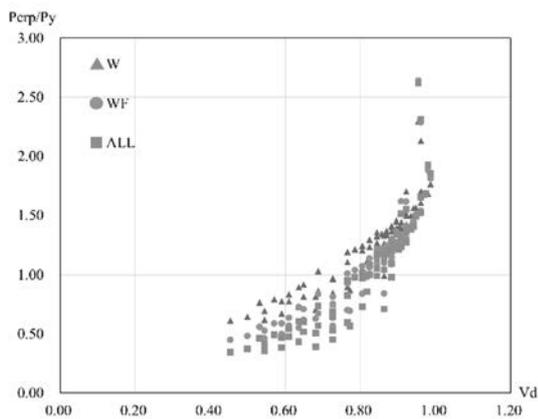


Fig.3  $P_{cr}/P_y$ - $V_d$  relationship (steel sheet pile)

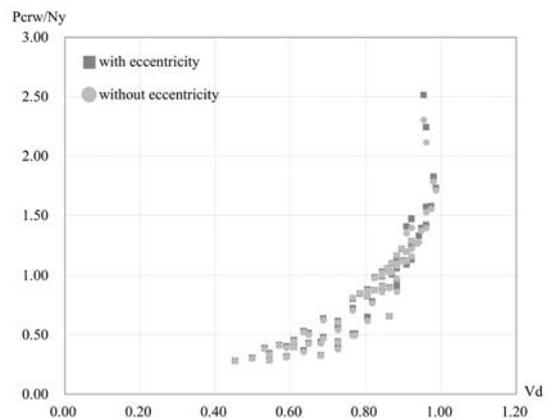


Fig.4  $P_{cr}/N_y$ - $V_d$  relationship (web plate model)

さらにウェブ鋼板モデルに対して、板の両面から腐食が進んだと考える偏心なしのモデルに対する片面から腐食が進んだと考える偏心ありの弾性座屈荷重を Fig.5 に示す。Fig.5 から偏心の影響は小さいと言える。また、鋼板モデルの弾性座屈応力度に対する鋼矢板モデル弾性座屈応力度を Fig.6 にしめす。 $V_d$  が小さくなるに伴い、全断面板厚が減少する ALL モデル、ウェブに加えてフランジも板厚が減少

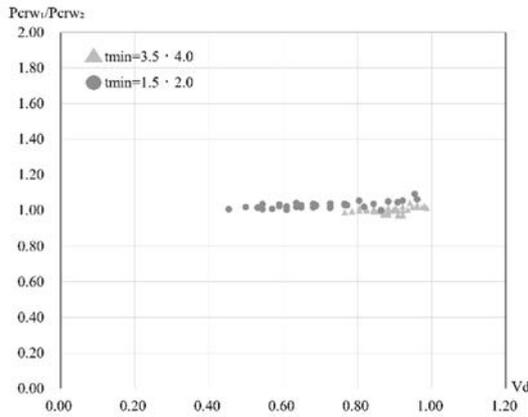


Fig.5 effect for eccentricity

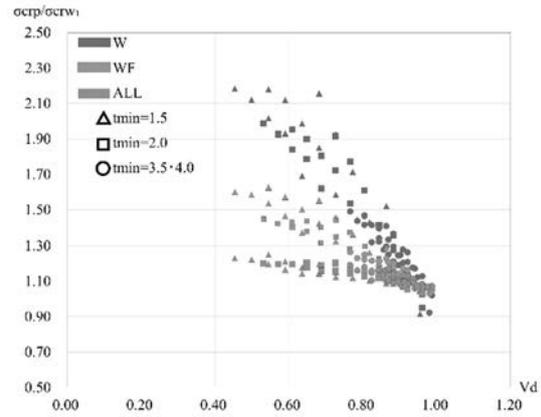


Fig.6 Restriction effect for flange

する WF モデル、ウェブのみ板厚が減少する W モデルの順で値が大きくなっており、ウェブ座屈に対するフランジの拘束の影響が大きく表れていると考えられる。

#### 4 ま と め

腐食による影響を板厚を部分的に減少させることで評価したハット型鋼矢板の弾性座屈荷重について数値解析による検討を行った。鋼矢板のウェブ部分を抜き出したウェブ鋼板モデルに対して、板厚を両側から減少させた偏心なしモデルと片側から板厚を減少させた偏心ありモデルの弾性座屈荷重を比較することで、偏心の影響は少ないことを確認した。また、ウェブ鋼板モデルに対する鋼矢板モデルの弾性座屈荷重を比較することで、文献 1) で指標として採用した  $V_d$  ではウェブ座屈に対するフランジの拘束効果が考慮できず、W モデル、WF モデル、ALL モデルで  $V_d$  の値が小さくなると拘束の影響は大きく異なることを示した。

#### 謝辞

本研究の数値解析実施において井上かほ氏（名城大学大学院生）に尽力頂いた。ここに記して謝辞を表す。

#### 参考文献

- 1) 大塚貴弘, 松田和浩, 大高範寛: 腐食を有する鋼矢板の曲げ耐力, 鋼構造論文集, 第 29 巻, 第 116 号, pp. 67-76, 2022. 12

# 複雑な形状を含む内装材の力学性能の解明

国立研究開発法人建築研究所 沖 佑典

## 1 はじめに

近年の地震において、内装材、特に軽量鉄骨 (LGS) 下地とせっこうボード等で構成される乾式間仕切り壁 (以下「LGS 壁」という。) の被害が確認されている<sup>1)</sup>。中には、構造躯体に大きな損傷が見られないにもかかわらず、LGS 壁の損傷、脱落等により建物自体の継続使用に支障が出た例もあった。このような被害を未然に防ぐ耐震設計法の確立を目指すべく、力学性能を解明することが喫緊の課題である。



図1 LGS 壁の地震被害の一例<sup>1)</sup>

LGS 壁の面内または面外の力学挙動について、実験等による検討が行われているほか、著者らにより LGS 壁に生じる面外・面内両方の同時作用に係る基本的な力学性能も静的実験を通して検討してきた<sup>2),3)</sup>。一方で、LGS 壁に関する既往の実験検討は、LGS 壁とその支持部分である構造躯体に直接接合される条件での検討が主であったが、実建物で使用する際には LGS 壁の中に開口部等が存在することとなり、その影響により力学挙動も異なってくると推察される。

## 2 研究目的

上記背景を踏まえ、建築物の継続使用性評価において重要な要素である LGS 壁に関する耐震性能の評価体系構築を目指し、複雑な形状を含む LGS 壁の力学挙動について把握することを目的とする。本課題では特に、開口を含む形状の LGS 壁における力学挙動を実験的に検討する。

## 3 研究成果

これまで LGS 壁のみについて実施してきた実験機構を活用し、開口部を有する場合の LGS 壁の面内の静的載荷実験を実施した。また、建築物の機能維持性能評価を評価するための検討の一環で、荷重計等を用いた扉の開閉難易度に係る試験も実施した。

図1に試験体及び試験セットアップの概要を、図2に面内層間変形角の載荷履歴を、図3(1),(2)に荷重変形関係の一例を示す。図3(3)に示す荷重変形関係は、開口部を有さない場合に関する既往研究<sup>2),3)</sup>のうち、LGS 壁が図3(1),(2)と同様の両面張りによるものを比較のために示している。面内層間変形角に対する抵抗力は開口のない場合の7割程度となっており、開口部の有無により応力伝達機構が異なっているとみられる。開口部を有する試験体の主な損傷として、(a)開口部隅のき裂や(b)ボード角部の潰れが確認され、その後(c)開口部隅から壁上部に至る縦のき裂が生じた。扉を有する場合には(d)蝶番の浮き上がりが確認された。片面張りにおいては層間変形角が大きくなるにつれて(e)スタッドのねじれ、(f)ボード留め付け部分におけるビスの抜けが確認された。また、両面張りの解体後に(g)LGS

スタッドの局部変形が確認された。これらのうち(b), (e), (f), (g)は開口部を有さない場合の面内実験でも見られた損傷であるが、開口部を有する場合における力学挙動である(a), (c), (d)が生じ、特に(a)についてはすべての損傷形式の中でも最も早期に生じていた。

また、図2における载荷履歴の●印及び○印において、試験体の扉の開閉試験を行い、層間変形角に対する開閉の可否、開扉時の荷重等の基礎情報を収集した。

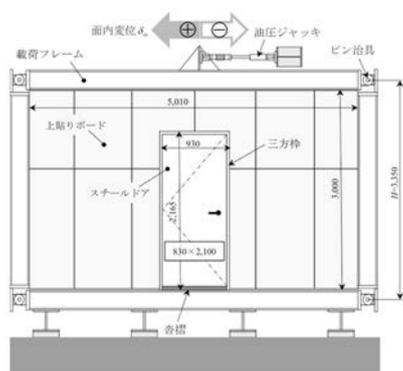


図1 開口付きLGS壁試験体

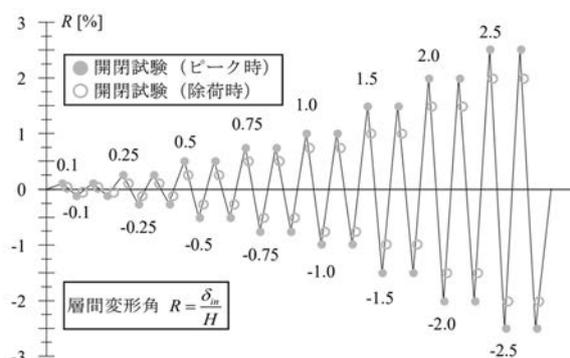
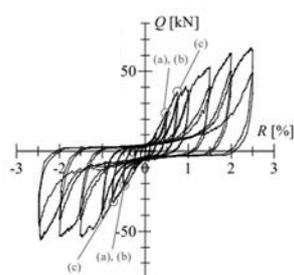
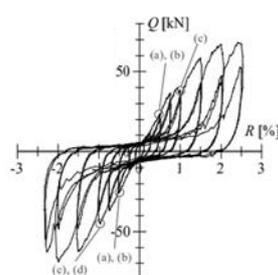


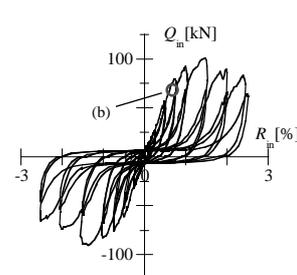
図2 载荷履歴



(1) 両面張り 開口あり



(2) 両面張り SDあり



(3) 両面張り 開口なし<sup>2)</sup>

図3 荷重変形関係

#### 4 まとめ

開口を含む形状のLGS壁について静的载荷実験を行い、面内層間変形角作用下の力学挙動、扉の開閉可否に関する知見を収集した。今後は既往研究と併せて、開口部・扉の有無を踏まえた力学挙動に関するさらなる分析を行うことで、LGS壁に関する耐震性能の評価体系構築に資することが期待される。

#### 参考文献

- 1) 国土技術政策総合研究所, 建築研究所: 令和6年能登半島地震建築物被害調査等報告(速報), 国土技術政策総合研究所資料 No.1296 建築研究所資料 No.212, 2024.10  
[https://www.kenken.go.jp/japanese/contents/publications/data/212/5\\_6.pdf](https://www.kenken.go.jp/japanese/contents/publications/data/212/5_6.pdf) (2025.3.15 閲覧)
- 2) 吉敷祥一, 磯田充樹, 沖佑典, 巽信彦, 石原直: 軽量鉄骨下地乾式間仕切り壁の地震時損傷抑制に関する研究その25~その27, 日本建築学会学術講演梗概集, pp.957-962, 2021.9
- 3) 釘本弥夕, 吉敷祥一, 黒澤未来, 沖佑典: 仕様の異なるLGS壁の面内・面外複合挙動に関する実験, 鋼構造年次論文報告集, 第32巻, pp.877-887, 2024.11

# 溶液プロセスを用いた電気化学応用センサの開発

群馬大学共同教育学部 片柳 雄大

## 1 はじめに

医療の分野におけるセンサの役割は非常に大きい。特に血液中の物質を検出するセンサ類は、悪性新生物（がん）の検出を行う物や、心筋梗塞の予兆となるバイオマーカーを検出するものなど、多岐にわたる。本研究では、無機材料を用いたグルコースセンサについて研究を行った。

## 2 研究目的

無機材料を用いたグルコースセンサとして、Cuの酸化物を利用した物が報告されている。藤田ら[1]はミストスピンスプレー法によって可撓性のある基板にCu<sub>2</sub>O薄膜を形成し、これを電極として用いて水溶液中のグルコースの検出に成功している（Fig.1）。本共同研究では、Cu酸化物膜のグルコースセンサとしての性能の向上のため、Cu酸化物膜とグルコースの電気化学反応について、より詳細な測定を行い、グルコースセンサとしての性能の向上を図ることを目的とする。

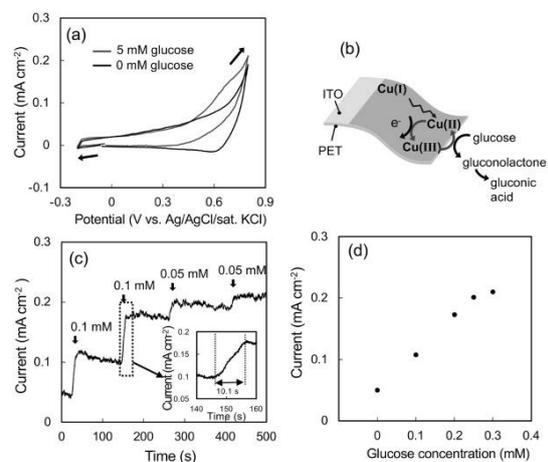


Fig. 1 (a) CV curves (0.1 M NaOH without and with 5 mmol/L glucose, 50 mV/s) (b) Non-enzymatic electro-oxidation of glucose on Cu<sub>2</sub>O film, (c) Current response. (d) Dependency of the current on the glucose concentration. Cited from ref. [1]

## 3 研究成果

松下研究室より提供された、Cu<sub>2</sub>O薄膜を用いて電気化学測定を行った。電解セルの設定を Fig. 2 に示す。0.1 mol/L NaOHを電解質としてサイクリックボルタメトリーを行った。参照電極は飽和 KCl 銀-塩化銀電極を用いた。掃引速度は 10mV/s とし、自然電位から+1.0 V へ掃引した後、折り返して-0.8 V まで掃引し、再び折り返して自然電位まで走査するサイクルを 5 サイクル実施した。Fig.3 に結果を示す。

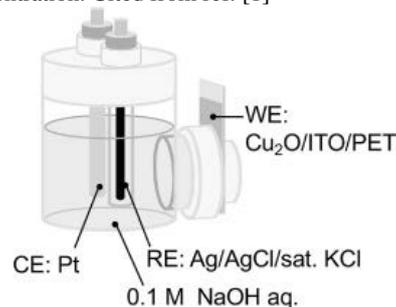


Fig. 2 Electrochemical cell system. Cited from ref. [1]

破線で示すグルコース濃度が 0 の場合のボルタモグラムでは、-0.15 V および-0.5 V の辺りにそれぞれ Cu の酸化数の変化によるものと考えられる小さいピークが見られた[2]。太い実線で示すグルコース濃度が 200 mg/dL の場合には、-0.15 V 辺りにあったピークがほぼ消失した。

一方、自然電位から+1.0 V への酸化方向への掃引の際には、0.0 V から+0.7 V にかけて CuO の還元

に伴うグルコースの酸化に起因すると考えられる酸化電流が増加した。なお、0.8 V 以上における電流は、水の酸化によるものと考えられる。また、1.0 V から-0.8 V への還元方向への掃引の際には、0.2V 付近で酸化電流のピークが見られた。

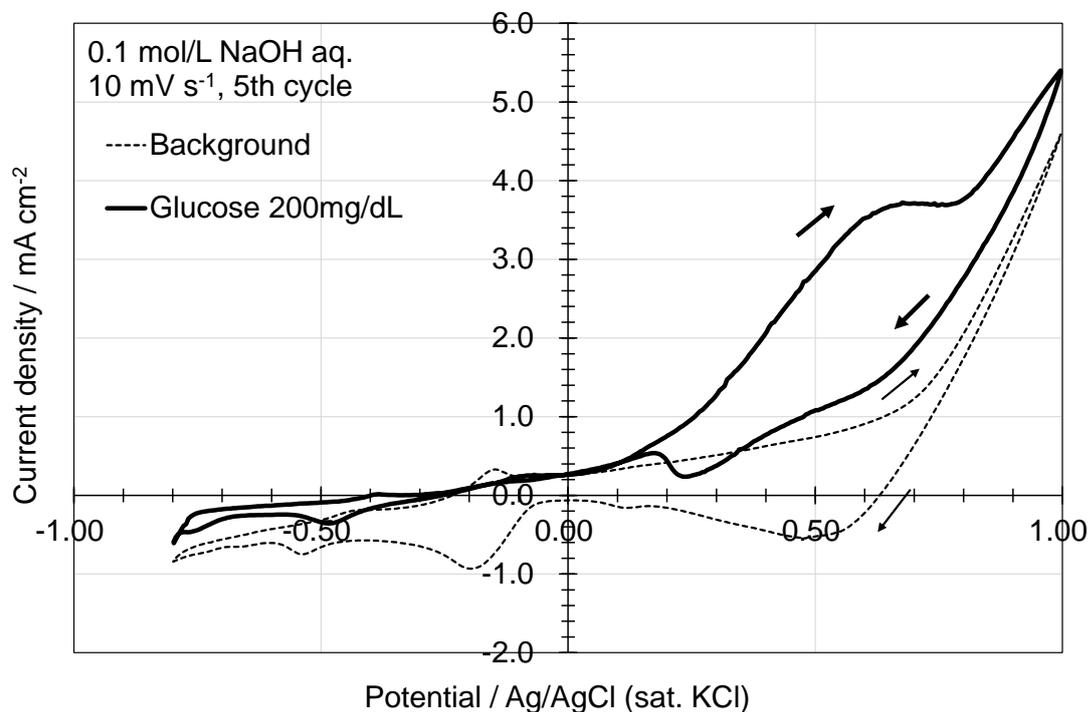


Fig. 3 Cyclic voltammograms of glucose oxidation on  $\text{Cu}_2\text{O}$  film (Electrolyte: 0.1 M NaOH, Scan rate: 10 mV/s)

#### 4 ま と め

$\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜の電気化学的特性を測定した。サイクリックボルタモグラムより、Cu の酸化還元および Cu 酸化物を介したグルコースの酸化とみられる電流を確認した。

今後は、それぞれの電位におけるインピーダンス測定などを行い、 $\text{Cu}_2\text{O}$  薄膜のセンサとしての最適化を図る予定である。

#### 参 考 文 献

1. Y. Fujita, A. Yamasaki, R. Nitta, Y. Kubota, Y. Katayanagi, and N. Matsushita: "Cu<sub>2</sub>O films without impurities fabricated via the mist spin spray technique using a mixed alkaline solution for flexible glucose sensors", *Thin Solid Films*, **787**, 140123(2023).
2. C. Lu, Z. Li, L. Ren, N. Su, D. Lu, and Z. Liu: "In Situ Oxidation of Cu<sub>2</sub>O Crystal for Electrochemical Detection of Glucose", *Sensors*, **19**, 2926(2029).

# 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。既に磁気テープは半世紀以上の歴史を歩んできたが、未だにその信頼の上に使用されていることは驚愕なことである。磁気テープの記録密度が増大し、情報担体の磁性体はどんどん微細になってきており、ついには十ナノスケールの領域に入ってきている。現在の金属鉄ナノ粒子磁気記録材はその粒子サイズや磁気特性等、向上してきてはいるものの、次の世代の磁気記録磁性体材料の開発は念願のものとなっている。

## 2 研究目的

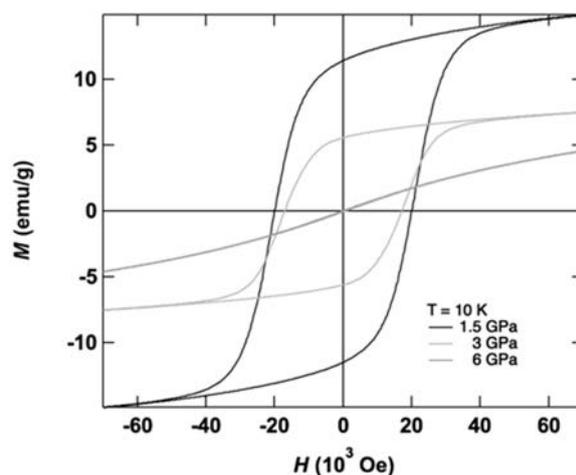
昨年度は、種々のガラス組成において、温度条件を一定の下、圧力因子を変化させた試料を作製した。数十 nm 以下の微細なフェライト粒子の生成を確認した。今年度は、反応時間を 0.25h と一定の下、温度条件を変えながら、さらに圧力を下げてより微細なフェライト粒子の生成があるかを確認し、最適な高圧処理条件を探索した。

## 3 研究成果

昨年度作製したサンプルの 10K での磁気特性結果を右図に示す。なお、磁性粉はガラス中に 20wt% 含まれる仕込組成である。1.5GPa、3GPa、6GPa にて作製したサンプル（各サンプルの結晶子サイズ＝一次粒子サイズは、16nm、38nm、85nm）は、低圧ほど保磁力、磁化ともに大きく、圧力が増加するほどこれらが小さくなった。特に 6GPa では、粉末 X 線回折 (XRD) 測定よりナノ記録材の生成はあるものの、XRD ピークはかなりブロードで、構造はかなり歪んでいると考察される。高圧により、正方晶のナノ記録材粒子結晶が、より細密な六方晶や三方晶に向けて構造がゆがみ始めた結果、結晶磁気異方性も歪んだことから、強磁性の特性が弱くなったものと推察される。

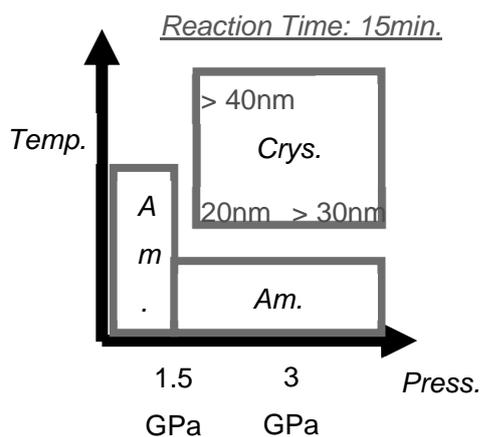
一方、今年度、これらの圧力で温度を変化させたが、特に興味深い結果は得られなかった。

今年度はさらに作製時の圧力をより低い 1GPa にて追加検討を行った。残念ながら、作製したサンプルの XRD は、非晶質型であり、且つ、透過型電子顕微鏡 (TEM) 像からも、非晶質相当で



粒子はほぼ確認できなかった。念のため、磁気特性を測定したが、10K という低温においても非磁性であった。

下図に昨年度から今年度の検討で得られた大凡のナノ記録材の生成領域、及び、結晶子サイズ(=一次粒子サイズ)を示す(反応時間 15min.)。図中に「Am.」と記載あるのは、「非晶質相」の生成を表している。圧力 1.5GPa 以上においてある温度以上であれば、ナノ記録材粒子の生成が確認された。ほど良い圧力と、ほど良い温度の領域においては、非常に強い強磁性の特性を示すが、圧力が高すぎるとナノ記録材粒子の結晶が歪むことで強磁性としての特性は弱くなる。また、温度だけではなく、圧力が 1GPa では、結晶相は生成されなかった。



#### 4 ま と め

狙いとして、昨年度より微細なナノ記録材粒子ながら、大きな磁化・保磁力を持つものを得たかったが、残念ながら、結果はまったく逆の方向になってしまった。反応時間を延ばすことで、粒子が生成する可能性があるので、今後の課題とする。

以上

# ひずみに着目した鋼構造梁部材及び鋼材の塑性変形能力の検討

東京都市大学 焦瑜

## 1 はじめに

地震力を受ける梁降伏型鋼構造骨組では、柱梁接合部の塑性変形によってエネルギーを吸収するため、その塑性変形能力を正確に把握することが鋼構造建物の耐震性能を適切に評価する上で重要となる。本研究では、解析の手法を用いて梁端フランジの破断箇所における歪履歴に着目し、フランジ破断箇所における歪振幅と繰り返し回数との関係を検討する。そして、一般に軸歪履歴を受ける鋼材の低サイクル疲労性能と同様な方法で評価が可能かを検証し、梁部材と鋼素材の破断限界の関係を明らかにする。

## 2 研究目的

精度の高い効率的な解析方法を構築するためには、適切な材料構成モデルの選択が重要である。さらに、梁部材の解析には、「部材の面内解析」と「有限要素解析」の二つの方法がある。前者は簡易的な手法であり、モデルの作成が容易で計算時間も比較的短い。一方、後者はより複雑なモデルになるため計算負荷が大きいが、現実に近い挙動を詳細に再現できる。2024年度では、以下3つの目的に基づき研究を進めた。

1) 3種類の材料構成則<sup>1)~3)</sup>と既往の材料試験の結果を比較し、各モデルによる鋼材の繰返し挙動の予測精度を確認する。

2) 3種類の材料構成則を導入して、面内解析を用いて繰返し载荷を受ける鉄骨梁の挙動を予測し、材料構成則の違いによる影響を確認する。そして、鉄骨梁の小振幅繰返し载荷実験<sup>4)</sup>の結果と比較し、解析結果との整合性を検証する。

3) 3種類の材料構成則を用いて、面内解析と同様なモデルで有限要素解析を実施し、面内解析の結果を比較し、その違いを分析する。

## 3 研究成果

### 3.1 材料構成則の紹介

**CR2モデル**：Chaboche & Rousselier が提案した。内部状態変数の発展則を定義することで金属材料の繰返し弾塑性挙動を表現する三次元の材料構成則であり、多くの汎用有限要素解析ソフトウェアに材料モデルとして組み込まれている。本研究ではひずみ振幅を2%とした材料試験結果を用いて同定した。

**UCRモデル**：CRモデルをベースに、等方硬化則に軟化の要素を追加したモデルである。軟化を考慮することで、CRモデルと比べて初期降伏とその後の繰返し载荷時のバウシinger曲線を精度良く再現できる。

CR2及びUCRモデルは、ひずみ振幅を2%とした材料試験結果を用いて同定した。

**SJモデル**：佐藤らが提案した。過去に経験した最大の塑性ひずみ振幅を記憶することのできる記憶曲面を導入することで繰返し硬化・軟化挙動のひずみ振幅依存性を詳細に再現できるように開発されたモデルである。

### 3.2 材料構成則と材料試験結果の比較

文献5)の材料試験の結果を用いて以上3つのモデルと比較する。図1に初期10サイクルの応力-ひずみ関係の実験結果との比較を示す。試験片名は文献5)の呼称に合わせ、Cのあとにひずみ振幅(%)を付け、末尾にLを付けたものとする。黒実線が実験結果、カラーの破線が材料モデルによる計算結果である。CR2は繰返しが始まる前の弾性域が再現できるが、繰返しが始まって以降の弾性域を過大評価し、バウシinger部の再現精度が少し悪い。UCRモデルは繰返し前の弾性域もバウシinger部も再現精度が高いが、降伏棚が再現できていない。SJモデルは、C0.50Lのバウシinger部やC1.0Lのピーク応力部分の挙動においてSTモデル以上に再現度が高い。また、降伏棚をモデル化しているSTモデルと降伏棚を疑似的に再現したSJモデルでは、降伏棚が挙動に表れている。

図2に30サイクル目と100サイクル目における引張側のピーク応力 $\sigma_{peak}$ とひずみ振幅 $\epsilon_{amp}$ の関係を示す。黒のプロットが実験結果、カラーの線は各モデルを用いた計算結果である。また、丸棒試験片の降伏強さの範囲も示した。ピーク応力とひずみ振幅の間に強い相関関係があることが分かる。ひずみ振幅0.50%以上の各モデルの計算結果を見ると、SJモデルはサイクル数が進むとピーク応力を概ね精度良く再現できている。CR2,UCRモデルはパラメータを同定した振幅以外では再現精度が悪く、ひずみ振幅が2.0%を下回ると応力は過大評価となる。C0.25Lについては、軟化を考慮していないCR2モデルではピーク応力を再現できていない。軟化を考慮したUCRモデルは最初の数サイクル以外ではピーク応力が増加している。C0.25Lの

軟化傾向は、SJモデルが最も良く再現できている。

### 3.3 面内解析結果

部材解析の対象は、文献4)の部材実験と同様の形状とする。断面がH-500×200×10×16 (SN490B)、材長がL = 2,260 mmの片持ち梁とし、梁端にはスカラップによる断面欠損を想定する。荷重パターンは一定変位振幅の繰返し荷重とし、振幅は塑性率 $\mu$ で $\mu = 0.86, 0.9, 1.0, 1.25, 1.5$ の5段階とした。繰返し回数は塑性率に関わらず30サイクルとした。紙面の都合上、面内解析の方法及びメッシュ分割方法の説明を省略し、結果のみを説明する。

図3に塑性率1.5の場合の梁端曲げモーメントMと部材角 $\theta$ の関係を示す。いずれのモデルでも概ね似たような曲線を描いている。どのモデルを用いても、曲げモーメントの予測に大きな差は生じなかった。

図4は、塑性率0.86と1.5の梁端フランジ外面のひずみ履歴を描いたものである。実線が上フランジ、破線が下フランジの結果を示す。平均ひずみは基本的に0であるが、SJ,UCRモデルでは塑性率1.5においてひずみがオフセットしている。これは主に降伏棚のモデル化の違いによるものである。軟化を考慮するモデルについて塑性率0.86の場合、UCRモデルでは最初の数サイクルで増加した後6サイクル目以降は減少しており、SJモデルはサイクルごとにひずみ振幅が緩やかに増加している。ひずみ履歴の再現精度も高いと考えられ、小振幅では軟化を考慮することが精度の良い再現に重要であると言える。

図5にひずみ振幅の推移の解析と実験の比較を示す。梁フランジに貼付した5枚のひずみゲージ平均をeAとして図中に示している。塑性率1.0では、eAは増加する傾向にあり、繰返し軟化挙動を示している。eAのひずみ振幅値はUCRモデルに最も近いが、繰返し軟化を再現できているのはSJモデルだけである。塑性率1.5では、eAは最初の数サイクルを除いてほぼ一定であり、繰返し軟化挙動は示されていない。SJ,UCRモデルではひずみ振幅は低下し、繰返し軟化を考慮したモデルではひずみ振幅が過小評価されており、現状、梁端で繰返し硬化域に入る場合は、繰返し軟化を考慮しないほうが安全に評価できると言える。

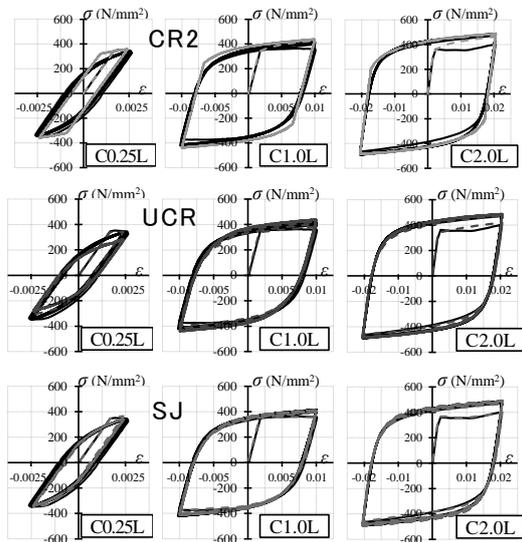


図1 応力ひずみ関係の比較

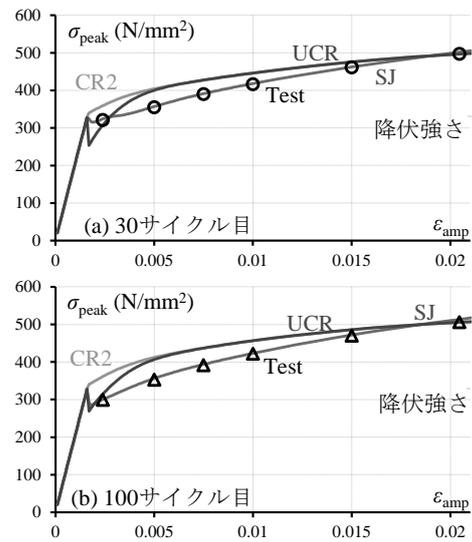


図2 ピーク応力とひずみ振幅の関係

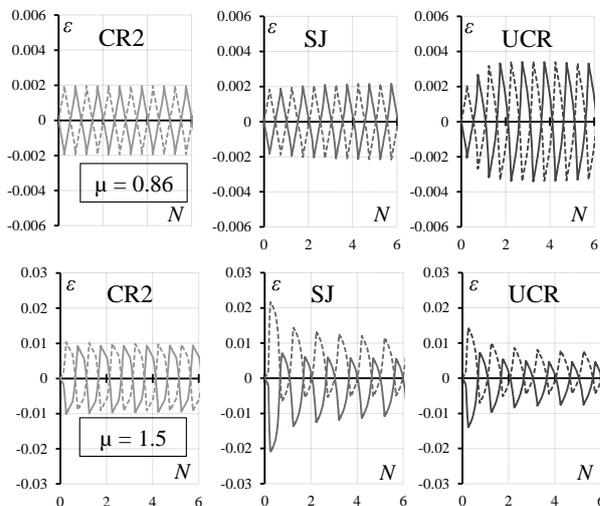


図4 面内解析によるひずみ履歴

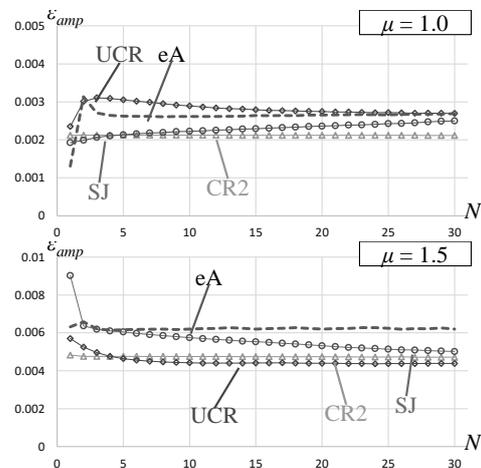


図5 ひずみ振幅推移の比較

参考文献：

- 1)Chaboche J.L, Rousselier G: On the plastic and viscoplastic constitutive equations, Part I: Rules developed with internal variable concept, Journal of Pressure Vessel Technology, Vol.105, Iss.2, pp.153-158, 1983.5
- 2) 佐藤恵治, 板橋卓, 玉隼, 山田哲: 定ひずみ振幅下におけるSN490B鋼材の低サイクル疲労特性, その2, 2023年度日本建築学会関東支部研究報告集I, 講演番号2035, pp.349-352, 2024.3.207 -

### 3.3 有限要素解析結果

有限要素解析は面内解析と同様なモデルを用いる。Abaqus2024 を使用し、ソリッド要素 (C3D8R) を用いてモデル化した。面内解析モデルに極力あわせるようにメッシュを分割した。また、振幅も塑性率を  $\mu = 0.86, 0.9, 1.0, 1.25, 1.5$  の 5 段階とした。

図 3 に塑性率 1.5 の場合、両解析で得られた梁端曲げモーメント  $M$  と部材角  $\theta$  の関係を併記している。3 つのモデルで両解析結果がほとんど一致している。解析方法の違いが部材全体の荷重変形関係に与える影響はほとんどないと言える。

図 7 にすべての塑性率について、梁端から 15mm の位置における上フランジ外表面の 30 サイクル目のひずみ振幅  $\epsilon_{amp}$  のフランジ幅方向の分布を示す。有限要素解析ではすべての塑性率と材料モデルにおいて中心部と端部の  $\epsilon_{amp}$  が大きくなるように分布している。小振幅下で梁幅端部の  $\epsilon_{amp}$  が大きくなることは、既往の実験<sup>4)</sup>における亀裂発生位置とも対応している。CR2 モデルでは、塑性率 0.86 のときは、面内解析の  $\epsilon_{amp}$  は有限要素解析の  $\epsilon_{amp}$  の下限値に比較的近い。塑性率が大きくなると面内解析の  $\epsilon_{amp}$  は有限要素解析の  $\epsilon_{amp}$  の上限値に近づいている。UCR モデルでは、塑性率 0.86~1.25 のときは、面内解析の  $\epsilon_{amp}$  は有限要素解析の  $\epsilon_{amp}$  の上下限値の中間でやや上限値に近い値をとっているが、塑性率 1.5 のときは、面内解析の  $\epsilon_{amp}$  は有限要素解析の  $\epsilon_{amp}$  の上限値とほぼ一致している。SJ モデルでは、塑性率 0.86, 1.25, 1.5 のときは、面内解析の  $\epsilon_{amp}$  は有限要素解析の  $\epsilon_{amp}$  の上下限値の中間の値をとっているが、塑性率 0.9 と 1.0 では、面内解析の  $\epsilon_{amp}$  は有限要素解析の  $\epsilon_{amp}$  の上限値とほぼ一致している。

図 8 に  $\epsilon_{amp}$  幅方向の平均を取った平均ひずみ振幅と塑性率の関係を示す。CR2 モデルと UCR モデルでは、塑性率が大きくなるにつれて、有限要素解析より面内解析のほうが平均ひずみ振幅の値が大きくなっている。両解析ともに、平均ひずみ振幅は塑性率に対して一定に上昇する傾向が見られる。SJ モデルでは、塑性率 1.0 のときに面内解析のほうが比較的大きい平均ひずみ振幅を示しているが、他の塑性率では両者の解析結果が近づいている。有限要素解析では平均ひずみ振幅が塑性率に対してほぼ一定に上昇しているが、面内解析では塑性率 0.9, 1.0 で平均ひずみ振幅が急激に上昇しており、解析方法による違いがみられる。

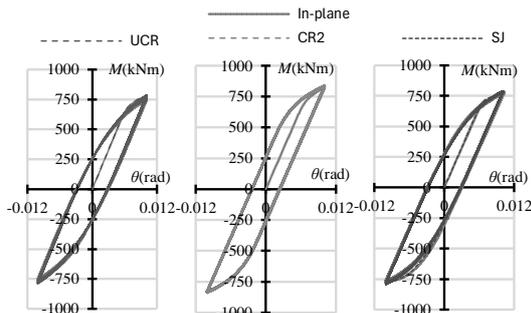


図 3 面内解析及び FEM 解析による  $M-\theta$  関係

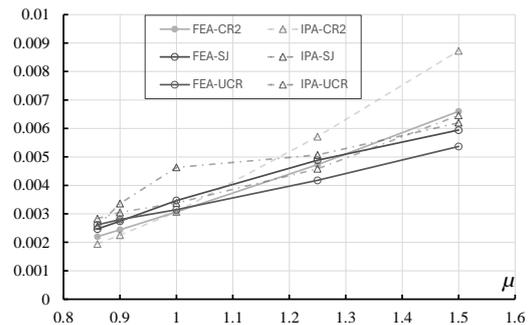


図 7  $\epsilon_{amp}-\mu$  関係 (30 サイクル目)

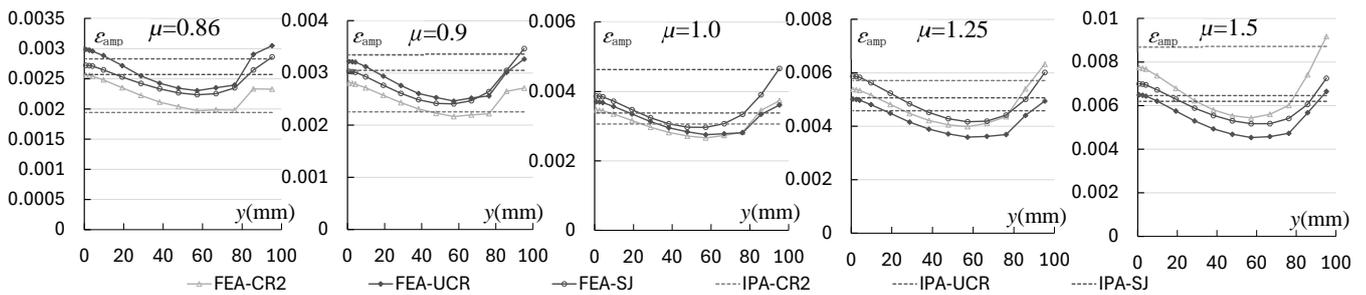


図 6  $\epsilon_{amp}-y$  関係 (30 サイクル目)

## 4 まとめ

本研究では、3 種類の材料構成則の応力ひずみ曲線の予測精度について材料試験と比較した上、面内解析及び有限要素解析を行い、材料構成則及び解析方法が解析結果に与える影響を分析した。その結果以下のことがわかった。材料構成則の相違が部材の荷重変形関係に与える影響は比較的小さいが、ひずみ履歴に与える影響は比較的大きい。小振幅繰返し荷重を受ける鉄骨梁のひずみ履歴の予測には、鋼素材の繰返し軟化挙動を適切に考慮することが必要不可欠である。また、解析方法の相違が部材の荷重変形関係に与える影響はほとんどないが、ひずみ履歴に対しては有意な差が見られた。この差の要因については、梁全体のひずみ分布を詳細に分析する必要がある。今後解析方法及び材料構成則を確定した上、解析を行い梁端フランジの破断箇所における歪振幅と繰返し回数の関係を検討し、梁の塑性変形能力を評価する。

3) 佐藤恵治, 焦瑜: 記憶曲面を用いた硬化則による SN490B 鋼材の繰返し塑性挙動の再現, 日本建築学会構造系論文集, 第 89 巻, 第 826 号, pp.1449-1458, 2024.12

4) Ngov Y, Shimada Y, Jiao Y, Sato Y, Yamada S: Cyclic performance of steel beam with weld access holes under small amplitude cyclic loading, Proceedings of the 18th World Conference on Earthquake Engineering (WCEE 2024), 2024.7

5) 佐藤恵治, 焦瑜: SN490B 鋼材の繰返し硬化・軟化挙動, 日本建築学会構造系論文集, 第 89 巻, 第 821 号, pp.788-797, 2024.7

# 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

強誘電性と磁気秩序を併せ持つ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への応用が期待されている[1]。近年、極性構造を持つ酸フッ化物多結晶  $\text{PbFeO}_2\text{F}$  [2]や  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}\text{F}_x$  [3]が合成され、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。

これまでの研究で我々は、極性構造を持つ鉄酸フッ化ビスマス  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  に注目し、ポリフッ化ビニリデン(PVDF)を用いたトポケミカルフッ化反応により  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.8}\text{F}_{0.2}$  単結晶薄膜の作製に成功した。さらに、作製した薄膜が室温で $\sim 9 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の残留分極を持つ強誘電特性を示すことを見出していた。室温マルチフェロイック特性を明らかにするためには、強誘電性とともな磁気秩序を調べる必要があった。

## 2 研究目的

本研究では、組成比の異なる  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )の単結晶薄膜を作製し、トポケミカル反応を利用してそれらへのフッ素の導入を試み、酸フッ化物薄膜の室温マルチフェロイック特性を調べた。また、トポケミカルフッ化反応の温度の違いによる  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$  薄膜の結晶構造と化学組成の変化を調査した。

## 3 研究成果

### $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}\text{F}_x$ 単結晶薄膜の作製と室温マルチフェロイック特性

はじめに X 線回折測定 (XRD) を行い、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$  ( $x=0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )前駆体薄膜および PVDF と 200 °C で加熱した薄膜いずれもペロブスカイト型構造をもつエピタキシャル薄膜であることを確認した。図 1 は  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$  前駆体薄膜および処理後の  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$  ( $x=0, 0.2$ )薄膜の F 1s X 線光電子分光 (XPS) スペクトルである。前駆体への Ba ドープの目的は、前駆体に Ba ドープ量  $x$  に対し  $x/2$  の酸素空孔を導入することである。酸素空孔のある  $x=0.1, 0.2, 0.3, 0.4$  ではトポケミカル反応によってフッ素が導入されたのに対し、 $x=0$  では導入されなかったことが確認された。この結果は、フッ素導入には前駆体薄膜の酸素空孔が重要な役割を果たすことを示唆している。さらに、エネルギー

ギー分散型 X 線分光法(EDS)によりフッ素が導入された薄膜の化学組成を調べた結果、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )と確かめられた。一方、 $x = 0.4$  については  $\text{Bi}_{0.6}\text{Ba}_{0.4}\text{FeO}_{2.8}\text{F}_{0.1}$  であり、酸素空孔量に対してフッ素導入量は単調増加せず、今回のトポケミカル反応の条件ではアニオンサイトが完全には満たされないことが明らかになった。

続いて  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )前駆体および  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )薄膜の室温マルチフェロイック特性を調べた。図 2 に 20 kHz、300 K で測定した  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_{2.7}\text{F}_{0.3}$  薄膜の分極-電場( $P-E$ )曲線および電流-電場( $I-E$ )曲線を示す。 $P-E$ 曲線は強誘電体に特有のヒステリシスループを描き、 $\sim 18 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の飽和分極値と $\sim 5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ の残留分極値を示した。一方、前駆体および  $x = 0.1$  のフッ化薄膜では特有のヒステリシスループは確認されなかった。図 3 は 300 K で測定した  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_{2.7}\text{F}_{0.3}$  薄膜の圧電応答力顕微鏡(PFM)位相像である。 $-6 \text{ V}$  を書き込んだ  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  の範囲に位相差 $\sim 180^\circ$  の分極反転の様子がはっきりと観察された。この結果は、強誘電性がリーク誘電特性によるものではなく、薄膜自身の性質であることを裏付けている。図 4 は 300 K で取得した  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_{2.7}\text{F}_{0.3}$  薄膜の面内磁化-磁場( $M-H$ )曲線である。 $\sim 0.06 \mu\text{B}/\text{Fe}$  の小さな磁化と弱い強磁性を示すヒステリシスループが観測された。同様に  $x = 0.2$  の薄膜についても、室温で弱い強磁性が確認された。以上より、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0.2, 0.3$ )薄膜は室温マルチフェロイック物質であることが示された。

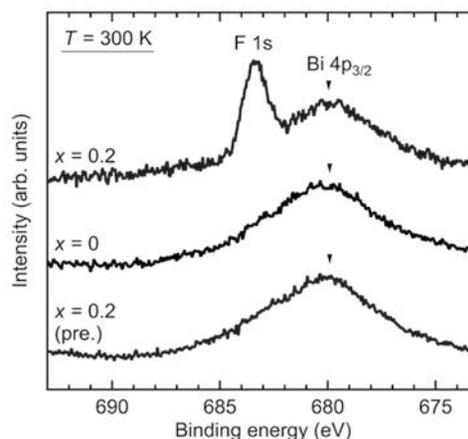


図 1: 300 K で測定した  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$  前駆体薄膜及び処理後の  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$  ( $x = 0, 0.2$ )薄膜の F 1s および Bi 4p<sub>3/2</sub> 内殻準位 XPS スペクトル。

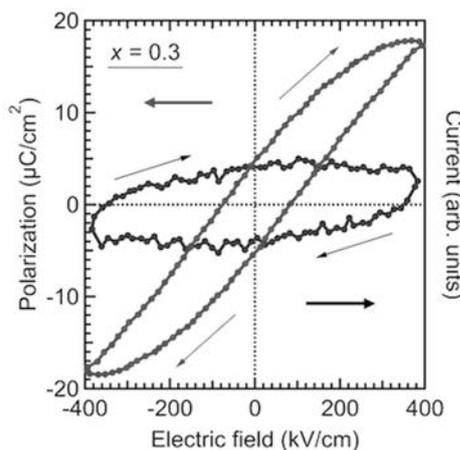


図 2: 20 kHz、300 K で測定した  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_{2.7}\text{F}_{0.3}$  薄膜の  $P-E$  (赤線) 及び  $I-E$  (黒線) 曲線。

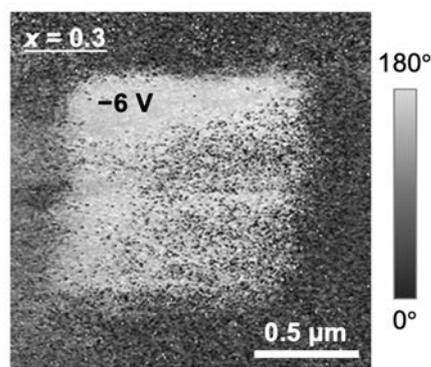


図 3: 300 K で測定した  $-6 \text{ V}$  を印加した  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_{2.7}\text{F}_{0.3}$  薄膜の PFM 位相像。

トポケミカルフッ化反応の温度の違いによる薄膜の結晶構造・化学組成変化

図5に  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$  前駆体薄膜、 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ フッ化薄膜の断面環状暗視野走査型透過電子顕微鏡 (ADF-STEM) 像と明視野 (BF) STEM 像を示す。前駆体薄膜と  $200\text{ }^\circ\text{C}$ フッ化薄膜はペロブスカイト型、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ フッ化薄膜は大部分が Aurivillius 型構造であることが明らかになった。また、EDS 測定の結果から、フッ素量はフッ化温度を上げることで増加すること、鉄リッチの部分には Bi が少ないことが確認された。さらに、Fe 2p XPS 測定により Fe の価数が結晶構造変化に伴い +3 から +3 と +2 の混合状態に変化したことが明らかになった。以上の結果から、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ でのフッ化薄膜は Aurivillius 型の  $(\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2})_2\text{FeO}_2\text{F}_4$  と鉄酸化物の副生成物で構成された薄膜であると同定された。図6に、前駆体薄膜から  $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ と  $350\text{ }^\circ\text{C}$ でフッ化した薄膜の結晶構造変化の模式図を示す。 $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ では酸素がフッ素に置換されているのに対して、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ では酸素が脱離あるいは移動をして四面体間隙にフッ素とともに入ることで酸フッ化物の Aurivillius 型に変化すると考えられる。

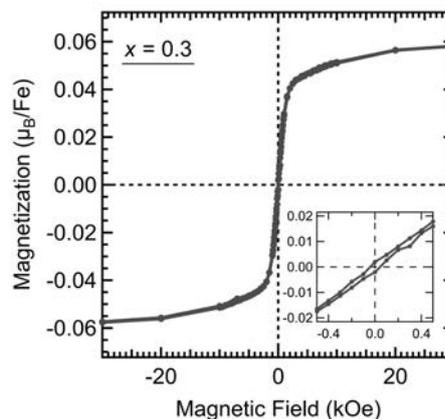


図4:  $300\text{ K}$ で測定した  $\text{Bi}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{FeO}_{2.7}\text{F}_{0.3}$  薄膜の  $M-H$  曲線。挿入図は原点付近の拡大図。

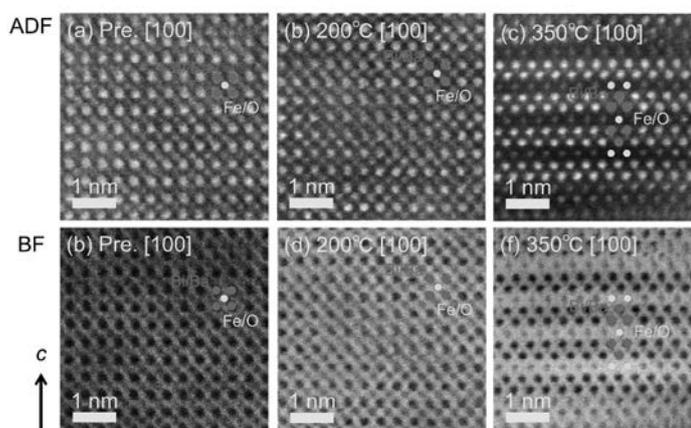


図5: Nb:STO 基板上に作成した (a,b)  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$  前駆体薄膜、(c,d)  $200\text{ }^\circ\text{C}$ でフッ化した薄膜、(e,f)  $350\text{ }^\circ\text{C}$ でフッ化した薄膜の断面 ADF-STEM 像と BF-STEM 像。

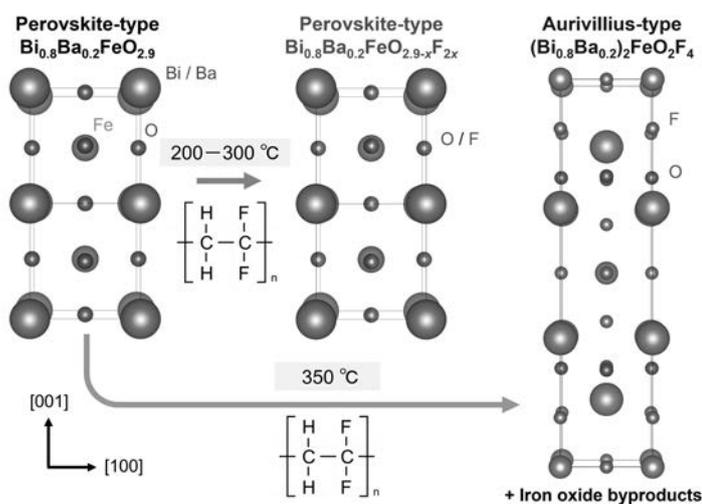


図6: 前駆体薄膜から  $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ と  $350\text{ }^\circ\text{C}$ でフッ化した薄膜の結晶構造変化の模式図。

#### 4 ま と め

本研究では、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x/2}$  ( $x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4$ )の単結晶薄膜を作製し、PVDFを用いたトポケミカルフッ化反応を利用してフッ素を導入し、酸フッ化物薄膜の室温マルチフェロイック特性を調べた。また、反応温度の違いが  $\text{Bi}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{FeO}_{2.9}$  薄膜の結晶構造および化学組成に与える影響についても調査した。その結果、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ )の単結晶薄膜を作製することに成功し、 $\text{Bi}_{1-x}\text{Ba}_x\text{FeO}_{3-x}\text{F}_x$  ( $x = 0.2, 0.3$ )薄膜が室温でマルチフェロイック特性を示すことが確認された。さらに、トポケミカルフッ化反応の反応温度を変えることで、ペロブスカイト型構造と Aurivillius 型構造を制御できることが明らかになった。今後の取り組みとして、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。

[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).

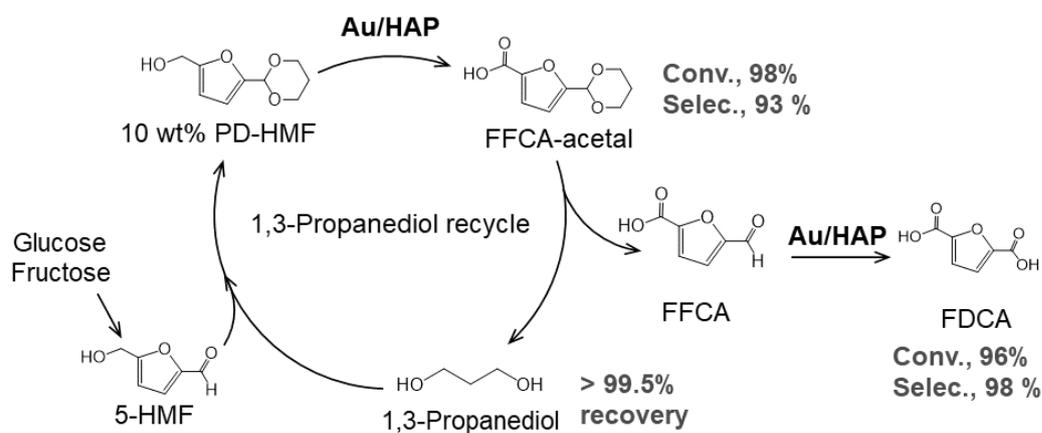
# バイオマス変換用担持金属酸化物触媒の開発と構造解析

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 1.** 保護剤の高い回収率と FDCA の高い生産性を併せ持つ逐次的 FDCA 合成プロセス

我々は、アセタール保護を活用した FDCA 合成に着目した。HMF および幾つかの HMF アセタールの 200 °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

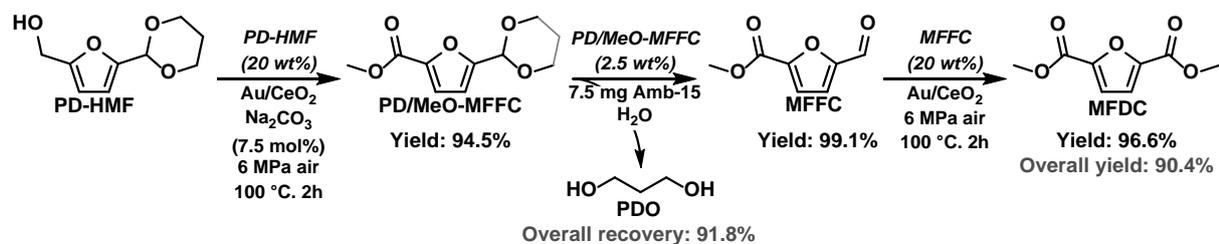
るようになったが、他方、脱離した 1,3-プロパンジオールの酸化分解が起こるためその回収率は 80% となった。高い FDCA 収率と保護材の回収率を両立すべくこれまでに 3 段階の逐次反応をデザインし (Scheme 1), FDCA 収率を維持したまま 1,3-プロパンジオールを定量的にリサイクルできるようになった。しかしこのプロセスでは根本的に不溶性の中間体 (FFCA) および生成物 (FDCA) を取り扱ううえで過剰量の塩基の使用が必須となり、それが環境負荷低減の足枷となっていた。

## 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、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-プロパンジオールおよびメタノール) を利用した酸化的エステル化反応によりフランジカルボン酸ジメチル (MFDC) の合成を検討した。

## 3 研究成果

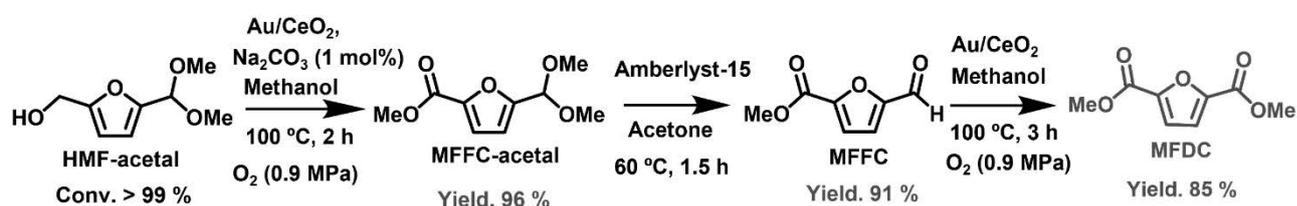
Scheme 2 には、HMF の 6 員環アセタール体 (保護剤: 1,3-プロパンジオール) を原料とした検討結果を示す。本反応系では酸化触媒としてセリア担持 Au 触媒、酸化剤として空気を利用した。第一段階の酸化的エステル化ではホルミルフランカルボン酸メチル (Methyl formylfuran carboxylate, MFFC) のアセタール体 (PD-MFFC) が主要生成物となるが、反応過程で溶媒であるメタノールとのアセタール交換反応により微量であるが MFFC のジメチルアセタール (MeO-MFFC) も生成する。これら 2 つはともに脱保護によって MFFC へと変換できる。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、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。



**Scheme 2.** Au/CeO<sub>2</sub> による HMF6 員環アセタールの逐次的な酸化的エステル化

次に、HMF のジメチルアセタール体 (保護剤および溶媒: メタノール) を原料とした酸化的エステ

ル化を実施した (Scheme 3) . 本反応では酸化剤として純酸素を利用している. 本反応系において, メタノールは溶媒・反応剤・HMF のホルミル基の保護剤としての役割を果たしている. 第一段階では, Au/CeO<sub>2</sub>触媒により HMF ジメチルアセタールのヒドロキシメチル基をカルボン酸メチルへと比較的温和な条件下にて変換することができ, 約 20 wt% のメタノール溶液中でも高収率 (90%以上) で MFFC のジメチルアセタールが得られた. 保護剤を用いなかった場合には, 目的化合物である MFDC, 5-ヒドロキシメチルフラン-2-カルボン酸メチル(MHMFC)やフミンなどの副生成物を含む混合物が得られた. 第二段階では MFFC ジメチルアセタールの脱保護反応である. Amberlyst-15 によるアセトン中でのトランスアセタール化によって, MFFC-ジメチルアセタールの粗生成物から 90%以上の収率で MFFC を回収することができた. 二段階目の酸化的エステル化では, 前段と同様に 10 wt% のメタノール溶液中でも約 93%の収率で MFDC を合成できた.



Scheme 3. Au/CeO<sub>2</sub> による HMF ジメチルアセタールの逐次的な酸化的エステル化

#### 4. まとめ

本研究では, HMF ジメチルアセタールの酸化的エステル化反応を検討し, 高濃度溶液を利用した MFDC 合成プロセスを構築した. 2つの酸化的エステル化反応において高濃度基質溶液 (10 wt%) を使用し, MFDC の合計収率が 85%まで到達することができた. 最初の酸化エステル化反応では, 保護基の望ましくない脱離を抑制するために Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を HMF アセタールに対して 1 mol%添加する必要があるが, その添加量は FDCA 合成 (Scheme 1) および HMF6 員環アセタールを利用した MFDC 合成 (Scheme 2) よりも抑制できた. アセタールの脱保護過程では, 固体ブレンステッド酸触媒 (Amberlyst-15) を利用した単純なトランスアセタール化反応によって MFFC を効率よく回収できた. ここで生成した MFFC は沸点の低いアセトンを蒸発させるだけで容易に分離することができた. 第二段階の酸化的エステル化では, 塩基を使用しない酸化エステル化反応により MFFC から非常に高い収率で MFDC を得ることができた. 反応剤, 保護剤, 溶媒として利用したメタノールは反応後のシンプルな再生過程によって再利用することが可能となるため, 本成果は大量合成を志向したプロセス設計においても重要な知見である.

# 層状シリケート型 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$ 強誘電体多結晶薄膜の構造解析と 強誘電性評価

東北大学/名古屋大学 永沼 博

## 1 はじめに

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  と  $\text{SiO}_2$  の平衡状態図では層状シリケート型  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  は形成しないが、基板の応力を付与することにより、 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  エピタキシャル薄膜が作製でき、強誘電性があらわれることがわかってきた。工業生産の観点から有用である配向性 Pt 電極上に  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  多結晶膜を作製し、強誘電特性を評価したところ、 $600^\circ\text{C}$  の熱処理において自発分極があらわれた。

## 2 研究目的

本研究では、熱処理温度に対する結晶構造、配向性を X 線回折により精密に評価し、さらに第一原理計算により自発分極を予想し、実際に得られた強誘電性の結果と比較検討することにより、自発分極発現の起源と工業的な利用価値を明らかにすることを目的とした。

## 3 研究成果

室温で Pt 基板上に PLD 法により  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  を製膜し、 $600^\circ\text{C}$  の温度にて大気中で加熱することにより自発分極があらわれることを強誘電体テスターにより確認した。ラマンスペクトルからは  $600^\circ\text{C}$  以上の熱処理温度のとき  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  に関わるラマンピークが確認された。X 線回折では  $600^\circ\text{C}$  以上のとき  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  だけでなく  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  などの異なる結晶相も形成していることがわかった。従って、異相の形成により強誘電性が現れなかったことが示唆された。 $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  について X 線吸収スペクトルを測定し、現在、そのピークパターンについて解析をおこなっているところである。これまで、XPS による測定は行われてきたので、参考にしながら解析を進める。一方、第一原理計算について、現在計算モデルを立てているが、原子位置の構造安定性について検討の余地があり、引き続き、構造安定性についてモーラの計算を行い、その後、自発分極値について調べる計画にある。

本年度は PLD だけでなく CSD 法による成膜も試みている。PLD 法に比べて異相の形成が多く、Bi の組成を過剰にする必要があることがわかってきた。

## 4 ま と め

本年度は  $\text{Bi}_2\text{SiO}_5$  の自発分極の起源を明らかにするために、X 線吸収スペクトルならびに第一原理計算による構造安定性についての研究に着手した。現時点では、解析を行っている段階であるため、明確な結論は得られていないが、引き続き、担当教員と連携しながら明らかにする計画となっている。

# 高強度鉄筋を使用した RC 部材の開発

高周波熱錬株式会社 中野 洋之

## 1 はじめに

コンクリート構造物の高層化に伴い、梁に 2 段配筋が必要な場合が増加傾向にある。その場合、2 段目の鉄筋を通し筋とせず、スパンの中央で止める鉄筋（以下、カットオフ鉄筋）とすることで、配筋作業を容易にすることができる。しかし、普通強度の鉄筋ではなく、降伏強度 1275MPa 級の高強度せん断補強筋を使用した際にも、現行の設計式を用いてカットオフ鉄筋の設計をできるか等に関して知見が不足している。そこで、高強度せん断補強筋を使用したカットオフ鉄筋工法の開発を目的に、フロンティア研の設備等を用いて実験的研究を行った。

## 2 研究目的

- ・カットオフ梁における高強度せん断補強筋を使用した際のせん断耐力式の妥当性検証

曲げ破壊型、せん断破壊型試験体をそれぞれ 1 体計画し、曲げ破壊型試験体においては曲げ降伏後のせん断破壊、せん断破壊型試験体においては曲げ降伏後の付着破壊であることを確認する。

- ・高強度せん断補強筋を使用した際の損傷制御式のせん断スパン比適用範囲の拡大

高強度せん断補強筋を使用した際の損傷制御式のせん断スパン比の上限は現状 2.0 であるが、曲げ破壊型（せん断スパン比 3.0）、せん断破壊型（せん断スパン比 2.5）試験体について、ひび割れを測定することで、損傷制御設計式の適用範囲を拡張できるかを確認する。

## 3 研究成果

### 3.1 試験体概要

曲げ破壊型試験体 CH30M およびせん断破壊型試験体 CH25S の設計耐力を表 1、諸元を表 2 に示す。

表 1 試験体設計耐力

試験体名	Q <sub>mu</sub> kN	R <sub>p</sub> =0 の場合				R <sub>p</sub> =0.02 の場合				calR <sub>u</sub> %	破壊モード
		V <sub>su</sub> kN	V <sub>bu</sub> kN	V <sub>su</sub> /Q <sub>mu</sub> (-)	V <sub>bu</sub> /Q <sub>mu</sub> (-)	V <sub>su</sub> kN	V <sub>bu</sub> kN	V <sub>su</sub> /Q <sub>mu</sub> (-)	V <sub>bu</sub> /Q <sub>mu</sub> (-)		
		CH30M	164	410	355	2.65	2.30	248	249		
CH25S	264	310	304	1.17	1.15	198	205	0.75	0.78	1.03	FB

※Q<sub>mu</sub>：断面解析による終局時せん断耐力、V<sub>su</sub>：靱性指針に基づいた終局時せん断力、

V<sub>bu</sub>：靱性指針に基づいた付着破壊を考慮した終局時せん断力、

calR<sub>u</sub>：断面解析と靱性指針によるせん断耐力に基づいた限界変形角、

FS：曲げ降伏後せん断破壊、FB：曲げ降伏後付着破壊

表2 試験体諸元

試験体名	概要					主筋				せん断補強筋		
	b mm	D mm	L mm	M/QD (-)	$\sigma_B$ N/mm <sup>2</sup>	配筋	$\sigma_{y1}$ N/mm <sup>2</sup>	$\sigma_{y2}$ N/mm <sup>2</sup>	$l_d$ mm	配筋	$\sigma_{wy}$ N/mm <sup>2</sup>	$p_w$ %
CH30M	350	400	2400	3.00	24.8	5-3D16	391	391	840	2-U7.1@90	1324	0.30
CH25S	350	350	1750	2.50	23.9	6-D19, 4-D13	383	395	700	2-U7.1@115	1324	0.20

※ $\sigma_{y1}$ : 1 段目主筋降伏強度、 $\sigma_{y2}$ : 2 段目主筋降伏強度、 $l_d$ : カットオフ長さ

### 3.2 実験結果

図1にせん断力一部材角関係、図2に最終破壊性状を示す。CH30Mについて、負側ではせん断耐力の実験値が設計値を上回り、顕著な付着破壊が見られず曲げ破壊が先行した。従って、高強度せん断補強筋を使用したカットオフ式で設計を行えば、十分な変形性能が得られること、必要カットオフ長さを確保していれば、付着破壊が生じないことが確認された。CH25Sについて、予想通り付着破壊が生じたものの、実験値が設計値を満足できず、更なる検討が必要である。

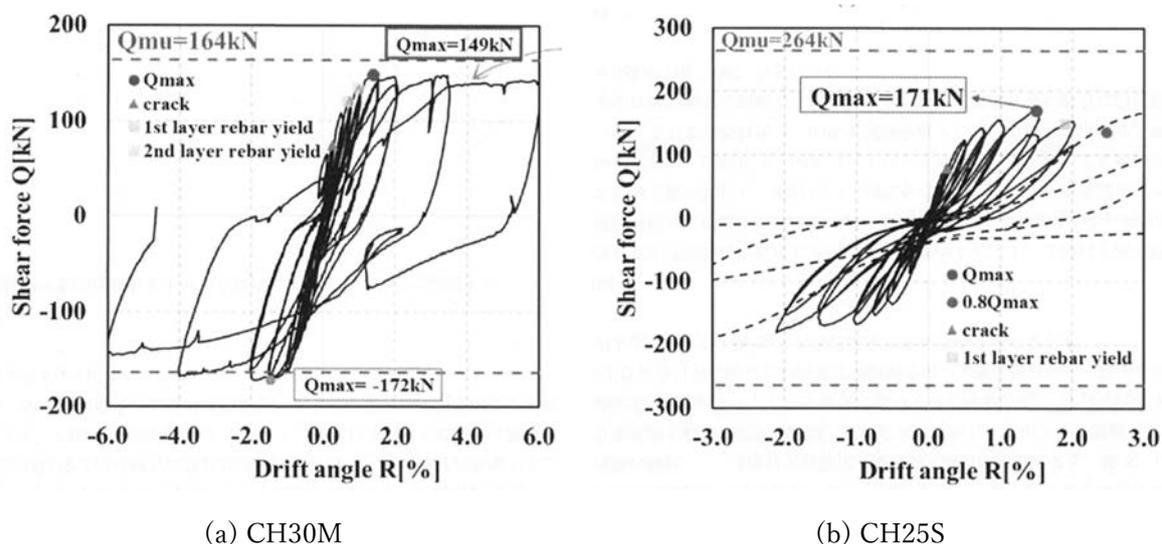


図1 せん断力一部材角関係

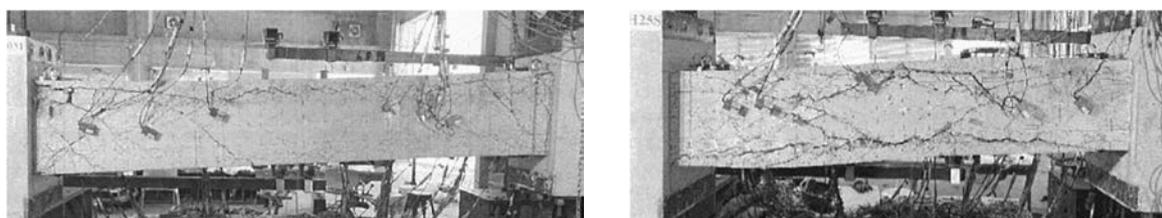


図2 最終破壊性状

## 4 まとめ

曲げ破壊型試験体は設計値を満足したものの、せん断破壊型試験体においては予想通りの耐力を発揮することができなかったため、更なる検討が必要である。両試験体とも、損傷制御式のせん断スパン比適用範囲拡大に向けたデータ蓄積に寄与した。

# 超音波霧化ミストの精密制御によるスピンスプレー法で調製されるグルコースセンサの高精度化

鹿児島大学

二井 晋

## 1 はじめに

超音波霧化ミストを用いるスピンスプレー法で形成される亜酸化銅(Cu<sub>2</sub>O)などの薄膜は、ミスト径やミストの化学組成を変化させることで、薄膜物性の精密制御が期待される。従来よりも高超音波周波数を用いれば従来法よりもミストを微細化できる。またミストを膜面に送達するキャリアーガスの流動をコントロールすれば、粒子径や粒子積層状態を精密に制御できる可能性がある

## 2 研究目的

超音波霧化ミスト径を変化させるパラメータとして、超音波周波数や溶液の濃度がミスト径に及ぼす影響を実験的に明らかにするとともに、ミスト径の推算式である Lang 式の適用可能性を検討することを目的とする。

## 3 研究成果

霧化させる溶液として、緑茶の噴霧乾燥で製造された三井農林製のポリフェノンの水溶液を用いた。ポリフェノンは茶由来のポリフェノール成分を高含有する粉末で、水に容易に溶解する。濃度が 2, 5, 7, 10 wt%のポリフェノン水溶液を調製し、これらの溶液の表面張力を表面張力測定装置(CBVP-A3,協和界面科学(株))を用いて測定した。結果を図 1 に示す。ポリフェノン濃度の増大とともに表面張力が低下し、茶由来のポリフェノール成分が表面活性を有することがわかった。

霧化ミスト径を推算する実験式として Lang の式が知られており、Yasuda らが溶液粘度の影響を考慮した以下の修正 Lang 式を提案している。

$$d_m = 0.34 [8\pi\sigma/\rho f^2]^{1/3} (\mu/\mu_w)^{-0.18}$$

$d_m$ :ミスト径[m],  $\sigma$ :表面張力[N/m],  $\rho$ :密度[kg/m<sup>3</sup>],  $f$ :周波数[Hz],  $\mu$ :粘度[Pa s],  $\mu_w$ :水の粘度[Pa s]

主なパラメータは周波数、表面張力と粘度であり、ミスト径を小さくするには、高周波数、低粘度、低表面張力が望ましい。

超音波周波数 1.6 MHz で所定濃度のポリフェノン水溶液を霧化する際に生成するミストの粒子径と粒度分布を測定した。粒度分布測定には粒子径分布測定装置エアロトラックを用いた。測定方法はレーザー回折法、測定方式はキー・スタート平均法(1回の測定につき 50 回の粒度分布測定を行い、各粒子径における頻度、ザウター径等の平均値を算出)を用いた。測定したポリフェノン濃度は 0~5 wt%、実験時に霧化装置にキャリアーガスとして供給した窒素流量は 1.0 L/min であった。実験装置の全体図を図 2 に示す。

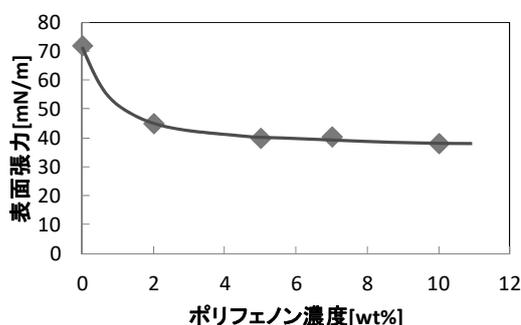


図1 ポリフェノン濃度と表面張力の関係



図2 ミスト径の測定装置と霧化装置の外観

測定した粒度分布の結果を図3に示す。ポリフェノン濃度の変化とともにモード径と分布幅が変化し、全体的な傾向では濃度増加とともに径は小さくなった。2 wt%と4 wt%の場合では、比較的径の小さいミストが多く生成した。図4にミストのザウター平均径をポリフェノン濃度の増加とともに示す。図5には修正 Lang 式で予測したポリフェノン濃度に対するミスト径を示す。修正 Lang 式はミスト径の値と傾向の両方で、実測値とよく一致した。これより、修正 Lang 式によるミスト径の推算精度が高いことが示された。

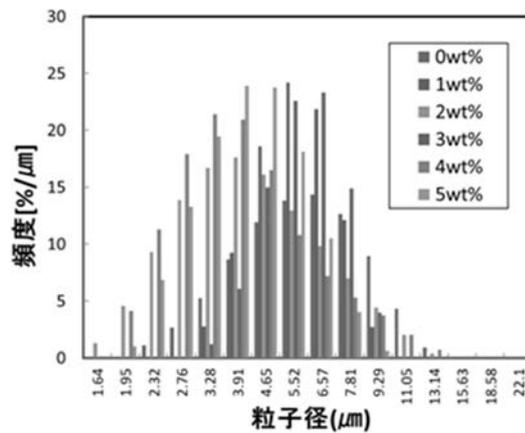


図3 種々濃度のポリフェノン水溶液によるミスト径の粒度分布

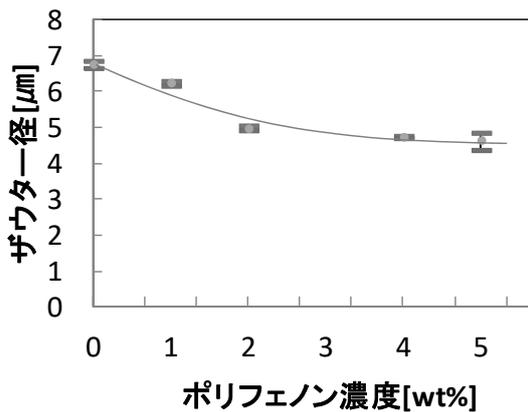


図4 ポリフェノン水溶液から生成したミストのザウター平均径実測値

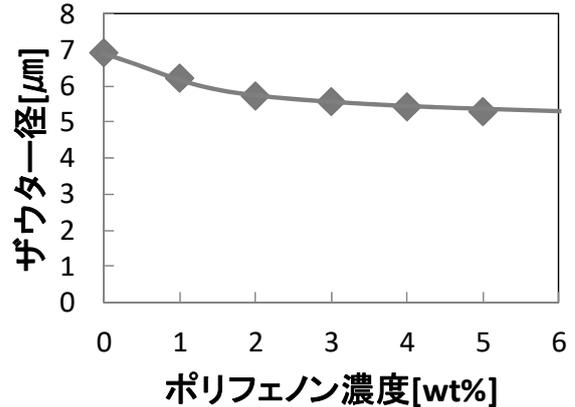


図5 修正 Lang 式から算出されたポリフェノン水溶液からのミスト径

超音波周波数を 3.0 MHz として水を霧化した場合に修正 Lang 式から予測されるミスト径は  $4.5 \mu\text{m}$  である。エコーテック製の超音波霧化ユニット、JMU-30A01 を入手したので、今後はより小さいミスト径を用いて実験を進める予定である。

#### 4 ま と め

1.6 MHz での超音波霧化により、濃度 0~10 wt% のポリフェノン水溶液をミスト化した場合のミスト径の実測値と修正 Lang 式を比較した。溶液物性と照射条件から推算したミスト径と実測値が良く一致したため、修正 Lang 式によるミスト径推定精度が高いことがわかった。

# 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、 $\text{BaTiO}_3$ や $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$ が知られている。しかし、 $\text{BaTiO}_3$ はキュリー温度が $120^\circ\text{C}$ 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 $\text{LaTaO}_4$ に着目した。 $\text{LaTaO}_4$ は、第一原理計算により代表的な強誘電体である $\text{BaTiO}_3$ 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 $\text{LaTaO}_4$ 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 $\text{LaTaO}_4$ に着目し、適切な基板選択と堆積条件を探索し、 $\text{LaTaO}_4$ 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、 $\text{LaTaO}_4$ を $\text{SrTiO}_3(110)$ 基板上に堆積させた。当初 $\text{LaTaO}_4$ 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、エピタキシャル成長した直方晶 $\text{LaTaO}_4$ 薄膜に成功した。X 線より自発分極軸が面内であることが明らかとなっている。圧電応答顕微鏡を用いて得られた薄膜の強誘電体ドメインを観察した。面内の自発分極軸方向に沿って圧電応答を確認することができた。また、位相像より強誘電ドメインの構造を明らかにした。

## 4 まとめ

準安定相である $\text{LaTaO}_4$ をエピタキシャル成長させることで安定化させ、圧電応答顕微鏡測定より強誘電ドメインの構造について評価した。

# 酸窒化物人工超格子薄膜の強誘電性評価

東京都立大学大学院理学研究科 廣瀬靖

## 1 はじめに

強誘電体の光起電力効果は、起電力の正負や大きさを外部電場によってスイッチング可能なことから、次世代の光デバイスへの応用が期待されている。ペロブスカイト型酸窒化物  $ABO_{3-x}N_x$  は、可視光応答可能な狭バンドギャップ強誘電体の候補だが、強誘電性を示す trans 型アニオン配列は熱力学的に準安定で合成が難しい[D. Oka et al., ACS Nano 11, 3860 (2017).]。このため、熱力学的に最安定な cis 型アニオン配列の酸窒化物における強誘電性の実現が望まれている。我々は、cis 型アニオン配列の酸窒化物で強誘電性を実現するための方法として、 $BX_6$  八面体の回転角が異なるペロブスカイト型化合物（許容因子<1）の人工超格子で発現可能なハイブリッド間接型強誘電性[A. Benedek et al., J. Sol. Stat. Chem. 195, 11 (2012).]に注目した。最近、許容因子の異なるペロブスカイト型酸窒化物  $LaTiO_2N$  (LTON)と  $GdTiO_2N$  (GTON)からなる人工超格子薄膜の合成に成功したことから、その強誘電性の評価を試みた。

## 2 研究目的

可視光応答可能な強誘電体の開発を目指し、ペロブスカイト酸窒化物人工超格子薄膜の強誘電性を圧電応答顕微鏡測定により評価することを目的とした。

## 3 研究成果

窒素プラズマ支援パルスレーザー堆積法を用いて、 $NdGaO_3$  (001) 単結晶基板上に超格子周期 = 5 u.c. の人工超格子薄膜 (LTON)<sub>5</sub>/(GTON)<sub>5</sub> を合成した。明瞭な超格子反射を示す薄膜に Pt 電極を堆積し、圧電応答顕微鏡 (MFP-3D) を用いて面直および面内方向の圧電応答を評価した。凹凸像では、原子レベルで平坦なステップテラス構造が確認できたものの、圧電応答は予想に反して観測されなかった (図 1)。断面 TEM による微視的構造評価を行ったところ、 $NdGaO_3$  基板からの  $BX_6$  八面体の回転およびそれに伴う A サイトカチオンの変位が界面から数 nm 程度しか伝播しておらず、そのために強誘電性が消失したことが示唆された。

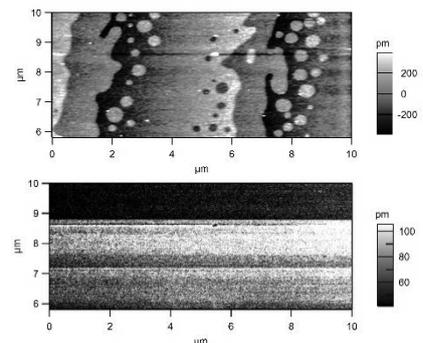


図 1. 酸窒化物人工超格子薄膜の(上) AFM 像と(下) Lateral PFM 像

## 4 まとめ

合成した酸窒化物人工超格子薄膜は強誘電性を示さないことが明らかになった。今後は、基板との格子不整合の改善などにより八面体回転の伝搬距離を延ばすことで強誘電性の発現を試みる予定である。

# 新奇セラミックス材料上での 精密金クラスター活性点の構築による環境調和型反応の開拓

東京大学大学院理学系研究科化学専攻 増田 晋也

## 1 はじめに

金ナノ粒子は、例えば CO 酸化反応に対して他の貴金属を凌駕する触媒性能を示し、その活性点は金ナノ粒子と易還元性金属酸化物との界面であると考えられている。一方で、金粒子自体はサイズ特異的な触媒性能を示し、微細化することで触媒性能が格段に向上する。そのため、粒形を極微細化した金クラスターを担持した易還元性酸化物触媒を合成すれば、金-担体界面を活性点とした新たな環境調和型酸化反応を高効率に駆動可能な触媒の開発が期待できる。

## 2 研究目的

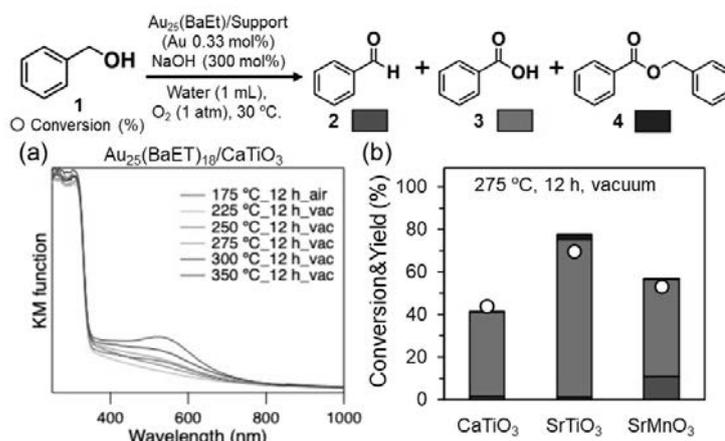
本共同研究では、研究代表者の研究室が持つ配位子保護金クラスターの精密組成制御技術と、共同研究者の持つ新奇セラミックス材料を組み合わせた触媒を合成することで、新奇な反応特性の開拓やその機構解明を目指す。高活性を得る上で、セラミックス担体上で配位子保護金クラスターからの配位子除去を行う必要がある。そこでまずは、最適な熱処理条件の探索を行うことで、精密性を保持しつつ配位子を除去した金クラスター担持触媒の合成を試みた。

## 3 研究成果

既報に従い 2-(Boc-aminoethane)thiolate (BaET) で保護された  $\text{Au}_{25}(\text{BaET})_{18}$  を合成し、ペロブスカイト構造を持つ  $\text{CaTiO}_3$  に吸着させ、種々の温度で真空下、12 時間焼成することで触媒を合成した。得られた触媒の拡散反射吸収スペクトルを測定し、2 nm 以上の Au 粒子が示す局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) 由来の吸収強度を評価することで凝集具合を推察した。その結果、300°C 以上で焼成した際には LSPR 由来の吸収強度が大きく増強していた (Fig. 1a)。本触媒を用いてベンジルアルコールの酸化反応を行うと、既報と同様で焼成前は活性が見られなかったが、250°C 以上の温度で焼成することで活性が発現した。そこで、焼成条件を真空下、275°C、12 時間に固定して、3 種類の担体  $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 、 $\text{SrMnO}_3$  を比較すると、 $\text{SrTiO}_3$  を担体としたときに最高活性が得られた (Fig. 1b)。今後は配位子の残存具合を X 線吸収分光で、粒子のサイズを収差補正した電子顕微鏡観察で評価することで焼成条件を最適化し、新奇触媒反応の開拓やモデル反応での反応特性の解明を目指す。

## 4 まとめ

チオレート保護  $\text{Au}_{25}$  クラスターを前駆体として触媒の合成を行った。凝集をある程度抑制しつつ配位子除去をできた条件でペロブスカイト担体を比較すると、 $\text{SrTiO}_3$  担体が最高活性を示した。今後、触媒調製条件の最適化とキャラクターゼーションを行い、新奇反応開拓を進める予定である。



**Fig. 1.** (a) Diffuse reflectance UV-vis spectra of the calcined  $\text{Au}_{25}(\text{BaET})_{18}/\text{CaTiO}_3$  and (b) comparison of catalytic activity over supported  $\text{Au}_{25}$  cluster catalysts in benzyl alcohol oxidation.

# 深紫外および真空紫外光アニーリングによる酸化物薄膜の 結晶成長と構造制御

東京科学大学 物質理工学院 松田晃史

## 1 はじめに

酸化物結晶は組成、構造や結晶を構成するカチオンの化学状態などに起因するバンド構造やキャリア密度・移動度・プラズマ周波数、電子スピンの配列や相互作用などに基づいて、半導性や透明導電体、強誘電体、フェリ磁性・反強磁性、光触媒など多様かつ豊富な物性を示すことで知られる。こうした酸化物結晶の薄膜やナノ構造は、オプトエレクトロニクスやパワーエレクトロニクス、スピントロニクス、エネルギー変換や環境浄化をはじめとする幅広い分野のデバイスへ応用展開が期待される。こうした応用に適した物性を得るためには、酸化物結晶の構造およびカチオン化学状態を制御することが重要である。これまで一般に酸化物結晶の構造は結晶成長時の条件やアニーリングにより制御され、また化学状態は異原子価ドーピングやガス雰囲気下の熱処理など様々な手段により制御されてきた。

その一方で、たとえば低圧 Hg ランプ( $\lambda=254\text{ nm}$ )を用いた紫外線照射と酸素分子( $\text{O}_2$ )から生成されるオゾン( $\text{O}_3$ )など活性酸素種を介した化学状態変化も報告されている。広く為されてきた上述の制御とは異なる、非加熱の成膜後処理による反応について物性変化との相関について知見を得て理解することにより、薄膜制御プロセスとしての展開が期待できる。

本研究では、 $\text{O}_2$  から  $\text{O}_3$  に加えて  $\text{O}(^1\text{D})$  など原子状酸素も活性化学種として直接生成される真空紫外(VUV)領域の光照射に着目し、また、これまでのアモルファスや多結晶材料が対象とした研究に加え、エピタキシャル薄膜を用いて配向構造も含めた構造変化と化学状態変化の相関について研究した。

## 2 研究目的

本研究ではとくに、比較的狭い  $3d$  バンド電子の強い相関に由来する物性を多く発現する  $d$  ブロック金属酸化物に着目した。これらの酸化物結晶では、複数の安定カチオン価数や混合原子価状態もとり得ることから、構造変化および化学状態変化の追跡に適している。上記の着眼から、 $3d$  ブロック遷移元素系酸化物結晶のエピタキシャル薄膜を合成し、深紫外および真空紫外光照射による結晶構造変化を明らかにし、化学状態および物性の変化との相関を見出すことを目的とした。

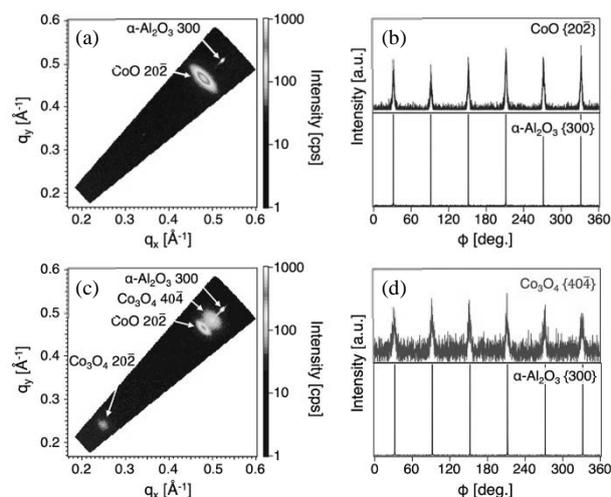
## 3 研究成果

### 3.1 VUV 光照射による酸化コバルトエピタキシャル薄膜の構造・導電性制御

酸化コバルト系では、 $\text{Co}^{2+}$  からなる rock-salt 型構造の酸化コバルト(II)  $\text{CoO}$  結晶、また  $\text{Co}^{2+}$  および  $\text{Co}^{3+}$  の混合原子価酸化物である spinel 型構造の酸化コバルト(II, III)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  結晶が安定に存在する。ここでは、より低価数状態である  $\text{CoO}$  結晶を用いて VUV 光照射による構造・物性変化を研究した。 $\text{CoO}$  (111)エピタキシャル薄膜を KrF パルスエキシマレーザー( $\lambda=248\text{ nm}$ )を用いた PLD により原子ステップ

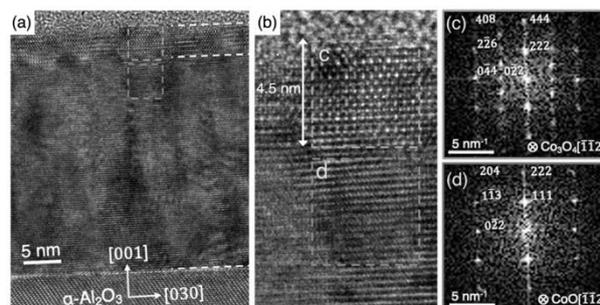
$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)基板上に室温・超高真空中において作製し、得られた CoO 薄膜に対して Xe<sub>2</sub>\* エキシマランプ( $\lambda=172$  nm、 $E\sim 65$  mW/cm<sup>2</sup>)を光源とした光照射を距離 0.5 mm・大気中・室温において行った。

Fig. 1 は PLD 後、および光照射後の CoO 薄膜の XRD 逆格子マッピング(RSM)および  $\phi$  測定結果である。Fig.1(a)および 1(b)に示した PLD 成膜後の薄膜では、単結晶基板および CoO (111)薄膜に帰属される回折のみが検出され、エピタキシャル成長を示す面内異方性も確認された。一方で、Fig.1(c)および 1(d)に示した VUV 光照射後(120分)では、加えて Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111)結晶に起因する回折も生じており、結晶の方位関係は Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111)[10 $\bar{1}$ ] / CoO (111)[10 $\bar{1}$ ] //  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)[10 $\bar{1}$ 0]ならびに Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111)[ $\bar{1}$ 01] / CoO (111)[ $\bar{1}$ 01] //  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001)[10 $\bar{1}$ 0] であり、エピタキシャル構造を引き継いだ rock-salt 型 CoO 結晶から spinel 型 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 結晶へのトポタキシャル構造変化を得た。ここで



**Fig. 1** XRD reciprocal-space-mapping and  $\phi$ -scans of (a), (b) thin film grown by PLD, and (c), (d) after 120 min of VUV-light irradiation.<sup>[3]</sup>

バイエピタキシャルな薄膜構造は、原子ステップ基板の隣接するテラス上で鏡面对称となる酸素イオン配列を反映している。Fig.2 は VUV 光照射(120分)後の薄膜断面 TEM 観察結果であり、構造変化が表面近傍においてのみ生じたことが確認された。これらの結果は、 $\lambda=172$  nm の VUV 光が生成した O<sub>3</sub> および O(<sup>1</sup>D)など高活性な酸素種が表面近傍において拡散したことを示唆しており、XPS による化学状態分析でも検証された。また、VUV 光の照射時間に対する抵抗率変化では、Si の熱酸化でよく知られる Deal-Grove モデルに基づいてよく fitting されたことから、表面から酸素活性種の拡散による化学状態変化、構造変化、および物性変化が誘起されたと判明した。

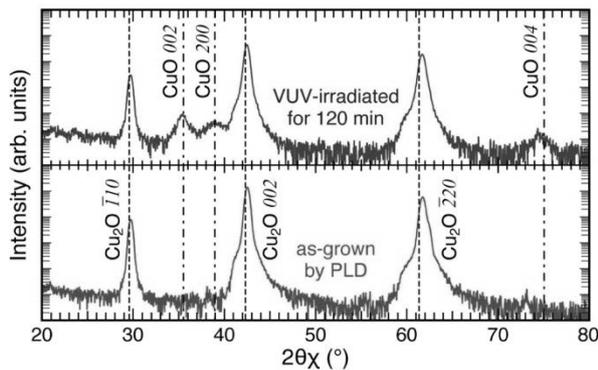


**Fig. 2** (a) Cross-sectional TEM image, (b) area magnification near the film surface, and (c), (d) FFT patterns of corresponding area in (b).

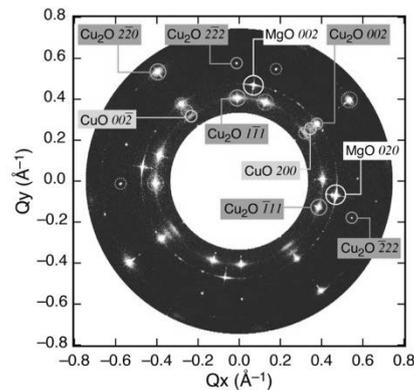
### 3.2 VUV 光照射による酸化銅エピタキシャル薄膜の構造・導電性制御

酸化銅系では、Cu<sup>+</sup>からなる立方晶の酸化銅(I) Cu<sub>2</sub>O 結晶、また Cu<sup>2+</sup>からなる単斜晶の酸化銅(II) CuO 結晶が安定に存在する。より低価数状態である Cu<sub>2</sub>O エピタキシャル薄膜へ VUV 光照射を行い、構造・物性変化を研究した。Cu<sub>2</sub>O (110)薄膜は KrF パルスエキシマレーザー( $\lambda=248$  nm)を用いた PLD により MgO (100)基板上に 773 K・超高真空中において作製し、続いて得られた Cu<sub>2</sub>O (110)薄膜に対して Xe<sub>2</sub>\* エキシマランプを用いた VUV 光照射を距離 0.5 mm・大気中・室温において行った。

Fig.3 は PLD 成膜後、および VUV 光照射後(120分)の薄膜の GI-XRD による in-plane 測定結果である。PLD 後では Cu<sub>2</sub>O 結晶からの回折のみであった一方、VUV 光照射後には酸化相である CuO 結晶からの回折が生じた。この変化は out-of-plane 測定では変化が検出されなかったことから、表面近傍における構造変化が示唆された。また、PLD 成膜直後および VUV 光照射後いずれにおいても、面内方位の異なるドメイン構造を有していることが示唆された。Fig.4 は、VUV 光照射後の薄膜について  $\phi$  軸を中心



**Fig. 3** GI-XRD result of in-plane  $2\theta\chi$ - $\phi$  scans of the copper oxide thin films as-grown on MgO(100) substrates by PLD, and after vacuum-UV irradiation for 120 min.



**Fig. 4** Full-circle XRD in-plane reciprocal space mapping of the Cu<sub>2</sub>O(110) thin film after VUV-light irradiation of 120 min.

とする全周の in-plane RSM 測定結果である。MgO (100)基板に対して  $45^\circ$ 回転した Cu<sub>2</sub>O (110)結晶は  $90^\circ$ 回転ドメインを有しており、かつこれらの結晶が配向構造を維持してトポケミカルな酸化を生じたことが示された。Fig.3 および Fig.4 の構造解析により明らかになったエピタキシャル方位関係は、CuO (010)[100] // Cu<sub>2</sub>O (110)[001] //MgO (100)[011]および CuO (010)[001] // Cu<sub>2</sub>O (110)[ $\bar{1}$ 10] // MgO (100)[011].であった。前節における酸化コバルト系と同様に、VUV 光が生成した O<sub>3</sub>および O(<sup>1</sup>D)など活性酸素種の拡散により表面近傍で生じたこの酸化は、XPS による化学状態分析の結果とも一致した。

#### 4 ま と め

真空紫外(vacuum-UV; VUV)領域の光照射プロセスにより、O<sub>3</sub> や O(<sup>1</sup>D)など活性酸素種による効果を介した酸化物結晶の構造変化について研究した。3d ブロック遷移金属酸化物のエピタキシャル薄膜を用い、Xe<sub>2</sub>\*エキシマランプ( $\lambda=172$  nm)を光源とした VUV 光照射を行い、配向構造も含めた構造変化と化学状態・物性変化の相関を評価した。酸化コバルト系では、rock-salt 型 CoO (111)薄膜に対する VUV 光照射により、表面近傍において一部 Co<sup>2+</sup>から Co<sup>3+</sup>への酸化を伴う、spinel 型 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (111)結晶へ配向構造を維持したトポタキシャルな構造変化、および Deal-Grove モデルを用いて fitting された  $10^4$ 程度の抵抗率低減を得た。酸化銅系においても、立方晶 Cu<sub>2</sub>O (110)薄膜に対する VUV 光照射により、表面近傍において Cu<sup>+</sup>から Cu<sup>2+</sup>への酸化を伴う、単斜晶 CuO (010)結晶へトポタキシャルな結晶構造変化を得た。薄膜結晶内への活性酸素種の拡散による局所的な構造不安定化を駆動力とし、VUV 光照射前後の結晶における酸素イオン配列の相似性に基づいた構造変化であることが示唆された。

#### 文献情報

- [1] Yuchi Qiao, Kenta Kaneko, Itsuki Osawa, Satoru Kaneko, Mamoru Yoshimoto, and Akifumi Matsuda, "Effect of vacuum-ultraviolet irradiation on structure and resistivity of epitaxial copper oxide thin films", *J. Ceram. Soc. Jpn.* **132**, 381–386 (2024).
- [2] Kenta Kaneko, Qiao Yuchi, Satoru Kaneko, Momoru Yoshimoto, and Akifumi Matsuda, "Modification of surface structural and electrical properties of epitaxial NiO (111) films by vacuum-ultraviolet light irradiation", *Appl. Surf. Sci.* **689**, 162405 (2025).
- [3] Kenta Kaneko, Qiao Yuchi, Satoru Kaneko, and Akifumi Matsuda, "Vacuum ultraviolet-enhanced topotactic phase transition and physical properties at surface of cobalt oxide epitaxial thin films", *J. Phys. Chem. C* **129**, 3264–3271 (2025).

# コンクリートスラブ－梁継手高力ボルト摩擦接合部間の シアコネクタ性能に関する解析的研究

工学院大学 松田頼征

## 1 はじめに

鋼構造建物の梁は合成梁であることが一般的であり、鋼梁上フランジに溶接されたシアコネクタが鋼梁とコンクリートスラブ（以下、スラブ）間でせん断力を伝達することで一体化させている。シアコネクタには頭付きスタッド（以下、スタッド）が広く用いられるが、鋼構造建物に施工される高力ボルト摩擦接合による梁継手部（以下、梁継手部）にはスタッドを溶接できない。そのため、梁継手部での鋼梁－スラブ間のせん断力伝達は設計上考慮されていない。一方で、梁継手部のスプライスプレート・座金・ナット・ボルト先端はスラブ内に埋め込まれているため、これらによって鋼梁－スラブ間でせん断力を伝達する可能性があるが、このような議論は著者らが知る限り実施されていない。

申請者はこれまでに、スタッドのせん断力伝達の検証に広く用いられている押抜き試験を梁継手部に適用した実験を正負繰返しで実施している。その結果、梁継手部はスタッドに比して、顕著な耐力低下を発現する一方で、高いずれに対する抵抗（以下、ずれ剛性）とせん断耐力を有した。

## 2 研究目的

本研究の目的は、上記の押抜き試験の結果を再現できる解析から、梁継手部によるスラブ－鋼梁間のせん断力伝達機構の解明に資することである。本年度は、申請者らが実施した押抜き実験のずれ剛性を再現できる解析モデルを作成し、荷重初期におけるせん断力伝達機構について考察する。

## 3 研究成果

図1に解析で対象とする実験のセットアップ、図2にその試験体を示す。試験体は、左側ではオイルジャッキを介して反力壁に繋がり、右側では反力治具と基礎治具を介して反力床に繋がり、従来の押抜き実験とは異なり、スラブに引張力を与えることができる。また、試験体の下部を反力床・基礎治具上に配置した鋼板とH形鋼によって支えた。スラブが垂直に立つように試験体をセットアップし、試験体

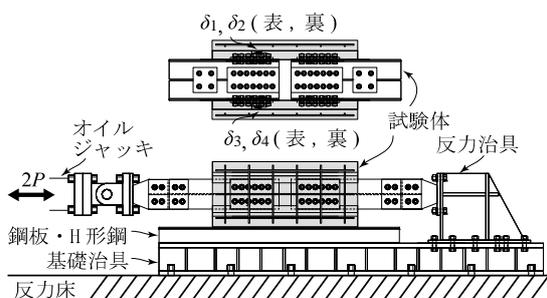


図1 実験セットアップ

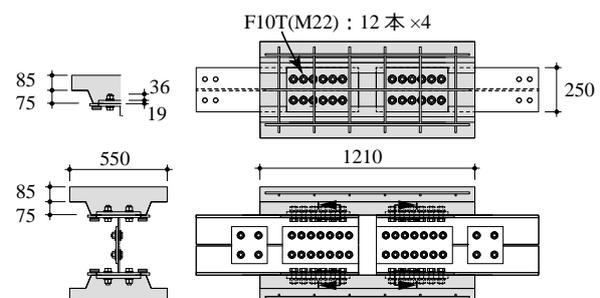


図2 試験体概要（単位：mm）

のウェブ面を上下方向に、およびスラブ両面を挟むように面外拘束を施した。

対象とする試験体は、1行あたりと6列に効力ボルトを配置し、19mm厚のスプライスプレートを有する。試験体の鉄骨部分について、上フランジに見立てたCT-170×250×9×14のT形鋼に梁継手部が取付いた1組の梁が、図2の下の図からみて左右・上下対称になっており、せん断力伝達要素が計4箇所設置されている。1組の梁は高力ボルト摩擦接合部による梁継手における片方の梁のスラブ内部を対象にしている。上下に対称であることと、梁軸方向にクリアランスがあることで、ジャッキから入力される荷重2Pは2枚のスラブを介して反力治具に伝達される。ウェブ間のクリアランスを高力ボルト摩擦接合で一体化させている。

スラブを75mmのデッキ溝、1.2mmのデッキプレート、85mmの等厚コンクリート、D10の異形鉄筋で構成した。スラブ幅を550mm、デッキ溝の方向をT形鋼と平行とした。スラブは、1体の試験体につき2面打設した。表1にそれぞれコンクリートの材料試験結果の平均値を示す。

上記の実験を図3に示す解析モデルで再現する。試験体の対称性から、解析モデルは試験体中央のクリアランスから左側を抽出した。解析プログラムには汎用構造解析プログラム「Marc mentat」を用いる。鋼梁・梁継手・スラブを6面体ソリッド要素を用いて分割した。鋼梁端部に荷重2Pを与え、クリアランス側のスラブを固定端した。

図4に実験値と解析値の比較を示す。横軸は鋼梁とスラブのずれ $\delta$ 、縦軸は荷重 $P$ である。実験値は0.1mmのずれを与えるサイクルの1サイクル目である。また、 $P$ はスラブに圧縮力を与える方を正とする。解析値は実験値の初期の勾配を概ね再現できている。なお、実験値の初期勾配は15218kN/mmであり、解析値はその0.89倍の13569kN/mmである。

図5にスラブに作用する軸力 $N$ の推移を示す。横軸の原点が載荷点、右端が固定端である。スラブに作用する軸力は、ボルト群を介して徐々に増加し、特に固定端側の第1ボルトとスプライスプレート端部で顕著に増加している。今後、ボルト群とスプライスプレートの個々の影響を解明する。

#### 4 ま と め

既往の押抜き実験を有限要素解析で再現し、梁継手部によるスラブへのせん断力伝達機構について考察した。有限要素解析は、実験の初期勾配を概ね再現している。解析結果から第一ボルトとスプライスプレート端部でのせん断力伝達が大きいことが明らかになった。

表1 材料試験結果（コンクリート）

Elastic modulus (kN/mm <sup>2</sup> )	Compressive strength (N/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (N/mm <sup>2</sup> )
31.7	30.5	3

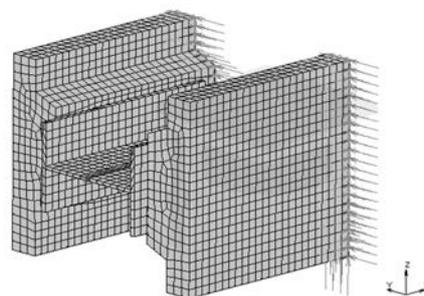


図3 解析モデル概要

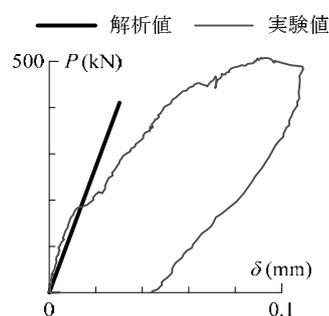


図4 実験と解析の比較

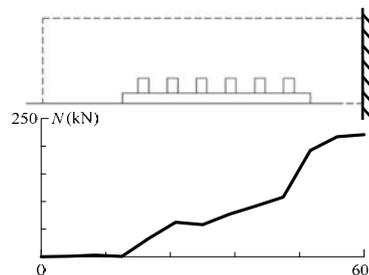


図5 スラブに作用する軸力の推移

# ハイエントロピー熱電材料の開発

東京都立大学理学研究科 水口佳一

## 1 はじめに

ハイエントロピー合金 (HEA) は 5 元素以上が固溶した多元素固溶合金であり、構造材料などの分野でさかんに研究されてきた[1]. 高いギブスの自由エネルギーに起因した構造安定化に加え、導入される構造乱れに起因したさらなる物性・機能性の変化が生じる興味深い材料である. 我々は、合金で培われたハイエントロピー化 (HE 化) のコンセプトを、複数サイトからなる化合物の超伝導体や熱電材料に適用し、ハイエントロピー化合物機能性材料の開発を展開してきた[2-5]. 特に、本研究テーマである HE 熱電材料は、中国グループの報告した高い無次元性能指数  $ZT (= S^2T/rk : S$  はゼーベック係数,  $r$  は電気抵抗率,  $k$  は熱伝導率) が高い注目を浴びており[6,7], 世界的に物質開発競争が始まっている. 一方、HE 化による高  $ZT$  発現熱の機構は十分に理解されていない.

## 2 研究目的

本研究では、図 1 のように 2 度の構造相転移を起こす  $\text{AgBiSe}_2$  に着目する[8,9]. 高温相である NaCl 型構造で高い  $ZT$  が得られることが知られており、Se サイトを S および Te で固溶した HE 型熱電材料  $\text{AgBiS}_{2-2x}\text{S}_x\text{Te}_x$  を合成し、アイスクエンチによって室温で NaCl 構造を実現できるかを明らかにすることを目的とした. さらに、室温以下の低温物性評価から HE 化が熱電物性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした.

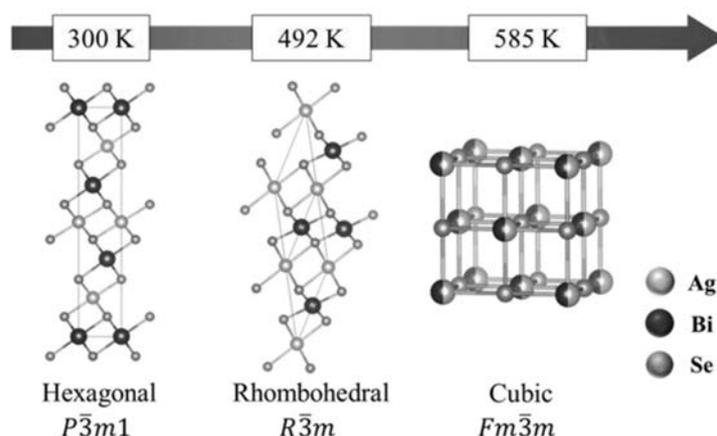


図 1.  $\text{AgBiSe}_2$  が示す結晶構造相転移.

## 3 研究成果

図 2 に得られた  $\text{AgBiS}_{2-2x}\text{S}_x\text{Te}_x$  の X 線回折パターン (Cu-K $\alpha$ ) を示す.  $x = 0.6$  の試料では溶融合成後にアイスクエンチを行っていない試料も NaCl 構造をとっていることがわかるが、 $x < 0.6$  においてもアイスクエンチを行うことで NaCl 型構造が得られることがわかった. また、 $x = 0.6$  についても X 線回折

ピークがシャープになっており、試料が均質化されていることがわかる。図3に出力因子 ( $PF = S^2/\rho$ ) と  $ZT$  の温度依存性を示す。  $x$  の増加とともに  $PF$  が増大していることがわかる。また、熱伝導率に関しても HE 化によって低減されており、  $ZT$  は  $x$  の増加とともに系統的に増大する。  $PF$  の増大を明らかにするためにホール測定を行った。ホール係数から見積もったキャリア濃度 ( $n_H$ ) と移動度 ( $\mu_H$ ) の温度依存性を図4に示す。  $x = 0.4$  においては  $n_H$  が高く、また  $x = 0.6$  では  $\mu_H$  が増加している。本成果は[10]に掲載された。S-Te 置換の効果による電子輸送特性変化はバンド構造変化に関連していると考えており、今後は類似系での物質開発、熱電物性評価、バンド計算を行い、本系の振る舞いと比較する。

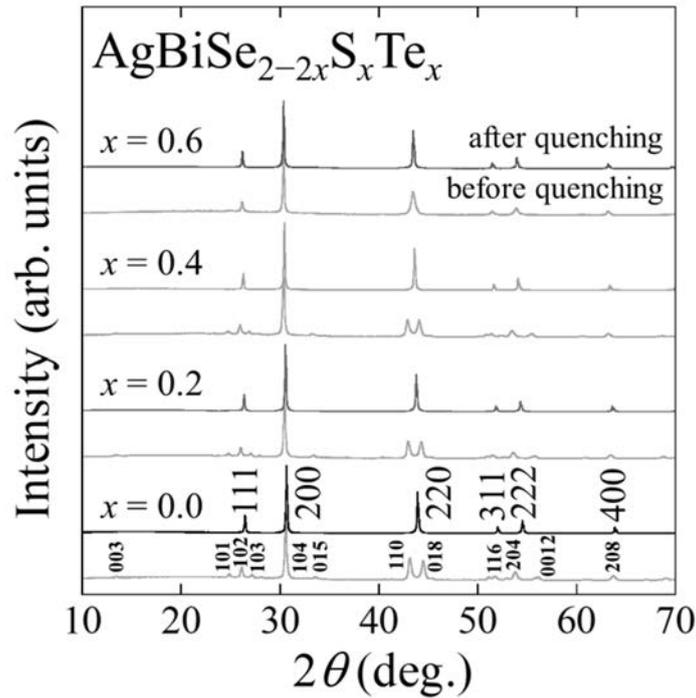


図2.  $\text{AgBiSe}_{2-2x}\text{S}_x\text{Te}_x$  の X 線回折パターン。アイスクエンチをしていない試料を before quenching としており、アイスクエンチを行った試料を after quenching としている。

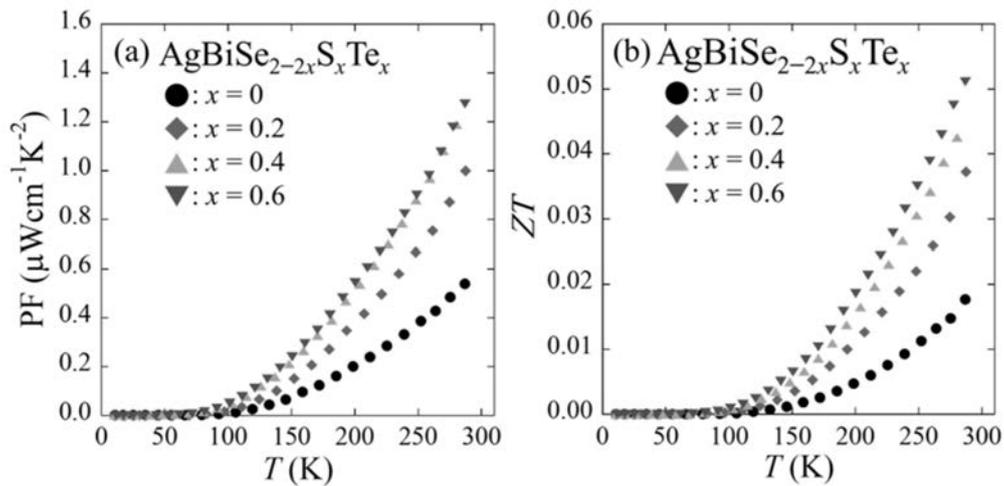


図3.  $\text{AgBiSe}_{2-2x}\text{S}_x\text{Te}_x$  の (a) 出力因子 ( $PF$ ) と (b)  $ZT$  の温度依存性。

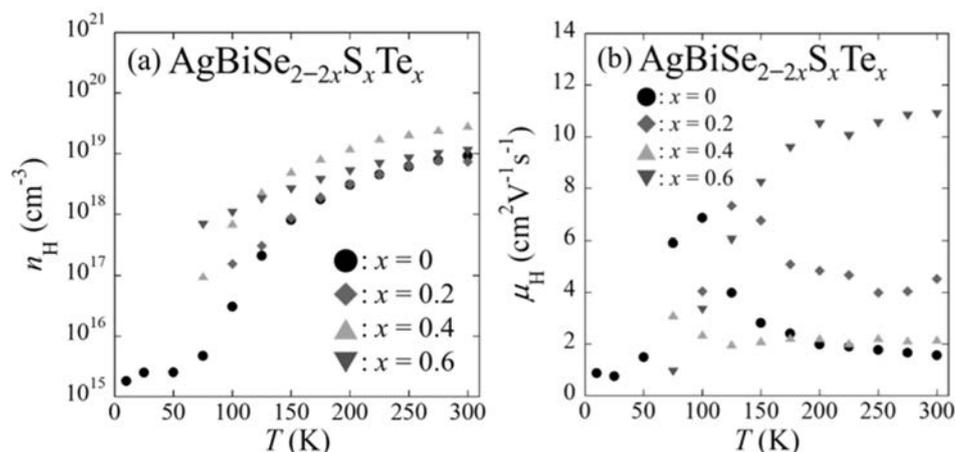


図4. ホール測定結果から見積もった  $\text{AgBiSe}_{2-2x}\text{S}_x\text{Te}_x$  の (a) キャリア濃度 ( $n_H$ ) と (b) 移動度 ( $\mu_H$ ) の温度依存性.

#### 4 まとめ

本研究では、 $\text{AgBiSe}_2$  を HE 化した  $\text{AgBiS}_{2-2x}\text{S}_x\text{Te}_x$  の多結晶試料を合成した。アイスクエンチによって得た NaCl 型の単相試料の熱電物性を評価し、 $x$  の増加による PF と ZT の増大を確認した。ホール測定から、HE 化した試料が  $\text{AgBiSe}_2$  より高い  $n_H$  や  $\mu_H$  を示すことが特性向上の起源であることがわかった。HE 化によって  $n_H$  や  $\mu_H$  が増大する機構を解明するために、さらなる類似物質開発と熱電物性評価、理論解析を進めていく。

#### 引用文献

- [1] J. W. Yeh et al., Adv. Eng. Mater. 6 (2004) 299
- [2] R. Sogabe et al., Appl. Phys. Express 11 (2018) 053102
- [3] Y. Mizuguchi, J. Phys. Soc. Jpn. 88 (2019) 124708
- [4] A. Yamashita et al., Dalton Trans. 49 (2020) 9118
- [5] A. Yamashita et al., Mater. Res. Lett. 9 (2021) 366
- [6] B. Jiang et al., Science 371 (2021) 830
- [7] B. Jiang et al., Science 377 (2022) 208
- [8] L. Pan, D. B'erardan, N. Dragoie, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 4914
- [9] A. Seshita et al., J. Alloys Comps. 1004 (2024) 175679
- [10] A. Seshita et al., Dalton Trans. 53 (2024) 14830

# コンポジット材料におけるフラクタルネットワーク形成とその輸送物性へのマルチフィラー添加効果

東京都市大学 理工学部応用化学科 宗像文男

## 1 はじめに

近年開発された繊維強化プラスチック (FRP : Fiber-Reinforced Plastics) や金属材料では繊維状の第二成分を導入することにより強度の向上が図ると共に熱伝導などの機能性を付与したコンポジット材料の研究開発が行われている。特に、母相中に第二相を添加した複合材料において、第二相の分散状態やネットワーク構造は熱伝導性や強度などの様々な特性に影響を及ぼす。さらに第二成分に加え第三成分を添加する事でマルチ機能を持った新材料の開発が期待できる。

## 2 研究目的

一般的にポリマー材料は、絶縁体であり、熱伝導率が非常に低い。そのため、圧電センサ・アクチュエータ用の機能性材料として用いる場合、誘電特性のみならず熱伝導性の向上も求められる。そこで、強誘電体チタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>: BT) と、高熱伝導窒化ケイ素 ( $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: SN) を添加し、高誘電特性と高熱伝導性を併せ持った材料組織を構築することを目指す。

## 3 研究成果

強誘電体チタン酸バリウム (BaTiO<sub>3</sub>: BT) と、高熱伝導窒化ケイ素 ( $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: SN) が各々添加された誘電体材料ポリフッ化ビニリデン (PVDF) の材料組織と各材料特性のフィラー添加効果について結果を図 1 にまとめて示す。SEM 像及び 2 値化画像は右図が BT 添加、左図が SN 添加した結果である。得られた各試料について、フィラー添加量に対する熱伝導率  $\kappa$

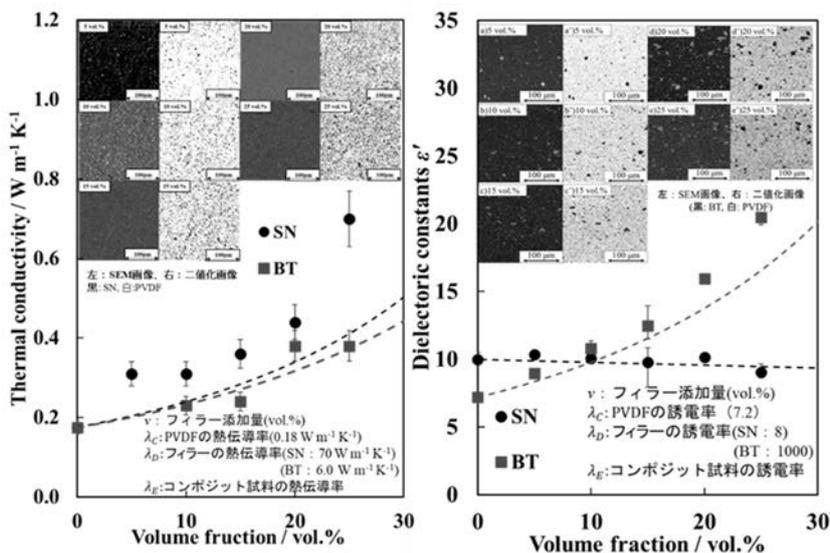


図 1 PVDF の熱伝導率  $\kappa$  と誘電定数  $\epsilon'$  に及ぼすフィラー添加効果と組織画像 (SEM 像と 2 値化画像)

を同時に添加し、誘電性と熱伝導性を併せ持ったマルチ機能付与コンポジット材料の作製を試みた。この試料は PVDF を溶融後、二種の添加フィラー同時に添加し混練後「シート状に成形された。得られた結果をについて以下に説明する。

2種のフィラーを各 10vol%同時に添加して熔融状態での単純混練過程 (SKP) で形成された組織の SEM 像とその3値化画像を図2に示す。ここで、図2-a)のSEM像において白、灰色、黒の領域は各々BT、SN、PVDFを表す。又、図2-b)の三値化画像では黒、赤、白の領域が各々BT、SN、PVDFに対応する。この図から明らかなように、同時に混練したにもかかわらず、BTとSNの各々が同種粒子では粒子群を形成するが異種の粒子間では粒子群形成を生じにくいという非常に特徴的な粒子群ネットワークを形成している。この図からも母材中で、BT及びSNの各粒子が独立に存在し、凝集していることが分かる。同時に混練したにもかかわらず、BTとSNの各々が同種粒子では粒子群を形成するが異種の粒子間では粒子群形成を生じにくいという非常に特徴的な粒子群ネットワークを形成している。このような複雑ネットワーク性を持った自己組織化フラクタル組織の特徴を評価するために、単独フィラー添加の各系と比較して熱伝導率と誘電定数の各物性の測定を行った。

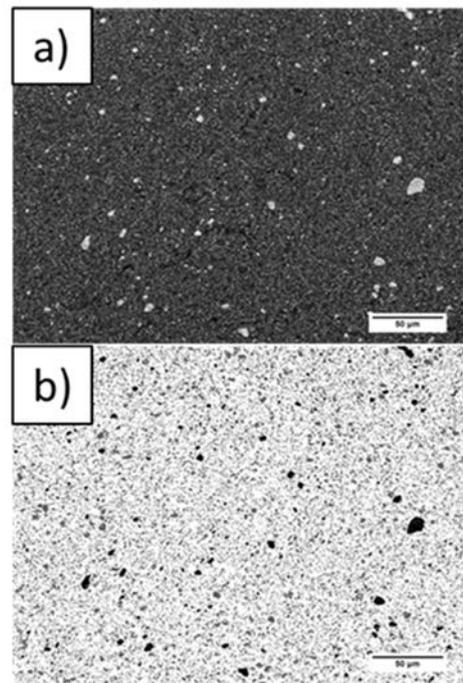


図2 BT / SN /PVDF 系の a)SEM 像と b)3 値化画像

単独フィラーの特徴をほぼそのまま維持していた。このような複雑ネットワーク性を持った自己組織化フラクタル組織の特徴を評価するために、熱伝導率と誘電定数の測定結果を母材、単独フィラー添加の各系と比較して図13に示す。この結果からも母材中で、BT及びSNの各粒子が独立に存在し、凝集していることが分かる。さらに、誘電率の向上に寄与しているBT粒子群は、熱伝導へも寄与し、熱伝導路の形勢を阻害していない。同時に、SN粒子群は誘電特性に悪影響を及ぼしていない。

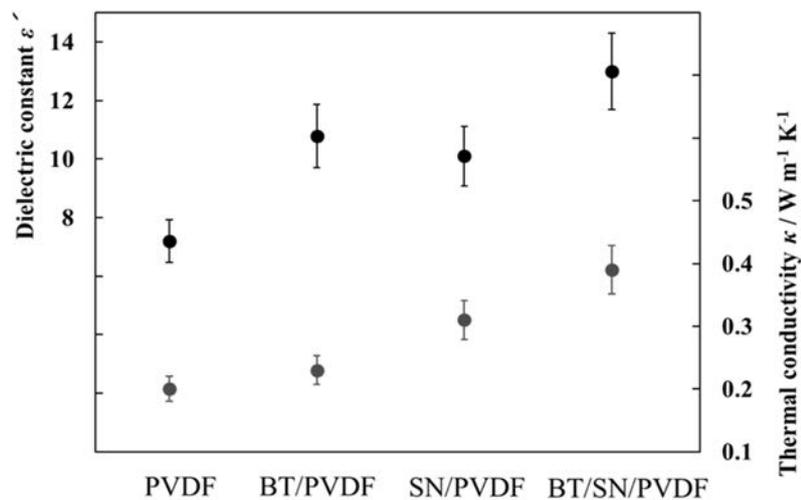


図3 誘電特性と熱伝導率の BT/SN/PVDF 系と母材、単独フィラーの各系との比較。

4 ま と め

この2系統の添加粒子グループが独立的に存在し、それぞれのグループ内の相互作用の結果として材料機能が生じ、個別的に連結・ネットワーク化していることが確認できた。以上の結果から、機能性複合材料組織において、添加された機能性フィラー分布の自己組織化プロセスによる制御により、複数フィラーの分布状態制御による機能性材料の多機能化が実現可能であると考えられる。

# The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC14)

物質・材料研究機構 瀬川 浩代

## 1 はじめに

2024年10月8日～10日に東京科学大学すずかけ台キャンパスにおいて、第14回先進セラミックス国際会議 (STAC14-The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics) が開催された。STACはセラミックス材料の科学から応用までを広く扱う日本発の国際会議として、2007年に東京工業大学応用セラミックス研究所が開催して始めた。その後、STAC2~13を東京工業大学 無機材料工学科 (現 物質理工学院材料系材料コース)、応用セラミックス研究所 (現フロンティア材料研究所)、物質・材料研究機構 (NIMS) がそれぞれ中心組織として開催し、今回のSTAC14では東京科学大学総合研究院フロンティア材料研究所が中心組織として企画した。

## 2 会議の様子



参加者の集合写真

招待講演 31 件、口頭発表 41 件、ポスター発表 50 件の計 122 件の論文発表があり、162 名が参加し

た。STACの特徴として、毎回主催機関と重点領域が変わることが挙げられる。今回は特別セッションとして、「Material DX システムによる革新的次世代エレクトロニクス材料の設計と探索」を取り上げた。口頭発表トピックスは大別して（１）Electro-magnetic materials、（２）Material DX、（３）Chemical materials、（４）Solid state chemistry、（５）Semiconductors、（６）Bio/medical/environmental materials、（７）Engineering materials、（８）Advanced characterization の８つを選んだ。関連の強い２分野を１つの会場に配置することで異分野の研究者が相互のセッションに参加しやすいプログラム編成となるような工夫をした。

１日目には、Electro-magnetic materials、Material DX、Chemical materials の３セッションについて 11 件の招待講演と 14 件の口頭発表が行われた。ポスターセッションでは、１目日に 50 件の発表があった。STAC4 よりポスター論文賞が新設されている。今回は、学生、若手研究者の中から、First Prize Poster Award 1 件、Poster Award 2 件が選ばれた。２日目には Electro-magnetic materials、Solid state chemistry、Semiconductors、Bio/medical/environmental materials の４セッションについて 15 件の招待講演と、20 件の講演が行われた。２日夜には懇親会を開催し、102 名が参加した。懇親会では様々な分野の研究者が一堂に集まり、分野の垣根を超えた交流が生まれた。国際交流の場としても良い会となり、総じて盛会であった。会中には、ポスター論文賞の表彰式が行われた。３日目には、Engineering materials、Advanced characterization の２セッションにおいて 5 件の招待講演と 7 件の口頭発表が行われた後に、閉会となった。最終日にもかかわらず多数の出席者があった。

### 3 ま と め

学会には中国、オーストリア、スペイン、韓国、アメリカ、イギリス、フィリピン、カナダ、台湾、フランス、インドからの研究者が参加し、国際色豊かな会となった。日本の研究プレゼンスを示すことができたことに加え、国内外で活躍する様々な分野の海外研究者と交流を深めることができた。また、学生を含む若手研究者が英語で活発に質疑応答する様子が見られ、若手研究者が中心となったポスター発表は特に盛会であった。若手研究者育成の場として良い機会となった。

# The 8<sup>th</sup> Joint Workshop on Building/Civil Engineering between Tongji and Tokyo Tech

および

## The 25<sup>th</sup> Japan-Korea-Taiwan Joint Seminar on Earthquake Engineering for Building Structures

東京科学大学 環境・社会理工学院 建築学系 三井 和也

### 1 はじめに

建物の構造安全性を確保することは、人命保護のみならず、財産を守る上でも極めて重要である。特に地震活動が盛んな地域では、不確定性が高い極稀に発生する地震に対して建物が倒壊することを防止する必要がある。

日本は耐震工学において先進的に研究を進めてきた国の一つであり、革新的な技術開発を行ってきたと言える。同様に、諸外国においても経験した地震被害から被害軽減を目的として、研究・開発が進められてきた。耐震設計に対する考え方は、それぞれの国の社会的・文化的背景によっても異なってくることから、諸外国との研究交流を定期的に進めることは、お互いの考え方を理解する機会となり、耐震工学の発展に不可欠と言える。

### 2 研究目的

耐震設計に対する考え方は、それぞれの国の社会的・文化的背景によっても異なってくることから、諸外国との研究交流を定期的に進めることは、お互いの考え方を理解する機会となり、耐震工学の発展に不可欠と言える。耐震工学に関連する研究を行う大学および企業が最新の研究成果の発表を行い、研究的・人的な交流を育むワークショップである。研究分野は鉄筋コンクリート構造、鉄骨構造、振動と幅広く耐震工学を横断している。プレゼンターの多くは若手の大学教員であるが、ポスドク・博士課程に進学予定の学生も参加し、国際的な視点から自身の研究内容を見つめ直す場として機能している。

### 3 研究成果

同済大学と東京工業大学の構造系シンポジウム「The 8<sup>th</sup> Joint Workshop on Building/Civil Engineering between Tongji and Tokyo Tech」は、コロナ禍で3年間開催されていなかったが、2023年8月にすずかけ台キャンパスで再開され、今年度は2024年6月に第8回が中国・同済大学で開催された。同済大学からは4名の教員・学生10名、東工大から教員12名・学生11名が参加し、2件の基調講演、4件の若手研究者の公演を含め、合計32件の発表が行われた。材料・耐震・台風など都市防災に



日本からの参加者の集合写真

関わる多岐の議論が行われた。2025 年は、東京科学大学すずかけ台キャンパスにて同規模の会議が開催され、同済大学からも多数の教員・学生が参加する予定である。

「The 25<sup>th</sup> Japan-Korea-Taiwan Joint Seminar on Earthquake Engineering for Building Structures」は、24 年前から始まった国際研究交流であり、耐震設計が重要となる日本・韓国・台湾の 3 国で毎年 1 回実施しているものである。各国の大学および企業から 10 編、合計 30 編の研究成果が発表された。研究分野は鉄筋コンクリート構造、鉄骨構造、振動と幅広く耐震工学を横断している。プレゼンターの多くは若手の大学教員であるが、ポストク・博士課程に進学予定の学生も参加し、国際的な視



集合写真

点から自身の研究内容を見つめ直す場として機能している。セミナーは 2 日間にわたり開催され、セミナー終了後は開催大学であるソウル大学の実験設備見学を行った。2025 年度は豊橋技術科学大学が主催であり、それぞれの国で実施されている最先端研究を共有する重要な機会となる。

#### 4 ま と め

ワークショップでは活発な質疑応答が行われた。各国の最先端の研究情報をもとに、両大学の教員間ではこれからの耐震工学の進むべき道についての議論が行われた。さらに、学生間の交流も、研究的な側面だけでなく、文化的な交流も積極的に行われており、ワークショップの重要性が再認識された。

# 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、令和6年9月28日および令和7年2月23日に計2回の研究会を開催した。また、昨年度までは東京科学大学・大岡山キャンパスで開催していたが、本年度は初の試みとして、すずかけ台キャンパスの講義室を会場として利用した。

### ◆第6回ナノ材料研究会

後藤先生（群馬大学）と安達先生（名古屋工業大学）および新規参画である早稲田大学・技術職員の高木様の合計3名にご講演をいただいた。また若手研究者である高木優香先生（東京理科大学）に新規参加していただき、14名の参加者によりアモルファス半導体材料の局在準位評価技術や磁性酸化物

材料薄膜の合成、大学における共同実験設備利用に関する知見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：2024年9月28日（土） 13:30～17:30

場所：東京科学大学すずかけ台キャンパス フロンティア材料研究所 会議室（R3棟1F）

講演者（敬称略）・講演題目：

1. 後藤 民浩（群馬大学）

「赤外光熱偏向分光法によるアモルファスカルコゲナイド薄膜の局在準位評価」

2. 高木 牧子（早稲田大学）

「研究経験を活かした大学でのコアファシリティの構築と運営」

3. 安達 信泰（名古屋工業大学）

「有機金属分解法による強磁性亜鉛フェライトの合成と磁気光学素子への応用」



2024年9月28日 撮影

※撮影者が参加者のため  
交代で2枚撮影



図1 第6回ナノ材料研究会 集合写真

◆第8回ナノ材料研究会（※第7回は別機関のイベントで開催した）

若手研究者である望月先生（東京科学大学）、安原先生（東京科学大学）に新規参加していただき、脇谷先生（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。13名の参加者により、リチウムイオンを中心とした材料設計と合成、対称性の破れを中心とした第一原理計算を用いた材料の設計や特性向上の指針、磁場印加 PLD 法による相分離と超格子の自発形成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：2025年2月23日（日） 13:30～17:00

場所：東京科学大学すずかけ台キャンパス フロンティア材料研究所 会議室（R3棟1F）

講演者（敬称略）・講演題目：

1. 望月 泰英（東京科学大学）

「第一原理計算と対称性から切り開く材料研究」

2. 安原 颯（東京科学大学）

「リチウムイオンの伝導現象から考える材料設計：活物質，固体電解質，強誘電体」

3. 脇谷 尚樹（静岡大学）

「ダイナミックオーロラ PLD 法による Si 基板上への超格子薄膜の自発的な生成」



図2 第8回ナノ材料研究会 集合写真

#### 4 まとめ

本年度も昨年同様研究会を2回、対面開催することができた。それぞれ、参加者は14名および13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、昨年度に引き続き今年度も合計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いきたい。







## 「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、2023・2024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。(2025年4月調査)

◆ University of Wyoming David Mukai

"Strain-based performance evaluation of planar flexural reinforced concrete walls" Rajbhandari, P. Yeow, TZ. Mukai, D. Kono, S. ; Engineering Structures

"Interface Shear Capacity and Flexural Performance of Hybrid Beams" Singh R., Sato Y., Sasaki H., Mukai D., Kono S. ; Engineering Structures

◆ 九州大学 赤松 寛文

"Quadruple-well ferroelectricity and moderate switching barrier in defective wurtzite  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: a first-principles study" Y. Shimomura, S. Ohno, K. Hayashi, H. Akamatsu ; npj Computational Materials

"Structural frustration effects by mixed alkali ions in ferroelectric Dion–Jacobson layered perovskites (Cs,Rb)NdNb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>," Z. Lu, S. Asaki, S. Yoshida, C. Moriyoshi, G. Hasegawa, K. Fujita, V. Gopalan, K. Hayashi. H. Akamatsu ; Journal of Materials Chemistry C

"Suppression of Ferroelectric Transitions by Symmetry Trapping in Dion-Jacobson-Layered Perovskites Cs(La,Nd)Nb<sub>2</sub>O<sub>7</sub>" Z. Lu, K. Nishioka, Y. Zhang, K. Fujita, K. Hayashi, H. Akamatsu ; Inorganic Chemistry

"First-principles Prediction of Ferroelectricity in Defective Wurtzite  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>" Y. Shimomura, K. Hayashi, and H. Akamatsu ; Japanese Journal of Applied Physics

◆ 北海道大学 石井 建

「角型鉛プラグ入り積層ゴムの風荷重水平二方向加振実験(その3)シミュレーション解析」 石井建, 長弘健太, 飛澤圭亮, 菊地優, 和氣知貴, 田中剛 ; 日本建築学会大会学術講演梗概集

◆ 横浜国立大学 石田 孝徳

「載荷方向に着目した角形鋼管柱の小振幅繰り返し載荷実験」 渡邊航介, 石田孝徳, 松本由香 ; 鋼構造年次論文報告集

「載荷方向に着目した角形鋼管柱の小振幅繰り返し載荷実験 その1 実験計画及び実験結果概要」 藤澤千夏, 渡邊航介, 石田孝徳, 松本由香 ; 日本建築学会大会学術講演梗概集

「載荷方向に着目した角形鋼管柱の小振幅繰り返し載荷実験 その2 : 安定限界に至るまでの繰り返し回数予測」 渡邊航介, 藤澤千夏, 石田孝徳, 松本由香 ; 日本建築学会大会学術講演梗概集

「小振幅下における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 その4 楕円の長径方向を角形鋼管の対角方向とした載荷実験」 Jihwan Seo, 石田孝徳, 吉敷祥一, 山田哲 ; 日本建築学会大会学術講演梗概集

◆ 横浜国立大学 一柳 優子

"Preparation of Ce<sup>3+</sup> doped ZnO nanoparticles via a wet chemical method and analysis of their local structure" Hiroki Amano, Ryota Abe, Shotaro Watanabe, Yuu Kusumotoa and Yuko Ichiyangi ; Physical Chemistry Chemical Physics

◆ 防衛大学校 江原 祥隆

「SrTi<sub>3</sub>O<sub>9</sub>単結晶基板上にエピタキシャル成長させたBa(Zr<sub>0.2</sub>Ti<sub>0.8</sub>)<sub>3</sub>O<sub>9</sub>薄膜の成長基板による誘電チューナブル特性への影響」 高橋 良・江原 祥隆・澤井 眞也・濱寄 容丞・安井 伸太郎・舟窪 浩・Nicola Novak・西田 謙 ; 日本セラミックス協会、第37回秋季シンポジウム

「成長基板によるエピタキシャルBa(Zr, Ti)<sub>3</sub>O<sub>9</sub>薄膜の誘電チューナブル特性への影響」 高橋 良、江原 祥隆、濱寄 容丞、澤井 眞也、安井 伸太郎、舟窪 浩、西田 謙 ; 第41回強誘電体会議

◆ 名城大学 大塚 貴弘

「断面欠損を有する鋼矢板の弾性座屈荷重に対する数値解析的検討」 井上かほ, 大塚貴弘 ; 日本建築学会大会学術講演会梗概集

◆ 量子科学技術研究開発機構 岡崎 宏之

"Platinum Nanoparticle Electrocatalysts on Ion-Beam-Irradiated Carbon Support: Oxygen Reduction Reaction Performance and Mechanistic Studies" Tetsuya Yamaki (QST), Tetsuya Kimata (QST) ; The Fourteenth International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics (STAC14)

"Nanoparticle Catalysts for Fuel Cell Applications Prepared from Pt-Ion-Implanted Glassy Carbon Substrates" Tetsuya Kimata (QST), Sho Kato (UTokyo), Tomohiro Kobayashi (RIKEN), Shunya Yamamoto (QST), Tetsuya Yamaki (QST), Takayuki Terai (UTokyo) ; 2024 MRS Fall Meeting & Exhibit

◆ 建築研究所 沖 佑典

「軽量鉄骨下地乾式間仕切り壁の地震時損傷抑制に関する研究  
その53 開口部付き面内載荷実験(1)」 佐藤高行, 孫 澤鈺, 黒澤未來, 吉敷祥一, 沖 佑典, 本田信一 ; 日本建築学会大会学術講演梗概集

「軽量鉄骨下地乾式間仕切り壁の地震時損傷抑制に関する研究  
その54 開口部付き面内載荷実験(2)」 孫 澤鈺, 黒澤未來, 沖 佑典, 吉敷祥一, 本田信一, 佐藤高行 ; 日本建築学会大会学術講演梗概集

◆ 東京都立大学 梶原 浩一

"Cosolvent-free sol-gel synthesis of macroporous silica gels from tetramethoxysilane-tetraethoxysilane mixtures" H. Koreeda, M. Ishijima, K. Kajihara ; Journal of Sol-Gel Science and Technology

◆ 名古屋大学 片山 尚幸

" Observation of local atomic displacements intrinsic to the double zigzag chain structure of 1T-MTe<sub>2</sub> (M = V, Nb, Ta)" N. Katayama, Y. Matsuda, K. Kojima, S. Ishiwata, T. Hara, S. Kitou, N. Mitsuishi, H. Takahashi, K. Ishizaka, and H. Sawa ; Physical Review B

"Zigzag chain order of LiVSe<sub>2</sub> 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

"Metastable ordered states induced by low-temperature annealing of  $\delta$ -Ag<sub>2</sub>/3V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>" T. Kubo, K. Kojima, N. Katayama, T. Runcevski, R. E. Dinnebier, A. S. Gibbs, M. Isobe, and H. Sawa ; Physical Review B

"Molecular Formation and Precursory Local Distortion in Layered LiVX<sub>2</sub> (X = O, S, Se)" Naoyuki Katayama and Keita Kojima ; Journal of the Physical Society of Japan

◆ 岡山大学 狩野 旬

"ynthesis of carbon nanowalls using plasma-irradiated solid carbon and absorption of Cs in water" Y. Fukada, Y. Aoyagi, M. Yokoyama, Y. Horibe, J. Kano, M. Kaneda, T. Fujii, A. Yoshigoe, M. Kobata, T. Fukuda, K. Yoshii, N. Ikeda ; Journal of Electronic Materials

"Influence of Pt-loading on the energy band gap and gas sensing of titanium perovskite" Z. P. Tshabalala, J. Kano, H. C. Swart, D. E. Motaung ; Physica B: Condensed Matter

◆ 東北大学 神永 健一

"Site-Selective Substitution Strategy in Lithium-Ion Battery Cathode Epitaxial Thin Film Platform via Introduction of Compositionally-Graded Structure" Kenichi Kaminaga, Kanta Suzuki, Daigo Nanasawa, Shintaro Yasui, Shingo Maruyama, Yuji Matsumoto ; 17th International Symposium on Functionally Graded Materials (ISFGM 2024)

◆ 大阪公立大学 萱沼 洋輔

"Dual role of longitudinal optical phonons for generation of coherent oscillations in gallium arsenide under optical pumping" Itsuki Takagi, Yuma Konno, Yosuke Kayanuma, and Kazutaka G Nakamura ; Physical Review B 110, 024314 (2024)

◆ 東北大学 清原 慎

"Oxygen Defect Engineering of Hexagonal Perovskite Oxides to Boost Catalytic Performance for Aerobic Oxidation of Sulfides to Sulfones" K. Wachi, M. Makizawa, T. Aihara, S. Kiyohara, Y. Kumagai, K. Kamata ; Advanced Functional Materials

"Copper phosphate nanostructures as catalysts for the direct methane oxidation" A. Matsuda, T. Aihara, S. Kiyohara, Y. Kumagai, M. Hara, and K. Kamata ; ACS Applied Nano Materials

◆ 広島大学 黒田 健太

"Spin splitting in the surface electronic structure of antiferromagnet NdBi" Rikako Yamamoto, Takeru Motoyama, Takuma Iwata, Towa Kosa, Yukimi Nishioka, Kazumasa Ideura, Masashi Arita, Koji Miyamoto, Taichi Okuda, Akio Kimura, Takemi Yamada, Yuki Yanagi, Takahiro Onimaru, and Kenta Kuroda ; Physical Review Research

◆ 愛媛大学 斎藤 全

"Enhancement of n-type electronic conductivity in bismuth iron borate glasses by fluorine addition" Kazuki Mitsui, Riko Matsumoto, Masami Mori, Zhongxu Hu, Takayoshi Katase, Hidenori Hiramatsu, and Akira Saitoh ; Journal of Applied Physics

◆ 愛知工業大学 薩川 恵一

「応力度分布に基づく山形鋼ブレース接合部の降伏耐力の評価」 木藤 一輝, 巽 信彦, 薩川 恵一, 神谷 勇成, 吉敷 祥一 ; 日本建築学会構造系論文集

◆ 大阪大学 新谷 亮

"Negative Differential Resistance in Single-Molecule Junctions Based on Heteroepitaxial Spherical Au/Pt Nanogap Electrodes" Dongbao Yin, Miku Furushima, Eiji Tsuchihata, Seiichiro Izawa, Tomoya Ono, Ryo Shintani, Yutaka Majima ; Advanced Electronic Materials

◆ 東京大学 角野 浩史

"Spatial and temporal variations in noble gas isotopic compositions of fumaroles and hot/cold spring gases at Kusatsu-Shirane volcano" Hirochika Sumino ; Ohba T and Terada A. (Eds.), Kusatsu-Shirane volcano (Active Volcanoes of the World (IAVCEI)), Springer

◆ 京都大学 高井 茂臣

"Low-temperature heat-capacities of corundum-type structured  $(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Al}_2\text{O}_3)_x$  solid solutions with  $x=0.25, 0.50$  and  $0.75$ " D. Luo, T. Yabutsuka, T. Yao, S. Kitani, H. Kawaji, S. Takai ; Journal of Thermal Analysis and Calorimetry

◆ 名古屋大学 竹中 康司

"Composition evolution of crystal structure and negative thermal expansion in pyro-vanadate-phosphate  $\text{Cu}_{1.8}\text{Zn}_{0.2}\text{V}_{2-x}\text{P}_x\text{O}_7$ " M. Kawakita, F. Ikawa, K. Yagi, M. Kano, T. Kubo, Y. Yokoyama, N. Katayama, Y. Okamoto, D. Hirai, and K. Takenaka ; Applied Physics Letters

"Giant Negative Thermal Expansion Materials: Progress of Research and Future Prospects" K. Takenaka ; Materials Transactions

"Fabrication of metal matrix composites with negative thermal expansion zinc pyrophosphate filler" R. Kasugai, K. Takano, D. Hirai, and K. Takenaka ; Applied Physics Letters

◆ 名古屋大学 谷口 博基

"Antiferroelectricity of titanite-type oxide  $\text{SrTiGeO}_5$  and its potential for power electronics applications" T. Uohashi, T. Kuwano, M. Hagiwara, K. Natori, K. Deguchi, and H. Taniguchi ; Applied Physics Letters

"Unconventional Polarization Response in Titanite-Type Oxides due to Hashed Antiferroelectric Domains" H. Taniguchi, T. Watanabe, T. Kuwano, A. Nakano, Y. Sato, M. Hagiwara, H. Yokota, and K. Deguchi ; ACS Nano

◆ 京都大学 谷 昌典

「ボンドありPCaPC造壁部材の骨格曲線評価に関する実験的研究」 秋田悠揮, 小原拓, 河野進, 谷昌典 ; コンクリート工学年次論文報告集

「アンボンドPCaPC造壁の骨格曲線評価のための解析的研究」 松沢隼斗, 秋田悠揮, 河野進, 谷昌典 ; コンクリート工学年次論文報告集

◆ お茶の水女子大学 近松 彰

"Topochemical Fluorination of Epitaxial Thin Films of Barium-Doped Bismuth Iron Oxyfluoride" Mizuho Sano, Akiko Kamigaito, Yusuke Wakayama, Kei Shigematsu, Tsukasa Katayama, Yasushi Hirose, and Akira Chikamatsu ; Cryst. Growth Des.

"Electronic states of perovskite-type bismuth iron oxyfluoride thin films" Akiko Kamigaito, Mizuho Sano, Kei Shigematsu, Hiroshi Kumigashira, Tsukasa Katayama, Yasushi Hirose, and Akira Chikamatsu ; Photon Factory Activity Report 2023

◆ 福岡大学 塚越 雅幸

"Influence of Pore Structure on the Penetration Efficiency of Surface Impregnating Agents in Concrete" Ayuka Morita, Masayuki Tsukagoshi, Nami Urakawa, Kazuhide Nakayama ; 10th International Conference on Advanced Materials Development & Performanc

「マイクロクラックの発生したコンクリートへのケイ酸塩系含浸材塗布が吸水性に及ぼす影響」 森田歩花, 塚越雅幸, 山川和輝, 中山一秀 ; 2024年度 第64回 日本建築学会九州支部 研究発表会

◆ 京都大学 寺西 利治

"Resonant tunneling in a colloidal CdS semiconductor quantum-dot single-electron transistor based on heteroepitaxial-spherical Au/Pt nanogap electrode" Genki Ohkatsu, Takumi Nishinobo Masaki Saruyama, Toshiharu Teranishi and Yutaka Majima ; Nanoscale Advances

◆ 豊橋技術科学大学 仲田 章太郎

「SS490級ターンバックルブレースの力学性能に関する研究 その2 耐力および締め直しにおける性能回復と施工性の評価」 濱口正英, 永松孝太郎, 仲田章太郎, 太田哲雄, 吉敷祥一 ; 日本建築学会大会学術講演梗概集

「SS490級ターンバックルブレースの力学性能に関する研究 その1 実験計画と結果の概要」 永松孝太郎, 濱口正英, 仲田章太郎, 太田哲雄, 吉敷祥一 ; 日本建築学会大会学術講演梗概集

「増打ち補強した露出柱脚の剛性と耐力に関する基礎的検討」 高橋淳平, 仲田章太郎 ; 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

◆ 高周波熱錬株式会社 中野 洋之

「1275MPa級のせん断補強筋を有するRC梁部材の構造性能に関する実験的研究」 岡崎奏大, 菱川善就, 河野進, 中野洋之 ; コンクリート工学年次論文報告集, Vol. 46, No. 2, p. 331-336, 2024

"Evaluation of Shear Force Corresponding to Arbitrary Residual Shear Crack Width in RC Beams" Onodera K., Hishikawa Y., Rajbhandari P., Yeow T., Kono S., Nakano H. 14th International Symposium on Architectural Interchanges in Asia (14 ISAIA)

"Drift capacity of RC beams with curtailed longitudinal reinforcement and 1275MPa-class shear reinforcement" Okazaki S., Hishikawa Y., Rajbhandari P., Yeow T., Kono S., Mukai D., Nakano H. ; 14th International Symposium on Architectural Interchanges in Asia (14 ISAIA)

「RC梁部材の残留せん断ひび割れ幅を用いた損傷制御のためのせん断力評価(その1~2)」 小野寺花南, 菱川善就, 岡崎奏大, 河野進, 秋元健嗣, 中野洋之, 劉媛, 大村哲矢, 村田義行 ; 日本建築学会大会学術講演梗概集構造系, 構造IV, pp. 269-272, 2024.

◆ 東北大学 平永 良臣

"Data-Driven Analysis of High-Resolution Hyperspectral Image Data Sets through Nanoscale Capacitance-Voltage Measurements to Visualize Ferroelectric Domain Dynamics" Y. Hiranaga, Y. Noguchi, T. Mimura, T. Shimizu, H. Funakubo, and Y. Cho ; ACS Applied Nano Materials

◆ 大阪大学 古川 森也

"Active site tuning based on pseudo-binary alloys for low-temperature acetylene semihydrogenation" Jiamin Ma, Feilong Xing, Ken-ichi Shimizu, Shinya Furukawa ; Chemical Science

◆ 豊橋技術科学大学 松井 智哉

「RC造袖壁付き柱の復元力特性モデルにおける降伏変形に関する考察 その1 評価精度に関する考察」 仲川貴風, 松井智哉; 日本建築学会学術講演梗概集

「RC造袖壁付き柱の復元力特性モデルにおける降伏変形に関する考察 その2 曲率分布と曲げ解析」 松井智哉, 仲川貴風; 日本建築学会学術講演梗概集

◆ 東京科学大学 松田 晃史

"Vacuum ultraviolet-enhanced topotactic phase transition and physical properties at surface of cobalt oxide epitaxial thin films" Kenta Kaneko, Qiao Yuchi, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda ; The Journal of Physical Chemistry C

"Surface patterning of wide-gap semiconducting  $\beta$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films by area selective crystallization via room-temperature excimer laser annealing and low toxic wet-etching processes" Daishi Shiojiri, Ryoya Kai, Satoru Kaneko, Akifumi Matsuda, Mamoru Yoshimoto ; Applied Physics Express

"Modification of surface structural and electrical properties of epitaxial NiO (111) films by vacuum-ultraviolet light irradiation" Kenta Kaneko, Qiao Yuchi, Satoru Kaneko, Mamoru Yoshimoto, Akifumi Matsuda ; Applied Surface Science

"Effect of vacuum-ultraviolet irradiation on structure and resistivity of epitaxial copper oxide thin films" Yuchi Qiao, Kenta Kaneko, Itsuki Osawa, Satoru Kaneko, Mamoru Yoshimoto, Akifumi Matsuda ; Journal of the Ceramic Society of Japan

「酸化物固溶体のH<sub>2</sub>還元によるfcc型Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>エピタキシャル薄膜の作製」 山中悠生, 河村和哉, 金子智, 松田晃史; 第72回応用物理学会春季学術講演会

「ニッケル酸ランタン薄膜のエピタキシャル成長および還元による酸素欠損型構造の作製」 河村和哉, 金子健太, 山中悠生, 金子智, 松田晃史; 第85回応用物理学会秋季学術講演会

「エキシマレーザーアニールによる酸化鉄バッファ層上Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜の急速固相エピタキシー」 甲斐稜也, 伊藤新, 金子智, 松田晃史; 日本セラミックス協会 第37回秋季シンポジウム

「機能性酸化物エピタキシャル薄膜の構造・物性に与える真空紫外光励起酸素種の効果」 金子健太, 喬宇馳, 平野拓夢, 金子智, 松田晃史; 日本セラミックス協会 第37回秋季シンポジウム

「Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O薄膜の室温成長およびH<sub>2</sub>還元によるfcc型Ni<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>エピタキシャル薄膜の作製」 山中悠生, 河村和哉, 金子智, 松田晃史; 第40回 日本セラミックス協会 関東支部研究発表会

◆ 名城大学 松田 和浩

「プレストレスを導入したCLTロッキング壁柱における柱脚支持部の構造性能評価, プレストレス量やPC鋼棒断面を変化させた場合」 増田顕, 松田 和浩; 日本建築学会構造系論文集

「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; 日本地震工学論文集

「梁心上に引きボルトを設けたCLT柱梁接合部の構造性能評価」 増田顕, 永井聡, 松田和浩; 日本建築学会技術報告集

「真壁パネル制振壁の釘とダンパー効果に着目した力学モデル作成手法, その4 真壁パネル制振壁の力学モデル提案」 松田和浩, 荻谷碧斗, 増田顕, 吉原大瑛, 清水敦夫; 日本建築学会大会学術講演梗概集

◆ 京都大学 松田 建児

"Optically Distinguishable Electronic Spin-isomers of a Stable Organic Diradical" Daiki Shimizu, Hikaru Sotome, Hiroshi Miyasaka, Kenji Matsuda ; ACS Central Science

"Propeller-Shaped Blatter-Based Triradicals: Distortion-Free Triangular Spin System and Spin-State-Dependent Photophysical Properties" Takero Aoki, Hikaru Sotome, Daiki Shimizu, Hiroshi Miyasaka, Kenji Matsuda ; Angewandte Chemie International Edition

◆ 東京都立大学 水口 佳一

"Specific heat analyses on optical-phonon-derived uniaxial negative thermal expansion system  $\text{TrZr}_2$  (Tr = Fe and  $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x$ )" Y. Watanabe, C. Tayran, Md. R. Kasem, A. Yamashita, M. Cakmak, T. Katase, Y. Mizuguchi ; Scientific Reports

"High entropy effect on thermoelectric properties of the nonequilibrium cubic phase of  $\text{AgBiSe}_{2-2x}\text{SxTex}$  with  $x = 0-0.6$ " Asato Seshita, Aichi Yamashita, Takayoshi Katase, Yoshikazu Mizuguchi ; Dalton Transactions

◆ 東京都市大学 宗像 文男

" Compatibility study of dielectric properties and thermal conductivity of self-assembled PVDF composites with  $\text{BaTiO}_3$ " Taito Ogiya, Yoshihiro Sato, Suguru Kitani, Hitoshi Kawaji, Fumio Munakata ; Materials Letters

"Information thermodynamics of ternary fractal material texture: Application to  $\text{BaTiO}_3/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ /polyvinylidene fluoride composites" Fumio Munakata, Taito Ogiya, Yoshihiro Sato, Suguru Kitani, Hitoshi Kawaji ; Journal of Applied Physics

◆ 横浜国立大学 本倉 健

"Silica-Immobilized Pd-Amine Catalysts for Suzuki-Miyaura Coupling with Catalytic Amounts of Base" Mariko Honda, Shunichi Sakai, Shingo Hasegawa, Wang-Jae Chun, Ken Motokura ; Langmuir

"Oxygen-Accelerated Suzuki-Miyaura Coupling Reaction Without Stoichiometric Base Addition" Mariko Honda, Shingo Hasegawa, Ken Motokura ; ChemistrySelect

◆ 名古屋大学 矢野 力三

"Tuning of Anomalous Hall Effect by Systematic Doping on  $\text{Mn}_3\text{Sn}$ " Rikizo Yano, Taichi Kabeya, Masahiro Hayashi, Shunya Kihara, Hiroyuki Suto, Kenji Yoshida, Takeo Yamaguchi, Satoshi Kashiwaya ; Crystal Growth & Design

"Giant impurity effect on anomalous Hall effect of  $\text{Mn}_3\text{Sn}$ " Rikizo Yano, Shunya Kihara, Masayasu Yoneda, Huyen Thi Ngoc Vu, Hiroyuki Suto, Naoyuki Katayama, Takeo Yamaguchi, Makoto Kuwahara, Michi-To Suzuki, Koh Saitoh, Satoshi Kashiwaya ; The Journal of Chemical 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

"Deep Learning for 3D Reconstruction of Superconducting Wire Filaments" Kosuke Ando, Yoshiaki Nishiya, Tatsunori Ishibashi, Yusuke Shimada, Motomune Kodama, Hideki Tanaka, and Akiyasu Yamamoto ; The 14th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics

"Crystal orientation and critical current properties in K-doped Ba122 polycrystalline bulks synthesized by two-step spark plasma sintering " Shota Ishiwata, Fumiya Shimoyama, Nur Rahmawati Ayukaryana, and Akiyasu Yamamoto ; The 15th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics

"Study on the synthesis of SmFeAs(O,H) polycrystalline bulks through high energy milling process" Fumiya Shimoyama, Shota Ishiwata, and Akiyasu Yamamoto ; The 16th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics

"Copper Addition Effect on MgB<sub>2</sub> Superconducting Bulks Produced by the Mg Vapor Transportation (MVT) Method" Rei Kawasaki, Akiyasu Yamamoto ; The 17th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics

"Understanding the routes for highly dense Ba<sub>0.6</sub>K<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> bulk superconductor through high-energy milling and metal addition " Nur Rahmawati Ayukaryana, Shota Ishiwata, and Akiyasu Yamamoto ; The 18th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics

"Fabrication of MgB<sub>2</sub> Superconducting Tapes by the Rapid Heating and Quenching (RHQ) Method" Nur Rahmawati Ayukaryana, Hiroaki Kumakura, Yasuo Iijima, Akihiro Kikuchi and Akiyasu Yamamoto ; The 19th International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics

◆ 東北大学 山本 孟

"ZnVO<sub>3</sub>: an ilmenite-type vanadium oxide hosting robust V–V dimers" Hajime Yamamoto, Takumi Nishikubo, Shintaro Kobayashi, Kazuki Takahashi, Masaki Azuma, Shogo Kawaguchi and Tadashi Abukawa ; Dalton Transactions



**フロンティア材料研究所 2024年度共同利用研究報告書**

発行日： 2025年6月30日

編集・発行： 東京科学大学 総合研究院 フロンティア材料研究所

問合せ： 東京科学大学 総合研究院 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